

Über die Reduktion der Titanchloride

Von

V. Gutmann und H. Nowotny

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie und dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 8. März 1958)

Es wird über den Verlauf der Reduktion eines Ti(IV)-chlorid-Wasserstoff-Gemisches in der elektrischen Entladung in Gegenwart einer Na-Elektrode berichtet. Titanmetall entsteht in feinverteilter Form. An der Reduktion ist im verwendeten Entladefäß Natrium wegen der Rückreaktion von HCl stärker beteiligt als der Wasserstoff.

Die Teilung des Vorganges in zwei Stufen durch Herstellung von Ti(II)-chlorid mit Wasserstoff in der elektrischen Entladung und nachträgliche Umsetzung mit Natrium bei 300° C führt zu feinem, aber gut kristallisiertem Titanmetall.

Aus Ti(II)-chlorid-haltigen NaCl-KCl-Schmelzen läßt sich bei rd. 800° C Titan kompakt abscheiden.

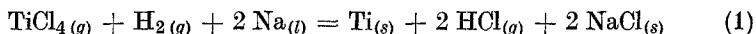
Die Löslichkeit von Ti(II)-chlorid in verschiedenen nichtwäßrigen Lösungsmitteln wird geprüft und die Leitfähigkeit gemessen. In gleicher Weise werden auch Ti(IV)-chlorid und Dicyclopentadienyltitanchlorid untersucht.

1. Reduktion eines Titan(IV)-chlorid-Wasserstoff-Gemisches in der elektrischen Entladung über einer Natriumkathode

Wasserstoff reduziert Titan(IV)-chlorid in der elektrischen Entladung zu Titan(II)-chlorid¹. Unter geänderten Bedingungen entsteht haupt-

¹ V. Gutmann, H. Nowotny und G. Ofner, Z. anorg. allg. Chem. **278**, 79 (1955).

sächlich Titan(III)-chlorid². Eine Reduktion des Titan(IV)-chlorid-Wasserstoff-Gemisches in der elektrischen Entladung über einer aus flüssigem Natrium bestehenden Elektrode sollte gemäß



zu metallischem Titan führen. Auf Grund einer thermodynamischen Näherungsrechnung ist diese Reaktion von der Temperatur weitgehend unabhängig; unter Verwendung der Daten von Münster und Ruppert³ ergibt sich für: $\Delta G_T = -69250 + 14,7 T$ (cal).

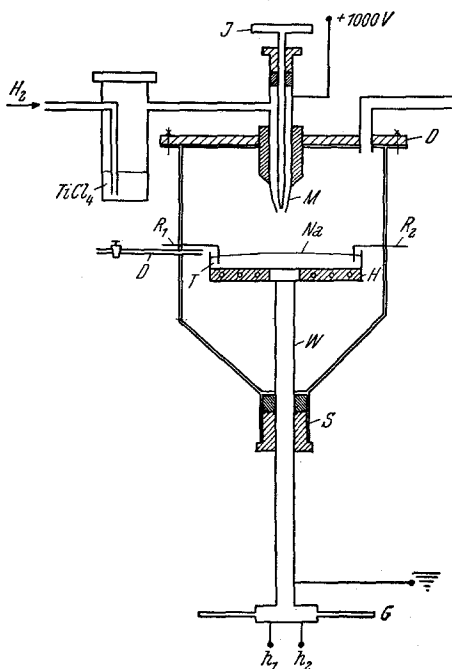


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Reduktion des $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$ -Gemisches mit flüssigem Natrium in der elektrischen Entladung. Messingteller (T) zur Aufnahme des Na, Düse (M), Heizplatte (H), Grundplatte (P), Rührarme (R_1, R_2), Hohlwelle (W), Stopfbüchse (S), Griff zum Drehen des Tellers (G), Düse (D), Heizdraht (h_1, h_2), Isolierrad (I)

Das zweiteilige Reaktionsgefäß, das ursprünglich aus Glas war, besteht jetzt aus Eisen (Abb. 1). In der Deckelmitte ist ein Reduzierventil (Messing) isoliert durchgeführt. Im unteren Teil des Gefäßes befindet sich eine Stopfbüchse (S), durch welche eine Hohlwelle (W) führt. Diese trägt eine Heizplatte (H) und einen Messingteller (T) zur Aufnahme des metallischen Natriums. Mit Hilfe von zwei aus der Wand des Gefäßes nach innen führenden Armen (R_1 und R_2) läßt sich durch Drehen des Tellers die Na-Schmelze rühren. Zur Beobachtung sind in Höhe des Tellers zwei Fenster angebracht.

Nach Einbringen einiger Stücke von blankem Natrium wird evakuiert, sodann das Natrium aufgeschmolzen und gezündet. Es wird mit gleichgerichteter Hochspannung (1000V) gearbeitet. Die Polarität ändert den grundsätzlichen Charakter der Reaktion zwar nicht, wohl aber die Ausbeute an Reduktionsprodukten. Sodann wird das Gemisch aus Titan (IV)-chlorid und Wasserstoff eingeleitet. Die Natriumoberfläche überzieht sich rasch mit einem Belag aus feinem, schwarzem Pulver, während an den Wänden des Reaktionsgefäßes ein Belag von Natriumchlorid entsteht. Die Bildung von

² F. Böck und L. Moser, Mh. Chem. 33, 1407 (1912). — R. B. Head, Austral. Inst. Mining Metal. Proc. (1956), 21, Nr. 178. — T. R. Ingraham, K. W. Downes und P. Marier, vgl. Chem. Engng. News Nr. 40/S. 61 (1957). W. Kwasnik (D. A. S. 1 008 266 Kl. 12i, 20. 7. 1955, veröff. 16. 5. 1957; Chem. Zbl. 1957, 10587, Farbenfabriken Bayer A. G.). — Siehe auch Abschnitt 3.

³ A. Münster und W. Ruppert, Z. Elektrochem. 57, 558 (1953).

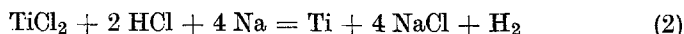
NaCl läßt sich leicht (z. B. röntgenographisch) nachweisen. Um die Oberfläche des Natriums blank zu erhalten, wird gerührt, wodurch allerdings die Schmelze infolge der Aufnahme des Reaktionsproduktes sehr viskos wird.

Bemerkenswert ist, daß nach völliger Bedeckung des Natriums Titan(II)-chlorid entsteht. Es wurde auch versucht, das feinteilige Reaktionsprodukt von Zeit zu Zeit mit einem trockenen Argonstrom von der Oberfläche zu blasen, wozu die schlitzförmige Düse (*D*) diente.

Die nach Abbruch des Versuches erkaltete Reaktionsmasse befindet sich größtenteils im Teller, zufolge Abstreifens aber auch teils am Boden des Reaktionsgefäßes und besteht aus Natrium, Titanmetall und Natriumchlorid. Bei ungünstiger Führung der Reduktion ist außerdem pyrophores Titan(II)-chlorid vorhanden; in diesem Falle wurde das Produkt verworfen. Durch Destillation der Reaktionsmasse im Vak. läßt sich das meiste Natrium entfernen, doch ist es teilweise von einer Salzhaut eingeschlossen. Sodann wurde entweder mit Alkohol oder flüssigem Ammoniak extrahiert, schließlich mit kaltem Wasser sowie Alkohol gewaschen und getrocknet.

In dem so gewonnenen Produkt konnte röntgenographisch metallisches Titan nachgewiesen werden. Vielfach lagen aber die so anfallenden Produkte in schlecht kristallisiertem Zustand vor.

Bei der bisher gewählten Versuchsdurchführung zeigt sich überdies, daß die optimale Reduktion nach (1) nicht erreicht wird, weil der gebildete Chlorwasserstoff nicht genügend rasch entfernt werden kann. Tatsächlich wurden nur 3—5% der nach Gleichung (1) zu erwartenden Chlorwasserstoffmenge in der Ausfrieretasche (flüssige Luft) vorgefunden. Der überwiegende Teil des Chlorwasserstoffes reagiert seinerseits mit Natrium zu Natriumchlorid und Wasserstoff, was in der Gesamtbilanz nach:



auf eine Reduktion fast durch Natrium allein — allerdings unter anderen Bedingungen wie beim *Hunter*-Prozeß — hinausläuft.

2. Reduktion von Titan(II)-chlorid mit Natrium

Eine naheliegende Möglichkeit, die Rückreaktion auszuschalten, besteht in einer zeitlichen und räumlichen Trennung der beiden Reaktionsschritte, da sich beim Erhitzen eines Gemisches von metallischem Natrium und Titan(II)-chlorid im Vak. leicht Titanmetall bildet. Die Reduktion ist vom thermochemischen Standpunkt unterhalb 800° begünstigt⁴ und erfolgt sehr energisch schon bei Temperaturen zwischen 300° und 400°.

⁴ O. Kubaschewski, H. Villa und W. A. Denk, Trans. Farad. Soc. **52**, 214 (1956).

Die Reaktion tritt gewöhnlich aber erst nach dem Schütteln des Reduktionsgefäßes ein. Sie kann auch durch Zündung mittels elektrischen Funkens ausgelöst werden.

Das Titanmetall hat die Form eines stark gesinterten Kuchens, nachdem das Reaktionsprodukt von Natrium und Natriumchlorid mit Alkohol und Wasser befreit worden ist. Das röntgenographisch identifizierte metallische Titan ist feinkristallin, aber gut streuend.

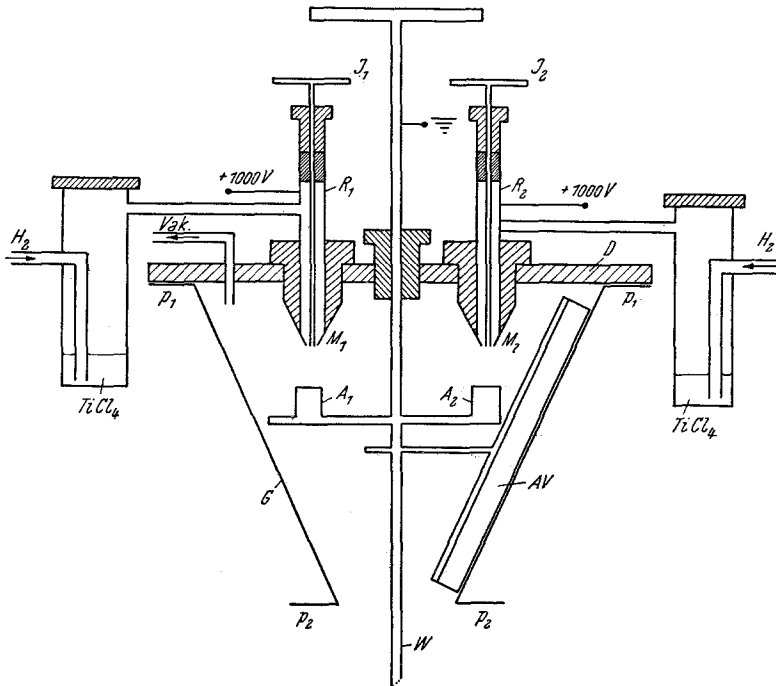


Abb. 2. Entladungsgefäß zur Herstellung von TiCl_2 . Glaskörper (G), Planschiffe (p_1) und (p_2), Deckplatte (D), Düsen (M_1) und (M_2), Reduzierventile (R_1) und (R_2), Isolierräder (I_1) und (I_2), Welle (W), mit Armen (A_1) und (A_2), Abstreifvorrichtung (AV)

Zur Darstellung größerer Mengen Titan(II)-chlorid wurde von der elektrodenlosen Entladung abgegangen und ein Entladungsgefäß nach Abb. 2 und Abb. 3 verwendet. Es besteht aus einem konischen Glaskörper (G), auf dessen Planschiff (p_1) ein Eisendeckel (D) sitzt. Durch diesen sind zwei Düsen (M_1 und M_2) mit Reduzierventil (R_1 und R_2) eingeführt, die als Kathoden dienen und gleichzeitig gestatten, das Reaktionsgemisch *unmittelbar* in die Entladungszone zu bringen. Dies ist notwendig, um die Bildung von Titan(III)-chlorid zu verhindern. Axial angeordnet ist eine geerdete Welle (W) mit den Armen (A_1 und A_2), zu welchen die Entladungsbögen brennen. Bei 10 bis 20 Torr können in dieser Anordnung je Stunde etwa 10 g TiCl_4 reduziert werden. Bei größeren Durchsätzen ist die Bildung von TiCl_3 nicht ganz zu vermeiden. Mit Hilfe einer Abstreifvorrichtung (AV) wird das an den Wänden

des Glaskörpers sich befindende Titan(II)-chlorid abgekehrt. Der untere Teil des Glaskörpers war durch den Schliff (p_2) mit dem Auffanggefäß verbunden. Damit wurde z. B. die Reduktion mit Natrium ausgeführt. Diese erfolgte in einem Eisenbehälter mit flachem Boden. In dem Behälter ist als Anode isoliert ein Kupferdraht eingeführt (Eisengefäß als Kathode). Eine gewogene Menge Natrium wurde durch Schütteln unter trockenem Xylol zerkleinert, das Solvens im Vak. abdestilliert und der Behälter an das Entladungsgefäß angeschlossen.

Nach Herstellung des Titan(II)-chlorids wurde dieses in den Reduktionsraum abgestreift und die Reaktion elektrisch gezündet (3000 V). Wieweit die Sicherheit der Zündung von der Gegenwart geringer Mengen an Sauerstoff abhängt, ist noch unbekannt. Nach Erkalten wurde Stickstoff eingelassen und das überschüssige Natrium durch Methanol zerstört. Das der Reduktion entzogene Titan(II)-chlorid bildet dabei ein dunkel gefärbtes Produkt.

Sodann wurde mit Wasser bis zum Verschwinden der Chloridreaktion gewaschen, filtriert und im Vak. getrocknet. Gelegentlich fiel das so dargestellte Titanmetall pyrophor, meist aber in gut kristallisierter Form an.

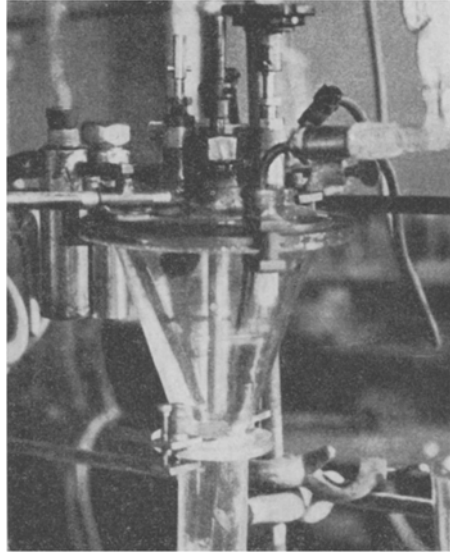


Abb. 3. Entladungsgefäß

3. Elektrolyse des Titan(II)-chlorids in Alkalichloridschmelzen

Das in der elektrischen Entladung gewonnene Titan(II)-chlorid löst sich in Natriumchlorid-Kaliumchlorid-Schmelzen mit blaugrüner Farbe. Brenner⁵ gibt an, daß Titan(III)-chlorid in Alkalihalogenidschmelzen zwei Schichten bildet, wovon die obere eine grüne, die untere eine dunkelrote Farbe besitzt. Dagegen ist nach dessen Angaben die Lösung von Titan(II)-chlorid in solchen Schmelzen blau. Komarek und Herasymenko⁶

⁵ A. Brenner, Record Chem. Progr. **16**, 241 (1955).

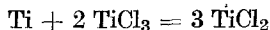
⁶ Für die Einsichtnahme einer noch unveröffentlichten Arbeit über die Gleichgewichte von Titanmetall und Lösungen von Titan(II)-chlorid in geschmolzenem Natriumchlorid sind wir Herrn Dr. Komarek (New York University) zu bestem Dank verpflichtet.

beschreiben die Farbe des Titan(II)-chlorids in Natriumchloridschmelzen bei niedrigen Konzentrationen ebenfalls als blaugrün, bei höheren Gehalten von etwa 50% als grau-

grün. Schließlich wechselt der Ton ins Dunkelviolette⁷.

Bei Elektrolyse unter Verwendung einer unlöslichen Graphitanode in einer Calciumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze bei 650° traten infolge des Anodeneffektes Stromunterbrechungen auf, was ein kontinuierliches Arbeiten verhinderte. An der Kathode (Wolfram) entsteht feinkristallines Titanmetall, das allerdings als Suspension in die Schmelze geht. Das Metall kann aus der erstarrten Schmelze durch Behandeln mit verdünnter Essigsäure isoliert werden.

Dagegen gelingt es bei 800° in Natriumchlorid-Kaliumchloridschmelzen an der Kathode haftendes Titanmetall abzuschneiden. Bei den Versuchen wurde, ähnlich wie von *Brenner*⁵ mitgeteilt, auch eine lösliche Titananode im Hinblick auf die Frage der Regenerierung von Abfalltitan verwendet⁸. Während bei der analogen Elektrolyse von Titan(III)-chlorid in Alkalihalogenidschmelzen nach



bzw. der entsprechenden Komplexe mit den Alkalihalogeniden Titan(II)-chlorid gebildet wird, das dann langsam wieder zu

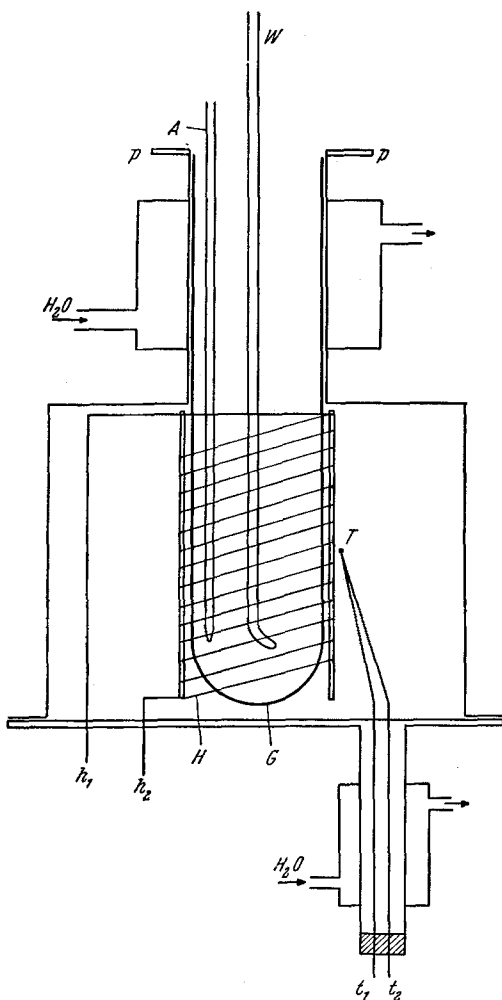


Abb. 4. Zelle zur Elektrolyse von NaCl-KCl-TiCl₂-Schmelzen. Graphittiegel (G), Planschliff (p), Heizwicklung (H), Heizdrähte (h₁, h₂), Thermoelement (T), Anode (A), Welle mit Wolframkathode (W)

⁷ Über die in den Schmelzen vorliegenden Gleichgewichte siehe *W. C. Kreye* und *H. Kellogg*, *J. Electrochem. Soc.* **104**, 504 (1957).

⁸ Vgl. auch (die kürzlich erschienene Arbeit von) *J. R. Nettle*, *D. H. Baker jr.* und *F. S. Wartmann*, *Bureau Mines, Rep. Investig.* 5351, Febr. 1957.

Titanmetall (Dispersion) und höheren Titanchloriden zerfällt, scheint bei Titan(II)-chlorid ein analoger Einfluß⁶ durch Bildung von Titan(I)-chlorid nicht zu bestehen. Die Existenz eines Titan(I)-chlorids wurde bisher nur spektroskopisch⁹ beobachtet und in derartigen Umsetzungen nicht bewiesen.

Zur Durchführung der Schmelzflußelektrolyse diente das in Abb. 4 dargestellte Reaktionsgefäß. Der Elektrolyt befindet sich in einem Graphitiegel (*G*), der elektrisch beheizt werden kann (*H*). Der Tiegel ist von einem Eisenmantel umgeben, dessen Oberteil wassergekühlt und mit Planschliff (*p*) an den Unterteil des Entladungsgefäßes (Abb. 2) angesetzt wird. Die Zuleitungsdrähte für Heizung (*h*₁, *h*₂) und Thermoelement (*t*₁, *t*₂) sowie Anode (*A*) sind isoliert und vakuumdicht eingeführt. Die Kathode ist an der Rührwelle (*W*) des Entladungsgefäßes (Abb. 2) angebracht.

Nach Aufschmelzen des Kaliumchlorid-Natriumchlorid-Gemisches läßt man dieses wieder erkalten. Sodann werden Entladungsgefäß und Elektrolysenzelle so verbunden, daß sich die Kathode unmittelbar oberhalb der Schmelze befindet. Ist eine genügende Menge Titan(II)-chlorid hergestellt, so schmilzt man neuerdings auf und bringt Titan(II)-chlorid unter sauerstofffreiem Argon mit Hilfe der Abstreifvorrichtung in die Schmelze ein, so daß diese etwa 6 bis 10% Titan(II)-chlorid enthält. Elektrolysiert wird im Vak. bei 800° und bei Stromdichten von etwa 5—8 A/cm². Nach beendeter Elektrolyse wird die Kathode unter Argon aus der Schmelze gezogen und nach Erkalten mit verdünnter Essigsäure vom Salz befreit. Das abgeschiedene Metall wurde röntgenographisch als Titan identifiziert.

4. Verhalten von Titan(II)-chlorid in nichtwäßrigen Lösungsmitteln

Da Lösungsmittel für Titan(II)-chlorid nicht bekannt sind, wurde sein Verhalten gegenüber einigen nichtwäßrigen Lösungsmitteln bestimmt und die spezifischen Leitfähigkeiten der gesättigten Lösungen gemessen (Tab. 1). Elektrolyse der Lösungen von Titan(II)-chlorid in Benzoylchlorid, Acetonitril, Tetrahydrofuran und Essigsäureanhydrid mit und ohne Zusatz von Tetraäthylammoniumsalzen führte zu keiner Abscheidung von Titanmetall.

5. Verhalten von Titan(IV)-chlorid- und Dicyclopentadienyltitanchlorid in nichtwäßrigen Lösungsmitteln

Auf der Suche nach weiteren Titan enthaltenden Elektrolytlösungen wurde auch das Verhalten von Titan(IV)-chlorid und Dicyclopentadienyltitanchlorid in nichtwäßrigen Lösungsmitteln untersucht. Dicyclo-

⁹ V. Ramakrishna Rao, Indian J. Phys. **23**, 535 (1949); erwähnt wird außerdem TiCl bei Ph. Groß, U. S. Patent 2 470 306 (1949).

pentadienyltitanchlorid erwies sich als schwer löslich in Trichloräthylen, Chlorbenzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Tetrahydrofuran, Äthanol, Aceton, Benzol, Toluol und Petroläther und als mäßig löslich in Monoäthanolamin, Triäthanolamin, Äthylendiamin, o-Dichlorbenzol, n-Butanol, Methyläthylketon, Benzylalkohol, Amylacetat, Essigsäureanhydrid, Acetonitril, Nitromethan und Tetralin. Löslichkeit wurde festgestellt in

Tabelle 1. Löslichkeit des Titan(II)-chlorids in einigen nicht-wäßrigen Lösungsmitteln

Solvens	κ (Solvens)	κ (ges. Lsg.)	Lösl. g/l	Farbe der Lösung
Formamid	$7,62 \cdot 10^{-4}$	$6,88 \cdot 10^{-3}$	22,5	grünbraun
Dimethylformamid .	$2,96 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	13,4	braun
Pyridin	$2,76 \cdot 10^{-7}$	$5,94 \cdot 10^{-5}$	2,1	braun
Äthylendiamin	$7,57 \cdot 10^{-6}$	$1,48 \cdot 10^{-3}$	gering	zunächst braun*
Nitrobenzol	$< 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	gering	dunkelbraun
Acetonitril	$7,54 \cdot 10^{-8}$	$7,45 \cdot 10^{-4}$	gering	dunkelgrün
Tetrahydrofuran . .	$< 10^{-8}$	$2,19 \cdot 10^{-6}$	gering	schokoladebraun
Essigsäureanhydrid .	$1,38 \cdot 10^{-6}$	$4,57 \cdot 10^{-5}$	4,5	grünbraun
Benzoylchlorid	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$1,71 \cdot 10^{-5}$	gering	braun
Phosphoroxychlorid.	$3,80 \cdot 10^{-7}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	16,0	dunkelgrün

* Zunächst entsteht unter Bildung weißer Nebel eine braune Lösung. Aus dieser scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, wonach die Lösung titanfrei wird.

Die Leitfähigkeitszelle (Pt-Elektroden) wurde mit Planschliff an das Entladungsgefäß angesetzt und durch einen seitlich angebrachten Stutzen mit einer bekannten Menge des Lösungsmittels gefüllt. Sodann wurde unter Argon eine geringe Menge $TiCl_2$ eingebracht (s. oben), durch Rühren gelöst, die Leitfähigkeit bestimmt und abermals etwas $TiCl_2$ hinzugefügt. Nach Bildung eines Bodenkörpers wurde einige Stunden bis zum Konstantwerden der Leitfähigkeit bei 20° gerührt, filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand zu TiO_2 -verglüht und gewogen.

Nitrobenzol, Benzonitril, Benzoylchlorid, Pyridin, Formamid und Dimethylformamid. Die Lösungen sind rot gefärbt und mit Ausnahme jener, in welchen (z. T. erst beim Erwärmen) Zersetzung erfolgt (Monoäthanolamin, Triäthanolamin, Äthylendiamin, Pyridin, Formamid und Dimethylformamid).

Ähnlich, wie schon von *Brenner* und Mitarbeitern¹⁰ versucht, wurden derartige Lösungen von Titan(IV)-chlorid oder Dicyclopentadienyltitanchlorid elektrolysiert. In keinem Falle konnte Titanmetall erhalten werden (Tab. 3). In diese Tabelle sind auch einige Versuche mit einem Ti(II)-chlorid-haltigen Elektrolyt mit aufgenommen.

¹⁰ *E. E. Reid, J. M. Bish* und *A. Brenner*, *J. Electrochem. Soc.* **104**, 21 (1957).

Tabelle 2. Spezifische Leitfähigkeiten der Lösungen des Dicyclopentadienyltitan(IV)-chlorids in einigen nichtwässrigen Lösungsmitteln (g/l)

Lösungsmittel	°C	Spezifische Leitfähigkeit in $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$			
		reines Lösungsmittel	$c = 1 \cdot 10^{-2}$	$c = 5 \cdot 10^{-2}$	$c = 1 \cdot 10^{-1}$
Monoäthanolamin	20	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$
	85		$6,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Dimethylformamid	20	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
	20	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Nitromethan	60		$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
	20	$< 10^{-8}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$
Nitrobenzol	85		$6,6 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
	20	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	—
Acetonitril	60		$3,5 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	—
	20	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Benzonitril	85		$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
	20	$7,2 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$
Benzoylchlorid	85		$2,5 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$
	20	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Benzylalkohol	20	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	—	—
	85		$1,6 \cdot 10^{-4}$	—	—
Äthylalkohol	20	$< 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	—	—
	85		$1,5 \cdot 10^{-6}$	—	—

Dicyclopentadienyltitanchlorid wurde nach *Wilkinson* und *Birmingham*¹¹ hergestellt und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Das rote Produkt begann bei 280° zu schmelzen, war aber auch bei 310° unter Anzeichen von Zersetzung noch nicht geschmolzen. Dies steht in Einklang mit Angaben von *Summers* und *Uloth*¹², während *Wilkinson* und *Birmingham*¹¹ einen Schmelzpunkt von 289° angeben. Bei allen Untersuchungen wurde größtes Augenmerk auf Abwesenheit von Wasser gelegt. Bestimmungen des Wassergehaltes erfolgten mit *Karl-Fischer-Lösung*¹³.

Tetrahydrofuran wurde zunächst über KOH und CaSO₄ getrocknet und sodann über Natrium destilliert. Das Destillat war frei von Peroxyden und enthielt 0,008% Wasser. Über CaO destilliertes Äthanol (Wassergehalt 0,4%) wurde mit Mg und J₂ erhitzt und neuerlich destilliert. Nach Wiederholung enthielt es 0,007% H₂O. Acetonitril wurde nach fünfmaliger Destillation über P₂O₅¹⁴ mit einer 30 cm langen Vigreux-Kolonnen von 10 mm Durchmesser mit elektrischer Mantelheizung unter Zusatz von entwässertem K₂CO₃ fraktioniert (Kp. 81,5 bis 82° bei 748 Torr, Wassergehalt 0,11%). Benzylalkohol hatte nach der Vakuumdestillation 0,017% Wasser. Zweimal destilliertes Monochlorbenzol wies einen Gehalt von 0,0007% Wasser auf.

¹¹ *G. Wilkinson* und *J. M. Birmingham*, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 4281 (1954).

¹² *L. Summers* und *R. H. Uloth*, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 2278 (1954).

¹³ *E. Eberius*, „Wasserbestimmung mit *Karl-Fischer-Lösung*“, Verlag Chemie, 1954.

¹⁴ *H. Schmidt*, *Z. anorg. allg. Chem.* **271**, 318 (1953).

Das bei Vakuumdestillation über einer mit Raschig-Ringen aus Glas gefüllten Kolonne unter N_2 übergehende Monoäthanolamin wurde zweimal mit Äther gewaschen und abermals fraktioniert¹⁵, Wassergehalt: 0,05%. Dreimalige Destillation des Formamids über CaO bei 1 Torr führte zu einem 0,018% H_2O

Tabelle 3. Übersicht über Elektrolyse-Versuche in nichtwäßrigen Lösungen

Lösungsmittel	Elektrolyt	Beobachtungen bei der Elektrolyse
Antimon(III)-chlorid.	$TiCl_4$, KCl	Bildung von $TiCl_3$
Antimon(III)-chlorid.	$TiCl_4$, $(CH_3)_4NCl$	Bildung von $TiCl_3$
Phosphoroxychlorid .	$TiCl_4$, $SbCl_5$	schwarzer kathodischer Belag, wird an der Luft braun
Formamid	$TiCl_4$	gelbe Lösung wird violett, brauner Niederschlag
Formamid	$TiCl_4$, $SbCl_5$	Abscheidung von Sb
Formamid	$TiCl_4$, KCl	Gasentwicklung, braune Suspension
Formamid	$(C_5H_5)_2TiCl_2$	brauner Niederschlag
Formamid	$(C_5H_5)_2TiCl_2$, KCl	brauner Niederschlag
Dimethylformamid ..	$(C_5H_5)_2TiCl_2$	schwarzer Niederschlag (21% Ti)
Dimethylformamid ..	$(C_5H_5)_2TiCl_2$, KCl	schwarzer Niederschlag (21% Ti)
Pyridin	$TiCl_4$	nichtmetallischer Belag an Kathode
Pyridin	$TiCl_4$, LiCl	nichtmetallischer Belag an Kathode
Pyridin	$TiCl_4$, KCl	nichtmetallischer Belag an Kathode
Pyridiniumacetat ...	$(C_5H_5)_2TiCl_2$, LiCl	Kathode bleibt blank
Monoäthanolamin ...	$(C_5H_5)_2TiCl_2$	Kathode bleibt blank
Nitrobenzol	$(C_5H_5)_2TiCl_2$	Kathode bleibt blank
Nitrobenzol	$(C_5H_5)_2TiCl_2$, KJ	Kathode bleibt blank
Acetonitril	$TiCl_2$	grauer kathodischer Belag, Gasentwicklung
Acetonitril	$TiCl_4$, KCl	weißer Belag an der Kathode
Acetonitril	$TiCl_4$, $SbCl_3$	Sb-Abscheidung
Aceton	$TiCl_4$, LiCl	Braunfärbung
Methanol	$(C_5H_5)_2TiCl_2$	Katholyt wird tiefblau
Essigsäureanhydrid ..	$TiCl_4$, LiCl, Methyleyclohexan	schwarzer Kathodenbelag ist nicht Titan
Essigsäureanhydrid ..	$TiCl_4$, KCl	Kaliumabscheidung(?)
Essigsäureanhydrid ..	$TiCl_4$, LiCl	Lithiumabscheidung(?)
Tetrahydrofuran	$TiCl_2$	Lösung wird hellgelb
Benzoylchlorid	$TiCl_2$, $(C_2H_5)_4NCl$	Pt-Kathode bleibt blank

enthaltenden Produkt. Dimethylformamid (Merck) mit nur 0,017% H_2O wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Durch mehrmalige Destillation bei 12 Torr konnte Nitrobenzol bis auf 0,0008% H_2O entwässert werden.

¹⁵ J. A. Riddick und E. E. Toops, „Organic Solvents“, Intersci. Publ., New York 1955.

Die Leitfähigkeit des Produktes lag unterhalb 10^{-8} Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ (Literaturwert: $9 \cdot 10^{-7}$)¹⁶. Essigsäure (2,05% H₂O) wurde mit Essigsäureanhydrid entwässert und destilliert. Wassergehalt: 0,025%. Essigsäureanhydrid-Reinigung erfolgte durch Destillation in einer Vakuummantelkolonne aus Glas mit Raschig-Ringen¹⁷. Eine zwischen 114° und 116° übergehende Fraktion von Pyridin (über KOH vorgetrocknet) wurde mit trockenem HCl in C₅H₅N · HCl übergeführt (Apparatur zur Fraktionierung mit versilberter Vakuummantelkolonne). Nach Trocknen über P₂O₅ wurde der Schmelzpunkt im geschlossenen Röhrchen zu 143° gefunden, während 82° in der Literatur angegeben wird¹⁸. Offenbar war diese Verbindung bisher nicht in reinem Zustand erhalten worden. Aus Monochloressigsäure und NaNO₂ hergestelltes Nitromethan wurde über CaSO₄ getrocknet und fraktioniert destilliert (Wassergehalt: 0,18%). Äthylendiamin wurde in polarographischer Reinheit verwendet¹⁹.

Für experimentelle Mithilfe sei den Herren Dipl.-Ing. *G. Nahringbauer*, *E. Nedbalek* und *F. Mairinger* gedankt.

¹⁶ *P. Walden*, Z. physik. Chem. **78**, 257 (1912).

¹⁷ *V. Gutmann* und *E. Nedbalek*, Mh. Chem. **89**, 130 (1958).

¹⁸ *E. Wahlin*, Radiometer Polarographics **1**, 76 (1951).

¹⁹ *V. Gutmann* und *G. Schöber*, Mh. Chem. **88**, 206 (1957).