

Strukturuntersuchungen im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$

Von H. SAALFELD

Lehrstuhl für Strukturforschung, Universität des Saarlandes, Saarbrücken*

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 22. November 1962)

Abstract

Single-crystal investigations were carried out on a mixed crystal $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 9 \text{ Mol.}\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$ and on crystals of Cr_2O_3 . In the case of the mixed crystal a distortion of the oxygen lattice is effected by building in Cr^{3+} ions. The structure of Cr_2O_3 is strictly ordered and free of strain. Atomic parameters are given. The reason why mixed crystals in the system $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ show distortion is considered to be not only the discrepancy between the ionic radii of Al^{3+} and Cr^{3+} but also a difference in the nature of the bonding.

Auszug

An einem Mischkristall $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 9 \text{ Mol.}\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$ sowie an Cr_2O_3 -Kristallen wurden Einkristall-Untersuchungen durchgeführt. Im Fall des Mischkristalls tritt durch den Einbau von Cr^{3+} -Ionen eine Verzerrung des Sauerstoffgerüsts ein. Cr_2O_3 ist streng geordnet und spannungsfrei. Atomparameter werden mitgeteilt. Als Grund für die Verzerrung der Mischkristallglieder im System $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ wird nicht nur der abweichende Ionenradius von Al^{3+} und Cr^{3+} angesehen, sondern auch ein Unterschied im Bindungscharakter.

1. Einleitung

Die Ionenradien von Al^{3+} (0,57 Å) und Cr^{3+} (0,65 Å) sind von etwa gleicher Größenordnung, so daß zwischen den isotypen Verbindungen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Cr_2O_3 Mischkristallbildung zu erwarten ist. Die zahlreichen Untersuchungen an gesinterten und geschmolzenen Proben scheinen dies zu bestätigen. SCHMITZ-DU MONT und REINEN¹ sowie

* Jetzt: Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg.

¹ O. SCHMITZ-DU MONT und D. REINEN, Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen III: Die Lichtabsorption des dreiwertigen Chroms. Z. Elektrochem., Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 978–987.

BRENNER² beobachteten jedoch kürzlich, daß die Mittelglieder der Mischkristallreihe verbreiterte Röntgeninterferenzen zeigen, was auf Gitterspannungen hinweist. Mit Guinier-Rückstrahlauflagen konnte der Verfasser dies bestätigen. Bemerkenswert ist nach BRENNER², daß bei Hydrothermalversuchen das System $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ eine Mischungslücke besitzt, die sich erst oberhalb 800 °C schließt. Die durch Sintern oder Schmelzen hergestellten Mischkristalle mittlerer Zusammensetzung wären demnach bei Raumtemperatur metastabil. Ein Hauptgrund für das Auftreten der Mischungslücke bzw. für die Gitterzerrungen ist wohl der Unterschied der Ionenradien, der immerhin 13% beträgt. Aus den unten mitgeteilten Ergebnissen geht hervor, daß auch unterschiedliche Bindungstendenzen eine Rolle spielen. In einer früheren Arbeit des Verfassers³ war die Kationenbesetzung im Korund mit Hilfe einer Fouriersynthese parallel der Rhomboederichtung $[11\bar{1}]$ untersucht worden. Die Korundstruktur (Raumgruppe $R\bar{3}c$, 2 Moleküle pro Zelle) kann als leicht aufgeweitete hexagonale Kugelpackung der Sauerstoffatome aufgefaßt werden, in der 2/3 der verfügbaren Oktaederlücken besetzt sind.

Die Projektion $[11\bar{1}]$ wurde gewählt, weil die leeren Oktaederlücken in Blickrichtung übereinanderliegen und sofort eine mögliche Abweichung der Kationenbesetzung erkennen lassen. Auch gestattet diese Projektion eine einfache Bestimmung der Atomparameter. Die Untersuchung ergab, daß keine gestörte und auch keine ungeordnete Kationenbesetzung vorliegt. Die von PAULING und HENDRICKS⁴ mitgeteilten Parameter für Al und O wurden bestätigt. Abb. 1a zeigt einen Ausschnitt aus dieser Projektion.

Da eine Al_2O_3 -Verneuilbirne mit maximal 9 Mol-% Cr_2O_3 sowie genügend große synthetische Einkristalle von Cr_2O_3 zur Verfügung standen, wurden entsprechende Strukturuntersuchungen durchgeführt, über deren Ergebnis im folgenden berichtet wird.

2. Untersuchung des Mischkristalls ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 9 \text{ Mol}\% \text{Cr}_2\text{O}_3$)

Während Verneuilbirnen mit geringeren Cr_2O_3 -Gehalten noch homogen sind und scharfe Röntgenreflexe liefern, ist die Birne mit 9 Mol-% Cr_2O_3 stark rissig, was auf beginnende Gitterspannungen

² P. BRENNER, Hydrothermalsynthetische Arbeiten im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$. Dissertation Bonn (1962).

³ H. SAALFELD, Zur Korundstruktur. Naturwiss. 48 (1961) 24.

⁴ L. PAULING and S. B. HENDRICKS. The crystal structures of haematite and corundum. J. Amer. Chem. Soc. 47 (1925) 781—790.

deutet. Für die Fragen, ob noch eine strenge Punktlagenbesetzung der Kationen vorliegt und wie sich die Atomparameter verändern, wurde wie im Fall des Korunds eine Fourierprojektion $[11\bar{1}]$ gerechnet.

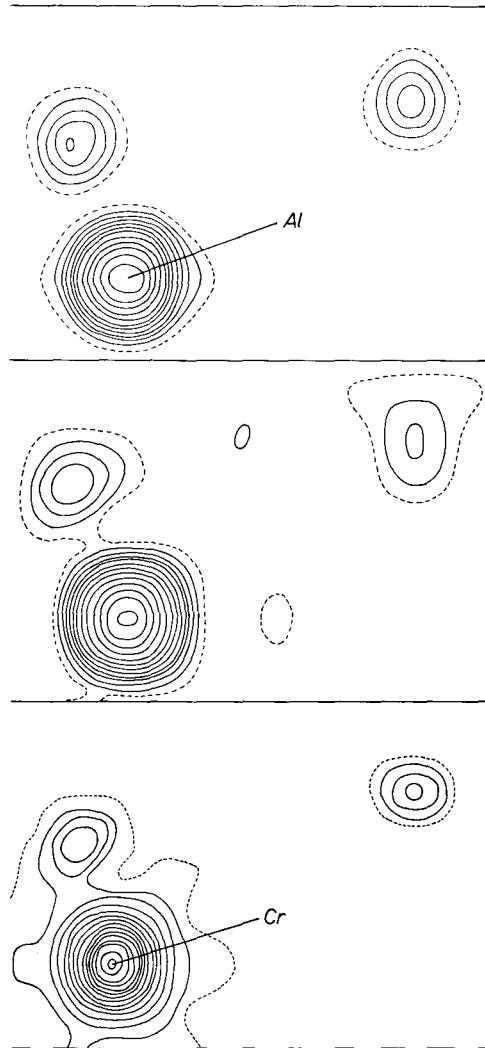


Abb. 1. Fourierprojektion parallel $[11\bar{1}]$; oben: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; Mitte: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Mol-}\%$
 Cr_2O_3 ; unten: Cr_2O_3

Es wurden die Reflexe von Weissenbergaufnahmen (mit streng monochromatischer Mo-Strahlung) einzeln photometriert und korrigiert. Die Vermessung ergab einen erheblich stärkeren Abfall der Inten-

sitäten mit steigendem Beugungswinkel als bei reinem Korund, was auf Spannungsfelder im Kristall hinweist. Bei Spinelluntersuchungen hatten JAGODZINSKI und SAALFELD⁵ gezeigt, daß die Fouriermethode bei verzerrten Kristallen anwendbar ist. Daher konnte auch der vorliegende Mischkristall entsprechend untersucht werden. Abbildung 1b zeigt die Fourierprojektion. Es ist der gleiche Ausschnitt wie bei Korund (Abb. 1a). Beide Projektionen zeigen im Prinzip das gleiche. Die Parameter des Al und des O haben sich durch den Einbau einiger Cr^{3+} -Ionen nicht verändert. Der einzige Unterschied ist eine gewisse Verbreiterung der Sauerstoffmaxima im Fall des Cr-haltigen Kristalls. Die Kationenverteilung ist auch hier streng nach der Punktlagensymmetrie $\bar{3}$. Die Punktlagen der Symmetrie $\bar{3}$ sind nicht besetzt, was im Fall einer gestörten Verteilung zu erwarten wäre.

Wegen der vorhandenen Spannungsfelder zeigt ein Intensitätsvergleich beobachteter und berechneter Reflexe stärkere Abweichungen. Dies kommt im R -Wert zum Ausdruck, der bei Korund 0,07, bei Cr_2O_3 0,09 und beim Mischkristall dagegen 0,18 beträgt. Er verändert hier seine Bedeutung, da ein großer Teil der Integralintensität nicht mehr in den Reflexen lokalisiert ist, sondern sich im Untergrund befindet.

Die Verbreiterung der Sauerstoffmaxima in der Fourierprojektion kann entweder durch eine allgemeine Verzerrung des Anionengerüsts zustande kommen, die durch statistischen Einbau von Cr^{3+} hervorgerufen wird, oder aber durch Überlappung Al- und Cr-haltiger Zellen mit unterschiedlichen O-Parameter. Hierdurch könnte in der Projektion eine Verbreiterung der Sauerstoffe vorgetäuscht werden. Da aber die O-Parameter von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Cr_2O_3 nahezu gleich sind (s. u.), so dürfte wohl mehr ein allgemeiner Verzerrungszustand des Anionengerüsts die Verbreiterung der O-Maxima verursachen.

3. Untersuchung der Cr_2O_3 -Einkristalle

Elektrogeschmolzene Proben von Cr_2O_3 enthielten in Spalten und Hohlräumen sehr schöne Einkristalle bis zu 2 mm Größe, welche ausschließlich die Rhomboederflächen $\{110\}$ erkennen lassen. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß auch die Schmelzkorunde meist den gleichen Habitus aufweisen. Diese Flächenausbildung ist kürzlich von TENNYSON⁶ auch am Eskolait (natürliches Cr_2O_3) beobachtet worden.

⁵ H. JAGODZINSKI und H. SAALFELD, Kationenverteilung in MgAl-Spinellen. Z. Kristallogr. **110** (1958) 197–218.

⁶ CHR. TENNYSON, The morphology of escolait, Cr_2O_3 . Amer. Min. **46** (1961) 998–999.

Von diesen Kristallen wurde die gleiche Fourierprojektion (Abb. 1c) gerechnet wie im Fall des Korunds und des Mischkristalls. Wegen der Schwere des Cr-Atoms ist nur jede fünfte Niveaueurve gezeichnet worden. Im Unterschied zu Korund hat sich der Cr-Parameter deutlich verändert, der Sauerstoffparameter aber kaum. Tabelle 1 gibt die Parameterwerte von α -Al₂O₃, Cr₂O₃ und zum Vergleich auch von α -Fe₂O₃, bezogen auf den Nullpunkt im Zentrum der Rhomboederzelle. Nach Abschluß der vorliegenden experimentellen Untersuchungen erschien eine Arbeit von NEWNHAM und DE HAAN⁷ über Strukturverfeinerungen von α -Al₂O₃, Ti₂O₃, V₂O₃ und Cr₂O₃. Die Parameterwerte dieser Autoren stimmen mit den hier gefundenen Daten gut überein (in Tab. 1 eingeklammert). Die Übereinstimmung ist besonders gut für das Cr₂O₃. Beim α -Al₂O₃ sind die Parameterwerte von NEWNHAM und DE HAAN etwas größer, was sich aber auf die Atomabstände nicht wesentlich auswirkt.

Tabelle 1. *Gitterkonstanten und Parameterwerte von α -Al₂O₃, Cr₂O₃ und α -Fe₂O₃*
Die Klammerwerte sind die kürzlich mitgeteilten Daten von NEWNHAM und DE HAAN (umgerechnet auf Rhomboederzelle)

	<i>a</i>	α	Al, Cr, Fe Punktlage 4c	O Punktlage 6e
α -Al ₂ O ₃	5,12 ₈ Å	55° 16'	$x = 0,145$ (0,148)	$x = -0,053$ (-0,056)
Cr ₂ O ₃	5,35 ₉	55° 08'	$x = 0,152$ (0,152)	$x = -0,057$ (-0,056)
α -Fe ₂ O ₃	5,42 ₉	55° 17'	$x = (0,145)$	$x = (-0,050)$

Mit den in Tab. 1 gegebenen Parameterwerten gelangt man zu den wichtigen Atomabständen der Tab. 2.

Tabelle 2. *Wichtigste Atomabstände in α -Al₂O₃, Cr₂O₃ und α -Fe₂O₃*
Die Klammerwerte sind die Atomabstände nach NEWNHAM und DE HAAN

	α -Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃
Al—O ₁	1,98 (1,97) Å	Cr—O ₁ 2,02 (2,02) Å	Fe—O ₁ (2,09)
Al—O ₂	1,85 (1,85)	Cr—O ₂ 1,97 (1,97)	Fe—O ₂ (1,96)
O—O (kürzester Abstand)	2,50 (2,52)	O—O 2,64 (2,63)	O—O (2,62)
Al—Al (kürzester Abstand [111])	2,73 (2,65)	Cr—Cr 2,66 (2,65)	Fe—Fe (2,89)

⁷ R. E. NEWNHAM and Y. M. DE HAAN, Refinement of the α -Al₂O₃, Ti₂O₃, V₂O₃ and Cr₂O₃ structures. Z. Kristallogr. **117** (1962) 235—237.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die Tab. 2 zeigt, daß im Fall des Korunds die Al-Ionen stark aus den Oktaeder-Mitten herausgerückt sind. Hierdurch ergeben sich zwei verschiedene Al—O-Abstände. Beim Cr_2O_3 ist dieser Effekt viel kleiner. Beim Al_2O_3 dürfte dies auf die starke Abstoßung benachbarter Al-Ionen zurückzuführen sein. Der kürzeste Al—Al-Abstand in Richtung [111] beträgt 2,73 (2,65) Å. Mit steigendem Einbau von Cr^{3+} -Ionen tritt dann eine Verzerrung des Anionengerüsts auf, ohne daß sich zunächst dabei die Atomparameter wesentlich verändern. Auffallend ist die Tatsache, daß im Fall des reinen Cr_2O_3 der Cr—Cr-Abstand in Richtung [111] nur 2,66 Å beträgt. Er ist also kleiner (bzw. in gleicher Größenordnung) als der entsprechende Al—Al-Abstand in Korund, obwohl Cr^{3+} das größere Ion ist. Eine Erklärung für diese merkwürdige Tatsache könnte im Bindungscharakter zu suchen sein. Der kovalente Anteil der Cr—O-Bindung muß erheblich größer sein als im Fall der Al—O-Bindung. Benutzt man die Elektronegativitäten von PAULING⁸, so ergibt eine Abschätzung für Al—O eine nichtpolare Bindung von etwa 40%, während dieser Anteil für Cr—O höher liegt. Hierbei ist allerdings zu bedenken, daß sich die PAULINGSchen Werte auf gewöhnliche Oxydationszahlen beziehen und die Elektronegativität des Cr^{3+} -Ions noch etwas höher ist. Auch die grüne Farbe des Cr_2O_3 spricht schon für einen erheblich höheren kovalenten Bindungsanteil als im Fall des farblosen Korunds.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch eine Wechselwirkung der Cr-Ionen längs [111] vorliegt. Auf Grund der Elektronenkonfiguration ($3d^3$ für Cr^{3+} und $3d^5$ für Fe^{3+}) wäre eine solche Kation-Kation-Bindung denkbar. Hierfür sprechen auch die Bindungstheorien von MOTT und JONES⁹ sowie von PAULING⁸, deren Gültigkeit bei Oxidsystemen allerdings noch zu prüfen wäre. Es seien auch die Untersuchungen von GOODENOUGH¹⁰ genannt, der u.a. solche Kationen-Wechselwirkungskräfte für einige im Korundtyp kristallisierende Verbindungen fordert. Diese Kationen-Wechselwirkung ist nach GOODENOUGH bei Cr_2O_3 und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ im Vergleich zu Ti_2O_3 und V_2O_3 allerdings schwächer.

Bei der Beurteilung der Mischkristallreihe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ sollte dieser Unterschied im Bindungscharakter beachtet werden. Die

⁸ L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, 1962.

⁹ N. F. MOTT and H. JONES, The theory of metals. Cambridge University Press, 1936.

¹⁰ J. B. GOODENOUGH, Direct cation-cation interactions in several oxides. Physic. Rev. **117** (1960) 1442—1451.

Differenz der Ionengrößen von Al^{3+} und Cr^{3+} ist sicher *eine* Ursache für die Mischungslücken bzw. die Gitterzerrungen der Mittelglieder. Es ist wahrscheinlich, daß auch die unterschiedliche Bindungstendenz als weitere Ursache hinzukommt.

Es erscheint zweckmäßig, auch das isotype $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zum Vergleich heranzuziehen. Das Fe^{3+} -Ion hat den Radius 0,67 Å (nach GOLDSCHMIDT), ist also nur wenig größer als Cr^{3+} . Die Werte der Tab. 2 zeigen, daß das Fe^{3+} dem Oktaedermittelpunkt etwa gleich nahe liegt wie das Cr^{3+} . Es fällt jedoch auf, daß der Fe—Fe-Abstand parallel [111] wesentlich größer ist als der entsprechende Cr—Cr-Abstand. Das Fe^{3+} hat eine größere Zahl von $3d$ -Elektronen als das Cr^{3+} , was nach GOODENOUGH eine starke Kationen-Anionen-Kationen-Wechselwirkung des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zur Folge haben soll. Dies könnte eine Erklärung für den großen Fe—Fe-Abstand sein.

Wie DI CERBO und SEYBOLT¹¹ kürzlich mit neueren Messungen bestätigen konnten, sind $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Cr_2O_3 lückenlos mischbar. Wegen der Ähnlichkeit von Gitterkonstanten und sonstigen Eigenschaften ist dies verständlich, wenn auch der Sauerstoffparameter von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ stärker abweicht. Cr_2O_3 nimmt offensichtlich eine gewisse Mittelstellung ein. Hinsichtlich der Metrik der Sauerstoffnetze sind Cr_2O_3 und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fast identisch (gleicher O-Parameter), während $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ abweicht. Bezüglich Gitterkonstanten und physikalischen Eigenschaften steht Cr_2O_3 dem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ näher. Es ist daher einzusehen, daß Mischkristallreihen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ (wenn auch teilweise nur metastabil) und $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ möglich sind, daß aber eine lückenlose Mischkristallreihe $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{—}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nicht existiert, weil die Unterschiede im Ionenradius und Bindungscharakter zu groß sind.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft danke ich sehr für die Bereitstellung einer Röntgenanlage. Ich danke ferner Herrn Prof. Dr. EPPLER, Freyung, für die Herstellung von Verneuilbirnen sowie der Firma Feldmühle, Lülldorf, für die elektrogeschmolzenen Proben von Cr_2O_3 .

¹¹ R. K. DI CERBO and A. SEYBOLT, Lattice parameters of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ solid solutions. J. Amer. Cer. Soc. **42** (1959) 430—431.