

Zur Kenntnis der Alkalititanate

Von

O. Schmitz-DuMont und **H. Reckhard**

Aus der anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität
Bonn

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Dezember 1958)

Es werden die Systeme Alkalidititanat/Titandioxyd ($M_2Ti_2O_5/TiO_2$, $M = K, Rb, Cs$) mit Hilfe der thermischen Analyse und röntgenographisch untersucht. Im System mit $K_2Ti_2O_5$ existieren die inkongruent schmelzenden Verbindungen $K_2Ti_3O_7$ und $K_2Ti_5O_{11}$. In den Systemen $Rb_2Ti_2O_5/TiO_2$ und $Cs_2Ti_2O_5/TiO_2$ existiert jeweils eine kongruent schmelzende Verbindung des Typus $M_2Ti_4O_9$. Kaliumdititanat kristallisiert monoklin, wahrscheinliche Raumgruppe C_2^2-Cm . Cäsiumdititanat existiert in zwei enantiotropen Modifikationen. Die Tieftemperaturmodifikation kristallisiert monoklin, die Hochtemperaturmodifikation tetragonal. Die Dititanate des K, Rb und Cs werden durch Wasser hydrolytisch unter Bildung von Anatas zersetzt. Während Kaliumdititanat beim Kochen mit Eisessig ebenfalls Anatas bildet, erhält man bei der Behandlung mit siedender Salzsäure Rutil als unlöslichen Rückstand.

Im Zusammenhang mit einer Arbeit über die Systeme Alkalidititanat/Alkalifluorid¹ befaßten wir uns auch mit der Frage, welche Alkalititanate überhaupt existieren. In Tabelle 1 sind die in der Literatur bereits beschriebenen Alkalititanate aufgeführt.

Von Metatitanaten ist nur die Li- und Na-Verbindung mit Sicherheit bekannt. Nach unseren bereits veröffentlichten Befunden² ist es *nicht* möglich, durch Schmelzen von K_2CO_3 mit TiO_2 reines K_2TiO_3 zu gewinnen, da bei der zur Vertreibung des CO_2 notwendigen Temperatur auch K_2O

¹ O. Schmitz-DuMont und A. H. Schulz, Mh. Chem. **83**, 638 (1952).

² O. Schmitz-DuMont und A. H. Schulz, Mh. Chem. **83**, 646 (1952); vgl. dagegen U. Nisioka, Sci. Rep. Tohoku Imper. Univ.(1) **23**, 259 (1934).

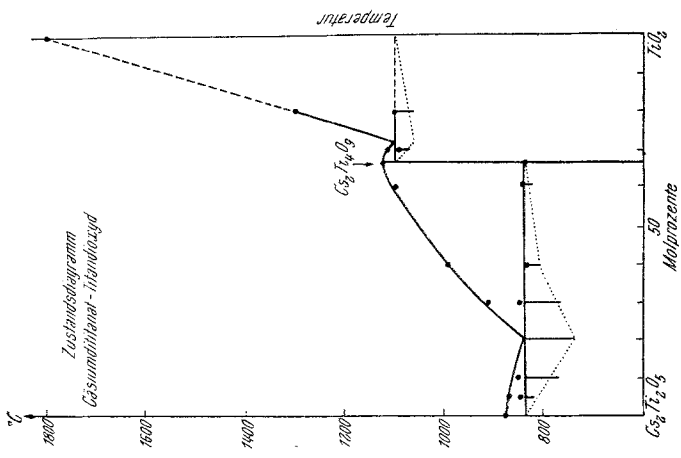


Abb. 3

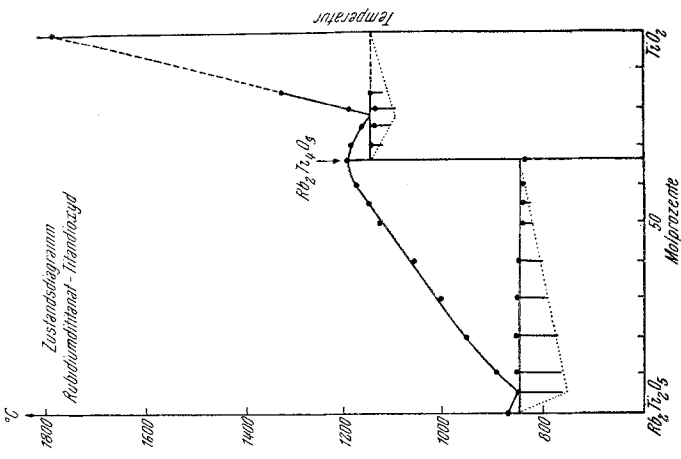


Abb. 2.

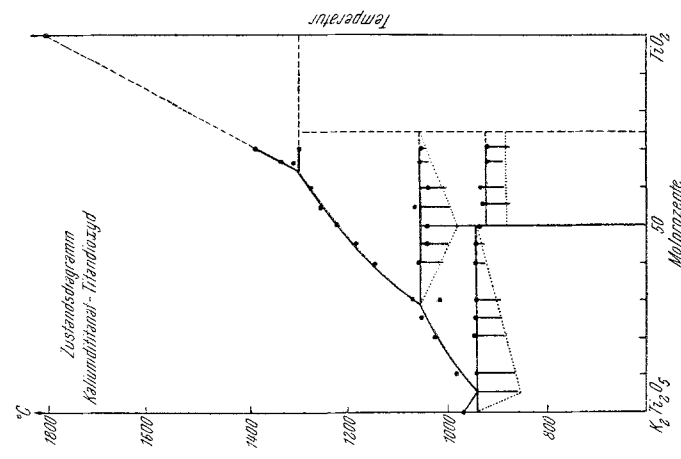


Abb. 1.

aus der Schmelze verdampft und beim Erstarren stets ein geringfügiger Zerfall in Dilitanat und K_2O erfolgt: $2 K_2TiO_3 = K_2Ti_2O_5 + K_2O$. Während von allen Alkalimetallen Dilitanate existieren, war in der Reihe der Trititanate bisher nur das Na-Salz bekannt.

Tabelle 1. Literaturangaben über Alkalititanate

Metatitanate	Li_2TiO_3 ^{3,4}	Na_2TiO_3 ⁵	K_2TiO_3 [*]		
Dilitanate	$Li_2Ti_2O_5$ ^{3,4}	$Na_2Ti_2O_5$ ⁵	$K_2Ti_2O_5$ ^{6,7}	$Rb_2Ti_2O_5$ ⁶	$Cs_2Ti_2O_5$ ⁶
Trititanate		$Na_2Ti_3O_7$ ⁵			

* K_2TiO_3 ist aus der Schmelze nicht rein zu erhalten^{2, 7}.

Uns interessierte vor allem die Frage, ob in den Systemen $M_2Ti_2O_5/TiO_2$ ($M = K, Rb, Cs$), höhere Titanate existieren. Dementsprechend wurden mittels thermischer Analyse die betreffenden Systeme untersucht.

Aus den Zustandsdiagrammen (Abb. 1, 2, 3) geht hervor, daß nur im System $K_2Ti_2O_5/TiO_2$ ein Trititanat existiert, das *inkongruent* schmilzt. In den anderen Systemen kommen die kongruent schmelzenden Tetrititanate $M_2Ti_4O_9$ ($M = Rb, Cs$) vor. Dieser Typus fehlt im System $K_2Ti_2O_5/TiO_2$. Es ist aber wahrscheinlich, daß das Pentatitanat $K_2Ti_5O_{11}$ existiert.

Aus den Erstarrungsdiagrammen ergibt sich durch Extrapolation des auf der TiO_2 -reichen Seite befindlichen letzten ansteigenden Astes ein Erstarrungspunkt von $1800^\circ C$ für TiO_2 , der mit dem von *E. Junker*⁸ gefundenen Wert übereinstimmt. Im übrigen werden in der Literatur für TiO_2 die Schmelzpunkte $1855^\circ C$ ⁹, $1850^\circ C$ ¹⁰ und $1847^\circ C$ ¹¹ angegeben.

In Tabelle 2 sind alle nunmehr bekannten Alkalititanate zusammengestellt. Die Tatsache, daß in den Systemen $Rb_2Ti_2O_5/TiO_2$ und $Cs_2Ti_2O_5/TiO_2$ die Trititanate fehlen, ist natürlich kein Beweis dafür, daß die freie Enthalpie ΔG der Reaktion $M_2Ti_2O_5 + TiO_2 \rightarrow M_2Ti_3O_7$ hier positiv ist. Ebenso kann aus der Nichtexistenz von $K_2Ti_4O_9$ nicht geschlossen

³ *F. F. Barblan*, Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. **23**, 295 (1943).

⁴ *E. Kordes*, Fortschr. Mineralog. **18**, 27 (1934).

⁵ *E. W. Washburn* und *E. N. Bunting*, Bur. Standards J. Res. **12**, 239 (1934); *B. F. Naylor*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 2120 (1945); *C. H. Shomate*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1634 (1946); *F. F. Barblan*³; vgl. dagegen *P. J. Holmquist*, Bull. geolog. Inst. Univ. Uppsala **3**, 181 (1896/97); *J. D'Ans* und *J. Löffler*, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1446 (1930).

⁶ *O. Schmitz-DuMont* und *A. H. Schulz*, Mh. Chem. **83**, 648 (1952).

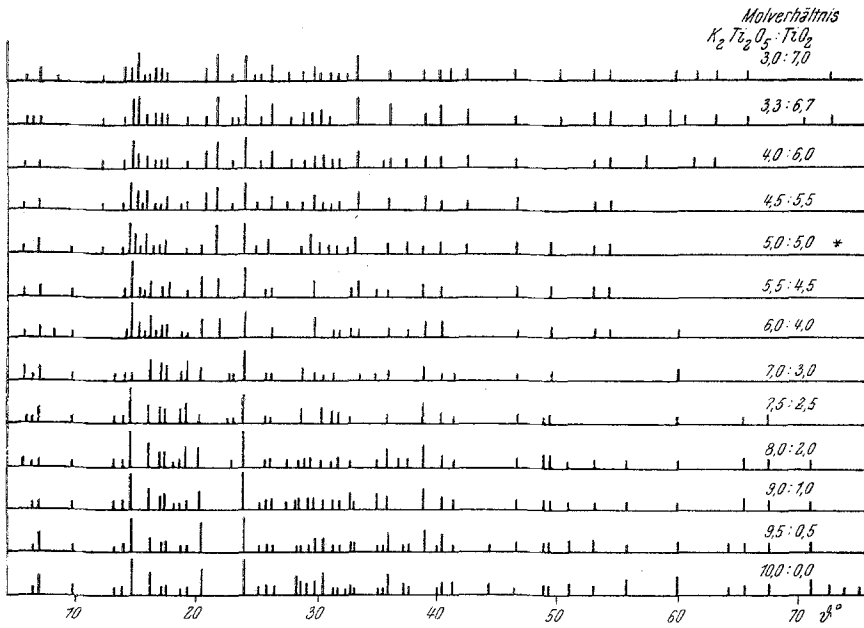
⁷ *Gmelins* Handbuch anorg. Chem., 8. Aufl.: Titan, S. 394/95 (1951).

⁸ *E. Junker*, Z. anorg. allgem. Chem. **228**, 79 (1936).

⁹ *H. v. Wartenberg*, *H. J. Reusch* und *E. Saran*, Z. anorg. allgem. Chem. **230**, 257 (1937).

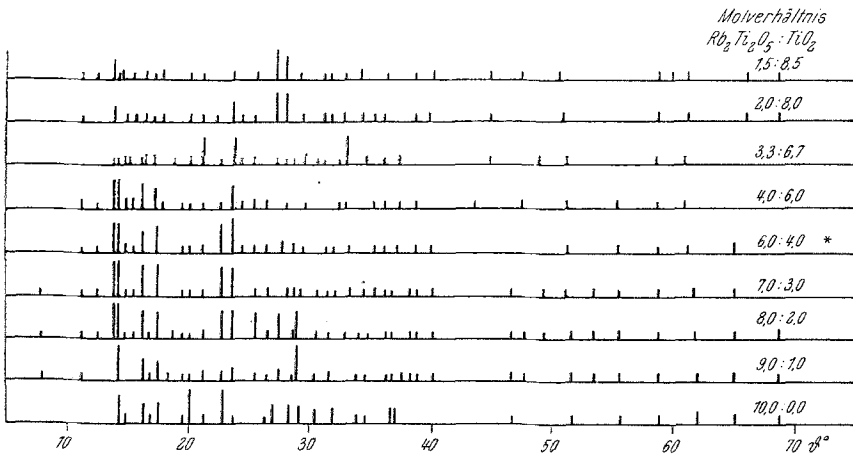
¹⁰ *H. v. Wartenberg* und *W. Gurr*, Z. anorg. allgem. Chem. **196**, 374 (1931).

¹¹ *F. Trombe*, *M. Foëx* und *Ch. H. la Blanchetais*, C. r. acad. sci. Paris **223**, 317 (1946).



* entspricht der Zusammensetzung $K_2Ti_3O_7$

Abb. 4. Debyeogramme des Systems $K_2Ti_2O_7/TiO_2$.



* entspricht der Zusammensetzung $Rb_2Ti_3O_7$

Abb. 5. Debyeogramme des Systems $Rb_2Ti_2O_7/TiO_2$.

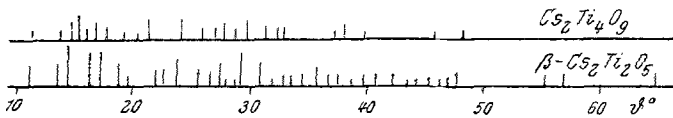


Abb. 6. Debyeogramme

werden, daß für die Reaktion $K_2Ti_3O_7 + TiO_2 \rightarrow K_2Ti_4O_9$ ΔG ein positives Vorzeichen besitzt. Man kann nur sagen, daß die thermodynamischen Potentiale von $K_2Ti_4O_9$, $Rb_2Ti_3O_7$ und $Cs_2Ti_3O_7$ höher liegen als die der äquimolekularen Gemische der angrenzenden Phasen $K_2Ti_3O_7/K_2Ti_5O_{11}$, bzw. $Rb_2Ti_2O_5/Rb_2Ti_4O_9$ und $Cs_2Ti_2O_5/Cs_2Ti_4O_9$. Über

Tabelle 2. Alkalititanate

Metatitanate	Li_2TiO_3	Na_2TiO_3	$K_2TiO_3^{**}$		
Dititanate	$Li_2Ti_2O_5$	$Na_2Ti_2O_5$	$Na_2Ti_2O_5$	$Rb_2Ti_2O_5$	$Cs_2Ti_2O_5$
Trititanate		$Na_2Ti_3O_7^*$	$K_2Ti_3O_7^*$		
Tetratitanate				$Rb_2Ti_4O_9$	$Cs_2Ti_4O_9$
Pentatitanate			$K_2Ti_5O_{11}^*$		

* inkongruent schmelzend.

** zerfällt beim Erstarren der Schmelze zum Teil in $K_2Ti_2O_5$ und K_2O . Die neu aufgefundenen Verbindungen sind unterstrichen.

den Gang der freien Bildungsenthalpie der Verbindungen $M_2Ti_3O_7$ und $M_2Ti_4O_9$ von der Na- bis zur Cs-Verbindung können keine Aussagen gemacht werden.

Die Debyeogramme Abb. 4—6 stehen mit den durch thermische Analyse erhaltenen Ergebnissen in Einklang. Insbesondere weisen die dem System $K_2Ti_2O_5/TiO_2$ entsprechenden Röntgenogramme Abb. 4 darauf hin, daß außer dem Trititanat $K_2Ti_3O_7$ noch ein *höheres* Titanat, wahrscheinlich das Pentatitanat, existiert.

Darstellung und einige physikalische und chemische Eigenschaften der Alkalidititanate

Die Alkalidititanate (K, Rb und Cs) können vorteilhafter statt aus den hygroskopischen Carbonaten aus den entsprechenden Nitraten durch Schmelzen mit TiO_2 hergestellt werden. Zu beachten ist, daß beim

Tabelle 3.

Dauer des Aufheizens bis zum Schmelzen Min.	Dauer des Schmelzens Min.	Nach dem Abkühlen: % TiO_2 gefunden
7	3	63,00
7	13	63,76
75	45	64,92

$K_2Ti_2O_5$ berechnet TiO_2 62,92

Schmelzen der Dititanate allmählich Alkalioxyd in zunehmendem Maße in der Reihenfolge K-, Rb-, Cs-Salz verdampft, wodurch eine Anreicherung an TiO_2 in der Schmelze erfolgt. Aus Tabelle 3 sind die beim Schmelzen von $K_2Ti_2O_5$ von uns beobachteten Anreicherungen an TiO_2 zu ersehen.

Mit zunehmender Schmelzdauer wird man also $K_2Ti_2O_5$ + Eutektikum, eventuell reines Eutektikum bzw. $K_2Ti_3O_7$ + Eutektikum erhalten (vgl. das Zustandsdiagramm Abb. 1).

Kaliumdittitanat wurde kristallographisch und röntgenographisch untersucht, worüber an anderer Stelle berichtet wird¹². Es sei hier nur erwähnt, daß $K_2Ti_2O_5$ nicht rhombisch (*Barblan*³), sondern monoklin ($a = 11,38$ kX, $b = 3,85$ kX, $c = 13,16$ kX, $\beta = 99^\circ$, wahrscheinliche Raumgruppe C^3-Cm) kristallisiert. Die Röntgendichte beträgt $2,949$ g/cm³, experimentell wurde nach der Methode von *P. Ehrlich*¹³ bei 25° C gefunden: $2,923$ g/cm³ (die von *Barblan*³ angegebene Dichte ist offenbar zu hoch).

Die Beobachtung, daß Cäsiumdittitanat beim Abkühlen der erstarrten Schmelze eine enantiotrope Umwandlung erfährt¹⁴, konnte bestätigt werden. Die Tieftemperaturmodifikation (β) kristallisiert *monoklin*, wie bereits von *A. H. Schulz*¹⁵ festgestellt wurde. Die durch Abschrecken erhaltene

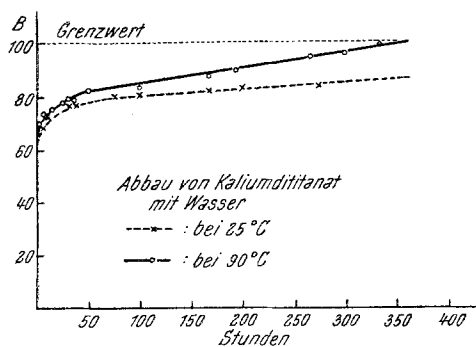
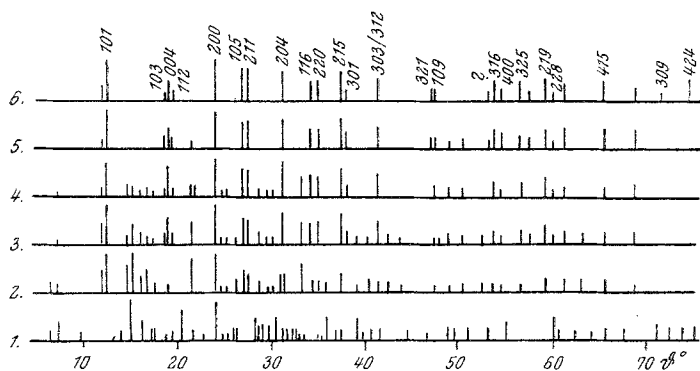


Abb. 7.

Abb. 8. Röntgenographische Verfolgung der Auslaugung von $K_2Ti_2O_5$ mit Wasser

Hochtemperaturmodifikation (α) lieferte ein Debyeogramm (Abb. 7), das sich *tetragonal* indizieren ließ ($c/a = 1,28$, $a_0 = 6,92$ kX, $c_0 = 8,86$ kX).

¹² Diese Untersuchung wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *A. Neuhäus* im Mineralog. Inst. d. Univ. Bonn ausgeführt.

¹³ *P. Ehrlich*, Z. anorg. allg. Chem. **259**, 6 (1949).

¹⁴ *O. Schmitz-DuMont* und *A. H. Schulz*, Mh. Chem. **83**, 648 (1952).

¹⁵ *A. H. Schulz*, Diss. Bonn. (1947).

Die Alkalidititanate (K, Rb und Cs) werden sowohl durch Wasser als auch durch Einwirkung von Säuren unter Auslaugen des Alkalioxyds hydrolytisch zersetzt. Die Behandlung mit Wasser führt schließlich zu reinem Anatas. Der Prozeß des Auslaugens von $K_2Ti_2O_5$ mit Wasser bei $25^\circ C$ und $90^\circ C$ ist aus Abb. 7 zu ersehen. Bei $90^\circ C$ sind nach 350 Stdn. praktisch 100% des K_2O , bei $25^\circ C$ jedoch nur etwa 85% ausgelaugt. Der Vorgang wurde röntgenographisch verfolgt (Abb. 8). Während ein Rückstand mit 0,58% K_2O noch deutliche Linien des $K_2Ti_2O_5$ zeigt (Abb. 8: 4 bzw. 1), sind bei einem Rückstand von 0,1% K_2O (5) fast nur noch die Reflexe des Anatas (6) zu erkennen. Im Debyeogramm des Rückstandes mit 0,98% K_2O (2) sind bereits die starken Reflexe des Anatas zu finden. Das Gleiche gilt für das Röntgenogramm eines Rückstandes mit 0,84% K_2O (3).

Das durch Kochen mit *Eisessig* (60 Stdn.) erhaltene Reaktionsprodukt (99,90% TiO_2) ergab das Röntgenogramm des *Anatas*, Abb. 8 (5). Mit siedender *Salzsäure* (20,2% HCl) wurde dagegen *Rutil* als unlöslicher Rückstand erhalten, Abb. 9.

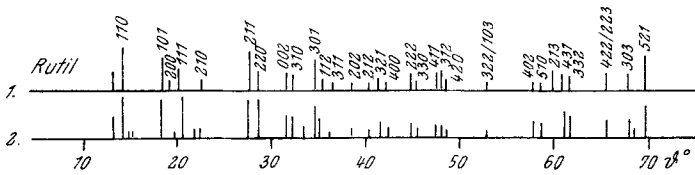


Abb. 9. Debyeogramme des Rutil (1) und des durch Behandeln von $K_2Ti_2O_5$ mit HCl erhaltenen Rückstandes (2)

Der hydrolytische Abbau des $Rb_2Ti_2O_5$ mit Wasser erfolgt schneller als beim $K_2Ti_2O_5$, denn nach 350 Stdn. ($22^\circ C$) waren bereits 91,4% des gesamten Rb_2O ausgelaugt. In der gleichen Zeit ($22^\circ C$) gingen beim $Cs_2Ti_2O_5$ sogar 95% des gesamten Cs_2O in Lösung.

Experimenteller Teil

Erstarrungsdiagramme

Um Verdampfungsverluste an M_2O möglichst zu vermeiden, wurde ein Tammanofen wegen seiner großen Aufheizgeschwindigkeit verwendet und zur Ausschaltung von CO_2 in strömendem Argon (mit KOH und P_2O_5 getrocknet) gearbeitet.

Die Substanzen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß gepulvert und vermischt. Die Schmelzen neigen durchweg zur Unterkühlung (bis zu $80^\circ C$), so daß ein ständiges Animpfen notwendig war. Für die Untersuchung des Systems $K_2Ti_2O_5/TiO_2$ wurden 6—7 g, für die Systeme mit $Rb_2Ti_2O_5$ und $Cs_2Ti_2O_5$ 3—5 g bzw. 1—2 g des betreffenden Ausgangsgemisches ver-

wendet. Beim Aufnehmen der Abkühlungskurven wurde der Heizstrom nicht vollständig abgestellt, um so für jeden Versuch günstige Abkühlungsbedingungen zu erzielen.

Thermische Daten

Verbindung	$K_2Ti_3O_7$ $K_2Ti_5O_{11}$	$Rb_2Ti_4O_9$	$Cs_2Ti_4O_9$
Erstarrungspunkt °C		1183	1115
(inkongruent schmelzend) Zersetzungspunkt °C	1050 1300		

Eutekt. Temperaturen und Zusammensetzungen

$K_2Ti_2O_5/K_2Ti_3O_7$ 947°C, 5 Mol % TiO_2	$Rb_2Ti_2O_5/Rb_2Ti_4O_9$ 850°C, 5 Mol % TiO_2	$Cs_2Ti_2O_5/Cs_2Ti_4O_9$ 844°C, 20 Mol % TiO_2
	$Rb_2Ti_4O_9/TiO_2$ 1146°C, 79 Mol % TiO_2	$Cs_2Ti_4O_9/TiO_2$ 1080°C, 70 Mol % TiO_2

Die Mengenangaben für TiO_2 beziehen sich auf die zum $M_2Ti_2O_5$ zugesetzte Menge TiO_2 (Mol%).

Auslaugungen

1. *Mit Wasser.* Das nach bestimmten Zeiten in Lösung gegangene M_2O wurde im Reaktionsgefäß selbst (Erlenmeyerkolben oder Becherglas) mit 0,1 n-HCl titriert (Methylrot als Indikator). Die verwendeten Ditantate wurden vorher unter Feuchtigkeitsausschluß (N_2 -Strom) gut gepulvert. Die Versuche mit $K_2Ti_2O_5$ (90°C) wurden in einem Becherglas (magnetische Innenrührung) unter Ergänzung des verdampfenden Wassers ausgeführt.

2. *Mit Eisessig und Salzsäure.* Extraktion mittels eines Soxhletapparates. Analyse und röntgenographische Untersuchung des Extraktionsrückstandes.

$K_2Ti_2O_5$	% TiO_2 im Rückstand gefunden
Versuch mit Eisessig	99,90
Versuch mit Salzsäure	99,95

Debyeogramme

Cu K_α -Strahlung (Ni-Filter), 40 kV, 20 mA.

Asymmetrische Aufnahmen, Kamera-Radius: 57,3 mm und 28,6 mm. Abdecken der Filme mit 10 μ Al-Folie.

Dichte

Die Dichte wurde pyknometrisch im Hochvakuum mit absolutem Petroleum (über Na-Draht) als Sperrflüssigkeit nach der Mikromethode von P. Ehrlich¹³ bestimmt.

Analytisches

Titan wurde aus schwach saurer Lösung mit Cupferron gefällt, der Niederschlag zum TiO_2 verglüht und als solches gewogen.

Die Alkalimetalle wurden mit Kalignost (Natriumtetraphenylborat) bestimmt¹⁶.

Die reinen Dititanate wurden in heißer konz. Schwefelsäure gelöst, die Abbauprodukte durch Natriumbisulfat-Schmelze aufgeschlossen.

Wir danken dem Wirtschaftsministerium des Landes Nordrhein-Westfalen und der Titangesellschaft m. b. H. Leverkusen für die gewährte finanzielle Unterstützung.

¹⁶ W. Rüdorff und H. Zannier, Z. analyt. Chem. **140**, 241 (1953).