

CCA-294

546.41-31.824-36.07

Originaler wissenschaftlicher Beitrag

## Die Synthese von Calciummetatitanat bei niedriger Temperatur. II\* Zur Kenntnis der Reaktion zwischen $\text{CaCO}_3$ und $\text{TiO}_2$ in der $\text{CO}_2$ -Atmosphäre oder an der Luft

B. S. Brčić, J. Brenčič und J. Šiftar

Laboratorium für anorganische Chemie, Chemisches Institut der Universität Ljubljana, Ljubljana, Slovenien, Jugoslawien

Eingegangen am 22. Februar 1963

Die Reaktion wurde zwischen 800 und 1000°C untersucht. Im Gegensatz zu den in der Literatur gefundenen Angaben ist es nicht gelungen die quantitative Synthese zu erzielen. Festgestellt wurde der positive Einfluss der  $\text{CaCO}_3$ -Überschusses. Die  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre begünstigt bei allen Bedingungen eine bessere Umsetzung des  $\text{TiO}_2$ .

### EINLEITUNG

Schon in unserer ersten Mitteilung erwähnten wir die von Niggli beschriebene Synthese des  $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ . Diese Synthese sollte in einem äquimolaren Gemenge des  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  und unter 1 Atm.  $\text{CO}_2$  schon bei 867°C quantitativ verlaufen. Wie wir schon berichtet hatten, gelang es uns nicht, diese bis zu unserer Mitteilung bei niedrigster Temperatur verlaufende quantitative Synthese des  $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$  zu reproduzieren. In der Folge berichten wir über die näheren Untersuchungen dieser Reaktion, die auch in Hinsicht auf den Einfluss der Gasatmosphäre interessant ist.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Ausgangsprodukte waren die gleichen wie bei unseren früheren Untersuchungen<sup>2</sup>, mit Ausnahme des  $\text{TiO}_2$ , das zwar auch chemisch rein (Riedel de Haën, Seelze) war, jedoch aus einer anderen Lieferung stammte. Die Korngrößenverteilung haben wir nicht bestimmt, weil eine mikroskopische Betrachtung gezeigt hatte, dass auch dieses  $\text{TiO}_2$  wie  $\text{TiO}_2$  I ausserst heterodispers ist und aus Agglomeraten (bis 300 Mikron) sehr feinen primären Teilchen besteht. Die spezifische Oberfläche wurde zu 8,4 m<sup>2</sup>/g nach der B.E.T.-Methode bestimmt und ist praktisch der Oberfläche des  $\text{TiO}_2$  I gleich.

Der Verlauf der Synthese, sowie die Bestimmungsmethoden für das umgesetzte  $\text{TiO}_2$  bzw.  $\text{CaO}$  waren die gleichen wie bei unseren früheren Untersuchungen, nur wurde bei den Synthesen mit überschüssigem  $\text{CaCO}_3$  der in 0,1 N HCl unlösliche Rückstand mit  $\text{KHSO}_4$  aufgeschlossen und anschliessend das  $\text{TiO}_2$  und  $\text{CaO}$  in üblicher Weise bestimmt. Alle Synthesen und Bestimmungen wurden mehrmals wiederholt. Die Fehlergrenze bei der Bestimmung des gebundenen  $\text{TiO}_2$  macht nicht mehr als  $\pm 1\%$  aus.

\* I. B. S. Brčić, S. Miličev und J. Šiftar, *Croat. Chem. Acta* 33 (1961) 169.

Um ein innigeres Gemenge von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  zu erzielen, wurde aus einer Lösung, die äquivalenten Mengen von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{CaCl}_2$  sowie einen 10%-igen Überschuss an Oxalsäure enthält, bei Zimmertemperatur mit Ammoniak momentan gefällt. Die Fällung wurde aus 2,5 Litern einer Lösung, die 0,2 N in Hinsicht auf das  $\text{TiCl}_4$  und ca. 2 N in Hinsicht auf HCl war, mit 5 N Ammoniak ausgeführt. Der Niederschlag wurde bis zur negativen Reaktion auf das  $\text{Cl}^-$ -Ion gewaschen, bei 110°C vorgetrocknet und 1 Stunde auf 500°C erhitzt. Das Produkt ergab eine negative Reaktion auf das Oxalat-Ion und nur 2,2% des totalvorhandenen CaO war in 0,1 N HCl unlöslich.

Bei unseren Untersuchungen wurden teilweise auch die DTA und TGA angewandt. Die DTA wurde mit Messköpfen nach Linseis der Firma Gebrüder Netzsch, Selb/Bay., die TGA mit Hilfe einer Quarzspirala Waage ausgeführt. Die Aufheizgeschwindigkeit bei diesen Messungen war 10°/Minute.

#### RESULTATE

In der Abb. 1 ist die Abhängigkeit des umgesetzten  $\text{TiO}_2$  von der Reaktionsdauer bei 867 und 1000°C in der  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre und an der Luft wiedergegeben. Die Abb. 2 aber zeigt die Temperaturabhängigkeit des umgesetzten  $\text{TiO}_2$  für die Reaktionszeiten von 1, 8 und 16 Stunden ebenso unter beiden Bedingungen. Wir müssen erwähnen, dass wir den ausgeprägten Anstieg, den

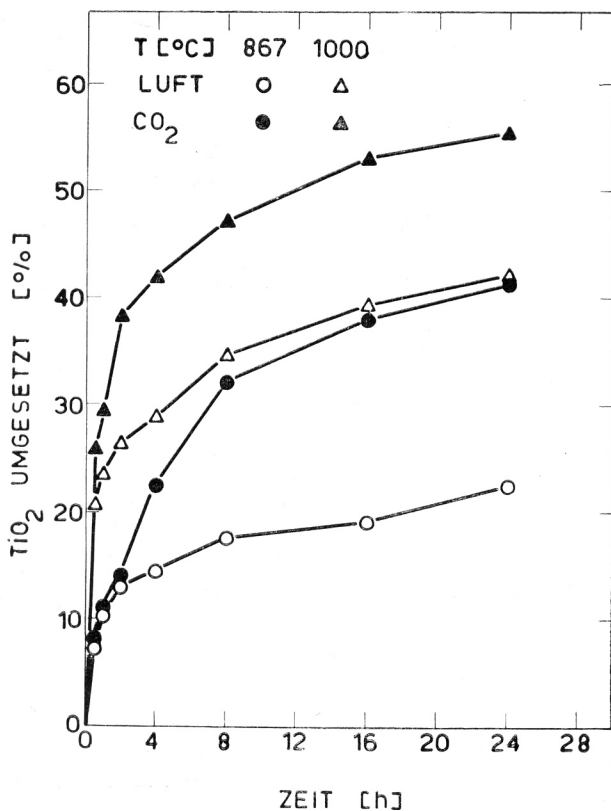


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Umsetzung

wir in der Abb. 2 zwischen 867 und 900°C bei einstündiger Reaktionszeit in der  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre beobachteten, auch bei 1/2, 2 und 4-stündigen Reaktionszeiten fanden, während er bei 8, 16 und 24-stündiger Reaktionsdauer verschwindet.

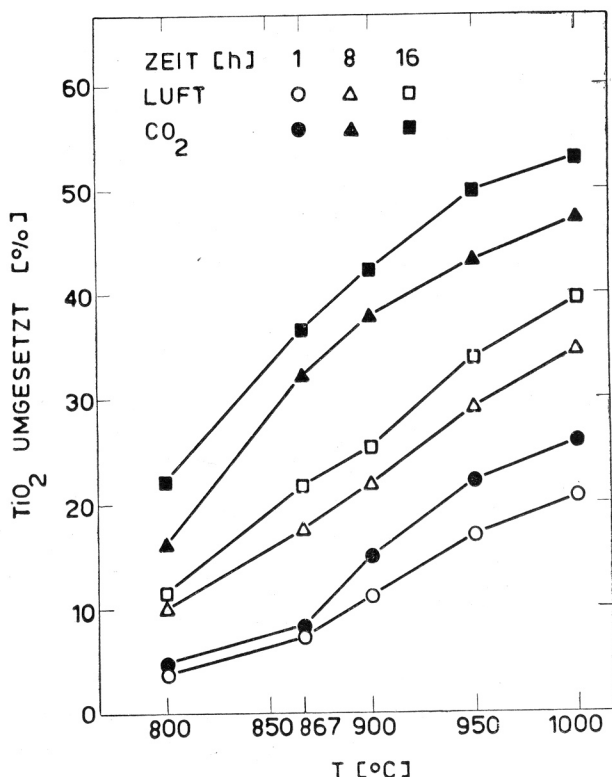


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Umsetzung

Bei den Versuchen mit  $\text{TiO}_2$  V<sup>2</sup> wurde bei 867°C in 16 Stunden in der  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre 47,2%, an der Luft aber 31,9% umgesetzten  $\text{TiO}_2$  gefunden, während mit dem Gemenge, das wir bei der gemeinsamen Fällung von  $\text{TiO}_2$  und Ca-Oxalat erhielten, bei sonst gleichen Bedingungen in der  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre eine 92,5%-ige und an der Luft eine 89,5%-ige Umsetzung des  $\text{TiO}_2$  erzielt wurde. Auch bei 1000°C erhielten wir in der  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre nur eine 93,2%-ige Ausbeute.

Niggli<sup>1</sup> behauptet, dass bei überschüssigem  $\text{CaCO}_3$  weniger  $\text{TiO}_2$  umgesetzt wird. Die Ergebnisse unserer Synthesen mit überschüssigem  $\text{CaCO}_3$  sind in der Tabelle I zusammengefasst.

Wie die DTA und TGA zeigen, beginnt die Umsetzung der Komponenten sowohl in der  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre, wie auch an der Luft zwischen 700 und 720°C. Der ausgeprägte steile endotherme Effekt, der, wie das die TGA zeigt, der vollständigen Dissoziation des  $\text{CaCO}_3$  entspricht, beginnt bei Messungen an

der Luft zwischen 860 und 870°C, tritt in der CO<sub>2</sub>-Atmosphäre jedoch erst bei 910°C auf. Bei unseren Reaktionsbedingungen liegt das Maximum des endothermen Effektes bei Messungen an der Luft bei 925°C und bei 950°C bei Messungen in der CO<sub>2</sub>-Atmosphäre.

TABELLE I  
Umgesetztes TiO<sub>2</sub> bei überschüssigem CaCO<sub>3</sub>  
T = 867°C, Reaktionsdauer 16 h

Mole CaCO <sub>3</sub> pro Mol TiO <sub>2</sub>	% umgesetztes TiO <sub>2</sub>	
	In der CO <sub>2</sub> -Atmosphäre	An der Luft
1	36,6	21,6
1,5	41,1	27,3
2	47,7	35,6
3	54,4	45,7

#### DISKUSSION

Auf Grund der oben erwähnten Ergebnisse ist es ersichtlich, dass wir mit dem Gemenge CaCO<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> im Temperaturbereich zwischen 800 und 1000°C weder an der Luft, noch in der CO<sub>2</sub>-Atmosphäre eine quantitative Synthese erzielen konnten. Wir sind jedoch nicht der Meinung, dass eine solche Synthese ausgeschlossen wäre, obwohl wir uns schwer die dafür benötigten Bedingungen vorstellen können. Weil die Dispersität des TiO<sub>2</sub> in sehr weiten Grenzen variiert, wollen wir uns in dieser Arbeit mit der kinetischen Bearbeitung der Resultate nicht befassen.

Schon von allen Anfang war uns Niggli's<sup>1</sup> Behauptung, dass bei überschüssigem CaCO<sub>3</sub> weniger TiO<sub>2</sub> umgesetzt wird, nicht verständlich. Wie wir erwartet haben, zeigen die Resultate, die in der Tabelle I wiedergegeben sind, dass bei einer Überschuss an CaCO<sub>3</sub> die Umsetzung steigt, was ja verständlich ist, weil bei diesen Bedingungen eine bessere Umhüllung der TiO<sub>2</sub>-Teilchen erzielt wird.

In allen Fällen begünstigt die CO<sub>2</sub>-Atmosphäre die Umsetzung. Da das CO<sub>2</sub> in diesem Fall auch das Dissoziationsprodukt des CaCO<sub>3</sub> ist, ist sein Einfluss wahrscheinlich doppelt. Den bei kürzeren Reaktionszeiten in der CO<sub>2</sub>-Atmosphäre schon erwähnten Sprung zwischen 867 und 900°C können wir dem besonders aktiven Zustand der Ca-Komponente zuschreiben. Der positive Einfluss im ganzen untersuchten Temperaturbereich und bei allen Reaktionszeiten aber könnte ausserdem wahrscheinlich mit den veränderten Diffusionsbedingungen begründet sein.

#### LITERATUR

1. P. Niggli, *Z. anorg. allg. Chemie* **98** (1916) 241.
2. B. S. Brčić, S. Milićev und J. Šiftar, *Croat. Chem. Acta* **33** (1961) 169.

## IZVOD

**Sinteza kalcijeva metitanata kod niske temperature. II.  
K poznavanju reakcije između  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{TiO}_2$  u atmosferi ugljikova dioksida  
ili zraka**

*B. S. Brčić, J. Brenčič i J. Šiftar*

Reakcija je bila proučavana između 800 i 1000°C. Nasuprot podataka iz literature nije bilo moguće postići kvantitativnu sintezu. Utvrđen je pozitivan upliv viška  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{CO}_2$ -atmosfera upliviše pod svima uslovima ugodno na količinu reaganoga  $\text{TiO}_2$ .

LABORATORIJ ZA ANORGANSKO KEMIJO  
INSTITUT ZA KEMIJO  
UNIVERZA V LJUBLJANI

Primljeno 22. veljače 1963.