

## Über die Systeme Alkalidititanat—Alkalifluorid\*.

5. Mitteilung zur Frage des Einflusses des Kationenradius auf die Bildungsenergie von Anlagerungsverbindungen.

Von

O. Schmitz-Dumont und A. Hildegard Schulz.

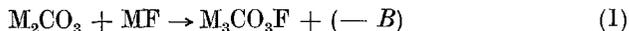
Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Bonn.

Mit 7 Abbildungen.

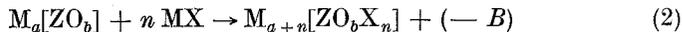
(Eingelangt am 22. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

### I. Einleitung.

In einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> wurde über die Systemreihe *Alkalifluorid/Alkalicarbonat* berichtet. In dieser Reihe gibt wohl Kalium- und Rubidiumcarbonat je eine Verbindung der Zusammensetzung  $M_3CO_3F$ ; aber die entsprechenden Verbindungen des Lithiums, Natriums und Cäsiums existieren nicht. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß die *Bildungsenergie* —  $B$  der Fluorcarbonate entsprechend der Gleichung



mit wachsendem Radius des Kations  $M^+$  von *negativen* zu *positiven* Werten ansteigt, um nach Überschreiten eines *Höchstwertes* wieder abzusinken. Dieses Verhalten ließ sich auf Grund einer energetischen Betrachtung deuten, die zur Aufstellung einer Beziehung zwischen *Bildungsenergie* und *Kationenradius* führte, welche für die allgemeine Reaktionsgleichung



folgende Gestalt besitzt:

$$-B = N_L e^2 \left[ \frac{k}{r + \varrho_M} - \frac{n \cdot \alpha_1}{\varrho_M + \varrho_F} \right] + Q_K. \quad (3)$$

\* Herrn Prof. Dr. G. Jantsch zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> O. Schmitz-Dumont und Irmgard Heckmann, Z. anorg. allg. Chem. **260**, 49 (1949).

Dem System zugeführte Energiebeträge erhalten positives, vom System abgegebene negatives Vorzeichen.

Es bedeuten:  $r$  = Mittelwert zwischen den Radien der Wirkungssphären von  $[\text{ZO}_b]^{a-}$  bzw. von  $[\text{ZO}_b\text{X}]^{(a+n)-}$ ,  $\varrho_M$  und  $\varrho_F$  Radien von  $\text{M}^+$  bzw.  $\text{X}^-$ ,  $\alpha_1$  = Kristallgitterfaktor für MF (formal der *Madelung*schen Zahl ähnlich),  $k = (a+n)\alpha_3 - a\alpha_2$ , wenn  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  die entsprechenden Faktoren der Kristallgitter von  $\text{M}_a[\text{ZO}_b]$  bzw.  $\text{M}_{a+n}[\text{ZO}_b\text{K}_n]$  sind;  $Q_K$  = Komplexbildungsenergie ( $[\text{ZO}_b]^{a-} + n\text{X}^- = [\text{ZO}_b\text{X}_n]^{(a+n)-} + Q_K$ ),  $N_L$  = *Loschmidtsche* Zahl,  $e$  = elektrisches Elementarquantum.

Gl. (3) gibt nicht nur den Gang der *Bildungsenergie* mit steigendem Kationenradius qualitativ richtig wieder, sondern gestattet auch eine Abschätzung der *Komplexbildungsenergie*  $Q_K$ .

Den *Alkalicarbonaten* formal analog sind die *Alkalimetatitanate*  $\text{M}_2\text{TiO}_3$ . Strukturell besteht natürlich zwischen den beiden Stoffklassen ein grundsätzlicher Unterschied, indem die Alkalicarbonate *Inselstruktur* mit  $\text{CO}_3^{2-}$  als selbständigen Gitterbausteinen besitzen, während die Alkalimetatitanate entweder ein *Koordinationsgitter* mit statistischer Verteilung von  $\text{M}^+$  und  $\text{Ti}^{4+}$  über die Kationenplätze bilden ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ), oder aber *hochpolymere Anionen*  $(\text{TiO}_3)_n^{2n-}$ , ähnlich den Metasilikaten, jedoch mit sechszähligen  $\text{Ti}^{4+}$  als Zentralionen, enthalten dürften. Trotzdem besteht grundsätzlich die Möglichkeit, daß derartige *Koordinationsgitter* oder Gitter mit ein-, zwei- oder sogar dreidimensional verknüpften anionischen Koordinationspolyedern in unserem Fall durch Einbau von *Alkalifluorid* in Gitter mit *Inselstruktur* verwandelt werden, indem die *Fluorionen* unter Sprengung von Ti—O—Ti-Bindungen in eine direkte Koordination zu den Ti-Atomen treten und begrenzte Komplexionen ausbilden. Unter diesem Gesichtswinkel betrachtet, lag es nahe, auch die *Alkalimetatitanate* in den Bereich der Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Kationengröße und Bildungsenergie von Anlagerungsverbindungen einzubeziehen. Voraussetzung für die experimentelle Bearbeitung war natürlich die Möglichkeit, Alkalimetatitanate rein darzustellen. Wie wir durch eigene Versuche bestätigen konnten, besteht diese Möglichkeit für das *Kaliumsalz* sicher nicht. Wahrscheinlich trifft Analoges auch für das Rb- und Cs-Salz zu. Damit erübrigte sich die Untersuchung der Systemreihe MF/ $\text{M}_2\text{TiO}_3$ . Im Gegensatz zu den Alkalimetatitanaten lassen sich die *Alkalidititanate*  $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  ohne Schwierigkeit durch Zusammenschmelzen von Alkalicarbonat mit  $\text{TiO}_2$  im Molverhältnis 1:2 gewinnen. Das Schmelzen und Erstarren erfolgt einheitlich bei definierten Temperaturen unter alleiniger Abscheidung von *Dititanat*. Damit ist die wesentlichste Voraussetzung für die Untersuchung der Systemreihe Alkalifluorid/Alkalidititanat gegeben. Wir prüften das Verhalten der *Alkalidititanate* zu den *Alkalifluoriden*, um zu sehen, ob auch hier das Auftreten von Verbindungen in den einzelnen Systemen MF/ $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$

von der Kationengröße abhängt. Damit ziehen wir erstmalig Verbindungen in den Bereich unserer Untersuchungen, die strukturell durch das Vorhandensein von *dreidimensional vernetzten Koordinationspolyedern*

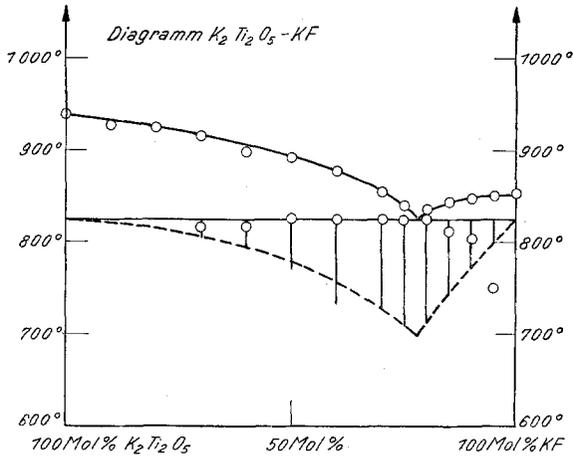


Abb. 1.

charakterisiert sind. Wir berichten zunächst über unsere Versuchsergebnisse, um nach eingehender Diskussion derselben zum Schluß auf die Frage der Existenz von *Alkalimetatitanaten* einzugehen.

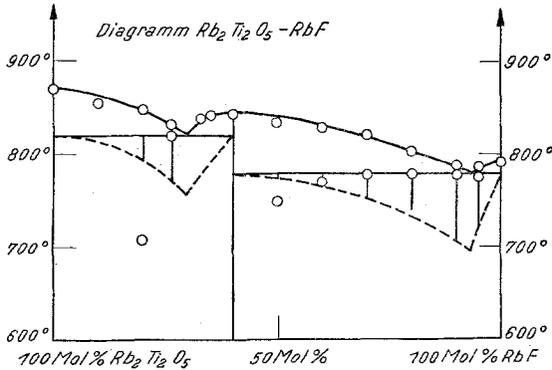


Abb. 2.

## II. Versuchsergebnisse.

Wir untersuchten mit Hilfe der thermischen Analyse die Systeme  $KF/K_2Ti_2O_5$ ,  $RbF/Rb_2Ti_2O_5$  und  $CsF/Cs_2Ti_2O_5$ . Wie aus den Erstarungsdiagrammen (Abb. 1, 2 und 3) hervorgeht, kommt nur in den Systemen mit RbF und CsF je eine *kongruent* schmelzende Verbindung vor, während

KF mit  $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  nur ein einfaches eutektisches System bildet. Das Diagramm des Systems mit RbF zeichnet sich durch ein flaches, das des Systems mit CsF durch ein ausgeprägt spitzes Maximum aus. Die Maxima beider Systeme liegen bei 40 Mol-% MF. Danach besitzen die Verbindungen die Zusammensetzung  $3\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{RbF}$  bzw.  $3\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CsF}$ . Die Existenz der *Rubidiumverbindung* geht sowohl aus dem Röntgenogramm (Abb. 4) als auch aus den optischen Eigenschaften hervor. Rubidium-Dititanat und -Fluorodititanat kristallisieren beide in rhombischen Nadeln, bei ersterem liegt  $n_\alpha$ , bei letzterem aber  $n_\gamma$  parallel zur Nadelachse. Außerdem zeigt das Dititanat höhere Interferenzfarben als die Fluoroverbindung. Die *Cäsiumverbindung* kristallisiert aus der Schmelze ebenfalls in langen Nadeln, die aber nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur zu einem mikrokristallinen Pulver zerfallen. Das gleiche Verhalten zeigt *Cäsiumdititanat*, was bereits von *Barblan*<sup>2</sup> beobachtet wurde. Vielleicht handelt es sich um eine enantiotrope Umwandlung. Das Rönt-

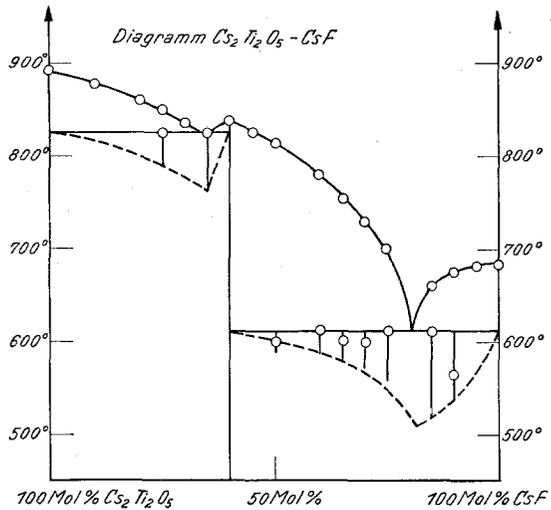


Abb. 3.

genogramm des Cäsiumdititanats weist keine Ähnlichkeit mit dem des Rubidiumdititanats auf (Abb. 4). Die zerfallenen Kristalle des *Cäsiumfluorodititanats* gaben das gleiche Röntgenogramm (Abb. 4) wie das entsprechende *Dititanat*. Auch im optischen Verhalten (schiefe Auslöschung) sind keine Unterschiede vorhanden. Es besteht somit kein Zweifel, daß *Cäsiumfluorodititanat* bei Raumtemperatur *nicht beständig* ist und in die Komponenten zerfällt. Das Vorhandensein von CsF ließ sich allerdings nicht mit Sicherheit aus dem Röntgenogramm entnehmen, was aber nicht viel besagt, zumal die starken CsF-Linien in unmittelbarer Nähe der Linien des Dititanats liegen bzw. mit diesen koinzidieren.

### III. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Über die Struktur der nachgewiesenen *Fluorodititanate*  $\text{M}_8\text{Ti}_6\text{O}_{15}\text{F}_2$  kann nur soviel gesagt werden, daß es sich *nicht* um *Inselstrukturen*

<sup>2</sup> F. F. Barblan, Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 23, 295 (1943).

handeln dürfte, da die Zahl der in das Kristallgitter der Ditanate eingelagerten Fluorionen zu gering ist, um eine genügende Anzahl von Ti—O—Ti-Brücken zu sprengen, wie es zur Ausbildung begrenzter komplexer Anionen notwendig wäre. Die Struktur der *Alkaliditanate* ist noch nicht mit genügender Sicherheit bekannt, um von hier aus den Versuch zur Entwicklung einer Strukturmöglichkeit für die Fluoriditanate wagen zu können.

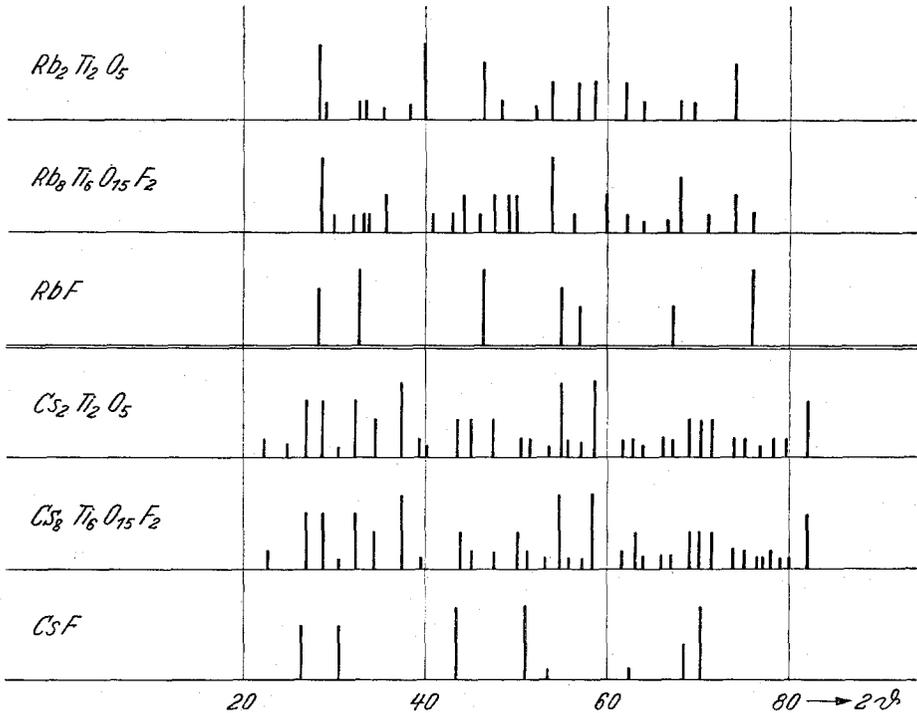
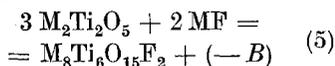


Abb. 4. Debyeogramme (Cu-K $\alpha$ -Strahlung).

Nach einem Strukturvorschlag von *Barblan*<sup>2</sup> befinden sich bei den rhombischen *Alkaliditanaten* im Kristallgitter (TiO<sub>6</sub>)-*Oktaederketten* in Richtung der *c*-Achse. Die Oktaeder sind im Zickzack so angeordnet, daß ein herausgegriffener Oktaeder mit den zwei benachbarten je eine gemeinsame Kante hat und alle drei Oktaeder eine gemeinsame Spitze besitzen, wie aus Abb. 5 hervorgeht. Diese Oktaederketten sind in allen drei Raumrichtungen über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft. Senkrecht zur *c*-Achse ergeben sich, zwischen den aneinandergrenzenden Ketten befindlich, durchgehende Hohlräume, welche nach *Barblan* für die Alkaliionen Platz bieten. Die stöchiometrische Zusammensetzung M<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erfordert, daß jede in einer Netzebene (Abb. 5) vorhandene

Lücke mit zwei Alkaliionen besetzt ist, was aber sehr unwahrscheinlich ist. Davon abgesehen, läßt sich auf Grund des Strukturvorschlages von *Barblan* die Bildung des Fluorodititanats  $M_8Ti_6O_{15}F_2$  nur schwer verstehen. Nimmt man an, daß entsprechend dem in Abb. 5 wiedergegebenen Schema in einer Ebene etwa parallel zur *b*-Achse sämtliche Verknüpfungen (*A*) zwischen den aneinandergrenzenden Oktaederketten gesprengt und in gleicher Weise die Verknüpfungen (*B*) zwischen der nächsten und übernächsten Kette durch den Eintritt von Fluorionen gelöst werden, so würde sich die stöchiometrische Zusammensetzung  $M_{16}Ti_{12}O_{30}F_3$  und nicht  $M_8Ti_6O_{15}F_2$  ergeben.

Betrachten wir nun die Reaktion zwischen *Alkalidititanat* und *Alkalifluorid*, so können wir folgende Feststellung machen: Da die *Kaliumverbindung nicht*, wohl aber die *Rubidiumverbindung* existiert, ist zu folgern, daß in der Systemreihe Alkalifluorid/Alkalidititanat die *Bildungsenergien* —*B* entsprechend der Reaktionsgleichung



zunächst *ansteigen*, und zwar von *negativen* (K-Verbindung) zu *positiven* (Rb-Verbindung) Werten. Da die Cäsiumverbindung im Gegensatz zur Rubidiumverbindung spontan zerfällt, dürfte die Bildungsenergie, auf Raumtemperatur bezogen, beim Übergang  $Rb_8Ti_6O_{15}F_2 \rightarrow Cs_8Ti_6O_{15}F_2$  wieder absinken. Das Verhalten der *Alkalidititanate* gegenüber *Alkalifluoriden* ähnelt etwa demjenigen der *Alkalimetavanadate*  $MVO_3$ . In der Systemreihe Alkalifluorid/Alkalimetavanadat<sup>3</sup> steigt die Bildungsenergie der hier vorkommenden Verbindungen  $M_3VO_3F_3$  mit zunehmendem Kationenradius monoton an, und zwar von der Li- zur Rb-Verbindung und wahrscheinlich weiter zur Cs-Verbindung. Auch die *Metavanadate* und wahrscheinlich auch die *Fluorometavanadate* besitzen keine eigentlichen Inselstrukturen, sondern *hochpolymere Anionen*, welche den ganzen Kristallit durchziehen. Immerhin wird im Falle dieser eindimensionalen Verknüpfung der Baugruppen die Anwendung der Gl. (3) noch berechtigt

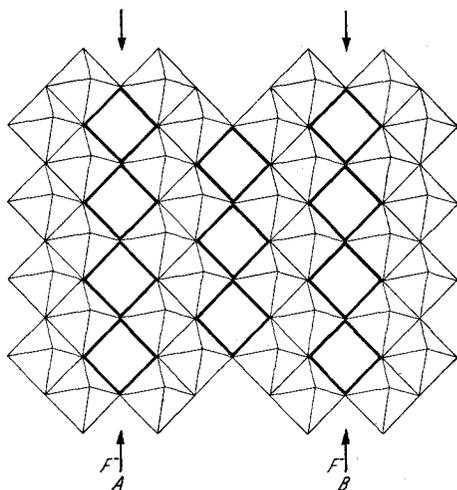


Abb. 5. Ausschnitt aus einer Netzebene von  $Na_2Ti_2O_5$  nach *Barblan*.

<sup>3</sup> O. Schmitz-Dumont und Erika Schmitz, Z. anorg. allg. Chem. **252**, 329 (1944).

sein, indem man für  $r$  in erster Näherung den Mittelwert zwischen den beiden Radien der die Baugruppen  $\text{VO}_4$  bzw.  $\text{VO}_4\text{F}_2$  einschließenden Kugeln einsetzt. Für  $Q_K$  wäre der Wert  $N_L \Phi/n$  einzusetzen, wenn  $\Phi$  die Arbeit ist, die bei der Anlagerung von  $2n$  F-Ionen an ein aus  $n$  Baugruppen bestehendes Anion  $(\text{VO}_3)_n^{n-}$  aufzuwenden ist ( $N_L = \text{Loschmidtsche Zahl}$ ). Bei einer dreidimensionalen Vernetzung, wie sie bei den *Dititanaten* und wahrscheinlich auch bei den *Fluorodititanaten* vorliegt, kann die Beziehung (3) nicht angewandt werden. Die Größe  $Q_K$  hat ihren Sinn als Komplexbildungsenergie verloren. Ferner kann man bei dem Vorhandensein eines dreidimensionalen vernetzten Ti—O-Gerüsts nicht erwarten, daß ein einfacher Zusammenhang zwischen Gitterenergie<sup>4</sup> und Radius  $\varrho_M$  des Alkaliions von der Gestalt

$$U = \frac{-A}{\varrho_M + a} \quad (6)$$

besteht ( $A$  und  $a = \text{konst.}$ ). Letzteres geht schon daraus hervor, daß die Molvolumina<sup>5</sup> der Alkalidititanate sich nur sehr angenähert nach dem Ansatz  $V = \Delta v + k \varrho_M^3$  berechnen lassen ( $\Delta v = \text{Volumeninkrement des Ti—O-Gerüsts}$ ,  $k = \text{konst.}$ ). Trotzdem ergeben die Experimentalbefunde einen eindeutigen Zusammenhang zwischen *Bildungsenergie* und *Kationenradius*, der qualitativ dem durch Gl. (3) wiedergegebenen ähnelt. Um diesen Befund zu deuten, können wir von der Gleichung

$$-B_T = -U_K + 3 U_2 + 2 U_1 \quad (7)$$

ausgehen ( $U_K$ ,  $U_2$  und  $U_1 = \text{Gitterenergien von } \text{M}_8\text{Ti}_6\text{O}_{15}\text{F}_2, \text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$  bzw. MF. —  $B$  stellt die Affinität der Reaktion  $3 \text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 + 2 \text{MF} = \text{M}_8\text{Ti}_6\text{O}_{15}\text{F}_2$  bei der Temperatur  $T = 0^\circ \text{K}$  dar. —  $U_1$  nimmt mit steigendem Kationenradius  $\varrho_M$  ab, entsprechend einer hyperbolischen Funktion

$$U_1 = \frac{-\alpha'}{\varrho_M + \varrho_F}. \quad (8)$$

Wenn  $-B_T$  mit  $\varrho_M$  ansteigen soll, muß  $\Delta U = -U_K + 3 U_2$  mit zunehmendem  $\varrho_M$  weniger abnehmen als  $U_1$ . Dies ist unter allen Umständen, von  $\varrho_M = 0$  ausgehend, der Fall, wie aus folgender Überlegung hervorgeht. Für unsere mehr qualitative Betrachtung können wir annehmen, daß sich die Gitterenergien für  $\text{M}_8\text{Ti}_6\text{O}_{15}\text{F}_2$  und  $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  nach dem einfachen Ansatz

$$U_K = \frac{-A}{\varrho_M + a} \quad \text{bzw.} \quad U_2 = \frac{-C}{\varrho_M + c} \quad (A \text{ u. } C = \text{konst.}) \quad (9)$$

annähernd berechnen lassen. Wir machen die plausiblen Annahmen, daß 1.  $A > 3 C$  und daß 2. die für die Gitterdimensionen charakteristischen

<sup>4</sup> Als Gitterenergie ist hier die Arbeit bezogen auf ein Mol zu verstehen, die beim Aufbau des Gitters aus  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{M}^+$  und  $\text{O}^{2-}$  bzw. aus  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{M}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$  und  $\text{F}^-$  gewonnen wird.

<sup>5</sup> Die Molvolumina wurden von *Barblan*, l. c., bestimmt.

Konstanten  $a$  und  $c$  größer als  $\varrho_F$  sind [ $\varrho_F$  in (8) entspricht den Konstanten  $a$  und  $c$ ]. Die erste Annahme entspricht der Notwendigkeit, daß  $(-U_K + 3 U_2) > 0$  ist. Andernfalls können keine positiven Werte für  $-B$  resultieren. Die Annahme 2 hat zur Folge, daß die den Funktionen (9) entsprechenden Hyperbeln flacher verlaufen als die Hyperbel, welche der Funktion (8) entspricht. Da die zum Gitter von  $M_8Ti_6O_{15}F_2$  gehörende Konstante  $a$  keinesfalls kleiner, sondern wahrscheinlich infolge der Einlagerung von  $F^-$  in das Dititanat-Gitter größer als die zum Gitter von  $M_2Ti_2O_5$  gehörende Konstante  $c$  ist, muß auch die Differenz  $\Delta U = -U_K + 3 U_2$  mit zunehmendem  $\varrho_M$  weniger abfallen als  $U_1$ . Daraus ergibt sich, daß die Differenz  $\Delta U + U_1$  und somit auch  $-B$ , bei  $\varrho_M = 0$  beginnend, mit zunehmendem  $\varrho_M$  zunächst ansteigen muß. Da alle drei für die Gitterenergien  $U_K$ ,  $U_2$  und  $U_1$  maßgebenden Funktionen (9) und (8) bei Annäherung von  $\varrho_M$  gegen  $\infty$  dem Werte Null zustreben, ist vorauszusehen, daß  $-B$  nach Überschreiten eines Höchstwertes wieder abnimmt. Daraus folgt, daß die Funktion  $-B(\varrho_M)$  einen ähnlichen Verlauf zeigt wie die für wahre Komplexverbindungen abgeleitete, der Gl. (3) entsprechende Funktion  $B(\varrho_M)$ .

Bei Temperaturen  $T > 0^\circ K$  kommt in Gl. (7) noch die Änderung der Gesamtenthalpie  $\Delta h$  und das Entropieglied  $T \Delta S$  hinzu:

$$-B_T = -U_K + 3 U_2 + 2 U_1 - \Delta h + T \Delta S = \Delta U - \Delta h + T \Delta S. \quad (10)$$

Während die Differenz  $\Delta U$  eine Funktion des Kationenradius  $\varrho_M$  ist, gehen statt dessen in  $\Delta h$  und  $\Delta S$  außer den Molvolumina, die wiederum von  $\varrho_M$  abhängen, im wesentlichen noch die Molgewichte der an der Reaktion (5) beteiligten Stoffe ein, die mit dem Gewicht des Kations  $M^+$  entsprechend anwachsen [vgl. die Näherungsformel von *Eastman*, J. Amer. chem. Soc. 45, 80 (1923), zur Berechnung von Entropien].  $\Delta h$  und  $\Delta S$  werden sich deshalb beim Übergang vom Li- zum Cs-Salz ändern, und zwar in gleichem Sinne. Bei der hier behandelten Systemreihe werden  $\Delta h$  und  $\Delta S$  positiv sein; nur so ist zu erklären, daß Cäsiumfluorodititanat bei niedriger Temperatur zerfällt, aber bei höherer stabil ist. Wenn  $\Delta h$  und  $\Delta S$  positiv sind, folgt, daß oberhalb einer bestimmten Temperatur die Differenz  $(-\Delta h + T \Delta S) > 0$  wird; sie steigt beim Übergang vom Li- zum Cs-Salz, das heißt mit dem Kationenradius  $\varrho_M$  an, was sich im Sinne einer Erhöhung der freien Enthalpie  $-B_T$  geltend macht. Ein Anstieg von  $-B_T$  mit  $\varrho_M$  kann also durch Überlagerung zweier Effekte zustande kommen, 1. durch das Wechselspiel der Gitterenergien, sofern das Maximum der Funktion  $\Delta U(\varrho_M)$  noch nicht überschritten ist, und 2. durch das Anwachsen der Differenz aus dem Entropieglied und der Enthalpieänderung. Das Auftreten eines Maximums für  $-B_T$ , wie es bei der vorliegenden Systemreihe der Fall ist, wird allein durch die

Änderung  $\frac{\delta \Delta U}{\delta \varrho_M}$  bedingt. Jedoch wird der Höchstwert von  $-B_T$  in Richtung größerer Kationenradien  $\varrho_M$  verschoben, wenn die Differenz  $(-\Delta h + T\Delta S) > 0$  ist.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die *Bildungsenergie* von *Doppelverbindungen* vom Typ  $M_{a+n}[ZY_bX_n]$ , die ebenso wie ihre Komponenten  $M_a[ZY_b]$  und  $MX$  *keine Inselstruktur*, das heißt nicht den Charakter eigentlicher Komplexverbindungen besitzen, mit ansteigendem *Kationenradius*  $\varrho_M$  einen ähnlichen Verlauf mit einem *Maximum* zeigt wie diejenige von solchen Anlagerungsverbindungen, welche als *wahre Komplexsalze* aufzufassen sind.

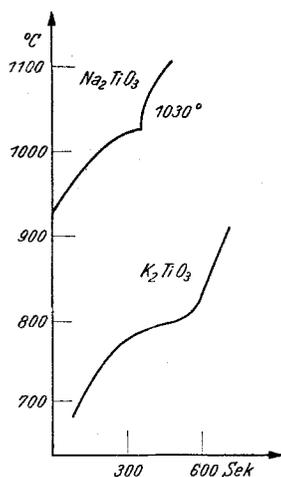


Abb. 6. Erhitzungskurven.

#### IV. Über die Existenz von Alkalimetatitanaten.

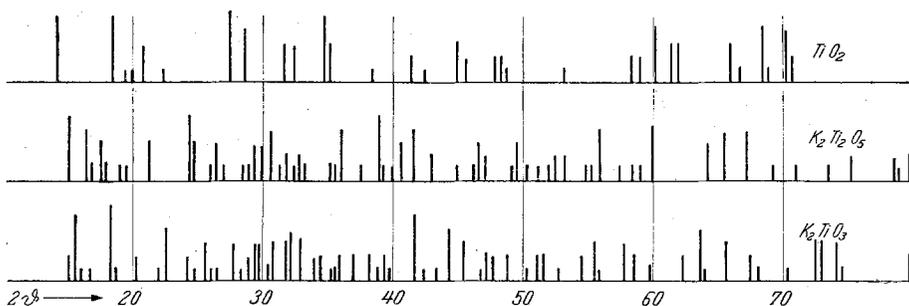
Das im NaCl-Gitter kristallisierende Lithiummetatitanat  $Li_2TiO_3$  kann als reine, wohldefinierte Verbindung erhalten werden. Es scheint, daß außer dieser nur noch die Na-Verbindung aus  $Na_2O$  und  $TiO_2$  als reiner Stoff mit definiertem Schmelz- und Erstarungspunkt erhalten werden kann. Nach unseren Experimentalbefunden dürfte die Kaliumverbindung nicht vollkommen rein zu gewinnen sein. Schmelzen, welche  $K_2O$  und  $TiO_2$  im Molverhältnis 1 : 1 enthalten, scheiden beim Erstarren neben  $K_2TiO_3$  stets Kaliumdititanat  $K_2Ti_2O_5$  und  $K_2O$  aus als Folge

eines in der Schmelze vorliegenden Gleichgewichtes



Wir versuchten, *Kaliummetatitanat* durch Zusammenschmelzen von  $K_2CO_3$  mit  $TiO_2$  im Molverhältnis 1 : 1 darzustellen. Es zeigte sich jedoch, daß die Gewinnung von Schmelzen, welche der genauen stöchiometrischen Zusammensetzung  $K_2TiO_3$  entsprechen, mit Schwierigkeiten verbunden ist, wenn man von  $TiO_2$  und  $K_2CO_3$  ausgeht (vgl. die Tabelle 1 auf S. 649). Um alles  $CO_2$  auszutreiben, bedarf es längeren Erhitzens über den Schmelzpunkt hinaus. Nach 6stündigem Erhitzen auf  $1100^\circ C$  enthält die Schmelze immer noch 0,5 bis 1%  $CO_2$ . Andererseits verdampfen unter diesen Bedingungen bereits nennenswerte Mengen Alkalioxyds (etwa 3 bis 4% des Gesamtalkalis). Im besten Fall erhielten wir durch Anwendung eines 4%igen Überschusses an  $K_2CO_3$  einen Schmelzkuchen, der noch

0,6%  $\text{CO}_2$  enthielt und ein Defizit von 0,7% des Gesamtalkalis hatte<sup>6</sup>. Es ist einleuchtend, daß man unter diesen Umständen keine reproduzierbaren Abkühlungskurven von den Metatitanatschmelzen erhalten kann. Stets beobachteten wir bereits zwischen 893 und 890° C einen ersten thermischen Effekt, der sich beim Animpfen mit abgeschreckter Schmelze als deutlicher Knickpunkt auf den Abkühlungskurven (Kurve 1 und 2, Abb. 6) zu erkennen gab. Impfte man nicht, so wurde statt des Knickpunktes ein plötzlicher starker Temperaturanstieg von annähernd 30° C im Bereich von 820 bis 860° C, offenbar eine Folge von Unterkühlung,

Abb. 7. Debyeogramme (Cu- $\text{K}_\alpha$ -Strahlung).

beobachtet. Visuell konnte festgestellt werden, daß in der stets schwach trüben Schmelze bei  $898 \pm 2^\circ \text{C}$  eine Kristallisation einsetzte, so daß bereits bei 890° das Thermolement nicht mehr aus der Schmelze gezogen werden konnte. Endgültige Erstarrung erfolgte im Bereich von 810 bis 785° C.<sup>7</sup> Der rosafarbige Schmelzkuchen bestand aus verfilzten nadeligen Kristallen. Wir nehmen an, daß als Folge des in der Schmelze bestehenden Gleichgewichtes (11) die Primärkristallisation aus Kaliumdititanat besteht und daß sich bei etwa 810° C neben  $\text{K}_2\text{O}$  in der Hauptsache Kaliummetatitanat abscheidet. Das Röntgenogramm der erstarrten Schmelze zeigte dementsprechend außer den starken Linien des  $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  noch neue Linien, welche wir dem  $\text{K}_2\text{TiO}_3$  zuordnen (Abb. 7). Unsere Befunde waren die gleichen, ob die Abkühlungskurven unter Anwendung von 8 bis 10 g Substanz und eines normalen Platintiegels oder eines Mikroplatintiegels mit 0,5 bis 0,8 g Substanz aufgenommen wurden. Auf den Erhitzungskurven machte sich lediglich ein thermischer

<sup>6</sup> E. W. Washburn und E. N. Bunting [Bur. Standards J. Res. 12, 239 (1934)] erhielten  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  durch Zusammenschmelzen von  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{TiO}_2$ .

<sup>7</sup> Nach Versuchen von K. Kiefer. — Vgl. auch P. Niggli, Z. anorg. allg. Chem. 98, 241 (1916). — J. D'Ans und Löffler, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1446 (1930). — E. Junker, Z. anorg. allg. Chem. 228, 97 (1936). — H. Lux, Z. Elektrochem. 53, 45 (1949).

Effekt bei etwa 800° C bemerkbar, der aber nicht als der eigentliche Schmelzpunkt des  $K_2Ti_2O_5$  betrachtet werden darf<sup>8</sup>. In Abb. 3 (Kurve 1) ist eine derartige Erhitzungskurve dargestellt. Zum Vergleich ist eine Erhitzungskurve des einen definierten Schmelzpunkt besitzenden  $Na_2TiO_3$  eingezeichnet (Kurve 2). Versuche zur Gewinnung der *Metatitanate* des *Rubidiums* und *Cäsiums* hatten kein grundsätzlich anderes Ergebnis.

### V. Thermische Daten.

Verbindung . . . . .	$K_2Ti_2O_5$	$Rb_2Ti_2O_5$	$Rb_8Ti_6O_{15}F_2$	$Cs_2Ti_2O_5$	$Cs_8Ti_6O_{15}F_2$
Erstarrungspunkt °C	942	870	845	892	838

#### Eutektische Temperaturen und Zusammensetzungen.

Teilsystem I.		Teilsystem II.	
$K_2Ti_2O_5/KF$	825° C		
77 Mol-% KF			
$Rb_2Ti_2O_5/Rb_8Ti_6O_{15}F_2$	820° C	$Rb_8Ti_6O_{15}F_2/RbF$	780° C
30 Mol-% RbF		93 Mol-% RbF	
$Cs_2Ti_2O_5/Cs_8Ti_6O_{15}F_2$	825° C	$Cs_8Ti_6O_{15}F_2/CsF$	613° C
35 Mol-% CsF		82 Mol-% CsF	

### VI. Experimentelle Angaben.

*Darstellung der Alkalidititanate.* Die Alkalidititanate wurden durch Zusammenschmelzen von  $TiO_2$  (2 Mol.) mit Alkalicarbonat (1 Mol.) erhalten. Die Gemische von  $TiO_2$  (aus wäßr. Lösung von  $TiCl_4$  mit  $NH_3 \cdot aq$  gefällt und bei 1000° C zur Gewichtskonstanz geglüht) mit dem bei 600° C getrockneten Alkalicarbonat wurden in einen auf 800° C vorgeheizten Tiegelofen gebracht. Die Temperatur wurde langsam auf 1200° C gesteigert, wobei das  $CO_2$  quantitativ ausgetrieben wurde. Eine merkbare Verflüchtigung von Alkalioxyd trat hierbei nicht ein. Die Schmelzen der Dititanate waren im Gegensatz zu denen der Metatitanate vollkommen klar. Sie neigen stark zu Unterkühlungen, die durch Animpfen zu beseitigen sind. Allem Anschein nach erleidet  $Cs_2Ti_2O_5$  eine enantiomorphe Umwandlung, denn die aus der Schmelze ausgeschiedenen großen Kristalle zerfallen schließlich zu einem lockeren Kristallpulver.

*Röntgenographische Untersuchung.* Zur Untersuchung aller Verbindungen wurde Cu— $K\alpha$ -Strahlung (doppeltes Ni-Filter) verwandt und der Film mittels Al-Folie abgedeckt. Pulvern und Abfüllen der Substanz geschah unter Feuchtigkeitsausschluß.

*Analytisches.* Zur Analyse der Meta- und Dititanate wurde in konz. Schwefelsäure heiß gelöst und nach dem Verdünnen mit Wasser das Titan

<sup>8</sup> U. Nisioka [Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. (1) 23, 250 (1934)] gibt die Abkühlungskurve einer aus  $K_2CO_3$  (1 Mol.) und  $TiO_2$  (1 Mol.) erhaltenen Schmelze wieder. Der damit erfaßte Temperaturbereich ist jedoch so klein, daß lediglich der zweite thermische Effekt bei 810° als Haltepunkt zu erkennen ist.

mittels Cupferrons gefällt (Verglühen des Niederschlages zu  $\text{TiO}_2$  als Wägungsform). Bestimmung des Alkalis im Filtrat als Sulfat.

Tabelle 1. Zusammensetzung der Metatitanatschmelzen<sup>7</sup>.

Vers. Nr.	Temp. °C	Dauer Stunden	$\text{TiO}_2$ %	$\text{K}_2\text{O}$ %	$\text{CO}_2$ %	$\text{K}_2\text{O}$ -Verlust % des Gesamtalkalis
1	1100	40	51,8	48,3	0,4	11,0
2	1100	40	51,1	48,0	0,9	11,0
3	1100	20	47,8	50,9	1,3	6,1
4	1100	20	47,7	50,9	1,4	6,1
5	1100	6	46,7	52,6	0,8	3,0
6	1100	4	44,8	52,0	3,1	4,0
7	1100	6	46,1	53,9	0,6	0,6
8	1100	6	45,8	53,4	0,7	1,5

$\text{K}_2\text{TiO}_3$ . Ber.  $\text{TiO}_2$  45,8;  $\text{K}_2\text{O}$  54,2.

Versuche 7 und 8 ausgenommen, wurden stets äquivalente Mengen  $\text{TiO}_2$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zusammengeschmolzen. Aus obiger Tabelle I ist zu ersehen, daß in keinem Falle, selbst nach 40stünd. Erhitzen,  $\text{CO}_2$ -freie Produkte resultierten; andererseits traten beträchtliche Verluste an  $\text{K}_2\text{O}$  durch Verdampfen ein. Bei den Versuchen 7 und 8 wurde ein 4%iger Überschuß an  $\text{K}_2\text{CO}_3$  verwandt.

Tabelle 2. Dititanate.

Substanz	$\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	$\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	$\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$
Ti ber.....	37,71	27,63	21,70
Ti gef.....	37,62 37,59	27,77 27,68	21,69 21,60

### Zusammenfassung.

Es werden die Systeme  $\text{KF}/\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ,  $\text{RbF}/\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  und  $\text{CsF}/\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  mit Hilfe der thermischen Analyse und röntgenographisch untersucht. In den Systemen mit  $\text{RbF}$  und  $\text{CsF}$  kommt je eine kongruent schmelzende Verbindung der Zusammensetzung  $\text{M}_3\text{Ti}_6\text{O}_{15}\text{F}_2$  vor. Dagegen gibt  $\text{KF}$  mit  $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  keine Verbindung, sondern nur ein einfaches Eutektikum. Daraus wird geschlossen, daß im Einklang mit einer früher abgeleiteten Beziehung zwischen Kationengröße und Bildungsenergie letztere auch in der vorliegenden Systemreihe mit zunehmendem Kationenradius ansteigt, obwohl es sich hier nicht um Komplexe mit Inselstruktur handelt, für welche die genannte Beziehung entwickelt wurde.

Eine energetische Betrachtung zeigt, daß die Bildungsenergie der Doppelverbindungen vom Typ  $\text{M}_{a+n}[\text{ZY}_b\text{X}_n]$  auch dann mit dem Kationenradius zunächst ansteigen und nach Überschreiten eines Höchstwertes wieder abfallen muß, wenn sowohl  $\text{M}_{a+n}[\text{ZY}_b\text{X}_n]$  als auch die Komponenten  $\text{M}_a[\text{ZY}_b]$  und  $\text{MX}$  keine Inselstruktur besitzen. Im Gegensatz zu Rubidiumfluorodititanat zerfällt die analoge Cäsiumverbindung bei Raumtemperatur in die Komponenten.