

Andersson Phasen, dichteste Packung und Wadsley Defekte im System Ti-Cr-O

O. W. FLÖRKE UND CHIHMING WANG LEE

Gruppe Kristallographie, Institut für Mineralogie, Ruhr-Universität Bochum, D-463 Bochum, Germany

Institute of Geology, Taiwan University, Taipei, Taiwan, China

Received July 24, 1969

The revision of the titania-rich part of the system Ti-Cr-O confirmed the existence of Andersson Phases $Ti_{n-2}Cr_2O_{2n-1}$ ($n = 6, 7, 8, 9$). Compositions with $n = 8, 9, 10, 11$, and 12 transform reversibly into high-modifications above 1400°C. Rutile as well as the composition $Ti_2Cr_2O_7$ show ranges of homogeneity, increasing with increasing temperature. Cr_2O_3 exists beyond the $Ti_2Cr_2O_7$ range, it doesn't show a remarkable solubility for titania. Both the structures of rutile and of Cr_2O_3 can be described as hexagonal close packing of oxygen, the metal atoms in octahedral holes. Starting with pure titania Cr occupies the empty octahedral holes of rutile, forming defects with the structural arrangement of the Cr_2O_3 structure which show a two-dimensional coherence with the mother structure. These defects are called Wadsley intergrowth defects. Beyond a critical Cr concentration cooperation takes place between the randomly distributed Wadsley defects, forming long-range ordered arrangements of alternating blocks of rutile structure with shear planes of Cr_2O_3 structure, the Andersson phases.

1. Das Zustandsdiagramm Ti-Cr-O

Das System wurde von Hamélin (1), Andersson, Sundholm, und Magnéli (2), Flörke (3), Kwestroo und Roos (4) und Lee (5) als pseudobinäres System TiO_2 - $CrO_{1.5}$ untersucht.

Die Ergebnisse von Hamélin, Andersson *et al.* und von Flörke sind in Abb. 1 zusammengestellt. Alle drei Untersuchungen zeigten, daß sich vom reinen TiO_2 bis zu ca. 5 Mol% $CrO_{1.5}$ der Homogenitätsbereich der Rutilstruktur erstreckt. Andersson *et al.* fanden, daß mit höheren $CrO_{1.5}$ -Gehalten diskrete Titanchromoxidphasen (Andersson Phasen) auftreten, die der allgemeinen Zusammensetzung $Ti_{n-2}Cr_2O_{2n-1}$ gehorchen. Bei 50 Mol% $CrO_{1.5}$ soll eine Verbindung $Ti_2Cr_2O_7$ auftreten. Mit höheren Chromgehalten tritt freies $CrO_{1.5}$ neben $Ti_2Cr_2O_7$ auf.

Die eigenen Untersuchungen, die in kleinen Temperatur- und Konzentrationsschritten das System abfragten, zeigten, daß sich der Homogenitätsbereich der Rutilstruktur mit steigender Temperatur zur $CrO_{1.5}$ -reichen Seite hin verbreitert. Sie zeigten weiter, daß die Verbindung $Ti_2Cr_2O_7$ schon ab 47 Mol% $CrO_{1.5}$ auftritt und daß sie einen sich mit steigender Temperatur verbreiternden

Homogenitätsbereich besitzt.

1.1. Das Rutilgebiet

Die Grenze des Homogenitätsbereiches der Rutilstruktur verschiebt sich von ca. 4 Mol% $CrO_{1.5}$ bei 1200°C bis zu 9 Mol% $CrO_{1.5}$ bei 1500°C (Abb. 2).

Im Bereich der Rutilstruktur vergrößert sich a_0 mit steigendem Chromgehalt (Abb. 3 und Tabelle I), c_0 bleibt praktisch unverändert.

1.2. Das Gebiet der Andersson Phasen

Oberhalb einer temperaturabhängigen kritischen Grenzkonzentration an $CrO_{1.5}$ ist die Rutilstruktur nicht mehr beständig. An ihre Stelle treten homologe Phasen im Sinne Magnéli's (6) der allgemeinen Zusammensetzung $Ti_{n-2}Cr_2O_{2n-1}$. Lee (5) konnte zeigen, daß sich diese Phasen oberhalb etwa 1450°C in Hoch-Modifikationen umwandeln.

1.2.1. *Die Tief-Formen der Andersson Phasen.* Andersson Phasen treten zwischen 12-33 Mol% $CrO_{1.5}$ auf. Als diskrete Phasen mit eigenem Existenzgebiet, das gegen das der Nachbarphase durch ein Zweiphasengebiet abgegrenzt ist, sind

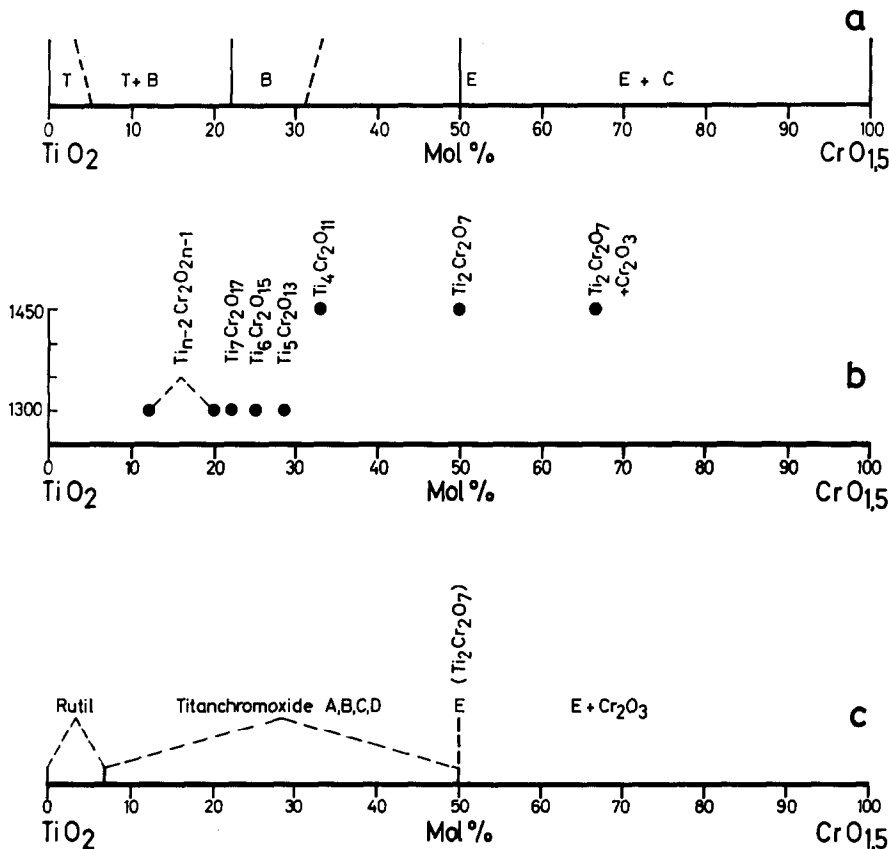


ABB. 1. System TiO₂-CrO_{1.5}. (a) nach Hamélin (1), T = Rutil, B = Mischkristall, E = Ti₂Cr₂O₇, C = Cr₂O₃; (b) nach Andersson *et al.* (2); (c) nach Flörke (3), (zwischen 1200 und 1450°C).

gesichert: Ti₄Cr₂O₁₁, Ti₅Cr₂O₁₃, Ti₅Cr₂O₁₅, und Ti₇Cr₂O₁₇.

Bei geringeren CrO_{1.5} Gehalten (<22 Mol % CrO_{1.5}) setzt sich zwar die charakteristische Tendenz der Interferenzverschiebungen im Röntgenpulverdiagramm fort, es können aber keine Zweiphasengebiete mehr identifiziert werden. Allgemein zeigen die Interferenzlagen mit der Änderung des CrO_{1.5} Gehaltes einen kontinuierlichen Gang. Die Röntgenogramme sind ähnlich wie das von entsprechenden homologen Phasen in den Systemen Ti-O [Andersson und Magnéli (7)] und V-O [Andersson (8)] her bekannt ist. Während Mischkristallreihen im allgemeinen mit abnehmendem *d* Wert zunehmende Verschiebung der Röntgeninterferenzen der Mischglieder gegenüber denen der reinen Endglieder zeigen, verhalten sich diese homologen Phasen gerade entgegengesetzt.

1.2.2. Die Hoch-Formen der Andersson Phasen. Mit zunehmendem Chromgehalt wandeln sich die Andersson Phasen bei steigender Temperatur reversibel in Hoch-Modifikationen um. Diese Umwandlung braucht Zeit, was auf einen diffusiven

Transformationsprozeß schließen läßt. Eingefrorene Zwischenzustände sind durch teilweise diffuse Interferenzen im Pulverdiagramm charakterisiert. Für die Zusammensetzungen Ti₅Cr₂O₁₃, Ti₄Cr₂O₁₁ und chromreichere Zusammensetzungen konnte die Umwandlung in die Hochform bisher noch nicht experimentell gesichert werden. Ausgehend von der Rutilstruktur gelang die Indizierung des Pulverdiagrammes der Hoch-Modifikation von Ti₈Cr₂O₁₉. Es handelt sich um eine monokline Zelle mit

$$\begin{aligned} a_0 &= 14.11 \text{ \AA} \quad (3 \times a_0 \text{ Rutil} = 13.78 \text{ \AA}), \\ b_0 &= 4.59 \text{ \AA} \quad (a_0 \text{ Rutil} = 4.593 \text{ \AA}), \\ c_0 &= 17.68 \text{ \AA} \quad (6 \times c_0 \text{ Rutil} = 17.748 \text{ \AA}), \\ \beta &= 92.52^\circ. \end{aligned}$$

Abb. 4 zeigt Guinieraufnahmen von Rutil, Hoch-Ti₈Cr₂O₁₉ und Tief-Ti₈Cr₂O₁₉.

1.2.3. Titanchromoxide in der Nachbarschaft der Zusammensetzung Ti₂Cr₂O₇. Die Verbindung Ti₂Cr₂O₇ hat nach eigenen Untersuchungen mit steigender Temperatur einen zunehmend breiteren Homogenitätsbereich. Die theoretische Zusammensetzung mit 50 Mol % CrO_{1.5} wird nur oberhalb

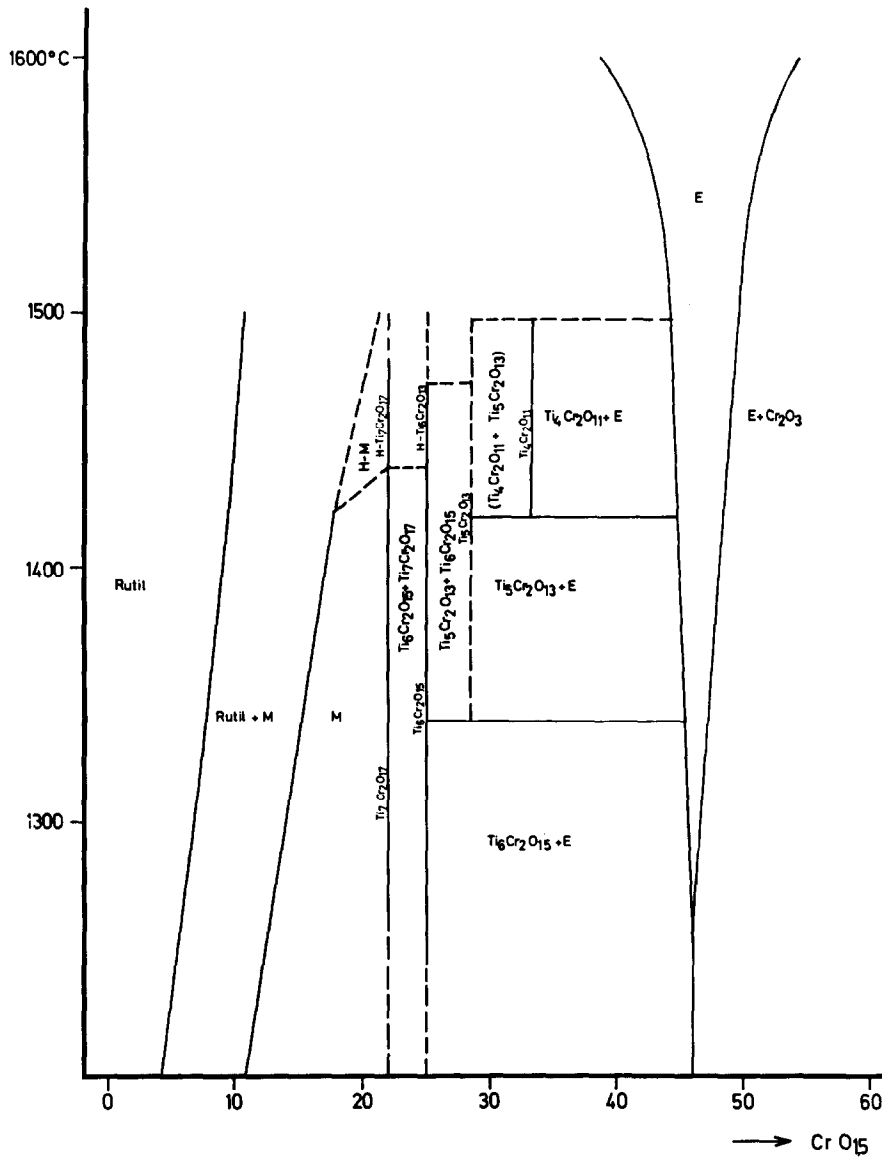


ABB. 2. Zustandsdiagramm des Systems TiO₂-CrO_{1.5} nach Lee (5).

TABELLE I
GITTERKONSTANTEN VON RUTIL MIT UND OHNE Cr EINBAU

	a_0	c_0	c_0/a_0
Reiner Rutil	$4.593 \pm 0.0005 \text{ \AA}$	$2.958 \pm 0.0004 \text{ \AA}$	0.6441
Rutil + 7 Mol% CrO _{1.5}	4.605 ± 0.0005	2.957 ± 0.0004	0.6422

1450°C homogen erhalten, während unterhalb dieser Temperatur freies CrO_{1.5} auftritt. Das an Chrom ärmste Endglied enthält 46 Mol% CrO_{1.5}.

In Abhängigkeit vom Chromgehalt verschieben sich die Röntgenpulverinterferenzen im gleichen

Sinne, wie bei den zuvor diskutierten homologen Andersson Phasen, ohne daß Zweiphasengebiete erkennbar sind. D.h. es liegt offenbar auch hier eine homologe Reihe vor, die auf der chromreichen Seite durch das Existenzgebiet des Cr₂O₃ begrenzt

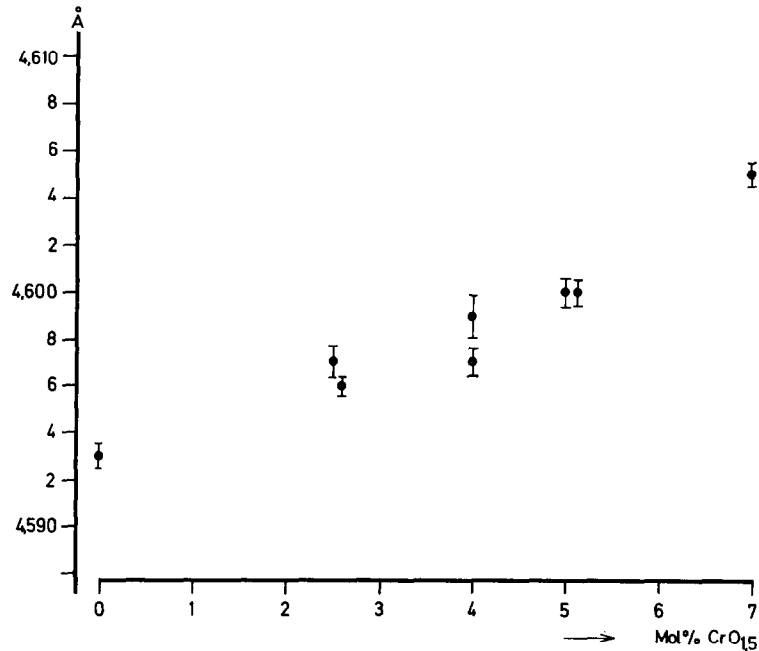


ABB. 3. Variation von a_0 im Homogenitätsbereich der Rutilstruktur mit dem $\text{CrO}_{1.5}$ Gehalt nach Lee (5).

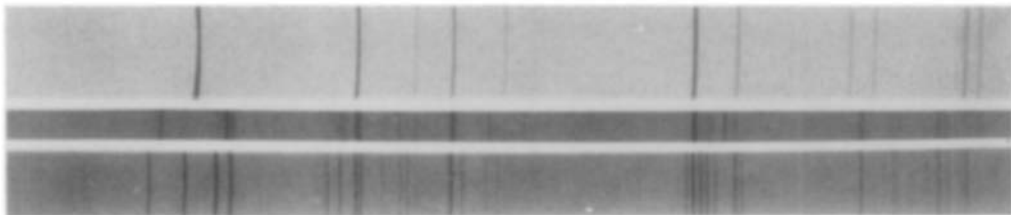


ABB. 4. Guinieraufnahmen ($\text{Cu}_{k\alpha}$ Strahlung) oben Rutil, Mitte Hoch-Modifikation von $\text{Ti}_8\text{Cr}_2\text{O}_{19}$, unten Tief-Modifikation von $\text{Ti}_8\text{Cr}_2\text{O}_{19}$.

wird, ganz analog wie im Bereich zwischen 12 und 22 Mol% $\text{CrO}_{1.5}$, in dem ebenfalls keine Zweiphasengebiete beobachtet werden können. Estreten also in den jeweiligen Grenzgebieten zur Rutilstruktur auf der einen und zur Cr_2O_3 Struktur auf der anderen Seite kontinuierlich sich ändernde Phasen auf.

In diesem Zusammenhang ist eine Bemerkung über den Phasenbegriff notwendig. Jagodzinski (9) hat daraufhingewiesen, daß die Begriffe Phase und Kristall fälschlich als Synonyma verwendet werden, obwohl beide Begriffe prinzipiell verschieden definiert sind: Die Phase thermodynamisch und der Kristall strukturell. Die Verknüpfung beider Begriffe erfolgt über das kooperative Phänomen der Kristal-

lisation. Für beide Begriffe gilt, daß sie im strengen Sinne nur für unendlich ausgedehnte Systeme angewendet werden dürfen. Die Struktur z.B. ist in den Dimensionen der statistischen Schwankungserscheinungen nicht mehr definiert. Besonders problematisch wird die Anwendung sowohl des Phasen— als auch des Kristallbegriffes bei Entmischungen, die durch das Auftreten von kohärenten Zwischenstrukturen zwischen homogenem Kristall und fertig entmischem Wirtkristall- Gastkristallsystem charakterisiert sind. Derartige Systeme liegen aber gerade bei den hier diskutierten homologen Phasen vor. Es ist im Falle der Titanchromoxide bisher noch nicht gelungen, die Phasen voneinander zu separieren. Obwohl die strukturelle Inhomogenität

TABELLE II

ORIENTIERTE VERWACHSUNG VON OXIDEN MIT DICHTESTER SAUERSTOFFPACKUNG MIT RUTIL

Verwachsungs-partner	Verwachsungsgesetz
Rutil-Korund	(100) und [001] von Rutil parallel (0001) und [100] von Korund
Rutil-Haematit	wie bei Rutil-Korund
Rutil-Cr ₂ O ₃	wie bei Rutil-Korund
Rutil-Magnetit	(100) und [001] von Rutil parallel (111) und [110] von Magnetit.

evident ist (Mikroskopie, Röntgenographie), kann das System noch nicht mit Sicherheit als thermodynamisch mehrphasig angesehen werden.

2. Einkristallzucht

Die Zucht von Einkristallen ist in diesem System noch immer problematisch. Auch bei sehr hohen Temperaturen neigen die Titanchromoxide nicht stark zur Rekristallisation. Ausgedehntes Tempern bei hohen Temperaturen führt zu der Gefahr erheblicher Chromverdampfungen [Flörke (3)].

Versuche durch chemischen Transport im abgeschmolzenen Kieselglasrohr (mit Cl₂ und HCl), sowie unter Hydrothermalbedingungen (mit H₂O, HCl, NH₄Cl, NH₄OH und Na₂CO₃) Kristalle zu züchten, hatten keinen Erfolg, ebenso Zuchtversuche in Lösungsschmelzen. Erfolgreich ist die Zucht direkt aus der Schmelze, allerdings werden die Kristalle dabei reduziert. Beim Abkühlen einer größeren Schmelzmenge kristallisieren in Hohlräumen Einkristalle bis zu 1–2 mm Länge aus. Mit steigendem Chromoxidgehalt der Schmelze verringert sich die Qualität der abgeschiedenen Kristalle. Die Kristalle müssen durch Nachglühen an Luft wieder aufoxydiert werden. Eine weitere Möglichkeit ergibt sich durch Tempern von synthetischen Rutil-Einkristallen in CrO_{1,5} Pulver. Die Kristalle überziehen sich dabei mit einer schwarzen ferromagnetischen Reaktionsrinde. Unter dieser Rinde ist die Oberfläche der Rutilstruktur teilweise korrodiert. Dünnschliffe zeigen, daß bei kurzen Reaktionszeiten das Innere der Kristalle noch farblos, d.h. daß hier noch kein Chrom eindiffundiert ist. Bei ausreichend langem Tempern wandert die charakteristische rotbraune Färbung des Kristalls bis ins Innere vor. Gleichzeitig beobachtet man vom Rand des Einkristalls her fortschreitend das Auftreten von Andersson Phasen, die sich in lamellarer Form an Keimstellen

im Wirkkristall ausgeschieden haben. Die Lamellen der Andersson Phasen haben im Gegensatz zu den dunkelrotbraunen Partien der Matrix olivbraune Färbung, sie sind stark pleochroitisch. Die Reaktionsrinde auf der Oberfläche der Kristalle besteht vorwiegend aus winzigen orientiert abgeschiedenen Kriställchen von Cr₂O₃, die mit ihren (0001)-Flächen parallel zur (100)-Fläche des Rutilkristalls orientiert sind. Dieser Befund stimmt mit den in der Natur gefundenen Beispielen für die orientierte Verwachsung von Rutil und Oxiden mit Korundstruktur (s. Tabelle II) überein.

3. Diskussion der Strukturen von Rutil, CrO₂ und Cr₂O₃

3.1. Die Rutilstruktur

Im Allgemeinen werden die Modifikationen des TiO₂ als Verknüpfungen und Verkettungen von TiO₆ Koordinationsoktaedern aufgefaßt. Betrachtet man bei Rutil die Anordnung der Sauerstoffatome für sich, dann erhält man eine deformierte, hexagonal dichteste Packung [Niggli (10)]. Die dichtest gepackten Sauerstoffebenen liegen parallel zu den Flächen {100}. Die Titanionen besetzen die Hälfte der oktaedrischen Lücken, sie sind parallel zur Richtung [001] lückenlos aneinandergereiht. Die oktaedrischen Lücken der Sauerstoffpackung werden durch die Titanionen derart deformiert, daß die Mittellinien der ebenfalls parallel [001] aufgereihten Sauerstoffe in Richtung [100] und [010] abwechselnd über und unter der idealen Schichtebene liegen. Der Abstand zwischen zwei identischen Sauerstoffebenen ist 4.95 Å (a₀). Sahl (11) hat gitterenergetische Berechnungen durchgeführt, die klarlegen, warum die Sauerstoffpackung im Rutiltyp nicht orthorhombisch-pseudo-hexagonal deformiert ist. Die Beziehung zwischen Rutil- und Korundstruktur wird besonders deutlich, wenn man dennoch die Rutilstruktur pseudo-hexagonal aufstellt.

Die pseudo-hexagonalen a₁ und a₂ Achsen liegen parallel den tetragonalen Richtungen [013] und [013]. Die pseudo-hexagonale c Achse ist mit der tetragonalen a₁ Achse [100] identisch (Abb. 5, 6, und 7). In der Projektion auf die tetragonale (100)-Ebene zeigt die Rutilstruktur unmittelbar die Beziehungen zur Korundstruktur.

3.2. Die Struktur von CrO₂

Das ferromagnetische Chromdioxid CrO₂ hat Rutilstruktur. Die Zelldimensionen weichen in a₀ um 3.7%, in c₀ um 1.3% von denen des Rutils ab. Es bestehen demnach gute Voraussetzungen für

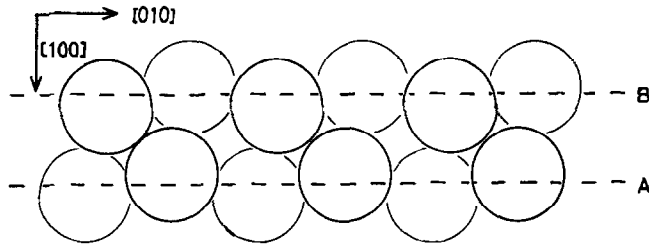


ABB. 5. Rutilstruktur, Projektion der Sauerstoffatome auf die (001)-Ebene; AB = deformierte dichtest gepackte Schichten im Querschnitt.

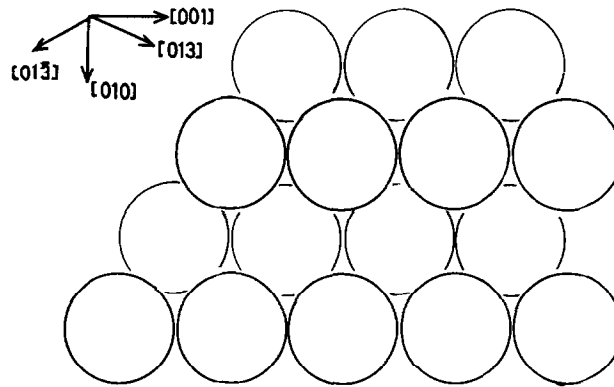


ABB. 6. Rutilstruktur, dichtest gepackte Sauerstoffschicht auf (100)-Ebene projiziert.

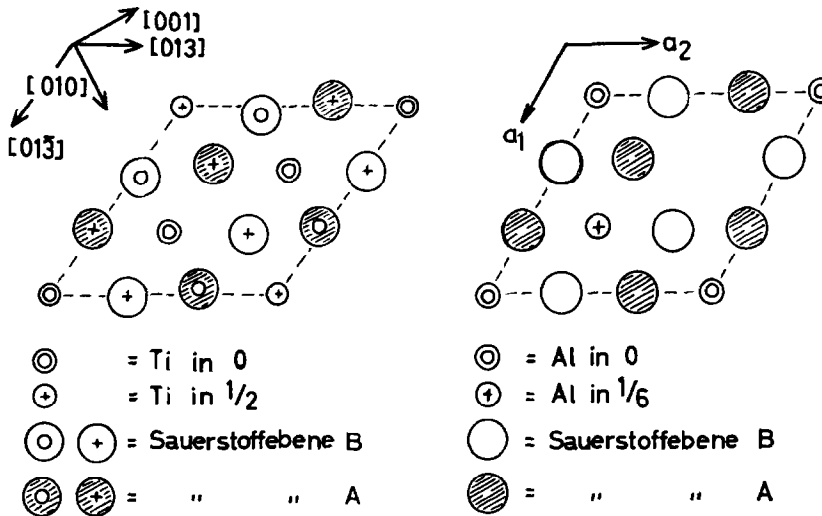


ABB. 7. Ausschnitte aus der pseudo-hexagonalen Elementarzelle von Rutil mit $a/2, a/2$ in Richtung der pseudo-hexagonalen c Achse projiziert und aus der hexagonalen Elementarzelle von Cr_2O_3 , von 0 bis $c/3$ mit a_1, a_2 projiziert in Richtung der hexagonalen c Achse.

Mischkristallbildung. Oberhalb 500°C ist unter normalem Druck CrO_2 nicht mehr beständig. Eigene Versuche haben gezeigt, daß bei sehr hohen Temperaturen intermediär höhere Chromoxide gebildet

und kurzzeitig beständig sein können und damit die Möglichkeit des Einbaues in die Rutilstruktur und der Stabilisierung gegeben ist. Eine sichere experimentelle Evidenz für den Einbau von Cr^{4+}

TABELLE III

Rutilzelle (pseudohexagonal)	Cr ₂ O ₃ -Zelle (hexagonal)
$a_1 \text{ psh} = a_2 \text{ psh} = 2 \times 4.98 \text{ \AA}$	$a_1 = a_2 = 4.94 \text{ \AA}$
$c \text{ psh} = 4.59 \text{ \AA}$	$c = 3 \times 4.53 \text{ \AA}$
$\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$	$\alpha_1 = \alpha_2 = 90^\circ$
$\gamma = 125^\circ$	$\gamma = 120^\circ$
$Z = 12 = 4 \times \text{Ti}_3\text{O}_6$	$Z = 6 = 3 \times \text{Al}_4\text{O}_6$

auf Ti⁴⁺ Plätzen ist jedoch noch nicht vorhanden.

3.3. Die Cr₂O₃ Struktur

Dichromtrioxid kristallisiert mit Korundstruktur, die Sauerstoffatome bilden eine deformierte, hexagonale Kugelpackung. Die Chromatome besetzen $\frac{2}{3}$ der oktaedrischen Lücken. Infolge alternierender Besetzung innerhalb der einzelnen Sauerstoffschichten stellt sich die Identität in Richtung der *c* Achse (Stapelrichtung) erst nach sechs aufeinanderfolgenden Sauerstoffschichten wieder ein.

3.4. Vergleich der Struktur von Rutil und Cr₂O₃

Wie Tabelle III zeigt, stimmen die Dimensionen der pseudohexagonal aufgestellten Rutilstruktur mit denen der hexagonal aufgestellten Cr₂O₃ Struktur gut überein.

Zum Vergleich beider Strukturen eignen sich Zellausschnitte mit *a*/2, *a*/2, *c* beim pseudohexagonal aufgestellten Rutil und mit *a*, *a*, *c*/3 beim Cr₂O₃. In beiden Zellausschnitten liegen gleichviel Sauerstoffatome in gleicher Packungsfolge vor, sie unterscheiden sich durch die Besetzung der oktaedrischen Lücken.

4. Der Einbau von Chrom in TiO₂

Bisher ist nur bekannt, daß Chrom in oktaedrische Lücken einer Sauerstoffpackung eintritt. Unter diesen Voraussetzungen lassen sich für den Einbau von Chrom in die Rutilstruktur folgende Modelle diskutieren:

A. Ungeordneter oder geordneter Einbau.

A.a. Auf Titanplätzen.

A.b. Auf unbesetzten Oktaederlücken = interstitiell.

B. Einbau als Cr³⁺ oder als Cr⁴⁺.

B.a. Als Cr³⁺.

B.b. Als Cr⁴⁺.

Bei unveränderter Sauerstoffpackung reicht die Existenz der Rutilstruktur vom Verhältnis Ti:O

0,500 bis 0,505. Es ist wahrscheinlich, daß ein Teil des Chroms gemäß A.a. und B.b. als Cr⁴⁺ auf Ti⁴⁺ Plätzen eingebaut wird, denn die Rutilstruktur kann mehr Chrom aufnehmen (bei 1200°C 2,5 Mol% Cr₂O₃, bei 1400°C 5 Mol%) als zum Beispiel Al³⁺ (bei 1400°C maximal 2 Mol% Al₂O₃) oder Fe³⁺ (bei 1200°C maximal 1,5 Mol% Fe₂O₃). Auch die Blockierung des Cr Einbaues bei Dotierung von Rutil mit Ta⁵⁺ spricht dafür.

Der Einbau von Cr³⁺ auf Ti⁴⁺-Plätzen (A.a., B.a.) besitzt aufgrund der energetischen Berechnungen von Sahl (11) keine große Wahrscheinlichkeit. Bereits geringe Mengen würden das Gleichgewicht der TiO₆ Koordinationen stark stören. Dagegen ist der Einbau von Cr³⁺ auf den unbesetzten Oktaederlücken der Packung (A.b., B.a.) sehr wahrscheinlich. Dabei werden diese Lücken ein wenig in Richtung der *a*₀ Achsen aufgeweitet, während *c*₀ praktisch unverändert bleibt. Dies wird durch die in 1.1. mitgeteilten experimentellen Ergebnisse bestätigt. Durch diese Art des Einbaues werden lokale Fehler im Sinne der Cr₂O₃ Struktur erzeugt. Zwischen Fehler und Mutterstruktur besteht in zwei Dimensionen ein struktureller Zusammenhang, nur in der dritten Dimension wird ein Störung erzeugt. In der Umgebung der Fehler werden bestimmte Ti⁴⁺ Plätze der Rutilstruktur gleichwertig mit Cr³⁺ Plätzen der Korundstruktur. Auf diesen Plätzen ist der Einbau von Cr³⁺ oder von Ti³⁺ (A.a., B.a.) unter Erhaltung der Sauerstoffpackung möglich, wenn der Fehler dreidimensional ausgedehnt ist. Fehler mit zweidimensionaler Kohärenzbeziehung zur Mutterstruktur werden die Tendenz haben, geballt aufzutreten, weil damit die notwendige Störung der Mutterstruktur in der dritten Dimension minimalisiert wird. Wir nennen sie—einem Vorschlag S. Andersson's folgend†—Wadsley Fehler oder Wadsley Verwachsungsfehler, zum ehrenden Gedächtnis des verstorbenen A. D. Wadsley, dessen bahnbrechende Arbeiten von entscheidendem Einfluß auch auf unsere Forschungen waren.

Bei gegebener Temperatur kommt es bei einer kritischen Chrom-Konzentration in der Rutilstruktur zum kooperativen Zusammenschluß der Wadsley Fehler zu zwei-dimensional unendlichen Scherstrukturpaketen. Diese haben die Anordnung der Cr₂O₃ Struktur. Sie treten in der Rutilstruktur in regelmäßiger Wechselfolge auf, wodurch die strukturelle Anordnung der Andersson Phasen entsteht.

† S. Andersson, Nachruf auf Arthur David Wadsley, Proceedings of Conference on the Chemistry of Extended Defects in Nonmetallic Solids, Scottsdale, Arizona, USA, April 1969.

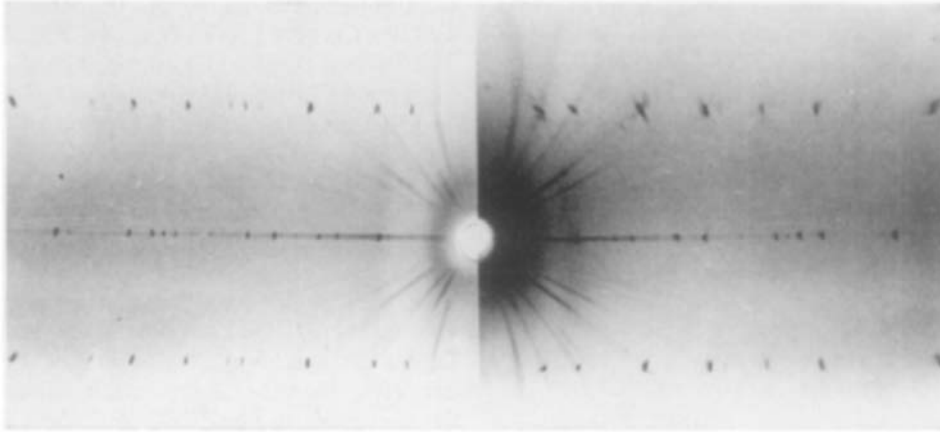


ABB. 8. Drehkristallaufnahme um [001] eines Rutilkristalls, 10^4 1400°C in $\text{CrO}_{1,5}$ -Pulver getempert, schnell abgekühlt. Links: chromfreie Innenzone, rechts: chromreiche Randzone mit diffusen Intensitätshöfen. Reflexaufspaltung in Primärstrahlennähe durch Absorption.



ABB. 9. Ausschnitt aus Weissenbergaufnahme um [001], Äquator, eines Kristalls wie in Abb. 8, jedoch bei 1200°C 1^4 nachgetempert. Chromreiche Randzone mit Satellitenreflexen der ausgeschiedenen Andersson-Phasen.

Wählt man eine bestimmte Zusammensetzung im System, die oberhalb 1500°C noch im Existenzgebiet der Rutilstruktur liegt und tempert sie bei einer Temperatur, bei der bereits Andersson Phasen neben Rutil vorliegen, dann erhält man in der zeitlichen Abfolge zuerst das Stadium der Vorausscheidung, wie es von Saalfeld und Jagodzinski (12) für Al_2O_3 übersättigte Spinelle beschrieben worden ist. Röntgen-Einkristallaufnahmen zeigen um Rutilreflexe mit $h+k+l=2n$ die charakteristischen Höfe diffuser Intensität, die sich in Richtung der reziproken Gitterstäbe $[h00]$ und $[hh0]$ erstrecken. Dies zeigt, daß das Sauerstoffgitter durch die Chromdiffusion wenig beeinflusst wird. Infolge der strukturellen Spannungen beobachtet man einen Anstieg der Vickers-Härte in

den Zonen mit Vorausscheidung. Im weiteren zeitlichen Verlauf der Wärmebehandlung entwickelt sich dann die Ausscheidung der Andersson Phasen. Um die Rutilreflexe scharen sich Satellitenreflexe, die untereinander durch diffuse Intensität verbunden sind (Abb. 8 und 9).

Geht man bei konstant gehaltener Temperatur im System vom reinen TiO_2 zu steigendem Chromgehalt vor, dann bilden sich zuerst interstitielle Chromfehler aus, die in der Rutilstruktur statistisch ungeordnet verteilt sind. Mit steigendem Chromgehalt nimmt die durch die Fehler verursachte Spannung und die Tendenz zur Ballung der Fehler in der Rutilstruktur zu. Beim Erreichen einer kritischen Konzentration setzt die Keimbildung für die Ausscheidung von in sich und mit der

Rutilstruktur zusammenhängenden lamellaren Scherpaketen mit Chromoxidstruktur ein. Wegen der zweidimensionalen Beziehungen zur Rutilstruktur verringert sich schlagartig die Zahl der Störungen welche den Übergang von den Wadsley Defekten zur Rutilstruktur in der dritten Dimension vermitteln. Es kommt durch die Ausbildung dieser Verwachsungsstruktur zu einer Entspannung der verbleibenden Bereiche der Rutilstruktur. Blöcke von Rutilstruktur sind mit Scherpaketen der Cr_2O_3 Struktur regelmäßig verwachsen. Mit zunehmendem Chromgehalt steigt der Anteil der Scherpakete. Im Röntgenbild erscheinen die Interferenzen der Andersson Phasen zunehmend stärker neben denen des Rutils. Der Anteil an Rutilstruktur geht zurück bis schließlich die Strukturbereiche von Rutil nicht mehr kohärent streuen und im Röntgenbild daher keine eigenen Reflexe mehr liefern. Von hier ab erscheinen nur noch die Reflexe der Andersson Phasen im Röntgenbild.

Der stetige Übergang im Bereich der Zusammensetzung $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ läßt erwarten, daß auf dieser Seite des Systems ein analoger Mechanismus vorliegt. Der Übergang der Andersson Phasen in ihre Hoch-Modifikationen geht wahrscheinlich auf einen Ordnungs-Unordnungsübergang der Scherpakete in Wadsley-Fehler zurück. Es fehlen aber hier noch Einkristall-Untersuchungen, um sichere Aussagen machen zu können. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei dichtesten Packungen homologe Phasen in Systemen immer dann zu erwarten sein werden, wenn bei gleicher Anordnung im Anionenteilgitter verschiedene Lückenbesetzungen durch die Metallionen möglich sind, im Sinne zweier verschiedener Randstrukturen.

Ausgehend von der einen Randstruktur können sich in ihr Scherpakete der anderen Struktur regelmäßig anordnen und damit homologe Derivat-Strukturen bilden. Von dieser Betrachtung her ergeben sich sehr enge Beziehungen zur eindimensionalen Arten-Stapelfehlordnung und zum Phänomen der Polytypie.

Anerkennung

Herrn Dr. K. Sahl danken wir für wertvolle Diskussionen

Literaturverzeichnis

1. M. HAMÉLIN, *Bull. Soc. Chim. France* 1421 (1957).
2. S. ANDERSSON, A. SUNDHOLM, UND A. MAGNÉLI, *Acta Chem. Scand.* **13**, 989 (1959).
3. O. W. FLÖRKE, Hab. Schrift, Eidg. Techn. Hochsch. Zürich, (1960); *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **38**, 133 (1961).
4. R. E. KWESTROO UND A. ROOS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **13**, 325 (1960).
5. C. W. LEE, Dissertation Univ. Bochum, 1968; *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, im Druck.
6. A. MAGNÉLI, *Acta Cryst.* **6**, 495 (1953).
7. S. ANDERSSON UND A. MAGNÉLI, *Naturwis.* **43**, 495 (1956); S. ANDERSSON, B. COLLEN, U. KUYLENSTIERNA, UND A. MAGNÉLI, *Acta Chem. Scand.* **11**, 1641 (1957); S. ANDERSSON, B. COLLEN, G. KRUSE, U. KUYLENSTIERNA, A. MAGNÉLI, H. PESTMALIS, UND S. ÅSBRINK, *Acta Chem. Scand.* **11**, 1653 (1957).
8. S. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.* **8**, 1599 (1954).
9. H. JAGODZINSKI, "Beiträge zur Physik und Chemie des 20. Jahrhunderts," (O. R. Frisch, F. A. Paneth, F. Laves, und P. Rosbaud, Eds.) 188, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, (1959).
10. P. NIGGLI, *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **22**, 305 (1942).
11. K. SAHL, *Acta Cryst.* **19**, 1027 (1965).
12. H. SAALFELD UND H. JAGODZINSKI, *Z. Krist.* **109**, 2 (1957).