

# Die Phase $\text{Ti}_2\text{O}$

Von

**H. Nowotny** und **Elisabeth Dimakopoulou**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 22. Juli 1959)

Auf Grund der im  $\alpha$ -Bereich:  $\text{Ti—TiO}_{0,5}$  auftretenden Überstrukturlinie (0003) wird die Existenz der Ordnungsphase  $\text{Ti}_2\text{O}$  bestätigt.

Vor einiger Zeit erschien eine Arbeit von *S. Andersson*, *B. Collén*, *K. Kuylenstierna* und *A. Magnéli*<sup>1</sup> über Untersuchungen im System: Titan—Sauerstoff. Darin wird die Existenz eines  $\text{Ti}_2\text{O}$  mit dem Charakter einer Ordnungsphase im schon früher beobachteten und röntgenographisch mehrfach studierten  $\alpha$ -Bereich:  $\text{Ti—TiO}_{0,5}$  nachgewiesen. Dies veranlaßt uns, über einige orientierende Versuche aus dem Jahre 1955 zu berichten, die auf Anregung von *K. K. Kelley*<sup>2</sup> im Anschluß an dessen thermochemische Messungen im  $\alpha$ -Gebiet durchgeführt wurden. Der dabei erhaltene, nicht der Erwartung entsprechende Verlauf der Bildungswärmen in Abhängigkeit von der Sauerstoff-Konzentration legte nämlich die Vermutung nahe, daß dies durch die mögliche Ausbildung einer Überstruktur bedingt sein könnte. Tatsächlich führt die von *P. Ehrlich*<sup>3</sup> vorgeschlagene Struktur bei voller Besetzung der oktaedrischen Lücken zu einer Anti-NiAs-Struktur. In diesem Falle kann sich zwanglos bei  $\text{Ti}_2\text{O}_{2-x}$  ( $x = 1$ ), also nahe der Grenze des  $\alpha$ -Bereiches, eine Anti- $\text{CdJ}_2$ -Struktur ausbilden.

Um diese seinerzeit offene Frage zu entscheiden, wurden vom verwendeten Jodtitan sowie von Legierungen mit 2 und 10 Gew. % Sauer-

<sup>1</sup> *S. Andersson*, *B. Collén*, *K. Kuylenstierna* und *A. Magnéli*, Acta Chem. Scand. **11**, 1641 (1957).

<sup>2</sup> Herrn Dr. *K. K. Kelley*, Superintendent im U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines, Berkeley (Cal.), sei an dieser Stelle für seinen wesentlichen Anteil an dieser Arbeit bestens gedankt.

<sup>3</sup> *P. Ehrlich*, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 53 (1941).

stoff Pulveraufnahmen hergestellt<sup>4</sup>. Die sauerstoffhaltigen Proben waren durch Zusammenschmelzen von Jodtitan mit der entsprechenden Menge von  $TiO_2$  (Rutil) gewonnen. Die ermittelten Gitterkonstanten stimmen jeweils mit den von *F. W. Rostocker*<sup>5</sup> gemessenen gut überein<sup>6</sup>.

Ein Vergleich des Röntgenogramms (Cu—K-Strahlung) der Probe mit 2 Gew. % Sauerstoff mit jenem von Jodtitan ergab die merkwürdige Feststellung, daß die Reflexe: (0001), (10 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 3), (10 $\bar{1}$ 4), (10 $\bar{1}$ 5) und (11 $\bar{2}$ 4) jeweils merklich stärker als im reinen Titan sind. Dies hängt aber keinesfalls mit dem Streuvermögen des eingebauten Sauerstoffs zusammen. Obwohl die Linien nicht gleich scharf sind, ist eine Wechselstruktur in Richtung der *c*-Achse auszuschließen, weil gerade die Reflexe mit *h-k* ( $\equiv \text{mod } 3$ ) und geradem *l* besonders schwach und eher diffus sind. Dagegen ist ein Habituseffekt, parallel zur Basis (0001) wahrscheinlich. Es soll bemerkt werden, daß die Aufnahmen von Jodtitan und der Probe mit 2 Gew. % Sauerstoff keine Dublett-Aufspaltung der letzten Linien aufwiesen, wohl aber jene der sauerstoffreichen Legierung mit 10 Gew. %. Im Röntgenogramm der Probe mit 10 Gew. % Sauerstoff wurde eine zusätzliche Linie gefunden, der entsprechend einer Sauerstoff-Besetzung in (1/3 2/3 1/4) der Index (0003) zugeordnet wurde. Diese Interferenz ist zwar noch etwas schwächer als (20 $\bar{2}$ 0), jedoch zweifelsfrei beobachtbar. Die (0003)-Interferenz läßt sich selbst an Aufnahmen mit Cr—K-Strahlung trotz der sehr starken Untergrundstreuung beobachten<sup>7</sup>. Dieser Befund steht somit voll im Einklang mit der Beobachtung der schwedischen Autoren<sup>1</sup>. Die Intensitätsberechnung gemäß einer Ordnung nach 1/3 2/3 1/4 war jedoch weniger befriedigend als jene für statistische Verteilung über 1/3 2/3 1/4 und 1/3 2/3 3/4. Für den schwachen (0003)-Reflex genügt ein ganz geringer Überschuß der Besetzung einer dieser Lagen. Allerdings zieht ein Einbau des Sauerstoffs auf (1/3 2/3 1/4) allein eine Verschiebung der Ti-Bausteine in Richtung der *c*-Achse nach sich, welche Annahme auch *S. Andersson* und Mitarbeiter treffen und eine genaue Strukturbestimmung in Aussicht stellen. Interessant ist der Verlauf der Gitterkonstanten nach *S. Andersson* und Mitarbeitern, weil sich — wie schon erwähnt — die Ordnungsphase in einer starken Zunahme des Verhältnisses *c/a* von  $TiO_{0,3}$  an bemerkbar macht. Der anomale Gang

<sup>4</sup> Frau *Ruban*, University of California, Department of Chemistry, danken wir für die Herstellung der Aufnahmen.

<sup>5</sup> *F. W. Rostocker*, *J. Met.* **4**, 981 (1952).

<sup>6</sup> Dissertation *Elisabeth Dimakopoulou*, Universität Wien, 1958.

<sup>7</sup> Anzeichen einer (0001)-Interferenz waren ebenfalls vorhanden, doch trat sie noch schwächer auf als andere offensichtliche Verunreinigungslinien, von welchen manche bereits im Diagramm des Jodtitans zu sehen waren. Eine auf Grund solcher sehr schwacher Interferenzen zunächst vermutete Überstruktur nach DO 19 (oder eine dazu verwandte) wurde jedoch wegen des Substitutionscharakters wieder verworfen.

der Gitterkonstanten im Bereich zwischen 20—25 At% Sauerstoff wurde bereits früher, auch von *Rostocker* festgestellt, aber offensichtlich nicht näher beachtet.

Bemerkenswert ist, daß bei einer kompletten Auffüllung der Lücken eine fiktive hexagonale  $\text{TiO}$ -Struktur entstehen würde. Diese ist nun mit der kubischen  $\text{TiO}$ -Phase (NaCl-Typ) homöotekt. Extrapoliert man die Parameterwerte auf ein solches hexagonales  $\text{TiO}$ , so ergibt sich ein Volumen, das ziemlich genau der Hälfte des Volumens des kubischen  $\text{TiO}$  ( $76 \text{ \AA}^3$ ) entspricht. Man kann annehmen, daß der Bindungszustand im sauerstoffreichen  $\alpha$ -Bereich jenem vom  $\text{TiO}$  ähnlich ist.