

befinden sich in Übereinstimmung mit der Elektronegativitätsregel von M. Shikata und J. Tachi<sup>9)</sup>.

#### b) Amino-benzthiazol-Derivate

Es war zu entscheiden, ob die beiden Verbindungen 18 und 19 offene N-SCN-Gruppen enthalten oder ob sich diese Gruppen zu einem heterocyclischen Fünfring umgelagert haben. Die Entscheidung war allein auf Grund der

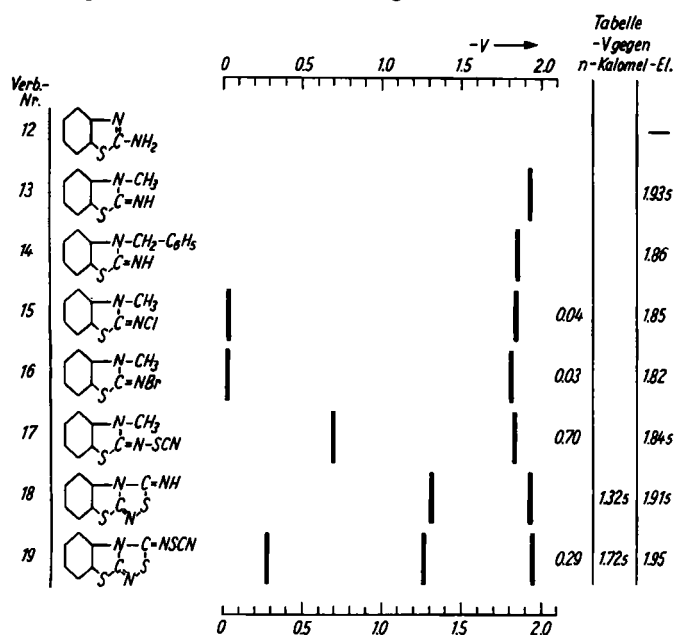


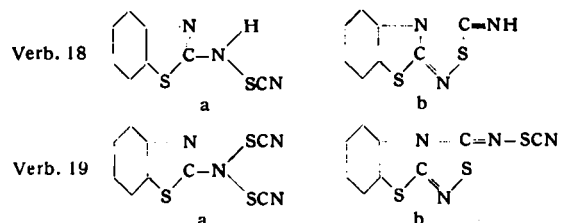
Bild 2  
 $E_{1/2}$ -Werte von Amino-benzthiazol-Derivaten. Nach den Werten von Tabelle 1

<sup>9)</sup> M. Shikata u. J. Tachi, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 10, 368 [1938]. Vgl. auch die Angaben von M. v. Stackelberg in: „Elektrochemische Potentiale organischer Stoffe“ in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Band III, Teil 2. Besonders sei auf die Zusammenfassung des gleichen Verfassers „Polarographie organischer Stoffe“, Abschnitt „Einfluß von Substituenten“ hingewiesen<sup>1)</sup>.

polarographischen Aufnahme der beiden Substanzen nicht möglich. Es mußten zunächst einfacher gebaute Vergleichssubstanzen polarographisch untersucht werden. Siehe Bild 2.

2-Amino-benzthiazol (Verb. 12) wird nicht reduziert. Wird jedoch durch einen Substituenten am 3-N-Atom die Imin-Form festgelegt, wie es bei den Verbindungen 13 bis 17 der Fall ist, so wird eine Stufe bei  $E_{1/2} = -1,88 \pm 0,06$  V beobachtet. Vor diesen Stufen liegen die Reduktionsstufen der N-Cl-, N-Br- und N-SCN-Bindungen. (Vgl. auch Bild 1.)

Betrachtet man nun die Reduktion von 18 und 19 unter Annahme folgender Strukturen:



so kann man die bei den Verbindungen zu erwartenden Halbstufenpotentiale voraussagen. 18a muß in einer Stufe und 19a in zwei Stufen zum Amino-benzthiazol reduziert werden. Bei den cyclischen Verbindungen werden nach der Reduktion von  $=N-SCN$  in Verb. 19b und des Thio-diazolin-Ringes in beiden Verbindungen 18b und 19b Derivate des Benzthiazolonimids entstehen, die in einer weiteren Stufe bei  $\sim -1,9$  V reduziert werden.

Tatsächlich werden die für die Verbindungen 18b und 19b zu erwartenden Halbstufenpotentiale gemessen. Damit ergibt sich auf Grund der polarographischen Messungen die cyclische Struktur.

Wir danken Dozent Dr. J. Goerdeler, Chemisches Institut der Universität Bonn, für die Überlassung der untersuchten Verbindungen und für seine wertvollen Diskussionsbeiträge zur vorliegenden Arbeit.

Eingeg. am 7. April 1955 [A 655]

## Zuschriften

### Reduktion des Titan-tetrachlorids zu Titan

Von SHIGETO YAMAGUCHI

Scientific Research Institute, Ltd., Hongo, Tokyo, Japan

Nach thermodynamischen Betrachtungen von Münster und Ruppert, findet die Reduktion des Titan-tetrachlorids zu Titan schon bei tieferen Temperaturen statt<sup>\*)</sup>. Wie wir fanden, läßt sich dies experimentell demonstrieren.

Etwa 10 g Natrium werden in ein etwa 105 °C warmes Bad aus gesättigten und bei der Temperatur beständigen Kohlenwasserstoffen eingetaucht. Injiziert man nun 3 cm<sup>3</sup> Titan-tetrachlorid aus einer Glasspritze in den geschmolzenen Natrium-Tropfen, so scheidet sich schwarzes Titan-Pulver sofort auf der Oberfläche des Natrium-Tropfens ab. Das schwarze Titan-Pulver ist an der Luft pyrophor, wie es für frisches Titanpulver charakteristisch ist. Im Wasser verwandelt es sich bei Zimmertemperatur langsam in ein weißes Pulver, das nach Elektronenbeugungsaufnahmen Anatas darstellt.

Eingegangen am 11. Oktober 1955 [Z 260]

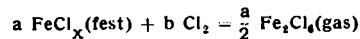
### Niobtrichlorid, eine Verbindung mit großer Phasenbreite<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. HARALD SCHÄFER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster

Kristallisierte Halogenide galten bis vor kurzem ohne Ausnahme als mit großer Genauigkeit nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt. Inzwischen konnte jedoch nachgewiesen werden, daß das Eisen(III)-chlorid bei 290 °C zwi-

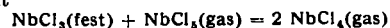
schen  $FeCl_{3,0000}$  und  $FeCl_{3,9975}$  homogen ist<sup>2)</sup> und daß das Verhältnis Cl/Fe in der festen Trichlorid-Phase in der erwarteten Weise von der Zusammensetzung der Gasphase abhängt. Die Trichloridphase  $FeCl_x$  wurde bei diesen Experimenten mit Hilfe einer chemischen Transportreaktion<sup>3)</sup>



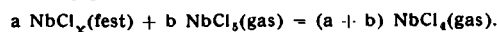
als Gleichgewichtsbodenkörper aus der Gasphase abgeschieden.

Die Anwendung des gleichen Prinzips bei der Untersuchung des Niobtrichlorids ergab, daß diese Verbindung eine auffallend große Phasenbreite besitzt.

Niobtrichlorid hat bei 300–400 °C keinen meßbaren Sättigungsdruck. Auch ist die Beweglichkeit der Gitterbausteine bei diesen Temperaturen so gering, daß durch einfache Temperung der Gleichgewichtsbodenkörper nicht erhalten werden kann. Der Bodenkörper kann jedoch über die Gasphase transportiert und so mit ihr ins Gleichgewicht gesetzt werden, wenn man das Reaktionsgleichgewicht



benutzt. Mit Berücksichtigung der Phasenbreite lautet die Reaktionsgleichung genauer



Auf diese Weise wurde  $NbCl_x$  bei 355 °C als Gleichgewichtsbodenkörper neben verschiedenen  $NbCl_5$ -Drucken gewonnen. Zur Kennzeichnung von  $NbCl_x$  wurde der Gehalt an Nb und Cl und ferner die Oxydationszahl bestimmt. Die analytische Zusammensetzung der  $NbCl_x$ -Phase mit ihrer Abhängigkeit vom  $NbCl_5$ -

<sup>2)</sup> H. Schäfer u. L. Bayer, Z. anorg. allg. Chem. 272, 265 [1953].

<sup>3)</sup> Über chemische Transportreaktionen vgl. H. Schäfer, diese Ztschr. 67, 525 [1955]; Vortragsreferat.