

lauf des Cyclopentadiens“ bezeichnet, so ist demgegenüber folgendes festzustellen: Diels und Alder haben in ihrer Arbeitsreihe das Problem der Cyclopentadien-Polymerisation niemals behandelt. Vielmehr mußte vor Beginn unserer Untersuchung über diesen Gegenstand das Konstitutions-Problem im Sinne von Bergel und Widmann⁵⁾ als erledigt angesehen werden. Erst die Auffindung der Phenylazid-Reaktion veranlaßte uns⁶⁾, die Konstitutions-Frage nochmals aufzurollen.

75. Heinrich Rheinboldt und Werner Wisfeld: Über eine neue Bildungsweise von Rutil.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn, anorgan. Abteil.]

(Eingegangen am 25. Januar 1934.)

Bei Versuchen über die Oxydierbarkeit von Titan(IV)-chlorid-Dampf durch molekularen Sauerstoff bei höheren Temperaturen beobachteten wir die Abscheidung gut ausgebildeter Krystalle von Rutil, während eine Bildung flüssiger Oxychloride nicht festgestellt wurde. Da auf diesem Wege krystallisiertes Titandioxyd anscheinend noch nicht erhalten worden ist¹⁾, sei das Darstellungs-Verfahren kurz beschrieben. Die Rutil-Bildung ist auch insofern interessant, als bei der von uns angewendeten Temperatur von 700° nach Versuchen von P. Hautefeuille²⁾ bei der Einwirkung eines Gemisches von Chlorwasserstoff und trockner Luft auf ein Gemenge von Kaliumtitananat mit Kaliumchlorid Anatas erhalten wurde, während Rutil erst oberhalb 1040° entstand; zwischen 1040° und 800° bildete sich Brookit, unterhalb 800° Anatas.

Die Apparatur bestand aus einem „Mischgefäß“, einem Destillierkolben (200 ccm) mit hoch angesetztem, nur schwach geneigtem Ableitungsrohr, in den ein Zuleitungsrohr mit Schliffkappe so eingesetzt war, daß es bei Füllung des Kolbens mit 100 ccm einige cm oberhalb der Oberfläche der Flüssigkeit endete. Das Ableitungsrohr des Kolbens war mit einer aufgeschmolzenen Schliffkappe versehen, die mit einem kurzen, geraden Vorstoß verbunden war, der auf ein Porzellanrohr aufgekittet war. Auf das Ende des Porzellanrohres war ein abwärts gebogener Vorstoß aufgekittet, der in ein mit Eis gekühltes Intensiv-Verdichtungsgefäß mündete. Auf dieses folgten ein geräumiges, mit Phosphorpentoxyd gefülltes U-Rohr und zwei mit techn. Alkalilauge beschickte Woulfesche Flaschen. Das Porzellanrohr lag in einem elektrischen Widerstands-Ofen (Länge der Heizfläche 30 cm), die Temperatur wurde thermo-elektrisch gemessen. Das „Mischgefäß“ befand sich bis zur Höhe des Ableitungsrohres in einem Heizbade mit Paraffinöl. Der einer Bombe entnommene Sauerstoff passierte ein Überdruck-Ventil und einen Strömungsmesser und wurde durch konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd scharf getrocknet.

Beim langsamten Hindurchtreiben eines Gemisches von Titan(IV)-chlorid-Dampf mit Sauerstoff durch die Apparatur war bei einer Ofen-Temperatur von 470° keine Veränderung zu bemerken, bei 550° trat als

⁵⁾ A. 467, 76 [1928]. ⁶⁾ A. 485, 211 [1931].

¹⁾ vergl. R. Brauns, Chem. Mineralogie [1896], 235 ff; C. Doelter, Handb. d. Mineralchemie III, 1. Abt.; H. E. Boeke u. W. Eitel, Grundlagen d. physik.-chem. Petrographie (2. Aufl., 1923), 175 ff.; F. W. Clarke, The data of geochemistry (5. Aufl., 1924), 354.

²⁾ Ann. Chim. Phys. [4] 4, 129 [1865]; vergl. a. A. Daubrée, Compt. rend. Acad. Sciences 29, 227 [1849]: Brookit aus $TiCl_4$ und Wasserdampf bei Rotglut.

Anzeichen einer beginnenden Reaktion schwacher Chlor-Geruch auf, bei 600° war das Destillat schwach, bei 650° deutlich, bei $720-750^{\circ}$ intensiv gelbgrün gefärbt, bei 800° erfolgte die Oxydation sehr lebhaft.

Es wurden bei einer Ölbad-Temperatur von $134-136^{\circ}$ innerhalb 7 Stdn. 104 g Titan(IV)-chlorid bei einer Strömungs-Geschwindigkeit des Sauerstoffs von 1.5 l/Stde. durch das auf etwa 700° erhitzte Porzellanrohr hindurch geschickt. Hierbei wurden 35 % des Titan(IV)-chlorids oxydiert, in dem Rohre schied sich ein glitzerndes krystallines Produkt ab. Das Destillat wurde mehrmals demselben Prozeß unterworfen; hierbei konnte die Temperatur des Ölbades bei übereinstimmender Destillations-Geschwindigkeit bemerkenswerterweise bis zur restlosen Verdampfung stets auf $134-136^{\circ}$ gehalten werden, was darauf schließen läßt, daß sich in dem Destillat keine hochsiedenden Oxydationsprodukte (Oxychloride) befanden³⁾. Nach 5-maliger Wiederholung der Operation wurde das heiße Rohr mit Sauerstoff ausgespült. — Wurde die Oxydation in gleicher Weise bei 630° durchgeführt, so wurden etwa 15 %, bei 600° 10 % des Titan(IV)-chlorids oxydiert.

Zur Untersuchung des Inhalts mußte das Porzellanrohr zerschlagen werden, da sich auf der Rohrwand unentfernbare eine dichtgewachsene Krystallmasse von nur unvollkommener krystallographischer Ausbildung einzelner Individuen befand. Auf dieser saßen jedoch nahezu schwebend farblose oder ganz schwach gelblich gefärbte, diamantglänzende Krystalle von 1 bis (seltener) 2 mm Länge auf, die sehr gut ausgebildet waren. Das Oxydationsprodukt war reines Titandioxyd, vollkommen chlorfrei. Die Krystalle besaßen ein spez. Gew. von 4.24 und erwiesen sich bei der krystallographisch-morphologischen Untersuchung und Durchmusterung als Rutil⁴⁾. Neben Einzelkryställchen wurden parallele Verwachsungen in vielfachen Wiederholungen und selten Zwillinge beobachtet. Auffallend ist der einfache Habitus der künstlichen Krystalle im Vergleich zu natürlichem Rutil.

Die Untersuchung muß fortgesetzt und auf die Darstellung anderer krystallisierter Oxyde ausgedehnt werden.

³⁾ vergl. dagegen Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. Acad. Sciences **73**, 570 [1871]; Journ. prakt. Chem. [2] **4**, 307 [1871].

⁴⁾ Über die krystallographische Untersuchung vergl. K. Chudoba u. W. Wisfeld, Ztrbl. Mineral. **1933**, (A) 323—326.