

Von Derivaten wurden dargestellt:

Das Monokaliumsalz der 3,5-Dinitro- $\beta$ -resorcylsäure durch fraktionierte Fällung der alkoholischen Lösung. Aus 20 Tln. kochenden Wassers hellgelbe, zu moosartigen Gebilden zusammengewachsene Nadeln; explosiv.

0.2015 g lufttrockne SbSt.: 0.0619 g  $K_2SO_4$ .

$C_7H_5N_2O_8K$ . Ber. K 13.8. Gef. K 13.8.

Das Dikaliumsalz der 3,5-Dinitro- $\beta$ -resorcylsäure durch Neutralisierung der wäßrigen Lösung mit der berechneten Menge  $n/2$ -Kalilauge. Aus 10 Tln. kochenden Wassers hellorangefarbene, zu Drusen vereinigte Nadelchen; explosiv.

0.1349 g lufttrockne SbSt.: 0.0725 g  $K_2SO_4$ .

$C_7H_5N_2O_8K_2$ . Ber. K 24.4. Gef. K 24.13.

Der Monomethyläther der 3,5-Dinitro- $\beta$ -resorcylsäure wurde erhalten durch inniges Verreiben äquimolekularer Mengen Monokaliumsalz und Dimethylsulfat und Erhitzen der so erhaltenen kittartigen Masse im Ölbad während 30 Min. auf 150–160°. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser verrieben und mehrfach ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen und gegen Bicarbonat-Lösung geschüttelt, die sich dabei intensiv gelb färbt. Man läßt die alkalische Lösung durch ein Filter in verd. Schwefelsäure eintropfen und krystallisiert aus Alkohol (1:100) um. Es werden so glänzende, zu Drusen vereinigte Stäbchen erhalten; Schmp. 196°.

0.1024 g SbSt. aus synthetischer Säure: 0.1374 g  $CO_2$ , 0.0243 g  $H_2O$ . — 0.1787 g SbSt. aus synthetischer Säure: 16.8 ccm N (19°, 757 mm). — 0.1270 g SbSt. aus Mimosarinden-Extrakt: 0.1742 g  $CO_2$ , 0.0302 g  $H_2O$ . — 0.1409 g SbSt. aus Mimosarinden-Extrakt: 13.35 ccm N (20°, 766 mm).

$C_8H_5N_2O_8$ . Ber. C 37.21, H 2.33, N 10.85. Gef. C 36.6, 37.4, H 2.6, 2.7, N 10.72, 10.9.

**315. Friedrich Meyer, Alfred Bauer und Richard Schmidt:**  
**Über die Darstellung von großkrystallisiertem wasserfreien Titan-**  
**trichlorid und den Reaktionsmechanismus bei der Reduktion des**  
**Titantetrachlorids mit Wasserstoff.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. Juli 1923.)

Eine kürzlich erschienene interessante Arbeit von Ruff und Neumann<sup>1)</sup> »Über die Reduktion des Titantetrachlorids« veranlaßt uns, Versuche zu veröffentlichen, die, teilweise schon mehrere Jahre zurückliegend und bisher nur als Dissertationen publiziert, mit der genannten Abhandlung in engem Zusammenhang stehen und sie in einzelnen Punkten ergänzen.

Bei unseren Versuchen handelt es sich um die Reduktion des Titantetrachlorids mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen. Bereits Ebelmen<sup>2)</sup> hat diesen Versuch ausgeführt, indem er die Ausgangsstoffe durch ein glühendes Rohr leitete; dabei setzten sich hinter der Austrittsstelle des Rohres aus dem Ofen violette Titantrichlorid-Krystalle ab. Die Reproduktion dieses Versuches hat bei sehr langer Versuchsdauer stets nur ganz geringe Ausbeuten geliefert. Spätere Autoren und auch der eine von uns<sup>3)</sup> haben sich bemüht, das Verfahren von

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 128, 81.      <sup>2)</sup> A. 64, 269.

<sup>3)</sup> F. Meyer, B. 45, 2548 [1912], 47, 1036 [1914].

Ebelmen zu verbessern durch Benutzung des sogenannten Devilleschen Prinzips. Da das bei der in Rede stehenden Reaktion gebildete Produkt ein fester Körper ist, scheidet es sich unter diesen Umständen in äußerst fein verteilter Form ab, die sich vor der großkristallisierten namentlich durch stärkere Oberflächenentwicklung und erhöhte Dampfspannung auszeichnet. Die auf dem Devilleschen Prinzip beruhenden verschiedenen Darstellungsverfahren für das Titantrichlorid liefern daher diese ihrer chemischen Natur nach schon sehr empfindliche Substanz in einer so reaktionsfähigen und leicht zersetzlichen Form, daß das Experimentieren mit ihr sehr erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht wird.

Wir griffen daher unter Ausschluß des Devilleschen Prinzips auf das alte Ebelmensche Verfahren der Trichlorid-Darstellung zurück und suchten es ergiebiger zu gestalten. Das ist uns auch weitgehend gelungen durch den folgerichtigen Ausbau der Versuchsbedingungen, der sich auf die durch Vorversuche vermittelte Kenntnis des Reaktionsmechanismus bei der Reduktion von Titan-tetrachlorid mit Wasserstoff stützt.

Die Mißerfolge früherer Autoren bei ihren Versuchen, das Ebelmensche Verfahren zu wiederholen, sind kaum zu erklären, ohne daß man annimmt, der Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Trichlorid sei ein **anderer**, als die summarische Gleichung:  $2\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 = 2\text{TiCl}_3 + 2\text{HCl}$  erkennen läßt. Die schon von A. Bauer<sup>4)</sup> ausgesprochene Vermutung, daß die Trichlorid-Bildung auf einem wesentlich komplizierteren Wege erfolgen müsse, hat sich durch unsere weiteren, im Folgenden zu beschreibenden, experimentellen Ergebnisse zur Gewißheit entwickelt.

Die Trichlorid-Bildung kommt erst infolge eines sekundären Vorganges zustande, da die Reduktion erst oberhalb  $600^\circ$  beginnt, andererseits schon vorhandenes Trichlorid aber bei dieser Temperatur bereits eine starke Dissoziationsspannung im Sinne der Gleichung:  $2\text{TiCl}_3 = \text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4$  zeigt.

Das primär auftretende Reaktionsprodukt kann daher nicht  $\text{TiCl}_3$  sein, da bei der für die Reduktion des  $\text{TiCl}_4$  erforderlichen Temperatur das Gleichgewicht der vorstehenden Reaktion vollständig nach rechts verschoben ist. Vielmehr führt die Reduktion primär stets zum Dichlorid, das bei hohen Temperaturen im  $\text{H}_2$ -Strom flüchtig ist<sup>5)</sup> und sich unterhalb  $400^\circ$  mit  $\text{TiCl}_4$  unter Trichlorid-Bildung vereinigt. Die primäre, zum Dichlorid führende Reaktion nach Gleichung:  $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 = \text{TiCl}_2 + 2\text{HCl}$  verläuft bei  $600^\circ$  noch sehr langsam, während umgekehrt die rückläufige Reaktion schon bei wesentlich tieferer Temperatur einsetzt und bei der für die Bildung von Dichlorid erforderlichen Temperatur schon sehr schnell verläuft. Infolgedessen kann keine Neubildung von Dichlorid erfolgen, sobald die Salzsäure-Konzentration einen gewissen Grad erreicht hat. Die Salzsäure spielt auch noch bei einer dritten, für die Trichlorid-Bildung in Frage kommenden Reaktion eine schädliche Rolle, nämlich bei der Reaktion zwischen Trichlorid und  $\text{HCl}$ :  $2\text{TiCl}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{TiCl}_4 + \text{H}_2$ , welche nach unseren Feststellungen oberhalb  $300^\circ$  stark rechtsläufig wird, darunter praktisch unschädlich ist.

Die bei der Reduktion des Tetrachlorids durch Wasserstoff stattfindenden Reaktionen werden also zusammenfassend durch folgende drei Gleichungen bestimmt:

<sup>4)</sup> Dissertat., Berlin 1921.

<sup>5)</sup> siehe Fußnote 12, S. 1911.

1.  $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 = \text{TiCl}_2 + 2\text{HCl}$ ,
2.  $\text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4 = 2\text{TiCl}_3$ ,
3.  $2\text{TiCl}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{TiCl}_4 + \text{H}_2$ .

Schreibt man die Gleichungen 1 und 3 als Massenwirkungsformel, so zeigt sich, daß in beiden Fällen die Konzentration der Salzsäure im Quadrat auftritt:

$$1. \frac{(\text{TiCl}_4) \cdot (\text{H}_2)}{(\text{TiCl}_2) \cdot (\text{HCl})^2} = K. \quad 3. \frac{(\text{TiCl}_2)^2 \cdot (\text{HCl})^2}{(\text{TiCl}_4)^2 \cdot (\text{H}_2)} = K_1.$$

Die HCl-Konzentration kann man sowohl durch Anwendung eines  $\text{H}_2$ -wie eines  $\text{TiCl}_4$ -Überschusses herunterdrücken; mit Rücksicht auf Gleichung 2 ist das letztere sogar günstiger. Praktisch fanden wir jedoch unter den verschiedenen, von uns ausprobierten Mengenverhältnissen die Anwendung eines  $\text{TiCl}_4$ - $\text{H}_2$ -Gemisches im molekularen Verhältnis 1:6 am günstigsten.

Abgesehen von der Notwendigkeit, die durch die dargelegten Verhältnisse gegebenen Bedingungen für einen günstigen Umsatz innezuhalten, fanden wir, daß sowohl das Temperaturgefälle hinter dem Reaktionsraum als auch die Größe der dem Reaktionsprodukt zur Abscheidung dargebotenen Fläche von ausschlaggebender Bedeutung für die Trichlorid-Bildung sind. Bei Benutzung von weiten Röhren aus gut leitendem Material, z. B. Nickel, war die Ausbeute gleich Null. Bei Anwendung eines Quarzrohres von gleichem Durchmesser (40 mm) erhielten wir eine geringe Trichlorid-Ausbeute von ca. 1/2%, bei Röhren mit kleinerem Querschnitt 2%. Diese Abweichungen werden in erster Linie durch die Verschiedenheit des Temperaturgefälles hinter dem Reaktionsraum erklärt. Bei Röhren mit kleinem Querschnitt ist es bedeutend stärker als bei weiten Röhren, da bei den ersteren die durch die hohe Temperatur des Ofens angestrahlte Fläche hinter der Austrittsstelle aus dem Ofen viel kleiner als bei weiten Röhren ist. Der Einfluß des Temperaturgefälles auf die Trichlorid-Bildung hat seine Ursache in der starken Rückläufigkeit der primären Reaktion:  $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{TiCl}_2 + 2\text{HCl}$  in dem Temperaturintervall von ca. 400–600°. Wird dieses, wie es bei engen Reaktionsröhren der Fall ist, schnell überwunden, so wird verhältnismäßig wenig von dem im Reaktionsraum gebildeten Dichlorid zerstört; andererseits ist das Temperaturgefälle nicht so stark, daß eine großkrystallinische Abscheidung des Trichlorids verhindert und wie bei Benutzung des Devilleschen Prinzips nur fein verteilte, leicht zersetzliche Substanz gebildet wird.

Ferner wird durch Anwendung enger Röhre die Trichlorid-Abscheidung begünstigt, weil dann die Ausbildung von Krystallisationskernen an einer im Verhältnis zum Rohrquerschnitt und ebenso zu dem in der Zeiteinheit hindurchströmenden Reaktionsprodukt viel größeren kühlenden Fläche erfolgen kann als bei weiten Röhren.

Zweifellos bieten aber weite Röhre im Innern des Ofens den Vorteil eines größeren Reaktionsraumes und entsprechend größeren Umsatzes bei der primären, zum Dichlorid führenden Reaktion. Die Vereinigung der beiden gegensätzlichen Gesichtspunkte: Vergrößerung des Reaktionsraumes und Vergrößerung der Krystallisationsfläche, gelang uns durch Anwendung einer einfachen Luftkühlung, deren Einzelheiten bei der Beschreibung der Versuche angegeben werden sollen. Die Ausbeuten erreichten dabei 5%, auf die überdestillierte Menge  $\text{TiCl}_4$  berechnet, und 15% unter Berücksichtigung des Umstandes, daß der größte Teil des nicht umgesetzten Tetrachlorids durch Kondensation wiedergewonnen wurde. Das erhaltene Trichlorid bestand aus gut ausgebildeten violetten Krystallen, die sich als recht beständig erwiesen und sich erst nach stundenlangem Aufenthalt an der Luft allmählich zersetzten.

Eine noch viel weitergehende Steigerung der Ausbeute als durch die oben beschriebenen Maßnahmen erreichten wir jedoch durch Anwendung eines Bindemittels für den Chlorwasserstoff, wodurch in viel stärkerem Maße als nur durch Überschuß von Wasserstoff eine Gleichgewichts-Verschiebung zugunsten der Trichlorid-Bildung auf Grund des Reaktionsmechanismus ermöglicht wurde. Als weitaus am besten geeignet als HCl-Bindemittel erwies sich technisches metallisches Titan, das, wie Versuche von Bauer<sup>6)</sup> in Übereinstimmung mit den Angaben von Merz<sup>7)</sup> und im Gegensatz zu den Arbeiten Schneiders<sup>8)</sup> ergeben haben, mit HCl oberhalb 300° unter ausschließlicher Bildung von Tetrachlorid ohne Auftreten niedrigerer TiCl-Verbindungen reagiert. Wir erhielten auf diese Weise bei 1000° in 3—4-stündiger Versuchsdauer 20—30 g Trichlorid mit 30% der theoretischen Ausbeute, auf den Tetrachlorid-Verbrauch bezogen. Die bereits größtenteils bis zum Dichlorid weiter reduzierten Präparate ließen sich durch Nachbehandlung mit TiCl<sub>4</sub> im H<sub>2</sub>-Strom bei 300° in reines TiCl<sub>3</sub> überführen.

Der große Dichlorid-Gehalt von über 40%, den das Reaktionsprodukt aufwies, wenn keine Nachbehandlung mit TiCl<sub>4</sub> bei tieferer Temperatur stattfand, hat seine Ursache in dem trägen Verlauf der Reaktion:  $\text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4 = 2\text{TiCl}_3$ , wie umgekehrt in der Zersetzung des hinter dem heißen Reaktionsraum abgeschiedenen Trichlorids infolge der dauernden Temperaturanstahlung von der Reduktionszone her. Diese Auffassung wurde bestätigt durch die Beobachtung, daß mehrmals das in Form eines Klumpens erhaltene Reaktionsprodukt auf der dem Reaktionsraum zugekehrten Seite fast schwarz war, während es auf der anderen die violette Farbe des Trichlorids aufwies. Diese Beobachtung steht auch im Einklang mit unseren früheren Versuchen<sup>9)</sup>, nach denen TiCl<sub>3</sub> im Wasserstoff-Strom nicht nur schon bei 500—600° im Sinne der Gleichung:  $2\text{TiCl}_3 = \text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4$  zerfällt, sondern bei ausreichender Versuchsdauer unter diesen Bedingungen schon weiterer Zerfall des Dichlorids in elementares Titan und Tetrachlorid eintritt, entsprechend der Gleichung:  $2\text{TiCl}_2 = \text{Ti} + \text{TiCl}_4$ , wenn auch unter sehr großem Verlust an Material wegen der Flüchtigkeit der niedrigen Chloride des Titans; nach Friedel und Guerin<sup>10)</sup>, sowie Stähler und Bachran<sup>11)</sup> ist Dichlorid bei 300° im Vakuum flüchtig<sup>12)</sup>.

Wenn ferner Zweifel bestehen, daß die primäre, für die Trichlorid-Bildung in Frage kommende Reaktion zwischen TiCl<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> langsam verläuft, so geben die bei Gegenwart von Titan im Reaktionsraum ausgeführten Versuche hierüber eindeutig Aufschluß, da bei ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit infolge der vollständigen Bindung der Salzsäure kein Tetrachlorid mehr hinter dem Reaktionsraum hätte auftreten können, während wir bei allen Versuchen größere Mengen TiCl<sub>4</sub> durch Kondensation wiedergewannen.

Um eine möglichst große Oberflächenwirkung des zur Bindung der HCl verwandten Titans erreichen und dabei auf eine feine Verteilung dieses sehr harten Materials verzichten zu können, wurden größere Mengen

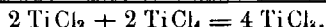
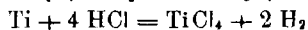
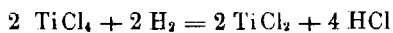
<sup>6)</sup> I. c.      <sup>7)</sup> J. pr. [1] 99, 176 [1866].

<sup>8)</sup> Z. a. Ch. 8, 94.      <sup>9)</sup> Dissertat. Bauer, 1921.

<sup>10)</sup> C. r. 81, 889; J. 1875, 217.      <sup>11)</sup> B. 44, 2906 [1911].

<sup>12)</sup> Nach O. Ruff und Neumann hat das TiCl<sub>2</sub> bei 600° noch einen sehr geringen Dampfdruck.

von 90–100 g in erbsengroßen Stücken in das Reaktionsrohr gebracht. Trotzdem die große Steigerung der Ausbeute gerade durch die Gegenwart des Titans erreicht wurde, war der Verbrauch an Metall nur gering und betrug z. B. bei einem Tetrachlorid-Verbrauch von 68 g und einer Trichlorid-Ausbeute von 18 g, d. h. 32 %, nicht mehr als ca. 2 g. Bei näherer Betrachtung des Reaktionsmechanismus ergibt sich das auch als selbstverständlich; folgende Gleichungen bezeichnen den Reaktionsverlauf:



Auf 3 Mol.  $\text{TiCl}_4$  wird also nur 1 Atom Titan verbraucht. Das Gewichtsverhältnis  $\text{Ti}:\text{TiCl}_4$  ist fast genau 1:4, mithin würden bei quantitativem Umsatz auf 12 Tle.  $\text{TiCl}_4$  1 Tl. Titan verbraucht werden.

Unsere Versuche, das Titan durch leichter erhältliche Elemente zu ersetzen, die natürlich mit HCl unter Bildung möglichst leichtflüchtiger Chloride reagieren mußten, hatten keinen Erfolg und erhöhten die ohne Anwendung von HCl-Bindemitteln nur schlechte Ausbeute fast gar nicht. Eine Ausnahmestellung unter den in den Bereich der Untersuchung gezogenen Elementen nahm das Aluminium ein. Im Gegensatz zu den anderen eine zu geringe Reaktionsfähigkeit aufweisenden Elementen band das Al nicht nur vollständig die bei der primären Reaktion frei werdende HCl, sondern es reduzierte bei 800–1000° sogar das Dichlorid, wobei dem Anschein nach eine Titan-Aluminium-Verbindung gebildet wurde, bestehend aus einer korund-harten Masse, aus der das Al durch Natronlauge teilweise herausgelöst werden konnte, während ein schwarzes Pulver zurückblieb.

Bei einigen Versuchen verwandten wir das Al in Form von Aluminium-Silicium, um ein vorzeitiges Zusammenschmelzen des Metalls und die damit verbundene Verkleinerung der reagierenden Oberfläche zu verhindern, jedoch ohne Erfolg. In allen Fällen erhielten wir neben  $\text{AlCl}_3$  nur geringe Mengen  $\text{TiCl}_3$ , die kaum größer waren als beim Arbeiten ohne HCl-Bindemittel. Die Trichlorid-Bildung fand erst statt, wenn in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit des Al ein Überschuß von  $\text{TiCl}_4$  vorhanden war und das Dichlorid sich mit dem überschüssigen  $\text{TiCl}_4$  hinter dem Reaktionsraum vereinigen konnte.

Die schon eingangs erwähnten schönen Untersuchungen von Ruff und Neumann (l. c.) zeigen, daß das Al, wenn es im Vakuum direkt als Reduktionsmittel und nicht wie in unserem Falle nur zur Verschiebung des Gleichgewichts durch Bindung einer Reaktionskomponenten benutzt wird, zur Darstellung von  $\text{TiCl}_3$  sehr geeignet ist.

### Sublimierbarkeit des Trichlorids.

Die Frage, ob es möglich sei, das Trichlorid zu sublimieren, konnten wir in positivem Sinne entscheiden, entgegen der in der Literatur vertretenen Auffassung, daß es wegen seines oberhalb 400° beginnenden Zerfalls nicht sublimierbar sei. Wir führten in den Reaktionsraum 6 g Trichlorid ein und sublimierten es bei 600° in einem  $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$ -Gemisch um, wie wir es sonst zu den Reduktionsversuchen benutzten, und gewannen es fast quantitativ in großen, violetten Krystallen wieder. Diese Sublimation ist natürlich nur eine scheinbare, die sich wie die des Salmiaks unter Aufspaltung des Moleküls mit darauffolgender Wiedervereinigung vollzieht. Diese Tatsache macht es auch sehr wahrscheinlich, daß das  $\text{TiCl}_3$  bimolekulare Struktur hat. Die durch diesen Versuch festgestellte Sublimierbarkeit bietet zugleich die Möglichkeit, aus alten, teilweise oxydierten Präparaten reines Trichlorid wiederzugewinnen.

## Versuchsdaten und Analysen.

Bei unseren bei 800–1000° ausgeführten Versuchen verwendeten wir als Reaktionsrohr ein 1 m langes, beiderseits offenes Quarzrohr von 40 mm lichter Weite, das durch einen 60 cm langen Heraeus-Ofen geheizt wurde. An beiden Enden war es mittels Gummidichtungen durch Glaskappen verschlossen, die ihrerseits mit Rohransätzen für die Zufuhr des Reaktionsgemisches bzw. Ableitung der Abgase versehen waren. Auf der Zuleitungsseite war in das Quarzrohr ein zweites, gerade hineinpassendes Quarzrohr eingeführt, das etwa in der Mitte des großen endigte und an dieser Stelle mit einem siebartigen Verschuß aus Quarzstäbchen versehen war; es war in 8 cm langer Schicht mit dem die Reaktion begünstigenden Titan gefüllt und diente zu dessen Entfernung nach Versuchsende unter Vermeidung einer Verunreinigung des im großen Rohr befindlichen Reaktionsproduktes mit dem teilweise zu Pulver zerfallenen Titan. Die hintere Glaskappe war außer mit einem Gasauslaß noch mit einem zentrischen Rohransatz versehen, durch den mittels Gummidichtung ein 20 mm weites, schwer schmelzbares Glasrohr in das Quarzrohr eingeführt war; es war einseitig zugeschmolzen, und das geschlossene Ende befand sich im Innern des Quarzrohres unmittelbar an dessen Austrittsstelle aus dem Ofen. Durch das Glasrohr wurde von außen ein lebhafter Luftstrom gesaugt und durch diese Luftkühlung, wie im Vorstehenden beschrieben, eine wesentliche Steigerung der Ausbeute erreicht. Mit Hilfe einer ebenfalls durch die hintere Kappe eingeführten und von außen beweglichen Nickeldraht-Schlinge konnte das sich absetzende Reaktionsprodukt von den Rohrwandungen von Zeit zu Zeit entfernt und so eine Verstopfung und vorzeitige Unterbrechung der Reaktion vermieden werden.

Das Reaktionsprodukt fand sich nach 3-stündiger Versuchsdauer beim Auseinandernehmen des Apparates an der Austrittsstelle des Quarzrohres aus dem Ofen in je nach den Versuchsbedingungen wechselnden Mengen von 20–30 g in dunkelvioletten Krystallen vor. Die Analyse zeigte, daß die Reduktion großenteils zum Dichlorid weitergegangen war:

1.098 g Sbst.: 34.24% Ti (ber. 31.14%), 65.10% Cl (ber. 68.86%); Verunreinigung: 0.66%.

Das Verhältnis von Dichlorid und Trichlorid bestimmt sich hieraus zu 43.5%  $\text{TiCl}_2$  und 55.8%  $\text{TiCl}_3$ .

Um reines Trichlorid zu erhalten, unterzogen wir die Präparate einer Nachbehandlung im Tetrachlorid-Wasserstoff-Strom bei 300°. Zu diesem Zweck wurde, wenn sich eine genügende Menge des gemischten Reduktionsproduktes gebildet hatte, die Temperatur herabgesetzt und der Ofen ein Stück weiter nach hinten über die Stelle des Reaktionsrohres geschoben, an der sich das Reduktionsprodukt befand. Nach etwa 1 Stde. wurde dann auch die Tetrachlorid-Zufuhr gesperrt und noch längere Zeit im Wasserstoff-Strom ausgewärmt, um alles adsorbierte Tetrachlorid zu entfernen. Nach dem Erkalten wurde  $\text{CO}_2$  eingeleitet und das Trichlorid in geeigneter Weise in Aufbewahrungsgefäße gebracht. Angesichts der großkrystallinischen Beschaffenheit und relativ großen Luft-Beständigkeit des Produktes erschienen die dabei benutzten Vorsichtsmaßnahmen häufig überflüssig.

716 mg Sbst.: 31.09% Ti (ber. 31.14%), 68.56% Cl (ber. 68.86%); Verunreinigung: 0.35%.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen hatten wir bei Temperaturen von 900–1000° gearbeitet. Es war uns aber daran gelegen, einfachere Hilfsmittel zu benutzen, die zwar nicht die Anwendung so hoher Temperaturen zuließen, die aber neben einer Vereinfachung der Apparatur gleichzeitig eine bessere Beobachtungsmöglichkeit boten. Statt des 40 mm weiten Quarzrohres verwandten wir in der Folge ein hochschmelzendes Glasrohr von 25 mm Durchmesser, das mittels eines

30 cm langen durchsichtigen Chrom-Nickelband-Ofens an Stelle des Heraeus-Platin-Ofens auf 650–700° erhitzt wurde; von der Luftkühlung sahen wir dabei in Betracht des ohnedies geringen Rohrquerschnittes ab, zur Einführung von Titan benutzten wir ein 20 cm langes Porzellanschiffchen. Natürlich waren die Ausbeuten wegen der tieferen Temperatur und des kleineren Reaktionsraumes geringer, betrugen aber immerhin 5–8 g, qualitativ waren die Ergebnisse von den früheren nicht verschieden.

### Zusammenfassung.

Durch unsere Arbeiten ist die Darstellung größerer Mengen Titantrichlorids und trichlorid-haltigen Dichlorids mit relativ einfachen apparativen Hilfsmitteln möglich geworden. Die gewonnenen Präparate zeichnen sich vor den mit Hilfe des Devilleschen Prinzips oder andere Reduktionsmittel als Wasserstoff erhältlichen durch ihre großkristallinische Struktur und große Beständigkeit gegen nicht zu lange Einwirkung der Luft aus. In Wasser sind sie ähnlich dem Chromchlorid nur schwer löslich und lassen sich ohne Zersetzung auswaschen, sowie bei Nachbehandlung mit Alkohol wieder trocknen. Die Auflösung der dichlorid-haltigen Präparate macht sogar die Anwendung von Säuren erforderlich. Was das Verhalten der Reduktionsprodukte des Tetrachlorids bei höheren Temperaturen betrifft, so findet sich das experimentelle Ergebnis unserer Arbeit mit dem von Ruff und Neumann (l. c.) im Vakuumrohr erzielten im wesentlichen im Einklang. Bezüglich der Rolle des Dichlorids bei der Trichlorid-Bildung aus Tetrachlorid und Wasserstoff und über seine Konstanten werden wir bemüht sein, weiteres experimentelles Material beizubringen.

### 316. Heinrich Biltz und Arnold Jeltsch: Substituierte Biurete und Allophansäure-ester.

(Eingegangen am 2. Juli 1923.)

Im Gegensatz zu arylierten sind nur wenige alphylierte Biurete bekannt. Eine Erweiterung unserer Kenntnisse interessierte, weil der Abbau von Purinkörpern gelegentlich zu ihnen führt. So erhielten E. Fischer und Frank<sup>1)</sup> beim Abbau des Theobromins ein Methyl-biuret, das das Methyl wahrscheinlich am Ende trägt; ersichtlich der gleiche Stoff entstand aus 3.9-Dimethyl-harnsäure bei einer neueren, hiesigen Untersuchung Hrn. Dr. Krzikallas. Wir stellten uns deshalb die Aufgabe, aliphatische Biurete auf Wegen zu gewinnen, die ihre Konstitution sichern, und sie durch Eigenschaften und Abkömmlinge zu charakterisieren.

Zwei Wege waren brauchbar. Der eine ging von Allophansäure-estern aus, von denen die Methyl-ester vorwiegend geeignet waren. Sie wurden entweder aus Harnstoff oder einem substituierten Harnstoffe und Chlorkohlensäure-estern oder aus Carbaminsäure-estern und Carbaminylnchlorid hergestellt. Das erstgenannte Verfahren lieferte gute Ausbeute, wenn nach einem Vorschlage von Dains und Wertheim<sup>2)</sup> auf 1 Mol. Chlorkohlensäure-ester 2 Mol. Harnstoff genommen werden, von denen das eine den bei der Umsetzung frei werdenden Chlorwasserstoff bindet. So wurden Allophansäure-ester und  $N^w$ -Alkyl-allophansäure-ester bereitet. Das zweite Verfahren wurde zur Herstellung der bisher noch nicht bekannten  $N^{ms}$ -Alkyl-allophansäure-ester benutzt. Nach Rücksprache mit Hrn. Prof. P. Jacobson bezeichnen wir den endständigen Stickstoff mit  $N^w$ , den in der Mitte stehenden mit  $N^{ms}$ . Entsprechend

1) E. Fischer, Fr. Frank, B. 30, 2617 [1897].

2) F. B. Dains, E. Wertheim, Am. Soc. 42, 2303 [1920].