

## 10. Geregelte und ungeregelte Strukturen von Titanaten und Ferriten und geregelte Umwandlungen der $TiO_2$ -Modifikationen

von F. Barblan, E. Brandenberger und P. Niggli.

(17. XII. 43.)

### I.

Untersuchungen über die Krystallbindungs Kräfte sowie der Versuch, eine allgemeine geometrische Grundlage der Stereochemie zu schaffen, lassen erkennen, dass in vielen Fällen der krystalline Zustand als Resultat der Bildung einer besonderen Klasse von Verbindungen anzusprechen ist. Der Übergang von mehrkernigen zu unendlichkernigen Koordinationsverbindungen verdeutlicht einen Teil der zwischen Molekular- und Krystallchemie herrschenden Beziehungen. Es besitzt jedoch die Chemie der Krystallverbindungen ihre eigene Problemstellung, wie an Hand einiger vor kurzem experimentell behandelter Beispiele gezeigt werden soll.

Bekannt war bis jetzt die geregelte und ungeregelte Mischkrystallbildung bei Metallkrystallen. Anderseits sind durch E. Kordes, E. Posnjak und T. F. W. Barth von Titanaten und Ferriten Krystallphasen mit Koordinationsoktaedern hergestellt worden, in denen Titan bzw. Eisen und Lithium in ungeregelter Verteilung die Zentralstellen besetzen.  $Li_2TiO_3$  und  $Li_2Fe_2O_4$  mit  $Me:O = 1:1$  krystallisieren kubisch in gleicher Struktur wie  $FeO$  oder  $NaCl$  (Steinsalztypus). Jedes Me ist von sechs O in den Ecken eines Oktaeders umgeben und an jeder Ecke stossen 6 Oktaeder aneinander. Es handelt sich um eine  $[MeO_6]_n$ -G-Struktur. Bei hoher Temperatur durch Reaktion im festen Zustand oder Abschrecken aus der Schmelze erhaltenes Lithiumtitanat bzw. Lithiumferrit zeigt in der Tat nach röntgenometrischen Befunden ungeregelte Verteilung von Lithium und Titan bzw. Lithium und Eisen in den Zentralstellen der Koordinationsoktaeder. Man kann in gewissem Sinne von ungeregelten Mischkrystallen  $(Li,Ti)O$  und  $(Li,Fe)O$  in durch die Wertigkeitsbeziehungen gegebenen Verhältnissen  $Li:Ti = 2:1$  und  $Li:Fe = 1:1$  sprechen. In Analogie zu den Metallkrystallen lag es nahe anzunehmen, dass eine geregelte Atomverteilung bei tieferen Temperaturen stabil werden kann. Nach verschiedenen Versuchen gelang es, durch Tempern unterhalb der Stabilitätstemperaturen der unregelten Modifikation die Umwandlungen in geregelte Krystallverbindungen zu erzwingen.

Längere Zeit bei  $670^\circ$  behandeltes (aus Eisen(II)-oxalat und Lithiumcarbonat hergestelltes)  $Li_2Fe_2O_4$  weist immer noch die von

*Posnjak und Barth* beschriebene statistische Verteilung auf. Tempern der abgeschreckten Proben bei ca.  $570^\circ$  führt durch Platztausch und Deformation zu einer tetragonalen Modifikation mit geregelter Verteilung von Lithium und Eisen. Die Deformation gegenüber der kubischen Metrik ist gering. Abgesehen von einer Verdoppelung der Elementarperiode in Richtung der c-Achse ergibt sich für die Kantenlängen in Å:

	$a_1$	$a_2$	$a_3$ bzw. $c/2$
kubisch . . . . .	4,15	4,15	4,15
tetragonal . . . .	4,05	4,05	4,37

Die aus den *Röntgen*-Interferenzen ableitbare Struktur ist in Fig. 1 abgebildet. Eisen und Sauerstoff stehen so zueinander wie Titan und Sauerstoff in der idealisierten Anatassstruktur. Letztere kann nämlich als Steinsalzstruktur mit Leerstellen beschrieben werden, wobei jedoch zusätzlich eine Deformation des Koordinationschemas stattfindet. Lithium sitzt da, wo sich nach dieser Auffassung im Idealanatas die Leerstellen befinden.

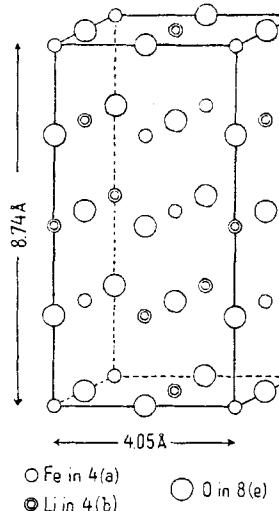


Fig. 1.  
Tetragonales Elementarparallelepiped der geregelten Struktur von  $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Etwas über  $600^\circ$  erhitztes oder oberhalb dieser Temperatur hergestelltes Lithiumferrit zeigt gegenüber dem Natriumchloridtypus mit statistischer Metallatomverteilung Überstrukturlinien, die erst nach tagelangem Glühen bei etwa  $670^\circ$  verschwinden. Sie scheinen durch eine Platzwechselreaktion hervorgerufen zu sein, d. h. es bildet

sich beim Übergang der geordneten tetragonalen Unterart in die ungeordnete kubische zuerst eine kubische Übergangsphase mit noch geregelter Kationenverteilung. Von  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  kann bei Tempern in der Nähe von  $1000^\circ$  eine maximale Regelung erzielt werden. Die Kationenregelung scheint ähnlich derjenigen zu sein, welche bei intermediären  $\text{PtCu}$ -Krystallen auftritt. Die eine Atomart nimmt eine im geometrischen Sinne ganz bestimmte Punktlage ein, die andere befindet sich mit dem Rest der erstgenannten in einer dazu äquivalenten Punktlage (Fig. 2). Geordnete und ungeordnete Phase gehören in diesem Falle beide der kubischen Symmetrie an.

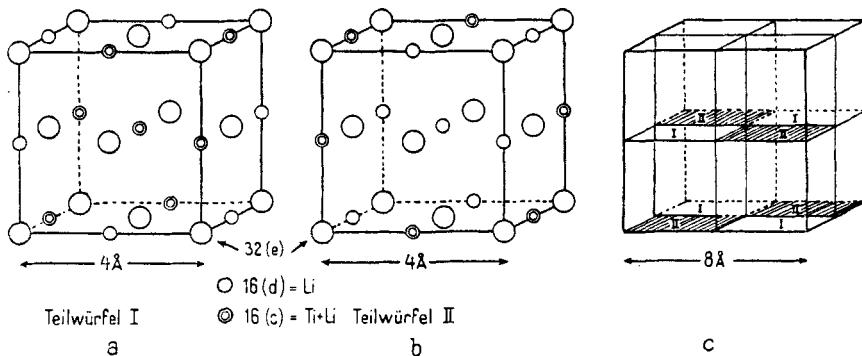


Fig. 2.

Struktur (geregelt) von  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . a und b sind Teilwürfel, die in der durch c gegebenen Anordnung den Strukturwürfel aufbauen.

Gelang so die Übertragung der aus der Metallkrystallkunde bekannten Erscheinungen auf heteropolare Krystallverbindungen, so konnten noch weitere Strukturanalogen festgestellt werden.

Die durch Reaktion im festen Zustand gewonnene und anschließend 40 Stunden bei  $1200^\circ$  getemperte Verbindung  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  gibt das gleiche System von Interferenzlinien wie  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . Aus der Dichte kann geschlossen werden, dass gegenüber  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  Leerstellen der Metallatome auftreten müssen. Das Verhältnis  $\text{Me} : \text{O}$  ist jetzt  $4 : 5$  statt  $1 : 1$ . Die entsprechend geregelte Unterart scheint noch beständiger zu sein als im  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .

Anderseits ergab die Verbindung  $\text{Li}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{16}$  (mit  $\text{Me} : \text{O} = 3 : 4$ ) ein Interferenzdiagramm, das grosse Ähnlichkeit mit dem Magnetitdiagramm besitzt. Nun bestehen zwischen der Struktur von  $\text{FeO}$  (Steinsalztypus) und den Strukturen von Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  selbst enge Beziehungen. In allen Fällen kommt dem Sauerstoff als Gitterträger die prinzipiell ähnliche Anordnung zu (kubisch flächenzentrierter Gitterkomplex). In allen Fällen sitzen in von diesen Sauerstoffatomen gebildeten oktaedrischen Hohlräumen Eisen-Teilchen.

Im reinen FeO sind die Zentren aller so konstruierbarer Oktaeder mit zweiwertigem Eisen besetzt, mit anderen Worten: an jeder Oktaederecke stossen sechs echte Koordinationsoktaeder zusammen. Im natürlichen Wüsttit oder dem durch Reduktion des Eisen(III)-oxydes entstandenen künstlichen FeO liegt jedoch ein Teil des Eisens in dreiwertiger Form vor, so dass Fe : O statt 50 zu 50 z. B. 48 : 52 werden kann. Die Struktur ist die gleiche, nur bleiben entsprechend den Wertigkeitsverhältnissen (nach *Jette* und *Foote*) einige Zentralstellen der Oktaeder unbesetzt (Leerstellen). Die Frage, wie weitgehend in ungeregelter Verteilung ein Ausfall von Zentralstellen bei an sich gleichbleibender Struktur möglich ist, konnte experimentell noch nicht völlig abgeklärt werden. Bei  $Fe_3O_4$  müsste  $\frac{1}{4}$  der in FeO besetzten Zentralstellen unbesetzt sein, bei  $Fe_2O_3$   $\frac{1}{3}$ . Bis jetzt ist es nicht gelungen, den bei Wüsttit beobachtbaren Ausfall ohne Komplikationen bis zu diesen Verhältniszahlen zu treiben. Es entsteht jedoch beim Verhältnis  $Me : O = 1 : 2$  erneut ein besonders stabiler, auf die Steinsalzstruktur unmittelbar rückführbarer Oktaederverband mit der Berührung von 3 echten Koordinationsoktaedern an jeder Oktaederecke. Jetzt ist die Hälfte der von den Sauerstoffatomen gebildeten Oktaederhohlräumen unbesetzt. In zu den Triglyren senkrecht liegenden Oktaederschichten sind abwechselnd  $\frac{3}{4}$  oder  $\frac{1}{4}$  der Oktaeder ohne Zentralatome.

Nun lagert sich bei Magnetit in den so entstandenen „Leergebieten“ in regelmässiger Verteilung zweiwertiges Eisen ein, jedoch mit der Koordinationszahl 4 gegenüber Sauerstoff, d. h. es wandert in einzelne der bei Oktaederhaufwerk stets vorhandenen tetraedrischen Hohlräume (Fig. 3a und 3b). Dadurch wird diese kubisch bleibende, sonst nur bei einigen Halogeniden zweiwertiger Elemente realisierte  $AB_2$ -Struktur vom Steinsalztypus mit Leerstellen stabilisiert. Noch bleibt durch weitere experimentelle Untersuchungen festzustellen, wie gross die Abweichung vom Verhältnis  $Me : O = 1 : 1$  sein muss, damit die tetraedrische mit der oktaedrischen Bindung in Konkurrenz tritt, d. h. gegenüber dem FeO-Typus mit Leerstellen ein teilweiser Platztausch der Kationen in die Wege geleitet wird. Bei  $Me : O$  kleiner als 3 : 4 kann das koordinativ zweifache Verhalten von Eisen erhalten bleiben, wie die Oxydation des Magnetites zu Maghemit (von der Zusammensetzung  $Fe_2O_3$ ) unter Strukturerhaltung darstut. Auch künstlich lässt sich das Eisen(III)-oxyd bekanntlich als  $\gamma-Fe_2O_3$  in einer Magnetitstruktur mit Leerstellen gewinnen.

Ausgehend von reinem FeO der Steinsalzstruktur ist somit das Verhalten bei zunehmendem Oxydationsgrad des Eisens, d. h. zunehmendem Sauerstoff-Überschuss gegenüber  $Fe : O = 1 : 1$  folgendes: Zunächst bleibt der Steinsalzstrukturtypus an sich erhalten, es treten lediglich Leerstellen auf. Dann bildet sich eine neue Variante,

die Magnetitstruktur, in der zugleich ein Teil des Eisens (im Idealfall  $\frac{1}{3}$ ) von oktaedrischen in tetraedrische Hohlräume abgewandert ist, und dieses doppelkoordinative Verhalten kann auch gewahrt bleiben, wenn alles Eisen dreiwertig wird. Allerdings ist im letzteren Falle ein neuer Typus mit hexagonal dichtester Kugelpackung der Sauerstoffatome (also anderer Oktaederanordnung als bei FeO) stabiler, nämlich der Hämatittypus.

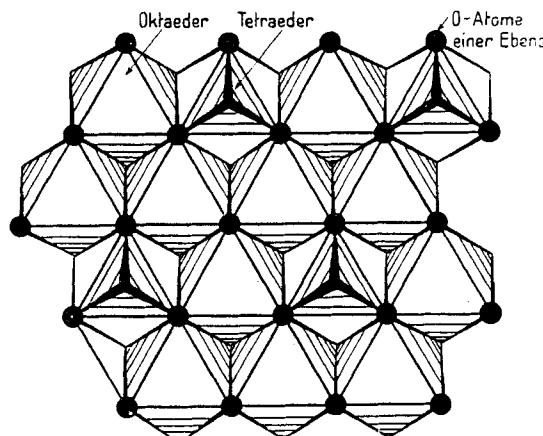


Fig. 3 a.

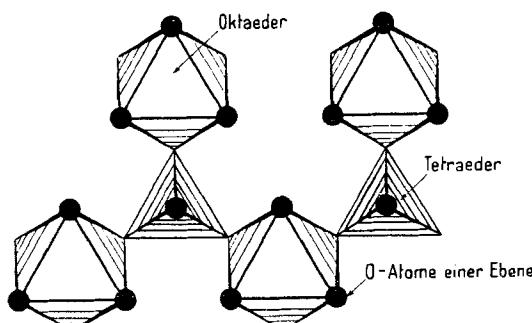


Fig. 3 b.

Schichten von Oktaedern in der Magnetitstruktur mit Lage der Koordinationstetraeder.

Die Strukturen mit Leerstellen vermögen bis zum elektrostatischen Ausgleich unter Änderung der Wertigkeit des Eisens Alkali-Ionen ähnlicher Raumbeanspruchung wie Eisen, also z. B. Lithium, einzubauen. So besitzt  $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  (geregelt und ungeregelt) im Prinzip noch FeO-Struktur und  $\text{Li}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{16}$  Magnetitstruktur, obgleich in beiden Fällen alles Eisen dreiwertig ist. Die Lithium-Einlagerung hat offensichtlich die Strukturtypen stabilisiert. Man erkennt, wie

ein ganzer Komplex nur gittergeometrisch und gitterenergetisch verständlicher Reaktionen und Strukturangepassungen die Krystallchemie dieser Verbindungstypen beherrscht<sup>1)</sup>.

Bezogen auf die kleinsten Würfel, in welchen Sauerstoff genau oder nahezu allseitig flächenzentriert auftritt, erhält man:

	Kantenlänge in Å.E.		
	$a_1$	$a_2$	$a_3$
FeO, möglichst rein, ca. . . . .			4,31
Übliches FeO, etwas Fe <sup>III</sup> -haltig mit Leerstellen . . . . .			4,28
$Li_2Fe_2O_4$ ungeregelt . . . . .			4,15
$Li_2Fe_2O_4$ geregelt . . . . .	4,02	4,02	4,37
Magnetit, $Fe_3O_4$ . . . . .			4,19
Maghemit = $\gamma$ - $Fe_2O_3$ (Magnetitstruktur mit Leerstellen) . . . . .			4,16
$Li_2Fe_{10}O_{16}$ . . . . .			4,16

Die geringe Abnahme der so definierten Gitterträgerkonstanten beim Auftreten von Leerstellen oder beim Ersatz des Eisens durch Lithium ist aus dieser Zusammenstellung gut ersichtlich.

## II.

Auch die Frage der geordneten Krystallumwandlung ist, wie die der Gitterregelung, zunächst an metallischen Verbindungen eingehend untersucht worden, mit dem Unterschied allerdings, dass in diesem Fall schon 1903 von *Mügge* der Versuch unternommen wurde, den Fragenkomplex allgemein durch mikroskopische und krystallographische Beobachtungen zu lösen. Da zu dieser Zeit die Strukturen der verschiedenen in Frage kommenden Krystallarten nicht bekannt waren, ist es natürlich, dass eine eigentliche Klärung des Problems nicht erreicht werden konnte. Hinsichtlich der von uns experimentell untersuchten Umwandlungen der verschiedenen Titan-dioxyd-Modifikationen ineinander ergaben die Beobachtungen

<sup>1)</sup> Anmerkung während des Druckes: Zugleich ist für gitterenergetische Fragen folgendes von Bedeutung. In der FeO-Struktur entsprechen Zentralstellen der Sauerstoff-Tetraeder Zwischengitterplätzen, in der Magnetit- und  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ -Struktur sind sie teilweise zu Gitterplätzen geworden. In Fe(III)-reichen Partien der ungeregelten Lithiumferritstruktur kann somit die Nichtbesetzung solcher Tetraederzentralstellen die gleiche Wirkung haben wie das Vorhandensein von Leerstellen. Platzwechselreaktionen können sich deshalb ebenso leicht abspielen, wie wenn Leerstellen vorhanden wären: Es wird bei der Umregelung ein Zwischengitterplatz vorübergehend zum Gitterplatz und nach vollzogenen ersten Platzwechseln (Konzentrationsänderung!) die frei gewordene Oktaederzentralstelle wieder zur Leerstelle. In Fällen wie dem besprochenen (mit nahe verwandter Struktur für verschiedene Konzentrationsverhältnisse) kann es somit falsch sein, Zwischengitterplätzen und Gitterplätzen energetisch eine verschiedene Bedeutung zumessen zu wollen, da durch interne Diffusionsvorgänge aus Gitterplätzen Zwischengitterplätze werden und umgekehrt.

*Mügge's*, dass bei natürlichen Verwachsungen sowohl zwischen Anatas und dem daraus entstandenen Rutil als auch zwischen Brookit und Rutil gewisse Ordnungsbeziehungen zu erkennen sind.

Bis jetzt gelang es experimentell noch nicht, aus Anatas in gesetzmässiger Weise orientierten Rutil zu erhalten. Wohl wird beim Erhitzen auf  $800 - 1000^{\circ}$  ein Anataskrystall völlig in ein Aggregat von Rutil umgewandelt; es scheint jedoch, dass der Umwandlungsvorgang bei diesen Temperaturen relativ rasch und ohne Bevorzugung gewisser Richtungen vor sich geht, im Gegensatz zur langsamen Umwandlung in der Natur. Die von den erhitzen Anatas-Einkristallen gemachten Drehkrystallaufnahmen ergaben nur Interferenzpunkte von Anatas (wenn noch nichts umgewandelt war) oder zusätzlich noch Interferenzlinien von Rutil (wenn ein Teil des Anatases bereits umgewandelt war). Interferenzpunkte von Rutil, wie sie bei vollständig geordneter Umwandlung zu erwarten sind, oder Rutil-Interferenzlinien, mit besonders ausgeprägten Schwärzungsstellen, wie sie bei partiell gerichteter Umwandlung erhalten werden müssten, konnten auf keiner Aufnahme beobachtet werden.

Im Gegensatz dazu kann die Umwandlung von Brookit in Rutil unter Bevorzugung bestimmter Richtungen erfolgen und zwar ist die Umwandlung bei tiefen Temperaturen (ca.  $700^{\circ}$ ) vollkommen gerichtet, bei höheren Temperaturen ( $800^{\circ}$ ) nurmehr partiell gerichtet. Die Feststellung der Umwandlungsbeziehungen erfolgte durch Drehkrystallaufnahmen um drei verschiedene Achsen an jedem umgewandelten Krystall. Die Auswertung der Aufnahmen ergab, dass in jedem Fall bei der Umwandlung die Tafelebene (100) des Brookits und die (100)-Ebene des Rutil parallel bleiben. Innerhalb der Tafelebene liegen die Rutilnadeln in verschiedenen Richtungen, ihre c-Achsen liegen entweder der c-Achse von Brookit parallel (dieser Fall wurde von *Mügge* an natürlichen Umwandlungen festgestellt) oder der b-Achse parallel oder in Richtung der Zonen [027] und [023] von Brookit.

Dass diese vier Richtungen im Brookit bevorzugte Richtungen für die c-Achse des entstehenden Rutils sind, wird aus dem strukturellen Aufbau der beiden Titandioxyd-Modifikationen verständlich. Am leichtesten ist die Deutung, wenn man beide Modifikationen in pseudo-hexagonaler Aufstellung miteinander vergleicht. Man bemerkt dann, dass beide Modifikationen aus  $Ti-O_2$ - $Ti-O_2$ -Schichten senkrecht zu den Pseudohexaglyren (in beiden Fällen die a-Achsen) aufgebaut sind. Innerhalb der pseudohexagonalen Ebenen erlangen neben [010] die Zonen [027] und [023] infolge der Verdrehung der pseudohexagonalen Netze eine besondere Bedeutung, und in der Tat liegen die c-Achsen der bei der Umwandlung entstehenden Rutilkrystalle in diesen Richtungen.

Dass Rutilnadeln in den Richtungen der c- und b-Achsen von Brookit entstehen können, ersieht man am besten aus dem Zusammenhang der Koordinationsoktaeder innerhalb eines Schichtpaketes von Brookit, wie es in den beiden Figuren 4 und 5 dargestellt ist. Durch kleine Verschiebungen der Sauerstofflagen und durch Besetzung anderer, gleichfalls oktaedrischer Koordinationszentren durch Titan, erhält man kettenförmige Bauzusammenhänge, wie sie für Rutil charakteristisch sind. Eine genauere Betrachtung der Figuren zeigt, dass die Verschiebungen bei der Umwandlung für Sauerstoff im Falle Brookit  $b \parallel$  Rutil  $c$  kleiner ausfallen als für Titan, was vollauf den zu erwartenden Beweglichkeitsverhältnissen in den Oxyden entspricht.

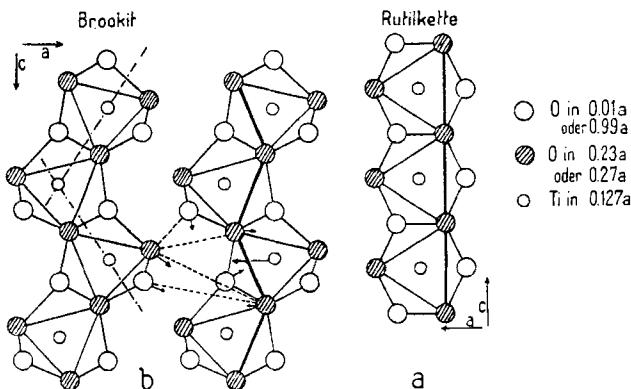


Fig. 4.

Beziehung zwischen Brookit und Rutilstruktur.  
a = Oktaederkette von Rutil, hervorgehend aus  
b = Gerichtete Oktaederkette von Brookit.

Bei steigender Temperatur ist eine raschere Erhöhung der Beweglichkeit der Titan-Atome zu erwarten, während bei niedrigerer Temperatur die Beweglichkeitsverhältnisse von Titan und Sauerstoff einander ähnlicher sein werden. Dies erklärt auch, warum bei niedrigerer Temperatur die Bildung von Rutilnadeln parallel zur c-Achse des Rutils bevorzugt wird (auch in der Natur), während im Gegensatz dazu die Umwandlung entsprechend Figur 5, also parallel zur b-Achse, bei höherer Temperatur zu erwarten ist, weil in diesem Fall die Verschiebungen der Titanatome grösser ausfallen und zudem deren Verhältnis zu den Verschiebungen der Sauerstoff-Teilchen wesentlich zunimmt.

Die anfangs erwähnten Richtungen [027] und [023] stehen mit den Richtungen a und b im Rutil in Zwillingssstellung nach den Gesetzen (101) und (301) = Zwillingsebenen. Zeichnet man die strukturellen Verhältnisse an der Berührungsstelle zweier Rutilzwillinge nach einem dieser beiden Gesetze, wie dies in der Figur 6 der Fall ist, so sieht man, dass die Berührungszone eine auffallende Ähnlichkeit

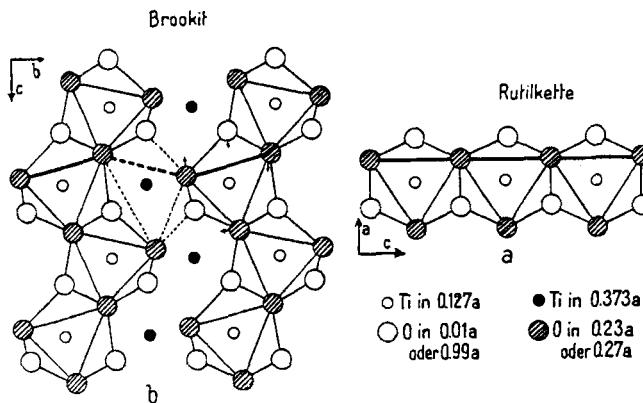


Fig. 5.

a = Oktaederkette von Rutil, entwickelt sich parallel b der Brookitstruktur (Fig. 5 b).

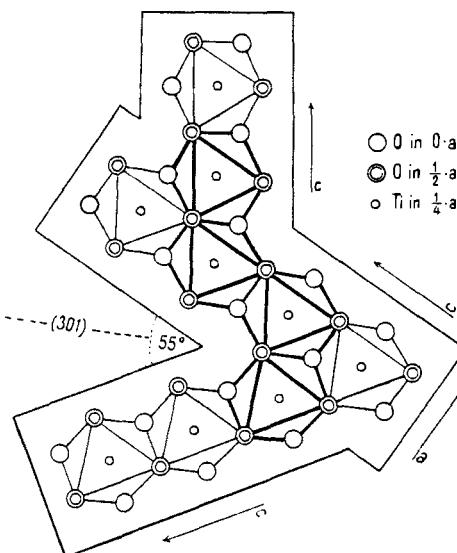


Fig. 6.

Rutilezwillinge. Im Kontaktbereich der Zwillinge entsteht eine brookitähnliche Struktur.

mit der Brookitstruktur hat. Diese Tatsache steht mit der Feststellung von *Aminoff* und *Bromée* im Einklang, wonach die Kontaktstruktur, welche das Grenzgebiet der Zwillinge charakterisiert, oft in einem in der Natur realisierten Strukturtyp vorkommt. Demnach wäre es nicht ausgeschlossen, dass die Bildung der Sagenitgewebe oft durch Brookitkeime mitbedingt wird.

Die ausführliche Veröffentlichung der Untersuchungsergebnisse mit den experimentellen Belegen erfolgt in Band 24 (1943/44) der Schweiz. Min. Petr. Mitt.

Krystallchemisches Laboratorium der E.T.H. und Universität  
Zürich.