

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.

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

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 Phenyldichlorphosphin^{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 Phenyldichlorphosphin 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 Diphenyl-chlorphosphin mit Diphenylphosphin in Ligroin. Diese erstmals von C. Dörken⁴⁾ erwähnte Verbindung wird, wenn auch weniger glatt, durch Erhitzen von Diphenyl-chlorphosphin 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 O O 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].

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