

CCA-229

546.41-31.824-36.07

Die Synthese von Calciummetatitanat bei niedriger Temperatur. I.

B. S. Brčić, S. Miličev und J. Šiftar

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

Eingegangen am 15. November 1961.

Die Reaktionsfähigkeit des Gemenges Ca(OH)_2 und $\text{Ca(NO}_3)_2$ mit TiO_2 wurde eingehend studiert. Für ein standardes TiO_2 wurde die Abhängigkeit der Ausbeute von der Reaktionsdauer, Temperatur, Dispersität der Agglomerate, Zusammensetzung und Überschuss des Ca(OH)_2 und $\text{Ca(NO}_3)_2$ Gemenges untersucht. Verglichen wurde die Ausbeute wenn Ca(OH)_2 im Gemenge mit CaO ersetzt wird, sowie die Ausbeute bei Reaktionen mit anderen Calciumverbindungen. Auf Grund dieser Untersuchungen kann auf den Einfluss der Schmelze, Atmosphäre und CaO *in statu nascendi* auf den Verlauf dieser Synthese geschlossen werden. Mit geeignetem TiO_2 Gel kann man bei 575°C mit einem Gemenge von $1,0 \text{ TiO}_2 + 0,7 \text{ Ca(OH)}_2 + 0,3 \text{ Ca(NO}_3)_2$ bei 1—2 stündiger Reaktionsdauer praktisch eine 100% Ausbeute von $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ erzielen.

EINLEITUNG

Nach Roth¹ bestehen im System CaO—TiO_2 drei Verbindungen: $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$, $4\text{CaO} \cdot 3\text{TiO}_2$ und $3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2$, wobei das Entstehen der beiden letztgenannten an hohe Temperaturen und einen Überschuss an Calciumoxyd gebunden ist. Soweit uns bekannt, gelang es nur Roth¹ die Verbindung $4\text{CaO} \cdot 3\text{TiO}_2$ bei 1600°C zu gewinnen. Über die Synthese von $3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2$ wurde verschiedenes veröffentlicht^{2,3,4}, doch ist dieselbe nach den Angaben im Schrifttum bei Temperaturen unter 1200°C nicht zu bewirken. Wenn wir die Angaben von Tanaka⁴ nicht berücksichtigen, so sind für die quantitative Synthese ebenfalls Temperaturen um 1500°C notwendig.

Zahlreicher ist die Literatur über die Synthese von $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$, obgleich quantitative Synthesen verhältnismässig selten sind. Über diese Synthese aus verschiedenen Schmelzen findet man eine übersichtliche Zusammenstellung in Gmelins Handbuch⁵ und erst nach Veröffentlichung dieses Werkes eine sehr interessante Synthese von Kay und Bailey⁶. Zwecks späterer Vergleichung mit den wichtigsten Reaktionsbedingungen erwähnen wir gleich an dieser Stelle die bekanntesten Synthesen, die im festen Zustand verlaufen. Niggli⁷ gewinnt nach 15 stündiger Glühdauer bei 867°C und 1 Atm. CO_2 aus einem äquimolaren Gemenge CaCO_3 und TiO_2 quantitativ $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$. Tanaka⁴ erhält reines $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ aus dem gleichen äquimolaren Gemenge CaCO_3 und TiO_2 nach 10 stündiger Glühdauer bei 1350°C . Naylor und Cook⁸ benötigten für das gleiche Gemenge eine Glühdauer von 41 Stunden bei $1300—1350^\circ\text{C}$, wobei das Reaktionsgut zwischendurch 2 mal zerrieben und auf Sieb 100 mesh gesiebt wurde. Im Produkt wurde 0,69% in 0,1 N HCl lösliches CaO und 0,05% CO_2 bestimmt.

Wir haben uns entschlossen das sehr reaktive Gemenge von Ca(OH)_2 und $\text{Ca(NO}_3)_2$ ⁹ auch auf die Synthese von $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ anzuwenden, worüber von uns bereits berichtet worden ist¹⁰. In der Folge berichten wir über die Reaktivität des Gemenges Ca(OH)_2 und $\text{Ca(NO}_3)_2$ und teilweise auch anderen Calciumverbindungen mit TiO_2 unter verschiedenen Bedingungen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Ausgangsstoffe: Ca(OH)_2 für Untersuchungszwecke (E. Merck, Darmstadt), CaCO_3 p. a. (E. Merck, Darmstadt), CaO wurde aus Ca(OH)_2 durch einstündiges Glühen bei 900°C bereitet, $\text{Ca(NO}_3)_2$ wurde durch Entwässerung aus $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gewonnen, welches bei 120°C im Vakuum der Wasserstrahlpumpe vorgetrocknet und anschließend 24 Stunden im Trockenschrank bei 160°C getrocknet wurde, TiO_2 chemisch rein (Riedel de Haën, Seelze), TiCl_4 laboratory reagent (B. D. H., Poole).

Für die Mehrzahl der Synthesen benützten wir TiO_2 der Firma Riedel de Haën (in der Folge TiO_2 I), welches als Anatas aus heterodispersen Agglomeraten¹⁰ besteht, wie wir auf Grund elektronisch-mikroskopischer Aufnahmen (Nuklearni inštitut »Jožef Stefan«, Ljubljana) feststellen konnten. Im Gegensatz dazu waren die primären Teilchen, wie erwartet, ausgesprochen homodispers mit einem Durchmesser um 0,15 Mikron. Mittels Nasssieben auf DIN Sieben bereiteten wir auch die einzelnen Fraktionen dieser Agglomerate vor, deren durchschnittlicher Durchmesser auf Grund mikroskopischer Dispersitätsanalysen (nach Martin) errechnet wurde.

Laut verschiedener nicht sehr ausführlicher Literaturangaben bereiteten wir ausserdem noch 4 Gele von Titandioxyd wie folgt zu. 82 ml (0,75 gmol) TiCl_4 wurden unter Eiskühlung in 254 ml konz. HCl (3 gmol) gelöst. Diese Lösung wurde in 2,5 l Wasser gegossen und in 15 Minuten bei Eiskühlung einmal mit einer 6 N Ammoniaklösung, einmal mit einer 3,5 N Ammoniumkarbonatlösung ausgefällt. Die Temperatur überstieg bei keiner der beiden Fällungen 10°C. Nach dem Auswaschen des Niederschlages bis zur negativen Cl^- Reaktion, wurde das Gel 48 Stunden lang bei 100°C getrocknet. Das Gel wurde in der Reibschale so fein zerrieben das es Sieb Din 40 restlos passierte. Die Hälfte beider so gewonnenen Produkte wurde nachträglich zwei Stunden auf 300°C erhitzt. Auf diese Weise erhielten wir vier TiO_2 -Gele, die wir wie nachstehend bezeichnen: TiO_2 II gefällt mit Ammoniak und getrocknet bei 100°C, TiO_2 III gefällt mit Ammoniak und erhitzt auf 300°C, TiO_2 IV gefällt mit Ammoniumkarbonat und getrocknet bei 100°C, TiO_2 V gefällt mit Ammoniumkarbonat und erhitzt auf 300°C.

Von dem verwendeten Titandioxyde wurde auch die Oberfläche nach der B. E. T. Methode mittels Messung der Stickstoffadsorption bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes, bestimmt. Unsere Apparatur ist nach Angaben Juras¹¹ gebaut.

Das Gemenge der Calcium und Titankomponente wurde in der Mehrzahl der Fälle mittels $\frac{1}{2}$ stündigen Mischens in der Reibschale, unter Ausschluss von CO_2 und H_2O zubereitet (Schachtel mit Gummihandschuhen). Die Arbeiten mit definierten Agglomeraten wurden durch Schütteln im Pulverglas ausgeführt. In diesem Fall jedoch wurde das Gemenge von Ca(OH)_2 und $\text{Ca(NO}_3)_2$, wie bereits oben beschrieben, vorher in der Reibschale gemischt. Die durch Schütteln gewonnenen Gemenge wurden sowohl analytisch als auch durch mikroskopische Messungen auf ihre Homogenität kontrolliert und untersucht, ob nicht eine Zerbröckelung der Agglomerate eingetreten ist.

Die Synthese wurde in einem Porzellan- bzw. Platinschiffchen (Länge 6 cm) vorgenommen, welches in einem einseitig geschlossenen Porzellanrohr (innerer Durchmesser 1,8 cm, Länge 25 cm) in den heissen Ofen gesetzt wurde. Die Schwankungen der Ofentemperatur waren $\pm 3^\circ\text{C}$. Zum Schutz gegen die Atmosphäre war die Rohrmündung mit einem Ansatz versehen, durch den CO_2 und H_2O freie Luft geleitet wurde. Bei Arbeiten in kontrollierter bzw. wechselnder Atmosphäre bedienten wir uns beiderseitig offener Röhren, womit die Durchleitung des gewünschten Gases ermöglicht wurde.

Die umgesetzte TiO_2 Menge konnten wir am leichtesten durch Bestimmung des freien CaO nach Franke¹² ermitteln. Freilich konnten wir auf diese Weise nur bei Abwesenheit von unzersetzten $\text{Ca(NO}_3)_2$ arbeiten. Auch im Laufe der Versuche

gebundenes CO_2 würde das Resultat erhöhen. Wir lösten 0,5 g der Probe in 50 ml 0,1 N HCl Lösung und filtrierten. Auf dem Filter hatten wir ein Gemenge von TiO_2 und $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$, welches wir ausglühten und wogen. Im Filtrat jedoch fanden wir das ganze ungebundene Calcium, das wir auf übliche Weise durch Ausfällung als Oxalat und Glühen bis zum Karbonat oder Oxyd bestimmten. Eine event. Titrierung des Filtrates, vor der Ausfällung des Calciums, mit einer 0,1 N NaOH Lösung, ergab auch die nicht zersetzte Menge $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Ebenso analysierten wir auch jedes Ausgangsgemenge, wodurch wir die nötigen Unterlagen zur Mengenermittlung des gebundenen TiO_2 bzw. CaO erhielten. Vergleichende Versuche zwecks Kontrolle beider Methoden, soweit ausführbar, zeigten Übereinstimmung in den Grenzen von 1–2% des gebundenen TiO_2 .

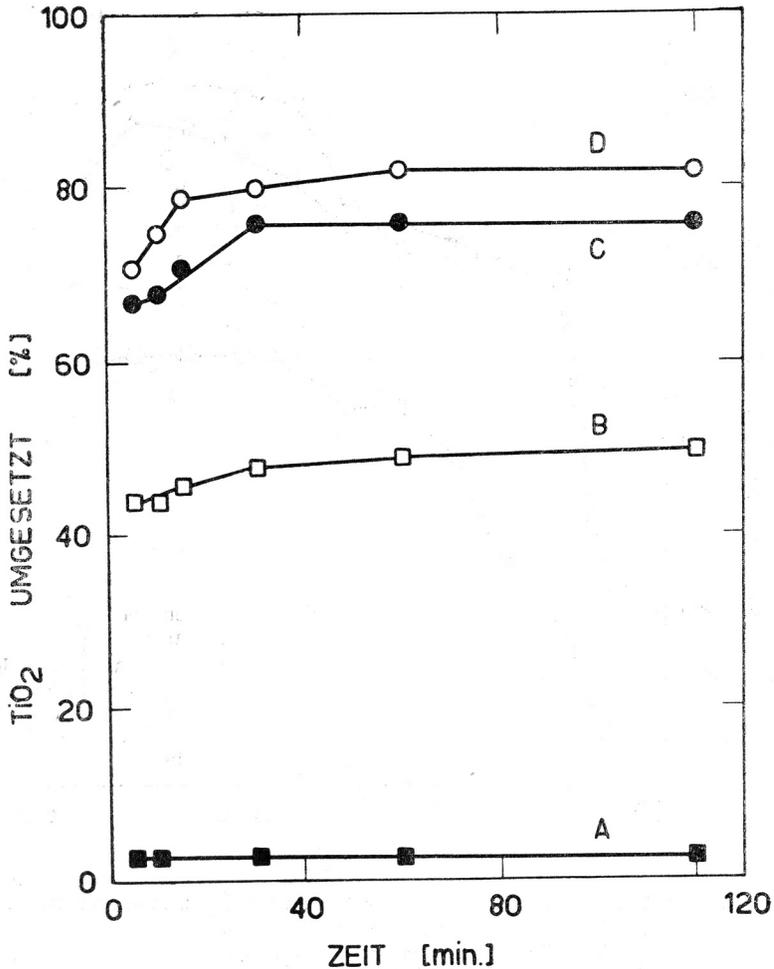
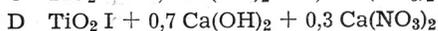
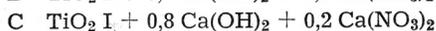
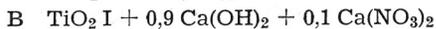
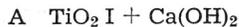


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Umsetzung bei 575°C.



RESULTATE UND DISKUSSION

In der Abbildung 1 wird die zeitliche Abhängigkeit der umgesetzten Menge TiO_2 I für verschiedene Gemenge Ca(OH)_2 und $\text{Ca(NO}_3)_2$ bei 575°C gezeigt, sowie auch vergleichsweise die Reaktion mit Ca(OH)_2 allein. Klar ersichtlich ist die bedeutend stärkere Umsetzung bei Verwendung des Gemenges Ca(OH)_2 und $\text{Ca(NO}_3)_2$ als bei der Reaktion mit Ca(OH)_2 ohne

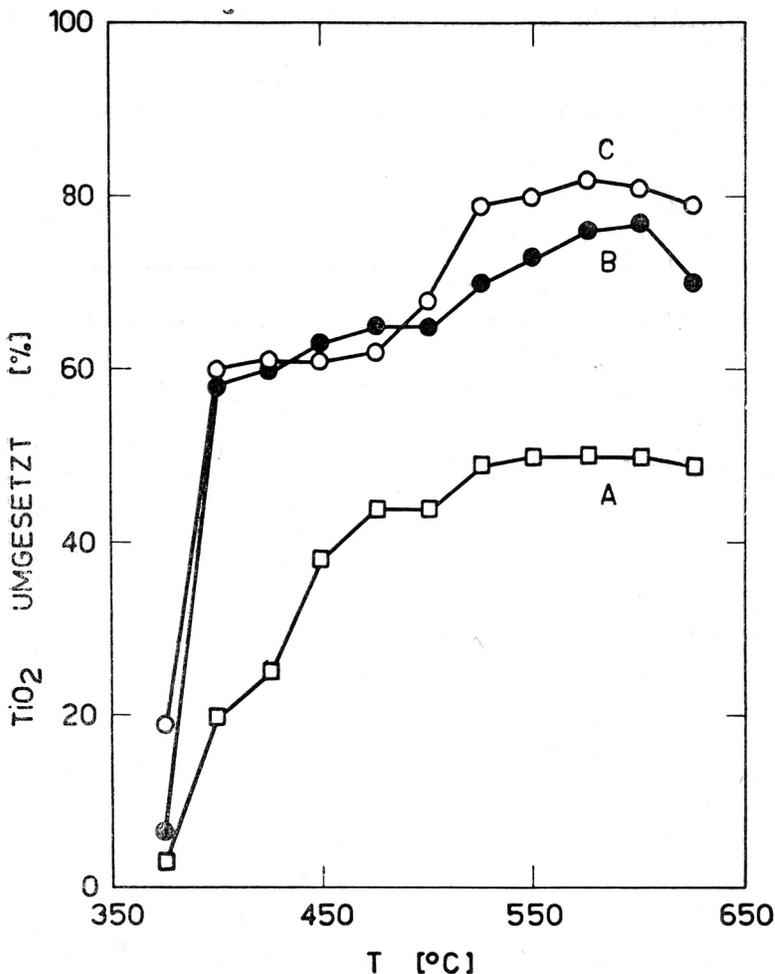


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Umsetzung bei 2 stündiger Reaktionsdauer.

- A TiO_2 I + 0,9 Ca(OH)_2 + 0,1 $\text{Ca(NO}_3)_2$
 B TiO_2 I + 0,8 Ca(OH)_2 + 0,2 $\text{Ca(NO}_3)_2$
 C TiO_2 I + 0,7 Ca(OH)_2 + 0,3 $\text{Ca(NO}_3)_2$

Zusatz nur maximal 3% TiO_2 reagieren, erhalten wir mit Zusatz $\text{Ca(NO}_3)_2$ Ausbeuten bis zum 82% gebundenen TiO_2 . Ausserdem ergibt sich daraus die geringe zeitliche Beeinflussung, nachdem doch beim Gemenge 0,7 Ca(OH)_2 + 0,3 $\text{Ca(NO}_3)_2$ bereits nach 5 Minuten 71% TiO_2 zur Reaktion gelangen, um nach 60 Minuten

seinen Endwert 82% TiO_2 zu erreichen. Einen ähnlichen zeitlichen Verlauf zeigt TiO_2 I bei den übrigen Temperaturen, mit dem einzigen Unterschied, dass sich bei niedrigen Temperaturen der Anstieg als etwas weniger steil erweist. Auch hier jedoch wird zumeist nach 2 Stunden der Endwert erreicht. Die Abhängigkeit der umgesetzten TiO_2 Menge von der Temperatur ist gleichfalls für 3 Gemenge aus der Abbildung 2 ersichtlich. Der Kurvenverlauf lässt sich

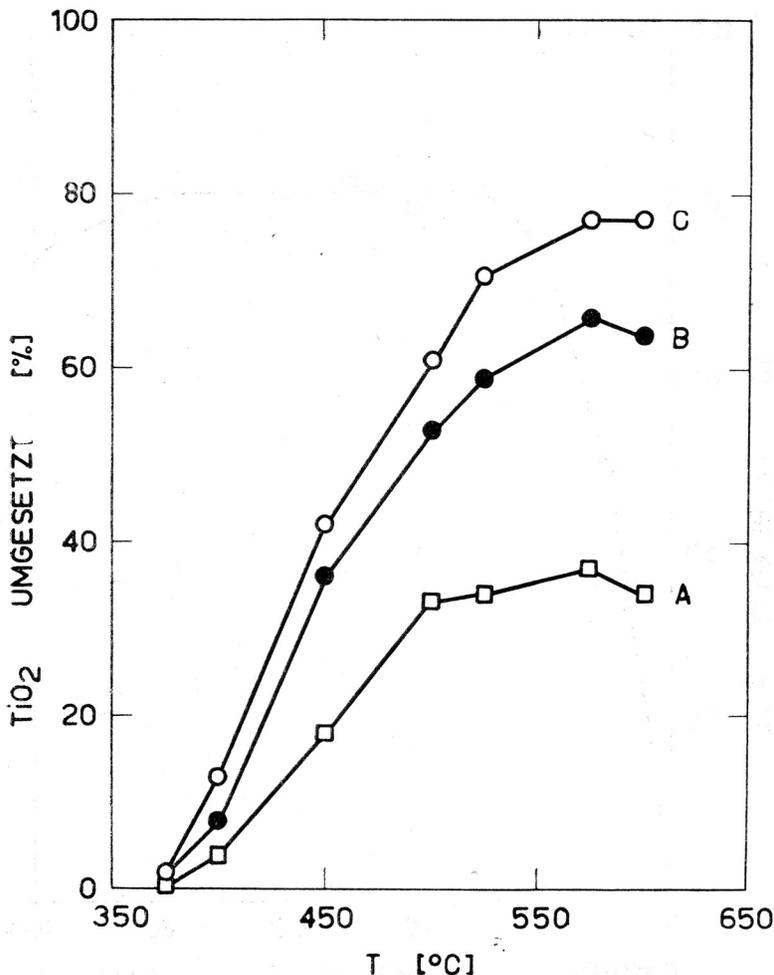


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Umsetzung bei 2 stündiger Reaktionsdauer.

A TiO_2 I + 0,9 CaO + 0,1 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

B TiO_2 I + 0,8 CaO + 0,2 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

C TiO_2 I + 0,7 CaO + 0,3 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

qualitativ durch unsere Untersuchungen im System $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ¹³ erklären, wonach in diesem System bei rund 380°C teilweise Schmelzen auftritt. Darin ist wahrscheinlich der Grund für den anfänglichen Kurvenanstieg zu suchen. Ein neuerliches Ansteigen ist nach 500°C zu bemerken, denn da beginnt eine rasche Zersetzung des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, wovon bis 475°C nur sehr wenig (etwa

10%) zersetzt wird. Ebenso gelangt in diesem Intervall $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zur Zersetzung. Dabei können ausser der stärkeren Reaktionsfähigkeit der Schmelze infolge höherer Temperaturen, auch andere Erscheinungen z. B. nascentes CaO , eine Rolle spielen. Bei Temperaturen von 600°C aufwärts fällt jedoch die Ausbeute an umgesetztem TiO_2 und zwar infolge zu schneller Zersetzung der reaktiven Komponente.

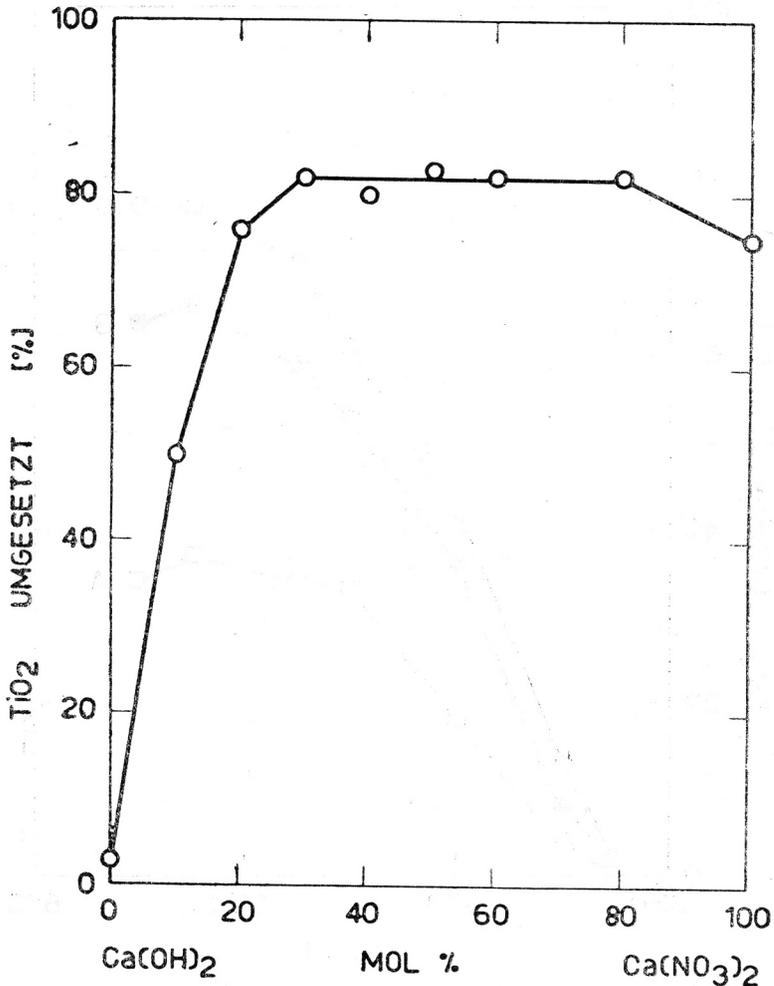


Abb. 4. Einfluss des $\text{Ca}(\text{OH})_2$: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Verhältnisses auf die Umsetzung mit TiO_2 . I. $T = 575^\circ\text{C}$, Reaktionsdauer 2 h.

Analoge Versuche, in welchen das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ des Gemenges durch CaO ersetzt wurde, zeigt die Abbildung 3. Hier war der anfängliche Anstieg weniger steil und auch die übrigen Werte erreichten nicht diejenigen, die aus der Abbildung 2 ersichtlich sind. Ausser den bereits vorher erwähnten Faktoren dürfte, zumindest anfänglich, auch die Konsistenz der Gemenge den Reaktionsverlauf beeinflussen, was zum Teil schon aus der oben zitierten Arbeit¹⁸

hervorgeht. Will man jedoch diese Ergebnisse mit den bei Siliziumdioxid erzielten vergleichen, muss man berücksichtigen, dass es sich bei TiO_2 um eine agglomerierte Komponente handelt, die eine verhältnismässig grosse Oberfläche aufweist.

In der Abbildung 4 werden Versuche mit breiten Variationen im Verhältnis $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ für TiO_2 I dargestellt. Es wird eine zweistündige

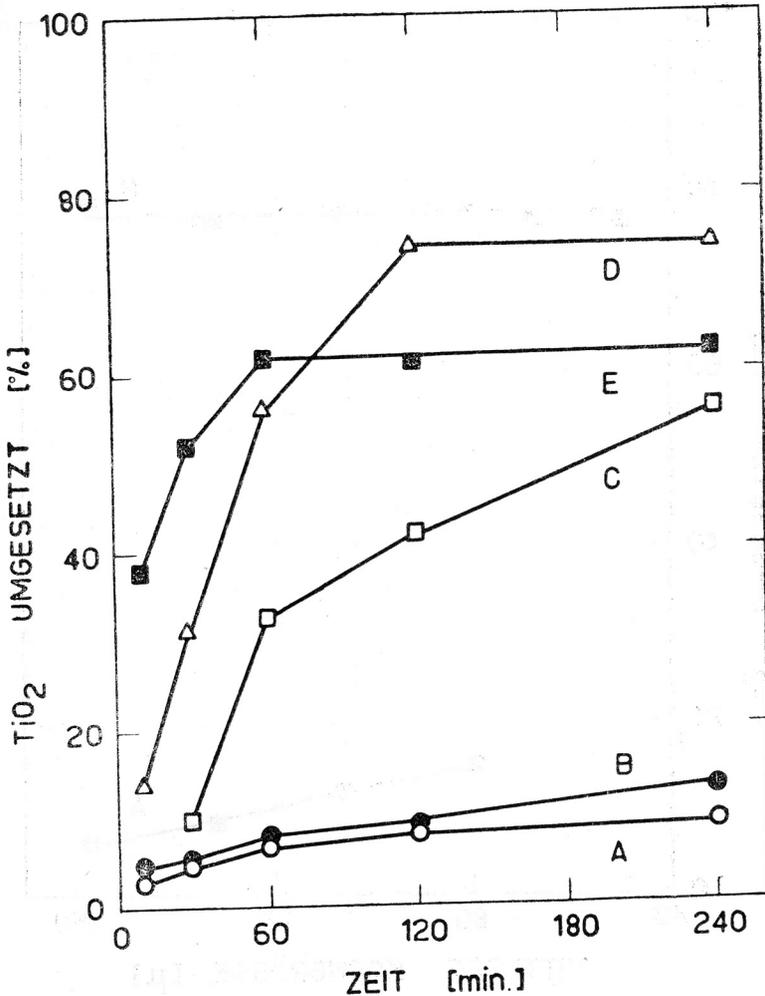


Abb. 5. Zeitlicher Verlauf der Umsetzung des TiO_2 I mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bei verschiedenen Temperaturen.

A 500°C	C 550°C	E 600°C
B 525°C	D 575°C	

Glühdauer als Endresultat angeführt, welche vollkommen der einstündigen Glühdauer bei 575°C entspricht. Bis zur Zusammensetzung des Gemenges $0,7 \text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,3 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ist ein steiler Anstieg zu bemerken. Weitere Steigerungen des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Anteils zeigen keinen Einfluss, mit reinem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

fällt die Ausbeute sogar um 7%. Zur Veranschaulichung der Tatsache, dass sich der Reaktionsverlauf zwischen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und TiO_2 von der Reaktion mit dem Gemenge von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ unterscheidet, zeigen wir in der Abbildung 5 die zeitliche Abhängigkeit der Umsetzung mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bei verschiedenen Temperaturen.

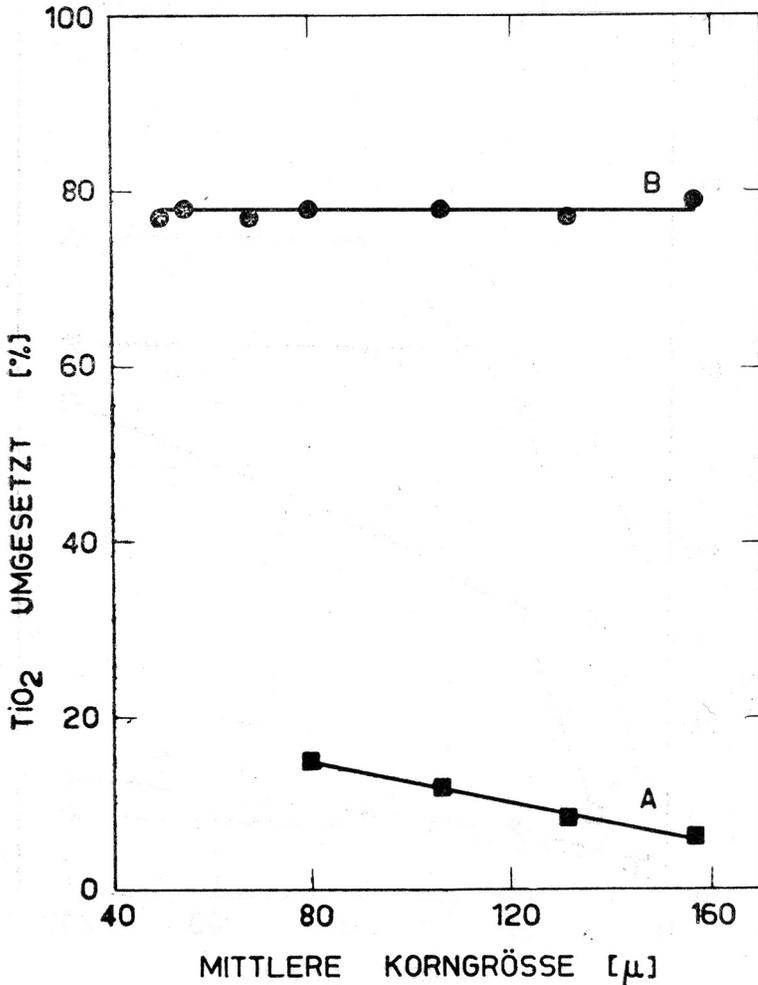


Abb. 6. Einfluss der TiO_2 -I Dispersität auf die Umsetzung.

A $\text{TiO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ ($T = 1000^\circ\text{C}$, Reaktionsdauer 6 h)

B $\text{TiO}_2 + 0,8 \text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,2 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($T = 575^\circ\text{C}$, Reaktionsdauer 2 h)

Zur Erzielung einer grösstmöglichen Ausbeute an umgesetztem TiO_2 versuchten wir auf 1 Mol TiO_2 mehr als 1 Mol des Gemenges $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zuzufügen. Der Überschuss an CaO oder event. an $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ lässt sich ja leicht mit einer 0,1 N HCl Lösung entfernen. So setzten wir auf 1 TiO_2 I nachstehende Gemenge zu: 1,6 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,4 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 1,4 + 0,6;

2,1 + 0,9; 2,8 + 1,2. Bei allen diesen Gemengen wurde nach zweistündiger Glühdauer bei 575°C eine Ausbeute von 91—93% an umgesetztem TiO_2 I erzielt. Wir sehen also, dass ein Gemengeüberschuss nur im geringen Masse die Ausbeute beeinflusst. Bei dem Gemenge 0,7 + 0,3 erhöhte sich die Ausbeute an umgesetztem TiO_2 von 82% bei äquimolaren Verhältnis auf 92% bei 1 Mol Überschuss und blieb unverändert auch nach einem weiteren Zusatz von 3 oder 4 Mol des Gemenges. Diese Erscheinung liesse sich mit dem Bestehen einer begrenzten Reaktionsfähigkeit des Gemenges mit dem gegebenen Titandioxyd erklären. Ein wahrscheinliches Hindernis wäre somit im entstandenen Reaktionsprodukt zu suchen.

Die Versuchsreihe auf Grund verschieden disperser Agglomerate ist in der Abbildung 6 gezeigt. Wir sehen daraus, dass der Anfall an umgesetztem TiO_2 mit dem Gemenge $0,8\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ nach zweistündigem Glühen bei 575°C unabhängig vom Dispersitätsgrad ist. Andererseits sieht man, dass die Reaktion mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ allein, nach sechsständiger Glühdauer bei 1000°C eine höhere Ausbeute ergibt, wenn TiO_2 I feinerer Dispersität verwendet wird. (Temperatur und Dauer wurden einerseits im Einklang mit den experimentellen Möglichkeiten gewählt, andererseits um eine grösstmögliche Ausbeute zu erreichen.) Da wir es bei unserem System $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zumindest teilweise mit einer Schmelze zu tun haben, musste auch die Oberfläche berücksichtigt werden. Die nach B.E.T. gemessene Oberfläche ist sowohl für die Fraktionen als auch für das Ausgangstitandioxyd I konstant und beträgt 8,2 m^2/g , worin auch die Erklärung für die beobachtete Erscheinung zu suchen ist.

Aus Vergleichsgründen wurde auch der Versuch, nach dem Niggli⁷ 100% umgesetztes TiO_2 erzielte, mehrfach wiederholt. Es handelt sich dabei, soweit uns bekannt, um die bei niedrigster Temperatur in der Literatur beschriebener quantitativer Synthese. Mit unserem TiO_2 I und der äquimolaren Menge CaCO_3 erhielten wir nach 15 stündigem Glühen bei 867°C in der Atmosphäre CO_2 ($P = 1$ Atm) 53,5% umgesetztes TiO_2 . Das gleiche Gemenge gibt beim Glühen an der Luft 35,0% umgesetztes TiO_2 , während ein Gemenge mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ unter gleichen Bedingungen praktisch die gleiche Ausbeute 35,5% an umgesetzten TiO_2 gibt. Hiermit wird der grosse Einfluss der CO_2 Atmosphäre auf diese Synthese bei der Zerfallstemperatur von CaCO_3 bestätigt. Leider konnten wir Niggli's Resultate mit unseren nicht vergleichen, weil in der zitierten Arbeit keinerlei Angaben über den Zustand der TiO_2 Komponente zu finden sind, von dem ja die umgesetzte TiO_2 Menge ebenfalls abhängt bzw. beeinflusst wird.

Auch bei unseren Reaktionen konnten wir die wichtige Rolle der Atmosphäre beobachten. Das rasche Entfernen der Zerfallsprodukte über den Reaktionsgemengen verringert die Ausbeute an umgesetzten TiO_2 . Günstig wirkt sich die Gleichmässigkeit der Atmosphäre aus, welche wir wenigstens teilweise mit Hilfe der beschriebenen einseitig offenen Röhren erzielten.

Auf Grund unserer Versuche mit verschieden dispersen Agglomeraten von TiO_2 I, welche alle die gleiche Oberfläche und Reaktivität aufweisen, sowie zufolge unserer Arbeiten mit überschüssigen Mengen des Gemenges $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ haben wir uns zu untersuchen entschlossen, ob es nicht möglich wäre höhere Ausbeuten mit TiO_2 grösserer Oberflächen zu erreichen. Die Resultate werden in der Tabelle I gegeben.

TABELLE I

Übersicht über die Umsetzungen von TiO_2 Gelen mit dem Gemenge
 $0,7 Ca(OH)_2 + 0,3 Ca(NO_3)_2$.
 $T = 575^\circ C$, Reaktionsdauer 2 h

Ausgangs TiO_2	Wassergehalt in Mol auf 1 Mol TiO_2	B. E. T. Oberfläche m^2/g	Umgesetztes TiO_2 %
II	0,69	362	90,8
III	0,09	286	91,2
IV	0,56	330	98,8
V	0,08	197	99,5

Aus obigen Ergebnissen ist ersichtlich, dass es auf diesem Wege gelungen ist, bei Verwendung eines entsprechenden TiO_2 , praktisch eine vollkommene Umsetzung zu erreichen. So weist z.B. eines der Reaktionsprodukte mit TiO_2 V noch 0,34% in kalter 0,1 N HCl Lösung lösliches CaO auf, wogegen man in heisser Lösung 0,50% CaO lösen kann. Das Produkt gibt ein sehr scharfes Debyeogramm, dessen Linien mit den für orthorombisches $CaO \cdot TiO_2$ bestimmten Linien¹⁴ gut übereinstimmen. Vorläufig sind wir noch nicht in der Lage auf einzelne Faktoren einzugehen, welche die Eignung eines bestimmten TiO_2 Gels für eine erfolgreiche Synthese bestimmen. Diese Frage soll in der folgenden Veröffentlichung behandelt werden.

Für die Untersuchung dieser Arbeit danken wir dem Fonds »Boris Kidrič«. Herrn Dipl. Chem. V. Marinković danken wir für die Durchführung der elektronenmikroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen.

LITERATUR

1. R. S. Roth, *J. Research NBS* **61** (1958) 437.
2. L. W. Coughanour, R. S. Roth und V. A. De Prose, *J. Research NBS* **52** (1954) 37.
3. A. Cocco, *Rend. seminar, fac. sci. univ. Cagliari* **25** (1955) 164 und persönliche Mitteilung.
4. Y. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan* **16** (1941) 455.
5. *Gmelins Handbuch der anorg. Chemie*, System-Nr. 41 Titan, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1951, S. 426—27.
6. H. F. Kay und P. C. Bailey, *Acta Cryst.* **10** (1957) 219.
7. P. Niggli, *Z. anorg. allg. Chemie*, **98** (1916) 241.
8. B. F. Naylor und O. A. Cook, *J. Am. Chem. Soc.* **48** (1946) 1003.
9. B. S. Brčić, *Mh. Chem.* **85** (1954) 318.
10. B. S. Brčić und Mitarbeiter, *C. R. XXX^e Congr. Intern. Chim. Industr. Liège* **1** (1958) 869.
11. G. Jura in G. W. Berl, *Physical Methods in Chemical Analysis*, Vol. II, Academic Press, New York, 1951, S. 255—303.
12. B. Franke, *Z. anorg. allg. Chemie* **247** (1941) 180.
13. B. S. Brčić und Mitarbeiter, wird veröffentlicht.
14. H. D. Megaw, *Proc. Phys. Soc.* **58** (1946) 133.

IZVOD

Sinteza kalcijeva metatitanata kod niske temperature. I.

B. S. Brčić, S. Miličev i J. Šiftar

Pomno je bila proučena reaktivnost smese $Ca(OH)_2$ i $Ca(NO_3)_2$ sa TiO_2 . Za neki standardni TiO_2 bila je utvrđena ovisnost prirasta o vremenu, temperaturi, disperzitetu aglomerata i sastavu smese (omjer $Ca(OH)_2 : Ca(NO_3)_2$) i njenoga viška.

Bili su uspoređeni dobici kada je u smesi Ca(OH)_2 bio nadomešten oksidom ili su bili upotrebljeni drugi kalcijevi spojevi. Na osnovu opisanih oglada može se zaključiti, da na tok sinteze upliviše talina, koja u sistemu nastaje, atmosfera peći i nascentno stanje CaO . Pokazano je, da se s pogodnim gelom titanova dioksida, za vreme 1—2 sata pri temperaturi od 575°C , može postići praktično potpuna reakcija ishodnih komponenata uzetih u odnosu $1,0 \text{ TiO}_2 + 0,7 \text{ Ca(OH)}_2 + 0,3 \text{ Ca(NO}_3)_2$.

LABORATORIJ ZA ANORGANSKO KEMIJO
INSTITUT ZA KEMIJO, UNIVERZA V LJUBLJANI

Priljeno 15. studenoga 1961.