

Zur Polymorphie des Titandioxyds

Von Prof. Dr. O. GLEMSE
und Dipl.-Chem. E. SCHWARZMANN

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Von den drei in der Natur vorkommenden kristallisierten Modifikationen des Titandioxyds: Rutil (tetragonal), Anatas (tetragonal) und Brookit (rhombisch), konnten bis jetzt nur Rutil und Anatas synthetisch gewonnen werden. Man hält deshalb öfters Brookit für eine durch Verunreinigungen stabilisierte Modifikation, wie das kürzlich von Flörke¹⁾ für Tridymit bewiesen werden konnte.

In der Natur hat sich Brookit meist bei der Zersetzung Titanhaltiger Minerale gebildet, die unter hydrothermalen Bedingungen, pneumatolytisch oder bei der Verwitterung eintreten kann. Vereinzelt findet sich Brookit in Metamorphiten, entstanden durch Kontaktmetamorphose oder schwache Regionalmetamorphose. Als magmatisches Mineral kommt Brookit nur in Ijoliten von Magnet Cove, Arkansas, vor²⁾.

Wir gingen zunächst von röntgenamorphem Titandioxydaquat aus, das durch Hydrolyse von Titansäure-tetraäthylester bei Raumtemperatur entstanden war, sowie von Anatas, der aus einer Titanylsulfat-Lösung mit verd. Ammoniak in der Siedehitze gefällt wurde. Beide Präparate wurden 30 h in einem Platintiegel 200–540 °C sowie Wasserdampfdruck von 200–1000 atm ausgesetzt. Beim Erhitzen auf 100 °C wurden Drucke von 200 und 400 atm. durch Wasserstoff erzeugt. Wie bei hydrothermalen Synthesen üblich, wurden die Autoklaven abschließend in Wasser abgeschreckt. Bis 500 °C konnte stets nur Anatas, bei höheren Temperaturen Rutil beobachtet werden.

Zusammen mit Anatas bildet sich aber Brookit bei der Hydrolyse von Titansäure-tetraäthyl- bzw. -tetrabutylester bei 100 °C und Normaldruck. Die Präparate wurden anschließend noch einige Wochen auf 500 °C erhitzt, um eine bessere Kristallisation zu erzielen. Von den Präparaten erhielten wir Debye-Scherrerdiagramme³⁾, die nahezu denen gleich waren, die eine Mischung der reinen Minerale Anatas und Brookit im Verhältnis 3:1 gab. Tabelle 1 gibt die d-Werte von natürlichem Brookit⁴⁾ nebst Indizierung der von uns gefundenen d-Werte.

d/n Brookit-Mineral	2,896	2,474	2,241	2,130	1,965	1,609	1,538	1,492
d/n Synthet. Brookit	2,90	2,47	2,24	2,13	1,96	1,61	1,54	1,49
hkl	211	102 sehr schwach	202	221	302	113	213	331

Tabelle 1⁵⁾

Ab 600 °C wandelt sich das erhaltene Gemisch Anatas-Brookit merklich in Rutil um.

¹⁾ Naturwissenschaften 43, 419 [1956].

²⁾ K. Landes, Amer. Mineralogist 16, 322 [1931].

³⁾ Seemann-Kamera 57,3 mm Durchmesser; die Reflexe wurden mit Hilfe einer Straumanis-Aufnahme korrigiert. Verwendet wurde Kupfer-K α -Strahlung.

⁴⁾ Fundort: Maderanertal, Amsteg, Kanton Uri.

⁵⁾ Die übrigen, noch festgestellten Linien fallen mit den Anatas-Linien zusammen.

Die Synthese des Brookits aus den sehr reinen Ausgangsmaterialien läßt den Schluß zu, daß Verunreinigungen für die Stabilisierung des Brookit-Gitters keine Rolle spielen können.

Der Firma Knapsack-Griesheim AG, Knapsack bei Köln, insbes. Direktor Dr. Dr. Ritter, sind wir für apparative Hilfe wie finanzielle Unterstützung sehr zu Dank verbunden.

Eingegangen am 23. November 1956 [Z 408]

Mono- und Oligophenylphosphine

Von Dr. W. KUCHEN und Dipl.-Chem. H. BUCHWALD

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Rheinisch-Westfälischen T. H. Aachen

Bei der Reduktion von Phenylldichlorphosphin^{1,2)} und Diphenylchlorphosphin mit LiAlH₄ und anschließender Zersetzung intermediär entstandener AlCl₃(?)-Phosphinkomplexe durch Zugabe von Wasser, wurde C₆H₅PH₂ und (C₆H₅)₂PH in 50 % bzw. 65 % Ausbeute erhalten.

Bei Zugabe von 1 Mol Phenylldichlorphosphin zu einer ätherischen Lösung von 1 Mol Phenylphosphin entsteht in 87 % Ausbeute Tetraphenyl-cyclo-tetraphosphin. Dieser Verbindung^{2,3)} teilte man bisher eine dem Azobenzol analoge Struktur zu. Durch Molekulargewichtsbestimmungen bei Temperaturen bis zu 123 °C konnten wir jedoch zeigen, daß der Verbindung die Formel (C₆H₅)₄P₄ zukommt. Da es sich wohl kaum um eine Assoziationserscheinung handeln kann, C₆H₅P—PC₆H₅, um eine Assoziationserscheinung handeln kann, C₆H₅P—PC₆H₅, teilen wir ihr daher Ringstruktur zu.

Da das zartgelbe feinkristalline Produkt, bei 155 °C unter Zersetzung schmilzt, konnten Molekulargewichtsbestimmungen in Campher²⁾ zu keinen brauchbaren Resultaten führen. Die Substanz oxydiert sich, besonders in lösungsmittelfeuchtem Zustand, an der Luft unter lebhafter Wärmeentwicklung. Rauchende HNO₃ wirkt unter Feuererscheinung ein, verd. Salpetersäure überführt sie in Phenylphosphonsäure C₆H₅PO(OH)₂ vom Fp 160 °C. Bromierung ergibt quantitativ Phenyl-dibromphosphin. Wasser wirkt nur langsam auf diese Verbindung ein. An feuchter Luft entwickelt sie den typischen Phosphin-Geruch, vermutlich infolge von primärer Hydrolyse zu Phenylphosphin und phenyl-phosphoniger Säure. Analog entsteht Tetraphenyl-diphosphin durch Reaktion von Diphenylchlorphosphin mit Diphenylphosphin in Ligroin. Diese erstmals von C. Dörken⁴⁾ erwähnte Verbindung wird, wenn auch weniger glatt, durch Erhitzen von Diphenylchlorphosphin mit Natrium erhalten. Tetraphenyldiphosphin ist ebenfalls ein sehr luftempfindliches weißes, feinkristallines Pulver, welches bei 125 °C schmilzt und bei 258–60 °C (1 mm) unzersetzt destilliert werden kann. Rauchende HNO₃ oxydiert unter Feuererscheinung, verd. HNO₃ liefert quantitativ Diphenylphosphonsäure (C₆H₅)₂PO(OH), Bromierung Diphenyl-dibromphosphin.

Durch Einleiten von Luft in die (C₆H₅)₂P—P(C₆H₅)₂ benzolische Lösung der Substanz wird Tetraphenyl-diphosphindioxyd in Form farbloser Blättchen (Toluol) erhalten (Fp 167 °C). Mit Schwefel in CS₂ entsteht Tetraphenyl-diphosphin-disulfid, (C₆H₅)₂P—P(C₆H₅)₂ das aus Aceton-Wasser in Form feiner farb- loser Nadeln vom Fp 168,5 °C kristallisiert. Beide Substanzen sind an der Luft beständig. Letztere ändert sich auch nicht merklich beim Erhitzen in 10 % wäßriger NaOH.

Eingegangen am 27. November 1956 [Z 409]

¹⁾ R. J. Horvart u. A. Furst, J. Amer. chem. Soc. 74, 562 [1952].

²⁾ Th. Weil, B. Pries u. H. Erlenmeyer, Helv. chim. Acta 35, 616 [1952].

³⁾ C. Dörken, ebenda 21, 1508 [1888].

⁴⁾ A. Michaelis u. H. Köhler, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 812 [1877].

Literatur

Lehrbuch der Experimentalphysik von L. Bergmann und Cl. Schaefer, Bd. II: Elektrizitätslehre. Verlag Walter de Gruyter, Berlin. 1956. 2. Aufl., VIII, 507 S., 658 Abb., geb. DM 28.—; Bd. III, 1. Teil: Wellenoptik. Berlin, 1956. 1. Aufl., VIII, 421 S., 427 Abb., geb. DM 32.—.

Der zweite Band des Bergmann-Schaefer'schen Lehrbuchs war nach 6 Jahren vergriffen und mußte neu aufgelegt werden. Die Neuauflage ist weitgehend ein Abdruck der ersten Auflage. Die Verfasser sahen sich nicht veranlaßt, an der grundsätzlichen Einstellung etwas zu ändern — und das ist auch nicht nötig gewesen, da das Buch schon mit der ersten Auflage den Beweis seiner Brauchbarkeit erbracht hat. Das Wesentliche an dem Buche ist, daß sich die Autoren nicht mit der Beschreibung der Phänomene

begnügen, sondern größten Wert auf die quantitativen Zusammenhänge legen, welche einen breiten Raum einnehmen und dem Buch den Charakter einer Vorstufe zur theoretischen Physik verleihen. Die Darstellung ist meisterhaft, und trotzdem wird die Freude an der Lektüre durch manche konservativen Elemente etwas getrübt: Man hätte gewünscht, daß in der Neuauflage antiquierte Abbildungen und ältere Wortbildungen für physikalische Begriffe ersetzt worden wären durch neue Zeichnungen und den heutigen Sprachgebrauch. Auch hat die Arbeit an den weiteren Bänden den Autoren offenbar nicht genügend Zeit gelassen, die Druckfehler zu beseitigen.

Aber wenn man von solchen äußeren Mängeln absieht, findet man viel Erfreuliches: hübsche Versuche, ein umfangreiches Kapitel

über Wechselströme, eine gute Darstellung und klare Bearbeitung der elektrischen Schwingungen und Wellen, eine relativ umfangreiche Berücksichtigung von Anwendungen. Der Abschnitt über Halbleiter ist umgearbeitet und erweitert. Insgesamt: ein nützliches und empfehlenswertes Buch.

Inhalt: Elektrostatik, Magnetostatik, stationäre elektrische Ströme, das elektrische und magnetische Feld stationärer Ströme, Induktion, elektrische Schwingungen und Wellen, Elektrolyse, Gasentladungen, Stromleitung in festen Körpern.

Der erste Teil des dritten Bandes wird neu vorgelegt. Er enthält die klassische Optik, also die Erscheinungen, welche durch die Wellentheorie erklärbar sind.

Inhalt: Geometrische Optik, Photometrie, Dispersion und Absorption des Lichts, Interferenz und Beugung, Polarisation und Doppelbrechung des Lichts.

Auch dieser Band läßt die oben skizzierte grundsätzliche Einstellung erkennen. Gleich welches Kapitel man aufschlägt, man ist erfreut über das didaktische Geschick und die Kunst der Darstellung. Dieser Band reiht sich würdig an seine beiden Vorgänger, man kann ihn dem Studenten wie dem Lehrer bestens empfehlen.

W. Walcher [NB 209]

Lehrbuch der chemischen Technologie (Ost-Rassow), herausgegeben von B. Rassow und W. K. Schwarze. Johann Ambrosius Barth-Verlag, Leipzig, 1955, 26. Aufl. XVI, 1269 S., 541 Abb., 203 Tab., 13 Tafeln, geb. DM 32.80.

Nach dem Tode von Berthold Rassow, der das historische Standardwerk von 1932–1953 herausgegeben hat, hat nunmehr sein Schüler, Wilhelm Karl Schwarze, das Buch überarbeitet und als 26. Auflage neu herausgegeben. Während Rassow sich noch sehr bewußt bemüht hat, die Tradition des alten Werkes zu erhalten und man in der Einleitung zur 24. Auflage noch die überraschenden Sätze lesen konnte, daß selten eine neue Industrie durch die Wissenschaft geschaffen werde, betont nun Schwarze im Vorwort zur 26. Auflage, daß das Werk in allen Abschnitten entweder vollkommen neu geschrieben oder gründlich umgearbeitet und auf den neuesten Stand gebracht worden sei. Neben der Beschreibung der benutzten Herstellungsverfahren seien die chemischen und physikalisch-chemischen Grundlagen und Umsetzungen ausgiebig erläutert.

Man stellt fest, daß die Anzahl der Mitarbeiter von 35 bei der 24. Auflage auf 54 bei der 26. Auflage angestiegen ist, wobei leider bei der neuen Auflage nicht mehr mitgeteilt ist, welche Teile des Buches im einzelnen jeweils von den Mitarbeitern bearbeitet worden sind. Die Seitenzahl des Buches ist ziemlich genau erhalten geblieben, der Textumfang ist jedoch um 20 % gestiegen auf Grund einer stärkeren Ausnutzung der einzelnen Seiten.

Bei der Betrachtung im einzelnen ergibt sich, daß die an sich lobenswerten Bemühungen zur Modernisierung des Werkes als gescheitert anzusehen sind. Von geringfügigen Kürzungen und Änderungen abgesehen, ist der alte Text zum überwiegenden Teil im Wortlaut übernommen. An verschiedenen Stellen des Buches sind ferner Einfügungen vorgenommen worden, um wenigstens in etwa den Anschluß an modernere Entwicklungen zu bekommen, wobei aber insgesamt diese Einfügungen als unzureichend zu beurteilen sind. So ist beispielsweise das Kapitel über Kunststoffe von früher 8 Seiten nunmehr auf ganze 15 Seiten erweitert worden. Den vollsynthetischen Fasern, die in der vorigen Auflage nur gestreift waren, sind jetzt zwei Seiten gewidmet, die aber zusammenhanglos und ohne Überleitung in das Kapitel „Kunstseide und Zellwolle“ hineingesetzt sind. Auch Drehrohrofen und Wirbelschichtofen zur Schwefelkiesabrostung werden erstmals dargestellt. Neu ist auch das Kapitel über die Verwertung von niedrigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen von 4 Seiten, das der bedeutungsvollen Entwicklung der aliphatischen Chemie versucht, Rechnung zu tragen. Diese Zusätze bestehen im wesentlichen aus knappen referierenden Aufzählungen der verschiedenen Verfahren. Es werden jedoch nach wie vor in dem ganzen Buch keine modernen Fließschemata gebracht, noch wird die verfahrenstechnische Problematik besprochen.

Auch stofflich weist das Werk unverständliche Lücken auf. Will man sich über Pharmazeutika informieren, so findet man im Sachverzeichnis unter dem Stichwort „Pharmazeutika“ Seite 235 angegeben. Die gesamte Aufklärung der Seite 235 besteht in dem Satz: „Eine große Menge (der Schwefelsäure) wird in den Werken, in denen sie erzeugt wird, meist sofort auf Düngemittel, Mineralölprodukte, Farbstoffe, Pharmazeutika und dergleichen weiterverarbeitet“. Produkte, wie Sulfonamide, Veronal, Pyramidon, Salvarsan fehlen im Sachverzeichnis überhaupt. Aspirin ist im Anschluß an den Steinkohlenteer erwähnt und Antibiotika bei einer summarischen Aufzählung von „wertvollen Körpern“, bei deren Herstellung Aktivkohlen benutzt werden.

Zusammenfassend muß man daher sagen, daß die bei der Besprechung der 24. Auflage geäußerte Kritik¹⁾ trotz der nicht zu verkennenden Bemühungen seitens des Herausgebers auch für die 26. Auflage in allen wesentlichen Punkten weiter zutrifft. Die Anlage des Werkes und die Art der Auswahl und der Anordnung des Stoffes sind restlos veraltet. Auf Grund seines Umfanges bezeichnet der Herausgeber es nun selber in der Einleitung als ein Kurzhandbuch; aber es gibt bereits sehr gute Handbücher der Technologie mit einer straffen Gliederung. Das, was nach wie vor fehlt, ist ein richtiges Lehrbuch der Technologie in deutscher Sprache, das auf Grund der Berücksichtigung der heutigen Probleme in der chemischen Industrie dem Studierenden eine klare Grundorientierung zur Bewältigung der immer größeren Stofffülle dieses Wissenschaftszweiges gibt. H. Sachsse [NB 241]

Vorlesungen über Allgemeine und Anorganische Experimentalchemie, von E. Thilo. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1955, 1. Aufl. 359 S., 73 Abb., 5 Farbtafeln, geb. DM 22.30.

Das Buch stellt eine Niederschrift von Vorlesungen dar, die der Verf. durch 8 Jahre gehalten hat und soll, wie im Vorwort betont wird, unter Verzicht einer auch nur einigermaßen erschöpfenden Behandlung Weniges ausführlich bringen so, „daß der Anfänger dem Gebotenen in jedem Augenblick folgen kann“. Die Anordnung unterscheidet sich von der in den Lehrbüchern üblichen dadurch, daß nach einleitenden Kapiteln (Vorlesungen) abwechselnd die Elemente der Hauptgruppen vom Beginn und Ende des Periodensystems besprochen werden, also Halogene, Alkalimetalle, Chalkogene, Erdalkalien usw. Den Übergangselementen, und zwar nur Kupfer, Silber und Eisen, werden die letzten drei der 60 Vorlesungen gewidmet, hingegen sind viel früher bereits Radioaktivität, Isotopie und Elementumwandlung behandelt.

Das Buch macht ein wohl an vielen Universitäten auftretendes Problem deutlich, nämlich die Schwierigkeit in einer einsemestrigen Vorlesung die Grundlagen der Anorganischen Chemie gleichzeitig für Chemiker, Naturwissenschaftler und Mediziner zu bringen. Die Aufgabe ist aber kaum lösbar, denn man muß vom Hauptfach-Chemiker eine viel raschere Zunahme seiner Chemiekenntnisse verlangen als von dem Chemie als Nebenfach Betreibenden; es genügt nicht, ihm am Ende des ersten Semesters den Unterschied zwischen zwei- und dreiwertigem Eisen oder die Spannungsreihe zu erklären, wenn er im analytischen Praktikum dasselbe schon nach 6 Wochen wissen muß und dementsprechend die Vorlesung über Analyse viel rascher fortschreitet. Eine eigene fünfstündige Vorlesung durch zwei Semester ist notwendig, um die Grundtatsachen der Anorganischen Chemie soweit zu bringen, daß Spezialvorlesungen über Elektrochemie, Technologie, Komplexchemie usw. sinnvoll darauf aufgebaut werden können, denn ohne Quecksilber, Blei und Chrom, auch wenn die analytischen Daten bekannt sind – um nur einige Beispiele anzuführen – sind nicht einmal die Grundmauern dieses Gebäudes gelegt.

Wenn also dementsprechend das Buch starker Beschränkung unterworfen und nur als ein Vorlesungsskriptum zu beurteilen ist, so wird man auch nicht einen so strengen Maßstab wie an ein Lehrbuch anlegen dürfen. Aber es fällt doch unangenehm auf, wenn etwa die symmetrische mit der unsymmetrischen Formel (O-Brücke) N_2O_4 durch einen jetzt der Mesomerie vorbehaltenen Doppelpfeil verbunden und in der einen Formel, der Elektronenstruktur entsprechend, der Sauerstoff teils einfach, teils doppelt gebunden ist, in der anderen aber fünfbindiger Stickstoff erscheint. Ebenso, wenn der Einbau der f-Elektronen schon beim Actinium beginnt, statt erst beim Thorium (oder später), oder wenn festgestellt wird, daß im Gegensatz zu N_2O_5 P_2O_5 nur als hochmolekulare Verbindung existiert, obwohl einige Seiten vorher die richtige Formel P_4O_{10} gegeben wird.

Die jeder Vorlesung angeschlossenen Angaben über Vorlesungsexperimente und des nötigen Demonstrationsmaterials werden jüngeren Fachkollegen mancherlei Anregung bieten können.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 65, 198 [1953].

E. Hayek [NB 233]

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens mit „(W.Z.)“ gekennzeichnet sind.

Redaktion: (17a) Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 35; Ruf 24975
Fernschreiber 0461855 Foerst Heidelberg.

© Verlag Chemie, GmbH. 1956. Printed in Germany.

Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. – Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. – All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm or any other means, without written permission from the publishers.

Verantwortlich für den wissenschaftl. Inhalt: Dipl.-Chem. F. Boschke, (17a) Heidelberg; für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr.; Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.