

Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen, 7. Mitt.¹:
Die Lichtabsorption des zweiwertigen Nickels in oxidischen
Koordinationsgittern vom Ilmenittyp

Von

O. Schmitz-DuMont und Horst Kasper

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Juli 1964)

Die Systeme $\text{NiTiO}_3/\text{CdTiO}_3$ und $\text{MgTiO}_3/\text{CdTiO}_3$ werden röntgenographisch und spektralphotometrisch untersucht. Es zeigt sich, daß nur begrenzte Mischkristallbildung vorhanden ist. Im Gitter von CdTiO_3 können nur etwa 0,05 Cd^{2+} durch Ni^{2+} bei 890°C und 0,03 Cd^{2+} bei 600°C isomorph ausgetauscht werden. Eine isomorphe Substitution von Ni^{2+} durch Cd^{2+} im NiTiO_3 kann nicht nachgewiesen werden.

Die Ni-haltige CdTiO_3 -Phase (I) ist rot, die NiTiO_3 -Phase (II) gelb. Die drei Hauptabsorptionsbanden von I sind gegenüber denen von II stark nach IR verschoben infolge des schwächeren Kristallfeldes am Ort des eingebauten Ni^{2+} . Während also der Feldparameter Δ beim Übergang $\text{II} \rightarrow \text{I}$ abnimmt, ändert sich der *Racah*-Parameter *B* nicht.

Um das System $\text{MgTiO}_3/\text{CdTiO}_3$ spektralphotometrisch zu untersuchen, wird mit Ni^{2+} als optischem Indikator dotiert. Es zeigt sich, daß in CdTiO_3 mehr als 0,1 Cd^{2+} durch Mg^{2+} isomorph ersetzt werden können. Die Einbaugrenze dürfte bei 0,2 Mg^{2+} liegen.

Die Ergebnisse bestätigen erneut, daß die Hauptabsorptionsbanden eines farbgebenden Kations nach Einbau in ein Wirtsgitter mit nur einer Art von kationischen Gitterpositionen in Richtung IR verschoben werden, wenn das Wirtsgitter durch isomorphen Einbau größerer Kationen aufgeweitet wird.

The systems $\text{NiTiO}_3/\text{CdTiO}_3$ and $\text{MgTiO}_3/\text{CdTiO}_3$ were investigated by X-rays and spectrophotometrically. There is only a limited formation of mixed crystals. In the lattice of

¹ 6. Mitt.: O. Schmitz-DuMont und Norbert Moulin, Z. anorg. allgem. Chem., **330** 259 (1964).

CdTiO₃ (ilmenite structure) only about 0,05 Cd²⁺ can be substituted isomorphously by Ni²⁺ at 890°C and 0,03 Cd²⁺ at 600°C respectively. An isomorphous substitution of Ni²⁺ by Cd²⁺ in NiTiO₃ could not be proved. The Ni²⁺ containing CdTiO₃ phase (I) is red, the NiTiO₃ phase (II) yellow. The three main absorption bands of (I) compared with those of (II) are considerably shifted towards IR on account of the weaker crystal field at the spot where Ni²⁺ is incorporated. Whereas the crystal field parameter Δ decreases by the transition (I) \rightarrow (II), the *Racah* parameter B does not change.

To investigate the system MgTiO₃/CdTiO₃ spectrophotometrically the lattices are doped with Ni²⁺ as an optical indicator.

In CdTiO₃ more than 0,1 Cd²⁺ can be substituted isomorphously by Mg²⁺. The limit may be about 0,2 Mg²⁺.

The results confirm again, that the main absorption bands of a colouring cation after the incorporation into a host lattice with only one kind of cationic sites are shifted towards IR if this lattice will be expanded by isomorphous incorporation of larger cations.

1. Einleitung

In einer Publikation über die Lichtabsorption des zweiwertigen Ni²⁺ wurde² u. a. über die Lichtabsorption der Ni-haltigen, im Ilmenitgitter kristallisierenden Phasen Ni_xMg_{1-x}TiO₃ (I) und Ni_xCd_{1-x}TiO₃ (II) berichtet. Von I und II wurden die gleichen Farbkurven erhalten. Dies entsprach nicht den Erwartungen. Da beim Übergang I \rightarrow II eine starke Weitung des Gitters erfolgt, sollte infolge Schwächung des Gitterfeldes eine merkbare IR-Verschiebung der Hauptabsorptionsbanden eintreten. Diese Diskrepanz veranlaßte uns, die Lichtabsorption der Phasen I und II erneut zu untersuchen, worüber im folgenden berichtet wird.

2. Versuchsergebnisse

a) System Ni_xMg_{1-x}TiO₃

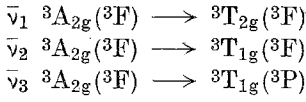
Es wurden Substanzen mit $x = 0,003; 0,01; 0,03; 0,1; 0,5$ und 1 hergestellt. Die röntgenographische Untersuchung zeigte, daß eine lückenlose Reihe von Mischkristallen im System MgTiO₃—NiTiO₃ besteht. Dies ist auch zu erwarten, da die Radien von Mg²⁺ und Ni²⁺ nach *Goldschmidt* praktisch gleich sind (0,78 Å). Dementsprechend weichen die Gitterkonstanten nur geringfügig voneinander ab:

$$\text{MgTiO}_3: a = 5,055 \pm 0,001, c = 13,90 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$\text{NiTiO}_3: a = 5,031 \pm 0,002, c = 13,785 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

² O. Schmitz-DuMont, Horst Gössling und Hedwig Brokopf, Z. anorg. allgem. Chem. **300**, 159 (1959).

Die Farbkurven (Abb. 1: $\log k/s$ gegen $\bar{\nu}$ aufgetragen; k = Absorptions-, s = Streukoeffizient) weisen im Bereich von 4000—27 800 cm^{-1} drei Hauptabsorptionsbanden auf, die folgenden Übergängen entsprechen:



Das niedrige Teilmaximum bei 13 400 cm^{-1} entspricht dem spinverbotenen und vom Feldstärkeparameter Δ unabhängigen Übergang ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^1E_g({}^1D)$. Infolge von Spin—Bahnkopplung spaltet der

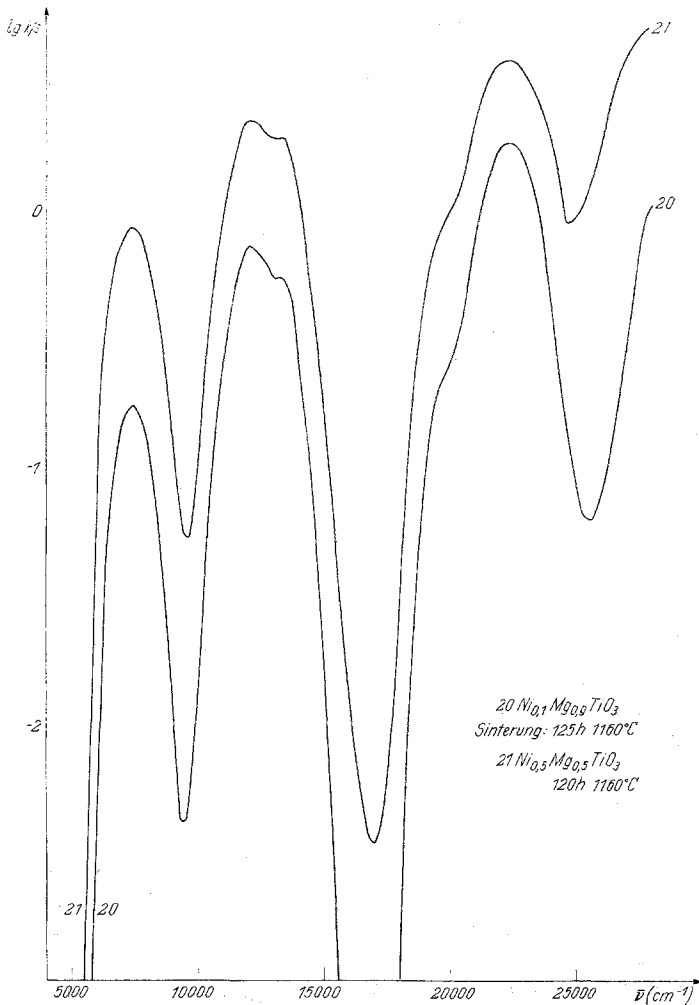


Abb. 1. Farbkurven von Ni^{2+} nach isomorphem Einbau in MgTiO_3

${}^3T_{1g}({}^3F)$ -Term vierfach auf und die hierbei entstandene E-Komponente tritt mit dem ${}^1E_g({}^1D)$ -Term in Wechselwirkung. Die beiden Terme erfahren hier eine gegenseitige Abstoßung. In Bereichen großer Annäherung ist diese entsprechend groß, so daß der ${}^3T_{1g}({}^3F)$ -Term in Richtung kleinerer, der ${}^1E_g({}^1D)$ -Term in Richtung größerer Wellenzahlen verschoben erscheint. Dieser Fall ist hier gegeben. Die Lage der Banden ist unabhängig von x .

b) *System* $Ni_xCd_{1-x}TiO_3$

$CdTiO_3$ existiert in zwei Modifikationen³. Die eine kristallisiert im Ilmenit-, die andere im Perowskittyp. Erstere entsteht aus den Oxiden

Tabelle 1

	$Ni_xCd_{1-x}TiO_3$ $x = 0,01$	$Ni_xMg_{1-x}TiO_3$ $x = 0,1$	$Ni_xMg_{1-x}O$ $x = 0,1$
$\bar{\nu}_1$ (cm ⁻¹)	6 000	7 300	8 600
$\bar{\nu}_2$ (cm ⁻¹)	10 300	12 100	14 800
$\bar{\nu}_3$ (cm ⁻¹)	20 300	22 300	24 650
$\bar{\nu}$ (1E_g) (cm ⁻¹)	13 000	(13 400)	(13 700)
Δ (cm ⁻¹)	6 000	7 300	8 600
B (cm ⁻¹)	830	840	870
C/B	4,2	(4,2)*	(4,2)*

Δ und B wurden aus $\bar{\nu}_1$, $\bar{\nu}_3$ berechnet, C/B aus $\bar{\nu}$ (1E_g), B und Δ .

* Berechnet von *Dirk Reinen*; wird in den Ber. Bunsenges. physik. Chem. veröffentlicht.

nach *Barth* und *Posnjak*³ bei Temperaturen $\leq 1000^\circ C$. Bei Temperaturen $\geq 1050^\circ C$ erfolgt eine irreversible Umwandlung in die Modifikation mit Perowskitgitter. Wir beobachteten, daß die Umwandlung bereits bei $950^\circ C$ stattfindet, insbesondere nach isomorphem Einbau von kleinen Ni-Mengen ($x = 0,01$).

Es wurden 9 Substanzen mit $x = 0,001 : x = 0,8$ hergestellt (Tab. 2). Wir vergleichen zunächst die Farbkurven von $Ni_{0,01}Mg_{0,99}TiO_3$ (25) und von $Ni_{0,01}Cd_{0,99}TiO_3$ (30) (Abb. 2). Alle drei Hauptabsorptionsbanden ($\bar{\nu}_1$, $\bar{\nu}_2$, $\bar{\nu}_3$) von (30) sind gegenüber denen von (25) beträchtlich nach IR verschoben (Tab. 1), ganz entsprechend der Theorie. Die Farbkurve von $Ni_{0,5}Cd_{0,5}TiO_3$ (15) weist jedoch Bandenlagen auf, die mit denjenigen der Farbkurven von $Ni_xMg_{1-x}TiO_3$ ($x = 0,01 : x = 1$) übereinstimmen (Abb. 3). Hieraus folgt, daß (30) eine

³ *T. F. Barth* und *E. Posnjak*, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Abt. A, 88, 265 (1934).

Tabelle 2. System $Ni_xCd_{1-x}TiO_3$

x	0	0,001	0,01	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5	0,8	1
Farbe	weiß	rotstichig-weiß	hellrosa	rosa	rosa	gelbrosa	gelb	gelb	gelb	gelb
Anzahl der Phasen	1	1	1	1	1	2	2	2	2	1
Art der Phasen		$Ni_xCd_{1-x}TiO_3$	$X < 0,075$	$NiTiO_3$ neben $Ni_xCd_{1-x}TiO_3$	$0,05 < x < 0,075$					$NiTiO_3$

homogene Ni-haltige $CdTiO_3$ -Phase darstellt, während (15) nur ein heterogenes Gemenge einer Ni-armen $CdTiO_3$ -Phase mit $NiTiO_3$ oder mit einer nur sehr wenig Cd^{2+} enthaltenden $NiTiO_3$ -Phase sein kann. Offenbar wird die Lichtabsorption der Ni-haltigen $CdTiO_3$ -Phase von derjenigen der $NiTiO_3$ -Phase so verdeckt, daß erstere nicht mehr in der Farbkurve erkannt werden kann. Während $Ni_{0,05}Cd_{0,95}TiO_3$ noch die gleiche Farbkurve wie (30) ($x = 0,01$) liefert, ergibt sich diejenige von $Ni_{0,075}Cd_{0,925}TiO_3$ (Abb. 4, Kurve *d*) bereits als Überlagerung zweier Farbkurven, nämlich der des Ni-haltigen $CdTiO_3$ und der des $NiTiO_3$. Dies läßt sich auch an der visuellen Farbe erkennen (Tab. 2). Während die Ni-haltigen $CdTiO_3$ -Phasen eine rosa Farbe zeigen, ist das heterogene Gemenge der Zusammensetzung $Ni_{0,1}Cd_{0,9}TiO_3$ gelblich-rosa, bedingt durch die intensiv gelbe Farbe des $NiTiO_3$. Auf Grund der spektralphotometrischen Untersuchung liegt die obere Grenze des Homogenitätsgebietes für die $CdTiO_3$ -Phase $Ni_xCd_{1-x}TiO_3$ im Bereich $0,05 < x < 0,075$. Wesentlich ist, daß die Hauptabsorptionsbanden ($\bar{\nu}_1$, $\bar{\nu}_2$ und $\bar{\nu}_3$) der Ni-haltigen $CdTiO_3$ -Phase gegenüber denjenigen von $NiTiO_3$ oder $Ni_xMg_{1-x}TiO_3$ stark nach IR verschoben sind. Bemerkenswert ist ferner, daß in den Farbkurven der Ni-haltigen $CdTiO_3$ -Phase die Interkombinationsbande ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^1E_g({}^1D)$ nicht als Schulter (vgl. dagegen die Farbkurve der $NiTiO_3$ -Phase), sondern als freistehendes Maximum bei $13\,000\text{ cm}^{-1}$ in Erscheinung tritt. Dies wird durch den relativ kleinen Δ -Wert bedingt (s. Tab. 1), dem zur Folge der Abstand zwischen dem stark von Δ abhängigen ${}^3T_{1g}({}^3F)$ - und dem von Δ unabhängigen ${}^1E_g({}^1D)$ -Term 2700 cm^{-1} beträgt. Somit wird die Interkombinationsbande ${}^1E_g({}^1D)$ nicht von Bande $\bar{\nu}_2$ verdeckt.

c) Röntgenographische Untersuchung des Systems $\text{Ni}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$

Die Debyeogramme aller einheitlichen Phasen ließen sich hexagonal indizieren (vgl. Tab. 3 und 4). Für die Endglieder ($x = 0$ und $x = 1$) wurden folgende Gitterkonstanten gefunden:

$$\begin{aligned} \text{NiTiO}_3: a &= 5,031 \pm 0,002, c = 13,785 \pm 0,005 \text{ \AA}, \\ \text{CdTiO}_3: a &= 5,239 \pm 0,001, c = 14,840 \pm 0,005 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Tabelle 3

Substanz		$\text{Ni}_{0,05}\text{Cd}_{0,95}\text{TiO}_3$				
Temp., °C		640	640	730	890	600
Sinterzeiten, Stdn.		5	+20	+20	+60	+20
Nachweis von NiTiO_3	spektral-photometrisch	—	—	—	—	+
	röntgenographisch	—	—	—	—	—
Mischkristallbildung		unvollständig			reine CdTiO_3 -Phase	teilweiser Zerfall der Mischkrist.
Substanz		$\text{Ni}_{0,075}\text{Cd}_{0,925}\text{TiO}_3$				
Temp., °C		640	640	730	890	600
Sinterzeiten, Stdn.		5	+20	+20	+60	+20
Nachweis von NiTiO_3	spektral-photometrisch	+	+	+	+	+
	röntgenographisch	—	—	—	+	+
Mischkristallbildung		unvollständig			vollständig CdTiO_3 - + NiTiO_3 -Phase	teilweiser Zerfall der Mischkrist.

Alle Phasen mit $0,075 \leq x \leq 0,8$ zeigen Reflexe sowohl der CdTiO_3 - als auch der NiTiO_3 -Phase. Damit steht der röntgenographische mit dem spektralphotometrischen Befund in Einklang.

d) Spektralphotometrische Verfolgung des Reaktionsablaufes im System $x \text{NiO} + (1-x) \text{CdO} + \text{TiO}_2$

Da die Lichtabsorption eines mechanischen Gemisches von NiO , CdO und TiO_2 eine andere ist als diejenige des Reaktionsproduktes

Tabelle 4

d	hkl	I	d^{-2}	$d_{\text{ber.}}^{-2}$
4,967	003	12	0,0405	0,0410
4,358	101	14	0,0526	0,0532
3,879	012	14	0,0664	0,0668
2,877	104	100	0,1208	0,1215
2,622	110	100	0,1455	0,1459
2,482	015	6	0,1624	0,1625
2,316	113	24	0,1864	0,1869
2,243	021	6	0,1988	0,1992
1,937	024	60	0,2666	0,2675
1,921	107	4	0,2710	0,2718
1,799	116	40	0,3090	0,3099
1,7158	018	20	0,3397	0,3401
1,7025	211	6	0,3450	0,3451
1,6705	122	4	0,3584	0,3587
1,5561	214	40	0,4130	0,4134
1,5118	300	40	0,4375	0,4378
1,4840	125	6	0,4541	0,4544
1,4458	303	4	0,4784	0,4788
1,4353	208	6	0,4854	0,4861
1,4097	1. 0. 10	8	0,5032	0,5041
1,3950	119	6	0,5139	0,5149
1,3333	217	6	0,5625	0,5637
1,3099	220	14	0,5828	0,5837
1,2925	306	8	0,5986	0,6018
1,2658	223	4	0,6241	0,6247
1,2591	128	12	0,6308	0,6320
1,2418	0. 2. 10	10	0,6485	0,6501
1,1918	134	20	0,7040	0,7059
1,1586	315	12	0,7450	0,7462
1,1219	2. 1. 10	14	0,7945	0,7960
1,0848	404	8	0,8498	0,8511
1,0602	1. 2. 11	8	0,8897	0,8917
1,0412	318	12	0,9226	0,9238
1,0321	0. 1. 14	6	0,9388	0,9414
1,0255	229	2	0,9508	0,9527
1,0021	324	20	0,9959	0,9960
0,98995	410	20	1,0204	1,0214
0,98213	235	4	1,0367	1,0380
0,97083	413	6	1,0610	1,0624
0,96531	048	2	1,0685	1,0697
0,95976	1. 3. 10	20	1,0856	1,0878
0,93435	237	2	1,1455	1,1473
0,92530	1. 1. 15	14	1,1680	1,1708
0,91914	416	12	1,1837	1,1854
0,90765	238	8	1,2138	1,2156
0,90130	4. 0. 10	12	1,2310	1,2337

 d = Netzebenenabstand in Å I = Intensität der Reflexe in willkürlich gewählten Einheiten; Fe-gefilterte Co-Strahlung

($\text{Ni}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$), ist es auch möglich, den Reaktionsablauf spektral-photometrisch zu verfolgen. Zu diesem Zweck wurden innige Mischungen der Carbonate des Ni und Cd mit TiO_2 entsprechend der Zusammen-

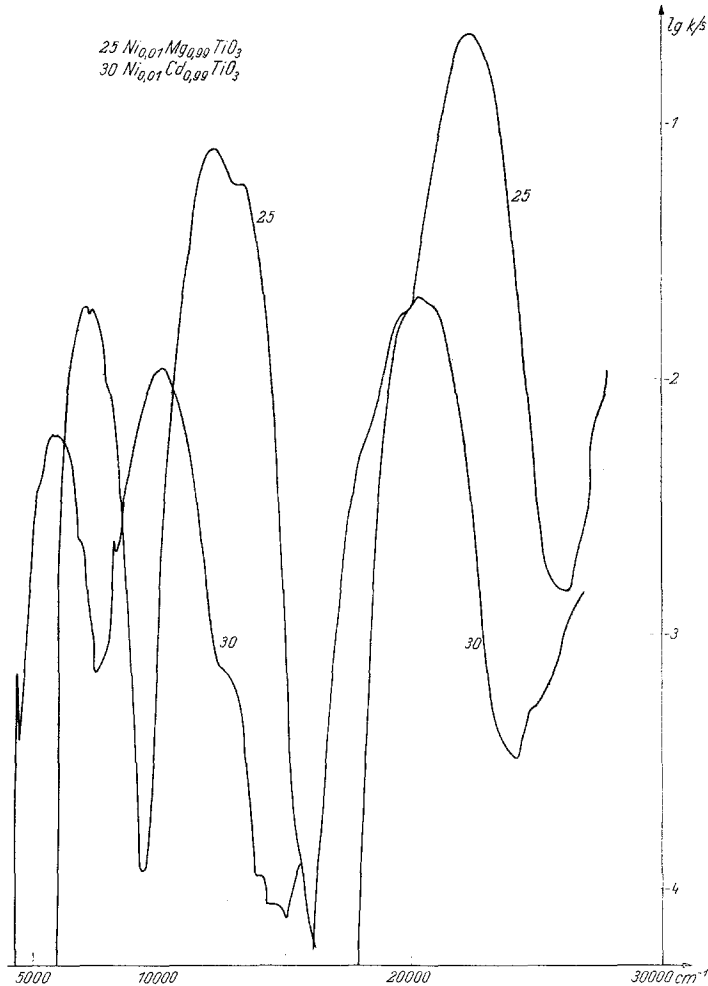


Abb. 2. Farbkurven von Ni^{2+} nach isomorphem Einbau in MgTiO_3 und CdTiO_3 (Ilmenit-Modifikation)

setzung $x = 0,05$ (A) und $0,075$ (B) nach vorherigem Erhitzen auf 580° sukzessive jeweils bestimmte Zeiten bei vier verschiedenen Temperaturen gesintert (s. Tab. 3) und nach jedem Intervall des Erhitzens die Lichtabsorption ermittelt.

Gemische, welche die Zusammensetzung A besitzen, zeigen bereits nach 5stdg. Erhitzen auf 640°C die Banden der Ni-haltigen CdTiO_3 -

Phase (Abb. 4, Kurve *a*). Bande I und II haben ihre charakteristische Lage und Gestalt. Nur Bande III ist gegenüber der Korrespondierenden der reinen CdTiO₃-Phase in Richtung UV verschoben und weist eine

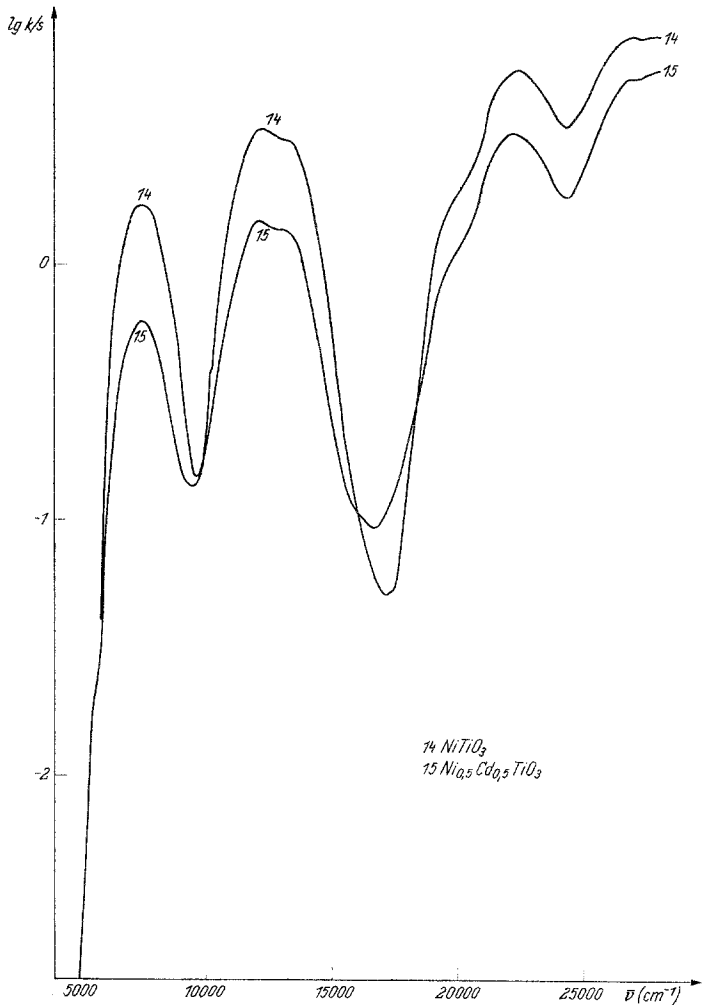


Abb. 3. Farbkurven von NiTiO₃ und dem Reaktionsprodukt aus dem bei 950° C gesinterten Gemisch [0,5 NiO + 0,5 CdO + TiO₂]

starke Unsymmetrie auf, im Gegensatz zur Bande III der reinen CdTiO₃-Phase. Erst nach 60stdg. Erhitzen auf 890° C besitzt Bande III ihre endgültige Gestalt (Abb. 4, Kurve *d*). Eindeutige Anzeichen für das Vorhandensein der NiTiO₃-Phase in den bei niedriger Temperatur erhaltenen Reaktionsprodukten sind nicht vorhanden. Jedoch kann man aus der

Gestalt der Bande III schließen, daß noch keine reine CdTiO_3 -Phase vorliegt. Wir nehmen an, daß sich infolge des relativ niedrigen Schmelzpunktes von CdO zunächst CdTiO_3 bildet, das dann langsam mit NiO und TiO_2 zu $\text{Ni}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$ reagiert. Wird $\text{Ni}_{0,05}\text{Cd}_{0,95}\text{TiO}_3$ dann 20 Stdn.

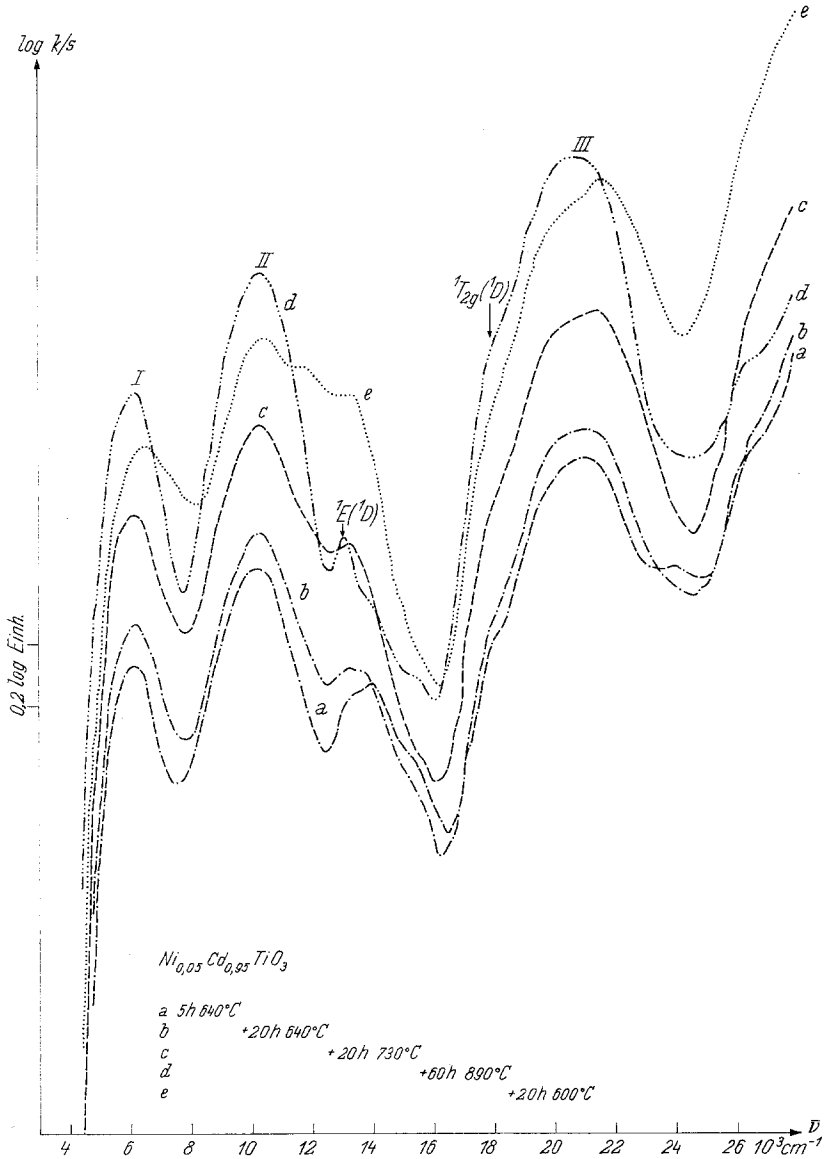


Abb. 4. Farbkurven von Reaktionsprodukten aus dem Gemisch $[\text{0,05 NiO} + \text{0,95 CdO} + \text{TiO}_2]$ nach verschiedenen Sinter-Zeiten und -Temperaturen

bei 600°C getempert, so läßt die Farbkurve deutlich die Gegenwart der NiTiO₃-Phase erkennen (Abb. 4, Kurve e). Bande I erscheint verbreitert, abgeflacht und nach UV verschoben, ebenso wie das in Richtung UV folgende Minimum. Bande II ist ebenfalls stark verbreitert und weist

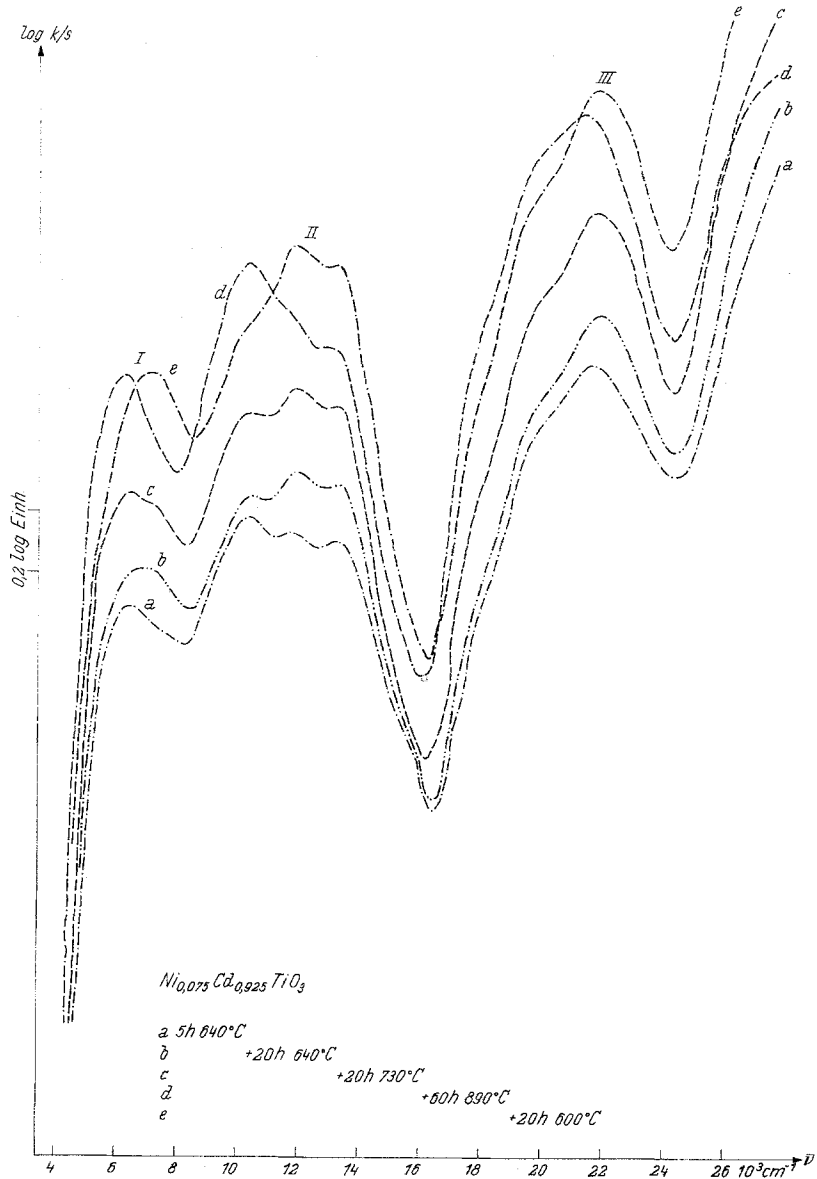
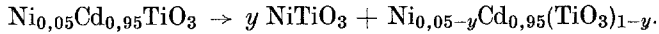


Abb. 5. Farbkurven von Reaktionsprodukten aus dem Gemisch [0,075 NiO + 0,925 CdO + TiO₂] nach verschiedenen Sinter-Zeiten und -Temperaturen

3 Maxima auf, von denen das längstwellige der CdTiO₃- und die beiden anderen der NiTiO₃-Phase zugeordnet werden können. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der dritten Bande. Es besteht somit kein Zweifel, daß der Mischkristall Ni_{0,05}Cd_{0,95}TiO₃ bei 600°C in eine Ni-ärmere CdTiO₃-Phase und in NiTiO₃ zerfällt:



Ein Oxidgemisch der Zusammensetzung B, das in der gleichen Weise gesintert wurde wie das Gemisch A, liefert Farbkurven (Abb. 5), die durchweg die Anwesenheit der NiTiO₃-Phase erkennen lassen. Die für die CdTiO₃-Phase charakteristischen Maxima treten nach 20stdg. Erhitzen bei 730°C noch nicht voll in Erscheinung (Abb. 5, Kurve *c*). Erst nach 60stdg. Erhitzen auf 890°C treten die Maxima der CdTiO₃-Phase scharf hervor, die Maxima der NiTiO₃-Phase zurück (Kurve *d*). Die Anwesenheit von NiTiO₃ zeigt sich besonders in der stark verbreiterten Bande II, in der bei 13300 cm⁻¹ eine Schulter mit waagrechttem Kurvenverlauf erscheint, wie sie für die Bande II der NiTiO₃-Phase charakteristisch ist.

Wird das Reaktionsprodukt 20 Stdn. bei 600°C getempert, so erhält man eine Farbkurve (Kurve *e*), die ähnlich derjenigen ist, die nach 20stdg. Tempern des Mischkristalles Ni_{0,05}Cd_{0,95}TiO₃ bei 600°C resultiert und durch einen teilweisen Zerfall des Mischkristalles bedingt wird.

Aus den erhaltenen Versuchsergebnissen kann man schließen, daß die Bildung des CdTiO₃ aus CdCO₃ und TiO₂ bereits bei 640°C beginnt, und daß bei Gegenwart von NiO die Mischkristallbildung erst bei höheren Temperaturen quantitativ ist. Wie nicht anders zu erwarten, nimmt die Sättigungskonzentration an Ni²⁺ in der Mischphase Ni_xCd_{1-x}TiO₃ mit steigender Temperatur zu. Sie beträgt bei 600°C etwa 3, bei 890°C 5 Atom% ($x = 0,03$ bzw. $0,05$).

3. Schlußfolgerung

Die Ergebnisse zeigen, daß die Hauptabsorptionsbanden eines farbgebenden Kations nach isomorphem Einbau in ein Wirtsgitter, das nur *eine Art* von kationischen Gitterpositionen besitzt, *immer* in Richtung *IR* verschoben werden, wenn das Gitter infolge isomorphen Ersatzes der gittereigenen Kationen durch größere aufgeweitet wird. Hier bewirkt eine Vergrößerung der Kationenlücken des Wirtsgitters auch immer eine Vergrößerung der mit den farbgebenden Kationen besetzten Lücken. Beim Vorliegen komplizierterer Wirtsgitter mit *zwei* Arten von kationischen Gitterpositionen ist dies *nicht* immer der Fall. So werden z. B. beim Austausch von Al³⁺ durch Ga³⁺ im MgAl₂O₄ zwar die Oktaederlücken *aufgeweitet*, die Tetraederlücken jedoch im Mittel *komprimiert*, da

$[\text{Mg}]^4[\text{Al}_2]^6\text{O}_4$ ein Normal-, MgGa_2O_4 jedoch ein teilweiser Inversions- spinell mit statistischer Verteilung von Ga^{3+} über Tetraeder- und Oktaederlücken ist: $\text{Mg}_{1/3}\text{Ga}_{2/3}]^4[\text{Mg}_{2/3}\text{Ga}_{4/3}]^6\text{O}_4$. Trotzdem werden beim Über-

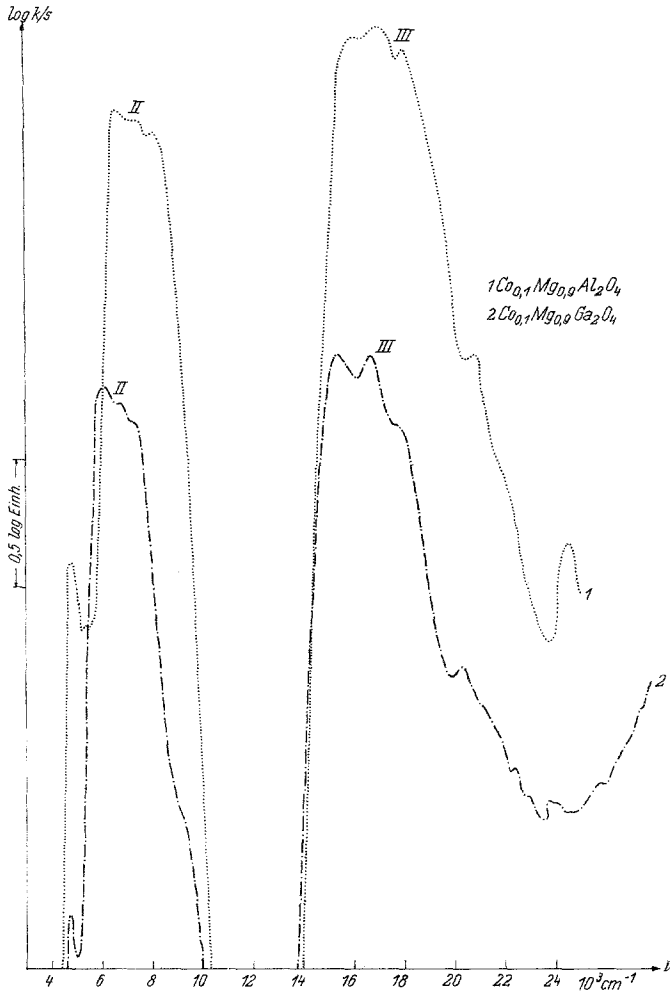


Abb. 6. Farbkurven von Co^{2+} , isomorph in MgAl_2O_4 (1) und MgGa_2O_4 (2) eingebaut

gang $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Ga}_2\text{O}_4$ die Hauptabsorptionsbanden des Co^{2+} nicht nach UV, sondern nach IR verschoben (Abb. 6), was einer *Aufweitung* der mit Co^{2+} besetzten *Tetraederlücken* entspricht⁴. Dies bedeutet, daß beim Austausch von Al^{3+} gegen Ga^{3+} alle Tetraederlücken,

⁴ D. Reinen und O. Schmitz-DuMont, Z. anorg. allgem. Chem. **312**, 121 (1961).

die von Ga^{3+} besetzt werden, beträchtlich *schrumpfen*, diejenigen jedoch, die Co^{2+} und wahrscheinlich auch die Mg^{2+} als Koordinationszentrum besitzen, *aufgeweitet* werden. Dies sind lokale Effekte, die sich nicht röntgenographisch, wohl jedoch spektralphotometrisch erkennen lassen.

Unsere Ergebnisse zeigen weiter, wie einfach sich auf spektralphotometrischem Wege eine Mischkristallbildung nachweisen und die Phasenbereiche ermitteln lassen. Voraussetzung ist hier, daß die eine Grenzphase charakteristische Absorptionsbanden besitzt, von denen mindestens eine nicht mit den Banden der anderen Grenzphase koinzidiert. Wenn beide Grenzphasen kein charakteristisches Absorptionsspektrum besitzen, so läßt sich das Problem der Mischkristallbildung dennoch spektralphotometrisch lösen, wenn es gelingt, wenigstens die eine Grenzphase mit einem farbgebenden Kation als optischen Indikator zu dotieren. Dies soll im folgenden an dem System $\text{Mg}_{1-y}\text{Cd}_y\text{TiO}_3$ gezeigt werden.

4. Mischkristallbildung im System $\text{MgTiO}_3/\text{CdTiO}_3$

Da MgTiO_3 fast die gleichen Gitterdimensionen wie NiTiO_3 besitzt, konnte für das System $\text{MgTiO}_3/\text{CdTiO}_3$ ebenfalls keine lückenlose Mischkristallreihe erwartet werden. Wie oben gezeigt wurde, besitzt $\text{Ni}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{TiO}_3$ ein Absorptionsspektrum, dessen Banden gegenüber denjenigen von $\text{Ni}_{0,01}\text{Mg}_{0,99}\text{TiO}_3$ um 1300 cm^{-1} in Richtung IR verschoben sind. Danach sollte sich die Ni-haltige MgTiO_3 -Phase neben der Ni-haltigen CdTiO_3 -Phase erkennen lassen. Im System $\text{Ni}_{0,01}\text{Mg}_x\text{Cd}_{0,99-x}\text{TiO}_3$ zeigen die Substanzen mit $x \leq 0,09$ das charakteristische Spektrum sowie die rosa Farbe der Ni-haltigen CdTiO_3 -Phasen. Die Möglichkeit, daß die erhaltene Substanz aus $\text{Ni}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{TiO}_3$ und MgTiO_3 bestand, konnte von vornherein ausgeschlossen werden, da MgTiO_3 im Gegensatz zu CdTiO_3 mit NiTiO_3 eine lückenlose Mischkristallreihe bildet und somit ein alleiniger Einbau von Ni^{2+} in CdTiO_3 in Gegenwart von MgTiO_3 undenkbar ist. Eine Substanz der Zusammensetzung $\text{Ni}_{0,01}\text{Mg}_{0,29}\text{Cd}_{0,7}\text{TiO}_3$ ist bereits gelb und läßt die charakteristische Absorption der Ni-haltigen MgTiO_3 -Phase erkennen. Damit ergibt sich die bemerkenswerte Tatsache, daß in CdTiO_3 mehr als $0,1\text{ Cd}^{2+}$ durch Mg^{2+} isomorph ersetzbar ist, während sich nur etwas mehr als $0,05\text{ Ni}^{2+}$ isomorph einbauen lassen, obwohl die Radien von Mg^{2+} und Ni^{2+} nach *Goldschmidt* praktisch gleich sind.

5. Auswertung der Bandenlagen der Ni-haltigen CdTiO_3 - und MgTiO_3 -Phasen

Berechnung des Feldstärken- und Racah-Parameters (Δ bzw. B)

Für oktaedrisch koordiniertes Ni^{2+} lassen sich die Lagen der drei Hauptabsorptionsbanden $\bar{\nu}_1$, $\bar{\nu}_2$ und $\bar{\nu}_3$ sowie die spinverbotene Bande

$\bar{\nu}(^1E_g)$ (vgl. das Übergangsschema S. 1435) nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$\bar{\nu}_1 = \Delta \quad 1)$$

$$\bar{\nu}_2 = 1,5 \Delta + 7,5 B - \frac{1}{2} (\Delta^2 + 225 B^2 - 18 \Delta B)^{1/2} \quad 2)$$

$$\bar{\nu}_3 = 1,5 \Delta + 7,5 B + \frac{1}{2} (\Delta^2 + 225 B^2 - 18 \Delta B)^{1/2} \quad 3)$$

$$B = \frac{(3\bar{\nu}_3/\Delta) - 2 - (\bar{\nu}_3/\Delta)^2}{27 - 15\bar{\nu}_3/\Delta} \cdot \Delta$$

$$\bar{\nu}(^1E_g) = 2C + 8,5B + \Delta - (\Delta^2 + 12,25B^2 + B\Delta)^{1/2} \quad 4)$$

Zur Ermittlung von Δ dient Bande I (ν_1) und zur Berechnung von B Bande III ($\bar{\nu}_3$). Bande II ($\bar{\nu}_2$) ist hierfür, da nur wenig von B abhängig, nicht geeignet. Außerdem müßte bei der Auswertung von $\bar{\nu}_2$ die Spin-Bahnwechselwirkung der E -Komponente des $^3T_{1g}(^3F)$ -Terms mit dem $^1E_g(^1D)$ -Term berücksichtigt werden (vgl. das im Abschn. 2a hierüber Gesagte⁵). Aus $\bar{\nu}(^1E_g)$ läßt sich nach 4) unter Einsetzen der für Δ und B gefundenen Werte der *Racah*-Parameter C bzw. das Verhältnis C/B berechnen (siehe Tab. 1). Eine Berücksichtigung der Spin-Bahnwechselwirkung ist für Ni^{2+} in $CdTiO_3$ nicht notwendig, weil die sich damit ergebende Korrektur wegen des relativ kleinen Δ -Wertes im Bereich der Meßfehler liegen würde.

In Tab. 1 sind die Bandenlagen der Ni-haltigen Phasen $Ni_{0,01}Mg_{0,99}TiO_3$ und $Ni_{0,01}Cd_{0,99}TiO_3$ und die daraus berechneten Werte für Δ und B enthalten. $\Delta(Ni_{0,01}Cd_{0,99}TiO_3)$ ist um 1300 cm^{-1} kleiner als $\Delta(Ni_{0,01}Mg_{0,99}TiO_3)$, ganz entsprechend den Erwartungen. B ist für beide Phasen praktisch gleich. Zum Vergleich sind auch die aus $\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_3$ berechneten Werte für Δ und B der Ni-haltigen MgO -Phase $Ni_{0,05}Mg_{0,95}O$ aufgeführt. Der sich hier ergebende Wert für Δ ist um 1300 cm^{-1} größer als für $Ni_{0,01}Mg_{0,99}TiO_3$. Wir haben die IR-Verschiebung beim Übergang $Ni_xMg_{1-x}O \rightarrow Ni_xMg_{1-x}TiO_3$, die auf einer Abnahme von Δ beruht, auf eine Verzerrung des Koordinationsoktaeders zurückgeführt.

Sie kann aber auch anders erklärt werden. Vergleichen wir die Mischkristalle $Ni_xMg_{1-x}O$ (1) und $Ni_xMg_{1-x}TiO_3$ (2) so ist festzustellen, daß bei der kubisch dichten Packung der O^{2-} in (1) die Oktaederlücken zwischen den 111-Ebenen vollständig mit Kationen M^{2+} besetzt sind, während bei der hexagonal dichten Packung der O^{2-} in (2) die Oktaederlücken zwischen zwei zur hexagonalen c -Achse

⁵ Chr. Klixbüll Jorgensen, Orbitals in Atoms and Molecules S. 144, Academ. Press, London, 1962. J. S. Griffith, The Theory of Transition metal Ions S. 307, Cambridge University Press, 1961.

senkrechten O^{2-} -Schichten nur zu $\frac{2}{3}$ entweder mit M^{2+} oder mit Ti^{4+} besetzt sind. Man kann annehmen, daß die sich gegenseitig elektrostatisch abstoßenden O^{2-} -Schichten bei einer Besetzung von $\frac{2}{3}$ der zwischenliegenden Oktaederlücken mit M^{2+} nicht so stark zusammengehalten werden wie bei vollständiger Besetzung mit M^{2+} oder $\frac{2}{3}$ Besetzung mit Ti^{4+} . Dem zur Folge können die Abstände $M^{2+} \cdots O^{2-}$ in (2) tatsächlich größer als in (1) sein, so daß der Kristallfeldparameter Δ für Ni^{2+} in (2) kleiner als in (1) sein muß.

Nicht nur Δ , sondern auch B nimmt zu, wenn Ni^{2+} von $CdTiO_3$ über $MgTiO_3$ in MgO übergeführt wird. Diese Zunahme (insgesamt 30 cm^{-1}) ist nicht groß und wir wollen hieraus nicht unbedingt die Schlußfolgerung ziehen, daß die zwischen Ni^{2+} und O^{2-} wirkenden kovalenten Bindungsanteile in der Reihenfolge $Ni_xCd_{1-x}TiO_3 \rightarrow Ni_xMg_{1-x}TiO_3 \rightarrow Ni_xMg_{1-x}O$ abnehmen. Nach den Versuchen *Drickamers*⁶ über die Druckabhängigkeit der Lichtabsorption von Übergangsmetallionen M^{n+} , die sich in Kristallgittern befinden, nimmt B mit *steigendem Druck*, d. h. mit geringer werdendem Abstand $M-O$, ab. Dies wird als *Zunahme* der kovalenten Bindungsanteile infolge der größeren Annäherung von M^{n+} an O^{2-} gedeutet. Dementsprechend sollte B in der Reihe $Ni_xCd_{1-x}TiO_3 \rightarrow Ni_xMg_{1-x}TiO_3 \rightarrow Ni_xMg_{1-x}O$ abnehmen. Wir können aber mit Bestimmtheit sagen, daß dies nicht der Fall ist.

Experimenteller Teil

a) Darstellung der Substanzen

1. Die Nitratlösungen der betreffenden Metalle (Ni, Mg, Cd) wurden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung gemischt, mit der gewogenen Menge gefällttem TiO_2 zur Trockene gedampft und schwach bis zur Zersetzung des Nitrats geglüht. Das fein zerriebene Oxidgemisch wurde zu Tabletten gepreßt und bei $750^\circ \text{--} 900^\circ \text{C}$ (Cd-haltige Gemische) oder bei 1000°C (Cd-freie Gemische), gegebenen Falles mehrere Tage, bis zur Beendigung der Reaktion gesintert (röntgenographische Verfolgung des Vorganges).

2. Das fein zerriebene Gemisch der Carbonate (von Ni, Cd, Mg) mit gefällttem TiO_2 wurde vorsichtig auf 600°C (Cd-haltige Gemische) bzw. auf 1000°C zur Austreibung des CO_2 erhitzt und weiter wie unter 1 beschrieben verfahren.

3. Darstellung von TiO_2

$TiCl_4$ in wenig Wasser gegeben und mit $NH_3 \cdot aq$ gefällt. Der gelartige Niederschlag wurde Cl-frei gewaschen (Membranfilter), bei 120° getrocknet und 2 Stdn. bei 450°C geglüht. Das erhaltene TiO_2 hatte einen Glühverlust von 0,5%.

⁶ *D. R. Stephens* und *M. G. Drickamer*, *J. Chem. Phys.* **34**, 937 (1961).

b) Spektralphotometrische Untersuchung

Die Substanzen wurden in einer Achatreibschale so fein zerrieben, daß die Hauptmenge einen Teilchendurchmesser von 2,5—5 μ besaß (mikroskopische Kontrolle).

Verwendet wurde ein Zeiss-Spektralphotometer (PMQ II), Monochromator M 46) mit *Ulbrichtscher* Kugel. Im Bereich von 4000 bis 15200 cm^{-1} : PbS-Zelle; im Bereich 15400 bis 27800 cm^{-1} : Photozelle mit Multiplier. Für genaue Messungen im nahen IR ist es notwendig, die *Ulbrichtsche* Kugel gegen MgO als Weißstandard zu eichen.

Zur Gewinnung der charakteristischen Farbkurve wurde die *Schuster—Munck—Kubelka*-Funktion $k/s = -\frac{(1-R_{\text{diff}})^2}{2R_{\text{diff}}}$ verwendet. k = Absorptions-, s = wellenlängenunabhängiger Streukoeffizient (vgl. *G. Kortüm*⁷), R_{diff} = diffuse Reflexion als Dezimalbruch anzugeben. Aufgetragen wurde $\log k/s$ gegen die Wellenzahl.

Da das indizierte Debyeogramm von CdTiO_3 (Ilmenit-Modifikation) unseres Wissens noch nicht von anderer Seite veröffentlicht wurde, geben wir in Tab. 4 die von uns gefundenen d -Werte mit hexagonaler Indizierung wieder und stellen die sich hieraus ergebenden Werte für d^{-2} den berechneten (d^{-2}_{ber}) gegenüber.

Unsere Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

⁷ *G. Kortüm*, *Angew. Chem.* **75**, 653 (1963).