

Mischphasenpigmente mit Rutil-Struktur

von DR. F. HUND

FORSCHUNGSLABORATORIUM FÜR ANORGANISCHE PIGMENTE
FARBENFABRIKEN BAYER A.-G., WERK KREFELD-UERDINGEN

Bisher entwickelte man neue Buntpigmente durch iso- und homöotype Mischphasenbildung; in dieser Arbeit wurde im wesentlichen die heterotype Mischphasenbildung zur Darstellung neuer bunter und unbunter Pigmente mit Rutil-Struktur herangezogen. Als Wirtsgitter für die Mischphasenbildung wurden die im Rutil-Gitter kristallisierenden Dioxyde und Difluoride gewählt. In diese Wirte der allgemeinen Formel AB_2 kann man in fester Lösung als Gäste solche Metalloxyde oder/und -fluoride von anderer Struktur einbauen, wenn deren mittlere statistische Kationenradien zwischen 0,55 und 0,98 Å, bei Einz尔adien von 0,46 bis 0,98 Å liegen und wenn deren relative Mengen zueinander so gewählt werden, daß das durch die Wirtsgitter vorgegebene Verhältnis der Kationen zu den Anionen von 1:2 unter Erhaltung der Elektroneutralität nicht verändert wird.

A. Einleitung

Der Kohlenstoff vermag durch Atombindung mit sich selbst oder wenigen weiteren Elementen eine große Anzahl bunter und unbunter organischer Pigmente und Farbstoffe zu bilden. Die übrigen Elemente bilden relativ selten und dann um Größenordnungen verringert mit sich selbst oder untereinander Atombindungen aus. Mehr als 100 Elemente stehen dem Kohlenstoff gegenüber, doch die Zahl der farbigen anorganischen Verbindungen ist erstaunlich gering. Die Farbgebungsähig-

pergierbarkeit usw.). Da die Pigmente außerdem billig herstellbar sein sollen, gibt es nicht viele anorganische farbige Verbindungen, die als Pigmente in Frage kommen. Einheitlich gebaute und einfache anorganische Verbindungen, z. B. Oxyde, Sulfide, Sulfate, Carbonate, Hydroxyde findet man in Tabelle 1, einer Übersicht über die Weißpigmente, und in Tabelle 2, einer Übersicht über die Buntpigmente. Die Röntgenstrukturanalyse hat den Aufbau dieser Verbindungen geklärt. Man versuchte nun mit dem theoretischen Rüstzeug der Kristallchemie die geringe Zahl der technisch verwertbaren Buntpigmente durch Mischphasenbildung zu erweitern.

Gruppe	Einzelpigment	Formel	Kristallklasse	Raumgruppe
Titanpigmente	Rutil	TiO_2	ditetragonal-dipyramidal	D_{4h}^{14}
	Anatas	TiO_2	ditetragonal-dipyramidal	D_{4h}^{19}
Zinkpigmente	Zinksulfid-Blende	$\alpha\text{-ZnS}$	kubisch-hex'tetraedrisch	$T_{\bar{1}}^{\frac{1}{2}}$
	Zinksulfid-Wurtzit	$\beta\text{-ZnS}$	dihexagonal-pyramidal	$C_{\bar{4}}^4$
	Zink weiß	ZnO	dihexagonal-pyramidal	$C_{\bar{6v}}^4$
	Lithopone	$ZnS + BaSO_4$	dihexagonal-pyramidal + rhombisch-dipyramidal	$C_{\bar{6v}}^4 + D_{2h}^{16}$
Antimonpigmente	Antimonweiß-Senarmontit	Sb_2O_3	kubisch-hex'oktaedrisch	O_h^7
	Antimonweiß-Valentinit	Sb_2O_3	rhombisch-dipyramidal	D_{2h}^{10}
Sulfatpigmente	Calciumsulfat	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	monoklin-prismatisch	$C_{\bar{2h}}^6$
	Bariumsulfat	$BaSO_4$	rhombisch-dipyramidal	D_{2h}^{16}
	Bleisulfat	$PbSO_4$	rhombisch-dipyramidal	D_{2h}^{16}
Carbonatpigmente	Calciumcarbonat-Calcit	$CaCO_3$	ditrigonal-skalenoedrisch	D_{3d}^6
	Calciumcarbonat-Aragonit	$CaCO_3$	rhombisch-dipyramidal	D_{2h}^{16}
	Bleicarbonat	$PbCO_3$	rhombisch-dipyramidal	D_{2h}^{16}
Oxyde u. Hydroxyde	Kieselsäure- α -Quarz	SiO_2	trigonal-trapezoedrisch	D_3^4
	Kieselsäure- α -Hochtridymit	SiO_2	hexagonal	D_{6h}^4
	Kieselsäure- α + β -Cristobalit	SiO_2	tetragonal-trapezoedrisch	$D_4^4 + O_h^7$
	Tonerdehydrat	$\gamma\text{-AlOOH}$	+ kubisch-hex'tetraedrisch	
	Zirkondioxyd	ZrO_2	rhombisch-dipyramidal	D_{2h}^{17}
	Zinndioxyd	SnO_2	monoklin-prismatisch	$C_{\bar{2h}}^5$
			ditetragonal-dipyramidal	D_{4h}^{14}

Tabelle 1. Übersicht der Weißpigmente

keit der Elemente ist ähnlich wie Atomradius, Ionisierungsspannung usw., eine periodische Funktion ihrer Ordnungszahl.

Vielseitige Forderungen, besonders physikalischer Art, werden an ein Pigment gestellt (Farbton- und -sättigung, Farbe-, Deck-, Aufhell- und Glanzvermögen, Lichtbeständigkeit, Inaktivität, Schwer- oder Unlöslichkeit, Dis-

In Tabelle 2 sind die nach diesem Prinzip aufgebauten Mischphasen durch Unterstrichen hervorgehoben. Viele dieser Mischphasenpigmente werden technisch verwendet. Bei den bisher bekannt gewordenen Mischphasenpigmenten haben die beiden Bestandteile — je nach den relativen Mengenverhältnissen Wirt- und Gastkomponenten genannt — gleichen Formel- und

Gittertyp und nur geringe Abweichungen in den Gitterparametern; sie sind sich chemisch noch sehr ähnlich. In einer Mischphase sind Wirts- und Gastkomponenten atom- oder molekulardispers statistisch gleichmäßig in

vierfach positiv geladenen Titan-Ionen besetzen die Ecken und die Raummitten der tetragonalen Zelle; sechs zweifach negativ geladene Sauerstoff-Ionen, verschiebbar in den Flächendiagonalen, umgeben die Titan-

Gruppe	Einzelpigment	Formel	Kristallklasse	Raumgruppe
Eisenpigmente	Eisenoxydgelb	$\alpha\text{-FeOOH}$	rhombisch-dipyramidal	D_{2h}^{16}
	Eisenoxydrot	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ditrigonal-skalenoedrisch	D_{3d}^6
	Eisenoxydschwarz	$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	kubisch-hex'oktaedrisch	O_h
Oxyde	Bleiglätte	$\beta\text{-PbO}$	rhombisch-pyramidal	C_{2v}^5
	Bleimennige	Pb_3O_4	ditetragonal-dipyramidal	D_{4h}^{13}
	Chromoxydgrün	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	ditrigonal-skalenoedrisch	D_{3d}^6
	Chromoxydhydratgrün	$\gamma\text{-CrOOH}$	rhombisch-dipyramidal	D_{2h}^7
	Manganbraun	$\gamma\text{-MnOOH}$	monoklin-prismatisch	C_{2h}^5
	Manganblau	$\text{Ba}(\text{S}, \text{Mn})\text{O}_4$	rhombisch-dipyramidal	D_{2h}^{16}
Sulfide, Selenide	Cadmiumgelb-Blende	$\alpha\text{-CdS}$	kubisch-hex'tetraedrisch	T_d^7
	Cadmiumgelb-Wurtzit	$\beta\text{-CdS}$	dihexagonal-pyramidal	C_{6v}^4
	Cadmiumrot	$\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$	dihexagonal-pyramidal	C_{6v}^4
	Cadmiumzinnroter	$(\text{Cd}, \text{Hg})\text{S}$	dihexagonal-pyramidal	C_6^4
	Goldschwefel	Sb_2S_3	amorph	—
	Ultramarin	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$ $\text{S}_{(2-4)}$	kubisch-hex'tetraedrisch	T_d^4
Silicate	Kobaltblau-Spinelle	CoAl_2O_4	kubisch-hex'oktaedrisch	O_h^7
	Chromgelb	$\text{Pb}(\text{Cr}, \text{S})\text{O}_4$	monoklin-prismatisch	C_{2h}^5
	Chromgelb	$\text{Pb}(\text{Cr}, \text{S})\text{O}_4$	rhombisch-dipyramidal	D_{2h}^{16}
Antimonate	Molybdatrot	$\text{Pb}(\text{Cr}, \text{S}, \text{Mo})\text{O}_4$	tetragonal-pyramidal	C_4
	Neapelgelb	PbSb_2O_6	kubisch-hex'oktaedrisch	O_h^7
	Neapelgelb	PbSb_2O_6	trigonal-trapezoedrisch	D_3^1

Tabelle 2. Übersicht der Buntpigmente

Gestalt von festen Lösungen über die durch die Raumgruppe geforderten Punktlagen verteilt; die eingelagerten Teilchen müssen von vergleichbarer Größe sein. Es gibt drei Möglichkeiten:

Die Gastkomponente stimmt in ihrer oder einer ihrer Strukturen mit dem Wirt überein – **isotype Mischphasenbildung**;

die Struktur des Gastes hat eine sehr große Ähnlichkeit mit der des Wirtes – **homöotype Mischphasenbildung**;

die Struktur des Gastes hat mit der Struktur des Wirtes überhaupt nichts gemein; in diesem Fall spricht man von **heterotyper Mischphasenbildung**.

B. Wirtsgitter mit Rutil-Strukturen

In Abb. 1 sind Dioxyde und Difluoride vierwertiger und zweiwertiger Metalle zusammengestellt, die im Rutil-Gitter kristallisieren. So enthält z. B. die tetragonale Zelle des Titandioxys zwei Moleküle TiO_2 ; die beiden

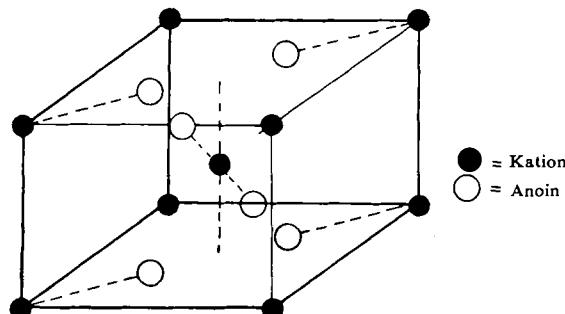


Abb. 1. AB_2 -Verbindungen mit Rutil-Struktur. 1 Moleköl AB_2 /Zelle. Difluoride zweiwertiger Metalle: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Zn. Dioxyde vierwertiger Metalle: Ti, V, Nb, Mo, W, Mn, Ru, Os, Ir, Ge, Sn, Pb, Te

Ionen in einem etwas verzerrten Oktaeder; die Koordinationszahl des Titans ist 6, die des Sauerstoffs ist 3. In Richtung der c_0 -Achse bilden sich unendlich ausgedehnte Oktaederketten aus.

C. Untersuchungsmethoden

Die Ausgangsstoffe, die als Wirtsgitter dargestellten Reinverbindungen und die geglühten Endprodukte wurden quantitativ chemisch analysiert, visuell und z. T. spektralphotometrisch auf Farbgebung geprüft sowie alle röntgenographisch nach dem *Debye-Scherrer*-Verfahren untersucht. Die Rutil-Gitter des TiO_2 , SnO_2 und der Difluoride waren durch Eichsubstanzen bekannt. Durch Vergleich der Röntgenaufnahmen der Umsetzungsprodukte mit den Standardgittern konnten die Mischphasenbildung, die optimale Arbeitsbe-

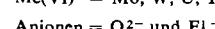
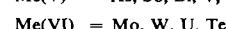
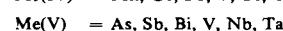
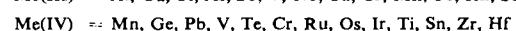
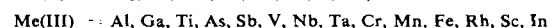
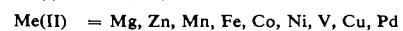
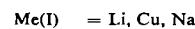
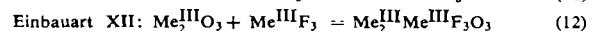
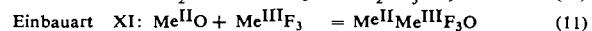
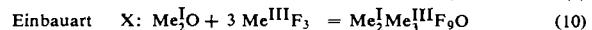
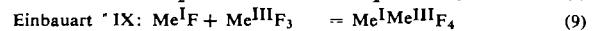
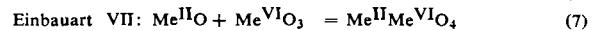
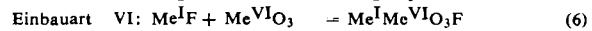
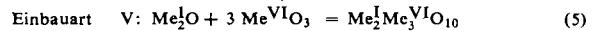
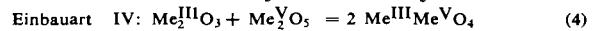
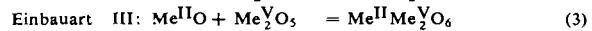
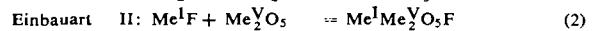
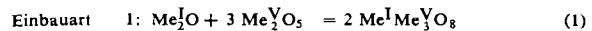


Tabelle 3. Einbaugleichungen für Rutil-Mischphasen

dingung und die Löslichkeitsgrenze bestimmt werden. Im allgemeinen änderte sich die Linielage trotz des Einbaus von 50 und mehr Gew.-% an Gastkomponenten nicht oder nur unwesentlich. Bei der Bestimmung der Löslichkeitsgrenzen bestimmter Mischphasen mit Sb_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 als einer Gastkomponente wurde unter Berücksichtigung der späteren Einbaugleichungen (vgl. Tabelle 3) bei den Wirtsgittern des TiO_2 und SnO_2 eine kontinuierliche feste Lösung gefunden.

D. Heterotype Mischphasenbildung in Wirtsgittern mit Rutil-Struktur

In die erwähnten Werte mit Rutil-Struktur der allgemeinen Formel AB_2 (A = Kation, B = Anion) oder in ihre isotopen festen Lösungen werden mit ihnen in der Struktur nicht übereinstimmende Einzelverbindungen in einer solchen Menge eingefügt, daß das Verhältnis der Kationen zu den Anionen der Wirtsgitter von 1:2 nicht verändert wird. Dabei muß im Gitter, wenn auch im statistischen Sinne, Elektroneutralität herrschen, d. h. die Summe der positiven und negativen Ladungen muß gleich sein. Als Gastkomponenten werden solche Metallocyde- und/oder -fluoride eingebaut, deren Einzelkationenradien zwischen 0,46 und 0,98 Å, deren mittlerer statistischer Kationenradius zwischen etwa 0,55 und 0,98 Å liegt; die Kationenradien der Gäste und Werte sind also vergleichbar. Mit den aufgestellten Bedingungen für die heterotype Mischphasenbildung ergeben sich die in Tabelle 3 aufgeführten zwölf Einbaugleichungen. Unter den Anionen haben praktisch nur O^{2-} und F^{1-} mit 1,32 bzw. 1,33 Å gleichen Radius. Nach den Einbaugleichungen kann man die statistischen mittleren Ionenradien aus den bekannten Einzelradien berechnen. In Tabelle 3 sind geeignete ein-, zwei-, drei-, vier-, fünf- und sechswertige Ionen zusammengestellt.

In Gleichung 1 werden z. B. mit einer Molekel Li_2O drei Molekeln Antimonpentoxyd kombiniert; es entstehen zwei Molekeln der Verbindung $LiSb_3O_8$; die Summe der positiven Ladungen beträgt +16, die der negativen Ladungen -16; die Summe der zugesetzten Kationen verhält sich zur Summe der zugesetzten Anionen wie 1:2.

In Gleichung 2 werden z. B. zu einer Molekel NaF eine Molekel Nb_2O_5 hinzugefügt; es treten als Gäste drei Kationen mit positiver Gesamtladung von +11 und 6 Anionen (5 O^{2-} und 1 F^{1-}) mit negativer Gesamtladung von -11 ein; auch hier ist das AB_2 -Verhältnis gewahrt.

In Gleichung 3 werden etwa zu einer Molekel MgO eine Molekel V_2O_5 hinzugefügt; es treten drei Kationen mit positiver Gesamtladung von +12 und sechs Sauerstoff-Anionen mit der negativen Gesamtladung von -12 ein; auch das AB_2 -Verhältnis ist gewährleistet.

In Gleichung 4 seien eine Molekel Al_2O_3 mit einer Molekel As_2O_5 kombiniert; es entstehen zwei Molekeln der Verbindung $AlAsO_4$; die Summe der positiven Gesamtladung beträgt +8, die Summe der negativen Gesamtladung -8; die Summe der Kationen verhält sich zur Summe der Anionen wie 1:2.

In Gleichung 5 habe man eine Molekel Cu_2O und drei Molekeln WO_3 als Gastkomponenten gewählt. In dem Gitter treten zwei Cu^{1+} und drei W^{6+} mit einer Gesamtladung von +20 auf; 10 Sauerstoff-Ionen bringen eine Gesamtladung von -20; das AB_2 -Verhältnis ist gegeben.

In Gleichung 6 werden z. B. zu einer Molekel LiF eine Molekel WO_3 zugefügt. In das Wirtsgitter treten zwei Metallionen

mit der Gesamtladung +7, und drei O^{2-} sowie ein F^{1-} mit der Ladungssumme -7 ein; außerdem ist die Bedingung AB_2 erfüllt.

Gleichung 7 bringt beispielsweise auf eine Molekel ZnO eine Molekel MoO_3 ; zwei Kationen haben die Ladung von +8; vier Sauerstoff-Ionen bringen acht negative Ladungen; auch hier ist das Kationen-Anionenverhältnis 1:2.

In Gleichung 8 wird etwa eine Molekel Fe_2O_3 mit einer Molekel TeO_3 versetzt; in das Gitter treten drei Kationen mit der Gesamtladung von +12 und sechs Sauerstoff-Ionen mit einer Ladung von -12 ein; die Summe der Kationen verhält sich zur Summe der Anionen wie 1:2.

In Gleichung 9 tritt z. B. mit einer Molekel LiF eine Molekel GaF_3 in das Gitter als Gast ein. Zwei Kationen mit einer Gesamtladung von +4 kompensieren vier F-Ionen mit der Gesamtladung von -4; die Kationen verhalten sich zu den Anionen wie 1:2.

Nach Gleichung 10 kann man etwa mit einer Molekel Li_2O drei Molekeln AlF_3 kombinieren; fünf Kationen bringen eine Gesamtladung von +11; neun Fluor- und eine Sauerstoff-Anion, also 10 Anionen, haben eine Gesamtladung von -11; das AB_2 -Verhältnis ist ebenfalls eingestellt.

In Gleichung 11 läßt sich z. B. mit einer Molekel NiO eine Molekel CrF_3 als Gastkomponenten koppeln. Zwei Metallionen mit einer positiven Ladungssumme von 5 kompensieren vier Anionen (3 F^{1-} und 1 O^{2-}) mit der Ladungssumme -5; auch das AB_2 -Verhältnis ist zutreffend.

Nach Gleichung 12 kann man z. B. mit einer Molekel Al_2O_3 eine Molekel MnF_3 in das Wirtsgitter einführen. Drei Kationen mit einer Ladungssumme von +9 kompensieren sechs Anionen (3 O^{2-} und 3 F^{1-}) mit der Ladungssumme -9; wiederum ist das Kationen-Anionen-Verhältnis = 1:2 der Wirtskomponenten gewahrt.

E. Darstellung der Mischphasen

Zu konstanten Mengen der Wirtskomponenten wurden steigende Mengen Gastkomponenten (bis 70 und 80 Gew.-%) im Verhältnis der Formeln zugesetzt und nach jeweiligem intensiven Pulverisieren bei steigender Temperatur jeweils $1/2$ h bis 1 h an Luft oder in trockener N_2 - oder O_2 -Atmosphäre erhitzt. An Stelle der oxydischen Komponenten können hitzeunbeständige Verbindungen der den Komponenten zugrundeliegenden Elemente verwendet werden, soweit sie beim Erhitzen in die Komponenten der Mischphasen übergehen. So darf statt des Titandioxys sein beim Erhitzen in TiO_2 übergehendes Aquat Ausgangsstoff sein, oder man kann an Stelle der Oxyde der Metalle (z. B. des Magnesiumoxyds oder Zinkoxyds) deren Hydroxyde, Carbonate, Acetate, Nitrate, Formiate usw. wählen.

F. Versuchsergebnisse

Mischphasenbildung wurde röntgenographisch als erwiesen betrachtet, wenn mehr als 10 Gew.-% der Gastkomponenten in fester Lösung eingebaut wurden. Teilweise wurde vollkommene Mischphasenbildung beobachtet, d. h. Wirt und Gast konnten ihre Rolle vertauschen. Die Werte können auch untereinander normale Mischphasen bilden und als sogenannte „gemischte Werte“ mit einer, mehreren oder allen der erwähnten Gastkomponenten heterotype Mischphasen

bilden. Dadurch wird eine sehr große Zahl von Variationsmöglichkeiten geschaffen. In Abb. 2, einer langperiodischen Darstellung des natürlichen Periodensystems, sind die zur Mischphasenbildung in Rutil-Strukturen geeigneten Elemente eingezeichnet. Selbst wenn man die untere Einbaugrenze zu mehr als 10 Gew.-% festsetzt, können zwischen der Hälfte und einem Drittel aller Elemente in diese Mischphasen eingebaut werden (dabei sind die relativ selten vorkommenden Lanthaniden, Aktiniden und die Edelgase mitgezählt).

Die Eigenschaften gewöhnlicher chemischer Verbindungen ändern sich meist diskontinuierlich. Bei der üblichen, im allgemeinen auf wenige Komponenten beschränkten Mischphasenbildung (z. B. Cd (S, Se); (Cd, Hg) S; Pb(S, Cr)O₄) konnte in gewissen Grenzen schon

Periode	Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa
1	1													1	2	
2	3	4									5	6	7	8	9	10
3	11	12									13	14	15	16	17	18
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
6	55	56	57	58	59	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83
7	87	88	89													
	Lanthanide															
	Aktinide															
	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102			
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv	No			

Abb. 2.

Abb. 2. Periodensystem der Elemente

eine kontinuierliche Farbänderung erzielt werden. Bei den jetzt gefundenen heterotypen Mischphasen mit Rutil-Struktur kann praktisch mit der Hälfte aller Elemente des Periodensystems eine kontinuierliche Eigenschaftsänderung erreicht werden; es ergaben sich Parallelen zu den gleitenden Eigenschaftsänderungen legierungsartiger Systeme.

Von den Eigenschaften der neuen heterotypen Mischphasen mit Rutil-Gitter sei hier nur die Farbe betrachtet; Rutil-Mischphasenpigmente mit TiO₂ als Wirtsgitter und NiO als fargebender Komponente haben schon größere, technische Anwendung gefunden. Abb. 3 zeigt die spektrale Remissionskurve (MgO als Weißstandard) für gleiche Mengen NiO enthaltende Mischphasen des Titandioxys. Zur Erfüllung der Einbauleichungen 1–12 wurden Sb₂O₅, Nb₂O₅ oder WO₃ als zweite Gastkomponenten gewählt. Man erhält ein schön leuchtend citronengelbes Pigment, dessen Farbnuance, wie man an den Remissionskurven erkennen kann, geringfügig durch die zweiten farblosen Gastkomponenten beeinflusst werden. In Abb. 4 wurden für Rutil-Mischphasenpigmente mit TiO₂ als Wirtsgitter drei charakteristische Systeme mit ihren spektralen Remissionskurven ausgewählt. Mit CuO und Sb₂O₅ erhält

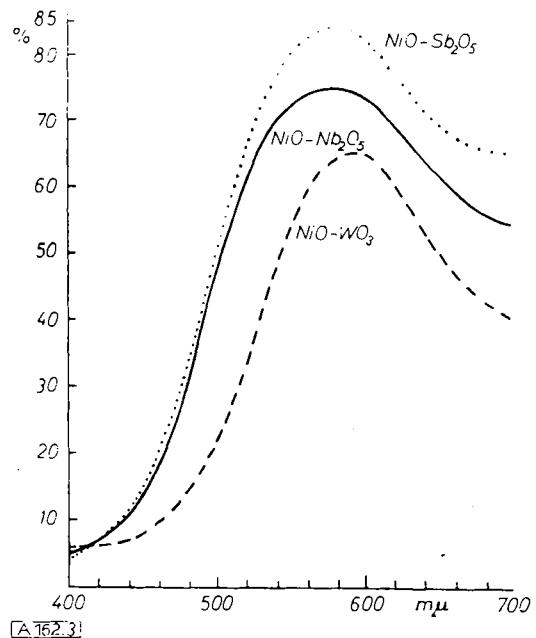


Abb. 3. Spektrale Remission von TiO₂-Mischphasen (in %)

man ein mit dem oben erwähnten gelben Nickeloxyd-Mischphasenpigment vergleichbares ebenfalls gelbes Pigment. Mit CoO und Sb₂O₅ als Gastkomponenten kann man ein schön braunrotes Pigment entwickeln; und die Kombination Cr₂O₃ mit Sb₂O₅ liefert ein volles goldockerfarbiges, auch schon technisch verwertetes Mischphasenpigment mit Rutil-Struktur.

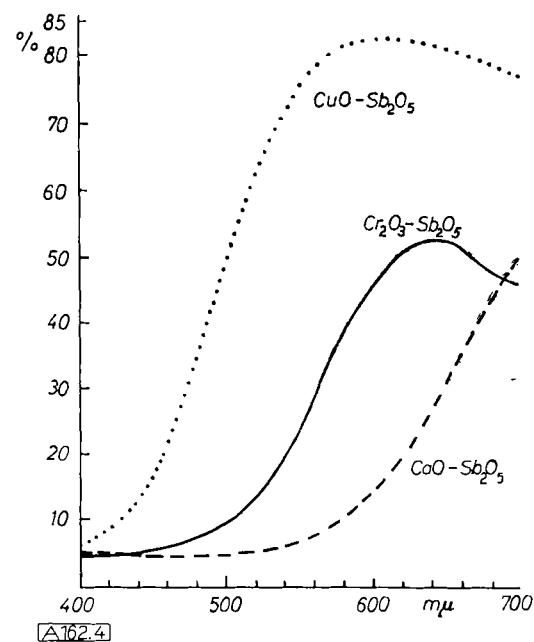


Abb. 4. Spektrale Remission von TiO₂-Mischphasen (in %)

Für Abb. 5 wurden TiO₂-Mischphasen mit ihren spektralen Remissionskurven ausgewählt, die dem Auge olivgrün, schwarz und weiß erscheinen. Der Einbau von FeO mit WO₃ in TiO₂ liefert olivgrüne, der Einbau von Sb₂O₃ mit V₂O₅ tiefschwarze und von MgO mit Sb₂O₅ weiße Pigmente.

Als letztes Beispiel seien in Abb. 6 für einige Mischphasenpigmente mit SnO₂ als Wirtsgitter ihre spektralen

Remissionskurven gezeichnet. Mit Rh_2O_3 und WO_3 als Gastkomponenten erhält man ein schönes, rosafarbiges, mit Bi_2O_3 und V_2O_5 ein gelbes und mit $\text{Li}_2\text{O}/3\text{CrF}_3$ ein violettes Mischphasenpigment von Rutil-Struktur.

Neben den hier genannten Pigmenten sind viele weitere gefunden worden, von denen besonders die Kombinationen mit Manganoxyden alle gewünschten braunen, die Kombinationen mit V_2O_5 gelbbraune bis braunschwarze Pigmente liefern. Des weiteren können alle Zwischenstufen zweier Mischphasenpigmente durch doppelte Mischphasenbildung in einphasiger Rutil- bzw. Polyrutil-Struktur technisch hergestellt werden. Bekannte farbgebende Elemente wurden bisher für ker-

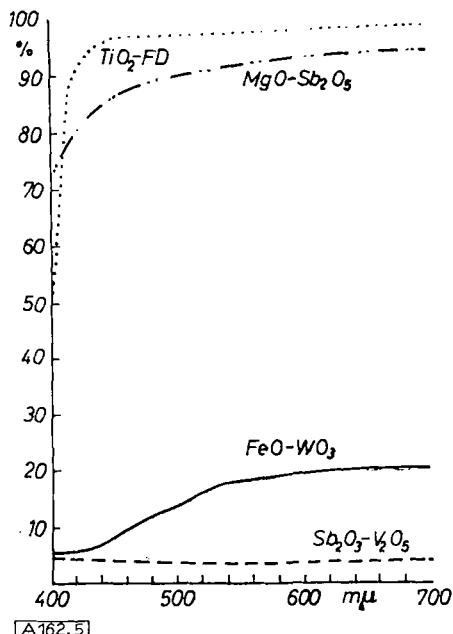


Abb. 5. Spektrale Remission von TiO_2 -Mischphasen (in %)

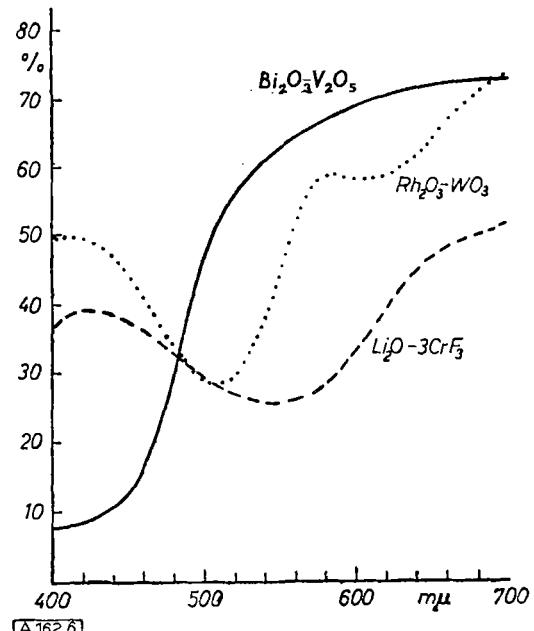


Abb. 6. Spektrale Remission von SnO_2 -Mischphasen (in %)

mische Zwecke ganz überwiegend in Spinell-Wirtsgitter eingebaut. Bei Einbau gleicher Mengen dieser farbgebenden Elemente einmal in Spinell-Strukturen unter normaler Mischphasenbildung oder das andere Mal unter heterotyper Mischphasenbildung bei Beachtung der angeführten Einbauregeln, z. B. in das Rutilgitter des TiO_2 oder SnO_2 , ist im letzteren Fall die farbgebende Wirkung dieser Ionen ganz bedeutend größer. Wahrscheinlich ist dafür der wesentlich höhere Brechungsindex verantwortlich, den die Rutil-Mischphasen des TiO_2 oder SnO_2 im Verhältnis zu dem Brechungsindex der Spinell-Phasen besitzen.

Ein eingegangen am 12. Juni 1961 [A 162]

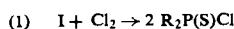
ZUSCHRIFTEN

Einfaches Darstellungsverfahren für Dialkyl-phosphorhalogenide R_2PCl_3 und R_2PBr_5

Von Doz. Dr. W. Kuchen und Dipl.-Chem. K. Stroenberg

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der T. H. Aachen

Durch Umsetzung der leicht zugänglichen Tetraalkyldiphosphindisulfide [1-4] $\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{S})\text{R}_2$ (I) mit Cl_2 in CCl_4 wurden nach



Dialkyl-phosphortrichloride (II) in Ausbeuten von rd. 80 % erhalten. Die nach Gl. (1) primär entstehenden Dialkyl-phosphorthiochloride konnten unter geeigneten Bedingungen abgefangen werden.

Die Dialkylphosphortrichloride sind farblose, kristalline Körper, die bei Berührung mit Luftfeuchtigkeit momentan zerfließen. Unter Feuchtigkeitsabschluß und bei Zimmertemperatur zeigen sie selbst nach monatelanger Lagerung keine sichtbaren Veränderungen. Thermisch sind sie sehr un-

beständig. So zersetzt sich $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCl}_3$ oberhalb 65 °C und $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PCl}_3$ ab 55 °C unter Blasenentwicklung, vermutlich nach



denn bei der thermischen Zersetzung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCl}_3$ entstand $\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2$. Mit H_2O erfolgt augenblicklich Hydrolyse:



Versuche, aus I analog Dialkylphosphortribromide herzustellen, führten auch bei Variierung des molaren Verhältnisses I:Br₂ zu Verbindungen des Typs R_2PBr_5 (III, Ausb. ca. 80 %). Offensichtlich verläuft die Reaktion



sehr viel schneller als die Umsetzung der zunächst entstehenden Dialkylphosphorthiobromide $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{Br}$ [2] mit Brom in Analogie zu Gl. (2).

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PBr}_5$, Fp 103,5 °C, und $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PBr}_5$, Fp 87,5 °C, wurden als orangefarbene, unzersetzt schmelzende Nadeln erhalten, die durch Wasser schnell nach



hydrolysiert werden.