

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 674 025 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95103538.5**

51 Int. Cl.⁸: **C25B 1/00**

22 Anmeldetag: **11.03.95**

30 Priorität: **26.03.94 DE 4410581**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.09.95 Patentblatt 95/39

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **MERCK PATENT GmbH**
Frankfurter Strasse 250
D-64293 Darmstadt (DE)

72 Erfinder: **Franz, Klaus-Dieter, Dr.**
Insterburger Strasse 12
D-65779 Kelkheim (DE)
Erfinder: **Jüttner, Klaus-Michael, Dr.**
Ahornweg 24 a
D-63674 Altenstadt (DE)
Erfinder: **Parusel, Manfred**
Im Rüssel 14
D-68439 Münster (DE)
Erfinder: **Schäfer, Sabine**
Niddagastrasse 53
D-60489 Frankfurt am Main (DE)
Erfinder: **Schraml-Marth, Mathias, Dr.**
Wiesenpromenade-West 42
D-64673 Zwingenberg (DE)

54 **Elektrochemisches Verfahren zur Herstellung chloridarmer wässriger Titanylнитratlösungen.**

57 Die Anmeldung betrifft ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von chloridarmen wässrigen Lösungen von Titanylнитrat, die einen Chloridgehalt von weniger als 200 ppm aufweisen.

EP 0 674 025 A1

Die Anmeldung betrifft ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von chloridarmen wäßrigen Lösungen von Titanynitrat (Titanoxidnitrat, $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$), die einen Chloridgehalt von weniger als 200 ppm aufweisen.

Lösliche Titanverbindungen genießen ein hohes Interesse in Chemie und angrenzenden technischen Gebieten. Beispielsweise können sie als vielseitige Reagenzien in der chemischen Synthese und Analytik eingesetzt werden. Von besonderer Bedeutung ist weiterhin die Verwendung dieser Verbindungen zur Abscheidung von Titandioxid in bzw. aus Lösungen, beispielsweise in Form von Solen und Gelen, von feinteiligen Pulvern, als dünne Beschichtungen auf beliebigen Substraten, wie etwa auf Glas für optische oder dekorative Zwecke oder bei der Herstellung von Perlglanzpigmenten auf Basis von mit TiO_2 beschichtetem Glimmer. Auf dem Sektor der Hochleistungskeramik spielt das Element Titan in Funktionskeramiken, insbesondere in Elektro- und Piezokeramiken, eine verbreitete und oft wesentliche Rolle.

Für die genannten Anwendungen wäre Titanynitrat bzw. wäßrige Titanynitratlösung die Titan-liefernde Komponente der Wahl.

Andere lösliche bzw. flüssige Titanverbindungen wie Titanylsulfat (TiOSO_4), Titantetrachlorid und Titanylchlorid (TiOCl_2) sind als solche bereits für keramische Zwecke ungeeignet. Organische Titanverbindungen, wie z.B. Titanorthoester, sind teuer. Allen diesen Verbindungen ist gemein, daß sie aufgrund ihrer hohen Hydrolyseempfindlichkeit sehr instabil und problematisch zu handhaben sind.

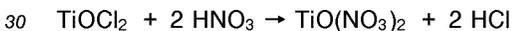
Schlüsselsubstanz für praktisch alle Wesentlichen Titanverbindungen ist Titantetrachlorid, das aus Titandioxid hergestellt wird. Letzteres wird wiederum aus natürlich vorkommenden Mineralien gewonnen.

Erstaunlicherweise bietet die einschlägige Fachliteratur kaum Hinweise für eine praktikable und möglicherweise gar im technischen Maßstab durchführbare Herstellung von Titanynitrat bzw. dessen wäßriger Lösung.

Theoretisch sollte es möglich sein, Titanynitrat aus Titantetrachlorid bzw. dessen Teilhydrolyseprodukt Titanylchlorid durch Umsetzung mit Salpetersäure gemäß den Formelgleichungen



oder



in wäßriger Lösung herzustellen.

In der Praxis führen aber Umsetzungen auf Basis dieser Reaktionen nicht zum Ziel, da zumindest eine teilweise Hydrolyse, meist bereits schon während der Reaktion, einsetzt. Eine vollständige Wederauflösung eines einmal ausgefällten Titandioxids oder der TiO_2 -Hydrogele ist praktisch nicht möglich. Unabhängig davon ist es nicht möglich, die bei der Reaktion entstehende Salzsäure aus der Reaktionslösung vollständig zu entfernen. Der Versuch, diese beispielsweise durch Erhitzen oder Durchleiten von Inertgas auszutreiben, bleibt unvollständig und führt ebenfalls zu TiO_2 -Ausfällungen. Die prinzipiell denkbare Ausfällung als Silberchlorid ist selbst für geringere Restgehalte an Chlorid aus wirtschaftlichen Gründen unpraktikabel.

Ein Gehalt an Chlorid ist in Hochtemperatur-Festkörperreaktionen, wie es das Sintern von Keramiken oder das Calcinieren von TiO_2 -Beschichtungendarstellt, äußerst unerwünscht. Metallchloride sind bei hohen Temperaturen bekanntlich überaus flüchtig. Auch bereits sehr geringe Mengen an Chlorid in keramischen Massen für Hochleistungskeramiken haben daher den Effekt, daß es während der Sinterung zu Zusammensetzungsveränderungen kommt und sich beispielsweise die Gehalte an Dotierstoffen dramatisch verändern.

Als akzeptable Grenze für einen hier noch tolerierbaren Restgehalt an Chlorid können etwa 200 ppm, bezogen auf Titanynitrat, angesehen werden.

In DE 41 10 685 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung chloridarmer wäßriger Lösungen von Titanynitrat durch Umsetzung von Titantetrachlorid oder Titanylchlorid mit Salpetersäure beschrieben, bei dem man in Gegenwart von überschüssiger Salpetersäure und/oder Wasserstoffperoxid umsetzt, wodurch der Gehalt an Chlorid zu Chlor oxidiert wird und wobei man ein Produkt mit einem restlichen Chloridgehalt von weniger als 200 ppm erhält.

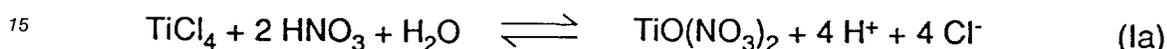
Dieses an sich zu einem vorzüglichen Ergebnis führende Verfahren hat jedoch einige, sich bei der praktischen und insbesondere technischen Durchführung unangenehm bemerkbar machende Nachteile. Zum einen erfordert dieses Verfahren den Umgang mit konzentrierter, insbesondere rauchender Salpetersäure und mit hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid. Diese Chemikalien sind bekanntlich äußerst gefährlich. Transport, Lagerung und Einsatz erfordern strengste Sicherheitsmaßnahmen. Zum anderen entstehen bei der Reaktion neben Chlorgas auch größere Mengen an nitrosen Gasen, die abzufangen und unschädlich zu machen sind. Weiterhin ist der Endpunkt der Reaktion, bei dem der gewünscht niedrige Chlorid-

Gehalt erreicht ist, nur schwer zu bestimmen, wenn man nicht mit größeren Überschüssen von Salpetersäure bzw. Wasserstoffperoxid arbeiten will.

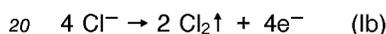
Es wurde nun gefunden, daß man chloridarme wäßrige Lösungen von Titanynitrat erhalten kann, wenn man Titantetrachlorid oder Titanylchlorid in Gegenwart von Salpetersäure einer Elektrolyse unterzieht, bei der das Potential der Anode Werte zwischen 1,1 und 1,7 Volt, bezogen auf die gesättigte Ag/AgCl-Bezugselektrode, besitzt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung chloridarmer wäßriger Lösungen von Titanynitrat, bei dem man Titantetrachlorid oder Titanylchlorid in Gegenwart von Salpetersäure bei Elektrodenpotentialen zwischen 1,1 und 1,7 Volt der Elektrolyse unterzieht, wobei man ein Produkt mit einem restlichen Chloridgehalt von weniger als 200 ppm erhält.

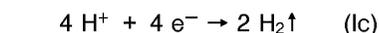
Dem erfindungsgemäßen Verfahren liegen entsprechend den eingesetzten Titanverbindungen folgende Reaktionen zugrunde:



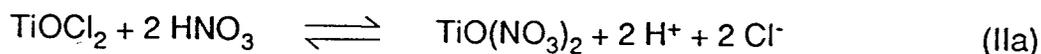
Anodenreaktion:



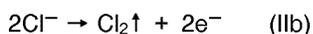
Kathodenreaktion:



25

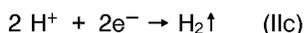


30 Anodenreaktion:



Kathodenreaktion:

35



Die Reaktionsgleichgewichte (Ia) bzw. (IIa) der eigentlichen chemischen Reaktion werden durch die Anodenreaktion (Ib) bzw. (IIb) und die Kathodenreaktion (Ic) bzw. (IIc) nach rechts, also zur Bildung von Titanynitrat hin, verschoben.

Als weitere Reaktionsprodukte treten nur Chlor- und Wasserstoffgas auf, die vergleichsweise einfach zu bewältigen und zu entsorgen sind. Es hat sich dabei herausgestellt, daß die vorstehenden Reaktionen problemlos und ohne Bildung unerwünschter Produkte oder Nebenprodukte wie insbesondere nitrose Gase ablaufen, wenn bei der Elektrolyse das Potential der Anode potentiostatisch auf Werte im Bereich zwischen 1,1 und 1,7 Volt vorgegeben wird. Vorzugsweise wird im Potentialbereich zwischen 1,2 und 1,6 Volt gearbeitet, wobei sich die Einhaltung eines konstanten Potentials von 1,4 Volt als besonders günstig erwiesen hat.

Ein besonderer operativer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß hier mit verdünnter oder allenfalls mäßig konzentrierter Salpetersäure gearbeitet werden kann. Wasserstoffperoxid ist völlig entbehrlich.

Wegen der Entwicklung von Chlorgas an der Anode und Wasserstoffgas an der Kathode, die gemeinsam explosive Mischungen bilden können, ist es zweckmäßig, Anodenraum und Kathodenraum durch ein Diaphragma zu trennen und für eine getrennte Abführung der beiden Gase zu sorgen. Der Anodenraum wird hierbei mit einem wäßrigen Gemisch aus Titantetrachlorid oder Titanylchlorid und Salpetersäure befüllt; der Kathodenraum enthält zweckmäßigerweise eine wäßrige Salpetersäurelösung. In dem Lösungsgemisch des Anodenraumes kann das molare Mischungsverhältnis von Titantetrachlorid bzw. Titanylchlorid und Salpetersäure zwischen 1 : 2 und 1 : 5 liegen. Titantetrachlorid bzw. Titanylchlorid werden hierbei zweckmäßigerweise in Form von 20 bis 50%iger wäßriger Lösungen eingesetzt. Besonders bevorzugt ist

die Verwendung einer 30%igen wäßrigen Lösung. Die zuzumischende Salpetersäure kann eine Konzentration von 30 bis 70 Gew.%, vorzugsweise 65 Gew.% aufweisen. Der Kathodenraum wird mit 5-25%iger, vorzugsweise 10%iger wäßriger Salpetersäure befüllt.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich äußerst einfach und ohne größeren apparativen Aufwand durchführen. Das Verfahren läßt sich problemlos gerade auch im Technikums- und produktionstechnischen Maßstab durchführen. Hierbei können an sich bekannte und übliche Elektrolyseapparaturen und -techniken Anwendung finden. Im Prinzip geeignet sind Elektrolysezellen mit der gewünschten Produktionsmenge entsprechendem Volumen aus inertem Material, wie z.B. Glas, Keramik oder resistente Kunststoffe wie beispielsweise Polytetrafluorethylen. Die Apparaturen sind mit Vorrichtungen zur Abführung der Reaktionsgase ausgestattet und können zweckmäßigerweise mit Ein- und Auslaßeinrichtungen für die Lösungen sowie mit Rühr- oder Mischvorrichtungen versehen sein. Für die Elektroden kommen Materialien in Betracht, die gegenüber den verwendeten Lösungen und den Elektrolysebedingungen inert sind. So sind beispielsweise Elektroden aus Platin oder Titan gut geeignet. Ihre Dimensionierung und Formgebung ist beliebig und richtet sich zweckmäßigerweise nach der Größe und Gestaltungsweise der Elektrolysezellen. Als Diaphragmen zur Trennung der Elektrodenräume können poröse Glas- bzw. Keramik-Materialien oder permeable Kunststoffmembranen, etwa aus Polytetrafluorethylen, dienen.

Die Durchführung des Verfahrens erfolgt in der Weise, daß man nach der Befüllung der Elektrolyseapparatur mit den entsprechenden Lösungen eine in dem genannten Bereich liegende Spannung anlegt und die Elektrolyse bis zur vollständigen Umsetzung, grob feststellbar durch das Ende der Gasentwicklung, fortsetzt. Das Potential der Anode kann zweckmäßigerweise mittels eines üblichen Potentiostaten auf einen festen Wert, etwa 1,4 Volt, eingeregelt werden. Der Reaktionsfortschritt kann durch übliche Meßtechnik anhand der Strom-Spannungskurve verfolgt werden. Für entsprechende Messungen kann die Apparatur mit den hierfür erforderlichen Referenzelektroden und Meßeinrichtungen ausgestattet sein. Erreicht der fließende Strom einen minimalen Wert, so ist das Ende der Reaktion erreicht. Die Chloridionen-Konzentration in der Reaktionslösung des Anodenraumes kann durch Probennahme und Ionenchromatographie der Probe bestimmt werden. Die Elektrolysedauer ist im wesentlichen abhängig von der Menge der Reaktionslösung, der Größe und Leistungsfähigkeit der Apparatur und von dem eingeregelteten Stromfluß.

In typischen halbtechnischen Versuchen wurde bei einer Anfangsspannung von 1,2 Volt und einer Anfangsstromstärke von 1 Ampere nach etwa 13 Stunden bei einer Endspannung von 1,4 Volt ein Endstrom von 0,09 Ampere gemessen. Die restliche Chloridionen-Konzentration in der Reaktionslösung beträgt 0,0009 Mol/l.

Mit dem erfindungsgemäßen elektrochemischen Verfahren lassen sich in jedem Fall Reaktionslösungen mit einem Restgehalt an Chlorid von Weniger als 200 ppm, bezogen auf den Gehalt an Titanynitrat erhalten. In der Regel werden Restgehalte von 100 bis 10 ppm oder auch weniger erreicht. Das Verfahren ist somit vorzüglich geeignet für die Herstellung chloridarmer wäßriger Lösungen von Titanynitrat.

Beispiel 1

Als Elektrolyseappartur wurde eine geteilte Zelle verwendet. Sie bestand aus 2 zylindrischen Halbzellen in Doppelmantelausführung mit einem Außendurchmesser von 12 cm, die durch eine Teflonmembran voneinander getrennt waren. Die Elektroden im Anoden- und Kathodenraum bestanden aus kreisförmigen beschichteten Titanstreckmetallscheiben mit einem Durchmesser von 7 cm und einer Fläche von 35 cm².

Die Reaktionsführung erfolgte unter potentiostatischen Bedingungen. Dazu wurde im Anodenraum das Potential der Titan-Arbeits Elektrode mit einer Ag/AgCl, KCl (ges.)-Bezugselektrode, ausgeführt als Haber-Luggin-Kapillare, abgegriffen.

Zu Beginn der Versuche wurde der Anodenraum der Meßzelle mit Elektrolyt der Zusammensetzung 36 ml 65 % HNO₃ + 50 ml 30 % TiCl₄ gefüllt. Das entspricht einem Molverhältnis TiCl₄ : HNO₃ von 1 : 5.

Für den Kathodenraum wurde 10 % HNO₃-Lösung verwendet. Die sich während der Reaktion im Anoden- und Kathodenraum bildenden Gase Cl₂ und H₂ wurden getrennt abgeleitet. Cl₂ wurde in NaOH absorbiert. H₂ gelangte über die Ventilation ins Freie.

Die Umsetzungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Das Potential der Arbeits Elektrode wurde potentiostatisch auf einen Anfangswert von 1,2 V eingestellt. Die Anfangsstromstärke von 1 A sank im Verlauf von 13 h mit abnehmender Cl⁻-Konzentration auf 0,09 A. Das Potential wurde per Hand bis zum Erreichen eines maximalen Endwertes von 1,4 V diskontinuierlich nachgeregelt.

Nach 13 h Versuchsdauer ergab sich im Anodenraum ein Restchloridgehalt von 0,0009 mol/l, dies entspricht einem Anteil von 158 ppm bezogen auf TiO(NO₃)₂.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung chloridarmer wäßriger Lösungen von Titanynitrat durch Umsetzung von Titanetetrachlorid oder Titanylchlorid mit Salpetersäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Titanetetrachlorid oder Titanylchlorid in Gegenwart von Salpetersäure bei einem Anodenpotential zwischen 1,1 und 1,7 Volt der Elektrolyse unterzieht, wobei man ein Produkt mit einem restlichen Chloridgehalt von weniger als 200 ppm erhält.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse in einer Elektrolyseapparatur durchgeführt wird, in der der Anodenraum und der Kathodenraum durch ein Diaphragma getrennt sind, wobei der Anodenraum ein wäßriges Gemisch aus Titanetetrachlorid oder Titanylchlorid und Salpetersäure und der Kathodenraum eine wäßrige Lösung von Salpetersäure enthält.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Anodenraum Titanetetrachlorid bzw. Titanylchlorid und Salpetersäure im Molverhältnis 1 : 2 bis 1 : 5 vorliegen.
- 20 4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösung für den Anodenraum ein Gemisch aus 20-50%iger wäßriger Titanetetrachlorid- bzw. Titanylchloridlösung und 30-70%iger wäßriger Salpetersäure und als Lösung für den Kathodenraum 5-25%ige wäßrige Salpetersäure eingesetzt werden.
- 25 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse bei Anodenpotentialen zwischen 1,2 und 1,6 Volt, vorzugsweise bei ca. 1,4 Volt, durchführt.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 3538

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
	Keine einschlägigen Dokumente gefunden -----	
		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) C25B1/00
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 7.Juli 1995	Prüfer Groseiller, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P/M/C/D)