

timons zu suchen sein. Dort stehen vier d-Bahnen zur Verfügung, und es sind keine ungepaarten Elektronen vorhanden, die eine σ -Bindung einzugehen vermöchten. Wenn daher eine fünfwertige Verbindung dieser Art in der Lage ist, CO in $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zu ersetzen, so muß dies fast notwendigerweise ausschließlich auf eine Bindungsbildung zwischen den d-Elektronen des Nickels und des Nichtmetalls zurückgehen.

Bei der Reaktion von Pentaphenyl-antimon mit Nickel-tetracarbonyl (in benzolischer Lösung) färbte sich die Lösung gelb, worauf nach einigen Tagen wieder Entfärbung eintrat und sich ein weißer Festkörper absetzte, der in Wasser und allen gebräuchlichen organischen Solventien unlöslich war. Pentaphenyl-antimon löst sich hingegen beispielsweise in Benzol und Cyclohexan. Die Verbindung färbte sich bei 200 °C dunkel, ohne aber bis 230 °C weitere Veränderungen zu zeigen. Demgegenüber liegt der Schmelzpunkt von Pentaphenyl-antimon bei 168–176 °C. Durch konz. Salz- oder Schwefelsäure, ebenso wie Eisessig oder wäßriges Ammoniak, wurde die Substanz zu einem Nickel(II)-salz und Pentaphenyl-antimon zersetzt. Daraus ging hervor, daß Pentaphenyl-antimon in der Additions-Verbindung enthalten gewesen war.

Es scheint daher durchaus möglich, daß eine Ni-Sb-Verbindung mit reinen $d\pi$ - $d\pi$ -Bindungen vorgelegen hat. Möglicherweise ist die unerwartete Stabilität dieser Substanz bedeutungsvoll.

Flüssige Siloxanyl-ferrocene siedeten unter Stickstoff bei über 450 °C. Nach R. L. Schaal⁷⁾ ist die beste bisher

verfügbare Substanz 1.1'-Bis-(5-phenyl-hexamethyl-trisiloxanyl)-ferrocen, das von –40 °C bis 463 °C flüssig ist. Bei 366 °C verliert es unter Stickstoff über 10 Stunden nur 0,4% an Gewicht. Bei 425 °C beträgt der Gewichtsverlust nach 10 Stunden 5,9%.

In den bisher untersuchten Systemen erwiesen sich die Trisiloxane thermisch als ebenso stabil wie die ähnlichen Disiloxane. Siloxanyl-ferrocene hohen Molgewichts lassen sich wegen ihrer Tendenz zur Bildung niedermolekularer Verbindungen mit Brücken zwischen den Cyclopentadienyl-Ringen nur schwer gewinnen.

Phosphino-borin-Verbindungen weisen nach R. J. Wagner⁷⁾ ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Hitze, Wasser und oxydativem Angriff auf. Die Herstellung linearer Dimethyl-phosphino-borin-Polymerer stellt einen wesentlichen Fortschritt auf diesem Gebiet dar. Die Reaktionstemperatur und die Basenstärke der Endgruppen beeinflussen neben anderen Faktoren die Polymer-Ausbeute sehr erheblich. Cyclische Polymere dieser Art scheinen stabiler zu sein als die entspr. offenkettigen Verbindungen. Von allen bisher dargestellten Phosphino-borin-Verbindungen weist das trimere Dicyclohexyl-phosphino-borin $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}-\text{BH}_2]_3$ gegenüber Sauerstoff die größte Beständigkeit auf. In Luft ist es bis zu 484 °C stabil. Vermutlich ist das Phosphor-Atom der Angriffspunkt für den Sauerstoff.

Übersetzt von Dr. B. Seidel, z. Zt. Cambridge (USA)

Eingegangen am 17. September 1959 [A 22]

Physikalisch-chemische Grundlagen zur Titan-Metallurgie

Von Dr. O. KUBASCHEWSKI

National Physical Laboratory, Teddington/Middlesex (England)

Nach einer Skizzierung der z. Zt. verwendeten technischen Prozesse zur Titan-Gewinnung werden die thermochemischen Daten der Titanhalogenide und des Systems Titan-Sauerstoff gesichtet und neu ausgewertet und mögliche Wege der Titan-Produktion und -Raffination auf Grund dieser Daten diskutiert. Die verfügbaren thermochemischen Daten der Nitrid-, Carbid- und Legierungsbildung werden zusammengestellt, der Mechanismus der elektrolytischen Titan-Gewinnung für Lösungen von K_2TiF_6 in Alkalichlorid-Schmelzen erörtert und kinetische Beobachtungen besprochen.

Einleitung

Die Titan-Metallurgie verdankt ihren Aufschwung vor allem dem reichlichen Vorkommen der Titan-Mineralien, der relativ geringen Dichte des Metalls und seiner guten Korrosionsbeständigkeit. Die Gewinnung von Titan im technischen Maßstab ist jedoch noch keine zwanzig Jahre alt. Daß es erst so spät in den Interessenkreis der Metallurgen rückte, liegt an seiner hohen Affinität zu den Nichtmetallen, die in Verbindung mit einigen anderen nachteiligen Eigenschaften, der Grund für die hohen Produktionskosten des Metalles ist.

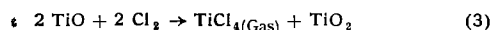
Zur Zeit basiert die Produktion im wesentlichen auf der Überführung von Ilmenit oder Rutil in Titan-tetrachlorid und der nachfolgenden Reduktion mit Magnesium oder Natrium. Die Chlorierung mit Kohlenstoff und Chlorgas nach

- (1) $\text{TiO}_2 + 2 \text{Cl}_2 + \text{C} \rightarrow \text{TiCl}_4(\text{Gas}) + \text{CO}_2$ oder
- (2) $\text{TiO}_2 + 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{C} \rightarrow \text{TiCl}_4(\text{Gas}) + 2 \text{CO}$

verläuft bei erhöhter Temperatur leicht; lediglich die Kondensation und Reinigung bereitet einige Schwierigkeiten¹⁾. Wenn Ilmenit als Ausgangsmaterial verwendet wird, muß natürlich auch das entstehende FeCl_3 abgetrennt werden.

¹⁾ L. W. Rowe u. W. R. Opie, J. Metals 7, 1189 [1955].

Man kann den Prozeß unterteilen, indem man zunächst Rutil mit einem Überschuß an Petroleumkohle bei 1200 bis 1400 °C reduziert und dann bei 500 °C chloriert²⁾. Titanmonoxyd läßt sich schon bei 300 °C mit 50-proz. Ausbeute nach



in Tetrachlorid überführen und kann in Gegenwart von Kohle bei 500 °C wesentlich schneller chloriert werden als Rutil³⁾.

Die Reduktion von Titan-tetrachlorid mit flüssigem Magnesium (im sog. Kroll-Prozeß⁴⁾) oder mit flüssigem Natrium im I.C.I.-Prozeß verläuft, thermochemisch betrachtet, vollständig, macht jedoch in der Praxis einige Schwierigkeiten; sie stellt also eher ein technisches als ein physikalisch-chemisches Problem dar. Der anfallende Titan-Schwamm kann im Lichtbogen zusammengeschmolzen und dabei weiter gereinigt werden. Das reinste Metall wird z. Zt. in kleinen Mengen nach dem bekannten van Arkel-Verfahren gewonnen; optimale Arbeitsbedingungen wurden z. B. von Runnals und Pidgeon⁵⁾ ausgearbeitet.

²⁾ C. H. Gorski, ebenda 191, 131 [1951].

³⁾ A. N. Zelikman u. T. Segarchanu, J. allg. Chem. (russ.) 26, 625 [1956] (Chem. Abstr. 50, 16312 [1956]).

⁴⁾ Siehe z. B. W. Kroll, Z. Metallkunde 45, 67 [1954].

⁵⁾ O. J. C. Runnals u. L. M. Pidgeon, J. Metals 4, 843 [1952].

Halogenide

Titan bildet neben den Tetrahalogeniden mit allen Halogenen auch stabile Subhalogenide, nämlich Tri- und (außer TiF_2) Dihalogenide, deren Stabilität für die Gewinnung des Metalles über die Halogenide bestimmend ist. Fast⁶⁾ hatte beim Studium des van Arkel-Prozesses die Bildungsbedingungen der Titan-subhalogenide bereits vor zwanzig Jahren erforscht; doch war eine genauere Festlegung der thermochemischen Daten dringend erwünscht.

Für die Chloride liegen nunmehr ausführliche calorimetrische und Gleichgewichts-Untersuchungen vor, die eine recht vollständige thermochemische Auswertung des Systems Titan-Chlor erlauben. Für diese Auswertung wurden

notwendig geworden, wonach das Dichlorid nicht so stabil ist, wie es nach früheren Arbeiten^{15,16)} den Anschein hatte.

Die in Tabelle 1 angegebenen Fehlergrenzen sollen die absolute Genauigkeit erfassen. Wo diese Angaben fehlen, kann die Fehlergrenze noch nicht geschätzt werden, doch sind die Daten so ausgewählt, daß die daraus berechneten freien Energien mit den experimentellen bei den Meßtemperaturen innerhalb einiger kcal übereinstimmen. Die Schmelzpunkte der Subhalogenide sind Ehrlichs Extrapolationen der Liquiduskurven binärer Zustandsdiagramme^{21,22)}. Für die Auswertung der Gleichgewichtsmessungen und Umrechnungen auf Raumtemperatur wurden folgende mittlere Molwärmen benutzt: $\text{TiCl}_4(\text{flüss.})$ 35, $\text{TiCl}_4(\text{Gas})$ 25, $\text{TiCl}_3(\text{fest})$ 26,5, $\text{TiCl}_3(\text{Gas})$ 20, $\text{TiCl}_2(\text{fest})$ 20, $\text{TiCl}_2(\text{Gas})$ 15 und $\text{Ti}(\text{fest})$ 7 cal/Grad.

Die experimentellen Messungen zur Thermochemie der Titanbromide sind weniger vollständig, doch ließen sich die in Tabelle 1 angegebenen Werte mit einiger Zuverlässigkeit auf Grund der fol-

Haloge- nid	fest oder flüssig				gasförmig			
	ΔH_{298}° [kcal/Mol]	S_{298}° [cal/Grad·Mol]	F_p [°C]	L_f [kcal/Mol]	K_p [°C]	L_e [kcal/Mol]	ΔH_{298}° [kcal/Mol]	S_{298}° [cal/Grad·Mol]
TiF_4	-392,5 ± 0,4 ^{a)}	31,3 ^{a)}			283 ^{c)}	21,5 ^{c)}	-369,6 ± 1,5	73,2
TiF_3	-335,2 ^{a)}	28,4 ^{a)}						
TiCl_4	-191,6 ± 0,2 ^{b)}	59,6 ± 0,4 ^{b)}	-25	2,24	136,5	8,65	-181,7 ± 0,3	84,4 ± 0,4
TiCl_3	-171,6 ± 0,5 ^{a)}	33,0 ^{a)}	(900)		850 ^{c)}	36,8 ^{c)}	-129,5 ± 1,0	74,5 ± 0,5
TiCl_2	-122,7 ± 0,7 ^{a)}	24,1 ^{a)}	1027	9,75	1660	50,3	- 54,5	67,0
TiBr_4	-148,0 ± 0,5 ^{a)}	57,2 ^{a)}	38,2	3,19	233,4	10,6	-131,7 ± 0,4	94,6 ± 0,4
TiBr_3	-131,4 ± 2,0 ^{a)}	41,0 ± 2,5 ^{a)}	(750)		760	38,5 ^{c)}	- 87,7 ± 4,0	87,0 ± 3,5
TiBr_2	- 97,3 ^{a)}	28,6 ^{a)}	(950)					
TiJ_4	- 92,2 ± 2,0 ^{a)}	61,8 ^{a)}	150	4,0	370	14,05	- 70,0	102,4
TiJ_2	- 47,0 ^{d)}	35,0 ^{a)}	(850)	8,4	1420	33,5	+ 3,2	72,5
Ti	0 ^{a)}	7,3 ± 0,05 ^{a)}	1660	4,5	3260			

^{a)} fest; ^{b)} flüssig; ^{c)} Sublimation; ^{d)} siehe Text.

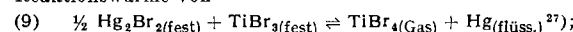
Tabelle 1. Thermochemische Daten der Titanhalogenide. Bezeichnung der thermochemischen Größen nach O. Kubaschewski und E. L. Evans: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon, London 1958: ΔH = Bildungsenthalpie S_{298}° = Normale Entropie, L_f = Schmelzenthalpie, L_e = Verdampfungsenthalpie

hier die folgenden Meßresultate benutzt: die Bildungswärme von flüssigem TiCl_4 aus den Elementen^{7,8)} und aus den niederen, festen Chloriden und Chlor^{9,10)} sowie die Bildungswärme von TiCl_4 -Gas aus festem TiCl_3 und $1/2 \text{ Cl}_2$ ¹¹⁾; die Normalentropie von TiCl_4 -Gas¹²⁾ und die spez. Wärme des kondensierten Tetrachlorids bei 50 bis 300 °K¹³⁾; die Dampfdrucke von flüssigem TiCl_4 ^{13,14)} und festem TiCl_3 ¹⁵⁻¹⁷⁾; die Gleichgewichte

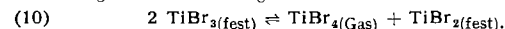
- (4) $2 \text{ TiCl}_3(\text{fest}) \rightleftharpoons \text{TiCl}_4(\text{Gas}) + \text{TiCl}_2(\text{fest})$ ¹⁵⁻¹⁸⁾
 (5) $3 \text{ TiCl}_4(\text{Gas}) + \text{Ti}(\text{fest}) \rightleftharpoons 4 \text{ TiCl}_3(\text{fest})$ ¹⁹⁾
 (6) $3 \text{ TiCl}_4(\text{Gas}) + \text{TiCl}_2(\text{fest}) \rightleftharpoons 4 \text{ TiCl}_3(\text{Gas}) + \text{C}(\text{fest})$ ¹⁹⁾
 (7) $2 \text{ TiCl}_3(\text{Gas}) + \text{Ti}(\text{fest}) \rightleftharpoons 3 \text{ TiCl}_2(\text{Gas})$ ¹⁹⁾
 (8) $3 \text{ NaCl}(\text{fest}) + \text{Ti}(\text{fest}) \rightleftharpoons \text{TiCl}_3(\text{Gas}) + 3 \text{ Na}(\text{Gas})$ ¹⁹⁾

Die Unterlagen für $\text{TiCl}_2(\text{Gas})$ sind noch unvollständig, so daß seine Normalentropie und die Schmelzwärme geschätzt werden mußten. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, die unsere frühere Auswertung²⁰⁾ überholt. Die Revision ist vor allem wegen der Messungen von Gross und Levi¹⁹⁾

genden Resultate aufstellen: die Bildungswärmen aus den Elementen von festem^{7,23)} und gasförmigem²⁴⁾ Tetrabromid; seine Normalentropie im festen²⁵⁾ und gasförmigen²⁶⁾ Zustande; die Reaktionswärme von

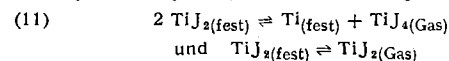


die Dampfdrucke von $\text{TiBr}_4(\text{flüss.})$ ²⁸⁾ und $\text{TiBr}_3(\text{fest})$; das annähernd gemessene Gleichgewicht

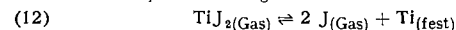


Im letzteren Falle mußten Hall und Blocher²⁹⁾ einige Annahmen über den Verlauf der freien Energie im Bereich TiBr_2 - TiBr_3 machen, da eine gewisse gegenseitige Löslichkeit besteht. Die Resultate der Gesamtauswertung finden sich ebenfalls in Tabelle 1.

Die Bildungswärme des festen³⁰⁾ und die Normalentropie des gasförmigen²⁶⁾ Tetraiodids dürften annähernd richtig sein. Außerdem liegen Dampfdruckmessungen an dieser Substanz vor³¹⁾. Herzog und Pidgeon³²⁾ haben die Gleichgewichte



gemeinsam in einer Versuchsserie gemessen, und Harris, Nielsen und Skinner³³⁾ das Gleichgewicht



⁶⁾ J. D. Fast, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58, 174 [1939].

⁷⁾ P. Gross, C. Hayman u. D. L. Levi, Trans. Faraday Soc. 53, 1601 [1957].

⁸⁾ W. H. Johnson, R. A. Nelson u. E. J. Prosen, Nat. Bur. Standards Rep. No. 3663 [1955].

⁹⁾ D. G. Clifton u. G. E. McWood, J. physic. Chem. 60, 309, 311 [1956].

¹⁰⁾ W. H. Johnson, A. A. Gilliland u. E. J. Prosen, Nat. Bur. Standards Rep. No. 5840 [1958].

¹¹⁾ H. Schäfer, G. Breil u. G. Pfeffer, Z. anorg. allg. Chem. 276, 325 [1954].

¹²⁾ K. K. Kelley, U. S. Bur. Mines, Bull. No. 477 [1950].

¹³⁾ H. Schäfer u. T. Zeppernick, Z. anorg. allg. Chem. 272, 274 [1953].

¹⁴⁾ H. C. Weed u. G. E. McWood, Ohio State Univ., Privatmitteilung [1957].

¹⁵⁾ D. Altmann, M. Farber u. D. M. Mason, J. chem. Physics 25, 531 [1956].

¹⁶⁾ G. B. Skinner u. R. A. Ruehrwein, J. physic. Chem. 59, 113 [1955].

¹⁷⁾ B. S. Sanderson u. G. E. McWood, ebenda 60, 314, 316 [1956].

¹⁸⁾ H. Ebert, Privatmitteilung.

¹⁹⁾ P. Gross u. D. L. Levi, XVI. Int. Kongr. Reine und Angew. Chem., Paris 1957, S. 627.

²⁰⁾ O. Kubaschewski, H. Villa u. W. A. Dench, Trans. Faraday Soc. 52, 214 [1956].

²¹⁾ P. Ehrlich, G. Kaupa u. K. Blankenstein, Z. anorg. allg. Chem. 299, 213 [1959].

²²⁾ P. Ehrlich u. P. Kühn, ebenda 292, 146 [1957].

²³⁾ H. L. Schläfer u. H. H. Schmidtke, Z. physik. Chem. N. F. 11, 296 [1957].

²⁴⁾ R. A. Nelson, W. H. Johnson u. E. J. Prosen, Nat. Bur. Standards Rep. No. 4607 [1955].

²⁵⁾ K. K. Kelley, U. S. Bur. Mines Rep. [1955], zit. in: F. D. Rossini et. al.: Properties of Titanium Compounds and Related Substances. ONR-Report ACR-17.

²⁶⁾ P. Teck, Verh. Kon. vlaamse Akad. Wetensch., Letteren schone Kunsten België, Kl. Wetensch. 11, 5 [1949].

²⁷⁾ E. H. Hall u. J. M. Blocher, J. electrochem. Soc. 105, 40 [1958].

²⁸⁾ E. H. Hall, J. M. Blocher u. I. E. Campbell, ebenda 105, 271, 275 [1958].

²⁹⁾ E. H. Hall u. J. M. Blocher, J. physic. Chem. 63, 1525 [1959].

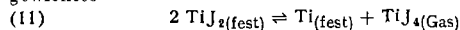
³⁰⁾ R. A. Nelson, W. H. Johnson u. E. J. Prosen, Nat. Bur. Standards Rep. No. 4905 [1956].

³¹⁾ J. M. Blocher u. I. E. Campbell, J. Amer. chem. Soc. 69, 2100 [1947].

³²⁾ H. Herzog u. L. M. Pidgeon, Canad. J. Chem. 34, 1687 [1956].

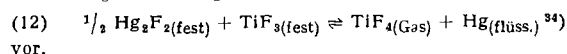
³³⁾ D. M. Harris, M. L. Nielsen u. G. B. Skinner, J. physic. Chem. 63, 1484 [1959].

in Titan-Rohren bei 1450 °C. Die Normalentropie von $\text{TiJ}_2(\text{Gas})$ ist ein Schätzwert der genannten Autoren³³). Damit und mit geschätzten ΔC_p -Werten lassen sich alle thermochemischen Daten von festem und gasförmigem TiJ_4 und TiJ_2 auswerten. Die in Tabelle 1 angegebene Bildungswärme von $\text{TiJ}_2(\text{fest})$ resultiert aus den Gleichgewichtsdaten von Skinner³³) und dem Dampfdruck von TiJ_2 nach Pidgeon³²), die zusammen auch eine vernünftige Normalentropie von $\text{TiJ}_2(\text{fest})$ ergeben. Aus den Daten des Gleichgewichtes



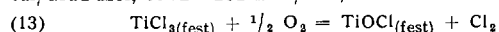
und den angegebenen Entropiewerten folgt für $\text{TiJ}_2(\text{fest})$: $\Delta H_{298} = -60 \text{ kcal/Mol}$. Da das betreffende Gleichgewicht (11) aber schwierig zu messen und durch die Gegenwart von TiJ_3 kompliziert ist, haben wir in der Tabelle den auf dem anderen Wege erhaltenen Wert bevorzugt.

Ein zuverlässiger Wert für die Bildungswärme von festem TiF_4 wurde kürzlich von Gross, Hayman und Levi³⁵) gemessen. Ferner liegen Dampfdruckmessungen an diesem Fluorid³²) und eine Untersuchung des Gleichgewichts



vor.

Die Bildungswärme des festen Titan(III)-oxychlorides, TiOCl , beträgt nach Gleichgewichtsmessungen von Schäfer, Wartenpfehl und Weise³⁶), mit einer geschätzten Normalentropie von 17,5 cal/Grad-Mol, etwa -182 kcal/Mol ; d. h. die Reaktion



läuft mit $\Delta G = -10000 - 13,3 T$ bei allen Temperaturen nach rechts ab. Beim Erhitzen im Vakuum oder unter Stickstoff disproportioniert TiOCl zwar in niedere Oxyde und Chloride, in Gegenwart von Titanchloriden läßt es sich jedoch im Temperaturgefälle transportieren³⁶). Wenn also Sauerstoff einmal als Verunreinigung in das Reaktionssystem gelangt, so läßt er sich in den üblichen thermischen und auch elektrochemischen Verfahren nicht leicht wieder entfernen. Das ist in der Praxis vielfach bestätigt worden.

Die Daten der Tabelle 1 liefern die Unterlagen für eine Diskussion potentieller Produktions- und Raffinationsverfahren für Titan. Ein Vergleich der Titanchlorid-Bildungswärmen mit denen von Natrium- oder Magnesiumchlorid ergibt unmittelbar, daß die Reduktion mit metallischem Natrium oder Magnesium weitgehend zur rechten Seite verschoben sein muß, so daß, wie bereits bemerkt, die Verwirklichung dieser Reduktionen mehr ein technisches als ein thermochemisches Problem ist.

Zur weiteren Diskussion sind aus den Daten der Tabelle 1 und den oben angegebenen C_p -Werten die freien Standardenergien für mehrere Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen berechnet und in Tabelle 2 zusammengestellt. Gegenüber den praktischen Gleichgewichtsverhältnissen sind diese Gleichungen natürlich idealisiert, da in der Praxis jedes Gleichgewicht von anderen mehr oder weniger überlagert wird.

Reduktion von Titanchloriden mit beispielsweise Wasserstoff ist verschiedentlich vorgeschlagen worden. Wie die hohen positiven ΔG° -Werte der Reaktion (17) in Tabelle 2 zeigen, ist die Gleichgewichtskonstante, $p_{\text{HCl}}^2/p_{\text{H}_2}$, der Wasserstoff-Reduktion des niedrigsten Chlorides, TiCl_2 , bei den angegebenen Temperaturen viel zu klein, um darauf einen Produktionsprozeß zu basieren. Für die Reduktion des Tetrachlorides zum Trichlorid mit Wasserstoff (Reaktion (14) und (15)) liegen die ΔG° -Werte wesentlich nied-

riger; in der Tat sind die Herstellung des Trichlorides auf diesem Wege an einer heißen Wolfram-Wendel³⁷) oder in einer Glühentladung³⁸) erprobte Verfahren. Wurde die elektrische Entladung in Gegenwart einer Natrium-Elektrode vorgenommen³⁹), so entstand zwar fein verteiltes Titan-Metall, doch wurde hierbei die reduzierende Wirkung des Natriums und nicht die des Wasserstoffes ausgenutzt.

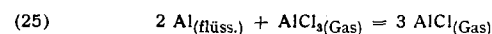
Wir haben ebenfalls Titan-tetrachlorid mit Wasserstoff oberhalb 1200 °C reduzieren können²⁰), doch stellten sich hier, wie die thermochemische Rechnung ergab, Gleichgewichte mit den Tiegelmateriale (Graphit oder Nickel) ein: in Graphit-Rohren bestand die feste Phase aus Titan-carbid, in Nickel-Rohren aus α -Lösungen von Titan in Nickel. Oberhalb 1400 °C reagierte das TiCl_4 - H_2 -Gemisch auch mit Sinterkorund. Bei 1720 °C z. B. bedeckte sich das Al_2O_3 -Rohr mit einer dunkelbraunen Schicht von Ti_2O_3 , und das im Ausgangsgas aufgefangene Kondensat bestand zu 90,3% aus AlCl_3 und zu 9,4% aus einem Titanchlorid der annähernden Zusammensetzung TiCl_2 .

Ehrlich, Hein und Kühnl⁴⁰) haben das Dichlorid durch Überleiten von Tetrachlorid über auf 1050 °C erhitzte Titan-Feilspäne hergestellt; das flüssige Dichlorid tropfte dabei in einen Tiegel von 900 °C. Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, ist die freie Energie der Reaktion (20) bei 1050 °C negativ. Der Gleichgewichtsdruck des Tetrachlorids beim Schmelzpunkt des Dichlorides errechnet sich zu 0,005 atm; das ist der Mindestdruck, unter dem das Tetrachlorid zugeführt werden muß. Der Dampfdruck des Dichlorides ist bei dieser Temperatur gering (0,0013 atm).

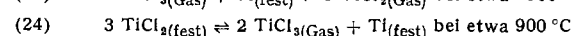
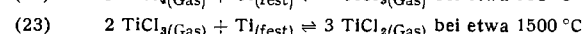
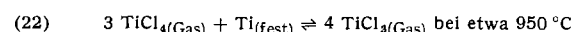
Reaktion	ΔG° [kcal] bei					
	600 °C	750 °C	900 °C	1050 °C	1300 °C	1600 °C
(14) $\text{TiCl}_4(\text{Gas}) + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{TiCl}_3(\text{fest}) + \text{HCl}$	+ 6,3	+ 8,8	+ 11,3			
(15) $\text{TiCl}_4(\text{Gas}) + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{TiCl}_3(\text{Gas}) + \text{HCl}$			+ 9,6	+ 7,0	+ 3,0	- 1,4
(16) $\text{TiCl}_3(\text{Gas}) + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{TiCl}_2(\text{kond.}) + \text{HCl}$			+ 7,2	+ 9,4	+ 11,4	
(17) $\text{TiCl}_2(\text{kond.}) + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ti}(\text{fest}) + 2 \text{HCl}$	+ 44,9	+ 39,6	+ 33,5	+ 29,5	+ 23,3	+ 15,8
(18) $\text{TiCl}_2(\text{kond.}) \rightleftharpoons \text{TiCl}_2(\text{Gas})$	+ 32,5	+ 28,1	+ 22,9	+ 16,4	+ 9,6	+ 1,6
(19) $\text{TiCl}_3(\text{fest}) \rightleftharpoons \text{TiCl}_3(\text{Gas})$	+ 8,2	+ 3,3	- 1,7			
(20) $\text{TiCl}_4(\text{Gas}) + \text{Ti}(\text{fest}) \rightleftharpoons 2 \text{TiCl}_2(\text{kond.})$		-23,0	- 18,0	- 13,4	- 9,1	- 4,7
(21) $\text{TiCl}_4(\text{Gas}) + \text{TiCl}_2(\text{fest}) \rightleftharpoons 2 \text{TiCl}_3(\text{fest})$	- 4,2	+ 0,9				
(22) $3 \text{TiCl}_4(\text{Gas}) + \text{Ti}(\text{fest}) \rightleftharpoons 4 \text{TiCl}_3(\text{Gas})$			- 11,9	- 17,6	- 24,3	
(23) $2 \text{TiCl}_3(\text{Gas}) + \text{Ti}(\text{fest}) \rightleftharpoons 3 \text{TiCl}_2(\text{Gas})$					+ 38,1	+ 25,8
(24) $3 \text{TiCl}_2(\text{fest}) \rightleftharpoons 2 \text{TiCl}_3(\text{Gas}) + \text{Ti}(\text{fest})$	+ 35,7	+ 24,3	+ 13,2			

Tabelle 2. Freie Standardenergien (ΔG°) in cal für einige Reaktionen der Titanchloride

Gross⁴¹) hat vorgeschlagen, die unterschiedliche Stabilität der Titanchloride für ein Raffinationsverfahren von Titan auszunutzen, in ähnlicher Weise, wie er die Disproportionierungsreaktion



technisch verwertet hat: Bei hohen Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts, beim Abkühlen wird das reine Aluminium durch Disproportionierung wieder abgeschieden. Im Falle des Titans liegen die Verhältnisse etwas verwickelter. Man müßte etwa nach folgendem Reaktionsschema verfahren:



³⁷) J. M. Sherfey, J. Res. nat. Bur. Standards 46, 299 [1951].

³⁸) T. R. Ingraham, K. W. Downes u. P. Marier, Canad. J. Chem. 35, 850 [1957].

³⁹) V. Gutmann u. H. Nowotny, Mh. Chem. 89, 331 [1958].

⁴⁰) P. Ehrlich, H. J. Hein u. H. Kühnl, Z. anorg. allg. Chem. 292, 139 [1957].

⁴¹) P. Gross, R. P. 722901.

³⁴) J. M. Blocher u. E. H. Hall, ebenda 63, 127 [1959].

³⁵) P. Gross, C. Hayman u. D. L. Levi, XVII. Int. Kongr. Reine und Angew. Chem., München 1959, Abstracts, Bd. 1, S. 90.

³⁶) H. Schäfer, F. Wartenpfehl u. E. Weise, Z. anorg. allg. Chem. 295, 268 [1958].

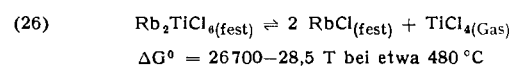
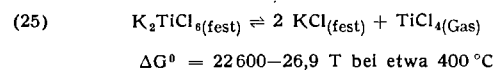
Auf Grund der thermochemischen Daten ist die Ausbeute dieser Reaktion recht ergiebig, und die Ausnutzung des Verfahrens zur Gewinnung von Rein-Titan aus Titan-Schrott, Ferrotitan oder geeigneten Titan-Verbindungen dürfte technisch vorteilhaft und möglicherweise der elektrolytischen Reinigung sogar wirtschaftlich überlegen sein. Gross⁴²⁾ konnte aus handelsüblichem, aluminothermischem Ferrotitan (40% Ti) über den obigen Prozeß reines Titan in 90% Ausbeute gewinnen.

Doppelhalogenide

Bei den meisten potentiellen Verfahren der Titan-Gewinnung, besonders den elektrolytischen, treten Schmelzen von Metallchloriden mit Titansubhalogeniden auf. Eine Kenntnis der betreffenden Zustandsdiagramme sowie der thermochemischen Daten ist deshalb dringend erwünscht. Bisher liegen nur wenige experimentelle Untersuchungen vor.

Im System NaCl–TiCl₃ existiert eine Verbindung, Na₃TiCl₆ (Fp 553 °C)²¹⁾, im System KCl–TiCl₃ deren zwei, K₃TiCl₆ (Fp 783 °C) und K₂TiCl₅ (Fp 605 °C, inkongruent)²¹⁾. Die Systeme NaCl–TiCl₂⁴³⁾ und KCl–TiCl₂²²⁾ weisen je zwei Verbindungen auf: Na₂TiCl₄ (Fp 548 °C, inkongr.), NaTiCl₃ (Fp 628 °C, inkongr.), K₂TiCl₄ (Fp 671 °C, inkongr.) und KTiCl₃ (Fp 762 °C). Das System MgCl₂–TiCl₂ besitzt ein Eutektikum⁴³⁾. Aus dem Verlauf der Liquidus-Linien in den Systemen KCl–TiCl₃ und NaCl–TiCl₃ und den Gesetzen der Gefrierpunktserniedrigung ließ sich wahrscheinlich machen, daß das Titan bis mindestens 12 Mol-% TiCl₃ als [TiCl₃]³⁻-Ion vorliegt.

Die Dissoziationsdrucke von Verbindungen des vierwertigen Titans, K₂TiCl₆ und Rb₂TiCl₆, sind von Ehrlich und Framm⁴⁴⁾ gemessen worden. Wir geben die Gleichungen der Dissoziationsenergien hier mit veränderten Konstanten wieder, da die Originalgleichungen unwahrscheinliche Entropiewerte der Doppelchloride ergeben:



Das entspricht folgenden Normalentropien und Bildungswärmen aus den einfachen Chloriden bei Raumtemperatur: K₂TiCl₆, S₂₉₈ = 87,8 cal/Grad·Mol, ΔH₂₉₈ = –16,8 kcal; Rb₂TiCl₆, S₂₉₈ = 90,2 cal/Grad·Mol, ΔH₂₉₈ = –21,2 kcal.

Das System KBr–TiBr₃ weist eine Verbindung auf: K₃TiBr₆ (Fp 662 °C)²¹⁾.

Das Doppelfluorid K₂TiF₆ läßt sich nur schwierig reinigen. Umkristallisieren aus 50-proz. Salzsäure in Glasgefäßen führte zur Aufnahme von Silicium aus dem Glas⁴⁵⁾. Durch Verwendung von ®Polythen-Gefäßen konnte Videira⁴⁵⁾ ein Produkt von 99,85% Reinheit erhalten. Bei der Elektrolyse von K₂TiF₆ in KCl–NaCl-Schmelzen unter 3 Volt entsteht kathodisch ein Fluorid des dreiwertigen Titans der Zusammensetzung K₂NaTiF₆^{45, 46)}, das nach unseren Untersuchungen die Struktur des K₂NaAlF₆ hat. Einige Angaben über das Fluorid K₃TiF₆ finden sich bei Ehrlich und Pietzko⁴⁷⁾. Wir werden auf die Doppelfluoride weiter unten zurückkommen.

⁴²⁾ P. Gross, Fulmer Research Inst., Privatmitt. [1959].

⁴³⁾ K. Komarek u. P. Herasymenko, J. electrochem. Soc. 105, 210, 216 [1958].

⁴⁴⁾ P. Ehrlich u. E. Framm, Z. Naturforsch. 9b, 326 [1954].

⁴⁵⁾ F. M. Videira, Privatmitteilung.

⁴⁶⁾ J. G. Wurm, L. Gravel u. R. J. A. Potvin, J. electrochem. Soc. 104, 301 [1957].

⁴⁷⁾ P. Ehrlich u. G. Pietzka, Naturwissenschaften 40, 509 [1953].

Oxyde

Da Titan in der Natur vorwiegend oxydisch vorkommt (Rutil, Ilmenit), liegt es nahe, die direkte Reduktion der Oxyde in Erwägung zu ziehen. Betrachtet man lediglich die Bildungswärme des Dioxys (ΔH₂₉₈ = –225,8 kcal·Mol), so erscheint diese Möglichkeit durchaus nicht absurd: Hinsichtlich der Verbrennungswärme pro g-Atom Sauerstoff liegt Titan zwischen den pyrophoren Metallen (Th, Zr, Ce, Mg, Ca, Be usw.) und denjenigen Metallen, deren Oxyde technisch direkt reduziert werden (Fe, Ni, Mn, Mo usw.). Für Metalle ungewöhnlich ist hingegen die außerordentlich große Sauerstoff-Löslichkeit in Titan (und Zirkon); das Zustandsdiagramm des Systems Ti–O ist in Abb. 1 wiedergegeben^{48, 49)}. Die große Ausdehnung der Lösungsphasen bedeutet notwendigerweise

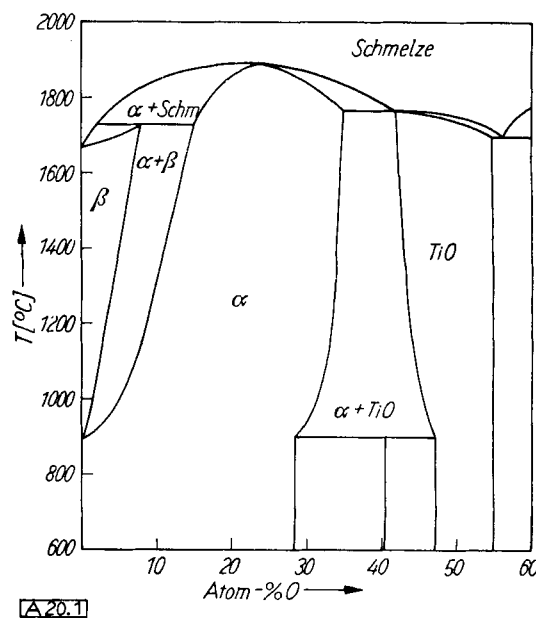


Abb. 1. Zustandsdiagramm des Systems Titan-Sauerstoff^{48, 49)}

eine Herabsetzung des Dissoziationsdruckes innerhalb dieser Homogenitätsgebiete. Für die Beurteilung der Reduktionsmöglichkeiten ist deshalb die Kenntnis der thermochemischen Daten über den ganzen Konzentrationsbereich erforderlich.

Wir haben deshalb⁵⁰⁾ die Dissoziationsenergien in der α- und β-Phase des Systems in folgender Weise gemessen. Titan-Pulver mit einigen Prozenten Sauerstoff wurde in einer kleinen Titan-Bombe mit reinem Calcium, Magnesium bzw. Barium gemischt, die Bombe luftdicht verschlossen und bis zur Gleichgewichtseinstellung des Reaktionsgemisches auf 1000–1100 °C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Bombe aufgeschnitten, der Inhalt mit verd. Salzsäure ausgelaugt und der Sauerstoff-Gehalt des zurückbleibenden Titan-Pulvers durch Heißeextraktion⁵¹⁾ bestimmt. Wenn sich das Gleichgewicht in einer solchen Bombe eingestellt hat, muß der Dissoziationsdruck der betreffenden Sauerstoff-Lösung im Titan gleich dem Dissoziationsdruck des Erdalkalimetall-oxydes bei der Versuchstemperatur sein. Da drei Erdalkalimetalle verwendet wurden, lagen damit Werte für die freie Dissoziationsenergie bei drei Konzentrationen vor.

Little⁵²⁾ hat die Versuche mit Calcium in Tantal-Bomben auf einen größeren Temperaturbereich (765 ° bis 1300 °C) ausgedehnt. Vervollständigt wurden diese Resultate von Kelley und Mitarbeitern^{53, 54)}, die sowohl die Verbrennungswärmen und damit die

⁴⁸⁾ T. H. Schofield u. A. E. Bacon, J. Inst. Metals 84, 47 [1955].

⁴⁹⁾ E. S. Bumps, H. D. Kessler u. M. Hansen, Trans. Amer. Soc. Metals 45, 1008 [1953].

⁵⁰⁾ O. Kubaschewski u. W. A. Dench, J. Inst. Metals 82, 87 [1953].

⁵¹⁾ H. A. Sloman, C. A. Harvey u. O. Kubaschewski, ebenda 80, 405 [1952].

⁵²⁾ A. D. Little, Final Report to Office of Naval Research NONR 1424(00), Febr. 1958.

⁵³⁾ A. D. Mah, K. K. Kelley, N. L. Gellert, E. C. King u. C. J. O'Brien U. S. Bur. Mines, Rep. Invest. No. 5316 [1957].

⁵⁴⁾ G. L. Humphrey, J. Amer. chem. Soc. 73, 1587, 2261 [1951].

Bildungswärmen von Titan-Sauerstoff (Ti, 0,33 bis 25 Atom-% O, TiO, Ti₂O₃ und Ti₃O₅) als auch die Atomwärmen von 53 bis 1600 °K und damit die Normalentropien einer (beschränkteren) Anzahl von Zusammensetzungen gemessen haben. Schließlich seien Messungen des Gleichgewichtes



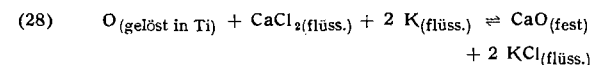
bei 900 und 1000 °C und direkte Messungen der Dissoziationsdrücke innerhalb der Halbleiterphase TiO_{1,93-2,00} erwähnt⁵⁵). Aus den Resultaten lassen sich die thermochemischen Werte für das System Titan-Sauerstoff relativ vollständig aufstellen (Tabelle 3).

Atom-% Sauerstoff	25 °C				1000 °C			
	Phase	ΔH_{298}° [kcal/g-Atom]	ΔS_{298}° [cal/Grad·g-Atom]	$\Delta \bar{H}_{\text{O}_2}$ [kcal/Mol]	Phase	ΔH_{1273}° [kcal/g-Atom]	$\Delta \bar{H}_{\text{O}_2}$ [kcal/Mol]	$\Delta \bar{G}_{\text{O}_2}$ [kcal/Mol]
0,2	α	-0,278		-277,5	β		-282,9	-239,0
1,6	α	-2,22		-277,5	β			-224,4
6,5	α	-9,02	-1,68	-277,5	α	-8,9	-274,0	-224,4
15,0	α	-20,80		-277,5	α	-20,53	-274,0	-208,5
25,0	α	-34,70	-6,97	-277,5	α	-34,15	-274,0	-193,5
33,0	α	-45,80		(-277,5)	α	-45,2	-274,0	-183,5
50,0	α -TiO	-62,20	-11,75		β -TiO	-61,25		-177,0
60,0	Ti ₂ O ₃	-72,60	-13,85		Ti ₂ O ₃	-71,68		-174,5
62,5	Ti ₃ O ₅	-73,45	-14,17	-172,5	Ti ₃ O ₅	-73,05	-187,0	-143,0
66,0					TiO _{2-x}	-74,7	-181,4	-111,0
66,4	TiO _{2-x}				TiO _{2-x}	-74,8		-94,0
66,65	TiO _{2-x}	-75,25	-14,75		TiO _{2-x}	-74,85	-125,0	-15,4

Tabelle 3. Partielle und integrale thermochemische Daten der einzelnen Phasen im System Titan-Sauerstoff

Bei der Gegenüberstellung der Daten aus Tabelle 3 mit den freien Bildungsenergien der Oxyde von Reduktionsmitteln zeigt sich, daß kein Reduktionsmittel außer Calcium den Sauerstoff-Gehalt des Titans unterhalb des Schmelzpunktes genügend verringern kann. Im Gleichgewicht mit Calcium und Calciumoxyd bei 1000 °C enthält das Titan nach den vorliegenden Daten 0,05 % Sauerstoff. Eine Ausnutzung der Direktreduktion ist aber wirtschaftlich kaum diskutabel. Von der Dominion Magnesium Ltd.⁵⁶) wurde vorgeschlagen, die Hauptmenge des Sauerstoffs mit Magnesium zu entfernen und das Titan durch Nachbehandlung mit Calcium zu reinigen. Wir haben diese Möglichkeit näher studiert⁵⁷) und gefunden, daß die Reduktionsprodukte dieses Zweistufenprozesses beträchtliche Mengen an Magnesium bzw. Calcium und die äquivalenten Mengen an Sauerstoff enthielten, und daß man eine weitere Stufe zwischenschalten muß, in der das erste Reduktionsprodukt im Vakuum bei 1200 °C von Magnesium befreit wird. Mit einem solchen Dreistufenprozeß ließ sich ein Titan-Pulver herstellen, das 0,07 % Ca, <0,03 % Mg und 0,016 % O, also etwas mehr als die Gleichgewichtsmenge Sauerstoff, enthielt. Jedoch dürfte dieser Prozeß in der Praxis zu teuer sein⁴), vor allem da hochreines Calcium und Magnesium verwendet werden müßten.

Die Affinität der Alkalimetalle zu Sauerstoff reicht für die Entfernung des letzteren aus Titan nicht aus; jedoch ist die freie Bildungsenergie von 2 KCl bei 1000 °C um einige kcal negativer als diejenige von CaCl₂. Der Vorschlag, die Reduktionskraft des Calciums für Oxyde in der Reaktion (28) auszunutzen, lag daher nahe. Vorversuche



von Langmyhr⁵⁸) bei 900 °C ergaben ein Titan mit 1,3 % Sauerstoff. Die Reduktion geht somit sehr viel weiter als mit Kalium allein. Wir haben allerdings diesen Weg nicht weiter verfolgt.

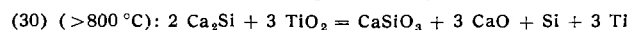
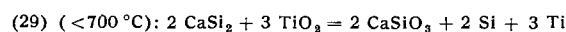
⁵⁵) P. Assayag, M. Dodé u. R. Faivre, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 240, 1212 [1955].

⁵⁶) Dominion Magnesium Ltd., B. P. 664061 u. 675933 [1952].

⁵⁷) O. Kubaschewski u. W. A. Dench, Trans. Inst. Mining Metallurgy 66, 1 [1956].

⁵⁸) F. J. Langmyhr, Privatmitteilung.

Versuche, Titandioxyd mit Calciumsiliciden zu reduzieren, sind von französischen Forschern⁵⁹) ausgeführt worden. Ihre Beobachtungen ließen sich zum Beispiel durch folgende Reaktionsschemata beschreiben:



aber genaue Analysen liegen nicht vor. Wahrscheinlich wirkt die recht hohe⁶⁰) Affinität der Silicid-Bildung (z.B.

Ti₅Si₃) reduktionsfördernd. Auch Langmyhrs Versuche⁵⁸), eine Reduktion von TiO₂ mit Si im Lichtbogenofen über das gasförmige SiO zu erzielen, führte zu beträchtlicher Titansilicid-Bildung (Si-Gehalt mindestens 5 %).

Nitride

Nitride spielen bei den Prozessen zur Titan-Gewinnung insofern eine Rolle, als die Gegenwart von Stickstoff in allen Stadien unbedingt zu vermeiden ist. Die hohe Affinität von Titan zu Stickstoff führt einerseits dazu, daß einmal in das System eingebrachter Stickstoff hartnäckig festgehalten wird, und erschwert andererseits die Messung der freien Dissoziationsenergie. Bekannt sind lediglich die Bildungswärme und -entropie der Verbindung TiN (Tabelle 4). Diese reichen aber zur thermochemischen Beschreibung des Systems keineswegs aus, da, wie aus Abb. 2⁶¹) hervorgeht,

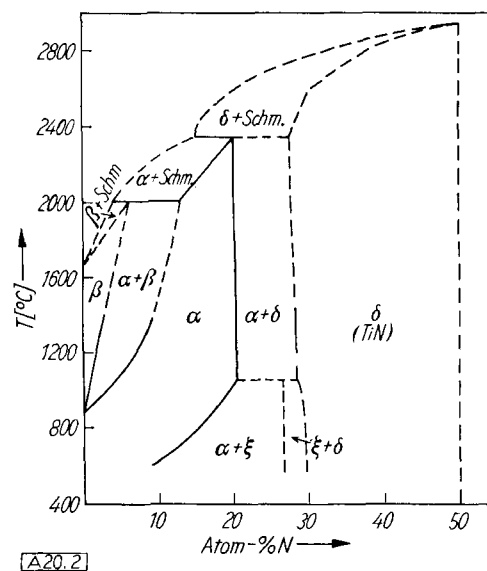


Abb. 2. Zustandsdiagramm des Systems Titan-Stickstoff⁶¹)

breite Homogenitätsgebiete existieren, in denen sich die Dissoziationsenergie ändern muß. Der Verlauf dieser Kurve kann aus der integralen freien Bildungsenergie von TiN allein nicht abgeschätzt werden. Wie haben außerdem gefunden⁵⁹), daß ein Stickstoff-Gehalt von 42 Atom-% im Titan durch flüssiges Calcium bei 1000 °C nicht im geringsten verringert wird.

⁵⁹) W. Freundlich, A. Chrétien u. M. Bichara, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 239, 1141 [1954].

⁶⁰) D. A. Robins u. I. Jenkins, Acta metallurg. 3, 598 [1955].

⁶¹) A. E. Palty, H. Margolin u. J. P. Nielsen, Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 46, 312 [1954].

Zur Bestimmung des vollständigen Freie-Energie-Diagramms kommt wohl nur der Umweg über die Bildungswärmen und -entropien in Frage, so etwa wie er für die thermochemische Erforschung des Systems Ti—O₂ im U.S.Bureau of Mines (s. o.⁵³)) beschrieben worden ist. Hierzu müßten Titan-Stickstoff-Legierungen verschiedener Zusammensetzung hergestellt und diese in der Berthelot-Bombe verbrannt oder auch nitriert und zudem die Normalentropien über die Atomwärmen bei tiefen Temperaturen gemessen werden.

Die direkte Abtrennung des Stickstoffs vom Titan dürfte praktisch unmöglich sein. Das Nitrid muß erst wieder in Oxyd oder Halogenid übergeführt werden.

Carbide

Auch das System Titan-Kohlenstoff ist im Bereich Ti—TiC zum Teil homogen (Abb. 3⁵²)), während thermochemische Daten nur für die Zusammensetzung TiC vorliegen (Tabelle 4). Nun ist zwar ein geringer Kohlenstoff-Gehalt für die mechanischen Eigenschaften des Titans

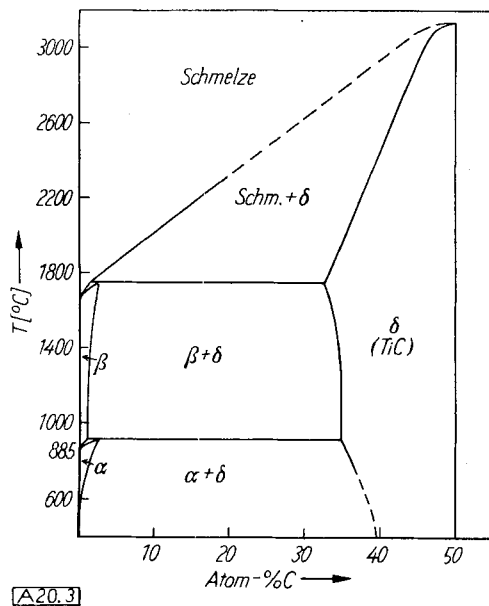
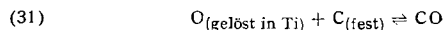


Abb. 3. Zustandsdiagramm des Systems Titan-Kohlenstoff⁵²)

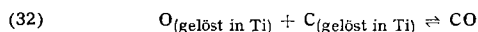
weniger schädlich als etwa ein Sauerstoff- oder Stickstoff-Gehalt; dennoch ist eine weitgehende Entfernung dieser Verunreinigung erwünscht, und die Beurteilung der Möglichkeiten hierzu würde durch die Kenntnis der thermochemischen Eigenschaften, besonders der verdünnten Lösungen, wesentlich erleichtert werden.

Titancarbid kann durch Reaktion des Dioxydes mit Kohlenstoff hergestellt werden; je geringer allerdings der Sauerstoffgehalt, desto kleiner ist der Gleichgewichtsdruck des Kohlenoxydes in der Reaktion



Bei 0,2 Atom-%, d. h. 0,05 Gew.-%, Sauerstoff und 1600 °C zum Beispiel ergibt sich aus den Daten der Tabelle 3 und der freien Energie der CO-Bildung: $\Delta G_{\text{CO}} = 43,2$ kcal, d. h. ein CO-Druck von 0,007 Torr. Es dürfte demnach schwierig sein, ein wirklich sauerstoff-freies Titancarbid auf diese Weise herzustellen.

Die hypothetische Möglichkeit einer Titan-Gewinnung durch Erhitzen eines 1:2-Gemisches aus TiO₂ und TiC,



ergibt nach den vorliegenden thermochemischen Daten einen CO-Druck von weniger als $2 \cdot 10^{-7}$ Torr bei 1600 °C

⁵²) I. Cadoff u. J. P. Nielsen, ebenda 197, 248 [1953].

⁵³) O. Kubaschewski u. W. A. Dench, Acta metallurg. 3, 339 [1955].

und 0,05% Sauerstoff. Dabei ist die (nicht bekannte) Affinitätserhöhung in der festen Lösung ($\text{C}_{(\text{gelöst in Ti})}$) vernachlässigt. Die Reaktion (32) kann also praktisch nicht ausgeführt werden.

Legierungen

Für die Systeme des Titans mit Schwefel⁶⁴) und mit Wasserstoff⁶⁵) stehen einige thermochemische Daten zur Verfügung, die hier übergangen werden mögen.

In Tabelle 4 sind die Bildungswärmen der intermetallischen Verbindungen, soweit sie bisher bekannt sind, aufgeführt. Außerdem sei noch auf die experimentelle Bestimmung der Iso-Enthalpie-Kurven in dem ternären System Titan-Nickel-Aluminium⁶⁶) hingewiesen. Für Titan-Silicium sind in Tabelle 4 die Bildungswärmen nach Robins und Jenkins⁶⁰) aufgenommen, die durch direkte Vereinigung der Komponenten im Calorimeter erhalten worden sind, während die stark abweichenden Resultate von Golutvin⁶⁷), die mit der in diesem Fall sehr unsicheren Verbrennungscalorimetrie gemessen worden sind, unberücksichtigt blieben.

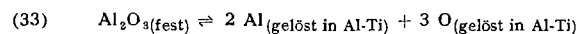
Verbindung	ΔH_{298} [kcal/Mol]	Lit	Fp [°C]	S_{298} [cal/Grad·Mol]
TiN	- 80,4 ± 0,5	54)	3150	7,24
TiC	- 43,85 ± 0,6	54)	2950	5,8
TiSi ₂	- 32,0 ± 2,0	60)	1540	
TiSi ₃	- 31,0 ± 2,0	60)	1760 *)	
Ti ₅ Si ₃	-138,0 ± 8,0	60)	2120	
TiAl ₃	- 34,0 ± 1,2	63)	1340 *)	
TiAl ₂	- 17,5 ± 0,5	63)	1460 *)	
Ti ₃ Al	- 24,0 ± 1,0	63)		
TiFe	- 9,7 ± 0,3	63)	1317	
TiNi ₃	- 33,5 ± 2,0	20)	1380	
TiNi ₂	- 16,0 ± 1,0	20)	1310	
Ti ₂ Ni	- 19,6 ± 1,6	20)	984 *)	

*) inkongruent.

Tabelle 4. Bildungswärmen und Schmelzpunkte von Titan-Verbindungen

Die Kenntnis der Thermochemie von Legierungssystemen ist mehr von allgemein metallkundlichem als von metallurgischem Interesse. Z. B. lassen sich die Freie-Energie-Diagramme zur Berechnung von Phasengrenzen verwenden, wenn die üblichen Meßmethoden aus kinetischen Gründen versagen: dies ist zur Zeit die einzige Methode, um Zustandsdiagramme bei praktisch wichtigen Temperaturen aufzustellen.

Vom metallurgischen Gesichtspunkt ist vielleicht der Versuch interessant, aus den thermochemischen Daten der Systeme Ti—O₂ und Ti—Al den Sauerstoff-Gehalt von aluminothermisch hergestellten Titan-Aluminium-Legierungen abzuschätzen⁶³). Wenn TiO₂ mit einem Überschuß an Aluminium reagiert, so kann man das Verhalten des Al₂O₃ folgendermaßen beschreiben:



Die freie Energie dieser Reaktion hängt von der Konzentration des Aluminiums und des Sauerstoffs in der gebildeten Legierung ab. Die freie Bildungsenergie von Al₂O₃ ist bekannt; die freie Energie der Lösung von Al in Ti—Al kann für verschiedene Konzentrationen aus den gemessenen Bildungswärmen recht gut geschätzt, die freie Lösungsenergie von Sauerstoff in Al—Ti-Legierungen annähernd aus der freien Lösungsenergie in Titan und der freien Bildungsenergie von Ti—Al erhalten werden. Damit ist für jede Aluminium-Konzentration in der Legierung der

⁶⁴) R. P. Abendroth u. A. W. Schlechten, Trans. Metallurg. Soc. Amer. Inst. Mining Metallurg. Engineers 215, 145 [1959].

⁶⁵) A. D. McQuillan, Proc. Roy. Soc. [London] 204, 309 [1950].

⁶⁶) O. Kubaschewski, Trans. Faraday Soc. 54, 814 [1958].

⁶⁷) Yu. M. Golutvin, J. physik. Chem. (russ.) 30, 2251 [1956].

Sauerstoff-Gehalt festgelegt. Es ergab sich zum Beispiel, daß bei einem Ti-Gehalt von 38% ca. 0,1% Sauerstoff im Gleichgewicht vorliegen; für 50 bis 65% Ti steigt der Sauerstoff-Gehalt auf mehrere Prozent an. Diese Berechnung war, abgesehen von den notwendigen rechnerischen Vereinfachungen, insofern nicht ganz befriedigend, als sie für 1000 °C, d. h. für feste Ti-Al-Legierungen, vorgenommen wurde. In der Praxis liegen die Temperaturen jedoch höher. *Cueilleron* und *Pascaud*⁶⁸⁾ haben mit Hilfe einer Thermit-Reaktion unter Benutzung verschiedener Flußmittel Titan-Aluminium-Legierungen mit 40 bis 48% Ti und etwa 1% Sauerstoff hergestellt, was mit der obigen Rechnung befriedigend übereinstimmt. Im günstigsten Falle glauben diese Autoren eine 65-proz. Titan-Legierung mit nur 0,02% Sauerstoff erhalten zu haben. Im Hinblick auf die Berechnungen erscheint eine Nachprüfung dieses Resultats nötig.

Elektrochemie

Elektrolyse bei Raumtemperatur

Das Normalpotential von Titan im Gleichgewicht mit seinen Ionen ist nicht bekannt und kann wegen der starken Hydrolyse der Titansalze wohl nicht gemessen werden. Wir benutzen in solchen Fällen eine empirische Schätzmethode, die auf den Bildungswärmen der betreffenden Chloride und Oxide basiert und die die Normalpotentiale im allgemeinen innerhalb $\pm 0,15$ Volt wiedergibt:

Ti/Ti ³⁺	$E_0 = -1,38$ V
Ti/Ti ³⁺	$E_0 = -1,19$ V
Ti/Ti ⁴⁺	$E_0 = -0,80$ V

Ganz abgesehen von der Schwierigkeit, geeignete Lösungen herzustellen, ist das Potential von $-1,38$ V zu negativ, um eine Abscheidung aus wäßrigen, selbst stark alkalischen Lösungen zu erzielen: die Überspannung von Wasserstoff an Titan ist wahrscheinlich nicht groß und die Löslichkeit von Titan in und die Affinität zu Quecksilber (Amalgam-Elektrode!) gering.

⁶⁸⁾ J. Cueilleron u. C. Pascaud, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 233, 745 [1951].

Versuche mit zahlreichen nichtwäßrigen Lösungsmitteln als Elektrolyte^{69, 70)} haben bestenfalls nur äußerst dünne Titan-Niederschläge ergeben.

Man muß also bei höheren Temperaturen und mit geschmolzenen Elektrolyten arbeiten.

Schmelzflußelektrolyse

Versuche, Titanoxys in Erdalkalihalogeniden zu lösen und zu elektrolysieren, sind verschiedentlich angestellt worden. Am erfolgreichsten waren *Sibert*, *McKenna*, *Steinberg* und *Wainer*⁷⁰⁾ mit einer Lösung von TiO in geschmolzenem CaCl₂, aber das abgeschiedene Titan war unrein (Tabelle 5). Andere derartige Versuche führten lediglich zur kathodischen Erzeugung niederer Titanoxys.

Es ist grundsätzlich unwahrscheinlich, daß auf diesem Wege ein reines Metall erhalten werden kann. Die wesentliche Schwierigkeit besteht in der hohen Affinität des Sauerstoffs in den α - und β -Lösungen. Hinzu kommt folgendes prinzipielles Bedenken: die elektrische Leitfähigkeit von TiO-MeCl₂-Schmelzen ist zwar unseres Wissens nicht untersucht worden, aber im Hinblick auf die metallische Leitfähigkeit der niederen Titanoxys ist es wahrscheinlich, daß die Schmelzen eine gewisse Elektronenleitfähigkeit haben, so daß notwendigerweise die Stromausbeute gering bleiben muß, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erheblich beeinträchtigen dürfte.

Als Titan-Salze kommen daher nur Halogenide in Betracht, von denen Sauerstoff und Stickstoff peinlichst ferngehalten werden müssen. Hier hat die Praxis einige beachtliche Erfolge erzielt. Sowohl Titanchloride wie -doppelfluoride in geschmolzenen Alkali- und Erdalkalimetallhalogeniden konnten elektrolytisch zum Metall reduziert werden. Einige solche Versuchsergebnisse sowie die experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Unsere eigenen Versuche⁴⁵⁾ beschränkten sich auf niedrige Spannungen. Als Elektrolyt diente eine Lösung von K₂TiF₆ in geschmolzenem KCl-NaCl, wie sie bereits erfolgreich zur Gewinnung von Titan-Metall verwendet worden war^{71, 72)}; die Kathode bestand aus Molybdän, der Be-

⁶⁹⁾ W. E. Reid, J. M. Bish u. A. Brenner, J. electrochem. Soc. 104, 21 [1957].

⁷⁰⁾ M. E. Sibert, Q. H. McKenna, M. A. Steinberg u. E. Wainer, ebenda 102, 252 [1955].

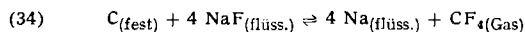
⁷¹⁾ A. Brenner u. S. Senderoff, ebenda 99, 223 C [1952].

⁷²⁾ M. A. Steinberg, S. S. Carlton, M. E. Sibert u. E. Wainer, ebenda 102, 332, 641 [1955].

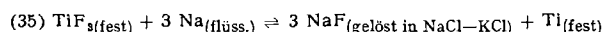
Elektrolyt	Kath.	Anode	T [°C]	E [Volt]	Strom- dichte [A/cm ²]	Produkt (Ti)	Strom- ausb. %	Härte: Brinell, Vickers, Knoop	Bem.	Lit.
K ₂ TiF ₆ KCl NaCl	W		850		0,3–1,0	Dendrite			sauerstoffhaltige Verunreinig.	⁷¹⁾
K ₂ TiF ₆ NaCl	Stahl	Graphit	750	4–5	3,5–5,5	99,5–99,8 %	22–58	110–160 B	0,05–0,1 % O 0,03–0,13 % C 0,03–0,5 % metall. Verunreinig.	⁷²⁾
TiCl ₃ KCl NaCl	Fe, Ti	Ti	800–920	12	0,1–1,4	97–99,9 %	30–75		Rotierende Kath.: kein Vorteil	⁷⁶⁾
TiCl ₃ KCl LiCl	W	W	550	1–2	6	Pulver ~ 99 %	60	36–45 K		⁷⁷⁾
TiCl ₄ NaCl SrCl ₂	Ta	Graphit	700	4,7	1,3	99,6 %	~ 75		Kath. u. Anode getrennt d. Al ₂ O ₃ -Diaphr.	⁷⁸⁾
TiCl ₄ KCl NaCl	Fe	Graphit	810	10–12		99,55 %		196 V	TiCl ₄ -Dampf i. Kontakt m. Badoberfläche	⁷⁹⁾
TiO CaCl ₂ +	C, Ni, Mo, Ti	Graphit	900	4–5	1,5–4,5	96–98 % Schwamm	30–70	250–400 B	0,1–0,3 % O 1,5–3 % C < 0,05 % N	⁷⁰⁾

Tabelle 5. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Titan

hälter, der gleichzeitig als Anode diente, aus Graphit. Betrug die Klemmenspannung weniger als 3 Volt (bei etwa 680 °C), so bestand das Produkt an der Kathode im wesentlichen aus violetten Kristallen, die sich als das bereits erwähnte Salz des dreiwertigen Titans, K_2NaTiF_6 , identifizieren ließen; die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich. Neben diesem Salz schieden sich an der Kathode geringe Mengen unreines Titan in Form eines schwarzen Pulvers ab. Erst oberhalb 3,2 Volt wird kathodisch reines Titan gewonnen. Aus diesen Befunden und dem Verlauf der Klemmenspannung mit der Zeit folgte, daß Titan primär nur in geringer Menge abgeschieden wird; erst muß die Zersetzungsspannung des Natriumchlorids oder diejenige der Reaktion

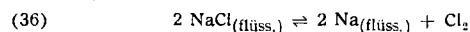


die sich bei 727 °C zu 3,38 bzw. 3,04 V (10-proz. Lösung von NaF in NaCl–KCl) errechnen, überschritten werden. Beachtet man ferner, daß das von uns oberhalb 3 V erhaltene Metall beim Auslaugen in schwacher Säure eine ungewöhnlich starke Gasentwicklung zeigte, die wir auf die Gegenwart von Alkalimetall zurückführten, so läßt sich schließen, daß Titan an der Kathode bei einer Klemmenspannung > 3 V durch eine Sekundärreaktion (Gl. (35))



entsteht. Einen solchen Mechanismus hat auch *Drossbach*⁷³⁾ auf Grund der Messungen von Stromausbeuten und Polarisationsspannungen bei der Elektrolyse von K_2TiF_6 in LiCl–KCl-Schmelzen vorgeschlagen. Ferner haben *Bockris* und Mitarb.⁷⁴⁾ mit Hilfe einer neu ausgearbeiteten Methode zur polarographischen Analyse derartiger Salzschnmelzen nachgewiesen, daß zwar die Stufen $Ti^{3+} \rightleftharpoons Ti^{2+}$ und $Ti^{4+} \rightleftharpoons Ti^{3+}$ als Gleichgewichte auftreten, nicht aber eine Stufe für die Abscheidung von metallischem Titan.

Bei 727 °C beträgt die annähernd berechnete Zersetzungsspannung einer 10-proz. Lösung von Titantrifluorid 4,1 V, diejenige von Natriumfluorid 5 V. Das ist wesentlich höher als die beobachteten Mindestspannungen für die Bildung von Titan. Die entsprechenden Werte unter Annahme der Bildung von Kohlenstofftetrafluorid an Stelle von elementarem Fluor sind 2,1 bzw. 3,05 V; d. h. man sollte die Entwicklung entweder von CF_4 oder von Cl_2 an der Anode erwarten. Eine quantitative Analyse ist schwierig, aber *Drossbach*⁷³⁾ hat qualitativ sowohl Kohlenstoff wie Fluor im Ausgangsgas nachgewiesen und eine Dichte von 3,92 ($\rho_{CF_4} = 3,93$) gefunden. Bei den verwendeten hohen Stromdichten dürfte allerdings die Umgebung der Anode schnell an Fluor-Ionen verarmen, während Chlor-Ionen stets reichlich vorhanden sind. So haben wir auch fast immer das Auftreten von Chlor im Ausgangsgas festgestellt und vermutet, daß die Gesamtvorgänge Gl. (34) (3,04 V) und (36) (3,38 V)



bei der Elektrolyse nebeneinander verlaufen.

Obwohl also die elektrolytische Abscheidung von Titan aus dem genannten Elektrolyten wohl sicher durch eine Sekundärreaktion zustande kommt, hat man gelegentlich ziemlich große dendritische Metallkristalle erhalten, und je größer das Produkt, um so reiner ist es. Aber solche Kristalle findet man auch im handelsüblichen Titan, das durch Reduktion von $TiCl_4$ mit Natrium gewonnen wurde. Der Nachteil der Verwendung des Doppelfluorides ist, daß der Prozeß nicht kontinuierlich durchgeführt werden kann.

⁷³⁾ P. Drossbach, Z. Elektrochem. 57, 548 [1953]; 58, 686 [1954]; 59, 512 [1955].

⁷⁴⁾ J. O'M. Bockris, G. J. Hills, I. A. Menzies u. L. Young, Nature [London] 178, 654 [1956].

Deshalb ist ein Verfahren vorgeschlagen worden, bei dem Titantrichlorid in eine K_2TiF_6 –NaCl-Schmelze eingeleitet wird⁷⁵⁾.

Die meisten praktischen Versuche sind mit Lösungen von Titanchloriden in geschmolzenen Alkalimetallchloriden vorgenommen worden. Die Löslichkeit des Tetrachlorides in diesen Schmelzen ist relativ klein; dafür ist die Bereitung des Bades einfacher als bei der Verwendung von Subchloriden. Beschreibungen von Verfahren sind zahlreich (z. B.^{76, 77, 80, 75)}, und das produzierte Titan ist recht rein (Tabelle 5). Interessant ist, daß nach den erwähnten polarographischen Analysen von *Bockris*⁷⁴⁾ die Abscheidung von Titan auch aus den nur Chlorid enthaltenden Schmelzen ein Sekundärvorgang ist, d. h. von einer Alkalimetall-Reduktion entsprechend Gl. (35) abhängt.

Im Hinblick auf diesen Mechanismus der elektrolytischen Titan-Gewinnung kann man sich gewisser Bedenken in Bezug auf die Wirtschaftlichkeit der technischen Erzeugung im Großen nicht erwehren. Insbesondere wird die sorgfältige Vermeidung aller Verunreinigungen erhebliche Schwierigkeiten machen. Das gleiche Bedenken gilt natürlich auch hinsichtlich der Elektrolyse mit löslichen Anoden (z. B.^{76, 81)} einschließlich von Titan-Verbindungen wie des Carbides⁸²⁾, also der Anwendung der Elektrolyse als Raffinationsverfahren, wenn auch *Ehrlich*⁸¹⁾ optimistischer sagt, „daß die Elektrolyse, nach Überwindung der zahlreichen noch vorhandenen Schwierigkeiten, das Raffinationsverfahren der Praxis werden wird“.

Kinetik

Arbeiten über kinetische Probleme, die für die Metallurgie des Titans von Bedeutung sind, liegen bis jetzt nur in geringer Zahl vor. Die zahlreichen Versuche, den Zundermechanismus und die Natur der gebildeten Oxydschichten aufzuklären, gehören nicht hierher.

Titan ist zweifellos ein pyrophores Metall. Ein reines, durch Reduktion von Oxyd mit Calcium hergestelltes Pulver⁵⁷⁾ (S. 259) reagiert spontan mit trockener Luft im Exsiccator, wie es *Hunter* schon 1910 beobachtet hatte. Ähnliche Erfahrungen über die Reaktionsfähigkeit von reinem Titan werden gelegentlich auch von anderer Seite berichtet. In einem weiteren Fall hatten wir ein solches Pulver im Vacuum auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Beim Einlassen von Wasserstoff erhitze es sich spontan auf Rotglut, offenbar unter Bildung von Titanhydrid.

Für die Diffusion in Titan sind einige quantitative Daten bekannt, so für Sauerstoff^{83–85)}, Stickstoff⁸³⁾, Kohlenstoff⁸⁶⁾ und Uran⁸⁷⁾. Die Diffusionsgeschwindigkeit des auf Zwischengitterplätzen eingelagerten Sauerstoffes ist relativ hoch. Da Calcium in Gegenwart von Sauerstoff in festem Titan zu mehr als 1% löslich ist, war es überraschend, daß bei der Reduktion von sauerstoffhaltigem Titan mit Calcium der Gehalt des letzteren sich trotzdem sehr niedrig hielt. Wenn hingegen das Titan außer Sauerstoff auch Magnesium enthielt, oder wenn das Dioxid mit

⁷⁵⁾ M. E. Sibert u. M. A. Steinberg, J. Metals 8, 1162 [1956].

⁷⁶⁾ P. Ehrlich u. H. Kühnl, Z. anorg. allg. Chem. 298, 176 [1959].

⁷⁷⁾ G. D. P. Cordner u. H. W. Worner, Austral. J. appl. Sci. 2, 358 [1951].

⁷⁸⁾ Titan Company Inc., USA, B. P. 682919 [1951].

⁷⁹⁾ W. H. Normore u. A. G. Scobie, Shawinigan Water & Power Co., Quebec, B. P. 678807 [1951].

⁸⁰⁾ F. L. Bett, B. S. Hickman, G. M. Willis u. H. K. Worner, Sympos. Extraction and Refining of the Rarer Metals, Inst. Mining Metallurg., London 1956, S. 381.

⁸¹⁾ P. Ehrlich, Chemie-Ing.-Techn. 29, 557 [1957].

⁸²⁾ G. Ervin, H. F. G. Ueltz u. M. E. Washburn, J. electrochem. Soc. 106, 144 [1959].

⁸³⁾ R. J. Wasilewski u. G. L. Kehl, J. Inst. Metals 83, 94 [1954].

⁸⁴⁾ W. P. Roe, H. R. Palmer u. W. R. Opie, Amer. Soc. Metals, Preprint No. 159 [1959].

⁸⁵⁾ F. Claisse u. D. H. Koenig, Acta metallurg. 4, 650 [1956].

⁸⁶⁾ F. C. Wagner, E. J. Bucur u. M. A. Steinberg, Trans. Amer. Soc. Metals 48, 742 [1956].

⁸⁷⁾ Y. Adda u. J. Philibert, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 247, 80 [1958].

Calcium reduziert worden war, so war der Calcium-Gehalt des Endproduktes beträchtlich höher. Höchstwahrscheinlich ist die Diffusion von Calcium in Titan wesentlich langsamer als die von Sauerstoff. Bei dem Kontakt mit reinem, sauerstoff-haltigem Titan wird deshalb das Calcium mit dem herausdiffundierenden Sauerstoff an der Oberfläche der Partikel reagieren, bevor es in diese eindringen kann. Wenn dagegen die Gegenwart von Magnesium die Sauerstoffdiffusion stark herabsetzt, oder wenn Phasenumwandlungen während der Reduktion stattfinden, kann Calcium in das Innere der Partikel eindringen.

Alle bisher vorgeschlagenen Produktions- und Raffinationsverfahren, die einige Aussicht auf Erfolg versprechen, benötigen relativ hohe Temperaturen; deshalb ist die Kenntnis der thermochemischen Gleichgewichte wichtiger als die der Reaktionsgeschwindigkeiten, die bei diesen Temperaturen auf jeden Fall hoch sind. Andererseits reagiert aus diesem Grunde auch das Metall rasch mit Gefäßmaterialien. Metallisches Titan reduziert wegen der hohen Sauerstoff-Affinität in den Lösungsphasen praktisch alle Oxyde. Thoriumdioxid mit Sauerstoff-Unterschub ist,

thermochemisch gesehen, das beständigste Oxyd. Aluminiumoxyd ist zwar in Gegenwart von Titan bei allen Temperaturen instabil, hat sich aber bei Temperaturen unter etwa 1300 °C aus kinetischen Gründen als relativ beständig erwiesen.

Ein befriedigendes Gefäßmaterial zum Schmelzen von Titan hat sich noch nicht gefunden. *Brewer* hat vor einigen Jahren auf Grund thermochemischer Überlegungen Cermonosulfid vorgeschlagen, aber zum Schmelzen größerer Mengen kommt diese Substanz wahrscheinlich nicht in Frage.

In der Praxis kann man zwar die Berührungsfläche zwischen Reaktionsgut und Gefäßwand relativ klein halten, doch lassen sich Umsetzungen in begrenztem Umfang nie vermeiden. Das in Eisengefäßen hergestellte *Kroll*-Titan zum Beispiel enthält immer einige Zehntel Prozent Eisen.

Experimentelle Arbeiten über die Reaktionsgeschwindigkeit von Titan mit potentiellen Gefäßmaterialien sind deshalb erwünscht. Trotz der vielen Arbeiten zur physikalischen Chemie des Titans in den letzten Jahren ist somit das Feld für künftige Versuche noch weit offen.

Eingegangen am 5. Januar 1960 [A 20]

Wann ist eine chemische Verbindung als „neuer Stoff“ anzusehen?

Von Senatspräsident i. R. Dr. phil. Dipl.-Chem. H. DERSIN, München

Die Frage, wann eine chemische Verbindung als „neuer Stoff“ anzusehen ist, ist wichtig für die Beurteilung der Patentfähigkeit chemischer Analogieverfahren und die sog. umgekehrte Beweisvermutung des § 47, Abs. 3 des Patentgesetzes. Ein Stoff ist nicht neu, wenn er in der Natur vorkommt oder in der Literatur beschrieben ist oder wenn nur unwesentliche Abweichungen vom Bekannten vorliegen, ferner wenn er in der Literatur zwar ohne Herstellungsverfahren genannt wird, jedoch seine Herstellung selbstverständlich ist. Ein Stoff ist aber trotz formelmäßiger Erwähnung in der Literatur neu, wenn seine Eigenschaften und sein Herstellungsverfahren unbekannt und auch nicht ohne weiteres gegeben sind, ferner wenn zwar aus der Literatur die Möglichkeit der Herstellung (Analogieverfahren) abzuleiten ist, jedoch der Stoff selbst weder formelmäßig noch mit seinen Eigenschaften angegeben ist.

I. Das Verhältnis der Prüfung auf Neuheit und Fortschritt zur Prüfung auf Erfindungshöhe

Das Patentgesetz spricht in § 1 aus, daß Patente für „neue Erfindungen, die eine gewerbliche Verwertung gestatten,“ erteilt werden. Es gibt ferner in § 2 eine Definition, was unter „nicht neu“ verstanden werden soll:

„Eine Erfindung gilt nicht als neu, wenn sie z. Zt. der Anmeldung in öffentlichen Druckschriften aus den letzten 100 Jahren bereits derart beschrieben oder im Inland bereits so offenkundig benutzt ist, daß danach die Benutzung durch andere Sachverständige möglich erscheint.“

Die Tatsache, daß das Gesetz in § 1 von „neuen Erfindungen“ spricht, hat in der Frühzeit der deutschen Patentrechtsprechung dazu geführt, daß zwischen „Neuheit“ und „Erfindungseigenschaft“ nicht so scharf unterschieden wurde wie jetzt. In einem als Buch¹⁾ erschienenen Vortrag auf dem internationalen Patentrechtskongreß in Wien im Jahre 1898 kommt der um die Entwicklung des Patentrechts, namentlich was die Chemie angeht, sehr verdiente Patentanwalt Dr. J. Ephraim auf Seite 378 zu folgender Schlußfolgerung:

„Wenn aus der vorstehenden Betrachtungsweise das Schlußergebnis für Schaffung eines Neuheitsbegriffes gezogen wird, so zeigt sich, daß nur dann eine Neuheit angenommen werden kann, wenn auch eine neue technische Wirkung in ir-

gend einem Punkte beim Vergleich mit früheren und bekannten Verfahren erreicht wird. Das bestimmende Moment für die Beurteilung der Neuheit muß nach allem lediglich die technische Wirkung, der neue technische Effekt sein.“

Es ist namentlich das Verdienst von O. Schanze²⁾, klar gestellt zu haben, daß die Feststellung der Neuheit und der Eigenartigkeit, d. h. des technischen Effekts einer Erfindung, getrennte Funktionen sind, so daß z. B. der Gegenstand einer Anmeldung eigenartig, aber nicht neu, dagegen neu, aber nicht eigenartig sein kann. Unter „eigenartig“ verstehen wir heute, daß er Fortschritt und Erfindungshöhe besitzt.

Obwohl bedeutende Patentrechtler, wie R. Lutter, noch später daran festhielten³⁾, daß der Begriff „neue Erfindung“ ein einheitlicher Begriff sei, der nicht auseinandergerissen werden dürfe, hat sich die Rechtsprechung durchgesetzt, daß die Neuheitsprüfung und die Prüfung auf Erfindungseigenschaft getrennt und unter verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen soll. Schon in der Entscheidung über Neuheit vom 26.6.1913 sagt die Beschwerde-Abteilung des Reichspatentamtes⁴⁾:

„Es ist nicht zulässig, in Kenntnis der Anmeldung das angemeldete Verfahren aus mehreren Druckschriften zusammenzustellen und die Zusammenstellung als neuheitsschädlich im Sinne von § 2 PG entgegenzuhalten.“

¹⁾ J. Ephraim: „Über den Neuheitsbegriff bei chemischen Erfindungen“, Sammlung chem. u. chem. techn. Vorträge, Verlag Ferdinand Enke, Band III, Heft 9 u. 10 (herausg. v. Prof. Dr. Ahrens), Stuttgart, 1898.

²⁾ O. Schanze, Gewerbbl. Rechtsschutz u. Urheberrecht 17, 346 u. ff. [1912].

³⁾ F. Damme u. R. Lutter: Das Deutsche Patentrecht, Verlag Otto Liebmann, Berlin, 2. Aufl., 1925, S. 163 u. ff.

⁴⁾ Blatt für Patent-, Muster- u. Zeichenwesen 19, 291 [1913].