

Zu je 10 ccm obiger Aluminiumchlorid-Lösung wurden wechselnde Mengen $n/_{10}$ -Salzsäure hinzugefügt und der Aluminium-Gehalt nach Bestimmung der Gesamt- und Restacidität ermittelt.

10 ccm $AlCl_3 = 0.008688$ g Al + 10 ccm $n/_{10}$ -HCl. Gef. Al: 0.008784 $\Delta = +0.000096$ g Al
 10 ccm $AlCl_3 = 0.008688$ g Al + 20 ccm $n/_{10}$ -HCl. Gef. Al: 0.008775 $\Delta = +0.000087$ g Al
 10 ccm $AlCl_3 = 0.008688$ g Al + 30 ccm $n/_{10}$ -HCl. Gef. Al: 0.008827 $\Delta = +0.000159$ g Al
 10 ccm $AlCl_3 = 0.008688$ g Al + 40 ccm $n/_{10}$ -HCl. Gef. Al: 0.008530 $\Delta = -0.000158$ g Al
 10 ccm $AlCl_3 = 0.008688$ g Al + 50 ccm $n/_{10}$ -HCl. Gef. Al: 0.008550 $\Delta = -0.000138$ g Al

III. Analyse von essigsaurer Tonerde (Basizitäts-Bestimmung).

In einer Lösung von käuflicher essigsaurer Tonerde wurde der Aluminium-Gehalt gravimetrisch mit 0.012925 g/10 ccm bestimmt. Zur Bestimmung der Gesamtsäure wurde wie früher beschrieben vorgegangen; zur Bestimmung des OH-Gehaltes wurde die Lösung von essigsaurer Tonerde mit Oxalat maskiert, hierauf ein gemessener Überschuß von $n/_{10}$ -Salzsäure hinzugefügt (ca. ebensoviel als dem Gesamtsäuregehalt entsprach) und wie bei der Bestimmung der Restacidität vorgegangen. Die Differenz zwischen gefundener und angewendeter Salzsäure gibt die Menge an NaOH an, die bei der Komplexbildung frei wird.

Die auf diese Weise gefundenen Werte, ausgedrückt in g-Molen bzw. g-Atomen ergaben:

1 g-Atom Al: 0.97 g-Mole NaOH: 2.01 g-Mole $CH_3.COOH$
 1 g-Atom Al: 1.02 g-Mole NaOH: 2.04 g-Mole $CH_3.COOH$
 1 g-Atom Al: 0.97 g-Mole NaOH: 2.11 g-Mole $CH_3.COOH$

Demnach entsprechen die gefundenen Werte der von der essigsaurer Tonerde geforderten Formel $(CH_3.COO)_2Al.OH$.

79. Richard Schmidt: Über den Reaktionsmechanismus bei der Reduktion des Titan-tetrachlorids mit Wasserstoff und das Verhalten der Reduktionsprodukte im Vakuum.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Januar 1925.)

In einer in diesen „Berichten“¹⁾ veröffentlichten Abhandlung wurde u. a. dargelegt, daß die Entstehung des Titantrichlorids durch Reduktion des Tetrachlorids mit Wasserstoff nicht nach der Reaktionsgleichung: $2TiCl_4 + H_2 = 2TiCl_3 + 2HCl$, sondern erst in sekundärer Reaktion erfolgt. Aus der Tatsache, daß das Trichlorid schon bei ca. 450° in Dichlorid und Tetrachlorid zerfällt, dagegen erst bei 600° entsteht, ergab sich dies als notwendige Folgerung, da es widersinnig erscheint, daß ein Körper unter den gleichen Bedingungen, die seinen Zerfall verursachen, entstehen soll.

Es wurde angenommen, daß die primäre Reaktion oberhalb 600° nach Gleichung: $TiCl_4 + H_2 = TiCl_2 + 2HCl$ zum Dichlorid führe und dieses sich mit überschüssigem Tetrachlorid bei Temperaturen unter 400° nach Gleichung: $TiCl_2 + TiCl_4 = 2TiCl_3$ zu Trichlorid vereinige. Gewisse Versuchsergebnisse²⁾ sprachen für die Richtigkeit dieser Annahme, indessen

¹⁾ B. 56. 1908 [1923]. ²⁾ 1 c.

gelang es nie, das bei der primären Reaktion entstehende Dichlorid zu fassen, weil wegen der ungünstigen Gleichgewichtsverhältnisse ein Tetrachlorid-Überschuß nicht zu vermeiden war. Ein direkter experimenteller Beweis für diesen Sachverhalt war also nicht erbracht worden.

Bei einer darauf gerichteten Untersuchung mußte das Hauptgewicht auf den Nachweis der Flüchtigkeit des Dichlorids bei den für die Trichlorid-Bildung erforderlichen Temperaturen gelegt werden. Denn bei der Trichlorid-Darstellung setzt sich dieses nicht in dem auf 600° oder höher erhitzten Reaktionsraum, sondern erst unmittelbar dahinter ab, woraus sich die Flüchtigkeit des in dem Reaktionsraum entstehenden Körpers bei der dort herrschenden Temperatur notwendig ergibt. Am meisten Aussicht auf Erfolg bei der Feststellung der Flüchtigkeit des Titandichlorids schien die Untersuchung dieses Körpers im Vakuum unter gewissen weiter unten zu beschreibenden Vorsichtsmaßregeln zu bieten.

Das Titandichlorid läßt sich bis jetzt nur durch Zersetzung des Trichlorids bei Temperaturen oberhalb 450° gewinnen, und zwar treten dabei wegen der Flüchtigkeit des Trichlorids sehr große Substanzverluste ein. Es ist somit ein schwer zugänglicher Körper und nach den vorliegenden Analysenergebnissen der verschiedenen Autoren³⁾, die sich mit seiner Darstellung beschäftigt haben, überhaupt noch nicht rein erhalten worden. Die gewonnenen Produkte enthielten meist mehrere Prozent Sauerstoff, der höchst wahrscheinlich in Form niederer Oxyde oder Oxychloride des Titans vorhanden war, was in Bezug auf die Verunreinigungen ein Vielfaches der gefundenen Sauerstoffmenge bedeutet. Bei anderen Versuchen war der Titangehalt größer und der Chlorgehalt geringer als der dem Dichlorid entsprechende, der Zerfall des Trichlorids also teilweise schon über die Dichloridstufe hinaus vorgeschritten.

Bei allen Versuchen, das Titantetrachlorid über die dreiwertige Valenzstufe hinaus zu reduzieren, treten besondere experimentelle Schwierigkeiten auf wegen der außerordentlich großen Sauerstoff-Affinität der Titanverbindungen niedriger Valenzstufen, die bei den notwendigen, relativ hohen Temperaturen Gefäßreaktionen mit dem Sauerstoff der Gefäßsilicate veranlaßt. Um diese nach Möglichkeit einzuschränken, wurde in der vorliegenden Untersuchung die Zersetzung des Trichlorids in einem Kohlerohr vorgenommen. Bei Temperaturen, die 600° nicht wesentlich übersteigen durften, ließ sich auf diese Weise fast sauerstoff-freies Titandichlorid gewinnen. Dieses wurde dann in demselben Gefäß in einem Arbeitsgang auf seine Flüchtigkeit bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum untersucht. Die Literaturangaben weichen in diesem Punkt erheblich voneinander ab: nach Stähler und Bachran³⁾ ist es bei 300° im Vakuum flüchtig, nach Ruff und Neumann³⁾ hat es bei 600° noch keinen merklichen Dampfdruck.

Die Versuche zeigten, daß bei 600° und einem Vakuum von 0.02 mm eine langsame Verflüchtigung stattfindet, die durch Steigerung der Temperatur beschleunigt wird. Jedoch konnte das verflüchtigte $TiCl_2$ nicht als solches zurückgewonnen werden, sondern in den kalten Teilen der Apparatur setzte sich Titantrichlorid neben kleinen Mengen Tetrachlorid ab. Diese

³⁾ Stähler und Bachran, B. 44, 2906 [1911]; Ruff und Neumann, Z. a. Ch. 128, 81.

Erscheinung ist auf den auch früher schon beobachteten weiteren Zerfall des Dichlorids im Sinne der Gleichung: $2\text{TiCl}_2 = \text{Ti} + \text{TiCl}_4$ zurückzuführen, und zwar ist die Menge des durch diesen Zerfall gebildeten Tetrachlorids größer als die im molekularen Verhältnis zum verflüchtigten TiCl_2 stehende Menge, sodaß nicht nur nach Gleichung: $\text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4 = 2\text{TiCl}_3$ eine Umwandlung des letzteren in Trichlorid stattfindet, sondern noch überschüssiges TiCl_4 entsteht. Der Rückstand im Kohlerohr hatte daher einen höheren als dem Dichlorid entsprechenden Titan- und geringeren Chlorgehalt.

Zur Gewinnung des Dichlorids wurden zunächst Versuche über den Zerfall des Trichlorids im Vakuum angestellt, eine Untersuchung, auf die Ruff und Neumann³⁾ bei ihrer Arbeit „Über die Reduktion des Titan-tetrachlorids“ unter anderen Bedingungen nur kurz eingegangen sind.

Arbeitsmethode und Ergebnisse.

Durch Reduktion von Titan-tetrachlorid mit Wasserstoff bei Gegenwart eines Salzsäure-Bindemittels frisch dargestelltes Titan-trichlorid wurde in die Zersetzungsapparat-gebracht, deren wesentlichster Teil aus einem 60 cm langen Porzellanrohr von 22 mm Innendurchmesser bestand. An den Enden war es durch Schiffe mit Glas-kappen versehen; die eine war mit der Kondensationsapparat- bzw. mit der Pumpe verschmolzen, die andere diente zur vakuumdichten Einführung eines Thermo-elementes. Der mittlere Teil des Porzellanrohres war auf einer Länge von 30 cm mit einer Chrom-Nickelband-Heizwicklung versehen, die aus 3 voneinander unabhängigen, unmittelbar aneinander anschließenden Heizwicklungen von je 10 cm Länge bestand und es gestattete, die 3 Teile der Heizfläche auf verschiedene Temperaturen zu bringen. Dies war nötig, um die bei der Zersetzung des Trichlorids stattfindende Sublimation einzuschränken und die ohnedies sehr beträchtlichen Substanzverluste zu vermindern.

Das zu zersetzende Trichlorid wurde in den mittleren Teil eines 30 cm langen und 15 mm weiten Kohlerohres gebracht, und dieses dann in das Porzellanrohr hineingeschoben, sodaß es sich mit seiner ganzen Länge im Heizraum befand. Die Zersetzung wurde in der Weise vorgenommen, daß die beiden äußeren Teile des Heizraumes zuerst angeheizt wurden, und ihre Temperatur während der ganzen Versuchsdauer die des mittleren Heizraumes, in dem sich das Trichlorid befand, um ca. 200° überstieg.

Die Kondensationsapparat- bestand aus 2 Zweigen, die durch Vakuumhähne voneinander getrennt und unabhängig waren. Sie konnten einerseits mit dem Zersetzungsrohr, andererseits mit der Quecksilber-Hochvakuum-pumpe und einem Mac-Leodschen Manometer verbunden werden. Jede Zweigleitung enthielt 2 Kondensationsgefäße, die mit flüssiger Luft gekühlt wurden.

Während der Zersetzung des Trichlorids wurde über den einen Zweig gepumpt und kondensiert, und erst, wenn kein Trichlorid mehr vorhanden war, wurde dieser Zweig abgesperrt und der andere zu den eigentlichen Verflüchtigungsversuchen am Dichlorid benutzt.

Die Bedingungen für den vollständigen Zerfall des Trichlorids in Di- und Tetrachlorid wurden durch besondere Versuche ermittelt, deren Ergebnisse zum Teil in der Tabelle auf S. 403 zusammengestellt sind.

Vor jedem Versuch wurde das Porzellanrohr mit dem darin befindlichen Kohlerohr im Vakuum auf 700° erhitzt und nach dem Erkalten mit trockener Kohlen-säure gefüllt. Die Versuchsdauer betrug in allen Fällen 2 Std., das Vakuum 0.02—0.03 mm.

Die Analyse bei Versuch 4 zeigt den vollständigen Zerfall des Trichlorids an, denn die dem Dichlorid entsprechenden Werte (Ti: 40.4 %, Cl: 59.6 %) sind schon etwas überschritten. Die beiden letzten Kolonnen der Tabelle

lassen erkennen, daß mit steigender Temperatur der Zerfall des Trichlorids stark beschleunigt wird aber auch die Substanzverluste durch Sublimation immer größer werden; denn beim vollständigen Zerfall des Trichlorids müßten theoretisch 38.5 % des Ausgangsmaterials an Dichlorid zurückbleiben, während nur 6.7 % gefunden wurden, entsprechend einem Verlust von 82.6 %.

TiCl ₃	Temp.	Rückstand	Analyse	% TiCl ₂	% Verlust
1) 2.773 g	420°	1.643 g	Ti: 33.3 % Cl: <u>65.8 %</u> 99.1	33	9.8
2) 3.283 g	460°	0.946 g	Ti: 36.6 % Cl: <u>62.3 %</u> 98.9	70.7	39.9
3) 2.416 g	500°	0.344 g	Ti: 39.8 % Cl: <u>60.8 %</u> 100.6	86.9	66.1
4) 3.547 g	600°	0.238 g	Ti: 41.3 % Cl: <u>58.2 %</u> 99.5	97.6	82.6

Wie die oben beschriebenen Versuche gezeigt hatten, entsteht unter den Bedingungen des Versuches 4 ein für die Untersuchung der Flüchtigkeit des Dichlorids geeignetes, TiCl₂-freies Ausgangsmaterial. Mehrere Versuche damit zeigten nun, daß, wie bereits im theoretischen Teil erwähnt, bei der Verflüchtigung des TiCl₂ dieses nicht wiedergewonnen werden konnte, sondern sich in den kalten Teilen der Apparatur neben etwas Tetrachlorid nur Trichlorid absetzte, das in diesem Falle nur durch Vereinigung von verflüchtigtem TiCl₂ mit dem durch weiteren Zerfall desselben auftretenden TiCl₄ entstanden sein konnte.

Bei 600° ging die Verflüchtigung des TiCl₂ nur langsam vor sich, erst nach 20 Min. war ein schwacher violetter Beschlag sichtbar. Nach Zersetzung von 4.23 g TiCl₃ und 4-stdg. Versuchsdauer hatte sich in der Kondensationsleitung ein starker violetter Beschlag gebildet, dessen Menge nach Wägung des in einem herausgeschnittenen Stück Glasrohr befindlichen Beschlages schätzungsweise 0.1–0.15 g betrug. Der Rückstand im Köhlerrohr zeigte, daß der Zerfall des nicht verflüchtigten Dichlorids entsprechend der Gleichung: $2 \text{TiCl}_2 = \text{Ti} + \text{TiCl}_4$ nur in geringem Maße stattgefunden hatte, da sein Titangehalt nur 3–4 % über dem der Formel TiCl₂ entsprechenden lag; dagegen war trotz Anwendung des Köhlerrohres ein kleiner Teil des Rückstandes unlöslich geworden, wahrscheinlich infolge Bildung niederer Oxyde oder von Carbid, was nicht untersucht wurde.

Bei höheren Temperaturen fand ein weitergehender Zerfall des Dichlorids statt, aber auch der unlösliche Anteil des Rückstandes stieg beträchtlich und erreichte bei 800° etwa 70 %.

Der Zerfall des TiCl₂ war ebenso wie der des TiCl₃ in Bezug auf den Rückstand mit großen Substanzverlusten infolge der Verflüchtigung des Dichlorids verbunden. Der vollständige Zerfall würde auch theoretisch auf die vorhandene Menge Dichlorid bezogen nur 20 % Titan ergeben. Da aber die Verluste bis zu 70 % betragen, wurden nur 6 % erhalten, die auf die ursprünglich vorhandene Menge Trichlorid bezogen nur etwa 0.4 % ausmachen, und selbst wenn man von 5 g TiCl₃ ausgeht, nur 0.02 g ergeben.

Analysenmethode.

Zur Analyse wurde der Rückstand im Kohlerohr nach dem Erkalten in einer CO_2 -Atmosphäre in ein besonders konstruiertes Wäagegläschen gebracht, das die Wägung der Substanz ohne Luftzutritt in trockner Kohlensäure gestattete. Eine 500 ccm fassende weithalsige Flasche mit Schliffstopfen, die etwa $\frac{1}{4}$ mit sehr verdünnter Salpetersäure gefüllt war, wurde bereitgestellt, das Wäagegläschen mit der Substanz nach Lockerung des Deckels hineinfallen gelassen und die Flasche im selben Augenblick verschlossen. Die stark TiCl_2 -haltigen Präparate lösten sich meist unter Feuererscheinung, jedoch zunächst nicht vollständig; es bildete sich eine schwarze Suspension in einer grünen Lösung, die erst nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad in Lösung ging unter schneller Entfärbung der Lösung durch Oxydation. Das Titan wurde darin mit Ammoniak als Dioxyhydrat gefällt und als TiO_2 gewogen. Im Filtrat wurde das Chlor als AgCl bestimmt. Bei vergleichenden Chlorbestimmungen durch Titration nach Volhard ohne vorhergehende Ausfällung der in fein dispersem kolloidalem Zustand in der sauren Lösung befindlichen Titansäure wurde festgestellt, daß infolge von Adsorptionswirkung für Chlor um 4—5% zu niedrige Werte gefunden werden.

Für die Untersuchung standen Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank sage.

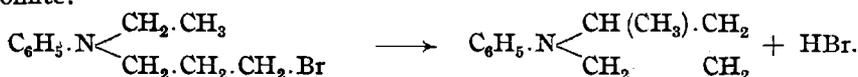
80. P. Wolff: Über halogen-alkylierte aromatische Amine und einen neuartigen Pyrrolidin-Ringschluß.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 12. Januar 1925.)

In den Jahren 1917—1919 ist von J. v. Braun und seinen Mitarbeitern gezeigt worden, daß man an den Stickstoff sekundärer aromatischer Amine, wie z. B. *N*-Methyl-anilin, den Rest $-\text{[CH}_2\text{]}_2\text{.Br}$ und auf einem kleinen Umwege den Rest $-\text{[CH}_2\text{]}_3\text{.Br}$ angliedern kann. Die so entstehenden Basen, wie z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N(CH}_2\text{).CH}_2\text{.CH}_2\text{.Br}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N(CH}_2\text{).CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.Br}$, sind durchaus beständige, im Vakuum fast ohne Zersetzung siedende Flüssigkeiten.

Als ich vor kurzem die Darstellung einer weiteren Anzahl halogen-alkylierter aromatischer Basen nach der von J. v. Braun ausgearbeiteten Methode in Angriff nahm, stieß ich bei einem Stoff, der in seinem Bau mit dem vorhin erwähnten *N*-Methyl-*N*- γ -brompropyl-anilin die allergrößte Analogie aufweist, nämlich bei der entsprechenden *N*-Äthylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N(C}_2\text{H}_5\text{).CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.Br}$, auf ein ganz überraschendes Verhalten. Während die entsprechende gechlorte Base sich fast ohne Zersetzung destillieren läßt, spaltet die gebromte Base schon beim einmaligen Überdestillieren den allergrößten Teil des Broms in Form von Bromwasserstoff ab und geht in eine Base $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$ über, die sich als gesättigt erweist und die ich durch eine Reihe von Derivaten als das *N*-Phenyl- α -methyl-pyrrolidin charakterisieren konnte:



Es liegt hier demnach ein völlig neuartiger Pyrrolidin-Ringschluß vor, bei dem nicht wie bisher im allgemeinen beobachtet am Stickstoff, sondern zwischen zwei Kohlenstoffatomen die Bildung des Ringes erfolgt. Man kann