

Über die Umwandlung des Titandioxyds.

Von F. Schoßberger, Außig.

1. Einleitung	358
2. Hydrolysenversuche	360
3. Gitterkonstanten, Dichtemessungen, Glühverlustbestimmungen und Ana- lysen.	362
4. Die Elementarzelle des fehlgeordneten Kristalls	366
5. Die photosensibilisierende Wirkung von Titandioxyd	370
6. Zusammenfassung	374

1. Einleitung.

Von den in der Natur vorkommenden 3 Modifikationen des Titandioxyds ist bekannt, daß sich Anatas und Brookit bei höheren Temperaturen in Rutil umwandeln. Die Umwandlungsgeschwindigkeit von natürlichem Brookit zu Rutil nimmt, nach einer Untersuchung von A. Schröder¹⁾, erst bei etwa 650° C meßbare Werte an, während für die monotrope Umwandlung von natürlichem Anatas zu Rutil die Temperatur von 915° C gefunden wurde. A. Brammall und H. F. Harwood²⁾ fanden, mit Hilfe von Quarz als »geologisches Thermometer« im Dartmoor-Granit, die obere Grenze des Stabilitätsgebietes von Anatas wohl tiefer als für Rutil, aber höher als für Brookit.

Für das natürliche Vorkommen ist es ferner bemerkenswert, daß diese drei Kristallarten ohne nähere Beziehung zueinander manchmal zusammen angetroffen werden³⁾ und der Rutil dort vermutlich nicht durch thermische Umwandlung entstanden sein kann. Zum Verständnis dieser Tatsache ist bereits durch O. F. Bollnow⁴⁾ darauf hingewiesen worden, daß die Gitterenergien der beiden Kristallarten Anatas und Rutil bis auf 1/2% übereinstimmen.

Über die Synthese des Titandioxyds geht aus älteren Arbeiten⁵⁾ her-

1) A. Schröder, Z. Kristallogr. **67** (1928) 485—542.

2) A. Brammall u. H. F. Harwood, Min.Mag. **21** (1927) 205—220.

3) P. Niggli, Lehrb. Mineralogie 2. Aufl. Berlin 1926.

4) O. F. Bollnow, Z. Physik **23** (1925) 741—759.

5) P. Hautefeuille, Ann. Chim. Physique **4** (1865) 129. A. Daubrée, C. R. Acad. Sci. Paris **29** (1849) 227.

vor, daß Anatas zwischen 650° und 750° C, Brookit zwischen 800° und 1040° C und Rutil über 1040° C stabil sein sollten¹⁾.

K. Chudoba, W. Wisfeld und H. Rheinbold²⁾ konnten jedoch zeigen, daß durch die Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Sauerstoff schon von 650° bis 750° C Rutil gebildet wird. Aus der thermischen Analyse des Systems $Na_2O - TiO_2$ schloß E. Junker³⁾ auf eine Umwandlung Brookit-Rutil oberhalb von 1300° C.

Schließlich unterscheiden N. Parravano und V. Cagliotti⁴⁾ bezüglich der Umwandlung zu Rutil zwei Arten von Oxyden, die durch Hydrolyse aus schwefelsauren Titanlösungen erhalten werden können: Solche bei denen das Anatasgitter schon unterhalb 850° C in Rutil übergeht und solche die auch durch zweistündiges Erhitzen auf 950° C das unveränderte Röntgendiagramm des Anatas aufweisen. Offenbar führt die Auflösung von TiO_2 in Schwefelsäure zu keiner reinen Lösung und es hat den Anschein, als ob sich hier Ti^{+4} und SO_4^{--} -Ionen neben kolloidalen Komplexen zwischen TiO_2 und H_2SO_4 das Gleichgewicht halten^{4) 5)}. Als Folgerung aus dieser Beobachtung haben N. Parravano und V. Cagliotti^{4) 6)} eine Stabilisierung des Anatasgitters durch eingelagertes SO_3 angenommen.

Die Kristallstrukturen der drei Modifikationen des Titandioxyds sind einander insofern ähnlich, als das Ti^{+4} -Ion in erster Nachbarschaft immer so von 6 Sauerstoffionen umgeben wird, daß mehr oder minder verzerrte Sauerstoff-Koordinations-Oktaeder entstehen. Im Anatasgitter sind die einzelnen Sauerstoffoktaeder durch 4 gemeinsame Kanten miteinander verknüpft. Im Kristallgitter des Brookits sinkt die Anzahl der gemeinsamen Oktaederkanten auf 3, um schließlich im Gitter des Rutils auf 2 abzufallen. Bezüglich der Stabilitätsverhältnisse derartiger Ionengitter gilt eine Regel von L. Pauling⁷⁾, nach welcher durch das Auftreten gemeinsamer Kanten

1) Diese Versuche sind kürzlich durch A. W. Pamfilow und J. G. Iwantshewa, J. Chim. gén. (russ.) **10** (1940) 736—744 widerlegt worden.

2) K. Chudoba u. W. Wisfeld, Zbl. Min. Geol. **1933**, 323; H. Rheinbold u. W. Wisfeld, Ber. dtsh. chem. Ges. **67** (1934) 375.

3) E. Junker, Z. anorg. allg. Chem. **228** (1936) 97—111.

4) N. Parravano u. V. Cagliotti, Gazz. chim. Ital. **64** (1934) 429—450.

5) A. Gutbier, B. Ottenstein u. E. Leuthen, Z. anorg. allg. Chem. **162** (1927) 87—100; H. B. Weiser u. M. O. Milligan, J. physic. Chem. **38** (1934) 513—519; A. W. Hixson u. J. D. Stetkewicz, Ind. Engng. Chem. **32** (1940) 1009—1014.

6) N. Parravano, La Chimica e l'Industria **20** (1938) 1—7; N. Parravano, Riunione intern. Phys. Chem. Biol. Paris 1934, Ref. Angew. Chem. **51** (1936) 131.

7) L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 1010; **49** (1927) 165; Z. Kristallogr. **67** (1928) 377; **73** (1930) 97.

(und gemeinsamer Flächen) an Anionenpolyedern die Stabilität der Struktur herabgesetzt wird. Der Effekt ist besonders ausgeprägt, wenn der Ionenradienquotient des Polyeders sich in der Nähe der unteren Stabilitätsgrenze befindet. Die Stabilitätsgrenzen des Rutiltyps sind nach den Untersuchungen von V. M. Goldschmidt und Mitarbeitern¹⁾, zwischen Radienverhältnissen von 0,43—0,67 anzunehmen. Für den Fall des Titan-dioxyds liegt das Verhältnis der Radien Anion:Kation bei 0,48.

Man sollte daher erwarten, daß von den drei Kristallarten Anatas die instabilste Modifikation bildet und Brookit und Rutil mit steigenden Stabilitäten in diese Reihe eingeordnet werden können²⁾. Diese Erwartung wird, wie oben gezeigt werden konnte, durch die Untersuchung der Umwandlungsintervalle mancher Anataspräparate nicht ganz bestätigt, da der Anatas sich oft scheinbar stabiler als Brookit erweist.

Da ferner die Bestimmung der Stabilitätsbereiche der einzelnen Modifikationen je nach Herkunft und Vorgeschichte der verschiedenen Substanzen zu verschiedenen Ergebnissen führte, schien es aussichtsreich, die Annahme einer Stabilisierung des Anatasgitters durch Fremdionen mit Hilfe von Röntgen- und Dichtemessungen zu prüfen.

2. Hydrolysenversuche.

Zur Untersuchung des Einflusses des Lösungsmittels auf die Ausbildung einer bestimmten Kristallstruktur des ausfallenden Hydrolysates stand eine technische schwefelsaure Titanlösung zur Verfügung, wie sie bei der großtechnischen Herstellung von Titandioxydpigmenten anfällt. Die Bereitung dieser Lösung geschah durch Aufschluß von Ilmenit ($FeTiO_3$) mit konzentrierter Schwefelsäure, Verdünnen, Absitzenlassen und Zentrifugieren vom Ungelösten. Nach einer Reduktion des gelösten Eisens und Zugabe von Wasser oder konzentrierter Schwefelsäure wurden so Titanlösungen mit wechselnden Konzentrationen hergestellt.

Zur Darstellung salzsaurer Titanlösungen ist ferner weitgehend gereinigtes und wiederholt destilliertes Titan-tetrachlorid unter Rühren in Salzsäure eingetragen und dann durch Zusatz von Säure oder Wasser eine Reihe verschiedener Konzentrationen hergestellt worden.

Die Hydrolyse der Lösungen geschah durch dreistündiges Erhitzen beim Siedepunkt und nachfolgendes Filtrieren und Waschen des Hydrolysats. Schließlich wurde das eisenfreie Hydrolysat 3 Stunden bei 300° C

1) V. M. Goldschmidt, T. Barth, G. Lunde u. W. Zachariasen, *Geochem. Verteilungsges.* Oslo 1926.

2) O. Hassel, *Kristallchemie*, S. 46, Leipzig 1934.

getrocknet und zur Untersuchung des Umwandlungsintervalls je eine Stunde lang im elektrischen Ofen auf verschieden hohe Temperaturen vorerhitzt.

Rein qualitativ ergab sich zunächst folgendes Bild.

a) Schwefelsaure Titanlösungen lieferten, wie immer die Hydrolysenbedingungen gewählt wurden, ein Hydrolysat, das röntgenographisch Anatas vorstellte. Dieser Anatas wandelt sich, in Übereinstimmung mit den Befunden von N. Parravano und V. Cagliotti¹⁾ je nach den Konzentrationsbedingungen bei der Hydrolyse, zwischen 600° und 1000° C in Rutil um. Eine Alterung der gefällten Hydrolysate bewirkt eine Verschiebung des Umwandlungsintervalles nach höheren Temperaturen, ebenso kann durch geringe Zusätze von Schwefelsäure abspaltenden Stoffen zum Hydrolysat der Umwandlungspunkt auf 1100° und über 1200° verschoben werden. Ein Gehalt an Fe^{++} der Hydrolysenlösung ist ohne Einfluß auf das Umwandlungsintervall des daraus gefällten Anatashydrolysates²⁾, da das Eisen aus dem Niederschlag ausgewaschen werden kann.

b) Salzsäure Titanlösungen liefern in weiten Konzentrationsbereichen Rutil als Produkt der Hydrolyse. Fügt man jedoch einer salzsäuren Titanlösung mit 1,0 Mol TiO_2 und 0,6 Mol HCl pro Liter steigende Mengen Schwefelsäure zu, so enthalten die ausfallenden Hydrolysate steigende Mengen Anatas. Werden die mit H_2SO_4 versetzten salzsäuren Titanlösungen in frisch vorbereitetem Zustande, wie oben beschrieben, der Hydrolyse unterworfen, so zeigen die Röntgendiagramme der Hydrolysate, daß von einem Gehalt von 2,5 Gew.-% H_2SO_4 an (bezogen auf den Gehalt an TiO_2 in der Lösung) Anatas neben Rutil auftritt. Bei einem Gehalt von 5,0 Gew.-% H_2SO_4 besteht das Hydrolysat nur noch aus Anatas. Diese Anataspräparate wandeln sich bei 650° C in Rutil um.

c) Aus einer schwefelsäuren Titanlösung wurde mit Ammoniak das Oxydhydrat gefällt, gewaschen, in konzentrierter Salzsäure gelöst und die Fällung mit Ammoniak wiederholt. Das gewaschene, bei 300° getrocknete Produkt stellte trotz der doppelten Umfällung Anatas dar. Wird jedoch das doppelt gefällte, noch feuchte Oxydhydrat mehrere Tage lang mit destilliertem Wasser gewaschen, so liefert das bei 300° getrocknete Präparat das Röntgendiagramm des Rutils.

Im Gegensatz dazu kann die an Anatas-Hydrolysate gebundene Schwefelsäure durch Waschen mit Wasser oder alkalischer Waschflüssig-

1) N. Parravano u. V. Cagliotti, a. a. O.

2) Siehe auch A. W. Pamfilow u. J. Iwantschewa, J. Chim. gén. (russ.) 10 (1940) 154—157.

keit nicht soweit entfernt werden, daß sich das Produkt spontan in Rutil umwandelt.

Für die Beziehung zum natürlichen Vorkommen ist es also interessant festzustellen, daß Anatas und Rutil aus der gleichen Lösung gleichzeitig entstehen können, und daß je nach der Vorgeschichte der Präparate sich für das Umwandlungsintervall Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 1200° C ergeben.

d) Die Bildung von Brookit als Hydrolysat oder als Zwischenprodukt bei der Umwandlung zu Rutil konnte bei dieser Art der Darstellung nicht beobachtet werden. In Analogie zu der Stabilisierung des Anatasgitters durch SO_3 oder durch Phosphorsäure¹⁾ kann man vermuten, daß für die Bildung des natürlichen Brookits ein zunächst noch unbekannter Stabilisator notwendig ist.

3. Gitterkonstanten, Dichtemessungen, Glühverlustbestimmungen und Analysen.

a) Präparatives.

Das untersuchte Präparat (Nr. 280) war ein TiO_2 -Hydrolysat, welches durch Hydrolyse bei Siedehitze aus einer Lösung, die 2,2 Mol TiO_2 , 4,4 Mol H_2SO_4 und 0,5 Mol Fe^{++} pro Liter enthielt, erhalten wurde. Der Niederschlag war abfiltriert und, auf je 100 g feuchte Substanz gerechnet, mit 4 Liter destilliertem Wasser gewaschen worden. Danach war die Waschflüssigkeit Fe^{++} -frei. Da Vorversuche Alterungseffekte ergeben hatten, die zu einer Verschiebung des Umwandlungsintervalles führen, wurde das feuchte Präparat 6 Monate in einem verschlossenen Gefäß einem Alterungsprozeß bei Raumtemperatur unterworfen. Nach einer einstündigen Erhitzung auf die entsprechenden Temperaturen erwiesen sich besonders die niedrig vorerhitzten Präparate als hygroskopisch und sind daher vor der Röntgenuntersuchung und Dichtebestimmung über Phosphorpentoxyd aufbewahrt worden. Der Beginn der Umwandlung dieses Anataspräparates in Rutil lag bei 900° C.

b) Röntgenuntersuchung.

Als Röntgenrohr diente ein technisches Rohr mit Kupferantikathode und Nickelfilter. Die Präparate wurden mit Hilfe eines Verdünnungsmittels auf Glasnadeln aufgetragen und besaßen einen Durchmesser von 0,2 mm. Als Eichsubstanz zur Gitterkonstantenberechnung wurde Natriumchlorid p. a. (Merck) verwendet. Die Schätzung des Rutilgehaltes

1) N. Parravano u. V. Cagliotti, a. a. O.

(*R* in Fig. 1) geschah visuell durch Vergleichen mit Pulveraufnahmen von Anatas-Rutilmischungen bekannter Zusammensetzung.

Die Vermessung der Röntgendiagramme ließ erkennen, daß innerhalb der erzielten Fehlergrenzen, in dem Temperaturbereich von 700° C bis zur Umwandlung eine Änderung der Abmessungen der Elementarzelle des Anatas nicht eintritt. Unterhalb 600° C waren die Linien des Debye-Scherrer-Diagramms sehr diffus und konnten daher nicht zu einer genaueren Gitterkonstantenberechnung verwendet werden. Zur Auswertung gelangten nur Glanzwinkel mit $\vartheta > 90^\circ$.

Als Achsen der tetragonalen Elementarzelle des synthetisch hergestellten Anatastrkristalls sind

$$a = 3,776 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$c = 9,486 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

gefunden worden.

Während die Schärfe der Linien bis zur Umwandlung gleichmäßig zunimmt, sind Intensitätsänderungen vor der Umwandlung oder während derselben nicht feststellbar. Der aus diesem Anatas entstehende Rutil ändert im Laufe der Temperaturbehandlung seine Gitterkonstante ebenfalls nicht merklich. Die Abmessungen der tetragonalen Zelle des synthetischen Rutils betragen

$$a = 4,589 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$c = 2,954 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

Die Auslöschungen bestätigen die Raumgruppen D_{4h}^{19} und D_{4h}^{14} für Anatas und Rutil¹⁾.

Ein Vergleich mit den bei natürlichem Anatas und Rutil erhaltenen Werten (Tabelle I) lehrt, daß der synthetische Rutil praktisch die gleiche Gitterkonstante wie der natürliche Kristall besitzt.

Tabelle I.

	Röntgen- dichte	a	b	c
synth. Anatas (Neubestimmung)	3,885	3,776		9,486
natürl. Anatas ²⁾	4,04	3,73		9,37
natürl. Brookit ³⁾	4,12	9,2	5,44	5,14
synth. Rutil (Neubestimmung)	4,24	4,589		2,954
natürl. Rutil ⁴⁾	4,26	4,58		2,95

1) Bezeichnung nach den »Intern. Tabellen z. Bestimmung v. Kristallstrukturen« Berlin 1935.

2) L. Vegard, Philos. Mag. **32** (1916) 505—518.

3) L. Pauling u. H. Sturdivant, Z. Kristallogr. **68** (1928) 239.

4) V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze, Oslo 1926.

Der synthetische Anatas hingegen hat ein gegen den natürlichen Kristall leicht aufgeweitetes Gitter.

Aus der oben gegebenen Darstellung der Kristallstruktur kann nun abgeleitet werden, daß bei dem Übergang von Anatas bzw. Brookit zu Rutil gemeinsame Kantenbindungen der Koordinationsoktaeder gelöst werden müssen, damit von den 4 bzw. 3 gemeinsamen Kanten nur noch 2 im Rutilgitter erhalten bleiben. Während also bei Umwandlungen, die eine Änderung der Koordination in 1. Nachbarschaft verlangen, mit zunehmender Temperatur jedes einzelne Atom wachsende Temperaturschwingungen auszuführen hat, wird man in dem vorliegenden Fall mit Schwingungen ganzer Ionenkomplexe zu rechnen haben¹⁾.

Eine Einlagerung von Fremdionen, und damit eine Bewegungs- und Umwandlungsbehinderung des Anatasgitters, könnte daher so erfolgen, daß von den Zwischengitterplätzen her eine Abstützung der Sauerstoffpolyeder erfolgt und damit deren Beweglichkeit herabgesetzt wird.

c) Dichtebestimmungen.

Die Dichtebestimmungen sind im Hochvakuum durch Aufdestillieren von reinem, trockenem Xylol als Pyknometerflüssigkeit bei 25° C ausgeführt worden. Die Substanzeinwaage betrug dabei jeweils ungefähr 2 g und die in der Tabelle II unter $D_{P_{yk}}^{25^\circ}$ angeführten Werte stellen die aus je 4 Einzelbestimmungen gemittelten pyknometrischen Dichtewerte vor. Die Einzelbestimmungen wichen maximal um $\pm 0,005$ Einheiten vom Mittelwert ab.

Eine stichprobenweise Wiederholung der Dichtebestimmungen mit Wasser und Petroleum als Pyknometerflüssigkeiten führte praktisch zu den gleichen Werten, so daß Einflüsse der Substanz auf die Flüssigkeiten nicht vorliegen können²⁾. Aus der Tabelle I ist ferner zu entnehmen, daß die aus den neu bestimmten Gitterkonstanten errechneten Röntgendichten (D_x) des gebildeten Rutils in guter Übereinstimmung mit den Pyknometerdichten sind. Der aus schwefelsaurer Lösung entstehende Anatas jedoch weist gegenüber der errechneten Röntgendichte verminderte Pyknometerdichten auf, die als Funktion der Temperatur aufgetragen (Fig. 1) ein Maximum und kurz vor dem Beginn der Umwandlung ein Minimum durchlaufen.

Der geschilderte Verlauf der Dichtetemperaturkurve konnte durch die Untersuchung anderer TiO_2 -Präparate, die aus verschiedenen konzentrierten Lösungen stammten, reproduziert werden. Entsprechend der früher oder

1) M. J. Buerger u. C. M. Bloom, Z. Kristallogr. **96** (1937) 182—200.

2) E. Cohen u. N. W. H. Addink, Z. physik. Chem. [A] **168** (1934) 188—214.

Tabelle II. Präparat (Nr. 280)

t°	% Glühverlust	Gew.-% SO_3	$D_{Pyk}^{25^\circ}$
300	9,4	6,4	3,66
400	7,6	6,3	3,69
500	5,4	4,3	3,76
550	3,2	2,7	3,82
600	2,2	1,6	3,83
650	1,6	1,1	3,84
700	0,9	0,6	3,85
750	0,6	0,3	3,87
800	0,5	0,3	3,87
850	0,3	0,3	3,87
900	0,1	0,1	3,85
950	0,1	0,1	3,97
1000	0,1	0,1	4,19
1050	0,1	0,07	4,19
1100	—	—	4,19
1160	—	—	4,19
1200	—	—	4,23

später einsetzenden Umwandlung dieser Präparate waren auch die Wendepunkte der Dichtekurven nach höheren oder tieferen Temperaturen verschoben. Anataspräparate die unter $750^\circ C$ in Rutil übergehen, liefern oft eine Dichtekurve, die in dem Gebiet kurz vor der Umwandlung konstant verläuft, trotzdem Glühverlust und SO_3 -Gehalt weiter absinken. Bei niedrigeren Umwandlungstemperaturen wird also das Dichteminimum offenbar von einem noch anhaltenden Dichteanstieg überlagert.

In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß auch die in der Natur anzutreffenden Anataskristalle oft eine, im Vergleich zur Röntgendichte von 4,04, erniedrigte Pyknometerdichte von 3,82 bis 3,95¹⁾ zeigen, obgleich aus den Dichtemessungen von A. Schröder²⁾ nicht die bei synthetischen Präparaten auftretenden Dichteeffekte festzustellen sind.

d) SO_3 -Analyse und Bestimmung des Glühverlustes.

Die Frage nach der im Anatasgitter eingelagerten SO_3 -Menge ist durch quantitative analytische Bestimmungen nicht ohne weiteres zu beantworten, da ja noch die Möglichkeit besteht, daß ein Teil der Schwefelsäure adsorptiv gebunden ist. In Übereinstimmung damit fanden N. Parravano und V. Cagliotti³⁾ keinen direkten Zusammenhang zwischen der Um-

1) P. Niggli, a. a. O.

2) A. Schröder, a. a. O.

3) N. Parravano u. V. Cagliotti, a. a. O.

wandlungsverzögerung und dem SO_3 -Gehalt der Hydrolysate. Es kommt hier offenbar weniger auf die absolute Menge als vielmehr auf den Platz des Stabilisators im Gitter an. Im allgemeinen schwanken die analytisch bestimmten SO_3 -Mengen der verschiedenen vorgetrockneten Hydrolysate zwischen 2% und 8% SO_3 .

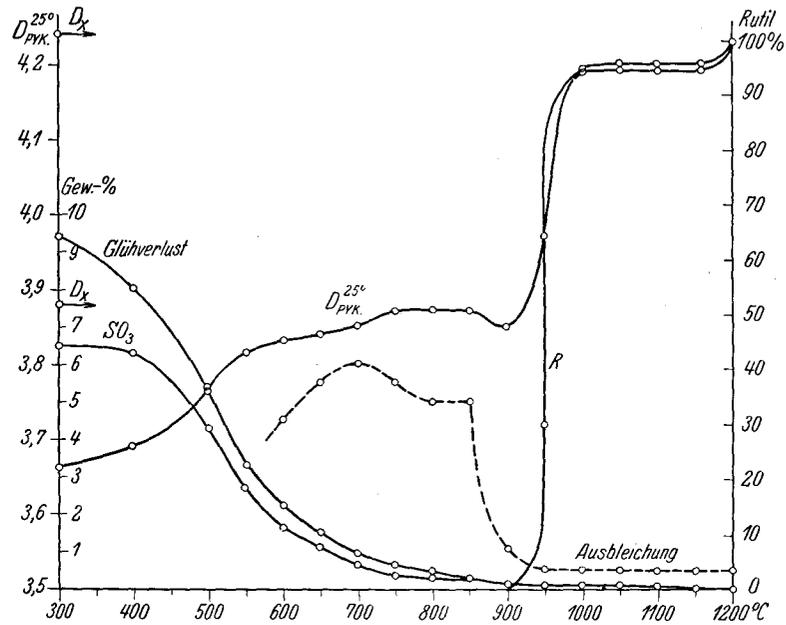


Fig. 1. R = röntgenogr. verfolgte Umwandlung zu Rutil;
 $D_{PYK}^{25^\circ}$ = Pyknometerdichten; D_x = Röntgendichten.

Die Bestimmung des SO_3 -Gehaltes geschah schließlich durch doppelten Aufschluß mit Alkalikarbonat. Ein einfaches Aufschmelzen mit Alkalikarbonat genügt nicht, weil bei dem nachfolgenden Lösen der Alkalititanate TiO_2 ausfällt und ein Teil der Schwefelsäure mitgerissen wird, der dann teilweise im Gitter eingebaut, nicht ausgewaschen werden kann und so der Bestimmung entgeht.

Die außerdem angeführten Glühverlustwerte bedeuten die Gewichtsabnahme der Substanz nach einer zweistündigen Erhitzung auf 1200° C und sind in Prozenten der Einwaage ausgedrückt.

4. Die Elementarzelle des fehlgeordneten Kristalls.

Das vor der Umwandlung auftretende Dichteminimum an synthetischen Anataspräparaten ist außerdem von G. F. Hüttig und K. Koster-

hon¹⁾ beobachtet und daraus auf eine Auflockerung als Vorstufe der Umwandlung (Hedvall-Effekt) geschlossen worden. Weil jedoch weder aus der Lage noch aus der Breite der Interferenzlinien der entsprechenden Röntgendiagramme eine Gitteraufweitung von diesen Ausmaßen feststellbar ist, kann unter der Annahme einer Fehlordnung des Anatastkristalls dieses Dichteminimum eine andere Deutung erfahren²⁾:

Die in der schwefelsauren Titanlösung vorhandenen kolloidalen Komplexe lassen im Augenblick der Hydrolyse einen Anataskristall entstehen, der SO_3 im Gitter eingebaut enthält. Aus dem fehlgeordneten Anatasgitter diffundiert im Laufe der Temperaturbehandlung der SO_3 -Stabilisator und hinterläßt dort Leerstellen, die in einem Dichteabfall zum Ausdruck kommen.

Da die Glühverlust- und SO_3 -Kurven einem Minimum zustreben, das mit dem Beginn der Umwandlung zusammenfällt, ist es naheliegend, anzunehmen, daß der Beginn der Umwandlung erst nach der teilweisen Diffusion des Stabilisators erfolgen kann.

Aus dem Verlauf der Kurven ist ferner zu entnehmen, daß die Substanz über die beginnende Umwandlung bei 950° hinaus hartnäckig SO_3 in geringen Mengen zurückhält und damit die Umwandlung der letzten Reste an Anatas erst bei 1200° C gelingt.

Errechnet man die Dichtewerte mechanischer Mischungen, unter der Voraussetzung, daß die an den Wendepunkten der Dichtekurven gefundenen Glühverlustwerte einer Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht von 1,85 zuzuschreiben sind, so erhält man die in der Tabelle III angeführten Zahlenwerte.

Tabelle III.

	t° C	Glühverlust %	Pyknom. Dichte exp.	Berechnete Dichte der mech. Mischung
Präparat (Nr. 280)	850	0,3	3,87	3,87
	900	0,1	3,85	3,88

Im Dichteminimum übertreffen die Differenzen zwischen den errechneten und den pyknometrisch ermittelten Dichten die Fehlergrenzen der pyknometrischen Dichtebestimmung, so daß das Vorliegen einfacher mechanischer Mischungen nicht wahrscheinlich ist.

Der jenseits des Dichteminimums einsetzende Umwandlungsprozeß führt in jedem Fall zu Rutilkristallen, deren Pyknometerdichte (4,23) sich

1) G. F. Hüttig u. K. Kosterhon, Kolloid-Z. **89** (1939) 202—208.

2) Herrn Prof. G. F. Hüttig, Prag, bin ich für viele anregende Diskussionen zu diesem Thema sehr zu Dank verpflichtet.

innerhalb der Fehlergrenzen gut der Röntgendichte (4,24) anpaßt (s. Tabelle II). Aus der Übereinstimmung der pyknometrisch und röntgenographisch ermittelten Dichte für den Rutil muß geschlossen werden, daß auch bei so feinkörnigen Substanzen richtige Dichtemessungen möglich sind und daß damit die am Anatas bestimmten Dichtewerte den wirklichen Verhältnissen entsprechen¹⁾.

Da diese Rutilpräparate gleichzeitig weitgehend SO_3 -frei sind, kann ausgesagt werden, daß die im Anatasgitter vorhandenen Fehlstellen nach der Umwandlung zu einem wohlgeordneten Rutilgitter nicht mehr existenzfähig sind.

Die Trennung der Anteile an gittergebundenem SO_3 und an adsorbierter Schwefelsäure stößt insofern auf Schwierigkeiten, als sich der Beginn der Diffusion aus dem Gitter mit der Abgabe von Adsorbiertem offenbar überlagert. Erst vom Maximum der Dichte angefangen, kann man annehmen, daß die Abgabe von Adsorbiertem beendet ist und der weitere Verlauf der Dichtekurve bis zur Umwandlung allein durch gittergebundene Bestandteile bestimmt wird.

Aus den bisher vorliegenden Ergebnissen kann nun versucht werden, denjenigen SO_3 -Gehalt zu berechnen, der in das Gitter eingebaut, zu jenen experimentell festgestellten Dichteeffekten führen könnte:

Bei einem Mischkristall vom Typus einer Leerstellenfehlordnung müßten durch den Einbau von SO_3 in das Anatasgitter je 3 Ti^{+4} - durch 2 S^{+6} -Ionen so ersetzt werden, daß das Sauerstoffteilgitter vollständig besetzt bleibt. Ein Mischkristall vom Zwischengittertypus würde hingegen ein mit Ti^{+4} - und S^{+6} -Ionen vollständig besetztes Titanteilgitter enthalten, während die den S^{+6} entsprechenden zusätzlichen O^{-2} auf Zwischengitterplätze zu liegen kommen. Bedeuten in der allgemeinen Beziehung zur Berechnung der Dichte

$$D = \frac{a \cdot Ti + b \cdot S + c \cdot O}{V \cdot N_L}$$

a = die Anzahl der besetzten Titanplätze,

b = die Anzahl der besetzten Schwefelplätze,

c = die Anzahl der besetzten Sauerstoffplätze,

V = das Volumen der Elementarzelle,

$N_L = 6,06 \cdot 10^{23}$,

Ti , S und O die entsprechenden Atomgewichte,

1) Siehe die Diskussionsbemerkungen von R. Fricke, W. Klemm sowie F. Schoßberger, Z. Elektrochem. **46** (1940) 500.

und bezeichnet man die Mole an eingelagertem SO_3 mit x , so erhält man für den Leerstellentypus aus

$$a/b = (1 - x)/x; \quad 2a + 3b = c; \quad c = 8$$

und

$$D_L = \frac{8}{V \cdot N_L} \left[\frac{1-x}{2+x} \cdot Ti + \frac{x}{2+x} \cdot S + O \right].$$

Für die Dichte des Mischkristalls nach dem Zwischengittertypus gelten entsprechend

$$a/b = (1 - x)/x; \quad 2a + 3b = c; \quad a + b = 4$$

und

$$D_Z = \frac{4}{V \cdot N_L} [(1 - x) \cdot Ti + x \cdot S + (2 + x) \cdot O].$$

Da der Beginn der SO_3 -Diffusion bereits vor dem Dichtemaximum einsetzen wird, muß der dort erreichte Dichtewert einerseits durch die in das Hydrolysat ursprünglich eingebaute SO_3 -Menge und andererseits durch die hier schon beginnende Diffusion aus dem Gitter bestimmt sein. Der im Dichtemaximum analytisch bestimmte SO_3 -Gehalt stellt also einen Restgehalt an gittergebundenem SO_3 dar, der gegen das Dichteminimum weiterhin noch abnimmt. Das Präparat (Nr. 280) besaß nun im Dichtemaximum 0,3 Gew.-% und im Dichteminimum 0,1 Gew.-% SO_3 als Restgehalt. Damit die zugehörigen Fehlordnungsdichten einen den experimentell gefundenen Pyknometerdichten analogen Gang aufweisen, müßte, wie die Rechnung ergibt, das Hydrolysat im Falle eines Leerstellenmischkristalls 0,47 Gew.-% SO_3 und bei Vorliegen einer Zwischengitterfehlordnung 0,7 Gew.-% SO_3 eingebaut haben.

Geht man von diesen Werten aus und errechnet mit ihrer Hilfe die Fehlordnungsdichten der teilweise abgebauten Mischkristalle bei 850° und 900° C (Maximum bzw. Minimum der Dichte), dann erhält man sowohl für D_L als auch für D_Z gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Tabelle IV). Der geringe Gehalt an Glühverlust — H_2O ist dabei vernachlässigt worden.

Wenngleich innerhalb der erzielten Fehlergrenzen zwischen diesen beiden Fehlordnungen nicht entschieden werden kann, so zeigen die Zahlenwerte der Tabelle IV, daß durch derartige Einlagerungen die hier beobachteten Dichteeffekte möglich werden.

Eine weitere Einbaumöglichkeit¹⁾ besteht darin, daß der Ein- oder Anbau an den Mosaikgrenzen erfolgt, so daß die Sauerstoffspitze eines an

1) Für diesen Hinweis und das freundliche Interesse an dieser Arbeit habe ich Herrn Prof. Dr. F. Laves, Göttingen sehr zu danken.

Tabelle IV.

	Leerstellen- mischkristall	Zwischengitter- mischkristall	$D_{pyk}^{25^\circ}$ (experiment.)
Ursprüngl. Zusammensetzung des Mischkristalls Gew.-% SO_3 (berechnet)	0,47	0,7	
Dichte eines bis auf 0,3 Gew.-% SO_3 abgebauten Mischkristalls	3,867	3,865	3,87
Dichte eines bis auf 0,1 Gew.-% SO_3 abgebauten Mischkristalls	3,855	3,854	3,85

der Oberfläche sitzenden TiO_6 -Oktaeders, gleichzeitig Spitze eines angelegerten SO_4 -Tetraeders wird. Bei dieser Art des Anbaues bliebe auch die tetraedrische Koordination der Sauerstoffe um den Schwefel gewahrt. Die Aufweitung der Zwischenräume der Kristallblöcke könnte auch hier sowohl zu einer verminderten Dichte als auch zu Umwandlungsstabilisierungen und Erzeugung von Hohlstellen mit zunehmender SO_3 -Diffusion führen.

5. Die photosensibilisierende Wirkung von Titandioxyd.

Die ausgedehnte Verwendung, welche Titandioxyd als Weißpigment in der Technik gefunden hat, führte bald zur Beobachtung sehr eigenartiger Erscheinungen. Die Anstriche, die in Verbindung mit einem Bindemittel und Titandioxyd des Handels (Anatas) hergestellt worden waren, zeigten unter dem Einfluß von Licht und Wetter keine besonders gute Haltbarkeit¹⁾. Diese Erscheinung, die als »Abkreiden« des Anstriches bekannt ist, besteht in einer Zerstörung des Bindemittels, so daß die einzelnen Pigmentteilchen ihren Zusammenhalt verlieren.

Außerdem war bekannt, daß das Ausbleichen von Farbanstrichen an sich lichtechter Buntfarben auf die Gegenwart des zur Aufhellung zugesetzten Titandioxyds zurückzuführen ist²⁾. Ähnliche Effekte treten bei TiO_2 -

1) H. Wagner, Die Körperfarben, Stuttgart 1939, S. 217; E. R. Trautmann u. W. G. Vannoy, Ind. Engng. Chem. **32** (1940) 232—237; L. W. Ljutin u. E. V. Gussjatzkaja, J. angew. Chem. (USSR.) **8** (1935) 833.

2) E. Keidel, Farben-Ztg. **34** (1929) 1242; H. Wagner, Farben-Ztg. **34** (1929) 1243—1245; **37** (1932) 1480—1482; L. Makenzie-Richards, Nat. Paint Bull. **4** (1940) Januar/Februar.

beschwerten Wellpapieren¹⁾ und bei der Verwendung von Titandioxyd als Kunstseidemattierungsmittel²⁾ auf.

Es ist weiterhin versucht worden, das rasche Ausbleichen von Titandioxyd-Buntfarbenmischungen durch die zerstörende Wirkung von Titansulfat bzw. Schwefelsäure zu erklären, die in den Titandioxydpräparaten des Handels enthalten sein könnten³⁾. Aber schon durch L. Keiner⁴⁾ wurde für die Deutung dieser Erscheinungen eine photochemische Wirkung in Betracht gezogen, bei der das Titandioxyd als Sensibilisator wirkt.

Kürzlich ist von C. F. Goodeve und J. A. Kitchener⁵⁾ das Ausbleichen von Chlorazolfarbstoffen in Gegenwart von Titandioxyd eingehend untersucht und festgestellt worden, daß photochemische Aktivität und UV-Absorption des TiO_2 im gleichen Wellenlängengebiet stattfinden. Andere anorganische Weißpigmente, die im UV nicht absorbieren, erwiesen sich in bezug auf eine Ausbleichwirkung gegen organische Farbstoffe als photochemisch inaktiv. Die genannten Verfasser benutzten ferner zur Klärung des Reaktionsmechanismus eine Vorstellung von J. Frenkel⁶⁾, nach welcher die Absorption von Licht in einem kristallinen Dielektrikum nicht nur zur Ionisation, sondern auch zur Anregung führen kann. Der entstehende Zustand, »Exciton« genannt, kann sich in ähnlicher Weise durch den Kristall bewegen, wie es bei der Ionisation das Elektron und das »positive Loch« tun. Die Versuche ließen erkennen, daß die Quantenausbeute im Laufe der Ausbleichreaktion an der Absorptionskante des TiO_2 sehr stark zunimmt, und daß TiO_2 hier als wirklicher Photosensibilisator wirkt.

Der Excitonmechanismus liefert somit eine Erklärung für den Energietransport vom Ort des absorbierten Lichtquants zum Ort des an der Oberfläche des TiO_2 -Kristalls adsorbierten Farbstoffmoleküls.

Bei allen diesen Untersuchungen ist nicht, oder in ungenügendem Maße ein möglicher Einfluß der verschiedenen Kristallmodifikationen des Titandioxyds auf die Ausbleichwirkung berücksichtigt worden. Wohl geben C. F. Goodeve und J. A. Kitchener für das von ihnen untersuchte

1) Zellstoff u. Papier **15** (1935) 496.

2) L. Keiner, Mel. Textilber. **15** (1934) 118—120; A. Prior, Monatshefte Seide u. Kunstseide **40** (1935) 415—420, 456—462; K. W. Zachrich, Z. angew. Chem. **53** (1940) 144—148.

3) H. Wagner, a. a. O.

4) L. Keiner, a. a. O.

5) C. F. Goodeve, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 340—347; C. F. Goodeve u. J. H. Kitchener, Trans. Faraday Soc. **34** (1938) 570—579, 902—912, dort auch die vollständige Literatur zu dieser Frage.

6) J. Frenkel, Physik. Z. Sowjetunion **9** (1936) 158.

Titandioxyd eine von H. B. Weiser und M. O. Milligan¹⁾ übernommene Darstellungsmethode an und führen aus, daß »nach dieser Herstellung ein Titandioxyd in seiner stabilsten Kristallform — dem Rutil — erhalten wird«. Aus der Originalarbeit der beiden letztgenannten Forscher ist aber ersichtlich, daß bei einer derartigen Darstellung nicht Rutil, sondern Anatas entsteht. Dieser Befund von H. B. Weiser und M. O. Milligan konnte für die vorliegende Untersuchung durch das Experiment bestätigt werden (s. Punkt b) auf S. 361).

Es war daher die Frage zu untersuchen, ob die aus den Dichteeffekten geschlossene Existenz einer Fehlordnung des Anatasgitters von Einfluß auf die photosensibilisierenden Eigenschaften ist.

Zur Prüfung der Ausbleichwirkung wurde das auf verschiedene Temperaturen vorerhitzte Präparat (Nr. 280) mit Dextrin als Bindemittel und Fanalviolett R²⁾ als Buntfarbe auf weißen Karton aufgestrichen und 50 Stunden dem Licht einer Quecksilberbogenlampe im Abstand von 20 cm ausgesetzt. Der jeweils auf die gleiche Fläche aufgebrauchte Anstrich setzte sich aus 2 ccm Dextrinlösung (5 g Dextrin auf 100 ccm dest. Wasser), 0,075 g Buntfarbe und 0,5 g TiO_2 zusammen. Die visuelle Schätzung des Ausbleichungsgrades geschah durch Vergleichen mit Vergleichsaufstrichen steigenden und bekannten Weißgehaltes, die im Dunkeln aufbewahrt wurden.

Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind der Fig. 1 in Abhängigkeit von der Temperatur der Vorerhitzung zu entnehmen.

Der Verlauf dieser Kurve zeigt, daß die Ausbleichung mit der zunehmenden Umwandlung Anatas-Rutil sehr rasch abnimmt. Aus der Kurve ergibt sich dann sofort der gesuchte Zusammenhang der Ausbleicheffekte mit der Fehlordnung des Anatasgitters. Das Maximum der Ausbleichung liegt an jener Stelle der Dichtekurve, wo trotz weiterem Glühverlust eine konstante Dichte und gleichzeitig das Dichtemaximum erreicht ist. Vor diesem Punkt ist der volle Einfluß der für die Ausbleichung aktiv wirkenden Fehlstellen durch adsorbiertes Wasser bzw. Schwefelsäure gehemmt. Im Dichteminimum setzt kurz vor der beginnenden Umwandlung ein Ausheilen der Fehlstellen ein, da hier der SO_3 -Stabilisator bereits weitgehend entfernt ist. Im Gegensatz dazu sollte bei Vorliegen eines Hedvalleffekts im Dichteminimum ein Anstieg in der Ausbleichwirkung zu erwarten sein.

Die teilweise in Umwandlung zu Rutil befindlichen Anataskristalle besitzen eine kleine und der daraus entstandene fehlordnungsfreie Rutil praktisch keine Ausbleichwirkung.

1) H. B. Weiser u. M. O. Milligan, J. physic. Chem. **38** (1934) 513—519.

2) Fanalviolett R s. G. Schulz, Farbstofftabellen 7. Aufl. 1931, Nr. 783.

Für den von C. F. Goodeve und J. A. Kitchener vorgeschlagenen »Excitontransport« scheint also eine Fehlordnung des Kristallgitters Vorbedingung zu sein.

Hier ist noch zwei Einwänden zu begegnen:

1. Könnte das Fehlen der Ausbleichwirkung beim Rutil, an der relativ hohen Temperatur der Vorerhitzung dieser durch Umwandlung entstandenen Präparate liegen oder einen Teilchengrößeneffekt vorstellen.

2. Könnte die große Ausbleichwirkung beim Anatas auch durch adsorbierte Schwefelsäure hervorgerufen sein.

Zur Klärung dieser beiden Fragen wurde zunächst Rutil verschiedener Teilchengröße durch Hydrolyse reiner salzsaurer Titanlösungen verschiedener Konzentration dargestellt und das Hydrolysat gewaschen und getrocknet. Die nicht vorerhitzten Proben ergaben ein Röntgendiagramm mit stark verbreiterten Rutillinien, wobei Reflexionen hochindizierter Netzebenen teilweise fehlten. Trotzdem zeigten diese Präparate keine Ausbleichwirkung. Ferner wurden den verschiedenen getrockneten und auch den vorerhitzten Rutilpräparaten verdünnte Schwefelsäure in dem Maße zugesetzt, daß die Gehalte an SO_3 dem in den Anataspräparaten festgestellten entsprach. Auch in diesen Fällen waren Ausbleichwirkungen nicht feststellbar.

Aus diesen Versuchen muß geschlossen werden, daß die Gitterstörungen und Teilchengröße eines durch Hydrolyse erzeugten Rutils keinen Einfluß haben und daß die Ausbleichwirkung des Titandioxyds ausschließlich auf fehlgeordnete Anataspräparate beschränkt ist.

Aus den gleichen Gründen führt die Verwendung von Rutil als Weißpigment zu einer wesentlich besseren Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit gegen das »Abkreiden« unter dem Einfluß von Licht und Wetter, wie aus kürzlich veröffentlichten Vergleichsversuchen mit reinen Anataspigmenten hervorgeht¹⁾. Die Zerstörung des Ölbindemittels²⁾ wird nur durch die photosensibilisierende Wirkung von Anatas- TiO_2 hervorgerufen, während Rutilpigmente diese Erscheinung nicht oder in sehr geringem Maße zeigen.

1) W. H. Hobcock, Off. Digest. Federat. Paint Varnish Product Clubs (1940) 304—323; R. E. Trautmann u. W. G. Vannoy, Ind. Engng. Chem. **32** (1940) 232—237.

2) C. F. Goodeve, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 340—347.

6. Zusammenfassung.

1. Bei der Hydrolyse schwefelsaurer Titanlösungen werden je nach den Versuchsbedingungen Anataspräparate erhalten, die sich zwischen 600° und 1200° in Rutil umwandeln lassen.

2. Salzsaurer Titanlösungen liefern im allgemeinen Rutil als Hydrolysat, während Zusätze von H_2SO_4 steigende Mengen an Anatashydrolysat erzeugen.

3. Der anormale Verlauf der Dichtetemperaturkurve von aus schwefelsauren Lösungen hergestellten Anatashydrolysaten läßt auf den Einbau von SO_3 in das Anatasgitter schließen. Der dabei entstehende fehlgeordnete Anataskristall besitzt eine verminderte Dichte und ein bezüglich seiner Umwandlung zu Rutil stabilisiertes Gitter.

4. Die Stabilisierung des Anatasgitters durch Fremdionen ist die Ursache für die je nach den Herstellungsbedingungen verschieden liegenden Umwandlungsintervalle Anatas \rightarrow Rutil.

5. Es werden verschiedene Fehlordnungsmöglichkeiten beim Anatas diskutiert, durch welche die experimentell gefundenen Dichteeffekte erklärt werden können.

6. Die Fehlordnung des Anatasgitters wird in Beziehung gebracht zu gewissen photosensibilisierenden Eigenschaften derartiger Präparate. Der durch Umwandlung aus Anatas dargestellte Rutil entsteht als geordnetes Kristallgitter und ist als Photosensibilisator viel weniger wirksam.

Chemische Werke Aussig-Falkenau.

Aussig a. d. Elbe, im Juni 1941.

Eingegangen am 22. Februar 1942.