

Die Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von Wasserstoff und Titantrichloriddampf

(I. Mitteilung)

von

F. Böck und L. Moser.

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie und dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Mit 6 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1912.)

Bisher hat man die Wirkung stiller elektrischer Entladungen fast nur für Gasreaktionen herangezogen, wobei der bei dem Versuche resultierende Stoff wieder gasförmig war; dies ist z. B. der Fall bei der weitaus am häufigsten erfolgten Anwendung dieser Energiequelle zur Erzeugung von Ozon aus Sauerstoff oder bei der Synthese von Ammoniak aus seinen Elementen, dann bei der Spaltung von Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd und Sauerstoff und bei manchen anderen Prozessen. In allen diesen Fällen haben wir es mit umkehrbaren Vorgängen zu tun und wir gelangen dabei meist zu einem sehr einseitig liegenden Gleichgewicht.

Unsere Absicht bestand nun zunächst darin, auch solche Reaktionen zu untersuchen, bei welchen sich unter der Einwirkung der dunklen Entladungen auf ein Gas- oder Dampf-gemisch eine feste, bei den gewählten Versuchsbedingungen nicht flüchtige Phase bilden und an den Wänden des Reaktions-raumes abscheiden konnte. Durch diese rasche Entfernung des Produktes aus dem Reaktionsgemisch war die Möglichkeit vorhanden, bei entsprechender Versuchsdauer eine genügend

große Menge des gebildeten festen Stoffes zu erhalten. Allerdings läßt sich seine Quantität durch Verlängerung der Dauer des Prozesses nicht beliebig vergrößern, weil durch die Ablagerung des Körpers in dicker Schichte an den Wänden des Reaktionsraumes die Natur des Dielektrikums zu sehr verändert und durch Ungleichmäßigkeiten in den gebildeten Schichten das ruhige Spiel der dunklen Entladungen gestört wird, wobei dann infolge lokaler Funkenbildung sekundäre Reaktionen einsetzen.

Außerdem stellten wir uns die Aufgabe — und diese schien uns wegen der zu erhaltenden allgemeinen Gesichtspunkte die wichtigere zu sein — die Wirkung der dunklen Entladungen bei höherer Temperatur zu studieren.

Bisher hat man das wasserfreie Titantrichlorid in der Weise hergestellt, daß man ein Gemenge von Wasserstoff und Titantrichloriddampf sehr hohen Temperaturen aussetzte, wie dies aus den neueren Arbeiten von A. Stähler¹ und seinen Mitarbeitern hervorgeht. Außerdem hat F. Emich² angegeben, daß man diesen Stoff auch in der Weise erhalten kann, indem man elektrische Funken durch ein derartiges Gemisch sendet. Unsere Absicht war nun, die Energie der dunklen Entladungen auf ein solches Gemenge einwirken zu lassen, wobei wir bei entsprechender Erhöhung der Temperatur hofften, bis zu niedrigen Oxydationsstufen des Titans oder gar zum Metall selbst zu gelangen.

I. Versuche bei gewöhnlicher Temperatur.

Als Reaktionsgefäß diente ein nach Art der Siemens'schen Ozonröhre konstruiertes Entladungsrohr (Fig. 1). Die innere Belegung, die durch einen in eine Glaskapillare eingeschmolzenen Platindraht mit dem + Pol des Induktors verbunden war, bildete Quecksilber oder auch feines Silberpulver, welches in den ringförmigen Raum zwischen dem Wasserstoffeinleitungsrohr *E* und dem Innenmantel *I. M.* des Reaktionsrohres eingefüllt wurde. Derselbe ist etwa 50 mm über dem Ende des Einleitungsrohres mit diesem verschmolzen. Als Außenbelegung diente Wasser, welches mittels eines übergeschobenen Liebig'schen Kühlermantels längs der Außenwand (*A. M.*) des Reaktionsgefäßes

¹ Berl. Ber., 37 (1904), 4405; 38 (1905), 2620; 42 (1909), 3200; 44 (1911), 2906.

² F. Emich, Monatshefte für Chemie, 25 (1904), 911.

zirkulierte und am Zuleitungsansatz durch ein in der Figur nicht gezeichnetes T-Stück mit dem zweiten Induktorpol verbunden wurde. Da jedoch in dieser Weise die Temperatur dieses Kühlwassers nur schwer längs des ganzen Entladungsraumes konstant zu halten war, wurde für einige spätere Versuche der Entladungsapparat mit abgenommenem Kühlmantel einfach in einen hohen, mit angesäuertem Wasser gefüllten Glaszylinder versenkt und dieses zur Außenbelegung gemacht. Ein in diesen Zylinder gestelltes beiderseits offenes, oben bis knapp unter die Wasseroberfläche reichendes Glasrohr (1 cm Φ), durch welches man unten aus einer Kapillare Luft in rasch aufeinanderfolgenden Blasen einblies, sorgte für eine gründliche Rührung und somit für Temperaturkonstanz. Das Wasserstoffeinleitungsrohr endigte oben in eine becherartige Erweiterung B, unterhalb welcher sich ein horizontales Ansatzrohr E zur Verbindung mit dem Wasserstoffkipp, beziehungsweise den Reinigungs- und Trockengefäßen befand, welche der Reihe nach aus Waschflaschen mit konzentrierter Quecksilberchloridlösung, konzentrierter Kalilauge, einem 30 cm langen, auf dunkle Rotglut erhitzten Platinquarzrohr, zwei Waschflaschen mit Nowitzki'schen Spiralsaugern mit konzentrierter Schwefelsäure und endlich einem Phosphorpenoxydrohr bestanden. Die Verbindung zwischen letzterem und dem Entladungsrohr stellte mit Hilfe zweier kurzer dickwandiger Kautschukschläuche ein U förmiges Glasrohr her, so daß im Bedarfsfalle beim Abfüllen des Reaktionsproduktes das Entladungsrohr nach allen Richtungen bewegt und gedreht werden konnte.

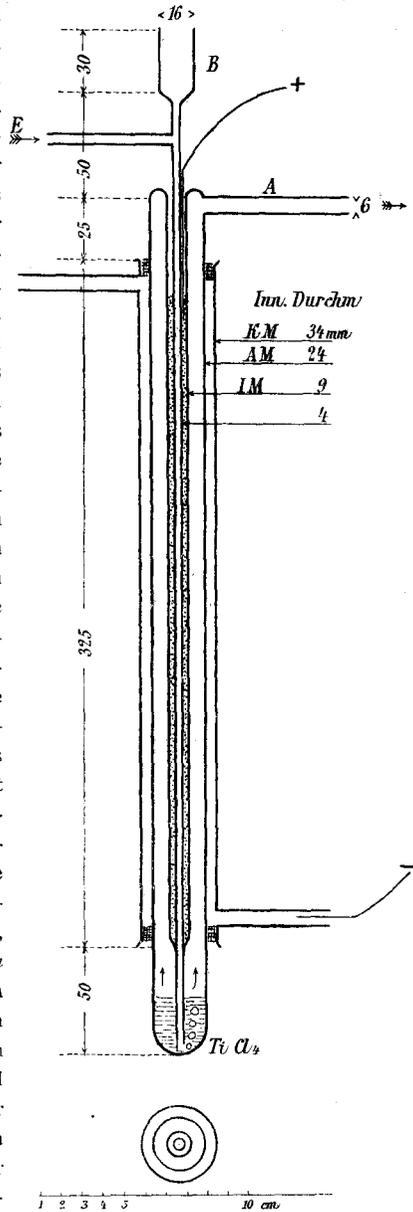


Fig. 1.

Die becherförmige Erweiterung *B* diente zum Einfüllen des Titantetrachlorids, welches wir in vorzüglicher Reinheit dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Firma de Häen in Seelze bei Hannover verdanken. Dasselbe wurde vorher in Mengen von etwa 10 g in kleine Glasphiolen mit langer Kapillarspitze (Fig. 2) abgefüllt und letztere zugeschmolzen.

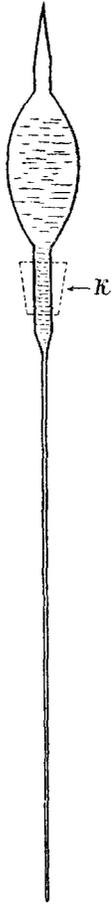


Fig. 2.

Zur Füllung wurde nach Abbrechen der unteren Spitze die Phiolen mittels paraffinierten Korkes auf den Einfüllbecher des vorher gut ausgetrockneten und mit Wasserstoff gefüllten Apparates aufgesetzt und durch vorsichtiges Erwärmen der Phiolen das Tetrachlorid durch das Wasserstoffeinleitungsrohr hindurch auf den Boden des Apparates gebracht. Nach Einfließenlassen der genügenden Menge ließ man die Phiolen unter fortwährendem Einleiten von Wasserstoff, der, nunmehr mit den Dämpfen des Tetrachlorids beladen, durch den Abfüllansatz *A* und ein hier angeschaltetes, nach abwärts geneigtes Glasrohr in den Abzug entwich, abkühlen, verschloß sodann letzteres und entfernte die Phiolen mit ihrem Kork, wobei der jetzt durch den Becher *B* entweichende lebhaft Wasserstoffstrom das Eindringen von Luft und Feuchtigkeit in den Apparat verhinderte. Unmittelbar darauf wurde der Becher mit einem vorbereiteten paraffinierten Kork wieder geschlossen, während man gleichzeitig dem Wasserstoff den Austritt durch das Abfüllrohr *A* und das zum Abzug führende Glasrohr freigab. Zur Sicherheit ließ man vor Anstellung der elektrischen Entladungen das Gas nach zirka 15 Minuten den Apparat durchströmen. Die hierdurch bei gewöhnlicher Temperatur verdampfende Menge Titantetrachlorid ist äußerst gering trotz des starken weißen Qualmes, der den entweichenden Wasserstoff begleitet.

Die dunklen Entladungen wurden mittels eines größeren Induktoriums erzeugt, welches mit etwa 3 bis 5 Ampere aus der Gleichstromlichtleitung (110 Volt) unter Vorschaltung eines Glühlampfenwiderstandes und eines Wehneltunterbrechers gespeist, einen Sekundärstrom von etwa 5 bis 8 cm Funkenschlagweite lieferte.

Fast unmittelbar nach dem Anstellen der dunklen Entladungen, welche den Reaktionsraum mit prächtig blauem Licht erfüllten, ist das Verschwinden des dichten weißen Qualmes am Ende des Apparates zu beobachten und tritt an dessen Stelle ein nur schwach sichtbarer Nebel auf, der von einem geringen Gehalte des entweichenden überschüssigen Wasserstoffes an Chlorwasserstoff herrührt.

Gleichzeitig überziehen sich die Innenwände des Reaktionsraumes der ganzen Länge nach mit einem erst hellbraunen, in den ersten Minuten noch durchsichtigen, später dunkelbraunen Beschlag, dessen Dicke von oben nach unten zunimmt und nach mehrstündiger Dauer des Versuches 1 bis 2 mm erreichen kann. Gelegentlich springen kleine Partikelchen dieser Substanz auch von der Glaswand ab und fallen in das unten im Apparat befindliche noch unverdampfte Titantetrachlorid, ohne sich jedoch in demselben zu lösen. Die Verdampfung der gewöhnlich in Arbeit genommenen Menge Tetrachlorid (8 bis 10 g) dauerte 4 bis 6 Stunden. Mehr davon zu verwenden, erwies sich als untunlich, weil nach längerer Versuchsdauer, anscheinend wenn der Beschlag im Reaktionsraum eine gewisse Dicke erlangt hatte, der weiße Rauch am Austrittsende des Apparates wieder auftrat und auch durch Veränderungen in der Stärke des Induktionsstromes nicht mehr zum Verschwinden zu bringen war, ein Zeichen, daß unveränderter Titantetrachloriddampf mit dem Wasserstoff den Apparat verließ. Gewöhnlich zeigte sich dann die früher gleichmäßige Schichte des dunkelbraunen Reaktionsproduktes von feinen netzartigen Sprüngen durchsetzt, an denen einzelne Lichtpünktchen und Funken zu beobachten waren. Wurde der Versuch trotzdem noch weiter fortgesetzt, so wurde wiederholt die Glaswand an diesen Stellen vom Sekundärstrom durchschlagen und der Apparat dadurch zerstört.

Nach Abstellen der dunklen Entladungen ließen wir den Wasserstoff noch so lange weiter strömen, bis die eventuell noch vorhandenen Reste von Titantetrachlorid, das zum Teil auch von den unteren Partien des Reaktionsproduktes aufgesaugt war, verdampft waren und das Rauchen am Austrittsende des Apparates fast aufgehört hatte. Durch andauerndes Beklopfen des Entladungsrohres (eventuell nach Abnehmen des Kühlmantels) mit einem auf einem Hartgummi- oder Holzstab befestigten Kautschukstopfen konnten die Schichten des Reaktionsproduktes zum Abspringen gebracht werden, manchmal allerdings erst dann, wenn man ihren Zusammenhang durch Einführung eines trockenen Drahtes durch den Ansatz *A*

in den Entladungsraum, natürlich bei stetem, lebhaftem Wasserstoffstrom, gelockert hatte.

Das so erhaltene Produkt stellte eine schokoladebraune, teils pulverige, teils krümmelige Masse vor, welche nicht nur feuchtigkeitsempfindlich ist, sondern auch, mit trockener Luft in Berührung gebracht, sich sofort entzündet und dabei einen dichten weißen Rauch ausstößt. Unter Vermeidung von Luftzutritt in ausgekochtes kaltes Wasser gebracht, gibt die Substanz eine braunviolette Lösung, die bei stärkerer Verdünnung violett wird und eine offenbar von kolloidal gelöster Titansäure herrührende schwache Opaleszenz zeigt. Beim Stehenlassen einer solchen Lösung an der Luft erfolgt langsam Entfärbung, mit Salpetersäure oder wenig Wasserstoffsuperoxyd versetzt, tritt sie sofort ein. Größere Mengen des letzteren liefern die bekannte Orangefärbung der Übertitansäure. In konzentrierter Chlorwasserstoffsäure ist die Substanz mit brauner Farbe, die beim Verdünnen ebenfalls violett wird, leicht löslich. Mit überschüssiger Alkalilauge oder Ammoniak versetzt, gibt die wässrige Lösung einen blauschwarzen Niederschlag, der beim Stehen an der Luft schließlich weiß wird.

Die Reaktionen stimmen daher mit jenen des dreiwertigen Titanions ($TiCl_3$) überein, nicht aber die Analyse.

Zu diesem Zwecke wurde an das Abfüllrohr *A* des Apparates mittels Kautschukschlauches ein etwa 10 *cm* langes Glasrohr von 5 *mm* Lumen, das in der Mitte rechtwinkelig abgebogen und in diesem Knie durch Aufblasen zu einer kleinen Kugel erweitert und hinter derselben zu einer 20 *cm* langen, engen Kapillare ausgezogen war, dicht angesetzt. Nach Verdrängung seines Luftinhaltes durch Wasserstoff wurde das ganze Entladungsrohr, aber stets in Verbindung mit der Wasserstoffquelle, umgedreht, so daß das Abfüllrohr schief nach unten lag und nun durch Klopfen das losgelöste Reaktionsprodukt in die Erweiterung des Wägeröhrchens gebracht. Letzteres wurde dann nach Drosselung des Wasserstoffstromes mittels Stichelampe in der Nähe der Kautschukdichtung und unmittelbar darauf auch an der Kapillarspitze abgeschmolzen. Nach Anbringung eines Feilstriches wurde gewogen, der Kapillaranatz unter Wasser abgebrochen und der Rohrinhalt mit Wasser ausgespült. Die Rohrstücke wurden trocken unter Korrektur ihres früheren Wasserstoffinhaltes zurückgewogen und in der Lösung das Titan durch Fällung mit Ammoniak im geringen Überschuß und das Cl^- -Ion mit Silbernitrat in der üblichen Weise bestimmt.

Bei den Versuchen 1 und 2 wurde das Tetrachlorid bei 60° zur Verdampfung gebracht, die Temperatur des die äußere Belegung bildenden Wassers betrug 30 bis 40°.

Versuch 1.

Gefunden		
Einwage 0·1824 g	0·0876 g TiO ₂	28·81 % Ti
	0·1314 g Cl	72·03 %

Versuch 2.

Gefunden		
Einwage a) 0·3724 g	0·1796 g TiO ₂	28·96 % Ti
	0·2665 g Cl	71·60 % Cl
b) 0·9586 g	0·4550 g TiO ₂	28·52 % Ti
	0·6896 g Cl	71·94 % Cl
Berechnet für		
TiCl ₃	31·14 % Ti	68·86 % Cl
TiCl ₄	25·33 % Ti	74·67 % Cl

Durch Vergleich der Analysenergebnisse mit den obestehenden berechneten Werten für TiCl₃ und TiCl₄ ersieht man, daß die gefundenen Zahlen etwa in der Mitte zwischen diesen beiden Werten liegen; es wäre daher möglich, daß eine Verbindung TiCl₃·TiCl₄ vorläge. Jedenfalls läßt sich die Entscheidung kaum auf analytischem Wege allein treffen und zur Bestimmung des Molekulargewichtes bot sich uns kein geeignetes Lösungsmittel.

Hingegen erschien folgende Beobachtung von Interesse:

Wie schon erwähnt, fallen gegen Ende des Versuches, wenn die abgeschiedene Substanz eine gewisse Dicke erreicht hat, Partikelchen derselben auf den Boden in den noch vorhandenen Rest an Tetrachlorid. Wurde nun das Mikroflämmchen, welches zur Erwärmung des letzteren diente, mit dem Verschwinden des letzten Tröpfchens entfernt, so erschienen die herabgefallenen Teilchen sowie auch die ganze Rohrwand trocken zu sein. Erhitzte man jedoch neuerlich, so wurden sie wieder feucht und an der Glaswand bildete sich deutlich sichtbar eine nasse Zone.

Es wurde daher nach Abfüllen der Analysensubstanz von Versuch 1 das Entladungsrohr mit dem noch vorhandenen Substanzrest durch kochendes Wasser auf 100° C. erhitzt und die hierbei mit dem Wasserstoffstrom abgeführten Dämpfe in einem an das Abfüllrohr A angeschlossenen, durch Kohlen-säureschnee gekühlten U-Rohr aufgefangen. Es kondensierte

sich hier reichlich eine krystallinische, schwach gelbliche Masse, die bei -23° C. schmolz, und sich durch Reaktionen und Analyse unzweifelhaft als Titan-tetrachlorid erkennen ließ.

Die im Entladungsrohr zurückgebliebene Masse war dem äußeren Anscheine nach von dem primären Produkt nicht zu unterscheiden. Die Reaktionen deuten auf Titan-trichlorid und auch die Analysenwerte nähern sich im Vergleich zu jenen für das primäre Produkt den Zahlen für TiCl_3 :

Einwage 0.3260 g. Gefunden 0.1740 g. TiO_2 , 0.8920 g. AgCl ; 32.05% Ti, 67.69% Cl.

Berechnet für TiCl_3 : 31.14% Ti, 68.86% Cl.

Auch dieses Produkt erwies sich beim Zusammentreffen mit trockener Luft als selbstentzündlich und verglimmte unter Ausstoßung von Titan-tetrachloriddämpfen zu einer gelblichweißen Masse.

Zur genaueren Bestimmung des Verhältnisses zwischen abdestillierbarem Titan-tetrachlorid und zurückbleibendem Trichlorid wurde für die folgenden Versuche das Primärprodukt in nach Fig. 3 hergestellte Röhrcchen abgefüllt. Das 8 mm weite Ende *a* paßte über den Abfüllansatz der Entladungs-röhre und wurde durch einen übergestülpten Kautschukschlauch gedichtet.

Die Kapillaren *b*, *c*, *d* und *e* waren von entsprechender Wandstärke (außen 1.5 mm , innen 0.5 mm Durchmesser), so daß, ohne ein Abbrechen befürchten zu müssen, leicht manipuliert werden konnte.

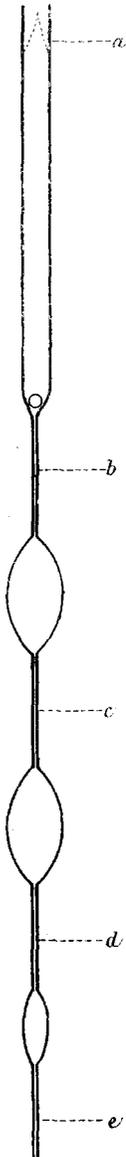


Fig. 3.

Ausgeglühter Asbest oder noch besser, wie in Fig. 3 angedeutet, ein Porzellankügelchen (Porzellanschrot) hatte das Herabfallen der Substanz in die Kapillaren während des Einfüllens zu verhindern. Letzteres

wurde, nach Verdrängung der Luft durch Wasserstoff, wieder durch Klopfen an der Entladungsröhre bei schief nach abwärts gerichtetem Abfüllansatz und Destillationsröhrchen *a-e* bewerkstelligt und die Substanz nur so weit in den Teil *ab* eingefüllt, daß das Abschmelzen bei *a*, wie durch die gestrichelte Linie dargestellt, ohne irgendeine Erhitzung des Produktes erfolgen konnte. Bei Verwendung schwer schmelzbarer Röhren war die Stelle *a* schon vorher etwas ausgezogen worden. Unmittelbar nach dem Abschmelzen bei *a*, wobei der Wasserstoffstrom, um Überdruck und Aufblasen der heißen Stellen zu vermeiden, abgestellt werden mußte, wurde auch die Kapillare *e* abgeschmolzen. Die Substanz befand sich nun im Destillationsröhrchen in Wasserstoffatmosphäre. Zur Erleichterung der Destillation wurde unter Abkühlung des Teiles *ab* mit Kohlendensäureschnee nunmehr evakuiert, indem nach Einfeilen der Kapillare *e* der Vakuumschlauch einer Gaede'schen Kapselpumpe über die erste Erweiterung (zwischen *d* und *e*) geschoben, die Kapillare *e* im Schlauch abgebrochen und hierauf Vakuum (annähernd $\frac{1}{10}$ mm Hg) durch etwa 5 Minuten gegeben wurde. Mit einer kleinen Stichflamme schmolzen wir sodann bei *d* ab. Wir überzeugten uns durch mehrstündiges Abkühlen des Vorlagenteiles *cd* im Kohlendensäureschnee, während die Substanz in *ab* Zimmertemperatur hatte, daß der Dampfdruck derselben bei mittleren Wärmegraden praktisch gleich Null sein mußte, denn von einem Kondensat in *cd* war keine Spur zu bemerken.

Wurde jedoch das Rohrstück *ac* in einem kleinen elektrischen Röhrenofen langsam auf 100° C. erhitzt, so kondensierte sich alsbald in der gekühlten Vorlage *cd* eine fast farblose Flüssigkeit. Nach 1 Stunde steigerten wir die Temperatur auf 200° und hielten sie 2 Stunden auf dieser Höhe. Eine wesentliche Vermehrung des Destillates ist hierbei nicht zu beobachten, dagegen wird die Substanz in *ab* schön violett und anscheinend kristallinisch. Die Vorlage wurde sodann wieder mit Kohlendensäureschnee gekühlt und schließlich bei *c* abgeschmolzen.

Die beiden Rohrstücke *ac* und *cd* wurden nunmehr durch Abbrechen der Kapillarspitzen innerhalb eines mit trockener

Luft gespeisten Schlauches geöffnet und sofort wieder mit der Stichflamme abgeschmolzen. Hierbei zeigten die zuvorderst liegenden violetten Substanzteilchen in *ab* ein leichtes Aufglühen, wurden dabei weiß und ließen in ihrer Nähe eine feuchte Zone erkennen. Durch diese Methode ist es möglich, die Substanz trotz ihrer Luftempfindlichkeit ohne Verlust zur Wägung zu bringen und sich Korrekturen wegen Vakuum oder Wasserstoff im Innern der Röhrchen zu ersparen.

Nach Anbringung der nötigen Feilstriche am Kapillaransatz wurden die Röhrchen gewogen, sodann unter Wasser aufgebrochen und ihr Inhalt mittels einer gebogenen Kapillarpipette sorgfältig herausgespült. Die erhaltenen Lösungen wurden analysiert und die getrockneten Röhrchen samt den dazugehörigen abgebrochenen Kapillarstückchen zurückgewogen.

Auf diese Weise konnte das Verhältnis zwischen Destillat und Rückstand beim Erhitzen unseres Primärproduktes sowie deren Natur einwandfrei untersucht werden. Bei einer von dem schon genannten Versuch 2 stammenden Probe des Primärproduktes fanden wir nach der beschriebenen Methode:

Gewicht der violetten Substanz in <i>ac</i> ... 0·3846 <i>g</i> ;	Berechnet
	für TiCl_3
daraus 0·2054 <i>g</i> TiO_2 , entsprechend 0·1228 <i>g</i> Ti = 31·93 $\frac{0}{10}$ Ti	31·14 $\frac{0}{10}$ Ti
1·0653 <i>g</i> AgCl, > 0·2635 <i>g</i> Cl = 68·52 $\frac{0}{10}$ Cl	68·86 $\frac{0}{10}$ Cl
Summe 0·3863 <i>g</i>	100·45 $\frac{0}{10}$ 100 $\frac{0}{10}$

Gewicht der Flüssigkeit in <i>cd</i> ... 0·4074 <i>g</i> ;	Berechnet
	für TiCl_4
daraus 0·1755 <i>g</i> TiO_2 , entsprechend 0·1054 <i>g</i> Ti = 25·87 $\frac{0}{10}$ Ti	25·33 $\frac{0}{10}$ Ti
1·2261 <i>g</i> AgCl, 0·3033 <i>g</i> Cl = 74·45 $\frac{0}{10}$ Cl	74·67 $\frac{0}{10}$ Cl
Summe 0·4087 <i>g</i>	100·32 $\frac{0}{10}$ 100 $\frac{0}{10}$

Der Schmelzpunkt der Flüssigkeit, mit einem Schwefelkohlenstoffthermometer gemessen, betrug -23°C .

Das Destillat ist somit Titantrichlorid, der Rückstand Titantrichlorid und das molekulare Verhältnis $\text{TiCl}_3 : \text{TiCl}_4$ ist 1·16 statt 1, wie es einem Produkt $\text{TiCl}_3 \cdot \text{TiCl}_4$ entsprechen würde.

Versuch 3.

Entladungsrohr wie bei Vers. 2 außen mit schwach fließendem Wasser gekühlt, welches gleichzeitig als äußere Belegung diente. 12 g Titan-tetrachlorid, durch ein kleines Flämmchen auf etwa 60° erwärmt, wurden während 2½ Stunden bei lebhaftem Wasserstoffstrom zur Verdampfung gebracht. Die durch Verspritzen und Kondensation in die unteren Partien des Reaktionsproduktes gelangten und hier aufgesaugten geringen Tetrachloridmengen wurden sodann nach Einsenkung des Entladungsrohres in den Wasserzylinder bei 27° abgedunstet, wobei die Intensität des Entladungsstromes abgeschwächt war. Nach vier weiteren Stunden, nachdem der Wasserstoff am Apparatende ohne Begleitgase (TiCl₄, HCl) entwich, wurde in Röhrchen nach Fig. 3 abgefüllt. Die Substanz in *ab* wurde durch 3 Stunden auf 210° erhitzt, das Destillat abgeschmolzen und dieses sowie der Rückstand in der beschriebenen Weise zur Wägung gebracht und analysiert. Der Rückstand war wieder schön violett, das Destillat farblos.

Einwage (Rückstand in <i>ac</i>)	Gefunden	Berechnet für TiCl ₃
1·3670 g	0·7150 g TiO ₂ 31·41 % Ti	31·14 % Ti
	3·7878 g AgCl 68·55 % Cl	68·86 % Cl
Einwage (Destillat in <i>cd</i>)		
1·3205 g	0·5700 g TiO ₂ 25·92 % Ti	25·33 % Ti
	3·9966 g AgCl 74·88 % Cl	74·67 % Cl

Molares Verhältnis TiCl₃ : TiCl₄ = 1·27 : 1.

Auch die beiden folgenden Versuche wurden unter denselben Bedingungen ausgeführt.

Versuch 4.

Das Primärprodukt wurde 2 Stunden lang auf 200 bis 240° erhitzt.

Verhältnis TiCl₃ : TiCl₄ = 1·8 : 1.

Versuch 5.

a) TiCl₃ : TiCl₄ = 5·28 : 1.

b) = 5·52 : 1.

Aus diesen Werten für das molare Verhältnis zwischen Rückstand und Destillat beim Erhitzen unseres Primärproduktes.

auf 200 bis 240° ergibt sich, daß eine Konstanz desselben nicht zu erreichen ist; auffallend ist die Erscheinung bei Versuch 5, daß sogar die Substanz ein und derselben Darstellung des Primärproduktes so differierende Werte trotz genauen Arbeitens lieferte.

Aus den bisher durchgeführten Versuchen ergibt sich bei Betrachtung der Zahlen für das Verhältnis $\text{TiCl}_3 : \text{TiCl}_4$ im Primärprodukt kein einheitliches Bild; in allen Fällen erhielten wir bedeutend weniger TiCl_4 , als dem Werte 1 : 1 entsprechen sollte, wenn wir von dem ersten Versuche absehen, dessen Ergebnis diesem Verhältnisse nahe kommt. Wir haben daher keinen besonderen Grund zur Annahme, daß unsere braune Substanz das Titan-tetrachlorid chemisch gebunden enthält, sondern sind der Ansicht, daß das Primärprodukt eine weniger stabile Modifikation des violetten Titan-trichlorids ist, die zufolge ihrer lockeren Beschaffenheit stets Titan-tetrachlorid okkludiert, welches schon bei 100° im Vakuum leicht abgegeben wird, wobei dann von etwa 150° an die gewöhnliche violette Modifikation des Trichlorids resultiert.

Wenn nun auch die Wahrscheinlichkeit sehr zugunsten dieser Deutung spricht, so durften wir noch immer nicht, wie gleich gezeigt werden wird, die Möglichkeit der Existenz einer wohl definierten Zwischenstufe von der Hand weisen. Eine solche konnte im Augenblicke des Entstehens, als Produkt metastabilen Charakters, der fraglichen Zusammensetzung entsprechen, diese aber unter Abgabe von Titan-tetrachlorid sofort verändern, wobei die lokale Erhitzung durch die dunklen Entladungen einerseits und die Dauer der Operation andererseits die stetige Verminderung von nur lose gebundenem Tetrachlorid bewirken konnte. Hatte das Primärprodukt bei gewöhnlicher Temperatur schon eine merkbare Tension, so wirkt das Durchleiten des Wasserstoffes auf diese Zersetzungserscheinung beschleunigend; diese Beobachtung konnten wir besonders beim Abfüllen desselben in die oben erwähnten Röhren deutlich wahrnehmen, welche Operation stets mit gewissen Schwierigkeiten verbunden war.

Wir suchten nun durch eine andere Versuchsanordnung die erwähnten Fehlerquellen soweit als möglich auszuschalten,

indem wir für gute Kühlung der einen Belegung und für eine Modifikation des Apparates sorgten, welche ein Abfüllen des Produktes überflüssig machte. Letztere Vereinfachung erreichten

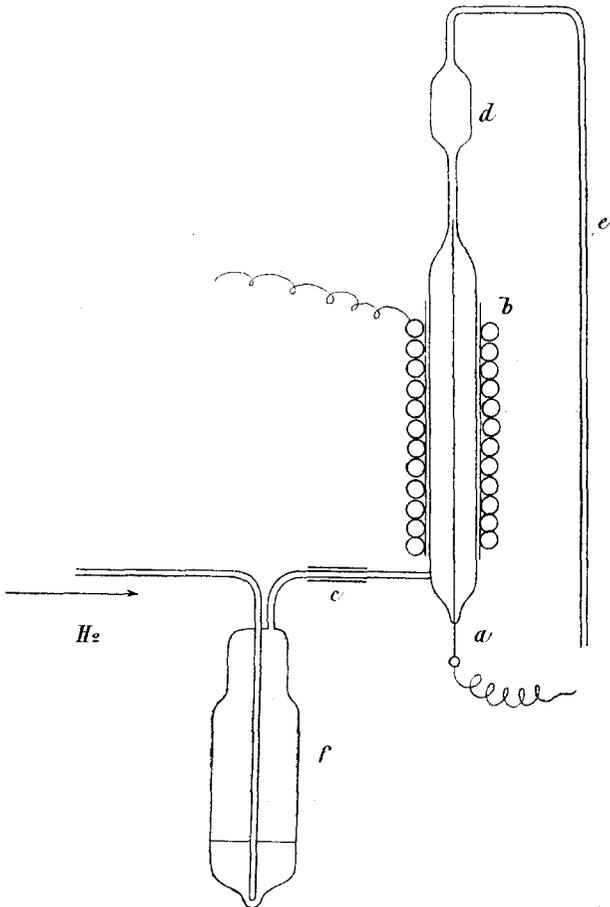


Fig. 4.

- | | |
|--------------------------|--|
| <i>a</i> Innere Belegung | <i>e</i> Austrittskapillare |
| <i>b</i> Äußere Belegung | <i>f</i> Entwicklungsgefäß für das Titan-
tetrachlorid-
Wasserstoffgemisch |
| <i>c</i> Seitenrohr | |
| <i>d</i> Vorlage | |

wir dadurch, daß wir das Abfüllröhrchen selbst zum Apparat ausgestalteten, wodurch die Dimensionen desselben und damit die Dauer einer Operation beträchtlich verringert erschienen.

Außerdem wurde das Titantetrachlorid in eine kleine Waschflasche außerhalb des Apparates gefüllt, so daß die Operation jederzeit unterbrochen werden konnte und nicht erst jener Zeitpunkt abgewartet werden mußte, bis alles eingefüllte Tetrachlorid verdampft war. Der Apparat (Fig. 4) bestand aus einem Röhrchen von 9 *cm* Länge und 1·5 *cm* Durchmesser, welches einerseits durch eine Kapillare mit einer ebenso weiten, aber nur 1·5 *cm* langen Vorlage in Verbindung stand, andererseits einen dünnen Nichromdraht zentral eingeschmolzen trug, dessen eines Ende aus dem Rohre herausragte, während das andere lose¹ in der Kapillare lag. Die Vorlage endete in eine zweimal rechtwinkelig gebogene Kapillare von beträchtlicher Länge, an die noch ein Glasrohr angesetzt wurde, um eine Diffusion von Luft in das Innere der Anordnung auch bei schwacher Strömungsgeschwindigkeit zu vermeiden. Außerdem hatte das Röhrchen im untersten Teile ein 0·5 *cm* weites Glasrohr *c* eingeschmolzen, durch welches das Gemisch von Titantetrachlorid-dampf und Wasserstoff aus der Waschflasche zugeführt wurde. Als Außenbelegung diente vorerst eine mehrfache Lage Stanniol, um die ein durch fließendes Wasser gekühltes Bleirohr gewickelt war.

Versuch 6.

Temperatur der Außenbelegung +8°.

Primärstrom 110 Volt, 3 Ampere.

Länge der eingeschalteten Funkenstrecke 3·5 *cm*.

Abstand der Elektroden 0·75 *cm*.

Länge des Entladungsraumes 7 *cm*.

Dauer des Versuches 7^h.

Es wurde ähnlich, wie früher angeführt, vorgegangen. Es schied sich wieder derselbe braune Körper an den Wänden des Röhrchens ab, nach siebenstündiger Versuchsdauer hatte

¹ Es ist sehr wichtig, daß ein genügender Spielraum zwischen Glaswand und Draht sich befindet, weil, wenn dies nicht der Fall ist, sehr leicht eine Verstopfung an jener Stelle eintritt. Dagegen hat der nur lose anliegende Draht den Vorteil, daß er durch die Energie der dunklen Entladungen stets schwach bewegt wird, wodurch ein stetes mechanisches Abkratzen des Produktes in dem unteren Teile der Kapillare erfolgt.

sich eine genügend große Menge desselben gebildet und das Röhrchen wurde sowohl am Seitenrohr *c* als auch einige Zentimeter nach der Vorlage zugeschmolzen, dann wie früher evakuiert und zur Bestimmung des Verhältnisses von TiCl_3 : TiCl_4 im elektrischen Ofen auf 250° durch 4 Stunden erhitzt. Alle weiteren Operationen sind dieselben, wie sie früher eingehend beschrieben sind. Es wurde erhalten:

0·4348 g TiCl_3 und 0·0202 g TiCl_4 .

TiCl_3 : TiCl_4 = 26·5 : 1.

Der schön krystallinische Rückstand von violetter Farbe, der vollkommen homogen aussah, wurde analysiert und folgende Werte erhalten:

Einwage	Gefunden		Berechnet für TiCl_3
0·4348 g	0·2183 g TiO_2	30·16 % Ti	31·14 % Ti
	1·2081 g AgCl	68·72 % Cl	68·86 % Cl

Versuch 7.

Derselbe wurde unter genau denselben Bedingungen ausgeführt.

Es wurde erhalten:

0·7678 g TiCl_3 und 0·0756 g TiCl_4 .

TiCl_3 : TiCl_4 = 12·5 : 1.

Die Analyse des Rückstandes ergab:

Einwage	Gefunden		Berechnet für TiCl_3
0·7678 g	0·3846 g TiO_2	30·79 % Ti	31·14 % Ti
	2·1290 g AgCl	68·60 % Cl	68·86 % Cl

Die Ergebnisse der beiden letzten Versuche, welche mit größter Sorgfalt und unter Ausschluß der früher erwähnten Fehlerquellen durchgeführt wurden, unterscheiden sich wesentlich gar nicht von den Versuchen 1 bis 5. Es wurde eben nur noch weniger Tetrachlorid gefunden, ein Umstand, der für die oben geäußerte Ansicht, daß wir es unter diesen Bedingungen mit einer labilen Modifikation des Titantrichlorids zu tun haben, spricht. Dieser primär entstehende braune Stoff nimmt zufolge

seiner porösen Beschaffenheit geringe Mengen Tetrachlorid auf, welche im weiteren Verlaufe der Darstellung von frisch gebildetem Titantrichlorid wieder überzogen und damit fixiert werden. Durch Erhitzen auf 120 bis 150° im Vakuum findet die Abgabe dieser geringen Quantitäten von eingeschlossenem Titan-tetrachlorid statt, wobei eine Umlagerung in das violette, krystallinische Produkt erfolgt. Für diese Anschauung sprechen ganz besonders eindringlich die beiden letzten Versuche, welche unter genau denselben äußeren Versuchsbedingungen ausgeführt wurden, wobei die gewonnenen Zahlen für das Verhältnis von Ti^{III} und Ti^{IV} ganz verschieden sind und von einer auch nur annähernden Konstanz — der Grundbedingung für das Vorhandensein einer chemischen Bindung — nicht die Rede sein kann. Weiterhin konnte durch einen speziellen Versuch gezeigt werden, daß das einmal fertig gebildete violette Trichlorid bei Gegenwart von Titan-tetrachlorid keinerlei Neigung besitzt, das abgespaltene Tetrachlorid wieder aufzunehmen.

Wir glauben auf Grund dieser Versuche die bestimmte Ansicht aussprechen zu können, daß wir eine neue Modifikation des Titantrichlorids gefunden haben, welche labilen Charakter besitzt und als Primärform von größerem Energieinhalt durch Erhitzen auf 150 bis 200° in die stabile violette Form überführbar ist, eine Beobachtung, welche mit der Gay-Lussac'schen Stufenregel im Einklang steht. Die beiden Formen des Trichlorids zeigen Dimorphismus, und zwar sind sie monotrop dimorph, weil die Umwandlung nur in einem Sinne möglich ist.

Den direkten Nachweis zu erbringen, daß das primäre Produkt Titantrichlorid ist, scheint einstweilen aus dem Grunde unmöglich zu sein, weil wir bei gewöhnlicher Temperatur kein Mittel haben, um das eingeschlossene Tetrachlorid zu entfernen und weil durch das anhaltende Erhitzen, welches zur Ausführung der Trennung des letzteren ausgeführt werden muß, die gleichzeitige Umlagerung in die violette Modifikation erfolgt.

II. Versuche bei höherer Temperatur.

Bei den nun folgenden Versuchen gingen wir von dem Gedanken aus, den Einfluß der dunklen Entladungen bei

höherer Temperatur auf das Gemisch von Titan-tetrachlorid-dampf und Wasserstoff zu untersuchen, wobei die Möglichkeit gegeben war, niedrige Oxydationsstufen des Titans oder das Metall selbst zu erhalten. Die geänderten Versuchsbedingungen erforderten naturgemäß eine andere Ausgestaltung des Apparates, statt des weichen Glases mußte Jenenser Glas benutzt werden und außerdem hatten wir für eine Heizungs-vorrichtung zu sorgen. Als solche kam ausschließlich das Nichrom in Form von Flachdraht in Anwendung; es erwies sich für die elektrische Widerstandserhitzung als vorzügliches Material, das trotz vielfacher Inanspruchnahme nicht brüchig wurde und konstante Temperaturen lieferte.

Da in der Literatur keinerlei Angaben über die Verwendung dunkler Entladungen bei höherer Temperatur vorliegen, so mußten wir vorerst durch eine Reihe von mitunter recht umständlichen Versuchen Erfahrungen sammeln, welches Ofenmaterial sich hierzu am besten eigne. Das Wesentliche der verschiedenen Apparate bestand darin, daß um ein entsprechend starkes Rohr die Heizspirale aus Nichromflachdraht gelegt wurde, welche zugleich als äußere Belegung diente und die mit einer dicken Lage Asbestschnur umwickelt war; im Innern des Rohres befand sich, zentrisch gelagert, der zweite Pol, welcher aus Draht oder Blech bestand und vor dem Angriff des Titan-tetrachlorids durch Überziehen mit einem Glasrohre geschützt wurde. Das Rohr war in den meisten Fällen beiderseits durch Kautschukstöpsel geschlossen, durch deren zentrale Bohrungen die genaue Zentrierung der inneren Belegung gesichert war; durch geeignete seitliche Rohransätze wurde das Reaktionsgemisch zugeführt und das gebildete Produkt unter Wasserstoffzufuhr abgefüllt, so daß jede Berührung mit Luft oder Feuchtigkeit ausgeschlossen war. Die Messung der Temperatur erfolgte durch Einführung eines Thermoelementes in das innere Rohr und ergab nur geringe Differenzen gegenüber den Temperaturmessungen an der Oberfläche des Mantelrohres. Die wichtigste Veränderung bei der neuen Anordnung gegenüber dem früher beschriebenen Apparat bestand darin, daß wir das Titan-tetrachlorid nicht mehr in den Reaktionsraum selbst, sondern außerhalb desselben in ein geeignetes Gefäß

brachten, wodurch wir in der Lage waren, den Prozeß jederzeit unterbrechen zu können und nicht erst warten mußten,

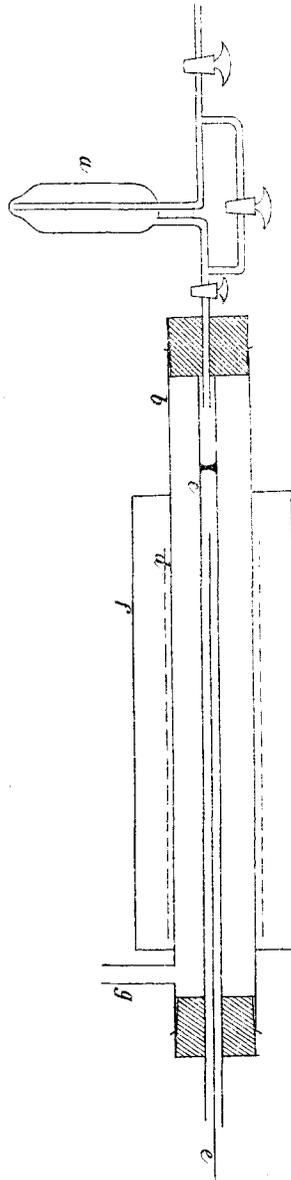


Fig. 5.

Ofen für dunkle Entladungen bei höherer Temperatur.

- | | |
|-----------------------------------|--|
| <i>a</i> Entwicklungsgefäß | <i>d</i> Heizspirale, zugleich äußere Belegung |
| <i>b</i> Reaktionsrohr | <i>e</i> Innere Belegung |
| <i>c</i> Inneres Rohr | <i>f</i> Asbestschur |
| <i>g</i> Seitlicher Abfallstutzen | |

bis alles Tetrachlorid zur Verdampfung gebracht worden war. Dieses Gefäß hatte die Form einer kleinen zylindrischen

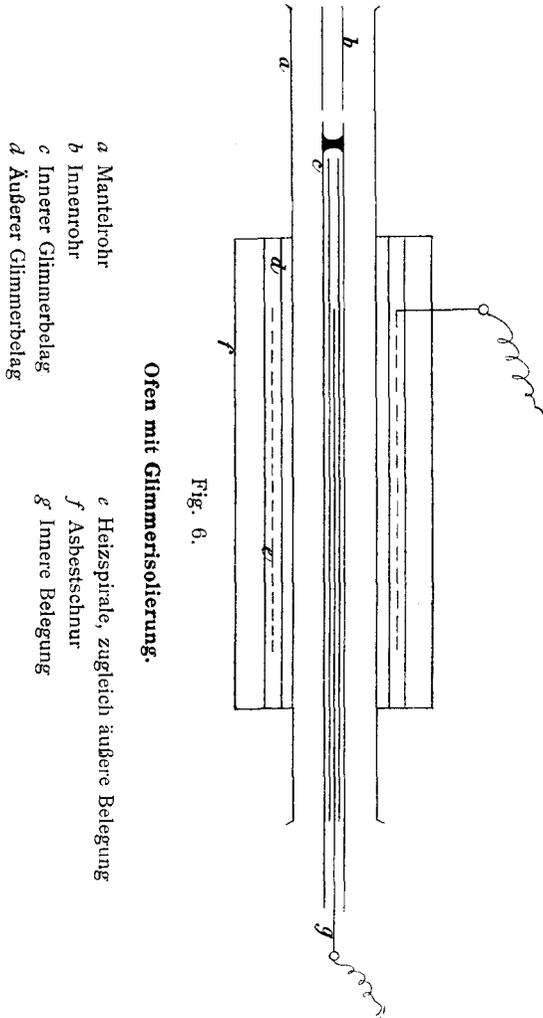
Waschflasche, wobei Zu- und Ableitungsrohr noch durch einseitlich angesetztes Zwischenrohr mit Glashahn verbunden war, so daß wir, ohne das Gefäß vom Ofen abzunehmen, die Zufuhr des Tetrachloriddampfes einstellen und nur Wasserstoff allein durch den Apparat schicken konnten. In der Fig. 5 ist diese Hauptversuchsanordnung wiedergegeben. Zu bemerken wäre noch, daß das innere Rohr aus zwei aneinandergeschmolzenen Rohrteilen bestand, der hierdurch entstandene längere Raum war vom Reaktionsraume vollkommen getrennt und enthielt die innere Belegung, der kürzere lag auf der Seite des Entwicklungsgefäßes und besaß zwei einander gegenüberliegende Öffnungen, welche die Zufuhr des Reaktionsgemisches besorgten. Die genaue Zentrierung des inneren Rohres geschah durch Umwickeln einer dünnen Lage Asbestpapier auf das in den Reaktionsraum einmündende Ende des Entwicklungsgefäßes, auf welchem das innere Rohr einerseits aufgelagert war.

Das vorerst verwendete Gefäßmaterial war Jenenser Glas von beträchtlicher Wandstärke. Wir hielten den Reaktionsraum dabei auf einer Temperatur von 100 bis 150°. Zu Beginn des Versuches zeigten sich die dunklen Entladungen in der gewöhnlichen Weise, doch hielt dieser Zustand nicht lange an und nach 10 bis 20 Minuten erwies sich das Dielektrum als ungenügend und das im Innern des Rohres auftretende Natriumlicht wies auf eine entstandene Funkenstrecke und somit auf das Durchschlagen des Glases hin. Bei Wiederholung des Versuches zeigten sich dieselben Erscheinungen wie auch bei Anwendung des sonst so ausgezeichneten rheinischen Geräteglases von Köln-Ehrenfeld. Daher sahen wir bei unseren folgenden Versuchen von diesem Gefäßmaterial ab und ersetzten die beiden Röhren durch solche aus geschmolzenem, opakem Quarz. Hier zeigten sich wieder dieselben Erscheinungen, ja das Quarzrohr wurde sogar noch früher durchgeschlagen, eine Beobachtung, die an sich nichts Verwunderliches bietet, da einerseits durch die relativ raue Oberfläche besonderer Anlaß zur Funkenbildung gegeben ist und andererseits zufolge der zahllosen eingeschlossenen Luftbläschen die Güte dieses Isoliermaterials wesentlich vermindert erscheint. Auch bei einem Versuch im kleineren Maßstabe mit einer Quarzglaseprouvette aus durchsichtigem Material sprang der Funke an einer Stelle über, wo eine Luftblase sich befand.

Die nächsten Versuche wurden mit Röhren aus glasiertem Berliner Porzellan angestellt. Dabei konnten wir bis auf zirka 200° gehen, ohne daß das Auftreten von Funken zu beobachten war; bei etwas höherer Temperatur wurde aber auch dieses Material glatt durchgeschlagen.

Es schien nun, als ob die weitere Durchführung unserer Aufgabe an dem Mangel eines für unsere Zwecke geeigneten

Ofenmaterials scheitern sollte. Da kamen wir auf den Gedanken, das beste feste Dielektrum, den natürlichen Glimmer, auszuprobieren. Da nun Gefäße aus diesem Stoffe nicht herzustellen sind, so mußten wir uns begnügen, ihn in Form dünner



Platten in vielen Lagen auf ein Glasrohr aufzuwickeln. Wir verschafften uns dieses relativ kostspielige Material in Form von zirka 20 bis 25 *cm* langen, 8 bis 12 *cm* breiten und 0·03 bis 0·05 *cm* dicken Platten. Von Wichtigkeit bei der Auswahl

des Glimmers ist die Reinheit desselben, er soll möglichst frei von Eisenoxyd, also durchsichtig und außerdem unbedingt frei von Rissen oder Sprüngen sein. Keinesfalls aber dürfen die Platten stärker als 0.05 cm sein, da sie sonst beim Aufrollen sicher brechen. Um das Auftreten des elektrischen Funkens möglichst zu verhindern, wurde Glimmer sowohl auf die Mantelfläche des weiten Rohres als auch ins Innere des engen Rohres gerollt. Besonders die letztere Arbeit gestaltete sich schwierig, da der Glimmer sehr enge gewickelt werden mußte; wir rollten ihn in zirka sechsfacher Schichte auf einem Glasstab auf und führten diese Rolle vorsichtig in das innere Rohr ein. Das Mantelrohr wurde mit zirka 20 dicht aufeinanderliegenden Glimmerscheiben umgeben, welche unter Zwischenschaltung einer Asbestpapierlage durch ein Kupferblech als äußere Belegung festgepreßt wurden. Auf dieses folgte dann eine mehrfache Lage Asbestpapier und endlich kam die Heizspirale, welche noch durch eine weitere Asbestlage befestigt wurde. Mehrmals wurde die Außenbelegung ganz fortgelassen und der Heizdraht hierfür verwendet. Zu bemerken ist noch, daß die Länge der Belegungen beiderseits um mehrere Zentimeter kürzer gewählt wurde als jene des Glimmers betrug, um ein Überspringen des Funkens außerhalb des Glimmerbelages zu vermeiden. Die ganze Anordnung ist in der Fig. 6 schematisch wiedergegeben und mit diesem Ofen wurden nun alle Versuche bei höherer Temperatur ausgeführt.

Um Wiederholungen zu vermeiden, sei bemerkt, daß bei allen folgenden Versuchen das Gemisch von Titantrichlorid-dampf und reinstem trockenem Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen dem Einflusse der stillen Entladungen mehrere Stunden hindurch ausgesetzt und das entstehende Produkt der Analyse unterworfen wurde, wobei für Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit Sorge getragen wurde.

Versuch 8.

Temperatur 200° .

Es resultierte ein krystallinisches, violett gefärbtes Pulver anscheinend Titantrichlorid; an trockener Luft war es ziemlich haltbar, an feuchter Luft hingegen trat rasche Oxydation unter

Bildung von Titansäure ein. In Wasser löste es sich mit violetter Farbe auf, die Lösung oxydierte sich nach einiger Zeit, wobei die Abscheidung von kolloidaler Titansäure erfolgte.

Einwage	Gefunden		Berechnet
0·2202 g	0·1133 g TiO ₂	30·90% Ti	31·14% Ti 68·86% Cl
	0·6090 g AgCl	68·42% Cl	

Damit war ein relativ einfacher Weg gefunden, auf dem man die Darstellung von wasserfreiem Titantrichlorid erreichen kann. Während nach dem von Stähler und Bachran¹ angegebenen Verfahren bei heller Rotglut nach dem Prinzip des heiß-kalten Raumes gearbeitet werden muß, wobei sich eine komplizierte Ofenkonstruktion als notwendig erweist, gelingt es nach unserer Arbeitsweise schon bei 180 bis 200°, dasselbe Produkt in einfacherer Weise zu erhalten. Übrigens hat auch schon F. Emich² seinerzeit eine kurze Angabe gemacht, wonach man beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch ein Gemisch von Wasserstoff und Titan-tetrachloriddampf eine reichliche Abscheidung von Titantrichlorid erhält.

Versuch 9.

Temperatur zirka 400°.

Bei dieser Temperatur beobachteten wir, daß das Glimmlicht trotz genauer Zentrierung der Belegung nicht mehr so homogen auftrat, sondern es zeigten manche Stellen im Innern des Rohres stärkere Strahlung, andere wieder nur ein ganz schwaches Leuchten. Am äußeren Rohre bildete sich wieder der violette Beschlag wie früher, der durch Klopfen abgeschlagen werden konnte. Die Dauer der Operation betrug in diesem Falle nahezu 3 Stunden, dann wurde das Rohr am Glimmrand durchschlagen.

Einwage	Gefunden		Berechnet
0·6287 g	0·3257 g TiO ₂	31·10% Ti	31·14% Ti 68·86% Cl
	1·7334 g AgCl	68·21% Cl	

¹ Stähler und Bachran, Ber., 44 (1911), 2906.

² F. Emich, Monatshefte für Chemie, 25 (1904), 907.

Versuch 10.

Temperatur 550 bis 600°.

Bei dieser Temperatur gelang es uns nicht mehr, Glimmlightentladungen hervorzurufen. Es zeigte sich zuerst im Innern des Rohres eine größere Anzahl von rasch hin- und herwandernden dunkelblauen Funken, die sich nach und nach an bestimmten Punkten konzentrierten und schließlich das Dielektrikum durchschlugen. Somit scheint es, daß unter den Versuchsbedingungen dunkle Entladungen, wahrscheinlich wegen der Ionisation des Gases und Dampfes, nicht mehr existieren können und dadurch war unseren Bestrebungen, auf diesem Wege bis zum metallischen Titan zu gelangen, ein Ziel gesetzt.

Wir haben die Absicht, diese Versuche sowohl unter Anwendung der magnetoelektrischen Hochspannungsflamme als auch mit Teslaströmen gelegentlich fortzusetzen, außerdem soll auch der Glimmerofen zur Darstellung analoger Metallchloride Verwendung finden.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Laboratorium für allgemeine Experimentalchemie und in jenem für analytische Chemie an der technischen Hochschule in Wien durchgeführt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, den Vorständen dieser Institute, den Herren Professoren Dr. M. Bamberger und Dr. G. Vortmann für ihr stetes Entgegenkommen unseren wärmsten Dank zu sagen.
