

NOTIZEN

Hydrothermale Synthese von Brookit TiO_2 Hydrothermal Synthesis of Brookite TiO_2 EINHARD SCHWARZMANN und
KARL-HEINZ OGNIBENIAnorganisch-Chemisches Institut der Universität
Göttingen(Z. Naturforsch. **29b**, 435 [1974]; eingegangen am 2. Januar 1974)

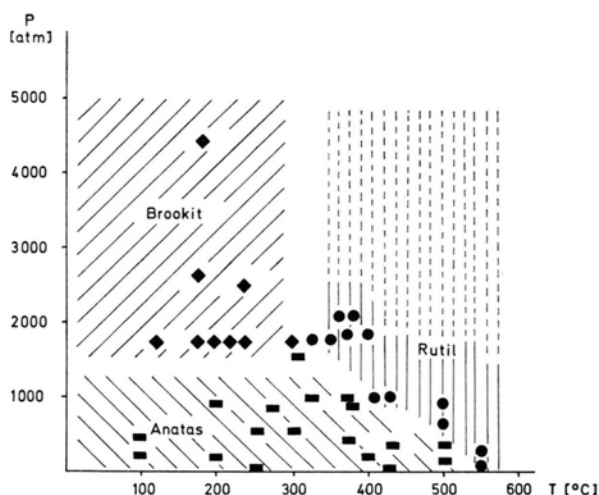
Hydrothermal synthesis, Oxides

TiO_2 tritt in der Natur in drei polymorphen Modifikationen auf, meistens als Rutil und Anatas, sehr selten als Brookit. Während die Stabilitätsgebiete von Rutil und Anatas nicht genau bekannt sind, herrscht über die Entstehungsbedingungen von Brookit völlige Ungewißheit. Die beiden am häufigsten vorkommenden Modifikationen werden auch großtechnisch hergestellt. Eine Synthese von Brookit ist aber sehr schwierig. Hier kann die Technik der hydrothermalen Synthese mit Erfolg angewandt werden.

Erste Hinweise auf eine Möglichkeit, Brookit zu synthetisieren ergaben sich 1957¹. Danach entsteht schlecht kristallisierter Brookit im Gemisch mit Anatas bei der Hydrolyse wäßriger Titansäureester-Lösungen. Später hat KEESMANN² das Kristallisationsverhalten von amorphem TiO_2 unter hydrothermalen Bedingungen untersucht und dabei stark Natrium-haltigen Brookit darstellen können, in Gegenwart von NaOH als Lösungsgenossen in einem Konzentrationsbereich von 3 bis 25 Atom-% Na. Keesmann vermutet, daß es sich bei Brookit um eine lediglich durch Na^+ -Ionen stabilisierte Phase des TiO_2 handelt.

Bei unseren Experimenten wurde ein durch Hydrolyse von Titanetraisisopropylat bei 0 °C jeweils frisch dargestelltes $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ hydrothermal bei verschiedenen Temperaturen und Drucken behandelt. Das Ergebnis zeigt Abb. 1. Bei Temperaturen von ca. 100 bis 300 °C und Wasserdrucken oberhalb 1500 bis mindestens 5000 Atm. bildet sich pulverförmiger Brookit als gut kristallisierte Phase³.

Sonderdruckanforderungen an Professor Dr. E. SCHWARZMANN, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, D-3400 Göttingen, Hospitalstraße 8-9.

Abb. 1. Stabilitätsgebiete der TiO_2 -Modifikationen.

Die d -Werte und Intensitäten stimmen gut mit den entsprechenden Werten in der ASTM-Kartei überein. Alle Präparate sind weiß und enthalten als Verunreinigung ca. 0,4% H in Form von H_2O -Molekülen und isolierten OH-Gruppen. Eine Stabilisierung dieser Phase durch Na^+ -Ionen ist demnach nicht erforderlich.

Glasklare farblose Brookit-Einkristalle mit genau definierten Flächen der Größenordnung 0,01 mm bilden sich bei einem Zusatz von NaF als Mineralisator.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir sehr für ihre Unterstützung.

¹ E. SCHWARZMANN, Dissertation Universität Göttingen 1956; O. GLEMSEK und E. SCHWARZMANN, *Angew. Chem.* **68**, 791 [1956]; s. auch H. KNOLL und U. KÜHNHOLD, *Naturwissenschaften* **44**, 394 [1957]; H. KNOLL, *Naturwissenschaften* **48**, 601 [1961]; *Naturwissenschaften* **50**, 546 [1963] und *Angew. Chem.* **76**, 592 [1964].

² J. KEESMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **346**, 30 [1966].

³ Das Existenzfeld von Rutil ist nach hohen Drucken hin erweitert worden, wie Experimenten mit nicht ganz exakten Temperaturmessungen (Temperaturmessungen außen im Bombenmantel) zu entnehmen ist. Diese Meßpunkte sind deshalb im Diagramm nicht aufgenommen worden.