

## Die UV-Absorption von Titandioxyd

Ein Beitrag zur Frage der Photosensibilisierung durch Titandioxyd

E. TREIBER, A. S:SON STENIUS, W. LANG und W. BERNDT

*Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz, Graz, Österreich  
und Schwedische Holzforschungsanstalt, Stockholm, Schweden*

Nach einer Übersicht über das lichtschädigende Verhalten von Titandioxyd-Pigment wird das Absorptions- und Reflexionsverhalten von Titandioxyd im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich näher untersucht. Es wird eine Absorptionsstelle bei etwa 3 500 Å beobachtet; das zugrundeliegende chromophore System ist jedoch nicht eindeutig identifizierbar. Ein unmittelbarer und eindeutiger Zusammenhang zwischen Reflexionsverhalten und Aktivität — hinsichtlich Lichtschädigungswirkung — scheint nicht zu bestehen. Es wird noch zu prüfen sein, ob Licht der Wellenlänge 3 500—3 750 Å, welches im Sonnenlicht vorkommt und auch Fensterglas noch durchdringt, eine erhöhte Lichtschädigung auf spinnmattierte Fasern ausübt.

**T**itandioxyd hat in den letzten Dezenien steigende Anwendung in der keramischen Industrie sowie als Weiss- bzw. Mattpigment in der Lack-, Kunstharz- und Reyonfabrikation sowie Papierindustrie<sup>1</sup> gefunden.

Für die Reyonmattierung stellt z.B. Titandioxyd heute immer noch ein unübertroffenes Mattpigment dar, doch darf jetzt wohl als erwiesen gelten, dass dasselbe eine mehr oder minder starke Beschleunigung der Lichtschädigung der Fasern hervorruft. Ausser Zweifel tritt dieser Effekt in Erscheinung, wenn Mattfasern eines feinen Titers vorliegen und die Gewebe stärkerer Lichteinwirkung ausgesetzt sind, wie dies z.B. bei Gardinenstoffen der Fall ist<sup>2</sup>.

Bei Lack ist das Pigment für das »Kreiden« des Anstriches<sup>3</sup> verantwortlich und auch hier weiss man, dass verschiedene Titandioxyd-Pigmente sich unterschiedlich verhalten können. (Nicht nur nichtkreidene [freikreidende] Titandioxyd-Farben sind heute gesucht, sondern auch »kontrolliert kreidende«<sup>3</sup>.) Zweifellos bestehen zwischen beiden Effekten — der Lichtschädigung spinnmattierter Fasern und dem Kreiden — enge Zusammenhänge, in die man allerdings noch wenig Einblick hat. Auch in der elektrokeramischen Industrie werden starke Güteunterschiede bei Titandioxyd-Rohstoffen beobachtet, ohne dass man die letzten Ursachen einwandfrei kennt. Bei keramischen Glasuren treten öfter Phototropieeffekte<sup>4</sup> auf. Kunstharzartikel, die Titandioxyd enthalten, können u. U. irreversible Verfärbungen durch Sonnenbestrahlung erleiden.

Im Vordergrund unseres Interesses stand die Aufklärung der Ursachen der erhöhten Lichtschädigung der Cellulose durch Titandioxyd-Mattpigmente<sup>5</sup> und die Möglichkeit einer raschen Klassifizierung der Pigmentaktivität<sup>6</sup> sowie eine eventuelle Herabsetzung derselben. Eng mit dieser Frage verbunden sind allgemeine Beobachtungen einer starken Oxydationswirkung von Titandioxyd auf viele organische und anorganische Substanzen, wenn sie mit UV-Licht bestrahlt werden. (z. B. Photolyse der Aminosäuren nach Giri u. Mitarb.)

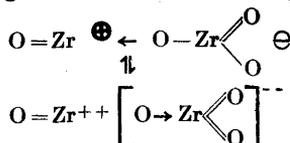
Im Zusammenhang mit diesen Fragestellungen sei zusammenfassend vorausgestellt dass in der Sprache von Jacobsen, Goodeve und Kitchener<sup>7,8</sup> sowohl Anatas als auch der struktur dichtere, stabile (Goldschmidt) und somit etwas weniger aktive Rutil<sup>8</sup> »Photosensitizer« sind. Möglicherweise besteht die Auffassung von Renz<sup>9</sup> zu Recht, dass eine partielle Photoreduktion zu einem niederen Oxyd vorausgeht (die Energieunterschiede zwischen den Wertigkeitsstufen sind gering) unter Abgabe aktiven (atomaren) Sauerstoffs, wobei das Pigment im Sinne eines phototropen Prozesses wieder in den Ausgangszustand zurückkehren kann. (Ähnliche Effekte treten auch bei anderen Oxyden auf. Gut studiert ist das photosensibilisierende Verhalten von ZnO.) Für die graduellen Unterschiede dürfte das Ausmass der Gitterstörungen (inkl. O-Defizit) und des Fremdstoffeinbaues in den Kristall bei vorgegebener innerer Oberfläche (die bei den normalen Mattpigmenten nach unseren Messungen etwa 140 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> beträgt<sup>10</sup> und bestimmter Modifikation massgebend sein.

Da die Effekte nur bei Belichtung auftreten, ist es immerhin denkbar, dass gewisse Beziehungen zwischen der Absorption bzw. Reflexion des Pigments und der Lichtschädigung bestehen. So wird von Goodeve, Kitchener und Rao angenommen, dass die Sensibilisierung am wirksamsten im Absorptionsgebiet ist und Dantuma<sup>11</sup> diskutiert eine solche Relation zwischen Reflexionsverhalten und dem Kalken (Kreiden) des Pigments.

Über die Absorption von Titandioxyd ist jedoch wenig bekannt. Crone-meyer<sup>12</sup> hat Rutil im Sichtbaren und UR vermessen (Abb. 1) und findet zu Beginn des UV-Gebietes einen starken Absorptionsanstieg, auf welchen qualitativ auch einige andere Autoren hingewiesen haben. So ist nach Jura Titandioxyd zwischen 2 100 and 3 200 Å undurchsichtig. Nach anderen Angaben liegt die langwellige Absorptionsgrenze bei etwa 3 970 Å. Einen Abfall des Reflexionsvermögens im UV beschreibt Lukisch<sup>13</sup>.

Bei sehr oberflächlicher Betrachtung würde man Farblosigkeit bis ins fernere Quarz-UV für Titandioxyd annehmen und annähernd konstante Reflexion erwarten. Nun darf aber nicht übersehen werden, dass die Elemente Ti und Zr »Übergangselemente« sind, als solche der »Eisenreihe« bzw. »Palladiumreihe« (nach Thomson-Bohr) angehören und Farblosigkeit daher nicht unbedingt im UV-Gebiet angenommen werden darf. Insbesondere wird bei TiO<sub>2</sub> ein merkbares Sauerstoffdefizit gefunden (bis TiO<sub>1,9</sub>) und mit spurenweisen Auftreten niederer Oxydationsstufen ist stets zu rechnen. Ti<sup>3+</sup> ist aber bereits in konzentrierten Lösungen (unsymmetrisches, umgebendes elektrisches Feld) bekanntlich nicht mehr farblos<sup>14</sup>. TiO<sub>1,9</sub> zeigt starke Gitterdeformation und die Farbe stahlblau bis dunkelblau (vgl. auch<sup>15</sup>).

Im Gegensatz dazu ist Zirkonoxyd sehr stabil und unter irdischen Verhältnissen ist *nur* ZrO<sub>2</sub> bekannt. Bei den Lang'schen Testmethoden<sup>6</sup> wird praktisch keine Aktivität beobachtet. Für Zirkonoxyd wird folgende Strukturformel vorgeschlagen<sup>16</sup>:



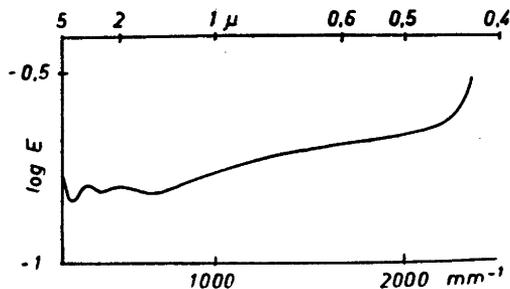


Abb. 1. UR-Aufnahme eines synth. Rutilplättchens nach Cronmeyer<sup>13</sup>. ( $E$  = Extinktion).

Ähnliche Bindungsverhältnisse dürfen vielleicht auch bei Titandioxyd in Betracht gezogen werden.

Die Frage nach der eigentlichen Absorption von Titandioxyd wird aber auch noch dadurch experimentell sehr erschwert, dass die Anwesenheit von Fremdmetallspuren kaum auszuschliessen ist. Nach Weyl und Förland<sup>14</sup> werden solche Ionen unter starker Deformation eingebaut, wodurch weitere

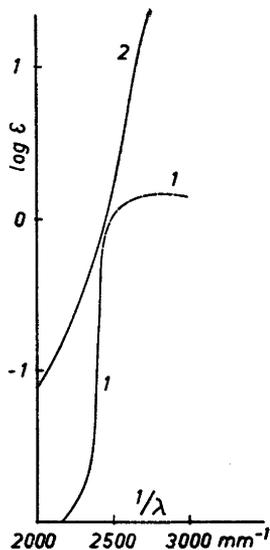


Abb. 2. UV-Absorption von: Kurve 1. synth. Rutil (Code MP-927). Kurve 2. natürl. Anataskristall, Dünnschliff, mit Fremdmetallen verunreinigt. ( $\epsilon$  = molarer, dekadischer Extinktionskoeffizient).

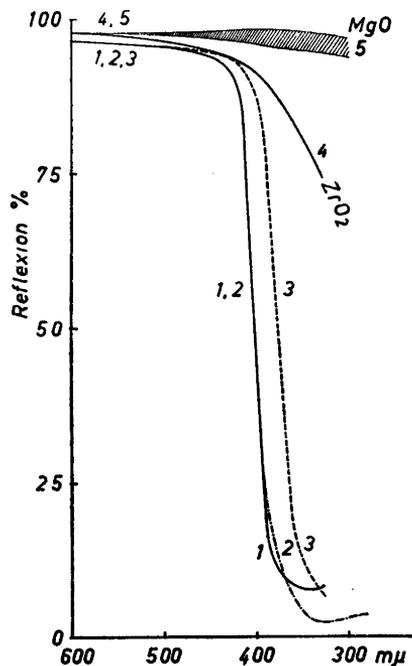


Abb. 3. Reflexionsmessungen an Titandioxyd-Pigmenten: Kurve 1. Titandioxyd-Pigment RN. Kurve 2. Titandioxyd-Pigment R. Kurve 3. Titandioxyd-Pigment A. Kurve 4. Zirkonoxyd. Kurve 5. Bezugssubstanz MgO nach<sup>17</sup>.

sehr starke Farbeffekte entstehen. Kationen mit einer Wertigkeit  $< 4$  sollen z.B. für die Gelbfärbung verantwortlich sein.

Wir mussten uns daher begnügen, Messungen an optisch einwandfreien Kristallplättchen synthetischer reinsten Rutile durchzuführen. Die Reflexionsmessungen wurden an handelsüblichen Mattpigmenten gemacht. Wieweit die gefundene Absorption dem reinen Titandioxyd zukommt, ist aus obigen Gründen schwer entscheidbar; doch glauben wir, dass diese Entscheidung für manche Fragen im Zusammenhang mit der Lichtschädigung nicht unbedingt nötig ist.

#### EXPERIMENTELLES

Zur Messung kamen 2 synthetische, reinste, optisch völlig klare Rutilplättchen mit 1 mm Dicke. Die Farbe in dicker Schicht war schwach gelblich. Die Dichte betrug 4,237. Die Bestimmung der Absorption erfolgte nach verschiedenen Messmethoden.

Für die Reflexionsmessungen wurden 3 Pigmente der deutschen Titangesellschaft mit den Bezeichnungen A, R und RN herangezogen, welche im Reflexionszusatz zum Beckman-Spektrophotometer vermessen wurden. Als Bezugsnormal diente reinstes Magnesiumoxyd, welches im Messbereich stets mehr als 93 % Reflexion aufweist<sup>17</sup>.

#### ERGEBNISSE

Die Absorption setzt, wie Abb. 2 zeigt, am kurzwelligen Ende des sichtbaren Spektralgebietes sehr steil ein und wird mit normalen Messmethoden bei obiger Schichtdicke zu Beginn des Quarz-UV bereits unmessbar. Mit einer besonderen Messanordnung wurde noch der Bereich von 2 400 bis 2 900  $\text{mm}^{-1}$  vermessen, doch sind die erhaltenen Werte (gestrichelt gezeichnet) mit grosser Unsicherheit behaftet. Trotzdem glauben wir daraus entnehmen zu dürfen, dass ein sehr flaches Absorptionsmaximum bei 2 530—2 800  $\text{mm}^{-1}$  vorhanden ist. Es wird nun zu prüfen sein, ob Licht dieser Wellenlänge eine besondere Schädigung titanmattierter Spinnfasern hervorruft.

Analog diesem Befund wurde am kurzwelligen Ende des sichtbaren Spektralbereiches eine sehr starke Abnahme der Reflexion gefunden mit einem mutmasslichen, schwach ausgeprägtem Minimum bei etwa  $350 \mu\text{m} = 2 860 \text{mm}^{-1}$ . Die drei Pigmente, die sich hinsichtlich der Aktivität unterscheiden (A:  $\sim 99,5$  % Titandioxyd, kreadend; RN:  $\sim 97,5$  % Titandioxyd mit Zusätzen [Aluminiumhydroxyd?], inaktiv; R: sehr reines Titandioxyd mit  $\sim 99,8$  % Titandioxyd, inaktiv), zeigen merkbare Differenzierungen (Abb. 3), jedoch ist ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Ausmass der Aktivität und dem Reflexionsvermögen nicht erkennbar.

Annähernd derselbe Kurvenverlauf, den Abb. 3 (Kurve 3) zeigt, wurde auch bei einem Titandioxydpräparat von Baker, USA (99,98 %  $\text{TiO}_2$ ) erhalten und dieser änderte sich bei weiterer Reinigung nur unwesentlich ( $\sim 3$  %). (Das gereinigte Pigment erwies sich als ziemlich inaktiv).

Bemerkenswert ist der Umstand, dass das inaktive Zirkonoxyd im vermessenen Spektralbereich einen wesentlich schwächeren Reflexionsverlust aufweist, so dass die Vermutung besteht, dass die Reflexionsminderung bei Titandioxyd vornehmlich dem 0-Defizit und Fremdmetallspuren zuzuschreiben ist.

Wir danken zum Schluss der National Lead Comp., Titanium Div., South Amboy, USA, der deutschen Titangesellschaft Leverkusen, der österreichischen Gesellschaft für Holzforschung und den optischen Werken C. Reichert, Wien, für die gewährte Unterstützung.

## LITERATUR

1. Bennet, G. R. *APPITA Proc.* **6** (1952) 214.
2. Kleinert, Th. und Mössmer, V. *Lenzinger Ber.* **1** (1953) 11.  
Herrmann, K. *Ibid.* **2** (1953) 28; vgl. auch Sippel, A. *Reyon, Zellwolle, Chemiefasern* **31** (1953) 494; Agster, A. *Melliand Textilber.* **33** (1952) 739; Schwen, G. *Ibid.* **33** (1952) 522.
3. Jacobsen, A. E. *Ind. Eng. Chem.* **41** (1949) 523.
4. Parmelee, C. W. und Padger, A. E. *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* **17** (1934) 1.
5. Eine zusammenfassende Darstellung wird demnächst von Treiber gegeben werden.
6. Lang, W. Dissertation, Univ. Graz (1953).
7. Goodeve, C. F. und Kitchener, J. A. *Trans. Faraday Soc.* **34** (1938) 570, 902.
8. vgl. Diskussionsbemerkung F. Werther, *Melliand Textilber.* **33** (1952) 742.
9. Renz, C. *Helv. Chim. Acta* **4** (1921) 961.
10. Ruck, H. Dissertation Univ. Graz (1953); vgl. auch Kahovec, L., Porod, G. und Ruck, H. *Kolloid-Z.* **133** (1953) 16.
11. Dantuma, R. S. *Verfkroniek* **27** (1954) 64; vgl. auch Dantuma, R. S. *Ibid.* **27** (1954) 126.
12. Cronemeyer, D. C. und Gilleo, M. A. *Phys. Rev.* **82** (1951) 975.
13. Lukisch, M. *J. Opt. Soc. Amer.* **19** (1929) 1.
14. Weyl, W. A. und Förland, T. *Ind. Eng. Chem.* **42** (1950) 257.
15. Foex, M. *Bull. soc. chim. France* **11** (1944) 6; Wyss, R. *Ann. Chim. (Paris)* **3** (1948) 215.
16. Blumenthal, W. B. *Ind. Eng. Chem.* **46** (1954) 528.
17. Taylor, A. H. *J. Opt. Soc. Amer.* **21** (1931) 776; **24** (1934) 192; Middleton, W. E. K. und Sanders, C. L. *J. Opt. Soc. Amer.* **41** (1951) 419.

Eingegangen am 12. August 1954.