Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 23 (1943)

Heft: 2

Artikel: Untersuchungen zur Kristallchemie von Fe2O3 und TiO2, sowie ihrer Alkaliverbindungen

Autor: Barblan, F.F.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-20060

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 20.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Untersuchungen zur Kristallchemie von Fe_2O_3 und TiO_2, sowie ihrer Alkaliverbindungen

von *F. F. Barblan*, Zürich

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Einleitung 295

I. Chemischer Teil: Die Reaktionsfähigkeit von Fe_2O_3 und TiO_2 im festen Zustand 296

A. Die Reaktionsfähigkeit des Hämatits 296

B. Die Reaktionsfähigkeit des Titandioxyds 302

II. Röntgenographische Untersuchung der Reaktionsprodukte . . . 309

A. Untersuchung der Alkalititanate 309

a) Natriumtitanate 309

b) Kalium- und Rubidiumtitanat 314

B. Untersuchung der Lithiumverbindungen 316

a) Lithiumtitanate 316

b) Lithiumferrite 322

III. Die Polymorphie des Titandioxyds 326

A. Bisherige Ergebnisse der Erforschung der Polymorphie des Titandioxyds 326

B. Eigene Versuche 329

a) Umwandlung von Anataseinkristallen in Rutil 329

b) Umwandlung von Brookiteinkristallen in Rutil 330

C. Das Titandioxyd im Rahmen der allgemeinen Lehre der Polymorphie 334

Einleitung

Die vorliegende Arbeit wurde im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Niggli, möchte ich an dieser Stelle für sein stets förderndes Interesse an meiner Arbeit meinen besten Dank aussprechen. Zu grossem Dank verpflichtet bin ich auch Herrn Prof. Dr. E. Brandenberger für viele wertvolle Ratschläge und seine Einführung in die Röntgenkunde.

Erstes Ziel dieser Arbeit war, die Ursache der in der Technik beobachteten Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit verschiedener, natürlicher Hämatite festzustellen. Nachdem diese Frage gelöst war, wurden die Reaktionsfähigkeiten und die Umwandlungsbedingungen der verschiedenen Titandioxydmodifikationen untersucht, und die bei

diesen Arbeiten erhaltenen Alkaliverbindungen röntgenographisch charakterisiert.

Der gesamthaft kristallchemische Rahmen dieser Arbeit macht eine Dreiteilung des Stoffes wünschenswert. Im ersten, chemischen Teil werden die Reaktionsfähigkeiten im festen Zustand von Hämatit und Titandioxyd untersucht, im zweiten werden die erhaltenen Reaktionsprodukte einer röntgenographischen Prüfung unterworfen; der dritte Teil behandelt die Frage der Polymorphie des Titandioxyds.

Die im chemischen Teil benützten Untersuchungsmethoden sind bei den einzelnen Versuchsreihen angegeben. Die im Nachstehenden zur Auswertung gelangenden Röntgenaufnahmen werden wie folgt bezeichnet:

1. Nach dem Aufnahmeverfahren:
   - D Drehkristallaufnahme,
   - P Pulveraufnahme (gedreht) nach DEBYE-SCHERRER.
2. Nach dem Radius der verwendeten Aufnahmekammern:
   - K Kamera mit einem Radius von 28,33 mm,
   - G Kamera mit einem Radius von 57,7 mm.
3. Nach der benützten Strahlungsart:
   - Fe Eisen-K-Strahlung bei 37 kV, 9 mA,
   - Cu Kupfer-K-Strahlung bei 37 kV, 18 mA.

Die Belichtungszeit wird jeweils in Minuten angegeben. Die mit Steinsalz in der üblichen Weise geeichten Aufnahmen werden mit den Buchstaben Na gekennzeichnet. Alle im einzelnen verwendeten Formeln, Faktoren, Wellenlängen und auch die theoretischen Beugungswinkel der Steinsalz-Interferenzen wurden den Internationalen Tabellen zur Kristallstrukturbestimmung (27) entnommen.

I. Chemischer Teil: Die Reaktionsfähigkeit von Fe_2O_3 und TiO_2 im festen Zustand

Nachdem die Reaktionsfähigkeit fester, nichtmetallischer Systeme trotz den Versuchen von SPRING (1) und COBB (2) lange unerkannt geblieben war, gelang es HEDVALL (1915 (3)), sie als eine allgemeine Erscheinung der festen Stoffe nachzuweisen. In der Folgezeit setzte eine lebhafte Entwicklung auf diesem Gebiete ein, wobei vor allem die Arbeiten von TAMMANN (4, 5, 14), JANDER (18, 19, 25), JOST (6) und HEDVALL (7) wegweisend waren.

A. DIE REAKTIONSFÄHIGKEIT DES HÄMATITS

Anlass zu einer Untersuchung der Reaktionsfähigkeit des Hämatits gab die Feststellung, dass Hämatite bei ihrer Verwendung

in der Technik (als Bestandteil der Ummantelung von Schweisselektroden) ein verschiedenartiges Verhalten zeigen.

Gerade im Hinblick auf die Reaktionen im festen Zustand konnte eine bloss chemische Kennzeichnung der einzelnen Hämatitproben nicht genügen. Diese musste vielmehr ergänzt werden durch eine Untersuchung des vorhandenen Mineralbestandes, der morphologischen Ausbildung der Einzelkristalle sowie deren Grössenverteilung und des Zustandes des Kristallgitters (Gitterkonstante und Grad der Gitterordnung).

Für fünf Hämatitproben, deren technische Beurteilung lautete:

Nr.	1	2	3	4	5
	gut	gut	schlecht	mittel	mittel,

hatte die chemische Analyse in Gew.-% ergeben:

Nr.	1	2	3	4	5
Fe_2O_3	96,9	93,6	92,7	94,6	95,7
Al_2O_3	—	2,2	—	—	0,1
SiO_2	3,0	0,7	2,7	3,3	1,4
CaO	—	1,6	0,3	—	1,6

Mikroskopisch wurden neben Hämatit an Begleitmineralien gefunden:

Nr.	1	2	3	4	5
Quarz	+	+		+	+
Muskovit	+	+		+	
Hornblende		+	+		
Chlorit			+	+	
Feldspat		+			+
Calcit	+		+		+,

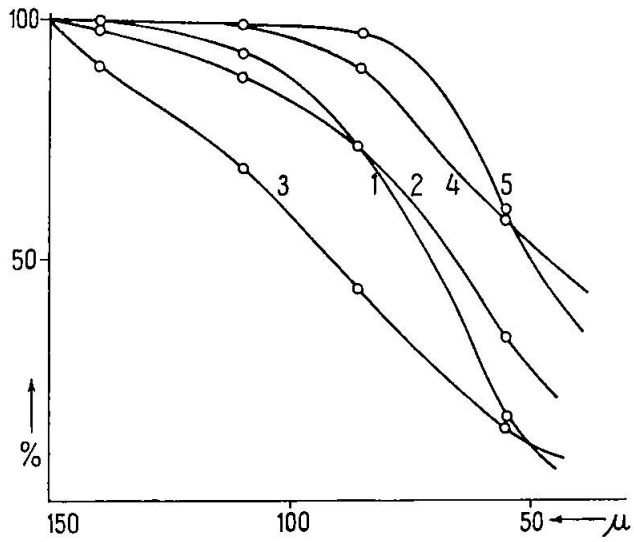
woraus sich die analytischen Daten als durch diese Verunreinigungen gegeben erklären lassen.

Die Korngrössenverteilung wurde durch eine Siebanalyse der lufttrockenen Proben ermittelt, wobei kein Dispergierungsmittel verwendet wurde. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass die Fraktionen aus Einzelkristallen und nicht aus Kristallaggregaten bestanden.

Es ergaben sich folgende Korngrössenverteilungen für die fünf Proben (s. auch Fig. 1):

Nr.	1	2	3	4	5
Fraktion in μ	Einzelne Fraktion in % des Gesamtgewichts				
< 55	17	34	16	59	60
55— 86	57	39	28	38	30
86—110	19	15	25	2	8
110—140	6	10	21	1	2
140 <	1	2	10	—	—

Morphologisch erwiesen sich die verschiedenen Muster als recht unterschiedlich ausgebildet. Alle Einzelkristalle waren unregelmässig begrenzt. Für die Entwicklung ergaben sich zwei Extreme: während Probe 4 ausschliesslich aus dünntafeligen Kristallen mit (0001) als Tafelfläche bestand, waren bei Probe 5 nur körnige, rhomboederartige Bildungen zu sehen. Probe 3 bestand fast ausschliesslich aus dicktafeligen Kristallen, die Proben 1 und 2 aus einem Gemenge dicktafeliger und körniger Kristalle.



Figur 1. Summenkurve der Korngrössenverteilung der Hämatite Nr. 1—5

Durch eine Temperaturbehandlung bei 700° C gehen die dünntafeligen Kristalle des Erzes Nr. 4 durch Umkristallisation in körnige über. Bei den Körnern des Erzes Nr. 5 kann man einzelne herausragende Spitzen beobachten, welche genau die gleiche hellorange Farbe zeigen wie die dünnen Tafeln der Probe 4.

In ihren Röntgendiagrammen ergaben alle Proben, sowohl in der durch Schlämmen in Alkohol gewonnenen Fraktion $< 2\,\mu$ als auch in jener $> 2\,\mu$, allein das Interferenzensystem des Hämatits. Die Gitterkonstanten stimmten in allen Fällen überein, und erwiesen sich als

$$a = 5.03 \pm 0.01 \text{ Å},$$
$$c = 13.74 \pm 0.02 \text{ Å}$$

mit den früher an Hämatit gemessenen (8) identisch.

In allen Röntgendiagrammen zeigen die Interferenzen unter hohen Beugungswinkeln eine klare Aufspaltung in das K_α-Dublett, einen normalen Abfall der Intensitäten der Linien mit wachsendem Beugungswinkel und keine anomal hohe diffuse Streustrahlung. Gestützt darauf darf der Zustand des Kristallgitters der Hämatitkristalle aller Proben als normal gelten, indem in den Röntgendiagrammen

jegliche Anzeichen, welche auf einen verringerten Grad der Gitterordnung hindeuten könnten, fehlen.

Aus dieser Charakterisierung der verschiedenen Proben folgt zusammenfassend:

Unsystematische Unterschiede der Proben in der chemischen Analyse und in den Begleitmineralien,

gleicher und zwar normaler Gitteraufbau in allen Proben des Hämatits,

Verschiedenheit der Proben in Bezug auf die Ausbildung und die Korngrössenverteilung ihrer Kristalle.

Um die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Muster zu erfassen, wurde in Anlehnung und unter Wiederholung der Versuche HEDVALLS (9) ihr Reaktionsvermögen mit CaO untersucht. Eine solche Untersuchung lag nahe, weil sich die Proben in ihrer Ausbildung wie die von HEDVALL beschriebenen synthetischen Hämatite unterscheiden (HEDVALL beschreibt den aus Ferroammonsulfat hergestellten Hämatit als blätterig, den aus Ferrooxalat gewonnenen als körnig, was durch eigene Synthesen bestätigt werden konnte).

Die Prüfung auf die Reaktionsfähigkeit mit CaO erstreckte sich neben den Proben 4 und 5, also einer blätterig und einer körnig beschaffenen, auf die künstlich hergestellten Hämatitproben Nr. 6—9, welche wie folgt gewonnen wurden:

Probe Nr.	Hergestellt aus	Glühtemp. in °C	Glühzeit in Stdn.
6	Ferroammonsulfat	600	10
7	Ferroammonsulfat	650	20*)
8	Ferrooxalat	600	10
9	Ferrooxalat	650	20

*) Die Probe Nr. 7 wurde nach zehnstündiger Glühzeit während einer halben Stunde mit destilliertem Wasser ausgekocht, dann weitergeglüht und zuletzt auf Schwefelsäurefreiheit geprüft.

Die Additionsreaktion:

$$CaO + Fe_2O_3 = CaFe_2O_4$$

wurde unter folgenden Versuchsbedingungen ausgeführt:

1. Die beiden natürlichen Hämatite 4 und 5 wurden in Bromoform von den Begleitmineralien getrennt, in Alkohol gewaschen und bei 105° getrocknet.
2. Von allen Hämatitpräparaten wurde die durch Sieben gewonnene Korngrössenfraktion zwischen 55 μ und 86 μ verwendet.
3. An Kalziumoxyd kam CaO rein „Siegfried", Korngrösse kleiner 55 μ, zur Verwendung.

4. Die Gemische im molaren Verhältnis 1 : 1 wurden während fünf Stunden homogenisiert. Zu diesem Zwecke kamen rotierende Flaschen mit Glaskugeln zur Verwendung. Sowohl das Mischen als auch die Homogenisierung wurden in Stickstoffatmosphäre vorgenommen.
5. Die Reaktionsgemische wurden während 30 Minuten, die Aufheizzeit von 3 bis 4 Minuten inbegriffen, im Platintiegel auf bestimmte Temperaturen erhitzt. Der auf eine Temperaturkonstanz von $\pm 5^0$ automatisch regulierende Platindrahtofen wurde von einem trockenen Stickstoffstrom von 400 ccm min. durchspült.
6. Die Bestimmung des nicht gebundenen Kalkes wurde nach der Äthylenglykolmethode von P. SCHLÄPFER und R. BUKOWSKI (10, 11) vorgenommen. Die Einwagen wurden dabei so bemessen, dass die verbrauchte Salzsäuremenge für alle Versuche ungefähr gleich wurde.

Im Mittel aus je zwei Versuchen, deren Ergebnisse maximal 4% auseinanderlagen, wurden folgende Umsätze (in % des reagierten Kalkes auf die gesamte Kalkmenge) gefunden:

Oxyd Nr.	Ausbildung *)	Herkunft *)	Reaktionstemperatur in °C 600	700	800	900	1000
8	k	s	2	5	22	42	60
5	k	n	2	4	10	25	43
6	b	s	2	8	34	43	50
4	b	n	2	4	15	33	51
7	b	s	2	4	14	35	52

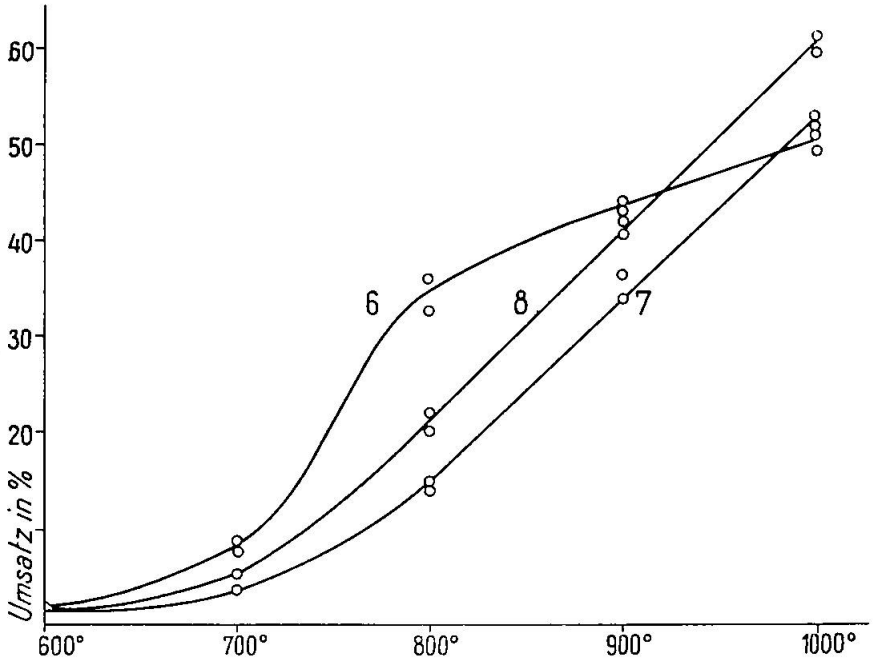
*) k = körnig, b = blätterig, s = synthetisch, n = natürlich.

In Figur 2 sind die Umsätze der verschiedenen synthetischen Oxyde mit CaO graphisch wiedergegeben. Die Umsatzkurven der natürlichen Hämatite Nr. 4 und Nr. 5 zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Oxyde Nr. 7 und Nr. 8.

Die nach HEDVALLS und SANDBERGS Angaben hergestellten Oxyde Nr. 6 und Nr. 8 ergeben den von ihnen beschriebenen Reaktionsverlauf mit einem starken Anstieg der Reaktionsfähigkeit im Temperaturbereich von 700^0—800^0 für den aus Ferroammonsulfat hergestellten Hämatit. Die natürlichen Oxyde zeigen aber auch bei blätteriger Ausbildung keinen starken Anstieg der Reaktionsfähigkeit, trotzdem sie in diesem Temperaturgebiet durch Umkristallisation ihre Kornform von blätterig nach körnig ändern, wie es von HEDVALL (12 und 13) gleichfalls für die synthetischen Hämatite beschrieben worden ist.

Die von HEDVALL gegebene Begründung, es bestehe eine verschiedene Reaktionsfähigkeit je nach der Ausbildungsweise des Hämatits, wird damit allerdings in Frage gestellt. Dafür spricht auch das Folgende:

Die nähere Untersuchung des blätterigen, synthetischen Oxydes Nr. 6 ergibt einen Glühverlust von 1,2 % bei 1000°. Da bei dieser Temperatur Hämatit noch keinen Sauerstoff abspaltet und sich



Figur 2. Umsatzkurven der synthetischen Hämatite mit CaO.
Nr. 6 (blätterig, nach HEDVALL), Nr. 7 (blätterig, gereinigt), Nr. 8 (körnig)

ausserdem in der Probe Schwefelsäure qualitativ nachweisen lässt, ist anzunehmen, dass Oxyd Nr. 6 noch SO_3 enthielt. Ein neu hergestelltes gewaschenes und auf Schwefelsäurefreiheit geprüftes Oxyd Nr. 7 reagiert wie der blätterige, natürliche Hämatit ohne besonderen Anstieg der Reaktionsfähigkeit, trotzdem sich durch die längere Temperaturbehandlung weder Farbe noch Ausbildung geändert haben.

Es ist daher zu vermuten, dass (zum mindesten in unseren Versuchen) die erhöhte Reaktionsfähigkeit von Oxyd Nr. 6 auf einen geringen SO_3-Gehalt zurückzuführen ist. Bekräftigt wird diese Vermutung durch die Reaktionsbeträge der mit Natriumkarbonat ausgeführten Versuche nach der Gleichung:

$$Na_2CO_3 + Fe_2O_3 = Na_2Fe_2O_4 + CO_2.$$

Diese zweite Reaktion wurde unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, wie sie später bei den Versuchen mit Titandioxyd beschrieben werden.

Die aus dem Gewichtsverlust berechneten Umsätze (in %) zeigen folgenden Verlauf:

Oxyd		Reaktionstemperatur in °C				
Nr.		600	650	700	750	800
7	b	2	7	17	33	53
9	k	2	5	13	27	47

k = körnig, b = blätterig.

Auch daraus geht hervor, dass sorgfältig gereinigte, blätterige Hämatite im untersuchten Temperaturbereich keinen starken Anstieg der Reaktionsfähigkeit im festen Zustand besitzen. Ihre gegenüber den körnigen Hämatiten etwas erhöhte Reaktionsfähigkeit beruht wohl lediglich auf der ihnen eigenen grösseren Oberflächenentwicklung bei gleicher Korngrösse.

Dass die Umsatzbeträge des körnigen Oxyds Nr. 8 grösser sind als die des blätterigen Nr. 7 (im Gegensatz zum körnigen Nr. 9), hat seinen wahrscheinlich Grund in der (entsprechend der kürzeren Glühdauer) topochemisch aktiveren Oberfläche und in der Tatsache, dass bei sehr feinen Pulvern Agglomerationen nicht durch das Sieb gehen, um dann beim Mischen zu zerfallen.

Frühere Versuche HEDVALLS zeigen, dass die Löslichkeit der blätterigen Hämatite grösser ist als die der körnigen, woraus man auf einen Unterschied in der Aktivität beider Oxyde schliessen könnte. Dieser Aktivitätsunterschied scheint aber nicht genügend gross zu sein, um einen messbaren Einfluss auf die Reaktionsfähigkeit im festen Zustand auszuüben.

Der Unterschied in der technischen Beurteilung der untersuchten Hämatitmuster lässt sich, wie aus den ausgeführten Versuchen hervorgeht, nur auf die ungleiche Korngrössenverteilung der verschiedenen Proben zurückführen. In der Tat sieht man, dass die zwei als gut beurteilten Hämatitmuster einen Verlauf der Summenkurve zeigen (siehe Fig. 1), welcher gegenüber den andern durch seine Mittelstellung ausgezeichnet ist. Es folgt daraus, dass bei gegebener Zusammensetzung der Umhüllung einer Schweisselektrode deren Bestandteile nur dann durch Stoffe gleicher chemischer Zusammensetzung vollwertig ersetzt werden können, wenn diese auch eine ähnliche Korngrössenverteilung zeigen. Trifft dies nicht zu, so muss man durch geeignete Änderungen die Zusammensetzung der Umhüllung den neuen Korngrössenverhältnissen anpassen.

B. DIE REAKTIONSFÄHIGKEIT DES TITANDIOXYDS

Von TAMMANN (14), HEDVALL (15—17), JANDER (18, 19) u. a. m. (20, 21) sind verschiedene Systeme mit Titandioxyd auf mögliche

Reaktionen im festen Zustand untersucht worden. Hinsichtlich seiner Reaktionsfähigkeit mit Alkalisalzen liegen über Titandioxyd bisher keine Angaben vor, wenn man von der Feststellung NIGGLIS (22) über die Reaktion von Kaliumkarbonat mit Titandioxyd im festen Zustand absieht.

Reaktionsversuche von NaCl, Na_2SO_4 und Na_2CO_3 mit TiO_2 zeigen, dass nur mit Natriumkarbonat ein merkbarer Umsatz stattfindet und zwar bis zur vollständigen Austreibung des Kohlendioxyds nach den Gleichungen:

$$Na_2CO_3 + TiO_2 = Na_2TiO_3 + CO_2$$
$$Na_2CO_3 + 2\,TiO_2 = Na_2Ti_2O_5 + CO_2$$
$$Na_2CO_3 + 3\,TiO_2 = Na_2Ti_3O_7 + CO_2.$$

Die Schmelzpunkte der Reaktionsprodukte stimmen mit den von E. W. WASHBURN und E. N. BUNTING (23) angegebenen überein:

Na_2TiO_3	Smp. 1030° C
$Na_2Ti_2O_5$	Smp. 985° C
$Na_2Ti_3O_7$	Smp. 1128° C.

Da die Gemische mit Kaliumkarbonat im molaren Mischungsverhältnis 1:1 nur bis zum Verlust von 50 Mol.% Kohlendioxyd reagieren, wie dies schon von NIGGLI festgestellt wurde, hingegen beim Verhältnis 1:2 vollständige Reaktion ergeben, wurden alle Versuchsreihen nach dem Schema:

$$R_2CO_3 + 2\,TiO_2 = R_2Ti_2O_5 + CO_2$$

durchgeführt. Bei allen Reaktionen mit Alkalikarbonaten waren die Versuchsbedingungen die folgenden:

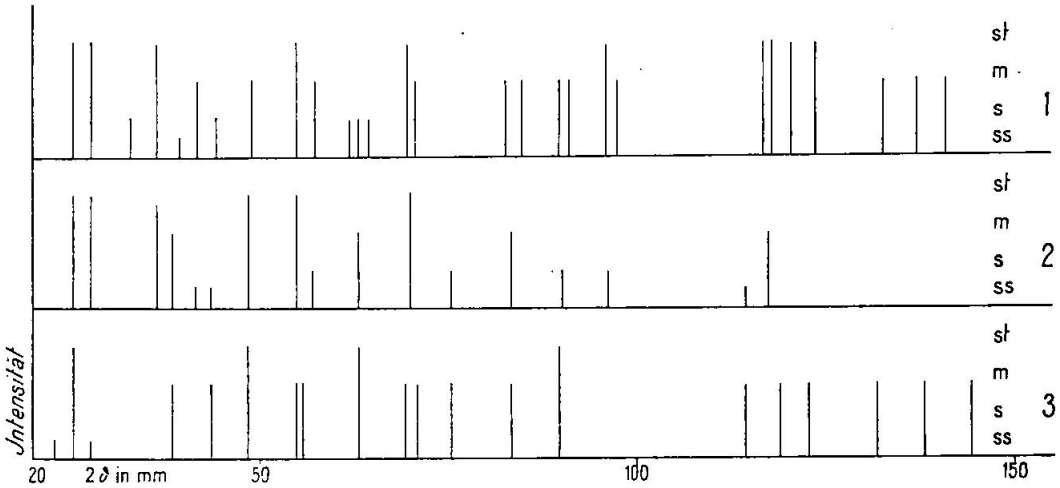
1. Die chemisch reinen Karbonate wurden während 15 Stunden 50° unter ihrem Schmelzpunkt getrocknet.
2. Es kamen folgende, aus Titansäureanhydrid „Siegfried" dargestellte Titandioxydpräparate zur Anwendung, welche vorher in Bezug auf die in ihnen auftretenden Modifikationen röntgenographisch untersucht worden waren (siehe Fig. 3):

   TiO_2, 1 Stunde bei 700° geglüht (Anatasmodifikation).

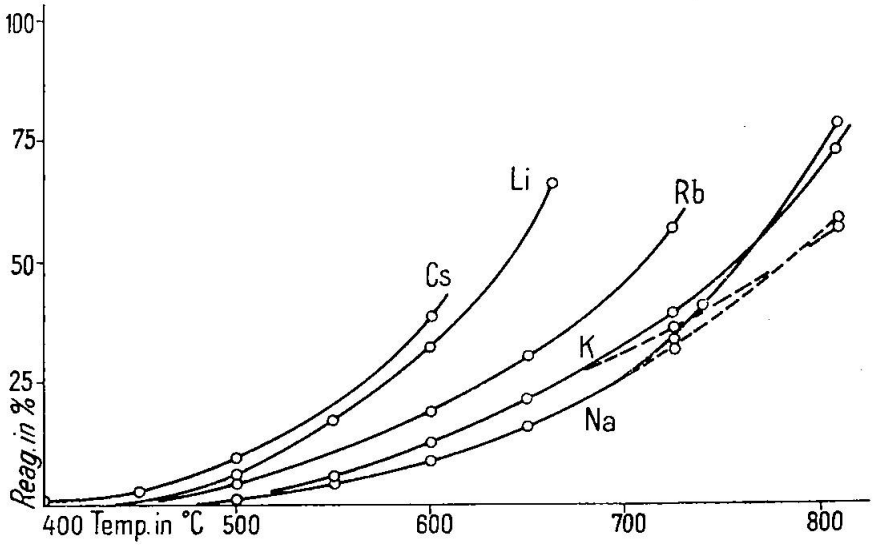
   TiO_2, 1 Stunde bei 880° geglüht (Anatasmodifikation + Rutilmodifikation).

   TiO_2, 1 Stunde bei 900° geglüht (Rutilmodifikation).
3. Die Gemische wurden im Achatmörser zerrieben. Wegen den kleinen zur Verfügung stehenden Mengen, besonders an Rubidium- und Cäsiumsalzen, und wegen der grossen Hygroskopizität dieser Karbonate wurden die Gemische nicht gesiebt.

4. Die gewogenen Gemische wurden im Platintiegel bis zur vollständigen Reaktion erhitzt, wobei sie nach bestimmten Zeiträumen im Exsikkator (KOH, P_2O_5) abgekühlt, gewogen und dann weiter erhitzt wurden.



Figur 3. 2 ϑ-Werte und geschätzte Intensitäten der PKCu 120-Aufnahmen von: 1. TiO_2 900° (Rutil), 2. TiO_2 880° (Rutil + Anatas), 3. TiO_2 700° (Anatas)



Figur 4

Reaktionen $R_2CO_3 + 2\,TiO_2 \rightarrow R_2Ti_2O_5 + CO_2$;
Ausgezogene Kurven: Reaktion mit Anatas und R = Li, Na, K, Rb, Cs,
Gestrichelte Kurven: Reaktion mit Rutil und R = Na, K.

5. Die Umsätze wurden aus den Kohlendioxydverlusten berechnet und die Einwagen so bemessen, dass bei vollständiger Reaktion die Gewichtsabnahmen bei 200 mg lagen.

Figur 4 veranschaulicht die Umsatzkurven für Gemische von Anatas mit allen Alkalikarbonaten und von Rutil mit Na- und K-

Karbonat bei einer Erhitzungsdauer von 15 Minuten *). Der Einfluss der Schmelzpunkte resp. der Temperaturen beginnender Beweglichkeit T_B nach TAMMANN (24) auf die Reaktionstemperaturen ist deutlich zu erkennen, indem die Reaktionen umso eher messbare Beträge erreichen, je tiefer der Schmelzpunkt des an der Reaktion beteiligten Karbonats liegt. Die Reihenfolge der Schmelzpunkte der Alkalikarbonate ist folgende (91):

Cs_2CO_3	Rotglut
Li_2CO_3	732°
Rb_2CO_3	837°
Na_2CO_3	852°
K_2CO_3	891°.

Es wurde versucht, aus den Umsätzen x bei den absoluten Temperaturen T und den Reaktionszeiten z die Konstanten k' der Reaktionsgeschwindigkeiten y nach JANDER (25) zu ermitteln, wobei:

(Gl. 1) $$y^2 = k \cdot z$$

$$y = r \cdot \left[1 - \sqrt[3]{\frac{100 - x}{100}}\right]$$

(Gl. 2) $$k' = \frac{k \cdot z}{r^2} = \left[1 - \sqrt[3]{\frac{100 - x}{100}}\right]^2$$

(r = Radius der als Kugeln gedachten Teilchen). Gleichfalls wurden die Formfaktoren A und die Aktivierungswärmen Q berechnet aus der Beziehung:

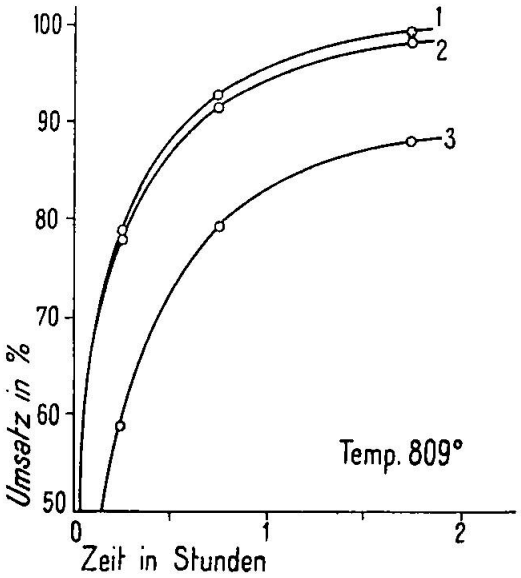
(Gl. 3) $$k = A \cdot e^{-Q/RT}$$ (R = Gaskonstante = 1,986 cal.),

doch erwies sich die Fehlergrenze bei den gewählten Versuchsbedingungen, besonders bei kleinen Umsätzen, als zu gross, als dass sich zuverlässige Werte ergeben hätten. Die erhaltenen Aktivierungswärmen sind von der Grössenordnung $2 \cdot 10^5$ cal und es scheint, dass sie mit zunehmender Ordnungszahl der Alkalien grösser werden.

In Figur 5 sind die Zeit-Umsatzkurven der Gemische von Natriumkarbonat mit verschiedenen Titandioxydpräparaten im Mischungsverhältnis 1:2 bei einer Temperatur von 809° dargestellt. Es folgt daraus, dass die Umsatzbeträge der Anatasmodifikation

*) Als Erhitzungstemperaturen wurden 450°, 500°, 550°, 600°, 650°, 660°, 725°, 745° und 809° gewählt.

höher sind als diejenigen des Rutils. Für die Begründung dieser Tatsache sind verschiedene Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:



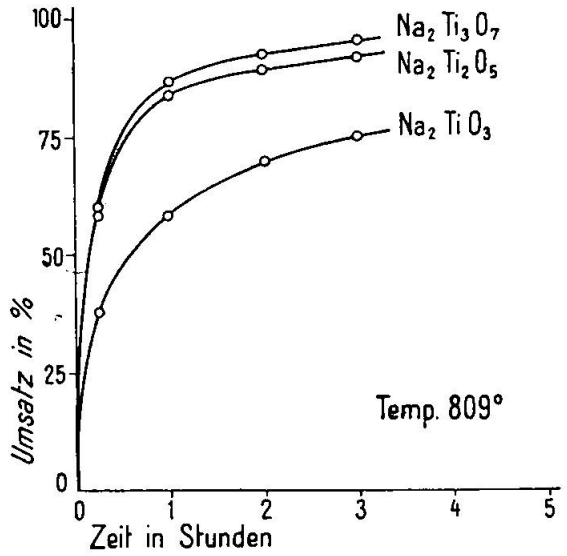
Figur 5. Umsatzbeträge der Reaktion: $Na_2CO_3 + 2\,TiO_2 = Na_2Ti_2O_5 + CO_2$
Kurve 1 für Titandioxyd (700°) = Anatas
Kurve 2 für Titandioxyd (880°) = Anatas + Rütil
Kurve 3 für Titandioxyd (900°) = Rutil

1. die Anatasmodifikation kann an und für sich die grössere Reaktionsfähigkeit besitzen;
2. die Anatasmodifikation erfährt eine Steigerung ihrer Aktivität durch die in diesem Temperaturgebiet einsetzende, den Übergang in die Rutilmodifikation einleitende Auflockerung des Gitters;
3. die Rutilmodifikation wird bei Anlass ihrer thermischen Vorbehandlung mit steigender Temperatur durch eine Passivierung der Kristalloberfläche zunehmend reaktionsträger;
4. die Korngrösse der bei hoher Temperatur gebildeten Rutilkristalle liegt wesentlich über derjenigen der bei tieferen Temperaturen entstandenen Anataskristalle.

Welche von den Möglichkeiten zutrifft, lässt sich nicht entscheiden. Die Aktivität der Anataskristalle (und eventuell auch der Rutilkristalle) im Präparat TiO_2 880° muss aber grösser sein als die der Anataskristalle im Präparat TiO_2 700° (bzw. der Rutilkristalle im Präparat TiO_2 900°), denn sonst müsste die Reaktionskurve des aus beiden Modifikationen bestehenden Präparates ungefähr in der Mitte zwischen den Kurven für Rutil und Anatas liegen und nicht so nahe beim letzteren.

Aktivere Zustände solcher Art, welche durch eine Gitterauflockerung vor der Umwandlung bedingt werden, haben auch HÜTTIG und KOSTERHORN (26) mit anderen Methoden nachgewiesen.

Die Reaktionskurven von Natriumkarbonat und Rutil in verschiedenen Mischungsverhältnissen sind in Figur 6 dargestellt. Es ergibt sich, dass die Kurven für Mischungen vom Verhältnis 1 : 2 jenen für Mischungen vom Verhältnis 1 : 3 wesentlich näher liegen



Figur 6. Reaktionskurven von Natriumkarbonat und Rutil in verschiedenen Mischungsverhältnissen

als denen für Mischungen vom Verhältnis 1 : 1. Diese grössere Ähnlichkeit im Reaktionsverlauf hat ihren Grund wohl darin, dass die beiden unter diesen Bedingungen entstehenden Verbindungen $Na_2Ti_2O_5$ und $Na_2Ti_3O_7$ ähnliche Kristallstrukturen besitzen, während, wie im zweiten Teil der Arbeit gezeigt werden soll, im Gegensatz dazu Na_2TiO_3 einen davon beträchtlich abweichenden strukturellen Bauplan aufweist. Aus dem Verlauf der in Figur 5 und 6 dargestellten Zeit-Umsatzkurven lassen sich folgende allgemeine Schlussfolgerungen ziehen:

a) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist (bei gleichem Mischungsverhältnis und gleicher Korngrösse der Komponenten) lediglich von der Aktivität der reagierenden Phasen abhängig, da immer das gleiche Reaktionsprodukt entsteht.

b) Bei steigendem TiO_2-Gehalt der Mischung nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu, da die Zahl der reaktionsfähigen Stellen grösser wird. Diese Zunahme ist aber nicht gleichmässig, denn

es macht sich der Einfluss des Aufbaues der entstehenden Verbindung auf die Diffusionsgeschwindigkeit in der Reaktionsschicht bemerkbar.

Die aus diesen Reaktionen hervorgehenden Alkalititanate lassen sich sowohl aus Schmelzen als auch durch Rekristallisation 20°—30° unter dem Schmelzpunkt kristallisieren. Dabei werden in beiden Fällen gleich ausgebildete Kristalle erhalten. Eine Ausnahme bildet das Lithiumtitanat, welches auch durch längeres Tempern bei 1200° nicht in sichtbaren Kristallen zu erhalten ist. Auch sonst gelang es bei keinem der verschiedenen Titanate, grössere, zur goniometrischen Messung geeignete Kristalle herzustellen, wiewohl dies mit den verschiedensten Kristallisationsmethoden (z. B. durch Auskristallisieren aus den Chloridschmelzen, durch hydrothermale Synthese bei 300°) versucht wurde.

Ausgenommen das kubische Lithiumtitanat erweisen sich alle Alkalititanate als optisch zweiachsig negativ; sie zeigen gerade Auslöschung nach zwei Kantenrichtungen, was wahrscheinlich macht, dass sie sämtliche von orthorhombischer Symmetrie sind. Sie sind tafelig ausgebildet mit einer ausgesprochenen Streckung nach der c-Achse, welche sie fast als nadelig erscheinen lässt.

Die Beständigkeit der Alkalititanate nimmt mit steigender Ordnungszahl des Alkaliatoms ab. Während das Lithiumtitanat scheinbar unbegrenzt haltbar ist und das Natriumtitanat auch nach einem Jahr noch keine Zersetzungserscheinungen aufweist, trübt sich das Kaliumtitanat schon nach einigen Monaten. Das Rubidiumtitanat zersetzt sich einige Tage nach der Darstellung und das Cäsiumtitanat zerfällt zum grössten Teil schon während der Abkühlung, ganz gleich, ob diese rascher oder langsamer vorgenommen wird.

Die Dichte des Lithiumtitanats wurde nach der Pyknometermethode in Wasser bestimmt, diejenige der andern Alkalititanate nach der Schwebemethode, wobei sich zeigte, dass sie ein beträchtliches Kationenaustauschvermögen besitzen, welches mit steigender Ordnungszahl des Alkaliatoms zunimmt. Die im Mittel aus je zwei Bestimmungen bei 15° gewonnenen Werte der spezifischen Gewichte (bezogen auf Wasser von 4°) sind folgende:

$Li_2Ti_2O_5$	3,50
$Na_2Ti_2O_5$	3,422
$K_2Ti_2O_5$	3,485
$Rb_2Ti_2O_5$	3,888.

II. Röntgenographische Untersuchung der Reaktionsprodukte

In diesem zweiten Abschnitt der Arbeit werden die durch Reaktion im festen Zustand aus Titandioxyd und Alkalikarbonaten erhaltenen Produkte röntgenographisch untersucht. Ausserdem sind im Zusammenhang damit einige weitere kristallchemisch verwandte Verbindungen dargestellt und näher charakterisiert worden.

A. UNTERSUCHUNG DER ALKALITITANATE

a) Natriumtitanate

Es war zunächst beabsichtigt, die strukturellen Verhältnisse der Alkalititanate eingehend zu untersuchen; dieses Ziel konnte jedoch

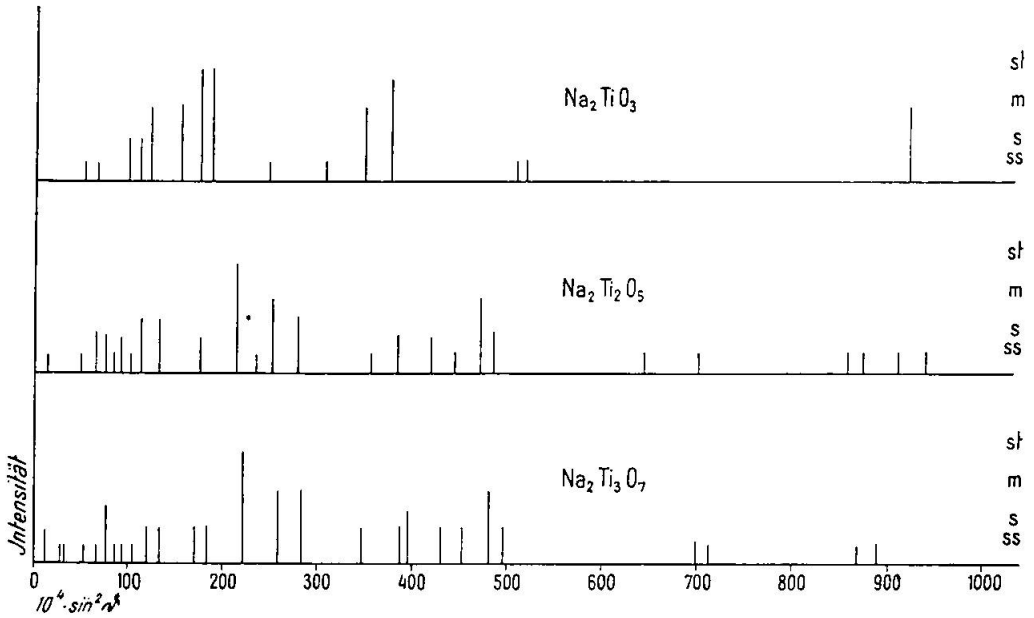


Fig. 7. $\sin^2\vartheta$-Werte und geschätzte Intensitäten der Interferenzensysteme der Natriumtitanate Na_2TiO_3, $Na_2Ti_2O_5$, $Na_2Ti_3O_7$.

nicht erreicht werden, da die Symmetrie der Alkalititanate sich als höchstens orthorhombisch erwies und die Herstellung genügend grosser Einkristalle nicht gelang, obschon, wie bereits im ersten Teil der Arbeit dargelegt, deren Gewinnung auf verschiedenen Wegen versucht worden war.

Bei den Reaktionen von Natriumkarbonat mit Titandioxyd in wechselnden Mischungsverhältnissen wurden verschiedene Reaktionsprodukte erhalten, welche in der Folge an Hand von Debye-Scherrer-Aufnahmen (PKFe 180) bezüglich ihrer Röntgeninterferenzen charakterisiert wurden. Zunächst war festzustellen, ob diese durch Reaktion im festen Zustand und nachfolgende Temperung erhaltenen

Produkte einheitlich sind, also aus einer einzigen oder aus mehreren Kristallarten bestehen. Diese Frage ist allein durch eine Röntgenanalyse zu entscheiden, da die bei Reaktionen im festen Zustand erhaltenen feinen Pulver sich im allgemeinen nicht zur mikroskopischen Untersuchung eignen. Dabei kann zunächst ein Auftreten von Natriumkarbonat im Reaktionsprodukt ausgeschlossen werden, denn der gemessene Kohlendioxydverlust beweist, dass die Reaktion in allen gewählten Mischungsverhältnissen vollständig vor sich geht. Auch das Titandioxyd beteiligt sich an der Reaktion praktisch vollständig, indem in keiner Pulveraufnahme sich Interferenzen finden lassen, welche als Rutilinterferenzen aufgefasst werden könnten. Die Grenze der Nachweisbarkeit von Titandioxyd in Alkalititanaten muss bei relativ kleinen TiO_2-Gehalten liegen; denn die stärksten Interferenzen des Titandioxyds zeigen keine Koinzidenz mit Linien der Alkalititanate, die ausserdem noch ein sehr schlechtes Interferenzvermögen aufweisen.

In Figur 7 sind die $\sin^2 \vartheta$-Werte und die geschätzten relativen Intensitäten der Pulverinterferenzen der hergestellten Präparate schematisch wiedergegeben. Aus der graphischen Darstellung kann man deutlich ersehen, dass zwischen den Pulverdiagrammen der Verbindungen mit einem Verhältnis $Na_2O : TiO_2$ von 1 : 2 und 1 : 3 enge Beziehungen bestehen, zwischen diesen und dem Reaktionsprodukt vom Verhältnis 1 : 1 jedoch nicht.

Über die zu erwartenden Strukturen kann (auf Grund des Verhaltens von Titan in allen bisher untersuchten Verbindungen, z. B. Rutil, Anatas, Brookit, Pseudobrookit, Titanit, Perowskit, usw.) allgemein folgendes ausgesagt werden:

Das Ti wird in den vorliegenden Titanaten oktaedrisch von Sauerstoff umgeben sein. Der Abstand Ti — O wird ca. 2 Å betragen, woraus sich die Kantenlänge des undeformierten Koordinationspolyeders zu 2,82 Å berechnet. Die TiO_6-Oktaeder werden durch gemeinsame Kanten oder gemeinsame Ecken zu einem Gitter solcher verknüpft sein. Eine Berührung der Oktaederflächen ist dagegen nicht zu erwarten, da in diesem Falle der Abstand zweier benachbarter Ti zu klein würde.

Berücksichtigt man nur den Ti — O-Verband als Gitterträger, so ergeben sich für die Verbandsverhältnisse folgende Beziehungen:

	Ti : O		Formel des Anionengitters
Na_2TiO_3	1 : 3		$TiO_{6/2}$
$Na_2Ti_2O_5$	2 : 5	(14 : 35)	$TiO_{(3/3+3/2)}$
$Na_2Ti_3O_7$	3 : 7	(15 : 35)	$TiO_{(4/3+2/2)}$

Es ist aber auch möglich, dass nicht aller Sauerstoff an Titan direkt gebunden ist, d. h. die Verbandsverhältnisse denen eines Oxysalzes entsprechen. In diesem Falle würde den erwähnten Beziehungen keine eindeutige und ausschlaggebende Bedeutung zukommen.

Da vermutlich auch Natrium in diesen Verbindungen die Koordinationszahl 6 hat, sind auch die Verhältnisse der gesamten Kationensumme zu Sauerstoff zu berücksichtigen:

Na_2TiO_3 Me : O = 1 : 1 = 35 : 35
$Na_2Ti_2O_5$ Me : O = 4 : 5 = 28 : 35
$Na_2Ti_3O_7$ Me : O = 5 : 7 = 25 : 35.

Hätten alle drei Natriumtitanate ähnliche Gitter, so wäre entsprechend diesen Beziehungen eine vom Na_2TiO_3 ausgehende Leerstellenbildung zu erwarten. Wie bereits ausgeführt worden ist, zeigt aber das Pulverdiagramm von Na_2TiO_3 keine Ähnlichkeit mit denen der beiden anderen Titanate; es kann daraus geschlossen werden, dass eine Leerstellenbildung unmittelbar von der natriumreichsten Zusammensetzung aus nicht möglich ist. Das Trititanat gibt dagegen ein Pulverdiagramm, dessen Linien bei prinzipieller Ähnlichkeit etwas weiter auseinander liegen als diejenigen der Verbindung $Na_2Ti_2O_5$. Diese Tatsache lässt auf kleinere Gitterkonstanten des Trititanates bei analogem strukturellen Bauplan wie beim $Na_2Ti_2O_5$ schliessen. Die Verkleinerung der Gitterkonstanten kann sich beim Trititanat infolge einer Leerstellenbildung ergeben, wie sie durch das Verhältnis der Kationen zu Sauerstoff in beiden Verbindungen nahegelegt wird. Eine Zunahme der Leerstellen über die Zusammensetzung des Trititanates hinaus ist aber nicht möglich, denn es bilden sich, wie aus den Untersuchungen JUNKERS (28) über das System Na_2O—TiO_2 hervorgeht, (zum mindesten in der Schmelze) keine TiO_2-reicheren Titanate.

Von der Verbindung $Na_2Ti_2O_5$ wurden Drehkristallaufnahmen (DKFe 180) um die Nadelachse (c-Achse) hergestellt. Aus dem Schichtlinienabstand der ersten Schichtlinie berechnet sich der Translationsabstand parallel zur Nadelachse zu c = 3.80 Å. Die geringe Länge dieser Translation lässt einen Kettenbau dieser Verbindung c erwarten, da die anderen Translationen wesentlich länger sind. Die $\sin^2 \vartheta$-Werte der Äquatorinterferenzen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Da keine geeigneten Kristalle zur Verfügung standen, war es nicht möglich, Drehaufnahmen um andere als die c-Achse anzufertigen. Goniometeraufnahmen mit der Nadelachse als Drehrichtung

liessen sich nicht auswerten, da die erhaltenen Kristallisationsprodukte nicht Einkristalle, sondern Kristallaggregate mit parallelgestellter c-Achse, möglicherweise Zwillinge nach [00w] oder (hk0) waren, was im Goniometerdiagramm zu störender Vervielfachung der Interferenzpunkte führte.

Die Translationen parallel zu den Achsen a und b hätten sich somit bestenfalls aus einer eindeutigen Indizierung der Äquatorzone ergeben können; diese lässt sich aber in verschiedener Weise indizieren, ohne dass in einem Fall besonders einfache, plausible Indizes und Auslöschungsgesetze erhalten würden. Es wird daher davon abgesehen, eine dieser Indizierungen ausführlich wiederzugeben.

Tabelle 1

Intensitäten und $\sin^2$ Werte einer Drehkristallaufnahme (DKFe 180) von $Na_2Ti_2O_5$ um die Nadelachse

I	$10^4 \cdot \sin^2\vartheta$	(hkl)	I	$10^4 \cdot \sin^2\vartheta$ (Fortsetzung)
mst	140	200	st	4508
mst	303	300	m	4782
m	476	030	s	4962
s	569	400	ss	5445
st	1055	520	m	5722
s	1204	600	st	6202
s	1320	530	m	6967
s	1379	440	s	7228
s	1475	620	mst	7493
ss	1867	060	mst	7687
ss	2132	730	m	8408
sst	2206	800	mst	8627
sm	2447	460	st	8819
s	2699	560	st	9091
s	2792	900	st	9135
m	2982	920	m	9222
m	4132	950	st	9311
st	4278	10.4.0	st	9335

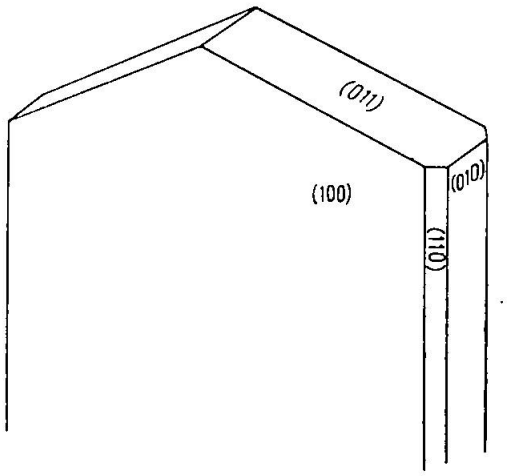
Immerhin sind in Tabelle 1 Indizes aufgeführt, die Translationen entsprechen, welche eine Zelle ergeben, die mit dem Molvolumen in einem annehmbaren Verhältnis steht. Diese Translationen, sowie zum Vergleich diejenigen von V_2O_5 nach den Werten von KETELAAR (29), sind nachstehend angegeben:

	$Na_2Ti_2O_5$	V_2O_5
a (Å)	13,49	11,48
b (Å)	16,66	4,36
c (Å)	3,80	3,55

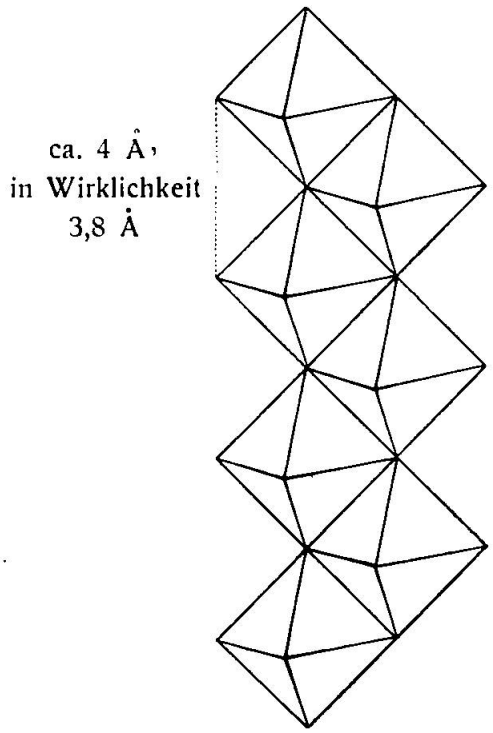
	$Na_2Ti_2O_5$	V_2O_5
1,65 · MV	107	88
V (Å³)	855	177
O/Zelle	40	10

Es sei hier noch darauf hingewiesen, dass diese Translationen des Natriumtitanats ein Achsenverhältnis liefern, welches demjenigen entspricht, das aus (allerdings nicht sehr genauen) Messungen im Mikroskop erhalten wurde (die Form der Natriumtitanatkristalle ist in Figur 8 skizziert). Es lautet nämlich

Röntgenographisch: $a:b:c = 0{,}81 : 1 : \frac{1}{2} \cdot 0{,}45$
Mikroskopisch: $a:b:c = 0{,}80 : 1 : 0{,}43.$



Figur 8.
Nadelspitze eines $Na_2Ti_2O_5$-Kristalls



Figur 9.
Idealisierte Oktaederkette

Die Abmessungen der Zelle des Natriumtitanats weisen eine gewisse Ähnlichkeit mit denen des von KETELAAR (29) untersuchten Vanadinpentoxyds auf, wobei die b-Achse des $Na_2Ti_2O_5$ etwa viermal grösser ist als diejenige des V_2O_5 ist. Dementsprechend ist auch die Anzahl der Sauerstoffatome 40 statt 10. Es scheint zunächst schwierig, Beziehungen zwischen diesen beiden Strukturen abzuleiten, da das Vanadium koordinativ vierwertig ist. Bei näherer Betrachtung sieht man aber, dass die tetraedrische Sauerstoffumgebung der Vanadiumatome im V_2O_5 durch eine geringe Verschiebung im Sauer-

stoffgitter zu einer oktaedrischen Gruppierung der Sauerstoffatome um die Vanadiumatome wird.

Idealisiert man die Struktur des Vanadinpentoxyds in dieser Art, so ergeben sich Zick-Zack-Ketten von (VO_6)-Oktaedern parallel zur c-Achse. Die Oktaeder besitzen dann je zwei gemeinsame Kanten derart, dass sich in einer Ecke jeweils drei Oktaeder berühren, und die Ketten (siehe Fig. 9) stehen über andere gemeinsame Ecken unter sich in Verbindung entsprechend der Formel:

$$[A \quad B_{(3/3+3/2)}]_{\infty G}$$

Zwischen diesen Ketten bestehen parallel zur b-Achse durchgehende Hohlräume, welche bei entsprechender Aufweitung für einen Einbau von Alkaliionen hinreichend gross sind.

Dieser Strukturvorschlag würde auch die schwache Bindung der Alkalien in den $R_2Ti_2O_5$-Verbindungen erklären, auf welcher die Tatsache beruht, dass schon eine blosse Behandlung dieser Verbindungen mit Wasser die Alkalien auslaugt. Auch das Kationenaustauschvermögen der Alkalititanate, welches sich bei der Bestimmung der spezifischen Gewichte nachweisen liess (Ersatz der Alkalien durch Tl), wäre mit einem solchen strukturellen Aufbau leicht zu erklären.

Diese Beziehungen zur Struktur des Vanadinpentoxyds legten es nahe, Pulveraufnahmen (PGFe 180) von Vanadin-, Niob- und Tantalpentoxyd herzustellen; diese Röntgendiagramme wiesen jedoch keine Ähnlichkeit mit denen der Alkalititanate auf. Eine ziemlich grosse Ähnlichkeit besteht zwischen den Interferenzensystemen von Niob- und Tantalpentoxyd, welche auf eine mögliche Verwandtschaft hindeutet; das Diagramm von Vanadinpentoxyd zeigt hingegen keine Verwandtschaft mit jenen der beiden andern Pentoxyde.

b) Kalium- und Rubidiumtitanat

Von diesen beiden Verbindungen wurden ebenfalls Drehkristallaufnahmen (DKFe 180) um die Nadelachse hergestellt; deren $\sin^2 \vartheta$-Werte und Intensitäten der Äquatorinterferenzen sind in Tabelle 1a wiedergegeben.

Eine eindeutige Auswertung dieser Aufnahmen war (aus den gleichen Gründen wie bei $Na_2Ti_2O_5$) nicht möglich, so dass sich eine Angabe der Translationen parallel zu den Achsen a und b und auch der Indizes erübrigt. Es seien daher nur die aus den Schichtlinienabständen eindeutig bestimmbaren Translationen parallel der c-Achse sowie die aus den spezifischen Gewichten berechneten Molekularvolumina von Kalium- und Rubidiumtitanat und zum Vergleich auch von Natriumtitanat wiedergegeben:

R	Na	K	Rb
c (Å)	3,80	3,81	3,81
1,65 · MV	107	120	147

Die auffallende Konstanz dieser Translationswerte deutet auf einen ähnlichen Kettenbau bei diesen Verbindungen hin, wobei sich für alle drei Verbindungen die Kante eines undeformierten Koordinationsoktaeders zu 2,7 Å berechnet. Der Unterschied im strukturellen Aufbau der Titanate äussert sich somit in erster Linie in den verschiedenen Translationen parallel zu den Achsen a und b und ist möglicherweise auf die verschiedene Art zurückzuführen, nach welcher diese Ketten zu einem Gitter zusammentreten, wobei diesbezüglich wohl die Alkaliionen einen wesentlichen Einfluss ausüben werden.

Tabelle 1 a

Intensitäten und $\sin^2 \vartheta$-Werte der Drehkristallaufnahmen (DKFe 180) von $R_2Ti_2O_5$ mit R = K und R = Rb

R = K				R = Rb	
I	$10^4 \cdot \sin^2 \vartheta$	I	$10^4 \cdot \sin^2 \vartheta$	I	$10^4 \cdot \sin^2 \vartheta$
st	157	st	4166	m	123
st	229	s	4304	sm	189
s	914	mst	4582	st	543
st	1049	s	5017	m	812
sst	1273	s	5696	st	911
st	1397	mst	5954	st	1114
s	2033	s	6726	s	1200
st	2109	ss	6208	st	1261
sst	2165	st	9116	s	1778
s	2455	mst	9155	sst	4572
ss	2622	st	9373		
sm	2715	mst	9415		
sm	2840	st	9494		
s	3655	mst	9539		
st	3960				

Ein Vergleich der $\sin^2 \vartheta$-Werte der verschiedenen Aufnahmen zeigt, dass Kalium- und Rubidiumtitanat möglicherweise isomorph sind, dass indessen eine Isomorphie dieser beiden Verbindungen mit Natriumtitanat nicht sehr wahrscheinlich ist. Eine solche Isomorphie in der Reihe der Alkalititanate ist auch nicht zu erwarten, wenn man den Gang der Molvolumina dieser Reihe mit dem anderer, wirklich isomorpher Reihen (z. B. Alkalioxyde oder Alkalifluoride) vergleicht.

In der Reihe der Alkalititanate kann man somit insgesamt drei Gruppen unterscheiden:

1. Das Lithiumsalz, dessen ausgezeichnete Stellung gegenüber den anderen Titanaten (wie später ausgeführt wird) auf der Tat-

ZÜRICH

sache beruht, dass Lithium und Titan auf Grund ihrer gleichen Koordinationszahl und ihrer ähnlichen Raumbeanspruchung die Möglichkeit einer statistischen Atomverteilung in der Struktur besitzen.

2. Das Natriumsalz, bei dem Natrium und Titan, wenn nicht gleiche Raumbeanspruchung, so doch wenigstens gleiche Koordinationszahl haben und beide aktive Kationen sind.

3. Die Verbindungen mit Kalium, Rubidium und wahrscheinlich auch Caesium, bei denen die einwertigen Kationen weder die gleiche Koordinationszahl noch eine ähnliche Raumbeanspruchung wie Titan aufweisen, gegenüber den aktiven Koordinationszentren der Ti die Rolle inaktiver Kationen spielen.

B. UNTERSUCHUNG DER LITHIUMVERBINDUNGEN

a) Lithiumtitanate

Ionenkristalle, die eine Struktur aufweisen, welche Abweichungen von einem Idealbau zeigt (z. B. Besetzung ein und desselben Gitterkomplexes durch chemisch ungleichwertige Teilchen, Einbau zusätzlicher Teilchen in die Kristallstruktur, Leerbleiben einzelner Gitter eines Gitterkomplexes) werden neuerdings als fehlgebaut charakterisiert; dabei ist aber zu berücksichtigen, dass die beobachteten Abweichungen, wie Niggli (71) gezeigt hat, meistens in den Rahmen der zulässigen Variabilität einer Kristallart fallen und somit nicht zur Annahme eines eigentlichen Fehlbaues einer Phase berechtigen.

Solche Fehlbauzustände in Ionenkristallen sind im einzelnen durch zahlreiche Untersuchungen in grosser Mannigfaltigkeit nachgewiesen worden und bereits Gegenstand allgemeiner und spezieller Betrachtungen gewesen, so dass es sich erübrigt, an dieser Stelle auf das Problem als solches allgemein einzugehen. Es sei im besonderen auf die zusammenfassende Arbeit von Laves (86) verwiesen, in der auch eine sehr umfassende Systematik dieser Erscheinungen gegeben wird, wobei Laves sehr weitgehend den von Wagner und Schottky (87) geprägten Begriff der Fehlordnung anwendet. Während Wagner und Schottky nur dort von Fehlordnung sprechen, wo eine Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung durch Einlagerung, Leerstellenbildung oder Substitution vorliegt, bezeichnet Laves auch solche Phasen als fehlgeordnet, welche bei streng stöchiometrischer Zusammensetzung einen strukturellen Aufbau besitzen, der durch eine der oben genannten Erscheinungen von einer Idealstruktur abweicht.

Der Fall ungeordneter Atomverteilung, wie er bei Lithiumtitanat und bei Lithiumferrit vorhanden ist, wird dagegen in der

Systematik von LAVES nicht als besonderer Typus von den geordneten Zuständen abgetrennt. Nach seiner Einteilung würden diese beiden Verbindungen in die gleiche Klasse (vollständige Kristalle, ohne Multiplikation, mit Substitution), eingereiht ohne Rücksicht darauf, ob die Verteilung der Kationen eine geregelte oder eine statistische (variate atoms equipoints-Struktur) ist.

Der Übergang einer in diesem Sinne ungeordneten Phase in eine geordnete ist bisher nur bei den Metallen festgestellt und eingehender untersucht worden. Für die hier untersuchten Verbindungen Lithiumtitanat und Lithiumferrit, für welche zunächst allein das Auftreten einer statistischen Kationenverteilung gefunden worden war, wurde zwar die Möglichkeit einer geordneten Verteilung der Kationen bereits von NIGGLI (71) in Erwägung gezogen.

Li_2TiO_3 (aus einer Schmelze von Titandioxyd mit überschüssigem Lithiumkarbonat gewonnen) ist von KORDES (72) als eine Verbindung vom NaCl-Typus mit statistischer Verteilung der Titan- und Lithiumatome beschrieben worden mit einer Gitterkonstante: $a_w = 4{,}1355 \pm 0{,}0007$ Å.

Die durch Reaktion im festen Zustand erhaltenen Präparate liefern jedoch Pulveraufnahmen, die sich nur unter Verdoppelung der Gitterkonstanten kubisch indizieren lassen, so dass für diese Verbindungen eine geordnete Verteilung der Kationen zu erwarten ist. Die neu auftretenden Überstrukturlinien ergeben (bei Indizierung mit der doppelten Gitterkonstante) Indizes der Formen: (hkl) mit $h = 2n + 1$, $k = 2n + 1$, $l = 2n + 1$, welche zur besonderen Kennzeichnung in Tabelle 3 in Fettdruck wiedergegeben werden.

Um die Beziehungen zwischen Lithiumtitanat mit derart teilweise geordneter und völlig ungeordneter Kationenverteilung näher zu untersuchen, wurde die Reihe der in Tabelle 2 gekennzeichneten Präparate hergestellt:

Tabelle 2

Präparat Nr.	Zusammensetzung	Art der Herstellung
1	Li_2TiO_3	Bei 1250° aus Lithiumkarbonatreicher Schmelze abgeschreckt
2	„	Präparat 1, anschliessend 3 Stunden bei 570° getempert
3	„	„ 1, „ 18 „ „ 570° „
4	„	„ 1, „ 72 „ „ 570° „
5	„	Aus einer an TiO_2 übersättigten, 5 Stunden bei 900° gehaltenen Schmelze
6	„	Präparat 10, anschliessend 4 Tage bei 800° getempert
7	„	„ 4, „ 5 Stunden „ 1000° „
8	„	„ 4, „ 20 „ „ 1000° „
9	„	„ 4, „ 40 „ „ 1000° „
10	„	Aus: $Li_2CO_3 + TiO_2$, 40 „ „ 1150° erhitzt.

Die während längerer Zeit erhitzten Präparate wurden mit und ohne Überschuss an Lithiumkarbonat getempert, um eine Verdampfung von Lithium als Ursache der festgestellten Veränderungen auszuschliessen.

Das Pulverdiagramm von Präparat Nr. 9, welches von allen erhaltenen Diagrammen die stärkste Intensität der Überstrukturlinien aufweist, ist in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

Pulverdiagramm (PGFe 180 Na) von Präparat Nr. 9

$10^4 \cdot \sin^2 \vartheta$	$\lambda^2/4a^2$	(hkl)	$I_{gesch.}$	$I_{ber.}$
408	136,0	**111**	st	340
1497	136,1	**311**	m	170
1632	—	222	—	4
2171	135,7	400	stst	750
2578	135,7	**331**	s	68
3670	135,9	**511, 333**	ss	46
4350	135,9	440	st	420
4770	136,3	**531**	ss	48
5985	136,0	622	sss	37
6518	135,8	444	sm	180
6922	135,7	**711, 551**	ss	38
8044	136,3	**731, 553**	s	61
8714	136,2	800	sm	175

Die Intensitäten wurden berechnet unter der folgenden Annahme über die Besetzung der Punktlagen der Raumgruppe O_h (7):

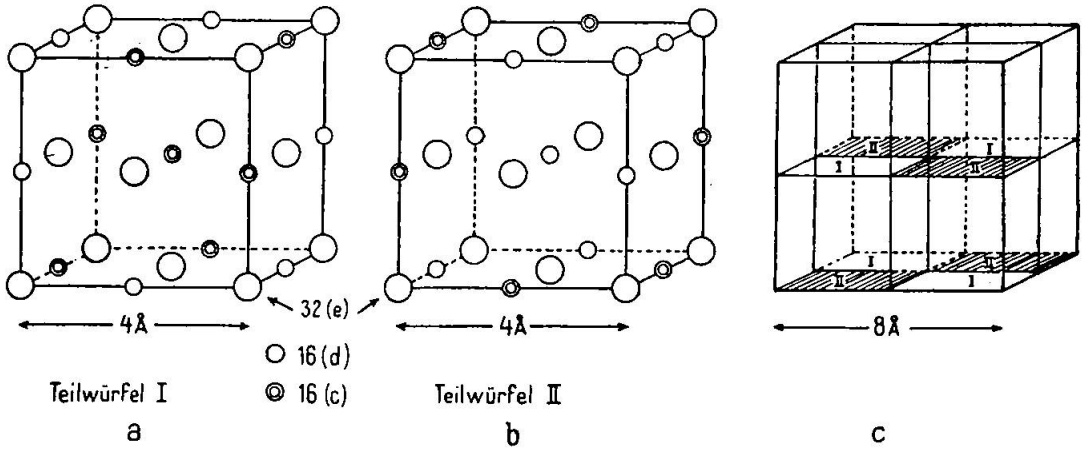
in 16 (c) : 16 Li^+
in 16 (d) : 5,33 Li^+ + 10,66 Ti^{++++}
in 32 (e) : 32 O^{--},

wobei $x = {}^3/_8$ gesetzt wurde; benützt wurden die F-Werte von HARTREE und als Lorentzfaktor:

$$L = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta}.$$

Aus der Übereinstimmung der gefundenen und der so berechneten Intensitäten darf geschlossen werden, dass bei diesen Li_2TiO_3-Proben eine Natriumchlorid-Struktur vorliegt mit einer partiellen Regelung in der Kationenverteilung (siehe Fig. 10), welche Beziehungen zu der beim Legierungstypus L — 13: PtCu (73) bestehenden erkennen lässt ($Li_{16}(Li, Ti)_{16}$ — $Pt_{16}(Pt, Cu)_{16}$), wobei inter-

essanterweise auch dieser nur bei Überschuss an Platin beständig ist. Die Wahl des Parameters x zu $^3/_8$ erfolgte auf Grund des Verschwindens der Interferenzlinie (222); deren Nichtauftreten gestattet aber nicht, auszusagen, ob die Kationenverteilung eine geregelte ist oder nicht, wie KORDES in seiner Arbeit annimmt.



Figur 10. Punktlagen der Raumgruppe $O_h(7)$ (Nullpunkt um 3/8 3/8 3/8 verschoben). a und b Teilwürfel; c Anordnung der Teilwürfel in der Zelle $2a_w$.

In Tabelle 4 sind die charakteristischen Daten (Gitterkonstante a, Farbe, Intensität der Linie (111)) der untersuchten Präparate aufgeführt:

Tabelle 4

Präparat Nr.	a ± 0,002 in Å	Farbe	$I_{(111)}$	
1	1/2·8,267	weiss	0	bleibt un-geordnet
2	1/2·8,267	bräunlich	0	
4	1/2·8,268	braun	0	
5	8,274	bräunlich	s	geordnet
6	8,276	bräunlich	m	
7	8,278	bräunlich	mst	
9	8,285	bräunlich	st	
10	8,268	weiss	ss	

Tabelle 4 ergibt, dass allein Präparate, die von hohen Temperaturen abgeschreckt wurden, in ihren Röntgendiagrammen keine Überstrukturlinien aufweisen. Diese treten bei derart abgeschreckten Präparaten auch nach einer Temperung während 72 Stunden bei 570° noch nicht auf, obgleich die Präparate in diesem Temperaturgebiet ihre Farbe unter gleichzeitiger Sammelkristallisation ändern, was möglicherweise auf eine Änderung im Bindungszustand zurückzuführen ist. Die so behandelten Präparate sind optisch nicht

mehr ganz isotrop; trotzdem sind in ihren Diagrammen keine Anzeichen für eine von der kubischen Symmetrie abweichende Atomanordnung vorhanden. Daraus darf man wohl schliessen, dass die ungeregelte Struktur in diesem Temperaturgebiet noch eine sehr geringe Umwandlungsgeschwindigkeit in eine geordnete Verteilung aufweist. Erst Präparate, welche bei höheren Temperaturen (über 800°) behandelt wurden, liefern Überstrukturlinien. Dabei ist festzustellen, dass deren Intensität zunächst mit zunehmender Temperung (zunehmender Dauer der thermischen Behandlung und steigender Höhe der Temperatur) ansteigt, die Kationenverteilung dementsprechend vom Falle völlig statistischer Verteilung zunehmend in den höchstmöglicher Kationenregelung übergeht. Parallel damit ist eine Aufweitung des Gitters zu beobachten, ausgehend vom Wert a = 8,267 Å bei fehlenden Überstrukturlinien, um den maximalen Wert a = 8,285 Å bei maximaler Intensität der Überstrukturlinien bei einer Temperung von 40 Stunden bei 1000° zu erreichen. Das über dieser Temperatur hergestellte Präparat Nr. 10 zeigt wieder ein System von Überstrukturlinien geringerer Intensität, sowie eine kleinere Gitteraufweitung.

Die wechselnde Intensität, mit welcher das System der Überstrukturlinien der Lithiumtitanatpräparate zwischen 800° und 1200° als Ganzes auftritt, lässt sich auf verschiedene Arten deuten:

a) Die untersuchten Präparate können in der Weise inhomogen sein, dass die einen Kristalle eine geregelte, die andern eine ungeregelte Kationenverteilung besitzen. In diesem Falle sollten die Überstrukturlinien bei fallender Intensität scharf bleiben, während dagegen die normalen Interferenzlinien wegen des Unterschiedes, der zwischen den Gitterkonstanten der geordneten und der ungeordneten Phase besteht, eine gewisse Verbreiterung erfahren müssten.

b) Die untersuchten Präparate sind in Bezug auf die Einzelkristalle homogen, die einzelnen Kristalle werden aber beim Übergang in sich inhomogen, so dass ein Übergangszustand vorliegt. Solche Übergangszustände sind auch beim Legierungstyp 10: CuAu (88) gefunden worden, wurden jedoch von den einzelnen Forschern verschieden gedeutet (89, 70, 69). In diesem Falle sollten sich die Überstrukturlinien bei abnehmender Intensität zunehmend verbreitern, indem die sie erzeugenden, kohärenten Bereiche gleicher Ordnung sehr kleine Dimensionen annehmen.

c) Es sind die Einzelkristalle sowohl in sich als auch unter sich homogen, was angesichts der langen Glühdauer erwartet werden

darf; dann wird die Intensitätszunahme der Überstrukturlinien unter 1000° durch die mit zunehmender Temperung zunehmende Ordnung in der Kationenverteilung der Kristalle bedingt, die Intensitätsabnahme über 1000° umgekehrt durch die mit steigender Temperatur thermodynamisch begründete Zunahme der Regellosigkeit hervorgerufen. Die Intensitätsschwächung der Überstrukturlinien wird in diesem Falle von keiner Verbreiterung derselben begleitet sein.

Die an den Präparaten von Li_2TiO_3 gemachten röntgenographischen Beobachtungen ergeben, dass bei abnehmender Intensität des Systems der Überstrukturlinien keine damit parallel laufende Verbreiterung festzustellen ist. Es wird also ein Verhalten gefunden, wie es dem Fall c) der drei an sich denkbaren Möglichkeiten entspricht.

Es darf daher angenommen werden, dass die in verschiedenem Zustand untersuchten Li_2TiO_3-Proben nach Erreichen der maximalen Ordnung eine mit der Temperatur eher zunehmende Regellosigkeit in der Kationenverteilung aufweisen, wie sie übrigens auch bei den geordneten metallischen Phasen gefunden wurde. Der Verlauf der Eigenschaften von geregelten, im Gleichgewicht befindlichen metallischen Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur ergibt eine mit steigender Temperatur exponentielle Zunahme der Fehlordnung (89), was auch aus einer statistischen Berechnung von DEHLINGER folgt (69).

Die durch Reaktion im festen Zustand gewonnene und anschliessend 40 Stunden bei 1200° getemperte Verbindung $Li_2Ti_2O_5$ gibt das gleiche System von Interferenzlinien wie Li_2TiO_3. Da das Titandioxyd in diesem Präparat vollständig reagiert hat (es liessen sich in der Aufnahme von $Li_2Ti_2O_5$ keine Interferenzlinien von Rutil finden, trotzdem sie in einer Mischung von Li_2TiO_3 und Rutil des entsprechenden Verhältnisses gut erkennbar waren), kann die Ähnlichkeit der Strukturen nur durch eine Leerstellenbildung im Kationengitter oder durch eine zusätzliche Einlagerung von Sauerstoff erklärt werden. Wie aus der Dichte hervorgeht, liegt der erste Fall (Leerstellenbildung) vor:

	Dichte
Experimentell bestimmt	3,50
Berechnet für den Fall der Leerstellenbildung (32 O und $25^3/_5$ Me in der Zelle)	3,51
Berechnet für den Fall der Sauerstoffeinlagerung (40 O und 32 Me in der Zelle)	4,38

Die Intensität der Überstrukturlinien des $Li_2Ti_2O_5$ ist grösser als die des bei 1150° dargestellten Li_2TiO_3, was sich teilweise durch den grösseren Anteil des Titans an der gesamten Kationensumme

erklären lässt, möglicherweise aber auch auf eine Stabilisierung der Überstruktur bei Titanzusatz zurückzuführen ist.

Zusammenfassend kann auf Grund der ausgeführten Untersuchungen gesagt werden, dass Li_2TiO_3 ausser der rein statistischen auch eine geregelte Kationenverteilung aufweisen kann, dass die geordnete Verteilung bei tiefen, die ungeordnete bei hohen Temperaturen stabil ist und dass der Übergang der einen Phase in die andere sich an Hand von Röntgenaufnahmen verfolgen lässt, wobei ein durch spezielle Punktverteilung gekennzeichneter Zwischenzustand nicht festzustellen ist.

b) Lithiumferrite

Lithiumferrit, $Li_2Fe_2O_4$, ist erstmals von POSNJAK und BARTH (90) untersucht und dabei von ihnen neben einer unterhalb 600° auftretenden, nicht isotropen Modifikation, welche nicht näher beschrieben wird, eine kubische Modifikation vom NaCl-Typ mit statistischer Kationenverteilung gefunden worden.

Nachdem bei Lithiumtitanat unter bestimmten Bedingungen eine partiell geregelte Kationenverteilung nachgewiesen wurde, war es gegeben, auch das Lithiumferrit auf diese Möglichkeit zu untersuchen. Dementsprechend wurden folgende Präparate hergestellt und röntgenographisch untersucht (PGFe 180), wobei drei Phasen, eine tetragonale und zwei kubische, sich feststellen liessen:

Zusammensetzung $Li_2O : Fe_2O_3$	Temperatur in °C	Zeit in Stunden	
1 : 1	570	48	Tetragonale Phase
1 : 1	570	100	Tetragonale Phase
1 : 1	670	1000	Kubische Phase
1 : 1	750	20	Kubische Zwischenphase
1 : 1	900	5	Kubische Zwischenphase
1 : 5	760	4	

Die Röntgenaufnahmen dieser Präparate ergeben folgende Zusammenhänge:

Nur Präparate, die sehr lange über 600° getempert werden, liefern Röntgendiagramme des NaCl-Typus, während alle Proben, die, wenn auch bei hohen Temperaturen, nur kurz geglüht wurden, in ihren Interferenzensystemen Überstrukturlinien aufweisen.

In Tabelle 5 sind die Auswertungsergebnisse einer Pulveraufnahme von tetragonalem $Li_2Fe_2O_4$ zusammengefasst.

Tabelle 5

Pulverdiagramme (PGFe 180) von $Li_2Fe_2O_4$, 48 Stdn. 570°

$10^4 \cdot \sin^2\vartheta$	$\lambda^2/4a^2$	$\lambda^2/4c^2$	(hkl)	$I_{ber.}$	$I_{gesch.}$
689	568,0	122,0	101	109	stst
1625	568,0	122,0	112	39	m
1673	570,0	122,5	103	27	sm
1956		122,2	004	67	mst
2277	569,2		200	102	stst
2970	569,6	122,0	211	20	m
3626	568,2	122,2	105	7	sm
3943	568,6	122,2	213	12	s
4235	569,7	122,2	204	67	st
4560	568,7		220	30	m
5266	571,2	122,2	301	5	ss
5531	569,5	122,0	116	9	s
5903	570,6	122,0	215	9	sm
6180	569,2	122,0	{312, 303}	22	ms
6512	568,7	222,0	{224, 107}	47	mst
7522	569,2	122,0	321	9	s
7810		122,0	008	12	s
8187	570,7	122,0	323	5	ss
8479	568,0	122,0	305	11	s
9116	569,7		400	37	m

a = 4,049 ± 0,001 Å c = 8,742 ± 0,001 Å
c/a = 2,159 V = 573 · 1/4 = 143 Å³
Raumgruppe : D_{4h} (19)

Zur Berechnung der Intensitäten wurde eine Besetzung der folgenden Punktlagen in der Raumgruppe D_{4h} (19) angenommen:

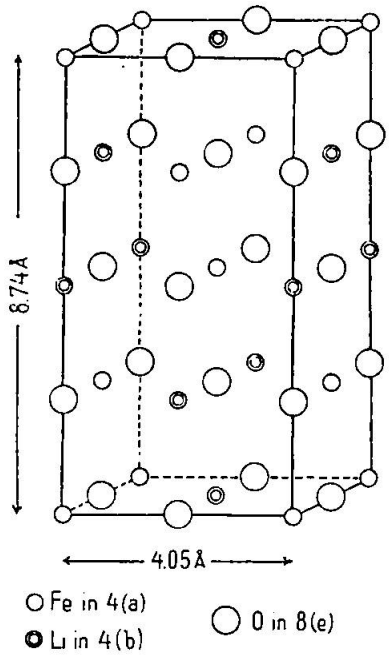
in 4 (a): 4 Fe
in 4 (b): 4 Li
in 8 (e): 8 O mit z = 1/4

Die sich so ergebende Struktur (siehe Fig. 11) entspricht einer nach NIGGLI (57) idealisierten Anatasstruktur, in der die Titan-Punktlagen durch Fe und die Leerstellen durch Li besetzt sind. Es ist daher möglich, dass eine Verbindung $Li_2Ti_2O_4$ (mit dreiwertigem Titan) eine ähnliche Struktur ergibt.

Das Zellvolumen der tetragonalen Phase mit doppelter a-Achse ist gleich dem der kubischen Phasen, deren Translationsperiode a = 8,305 ± 0,002 Å ist, was ein Zellvolumen von V = 573 Å³ ergibt.

Der Übergang des geregelten, tetragonalen Lithiumferrits in die ungeregelte, kubische Form verläuft über einen Zwischenzustand und steht damit in Analogie zur Verbindung CuAu. (Es lassen sich noch weitere Analogien zwischen Lithiumferrit und CuAu finden: Erstens bleibt in beiden Fällen das Zellvolumen beim Übergang kubisch → tetragonal konstant; zweitens ist das Verhältnis 2a : c = 0,926 beim

Lithiumferrit ähnlich demjenigen, welches bei CuAu gefunden wurde. Ob dieses Verhältnis beim Lithiumferrit ebenfalls mit der Temperatur variiert, ist nicht untersucht worden.)



Figur 11. Elementarzelle des tetragonalen Lithiumferrits

Posnjak und Barth erhielten bei der Synthese des Lithiumferrits über 600° die kubische Modifikation mit statistischer Kationenverteilung. Eigene Versuche zeigten aber, dass Lithiumferrit, hergestellt durch Reaktion im festen Zustand aus Ferrooxalat und Lithiumkarbonat bei 630°, sowohl die Interferenzen der kubischen als auch (allerdings bedeutend schwächer) solche der tetragonalen Modifikation liefert. Die Möglichkeiten, dass sich letztere während der Anheizperiode bilden würde, ist kaum anzunehmen, da die Dauer des Anheizens relativ zur gesamten Reaktionsdauer sehr kurz ist. Vielmehr ist zu vermuten, dass auch bei Temperaturen über 600°, wenigstens im festen Zustand, sich zunächst die tetragonale Modifikation bildet, und diese erst sekundär in die kubische Form übergeht.

Über 600° erhitztes oder über dieser Temperatur hergestelltes Lithiumferrit zeigt neben den Interferenzen eines kubischen Gitters vom NaCl-Typ (auf die doppelten Kantenlängen bezogen: (222), (400), (440), (622), (444), (800)) auch noch die Überstrukturlinien (200), (311), (511) (333), (731), (553) und sodann die Interferenzen (422), (442), (642), was auf eine kleine Abweichung des Sauerstoffparameters vom Wert x = 0,375 hinweist. Beiderlei Linien, die nicht einem Gitter des Natriumchlorid-Typs entsprechen, verschwin-

den erst nach längerem Glühen, zum Beispiel nach Tempern während fünf Tagen bei 670°. Es ist dies so zu deuten, dass zunächst eine reine Gitterformänderung von der tetragonalen in die kubische Form unter Erhaltung der geordneten Kationenverteilung stattfindet und erst nachträglich durch Diffusion mit viel geringerer Geschwindigkeit die regellose Verteilung der Kationen sich einstellt (analog zu diesen Vorgängen verläuft der von DEHLINGER durchgerechnete Fall der Martensitumwandlung).

Die Verbindung $Li_2Fe_{10}O_{16} = Me_3O_4$ gibt ein System von Debye-Scherrer-Interferenzen, das sich kubisch indizieren lässt mit einer Gitterkonstanten a = 8,329 ± 0,002 Å (V = 578 Å³). Das Diagramm hat grosse Ähnlichkeit mit jenem des Magnetits; es treten aber Interferenzen auf, welche die Raumgruppe O_h (7) ausschliessen. Es ist anzunehmen, dass diese Verbindung eine dem Magnetit ähnliche Struktur besitzt und dass die zusätzlich auftretenden Interferenzen auf eine bestimmte Ordnung in der Verteilung von Lithium und Eisen auf die verschiedenen Punktlagen zurückzuführen sind. Es ist möglich, dass zwischen den Verbindungen $Li_2Fe_{10}O_{16}$ und $Li_2Fe_2O_4$ ein kontinuierlicher Übergang besteht, denn es bestehen gewisse Beziehungen zwischen der Spinellstruktur und der Natriumchloridstruktur doppelter Kantenlänge. In beiden Fällen ist (auf die Raumgruppe O_h (7) bezogen) die Punktlage 32 (e) von Sauerstoff besetzt; während aber bei $Li_2Fe_2O_4$ die zwei Punktlagen 16 (c) und 16 (d) von Kationen besetzt sind (siehe Figur 10), ist beim Magnetit nur eine dieser beiden Gitterkomplexe besetzt und sind die restlichen Kationen in eine der achtzähligen Punktlagen eingelagert.

Wie die Existenz verschiedener Gitter im Falle der Ferrite, sodann die möglicherweise bestehende kontinuierliche Mischbarkeit $MeO—Me_3O_4$ zeigen, ist die Variabilität bei den Ferriten grösser als bei den Titanaten. Dies steht wahrscheinlich mit dem stärker metallischen Charakter des Eisens gegenüber dem Titan in Zusammenhang.

Ausserdem haben wir bei diesen Verbindungen in der Möglichkeit, geregelte und ungeregelte Strukturen zu liefern, eine interessante Parallele zwischen Salzen und Metallen, die anscheinend bei den Oxydverbindungen der kubisch dichtesten Kugelpackung der Sauerstoffatome eine ähnliche Rolle zuweist, wie sie dem „Elektronengas" in den Metallen zukommt. Ungeordnete Kationenverteilung ist auch bei andern als den untersuchten Verbindungen zu erwarten. Dabei dürfte diese Erscheinung aber zur Voraussetzung haben, dass die betreffenden Strukturen in sich die hierzu erforder-

liche Beweglichkeit haben (anscheinend bei hochsymmetrischen Strukturen besonders häufig verwirklicht) und dass ihre Kationen bei ausgesprochen metallischem Charakter unter sich gleiche Koordinationszahlen, sowie eine sehr ähnliche Raumbeanspruchung aufweisen.

III. Die Polymorphie des Titandioxyds

Mit seinem chemisch und strukturell einfachen Bau, sowie im Hinblick auf seine technische Bedeutung, vorab auf dem Gebiete der Elektrotechnik, drängt sich der bisher in drei Modifikationen bekannte Stoff Titandioxyd, TiO_2, in besonderer Weise als Objekt zum Studium der Polymorphieerscheinungen auf und ist in der Tat bereits in sehr zahlreichen Arbeiten Gegenstand derartiger Untersuchungen gewesen.

A. BISHERIGE ERGEBNISSE DER ERFORSCHUNG DER POLYMORPHIE DES TITANDIOXYDS

Die zwei tetragonalen Modifikationen des Titandioxyds, Rutil und Anatas, wurden zum ersten Mal 1783 von ROMÉ DE L'ISLE (31, 32) beschrieben und 1840 von MILLER goniometrisch vermessen (33—36). Der orthorhombische Brookit wurde 1825 von LÉVY (37) gefunden und 1848 von KOKSCHAROW (38, 39) kristallographisch charakterisiert.

In der Natur können alle drei Modifikationen des Titandioxyds gleichzeitig miteinander vorkommen (40), ohne dass sich daraus über die Beziehungen der verschiedenen Modifikationen zueinander bestimmte Anhaltspunkte ergeben würden. Es stehen damit die Tatsachen in Übereinstimmung, dass nach der Berechnung von BOLLNOW (41) Rutil und Anatas sich in ihrer Gitterenergie lediglich um 0,5 % unterscheiden, dass HEDVALL und ZIMENS (42) bei allen drei Formen des Titandioxyds ein nahezu übereinstimmendes paramagnetisches Verhalten finden, woraus sie auf einen gleichartigen Bindungszustand in allen Modifikationen bei nahezu übereinstimmender Gitterenergie schliessen. Die nur geringe Differenz zwischen den Gitterenergien der verschiedenen Modifikationen (eine Berechnung für Brookit fehlt zwar) macht es verständlich, dass bei sehr ähnlichen Druck- und Temperaturbedingungen unter dem Einfluss von Nebenumständen, z. B. von Lösungsgenossen, verschiedene Modifikationen entstehen können, trotzdem unter diesen Zustandsbedingungen nur eine Form des Titandioxyds, sehr wahrscheinlich Rutil, stabil sein kann. Diese Möglichkeit besteht, weil das Bildungs- und damit das Existenzfeld, zum mindesten das für kurze Zeiten gültige, nicht mit dem thermodynamischen Stabilitätsfeld übereinzustimmen

braucht. Diese Verhältnisse sind im Falle des Titandioxyds in zahlreichen Arbeiten über die Synthesen der Titandioxyd-Modifikationen verfolgt worden:

In älteren Arbeiten (44, 45) wird behauptet, dass sich die Titandioxydmodifikationen in der Reihenfolge Anatas, Brookit, Rutil aus Titantetrachlorid und Wasserdampf bei steigender Temperatur zwischen 650° und 1000° darstellen lassen. Diese Auffassung ist aber neuerdings widerlegt worden (46), und es konnten CHUDOBA, WISFELD und REINBOLD (47, 48) vielmehr nachweisen, dass sich aus Titantetrachlorid und Sauerstoff schon bei 650° Rutil bildet. Die neueren Untersuchungen scheinen zu belegen, dass bei höheren Temperaturen nur Rutil erhalten werden kann, was mit den Angaben von BUNTING (49), wonach sich Anatas und Brookit in Flussmitteln schon bei 400° in Rutil umwandeln, in Einklang steht.

Spätere Arbeiten (50—55), welche sich mit der Darstellung der Titandioxyde aus wässerigen Lösungen bei Temperaturen bis zu 100° befassen, widersprechen sich in einigen Punkten, ergeben aber übereinstimmend folgendes allgemeine Resultat: Aus sauren Lösungen, ausgenommen schwefelsauren, entsteht vorzugsweise Rutil, während aus schwefelsauren Lösungen oder in Gegenwart von Alkalien die Anatasmodifikation bevorzugt erscheint. Dabei finden in das Anatasgitter Einlagerungen, allerdings nicht näher definierter Art, statt, welche vielleicht eine unter Umständen bis 1200° reichende Stabilisierung dieser Modifikation zur Folge haben (SCHLOSSBERGER (56) erhielt bei der Hydrolyse schwefelsaurer Titanlösungen je nach den Versuchsbedingungen Anataspräparate, die sich zwischen 600° und 1200° in Rutil umwandeln liessen, und WEISER, MILLIGAN und COOK (59) gewannen aus Titantetrachloridlösungen, welche sonst bei der Hydrolyse immer Rutil liefern, nach Zugabe eines Überschusses an NaCl als Hydrolysenprodukt Anatas). Die Möglichkeit eines solchen Einbaues von Fremdpartikeln scheint nach der Auffassung der Struktur des Anatases als deformierte Steinsalzstruktur mit nur halber Besetzung der Kationenpunktlagen nach NIGGLI (57) als gegeben.

Die Anwendung einer röntgenographischen Kennzeichnung der verschiedenen, bei solchen Versuchen erhaltenen Titandioxydmodifikationen hat naturgemäss deren Bestimmung sehr erleichtert, zumal in der Regel lediglich mikroskopisch kleine oder noch kleinere Kristalle erhalten werden. Es erscheint im Hinblick darauf bedeutsam, dass es seit Einführung der röntgenographischen Untersuchungsmethoden zur Kennzeichnung der Reaktionsprodukte n i c h t gelungen ist, Titandioxyd in Form der Brookitmodifikation herzustellen. Das

deutet darauf hin, dass es unter den bei den Versuchen gewählten Druck- und Temperaturbedingungen überhaupt nicht gelingt, reines Titandioxyd in die Form des Brookits zu bringen, vermutlich weil zwischen diesem und Rutil eine weitergehende strukturelle Ähnlichkeit als zwischen Rutil und Anatas besteht. Unter dieser Annahme würde es sich darum handeln, die Gewinnung von Brookit aus einem geeigneten Medium zu versuchen, in welchem die molekulare Konfiguration der Lösung der Brookitstruktur möglichst angepasst ist, und in dem Stabilisierungsmittel enthalten sind, welche die Löslichkeit der entstehenden Brookitmodifikation herabsetzen.

Die monotropen Umwandlungspunkte bezw. Umwandlungsgebiete von Anatas und Brookit in Rutil sind schon mehrfach untersucht worden (26, 56, 60). Neben der bereits erwähnten Arbeit von SCHLOSSBERGER sind noch die Versuche von HÜTTIG und KOSTERHORN (26) anzuführen, nach denen die Umwandlung von käuflichem TiO_2 in der Anatasform in Rutil bei einstündiger Erhitzung im Temperaturgebiet von 850^0—900^0 vor sich geht. Von SCHRÖDER (60) ist die Umwandlung von Brookit in Rutil an Hand der Dichteänderung verfolgt und die Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit von der Temperatur untersucht worden.

Aus einer Zusammenfassung MÜGGES (30) geht hervor, dass in der Natur die Umwandlung der instabilen Modifikationen in Rutil unter Bevorzugung gewisser Richtungen vor sich geht. MÜGGE beschreibt (nach Untersuchungen von WIEHMANN) Anatas von Fusch im Tirol mit durch Umwandlung entstandenen Sagenittafeln von Rutil, welche parallel zur Basis des Anatases liegen. Von den drei Nadelrichtungen des Sagenits liegt dann immer eine parallel zur Kante [110] von Anatas.

Von BAUER gefundene und von BERTRAND gemessene Captivos (Pseudomorphosen von Rutil nach Anatas) aus Minas Geraes und aus dem Ural zeigen kompliziertere Beziehungen in der Stellung der beiden Modifikationen zueinander.

Es sind auch Pseudomorphosen von Rutil nach Arkansit (einer Brookitabart) gefunden worden (30). Bei diesen ist die Stellung der Individuen zueinander meist so, dass ihre kristallographischen Achsen parallel sind, d. h. die entstehenden Rutilnadeln wachsen in Richtung der c-Achse des Arkansits und die (100)-Flächen der beiden Modifikationen bleiben dabei einander parallel. Es sind aber auch Rutilnadeln beobachtet worden, deren Richtung nach MÜGGE in keiner näheren Beziehung zu den kristallographischen Elementen des Arkansits stehen.

B. EIGENE VERSUCHE

Es wurden keine Versuche zur Synthese des Anatases durchgeführt, da dessen Bildungsbedingungen, wie bereits erwähnt wurde, schon mehrfach untersucht worden sind.

a) Umwandlung von Anataseinkristallen in Rutil

Die Umwandlung des Anatases in Rutil wurde an käuflichem Titandioxyd, welches als Anatas vorlag, durch Pulveraufnahmen an verschieden erhitzten Präparaten untersucht. Es erübrigt sich, näher auf diese Versuche einzugehen, da sie zum gleichen Ergebnis führten wie die bereits erwähnte Arbeit von HÜTTIG und KOSTERHORN (26). Die erhaltenen Präparate sind bereits im ersten Teil dieser Arbeit beschrieben worden. Es ist dagegen erwähnenswert, dass sich beim Versuch, Titandioxyd durch fünfzigstündiges Erhitzen auf 750° mit festem Natriumchlorid zur Reaktion zu bringen, der verwendete Anatas in Rutil umwandelte. Eine nähere Untersuchung der Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit von der Erhitzungstemperatur erfolgte nicht, weil eine genaue Feststellung des Endpunktes des Umwandlungsvorganges sich röntgenometrisch durch Pulveraufnahmen nicht durchführen lässt. Auch zeigen die an Einkristallen ausgeführten Umwandlungen, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit von Kristall zu Kristall schwankt, sehr wahrscheinlich in Abhängigkeit von der Art und Menge des Stabilisators, wie dies bereits früher erörtert worden ist.

Verschiedene Anataseinkristalle aus dem Grieserntal, für deren Überlassung ich meinem Kameraden F. SIGRIST bestens danke, wurden während zwei oder vier Stunden auf bestimmte Temperaturen erhitzt und dann röntgenographisch durch Drehkristallaufnahmen (DKFe 180) um [001] untersucht. Dabei ergab sich:

Tabelle 6

Zeit in Stunden	Temperatur in °C		Röntgenbefund *)				
4	780	:	AN	sst			
4	830	:	AN	sst			
4	900	:	AN	s	+	RU	st
2	950	:	AN	st	+	RU	m
2	1100	:				RU	stst

*) AN = Interferenzpunkte einer Drehaufnahme um [001] von Anatas. RU = System von Debye-Scherrer-Interferenzen von Rutil mit normaler Linienschwärzung. Die Intensitätsangaben beziehen sich hier auf die Intensität, mit welcher das Interferenzensystem des Rutils beziehungsweise des Anatases als Ganzes auftritt.

Diese Umwandlungsversuche an Einkristallen zeigen, dass die Umwandlung Anatas → Rutil zweiphasig vor sich geht. Dabei ist im untersuchten Temperaturgebiet für die sich aus Anatas bildenden Rutilkristalle relativ zum ursprünglichen Anatasgitter keine Richtung ausgezeichnet. Die Stellung der entstehenden Rutile gegenüber dem Anatas scheint vielmehr eine vollkommen willkürliche zu sein, die Rutilkristalle erscheinen in regelloser Verteilung, wie es das Auftreten von gleichmässig geschwärzten Debye-Scherrer-Interferenzen neben den Interferenzpunkten des Anatases beweist. Bei tieferen Temperaturen und bedeutend längerer Glühdauer ist aber eine Bevorzugung gewisser Richtungen bei der Umwandlung Anatas → Rutil zu erwarten, wie sie auch die Umwandlungsprodukte des Anatases in der Natur zeigen.

b) Umwandlung von Brookiteinkristallen in Rutil

Eigene Versuche zur Darstellung von Titandioxyd in seiner Brookitmodifikation ergaben kein positives Ergebnis. Indem die Brookitvorkommen der Schweizeralpen (58) Mineralparagenesen angehören, bei welchen alkalireiche Mineralien vorwiegen, lag es nahe, eine Brookitsynthese in stark alkalischem Milieu zu versuchen. Indessen blieben alle diesbezüglich angestellten Experimente, solche in Gegenwart von Alkalihydroxyden und Alkalisulfiden sowie von Bariumsalzen, erfolglos, gleich einer Reihe von Versuchen, Brookit bei höheren Temperaturen unter Zusatz von Niob- und Tantaloxyden herzustellen.

Die Umwandlung des Brookits in Rutil wurde daher lediglich an natürlichen Einkristallen verfolgt. Vorversuche ergaben, dass die Umwandlung bei einstündiger Erhitzung so vor sich geht, dass einzelne Teile des Einkristalls unverändert bleiben, andere dagegen vollständig umgewandelt werden, wobei mikroskopisch zunächst keine besondere Orientierung des entstehenden Rutils zu erkennen ist. Ein Brookit, welcher bei 900° umgewandelt und dessen Umwandlungsprodukt bei 1200° durch Tempern während 15 Stunden umkristallisiert worden war, erwies sich mikroskopisch als ein Aggregat verschieden orientierter Mikrokristalle von Rutil. Es zeigte sich, dass das für eine langsame Umwandlung günstige Temperaturgebiet zwischen 700° und 800° liegen muss.

Es wurde daher zunächst ein Brookitkristall *K I* je zwei Stunden auf 500°, 600°, 720° und 780° erhitzt, und nach jeder dieser thermischen Behandlungen eine Drehkristallaufnahme (DKFe 180) um [001] gemacht. Die Aufnahmen des bis zu 720° erhitzten Kristalls

ergaben nur die Interferenzpunkte des Brookits. Nach der Behandlung bei 780° ist daneben noch ein System von Debye-Scherrer-Interferenzen wahrzunehmen, welches sich mit den in der Literatur angegebenen Gitterkonstanten des Rutils indizieren lässt. Dabei ist die Schwärzung der Rutilinterferenzen nicht gleichmässig, sondern an einigen Punkten verstärkt, was darauf hindeutet, dass das Gefüge der bei der Umwandlung aus Brookit entstehenden Rutilkristalle geregelt ist.

In der folgenden Tabelle 7 sind die Schichtlinienabstände (2 e in mm) der Punkte intensiverer Schwärzung auf den jeweiligen Pulverinterferenzen (hkl) des Rutils angegeben:

Tabelle 7

Rutil	Intensität bei einem Schichtlinienabstand			
(hkl)	von 0,0	12,0	26,0	40,0 mm
(110)		st	st	
(101)	st		m	s
(210)		s	s	
(211)	s	st		
(220)			m	
(310)		st	m	ss
(301)	st			sst
(411)			m	

Diese Anordnung der Intensitätsmaxima stimmt mit derjenigen der Interferenzpunkte einer Drehaufnahme von Rutil um die Achsen [010] und [013] überein. Es sind somit diese Richtungen im neu entstandenen Rutil parallel zur c-Achse des ursprünglichen Brookits.

Die bei Drehung des gleichen Brookitkristalles K I um die b-Achse erhaltene Aufnahme (DKFe 180) zeigt ebenfalls Punkte stärkerer Schwärzung auf den Rutilinterferenzen. Sie stimmen in diesem Falle mit der Anordnung der Interferenzpunkte einer Drehkristallaufnahme von Rutil um [001] und [032] überein. Diese Achsen bilden in der Tat mit den bei der ersten Aufnahme erhaltenen Richtungen einen Winkel von ungefähr 90°.

Die Auswertung dieser Drehkristallaufnahmen wurde auf folgende Art vorgenommen:

Es wurden zunächst für alle möglichen Achsenrichtungen des Rutilgitters mit einem Identitätsabstand zwischen 2.95 Å ([001]) und 17.55 Å ([322]) die Abstände für die 1., 2., ... bis n. Schichtlinie berechnet, wobei das n sich jeweils aus dem Identitätsabstand und der Kamerahöhe ergibt.

Dann wurde berechnet, auf welchen Schichtlinien bei gegebener Achse [uvw] und gegebener Interferenzlinie (hkl) sich Interferenzpunkte ergeben; denn nach der Schichtlinienbeziehung dürfen auf der i. Schichtlinie bei [uvw] als Drehachse nur (hkl) auftreten, für welche:

$$i = h \cdot u \pm k \cdot v \pm l \cdot w \text{ ist.}$$

Dabei ist zu berücksichtigen, dass h und k oder u und v vertauschbar sind, da Rutil tetragonal ist.

Es wurden nun zwei weitere Brookit-Einkristalle *K II* und *K III* einer Temperaturbehandlung unterworfen:

K II wurde 5,5 Stunden bei 770° erhitzt,

K III wurde zuerst 15 Stunden bei 700° und dann 4 Stunden bei 720° behandelt.

Die Kristalle K II und K III ergaben identische Aufnahmen, welche sich von denen des Brookitkristalles K I insofern unterschieden, als nurmehr Rutilinterferenzpunkte und keine Interferenzlinien auftreten.

Die Regelung unter dem sich aus dem Brookit bildenden Rutilkristalle scheint dementsprechend bei langsamer Umwandlung eine grössere zu sein.

In Tabelle 2 sind die Schichtlinienabstände und die Intensitäten der Rutilinterferenzpunkte einer Drehkristallaufnahme von Kristall K II um dessen c-Achse wiedergegeben:

Tabelle 8

DKFe 180-Aufnahme von Brookit K II um [001]

Rutil	Intensitäten bei einem Schichtlinienabstand 2e =						
(hkl)	0	7	15	24	34	49	70 mm
(110)	s			st			
(101)			ss	ss		s	
(211)		ss			s	st	
(220)							m
(310)			s	st			
(301)			st			m	
(222)			s				
(411)		m				s	

Diese Aufnahme lässt sich bis auf einen Punkt auf der Linie (301) mit einem Schichtlinienabstand von 38 mm als Kombination von Rutildrehaufnahmen um [001] und [032] deuten. Weitere Aufnahmen von K II um [010] und [011] (Brookit) ergeben, dass folgende Richtungen von Rutil den jeweiligen Drehachsen parallel laufen:

Tabelle 9

Drehung um Brookit:	ergibt als dazu parallele Richtung im entstehenden Rutil:		
[010]	[010]	[013]	[013]
[011]	[023]	[014]	[032]
[001]	[001]	[032]	[032]

Diese Versuche zeigen, dass die Umwandlung Brookit → Rutil zweiphasig ist und der entsprechende Rutil in Bezug auf den ursprünglichen Brookit in bestimmter Weise gerichtet ist. In allen Fällen bleiben die Netzebenen (100) von Brookit mit jenen von Rutil parallel; in dieser Ebene jedoch nehmen ausserdem die Rutilnadeln verschiedene bevorzugte Richtungen ein. Diese sind verschieden je nach den gewählten Temperaturbedingungen, d. h. der bei 720° entstandene Rutil bevorzugt andere Richtungen als der bei 780° aus Brookit hervorgegangene. Bei mikroskopischer Betrachtung sieht man aber, dass dieser Unterschied nur in Bezug auf die Menge des in verschiedenen Richtungen entstehenden Rutils besteht, so dass bei tiefen Temperaturen die einen, bei höheren Temperaturen die anderen stärker bevorzugt werden. Sonst wird der röntgenographische Befund durch die mikroskopische Untersuchung vollauf bestätigt. Es sei hier noch auf die interessante Tatsache hingewiesen, dass im Heizmikroskop das Wachstum der Rutilnadeln im Brookit sich unmittelbar beobachten lässt.

Nachstehende Zusammenfassung (Tabelle 10) gibt die mikroskopisch beobachteten und die entsprechenden aus den Drehkristallaufnahmen berechneten Winkel zwischen der Richtung [001] des Brookits und der Nadelachse [001] des Rutils in Grad wieder.

Tabelle 10

Mikroskopisch beobachtet an K III	Berechnet aus der Drehkristallaufnahme von	
0°	0°	K II
57—66°	63°	K II
90°	90°	K I
114—123°	117°	K II

Der erste Fall der gerichteten Umwandlung, bei welchem die kristallographischen c-Achsen beider Modifikationen einander parallel bleiben, ist schon von MÜGGE an natürlichem Brookit beobachtet worden. Die Entstehung von Rutilnadeln, welche mit der c-Achse von Brookit von 0° verschiedene Winkel bilden, lässt sich (wie später ausgeführt wird) auf Grund struktureller Betrachtungen

und durch Zwillingsbildungen erklären; ausserdem gelangt man zu diesen Lagebeziehungen der beiden Modifikationen, wenn man diese in pseudohexagonaler Aufstellung miteinander vergleicht. (Parallel ⟨100⟩ von Brookit folgen O_2-Ti-O_2-Ti-O_2-Schichten aufeinander, ähnlich wie parallel ⟨100⟩ von Rutil; in beiden Fällen sind die Sauerstoffschichten pseudohexagonal, so dass sich die a-Achsen beider Modifikationen als Pseudohexagyren ergeben.) Die Zonen [027] und [023] von Brookit sind in der Nähe von Richtungen innerhalb der pseudohexagonalen Ebenen, die infolge der Verdrehung der pseudohexagonalen Netze eine gewisse Bedeutung erlangen. Parallel zu diesen Richtungen liegen in der Tat die c-Achsen der bei der Umwandlung aus Brookit entstehenden Rutilkristalle.

C. DAS TITANDIOXYD IM RAHMEN DER ALLGEMEINEN LEHRE DER POLYMORPHIE

Die Entwicklung der Lehre der Polymorphie ist bei ARZRUNI (61) und in einer Arbeit von BUERGER und BLOOM (62) zusammengefasst. In diesen Arbeiten ist auch die Literatur über diese Frage nahezu vollständig angegeben. Es wird daher an dieser Stelle darauf verzichtet, die geschichtliche Entwicklung der Lehre von der Polymorphie darzustellen, und es sei lediglich darauf hingewiesen, dass die erste Formulierung des Begriffes „Polymorphie" 1809 von THÉNARD und BIOT gegeben wurde (63), während eine erste gründliche Untersuchung der Polymorphie-Erscheinungen am Beispiel des HgJ_2 1839 durch FRANKENHEIM (64) erfolgte. Die Begriffe monotrop und enantiotrop wurden von LEHMANN eingeführt und WYBOUROFF (65) verdeutlichte den Unterschied zwischen Polymorphie und Isomerie. Später wurde von NIGGLI (66) folgende Einteilung der polymorphen Stoffe gegeben:

a) polymorphe Stoffe, deren Modifikationen sich nur durch einen verschiedenen Symmetriegrad unterscheiden und deren Teilchenanordnung im Gitter bis auf kleine Verschiebungen dieselbe ist;

b) polymorphe Stoffe, deren Modifikationen verschiedene strukturelle Baupläne aufweisen, so dass bei deren Umwandlung grössere Gitteränderungen nötig sind.

Eine neue Definition des Begriffes Polymorphie und Systematik der Polymorphie-Erscheinungen stammt von BARTH (67):

„Polymorphism includes every possible difference encountered in the crystalline lattice of a substance of constant chemical composition, excepting homogeneous deformation."

BUERGER und BLOOM (62) bemerken demgegenüber, dass Diskontinuitäten in gewissen physikalischen Eigenschaften auftreten, welche nicht von entsprechenden Änderungen im strukturellen Aufbau begleitet sind, und erachten eine neue Definition als wünschenswert. Dieser Einspruch gegen die BARTH'sche Definition ist insofern berechtigt, als BARTH mit der Formulierung „crystalline lattice" (Kristallgitter) allein die Schwerpunktsanordnung der Struktur, nicht aber zugleich die Eigensymmetrie der Partikeln betrachtet.

Eine mögliche Definition der Polymorphie, die auch Änderungen der physikalischen Eigenschaften, welche von keiner Änderung im Hauptgitteraufbau begleitet sind, erfasst, würde lauten:

Polymorphie ist immer dann vorhanden, wenn die Kristallisationsprodukte einer Substanz konstanter, chemischer Zusammensetzung sich nach dem Strukturtyp oder bei gleichem Strukturtyp zum mindesten der Raumgruppe nach unterscheiden *):

Es ist in diesem Falle überflüssig, die homogene Deformation von den polymorphen Erscheinungen durch Definition besonders zu trennen, da sie keine Änderung der Raumgruppe zur Folge hat; anderseits werden durch diese Definition auch solche Veränderungen der physikalischen Eigenschaften einer Substanz in die Polymorphie einbezogen, welche keine Änderung des Gitters der Teilchenschwerpunkte zur Folge haben, sondern nur in einer Änderung der Symmetriewirkung der Bauelemente selber bestehen, sofern sich dadurch die Raumgruppe ändert. Es ist bezeichnend, dass die Raumgruppe durch ihre Empfindlichkeit auf kleinste Änderungen im Symmetriegrad irgend einer Form kristalliner Materie auch zur Definition jener Polymorphie, bei welcher der Strukturtyp sich nicht ändert, vorteilhaft verwendbar ist, während sie für die stereochemische Kennzeichnung der Strukturtypen keine ausschlaggebende Rolle spielt.

---

*) Diese Definition genügt zur Unterscheidung der verschiedenen Modifikationen aller bisher bekannten polymorphen Stoffe. Es sind aber theoretisch auch Fälle möglich, bei denen zwei Modifikationen bei gleichem Strukturtyp ein und derselben Raumgruppe angehören (z. B. wenn die Ordnung einer ungeordneten Phase in ungleichwertigen Punkten stattfindet oder wenn ein Radikal [welches bei der einen Modifikation rotiert, bei der andern dagegen nicht], ohne zu rotieren, schon die höchstmögliche Symmetriebedingung seiner Punktlage erfüllt). Diese Fälle, welche naturgemäss zur Polymorphie gehören, bedingen folgende Ergänzung zu der oben erwähnten Definition: Bei gleichem Strukturtyp und gleicher Raumgruppe müssen sich die Kristallisationsprodukte unterscheiden im Typus der Besetzung der Punktlagen durch die Atome (geordnet oder ungeordnet) oder in der Eigensymmetrie bzw. im Typus des Bewegungszustandes dieser Bauelemente.

Die Frage nach der Abgrenzung verschiedener Modifikationen ist naturgemäss ein spezieller Ausschnitt aus der allgemeineren Aufgabe, nach den Gesichtspunkten zu suchen, welche für die Definition einer Kristallart massgebend sind und deren Feld festlegen. Dieses Problem ist erst neuerdings von NIGGLI aufgegriffen worden (66, 71, 72) durch Klärung des Begriffes der Kristallart, durch welchen erst sich die grosse Mannigfaltigkeit und Variation der in der Natur auftretenden und synthetisch hergestellten Verbindungen erfassen lässt. Die im folgenden gegebene Einteilung der polymorphen Stoffe ergibt sich aus der allgemeinen Darstellung von NIGGLI dadurch, dass die der Kristallart innewohnende chemische Variation durch die oben gegebene Definition eingeschränkt wird. In der Tat stehen die Modifikationen polymorpher Stoffe der weiter unten abgeleiteten Gruppen wie Heterotypie bezw. Homoeotypie im allgemeinen in der gleichen Beziehung zueinander wie Modifikationen polymorpher Stoffe, welche verschiedenen Kristallarten bezw. Unterarten angehören.

Bei der Behandlung der polymorphen Erscheinungen drängt sich eine Aufteilung des gesamten Fragenkomplexes in folgende Teilfragen auf:

1. Entstehungsmöglichkeiten der Modifikationen in Abhängigkeit der Zustandsbedingungen und der Nebenumstände;
2. Beziehungen der einzelnen Modifikationen zueinander hinsichtlich ihrer Stabilität, ihrer physikalischen Eigenschaften und ihres strukturellen Aufbaues;
3. Kinetik der Umwandlung der Modifikationen ineinander.

Die Frage der Bildung der einzelnen Modifikationen einer polymorphen Substanz ist generell noch nicht gelöst. Es ist nicht möglich, vorauszusagen, unter welchen gegebenen Bedingungen die eine oder die andere Modifikation entstehen wird. Man ist in dieser Beziehung ganz auf das Experiment angewiesen.

Es ist zu erwarten, dass die Bildung bestimmter Keimzentren im flüssigen Zustand, sei es in einer Lösung oder Schmelze, beziehungsweise im gasförmigen Zustand, für die entstehende Modifikation ausschlaggebend sein wird. Die Konfiguration im flüssigen Zustand hängt ausser von den Druck- und Temperaturbedingungen auch von den Lösungsgenossen und den besonderen Eigenschaften des Lösungsmittels ab. Diese werden somit entscheidend zur Ausbildung der einen oder der anderen Modifikation beitragen, wobei bezüglich der Lösungsgenossen im wesentlichen zwei Fälle zu unterscheiden sind:

a) Der Lösungsgenosse scheidet sich mit der entstehenden Modifikation aus, so dass entweder eine morphotropische oder eine Stabilisator-Wirkung vorliegt, je nachdem ob der Lösungsgenosse zu der Modifikation strukturelle und chemische Beziehungen aufweist oder ihr vollkommen fremd ist *).

b) Der Lösungsgenosse scheidet sich nicht mit der auskristallisierenden Phase ab, sondern übt seinen Einfluss nur im flüssigen Zustand aus.

Im ersten Fall werden wir eine Verschiebung in den Haltbarkeitsverhältnissen zu erwarten haben, im zweiten Fall nicht.

Die Thermodynamik gestattet, die unter den Modifikationen einer polymorphen Substanz hinsichtlich ihrer Stabilität bestehenden Beziehungen in Abhängigkeit der Zustandsvariabeln P, T zu überblicken, dabei (etwa unter Zuhilfenahme des thermodynamischen Potentials) enantiotrope, an sich reversibel ablaufende, und monotrope, stets einseitig erfolgende Umwandlungen unterscheidend. Bei den ersteren haben bei den bestimmten P, T-Werten der Umwandlungskurve die thermodynamischen Potentiale der beiden Modifikationen den gleichen Wert, bei den letzteren ist das thermodynamische Potential der einen Modifikation stets grösser als das der andern, letztere stellt sich daher bei der Umwandlung stets als die stabile Form ein.

Im Lichte der statistischen Thermodynamik (68) lässt sich die Existenz der Umwandlung einer Modifikation in die andere auf die Darstellung der freien Energie als Differenz der Gesamtenergie und des von der Temperatur T abhängigen Ausdruckes $kT \ln \nu$, wo ν das Schwingungsvolum bedeutet (das umso grösser ist je grösser die Amplitude der Atome, je schwächer also deren Bindung ist), zurückführen. Bei hoher Temperatur ist die freie Energie vor allem durch ν bestimmt, die Form mit dem grösseren Schwingungsvolumen hat ohne Rücksicht auf die Gesamtenergie die kleinere freie Energie und ist daher stabiler. Bei tiefen Temperaturen dagegen wird die freie Energie nur durch die Gesamtenergie beherrscht und diese entscheidet dann über die stabile Modifikation.

---

*) Beim Vorliegen einer morphotropischen Wirkung wird im allgemeinen ein Substitutionsmischkristall entstehen, während die rein stabilisierende Wirkung meist durch die Bildung von Einlagerungs- (event. Adsorptions-) Mischkristallen bedingt sein wird. Die Bildung anomaler Mischkristalle (bei Verwendung dieses Begriffes mit der von Niggli (93) gemachten Einschränkung) dürfte hingegen nur in Sonderfällen eine Stabilisierung der sich ausscheidenden Phase zur Folge haben.

Zum gleichen Resultat kommen auch BUERGER und BLOOM (62) durch die Betrachtung der thermischen Schwingungen der Strukturen unter besonderer Berücksichtigung der Oszillation innerhalb der Koordinationspolyeder. Sie erklären daraus auch die Tatsache, dass Hochtemperaturmodifikationen meist hochsymmetrisch sind, durch die gleichzeitige und gleichmässige Betätigung aller Bindungsrichtungen im Falle einer hochsymmetrischen Struktur mit entsprechend hochsymmetrischer Schwingung. Bei niedrigsymmetrischer Struktur und entsprechend asymmetrischer Schwingung werden die Bindungsrichtungen nicht gleich beansprucht, die Tendenz zur Lösung einer Bindung ist grösser und somit wächst auch der Dampfdruck der niedrigsymmetrischen Modifikation rascher mit der Temperatur.

Hinsichtlich der spezifischen Wärme zweier Modifikationen lassen sich mindestens zwei Gruppen polymorpher Stoffe unterscheiden (BERNAL (74), DEHLINGER (70)):

a) die spezifischen Wärmen beider Modifikationen beim Umwandlungspunkt sind nicht gleich, es liegt eine Umwandlung erster Ordnung mit einer bestimmten Umwandlungswärme vor.
b) die spezifischen Wärmen beider Modifikationen beim Umwandlungspunkt sind gleich, es liegt eine Umwandlung zweiter Ordnung vor; die beiden Modifikationen unterscheiden sich nur in der Abhängigkeit ihrer spezifischen Wärmen von der Temperatur.

Auch die anderen physikalischen Eigenschaften der polymorphen Substanzen werden beim Umwandlungspunkt generell eine diskontinuierliche Änderung erfahren, wobei diese allgemein entweder sprungartig oder lediglich knickartig erfolgen kann. Dabei wird man meist annehmen dürfen, dass alle physikalischen Eigenschaften bei einer gegebenen Umwandlung gleiches Verhalten zeigen (also z. B. alle sprungartige Änderungen aufweisen).

In Bezug auf die strukturellen Beziehungen der einzelnen Modifikationen zueinander lassen sich verschiedene Typen unterscheiden. Von BARTH (67) ist eine Einteilung in drei verschiedene Gruppen (Polytypie, Polysyngonie, Polytropie) gegeben worden. Die im folgenden aufgeführte Klassifikation weicht in der Nomenklatur und in der Unterteilung von derjenigen BARTHS ab. Die Wahl einer andern Namengebung wurde dadurch bedingt, dass BARTH den von E. v. FEDOROW geprägten Begriff „Syngonie" in einem von seiner ursprünglichen Definition abweichenden Sinne verwendet. Eine neue Unterteilung der verschiedenen Gruppen polymorpher Stoffe erschien wünschenswert, weil der Strukturtypus zweifellos das umfassendere

Unterscheidungskriterium ist und die Metrik erst in zweiter Linie berücksichtigt werden muss, da die Beziehungen zweier Strukturen gleichen Typs, aber verschiedener Metrik wesentlich engere sind als diejenigen zweier verschiedener Strukturtypen bei (dann im Grunde genommen zufällig) übereinstimmender Metrik. Auf Grund dieser Überlegungen scheint folgende Einteilung der polymorphen Stoffe hinsichtlich der strukturellen Beziehungen ihrer Modifikationen zweckmässig zu sein:

A. Heterotypie: Die einzelnen Modifikationen gehören verschiedenen Strukturtypen an. Dabei kann der Übergang der einen Form in die andere verbunden sein:

a) mit einem Wechsel der Koordinationszahl (kz.),
b) mit einem Wechsel des Koordinationsschemas (k.sch.) bei gleichbleibender kz.,
c) mit einem Wechsel in der Gruppierung der Koordinationspolyeder (k.pol.) bei gleichbleibendem k.sch.

Wesentlich ist dabei, ob sich mit einem solchen Wechsel des Strukturtyps auch die Abstandsverhältnisse erster und zweiter Sphäre ändern, wobei sich dieselben allgemein bei einem Wechsel der kz. verschieben werden, bei einem blossen Wechsel in der Gruppierung der Koordinationspolyeder dagegen weitgehend erhalten bleiben. Einige Beispiele mögen diese Verhältnisse erläutern (Tabelle 11).

Tabelle 11

Strukturelle Beziehungen einiger Modifikationen

Fall	Modifikationen		kz		d_{AA} bzw. d_{AB} in Å		$\frac{d_{I.\,Sphäre}}{d_{II.\,Sphäre}}$	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2	M1	M2
a	Graphit	Diamant	3	4	1,42	1,54	0,58	0,61
a	α-Eisen	γ-Eisen	8	12	2,47	2,57	0,86	0,73
b	α-Kobalt	β-Kobalt	12	12	2,51	2,51	0,71	0,71
c	Quarz	Tridymit	4	4	1,59	1,54	0,51	0,50
c	Anatas	Rutil	6	6	1,92	1,95	0,65	0,66
c	Brookit	Rutil	6	7	1,95	1,95	0,66	0,66

B. Homoeotypie: Die einzelnen Modifikationen gehören dem gleichen Strukturtyp an. Es bleiben also im Grossen auch kz., k.sch., k.pol. und grundsätzliche Anordnung der Koordinationspolyeder erhalten. Der Übergang einer Modifikation in die andere kann von einer sprunghaften Änderung in der Metrik begleitet sein oder nicht, so dass wir unterscheiden können:

1. Heterometrische Homoeotypie: Die Struktur ändert beim Phasenwechsel ihre Symmetrie dadurch, dass kleine Verschiebungen in den Punktlagen beide Modifikationen voneinander unterscheiden und zwar so, dass sie verschiedenen Raumgruppen zugehören (z. B. α—β-Quarz, α—β-Cristobalit, α—β-Anatas nach SCHRÖDER (60)) und die Metrik sich sprunghaft ändert oder doch ihre P, T-Abhängigkeit eine Diskontinuität aufweist.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, dass eine strenge Trennung der polymorphen Substanzen in heterotype und homoeotype nicht durchführbar ist. Es sind auch hier Übergänge denkbar, welche zeigen, wie sehr die Behandlung der Fragen der Polymorphie im allgemeinen Rahmen der Lehre von den Kristallarten notwendig und naturbedingt ist, im besondern auch deshalb, weil die Abgrenzung der Strukturtypen gegeneinander nicht immer frei von jeder Willkür ist. Nehmen wir an, bei einem bestimmten Strukturtyp sei ein A-Teilchen in erster Sphäre tetragonal prismatisch von vier B-Teilchen und in etwas grösserem Abstand in Richtung der Längsachse des Prismas pinakoidal von zwei weiteren B-Teilchen umgeben. Wenn nun beim Phasenwechsel der Abstand der zwei letzteren B-Teilchen sich derart verkürzt, dass das k.sch. hexaedrisch wird, der Strukturtyp dabei aber unverändert bleibt, so haben wir beim Übergang der einen Modifikation in die andere eine Änderung der kz. ohne gleichzeitige Änderung des Strukturtyps zu verzeichnen. (Da jedoch meist nicht die homogene kz., sondern die pseudohomogene kz. berücksichtigt wird und die Grenzen eines Strukturtyps nicht eindeutig festgelegt sind, kann man im allgemeinen entscheiden, ob Änderung der kz. und des Strukturtyps anzunehmen ist (Heterotypie) oder ob Homoeotypie vorliegt).

2. Homoeometrische Homoeotypie: In diesem Falle bleiben Strukturtyp und Metrik praktisch unverändert; Zugehörigkeit zu verschiedenen Modifikationen ist nicht mehr durch eine Verschiebung der Schwerpunktslagen der Atome bedingt, sondern hat bei mehr oder weniger festbleibender Schwerpunktsanordnung der Teilchen ihre Ursache in einer Änderung im Typus der Besetzung der Punktlagen durch die Gitterpartikeln (geordnet oder ungeordnet) oder in der Eigensymmetrie der Teilchen oder deren Stellung (z. B. etwa im Typus des Bewegungszustandes von Radikalen oder Ketten), wobei prinzipiell drei Fälle zu unterscheiden sind:

a) Mit der Raumgruppe ändert sich auch die Translationsgruppe (meist Verdoppelung der Kantenlängen des Elementarparallelepipeds), so zum Beispiel im Falle der Überstrukturbildung bei

Metallen und anderen Verbindungen, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass es Fälle von Ordnung → Unordnung gibt, bei welchen sich auch die Metrik ändert (z. B. CuAu), die somit zur heterometrischen Homoeotypie zu zählen sind.

b) Translationsgruppe und Schwerpunktsanordnung ändern sich nicht. Die Änderung der Raumgruppe ist bedingt entweder durch einen Wechsel in der Eigensymmetrie oder der Stellung der die Punktlage besetzenden Teilchen oder ganzer Bauelemente (z. B. bei Beginn der Rotation der NO_3-Radikale in Natriumnitrat oder bei der Umwandlung α—β-Eisen durch Verlust der ferromagnetischen Eigenschaften) oder durch eine Änderung im Typus der Besetzung der Punktlagen durch die Gitterbausteine (Unterstrukturbildung nach LAVES (94)).

c) Die Raumgruppe bleibt unverändert. Der Übergang der einen Modifikation in die andere ist begleitet von einer Änderung im Typus des Bewegungszustandes der Bauelemente oder von einer Ordnung der Teilchen in ungleichwertigen Punktlagen.

Beim Studium des Überganges einer Modifikation in die andere sind alle diese Beziehungen zwischen den beiden Modifikationen zu berücksichtigen und ausserdem ist der Umwandlungsvorgang hinsichtlich seiner Geschwindigkeit zu charakterisieren, wobei zwischen raschen und langsamen (sluggish) Umwandlungen unterschieden wird.

Für die Betrachtung der Vorgänge am Umwandlungspunkt selber ist die Einteilung der Modifikationen in heterotype und homoeotype nicht geeignet, weil eine strukturelle Betrachtung gleich der thermodynamischen über die Kinetik des Umwandlungsvorganges nichts aussagt. Für diese ist offenbar entscheidend, ob eine Umwandlung notwendigerweise einen Platzwechsel und lokalen Lagenumtausch der Teilchen in sich schliesst oder ob sie an und für sich durch blosse Verschiebung der Teilchen zustande kommen kann. Dem kann eine Gliederung der Umwandlungsvorgänge in solche mit Diffusionscharakter und solche mit mikroskopisch erkennbarem sprunghaftem Charakter entsprechen, wobei natürlich auch Übergänge und Kombinationen zwischen diesen beiden Typen denkbar sind.

Von den oben erwähnten Beispielen weisen die zur Homoeotypie gehörenden Fälle α—β-SiO_2 und α—β-$NaNO_3$ sprunghaften Charakter beim Umwandlungsvorgang auf (typisch ist dabei, dass die von den Bauelementen zurückzulegenden Wegstrecken klein sind und dass kein Nachbarnwechsel stattfindet). Ausserdem zeigen die im Verhält-

nis der Heterotypie zueinander stehenden Modifikationen α—β-Co ebenfalls einen sprunghaften (nach NIGGLI und DEHLINGER (70) Umklappungs-) Charakter beim Umwandlungspunkt (in diesem Falle wird beim Phasenwechsel ein Bruchteil der koordinativ bedingten Umgebung gewechselt, der Vorgang geht aber so vor sich, dass der Wechsel von ganzen Netzebenen gleichzeitig vorgenommen wird und somit keine Diffusion der einzelnen Bauelemente stattfindet). Es sind an und für sich auch Umwandlungen von sprunghaftem Charakter denkbar, bei welchen nicht ganze Netzebenen, sondern nur einzelne Gittergeraden oder Ketten von Koordinationspolyedern etc. gleichzeitig den Stellungswechsel vornehmen, doch müssen mehr polymorphe Substanzen im reellen Ablauf ihres Umwandlungsvorganges bekannt sein, bevor über solche Beziehungen etwas ausgesagt werden kann.

Typisch für die Umwandlungen mit Diffusionscharakter ist der Umstand, dass die Partikeln ihre Nachbarn unter Lösung von Bindungen erster Sphäre wechseln müssen und dabei verschiedene Wege zurückzulegen haben (z. B. Brookit → Rutil, Ordnung → Unordnung).

Über das Verhalten beim Umwandlungspunkt dürfte folgendes zutreffend sein:

Umwandlungen mit sprunghaftem Charakter werden im allgemeinen rasch, enantiotrop bei der Temperatur ihres Umwandlungspunktes vor sich gehen und meist eine geringe oder überhaupt keine Umwandlungswärme zeigen.

Umwandlungen mit Diffusionscharakter werden langsamer als die sprunghaften und mit Umwandlungswärme ablaufen. Sie können monotrop oder enantiotrop sein, wobei noch die Beziehungen der Beweglichkeitstemperaturen *) der Hochtemperaturmodifikation (T_Bh) und der Tieftemperaturmodifikation (T_Bt) zur Temperatur des Umwandlungspunktes (T_{Uwp}) zu berücksichtigen sind und sich diesbezüglich die folgenden Möglichkeiten ergeben:

α)
$$T_Bt \leqslant T_{Uwp}$$
$$T_Bh \leqslant T_{Uwp}$$

Die Beweglichkeitstemperaturen beider Modifikationen liegen wesentlich unter der Temperatur des Umwandlungspunktes; der Umwandlungsprozess geht in der durch die Stabilitätsverhältnisse bedingten Richtung relativ rasch vor sich.

*) Temperatur der beginnenden Beweglichkeit nach der Definition von TAMMANN, als Zusammenbackungstemperatur bestimmt (24).

β)
$$T_B t \leqslant T_{Uwp}$$
$$T_B h \leqslant T_{Uwp}$$

Ist aber bei der Temperatur des Umwandlungspunktes die Beweglichkeit der einen, d. h. der bei höherer Temperatur instabilen Modifikation gross, die Beweglichkeit der andern noch relativ klein, so wird der Phasenwechsel bei Temperaturerhöhung rasch nach der einen Seite, aber die Umwandlung der Hochtemperaturmodifikation in die Tieftemperaturmodifikation langsam und mit Hysterese-Erscheinungen vor sich gehen.

γ)
$$T_B t > T_{Uwp}$$
$$T_B h > T_{Uwp}$$

Liegt der Umwandlungspunkt zweier Modifikationen mit Diffusionsumwandlung unter den Beweglichkeitstemperaturen beider Modifikationen, so geht die Umwandlung beim Erhitzen erst dann vor sich, wenn die Beweglichkeitstemperatur erreicht ist, beim Abkühlen dagegen findet meist keine Umwandlung statt.

Es lassen sich somit bei den einseitig vor sich gehenden Umwandlungen zwei Gruppen unterscheiden:

1. Echt-monotrope Umwandlungen, dadurch bedingt, dass eine Modifikation im gesamten Temperaturgebiet instabil ist.
2. Pseudo-monotrope Umwandlungen, dadurch bedingt, dass bei gegenseitigem Wechsel der Stabilitätsfolge die Temperatur des Umwandlungspunktes unter den Beweglichkeitstemperaturen beider Modifikationen liegt.

Die Regel, dass erst das Erreichen der Beweglichkeitstemperaturen nach TAMMANN den Phasenwechsel ermöglicht, dürfte für alle Umwandlungen mit Diffusionscharakter Gültigkeit besitzen.

Die Umwandlungen polymorpher Stoffe, besonders solche mit Diffusionscharakter, sind als Reaktionen im festen Zustand zu behandeln, wie das auch von BERNAL geschehen ist, als er polymorphe Umwandlungen als solche Reaktionen im festen Zustand definierte, bei denen keine Partikeln die Phasengrenze überschreiten. Dementsprechend wird auch die Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit von der Temperatur exponentiell sein (siehe Gleichung 3) und die TAMMANN'sche Regel der Beweglichkeitstemperaturen (für Oxyde $T_B = 0{,}52\ T_s$) auch bei polymorphen Substanzen Anwendung finden dürfen.

Diese kinetischen Beziehungen und empirischen Regeln gestatten, vor allem wenn sie von einer Betrachtung der strukturellen

Verhältnisse begleitet sind, Aussagen über die Stabilitäts- und Umwandlungsverhältnisse zu machen, die wenigstens in einfachen Fällen, wie z. B. bei Titandioxyd, eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich beanspruchen können.

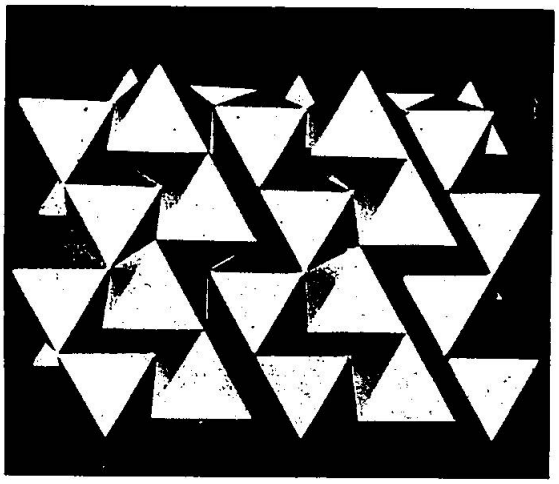
So erlauben diese Beziehungen die Tatsache zu erklären, dass sowohl Anatas als auch Brookit sich im gleichen Temperaturgebiet in Rutil umwandeln, indem in diesen beiden Fällen anscheinend keine Umwandlungspunkte im Sinne der Phasentheorie vorliegen, sondern es sich um den Übergang der instabilen in die stabile Modifikation in Abhängigkeit von den Beweglichkeitstemperaturen handelt. Es ist dabei gleichgültig, ob in diesem Falle echte oder Pseudo-Monotropie vorliegt; für echte Monotropie spricht, dass die bei hoher Temperatur stabile Modifikation (Rutil) das kleinere Schwingungsvolumen hat, so dass ihre höhere Stabilität in diesem Temperaturgebiet nur auf die kleinere Gesamtenergie zurückzuführen ist. In diesem Falle ist sie aber auch für tiefere Temperaturen die einzig stabile Modifikation, was auch durch die Versuchsergebnisse von BUNTING (49), wonach sich Anatas und Brookit in Flussmitteln schon bei 400° in Rutil umwandeln, bestätigt wird.

Über die Umwandlungsgeschwindigkeit von Anatas und Brookit in Rutil ist folgendes bekannt: Während die Umwandlung von Anatas bei 600° (56) und die von Brookit bei 650° (60) messbare Werte erreicht, wandelt sich im Temperaturgebiet von 700°—900° auf Grund eigener Versuche an natürlichen Einkristallen Brookit rascher als Anatas in Rutil um.

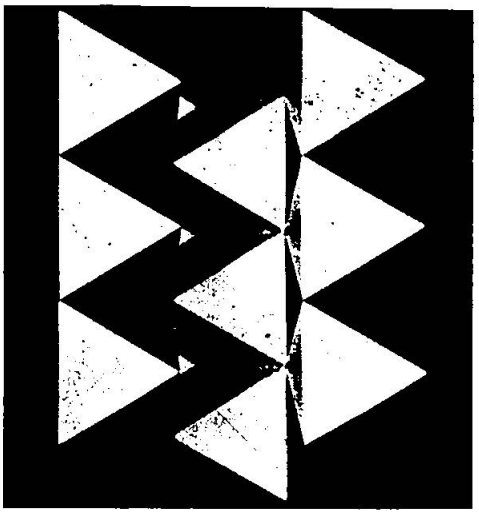
Gemäss der TAMMANN'schen Regel für die Beweglichkeitstemperaturen der Oxyde ergibt sich aus der bei tieferen Temperaturen erfolgenden Umwandlung des Anatases (früheres Erreichen der Beweglichkeitstemperatur) für diesen der tiefere Schmelzpunkt als für Brookit; der Schmelzpunkt des letzteren könnte somit zwischen dem von Anatas und jenem von Rutil liegen, woraus sich die Stabilitätsfolge Anatas, Brookit, Rutil ergibt.

Dieser Befund steht auch mit der PAULING'schen Regel (75—78) im Einklang, wonach die Gitterstabilität durch das Auftreten gemeinsamer Kanten (und gemeinsamer Flächen) unter den Anionenpolyedern vermindert wird. Die Baupläne der Titandioxydmodifikationen (79, 80) stehen in der Tat in folgender Beziehung zueinander: In allen Strukturtypen ist das Titan oktaedrisch von Sauerstoff umgeben und die Koordinationspolyeder besitzen teilweise miteinander gemeinsame Kanten, teilweise miteinander nur gemeinsame Ecken. Die

Anzahl der Kanten, welche ein TiO_6-Oktaeder mit andern gemeinsam hat, nimmt von Rutil über Brookit zu Anatas zu; sie beträgt nämlich beim Rutil 2, beim Brookit 3 und beim Anatas 4. Diese Verhältnisse werden durch die Betrachtung der Figuren 12 und 13 verdeutlicht, welche den Zusammenhang der TiO_6-Oktaeder in den idealisierten Strukturen von Brookit und Rutil darstellen.



Figur 12. Strukturmodell des Brookits. Aufbau aus TiO_6-Oktaedern als idealisierten Koordinationspolyedern*)



Figur 13. Strukturmodell von Rutil. Aufbau aus TiO_6-Oktaedern als idealisierten Koordinationspolyedern*)

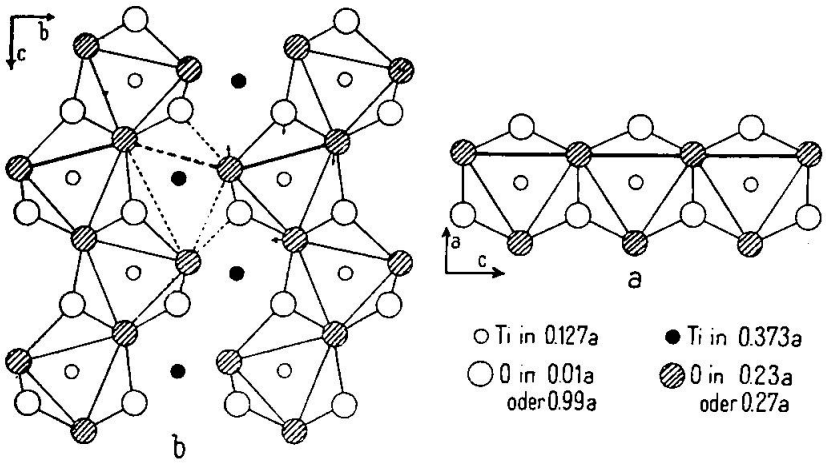
Einen Beweis für die Abhängigkeit des Umwandlungsvorganges des Brookites von seinen Beweglichkeitsverhältnissen gibt auch der von SCHRÖDER gefundene Zusammenhang der Umwandlungsgeschwindigkeit mit der Erhitzungstemperatur. Nach SCHRÖDER nimmt die Umwandlungsgeschwindigkeit des Brookites mit der Temperatur exponentiell zu, wie dies auch allgemein für die Beweglichkeit der Partikeln im Gitterverband gilt. Nimmt man auch für Anatas eine solche Abhängigkeit an, so erklärt sich die Tatsache, dass bei gleicher Erhitzungsdauer im Temperaturgebiet von 700°—900° die Umwandlung des Brookits bei tieferen Temperaturen stattfindet als die von Anatas, durch die kleinere Umwandlungsgeschwindigkeit des letzteren.

Die strukturellen Baupläne von Brookit und Rutil zeigen manche Ähnlichkeit, wie bereits NIGGLI (81) hervorgehoben hat, indem er beide in pseudohexagonaler Aufstellung miteinander in Beziehung brachte, was (wie wir später sehen werden) durchaus dem struktu-

*) Die Modelle wurden von Herrn H. REISER, Präparator am Mineralogisch-Petrographischen Institut der E. T. H., hergestellt.

rellen Verhalten dieser zwei Modifikationen beim Umwandlungsvorgang entspricht.

Die Anatas- und die Rutilstruktur zeigen dagegen keine solche weitgehende Ähnlichkeit; deshalb wird die bei der Umwandlung Anatas → Rutil zu überschreitende Energieschwelle grösser sein als diejenige bei der Umwandlung Brookit → Rutil. Da die Aktivierungsenergien und infolgedessen die von ihnen abhängigen Reaktionsgeschwindigkeiten mit den zu überschreitenden Energieschwellen in Beziehung stehen, wird die grössere Umwandlungsgeschwindigkeit der Brookitmodifikation verständlich.

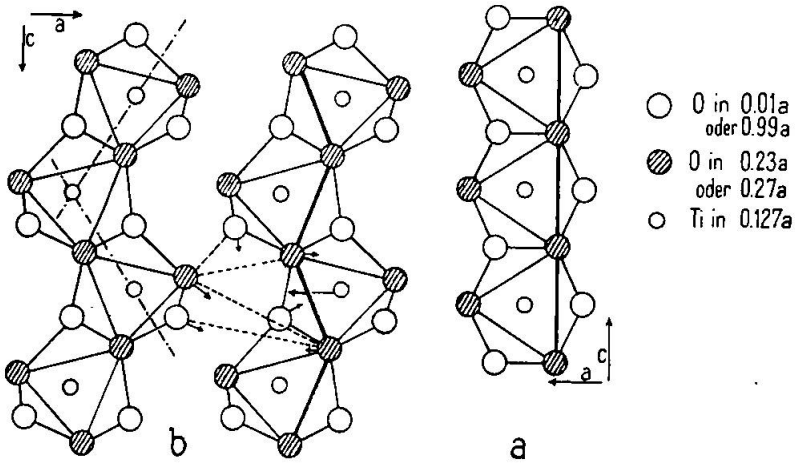


Figur 14. Bildung einer Oktaederkette von der Art des Rutils in Richtung der b-Achse des Brookits

Eigene Versuche haben ergeben, dass die Umwandlung Brookit → Rutil bei Temperaturen bis zu 800° unter Bevorzugung gewisser Richtungen verläuft. Die Ursache dieser gerichteten Umwandlung muss in gewissen Analogien im strukturellen Aufbau von Brookit und Rutil zu suchen sein. Die Erhaltung der Netzebenen parallel (100) lässt sich ohne weiteres allein aus den Sauerstoffpackungen beider Modifikationen ableiten, welche deformierte, dichteste hexagonale Kugelpackungen darstellen. Dabei sind in beiden Fällen die a-Achsen der Titandioxydmodifikationen Pseudohexagyren; senkrecht zu diesen sind die Sauerstoffnetzebenen in einem bestimmten Rhythmus gegeneinander verschoben. Besteht beim Rutil die Netzebenenfolge ABABA..., so ist diese für die ausserdem etwas stärker deformierten Sauerstoffnetzebenen im Brookit ABACA... Daraus ergibt sich die doppelte Länge der a-Achse des Brookits (9,16 Å) gegenüber derjenigen des Rutils (4,58 Å). Die Erhaltung der (100)-Netzebenen bei der Umwandlung steht mit dieser Analogie im Bauplan der beiden Strukturen in voller Übereinstimmung. Ebenso lässt sich

aus dem strukturellen Feinbau des Brookits erkennen, welche Richtungen in der Ebene (100) bei der Umwandlung bevorzugt sein müssen.

Zu diesem Zwecke genügt es, ein Schichtpaket von zwei Sauerstoffnetzebenen mit den entsprechenden Kationen, wie sie in den Figuren 14 und 15 dargestellt sind, zu betrachten. In Figur 14 ist ein Ausschnitt aus der Struktur des Brookits dargestellt. Die Konstruktion erfolgte mit den von NIGGLI (81) berechneten Koordinaten, welche ihrerseits aus den von PAULING und STURDIVANT (82, 83) angegebenen Parameterwerten ermittelt wurden. Die Struktur ist da-



Figur 15. Bildung einer Oktaederkette von der Art des Rutils in Richtung der c-Achse des Brookits

bei dahingehend idealisiert, dass die Sauerstoffatome in 0,01 a und — 0,01 a einerseits und 0,23 a und 0,27 a anderseits gleich dargestellt sind und somit in dieselben Netzebenen: (0 y z), (¼ y z) zu liegen kommen. Dies ist aber für die betrachtete Umwandlung insofern unwesentlich, als auch im Rutil eine entsprechende Abweichung der Position der Sauerstoffteilchen von den idealisierten Lagen vorliegt. In Figur 14 und 15 sind für die hier interessierenden Netzebenen parallel zu (100) alle Punktlagen sowohl für Rutil als auch für Brookit im gleichen Masstab dargestellt, wobei die oktaedrische Umgebung des Titans durch Sauerstoff deutlich erkennbar ist. Die TiO_6-Oktaeder sind im Brookit über nichtparallele Kanten zu Ketten parallel c verbunden im Gegensatz zu Rutil, bei welchem die gemeinsamen Kanten der Koordinationspolyeder einander parallel liegen. Die durch zwei Sauerstoffnetzebenen gebildeten Oktaederketten stehen miteinander nicht in direkter Kantenberührung, sondern sind indirekt unter sich nur durch darüber oder darunterliegende Ketten verbunden.

Durch die gestrichelten Linien wird in Figur 14 b ein unter den O-Atomen bestehender oktaedrischer Hohlraum abgegrenzt, dessen Schwerpunkt in der Brookitstruktur nicht mit einem Titanatom besetzt ist. Erst bei der Umwandlung, wenn die Beweglichkeit des Titans durch die Temperatur erhöht worden ist, wird der Schwerpunkt dieses Hohlraums von einem Titanatom aus einer darüber (z. B. Ti in 0,373 a) oder darunter liegenden Schicht eingenommen. Wenn dann gleichzeitig eine Streckung längs der stärker gezeichneten Zick-Zack-Linie erfolgt (durch eine Bewegung der Sauerstoffatome in den durch Pfeile angegebenen Richtungen), entsteht in Richtung der b-Achse des Brookits eine Oktaederkette von der Art des Rutils, wie sie in der Figur 14 a gezeichnet ist. Eine zweite, daran anschliessende, deren Oktaederschwerpunkte um $^1/_4$ a in Richtung der a-Achse verschoben sein müssen, entsteht auf dem gleichen Weg, einzig mit dem Unterschied, dass dabei die Ti in 0,373 a in ihren Lagen verbleiben, während die Ti in 0,127 a ihre Positionen ändern.

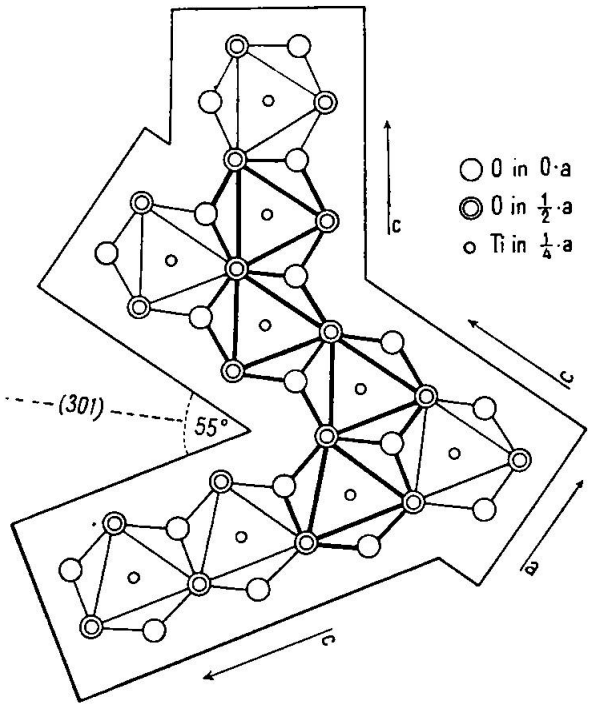
Bei den hier geschilderten Umwandlungen vollzieht sich der Übergang der einen Struktur in die andere somit nicht durch Umlagerung der Koordinationspolyeder als Ganzes (gleichsam in sich starrer Gebilde), sondern dadurch, dass die einzelnen Atome selbständig die Bewegungen ausführen, welche den einen Polyederverband in den andern überführen. Dementsprechend ist die bei Verbindungen zweiter Art allgemein übliche Betrachtungsweise, die Strukturen aus Koordinationspolyedern aufzubauen, vor allem geeignet, die Ausgangs- und Endzustände der Umwandlungen, weniger deren Ablauf selber darzustellen.

Figur 15 gibt eine der Figur 14 entsprechende Darstellung für die Bildung einer Oktaederkette von Rutil parallel zur c-Achse des Brookits wieder. In dieser Figur ist die wiederum durch gestrichelte Linien umgrenzte Oktaederlücke weniger gut erkennbar. Auch hier wechselt jedes zweite Titanion sein Koordinationspolyeder, doch findet in diesem Falle die Bewegung in der Ebene (100) und nicht senkrecht zu ihr statt. Die Lagenänderung der Sauerstoffteilchen ist für diese Art der Umwandlung grösser als für die Bildung von Rutilnadeln parallel zur b-Achse des Brookits; auch ist die notwendige Streckung, diesmal in der c-Richtung von Brookit, grösser.

Natürlich sind die in Figur 14 und 15 dargestellten Verhältnisse zunächst nur geometrische Deutungsversuche, und es bleibt die Frage nach ihrer reellen Bedeutung als Umwandlungsmechanismus offen. Es darf jedoch der hier abgeleitete Ablauf der Umwandlung als tatsächlicher eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich beanspruchen,

weil er nicht nur mit den rein geometrisch-strukturellen Beziehungen der beiden Modifikationen in Übereinstimmung steht (wie dies z. B. bei den Betrachtungen von H. Shôji der Fall ist), sondern auch den dynamischen Verhältnissen der beiden Phasen entspricht:

In der Tat sieht man, dass die bei der Umwandlung von den Sauerstoffteilchen zurückzulegenden Wegstrecken bedeutend kleiner ausfallen als die Verschiebungen der Titanionen. Dies entspricht vollkommen den Beweglichkeitsverhältnissen der Metallatome in den Oxyden, wo allgemein das Metall als Bestandteil grösserer Beweg-



Figur 16. Drilling von Rutil nach (301). Brookitähnliche Struktur der Berührungszone

lichkeit angesehen wird. Es ist auch bei steigender Temperatur eine raschere Erhöhung der Beweglichkeit der Ti-Atome als derjenigen der O-Atome zu erwarten, während bei niedriger Temperatur die Beweglichkeitsverhältnisse beider Ionenarten einander ähnlicher sein werden.

Dies erklärt auch, warum bei den Kristallen K II und K III (für die Untersuchung der Brookitumwandlung verwendet), welche bei niedrigeren Temperaturen behandelt wurden, die Bildung von Rutil mit der c-Achse parallel zur c-Achse des Brookits bevorzugt wird. (Dies ist auch bei den in der Natur umgewandelten Brookiten der Fall.) Im Gegensatz dazu steht die Umwandlung des höher erhitzten Brookiteinkristalls K I, wo sich die Rutilnadeln vorzugsweise in Richtung der b-Achse von Brookit bilden. In diesem höheren Tempe-

raturbereich ist eben die Beweglichkeit der Titanionen gegenüber derjenigen der Sauerstoffteilchen stärker gestiegen. Sie erlaubt damit einen Ablauf der Umwandlung, bei welchem die Verschiebung der Ti-Atome grösser ausfällt und zudem deren Verhältnis zu den Verschiebungen der O-Teilchen wesentlich zunimmt.

Die andern in Brookit mikroskopisch und röntgenographisch festgestellten Rutilnadeln stehen zu denjenigen, welche parallel der c-Achse des Brookits liegen, in Zwillingsstellung nach den Zwillingsebenen (101) und (301), denn sie schliessen mit der c-Richtung von Brookit Winkel von 66° und 57° ein. Auch deren Bildung ist schon in der Brookitstruktur teilweise erkennbar, wie der in Figur 15 zwischen den strichpunktierten Linien eingezeichnete Winkel zeigt.

Zeichnet man die strukturellen Verhältnisse an der Berührungsstelle zweier Rutilzwillinge nach einem der oben erwähnten Zwillingsgesetze (siehe Fig. 16), so sieht man, dass hier eine Verknüpfung der Oktaeder über schräge Kanten wie bei der Brookitstruktur stattfindet. Es scheint somit in der Brookitstruktur ein Bauplan vorzuliegen, welcher dem an der Berührungsstelle zweier Rutilzwillinge gleicht (diese Tatsache steht mit der Feststellung von Aminoff und Bromée (85) in Einklang, wonach die Kontaktstruktur, welche das Grenzgebiet der Zwillinge charakterisiert, in einem andern, gleichfalls realisierten Strukturtyp vorkommt). Es wäre daher nicht ausgeschlossen, dass die Bildung von Sagenitgeweben in manchen Fällen durch das Vorliegen von Keimen mit Brookitstruktur bedingt sein könnte.

Gestützt auf die an Einkristallen festgestellten Beziehungen des aus Brookit entstehenden Rutils lässt sich somit an Hand der kristallstrukturellen Verhältnisse in den beiden Modifikationen und der ihren Gitterbausteinen bei höherer Temperatur zukommenden dynamischen Eigenart ein Schema für den Ablauf der Umwandlung des Brookits in Rutil angeben, wobei unter verschiedenen Temperaturen der Mechanismus der Umwandlung im einzelnen sich verschieden vollzieht.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Spring W., Bull. soc. chim. **44**, 166 (1885), **46**, 299 (1886).
2. Cobb J., Jour. Soc. chem. Ind. **29**, 69, 250, 399, 603, 799 (1910).
3. Hedvall J. A., Dissertation, Upsala (1915).
4. Tammann G. und Mansuri Q. A., Z. anorg. allg. chem. **126**, 119 (1923).
5. Tammann G., Z. anorg. allg. Chem. **157**, 321 (1926).
6. Jost W., Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen (Dresden und Leipzig 1937).
7. Hedvall J. A., Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (Leipzig 1938).
8. Z. Krist. Strukturbericht **I**, 240 (1931).

9. HEDVALL J. A. und SANDBERG S. O., Z. anorg. allg. Chem. **240**, 15 (1939).
10. SCHLÄPFER P. und BUKOWSKI R., Bericht Nr. 63 der Eidg. Materialprüfungsanstalt (Zürich 1938).
11. SCHLÄPFER P. und ESENWEIN P., Bericht Nr. 39 der Eidg. Materialprüfungsanstalt (Zürich 1937).
12. HEDVALL J. A., Z. anorg. allg. Chem. **121**, 217 (1922).
13. HEDVALL J. A., Z. phys. Chem. **123**, 33 (1926).
14. TAMMANN G., WESTERHOLD F., GARRE B., KORDES E. und KALSING H., Z. anorg. allg. Chem. **149**, 21 (1925).
15. HEDVALL J. A. und SJÖMANN P., Z. Elektrochem. **37**, 130 (1931).
16. HEDVALL J. A., Z. anorg. allg. Chem. **104**, 163 (1918).
17. HEDVALL J. A. und ANDERSON K., Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokio, Nr. 1010, **38**, 210 (1942).
18. JANDER W. und BUNDE K., Z. anorg. allg. Chem. **239**, 418 (1938).
19. JANDER W. und LEUTHNER G., Z. anorg. allg. Chem. **241**, 57 (1941).
20. PAMFILOW A. W. und FRIEDMANN K. S., Chem. Zentralblatt II, 1698 (**1940**).
21. NICHOLSON D. G., Ind. Enging. Chem. **29**, 716 (1937).
22. NIGGLI P., Z. anorg. allg. Chem. **98**, 241 (1916).
23. WASHBURN E. W. und BUNTING E. N., Chem. Zentralblatt II, 2791 (**1935**).
24. TAMMANN G. und MANSURI Q. A., Z. anorg. allg. Chem. **126**, 119 (1923).
25. JANDER W., Z. anorg. allg. Chem. **163**, 1 (1927).
26. HÜTTIG G. F. und KOSTERHORN K., Kolloid-Z. **89**, 203 (1939).
27. Internationale Tabellen zur Kristallstrukturbestimmung, Band I und II (Berlin 1935).
28. JUNKER E., Z. anorg. allg. Chem. **228**, 97 (1936).
29. KETELAAR J. A. A., Z. Krist. **95**, 27 (1936).
30. MÜGGE O., N. Jb. Min. BB **16**, 392 (1903).
31. ROMÉ DE L'ISLE, Cristallogr. **2**, 421 (1783).
32. ROMÉ DE L'ISLE, Cristallogr. **2**, 406 (1783).
33. MILLER W. H., Phillips Min. 224 (**1852**).
34. MILLER W. H., Phil. Mag. **17**, 268 (1840).
35. MILLER W. H., Pogg. Ann. **57**, 479 (1842).
36. MILLER W. H. Phillips Min. 229 (**1852**).
37. LÉVY L., Ann. Phil. **9**, 140 (1825).
38. KOKSCHAROW N. J. v., Verh. Russ. Min. Ges. 3 (**1848**).
39. KOKSCHAROW N. J. v., Pogg. Ann. **79**, 454 (1850).
40. NIGGLI P., Lehrbuch der Mineralogie, Band **II**, 2. Auflage (Berlin 1926).
41. BOLLNOW O. F., Z. Phys. **33**, 741 (1925).
42. HEDVALL J. A. und ZIMENS K. E., Svensk Kemisk. Tidskr. 53: 1 arg. (1941).
43. NIGGLI P., Lehrbuch der Mineralogie, Band **I**, 630, 3. Auflage (Berlin 1941).
44. DAUBRÉE A., C. R. Acad. Sc. Paris **29**, 227 (1849).
45. HAUTEFEUILLE P., Ann. Chim. Physique **4**, 129 (1865).
46. PAMFILOW A. W. und IVANTSCHEWA I. G., J. Chim. gén. (Russ.) **10**, 736 (1940).
47. CHUDOBA K., WISFELD W. und REINBOLD H., Zbl. Min. Geol. 323 (**1933**).
48. REINBOLD H. und WISFELD W., Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 375 (1934).
49. BUNTING E. N., Chem. Zentralblatt I, 7 (**1935**).
50. GUTBIER A., OTTENSTEIN B. und LEUTHEN E., Z. anorg. allg. Chem. **162**, 87 (1927).

51. Weiser H. B. und Milligan W. O., J. phys. Chem. **38**, 513 (1934).
52. Parravano N. und Cagliotti V., Gazz. chim. Ital. **64**, 429 (1934).
53. Parravano N., La Chimica e l'Industria **20**, 1 (1938).
54. Parravano N., Riunione intern. Phys. Chem. Biol. Paris (1934), Ref. Angew. Chem. **51**, 131 (1936).
55. Hixon A. W. und Stetkewicz I. D., Ind. Enging. Chem. **32**, 1009 (1940).
56. Schlossberger F., Z. anorg. allg. Chem. **104**, 358 (1942).
57. Niggli P., Lehrbuch der Mineralogie, Band **I**, 310, 3. Auflage (Berlin 1941).
58. Niggli P., Koenigsberger J. und Parker R. L., Die Mineralien der Schweizeralpen (Basel 1940).
59. Weiser H. B., Milligan W. O. und Cook E. L., Chem. Zentralblatt II, 2341 (1942).
60. Schröder A., Z. Krist. **67**, 485 (1928).
61. Arzruni A., Physikalische Chemie der Kristalle (Braunschweig 1893).
62. Buerger M. J. und Bloom M. C., Z. Krist. **96**, 182 (1937).
63. Thenard L. J. und Biot I. B., Soc. d'Arceuil **2**, 206 (1809).
64. Frankenheim M. L., J. prakt. Chem. **16**, 1 (1839).
65. Wybouroff G., Bull. Soc. franç. Min. **13**, 277 (1890).
66. Niggli P., Lehrbuch der Mineralogie, Band **I**, 530, 2. Auflage (Berlin 1924).
67. Barth T. F. W., Am. Jour. Sc. **27**, 273 (1934).
68. Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik, Band **III**, 11. Auflage, 227 (Braunschweig 1925).
69. Dehlinger U., Chemische Physik der Metalle und Legierungen, Physik und Chemie in Einzeldarstellungen, Band **III**, 37 (Leipzig 1939).
70. Dehlinger U., Gitteraufbau metallischer Systeme (Leipzig 1935).
71. Niggli P., Der feste Körper (Leipzig 1938).
72. Kordes E., Z. Krist. **92**, 139 (1935).
73. Ewald P. P. und Hermann C., Z. Krist. SB **I**, 486 (1931).
74. Bernal J. D., Trans. Faraday Soc. . . .
75. Pauling L., J. Amer. chem. Soc. **51**, 1010 (1929).
76. Pauling L., J. Amer. chem. Soc. **49**, 165 (1927).
77. Pauling L., Z. Krist. **67**, 377 (1928).
78. Pauling L., Z. Krist. **73**, 97 (1930).
79. Ewald P. P. und Hermann C., Z. Krist. SB **I**, 135, 158 (1931).
80. Ewald P. P. und Hermann C., Z. Krist. SB **II**, 14 (1937).
81. Niggli P., Schweiz. Min. Petr. Mitt. **XXII**, 305 (1942).
82. Pauling L. und Sturdivant J. H., Z. Krist. **68**, 239 (1928).
83. Sturdivant J. H. and Pauling L., Z. Krist. **69**, 557 (1929).
84. Shôji H., Z. Krist. **77**, 381 (1931).
85. Aminoff G. und Bromée B., Z. Krist. **80** 355 (1931).
86. Laves F., Z. Elektrochem. **45**, 2 (1939).
87. Wagner C. und Schottky W., Z. phys. Chem. **B 11**, 163 (1931).
88. Ewald P. P. und Hermann C., Z. Krist. SB **I**, 484 (1931).
90. Posnjak E. und Barth T., Physical Rev. **38**, 2234 (1931).
91. Koppel I., Chemiker-Taschenbuch, 60. Auflage (Berlin 1937).
92. Niggli P., Der Artbegriff in der Mineralogie (im Druck).
93. Niggli P., Lehrbuch der Mineralogie, Band **I**, 620, 3. Auflage (Berlin 1941).

Mineralog-petrographisches Institut der E. T. H.
Eingegangen: 11. September 1943.