

**Farbe und Konstitution  
bei anorganischen Feststoffen, 12. Mitt.<sup>1</sup>:**

Die Lichtabsorption des zweiwertigen Kobalts in oxidischen  
Koordinationsgittern vom Ilmenittyp

Von

**O. Schmitz-DuMont und Dieter Grimm**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Februar 1965)

Die Systeme  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$  (I) und  $\text{Co}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$  (II) wurden röntgenographisch und spektralphotometrisch untersucht. I stellt eine lückenlose Mischkristallreihe dar. Mit wachsendem  $x$  nehmen bei I die Gitterkonstanten  $a_0$  und  $c_0$  geringfügig zu und die drei Hauptabsorptionsbanden verschieben sich ein wenig in Richtung IR. In II liegt keine lückenlose Mischkristallreihe vor. Sowohl röntgenographisch als auch spektralphotometrisch wurde für die an  $\text{CoTiO}_3$  gesättigte  $\text{CdTiO}_3$ -Phase die Zusammensetzung  $\text{Co}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{TiO}_3$  (II a) und für die an  $\text{CdTiO}_3$  gesättigte  $\text{CoTiO}_3$ -Phase die Zusammensetzung  $\text{Co}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{TiO}_3$  (II b) gefunden.

Beim Übergang I  $\rightarrow$  II ( $x = 0,1$ ) wird eine beträchtliche IR-Verschiebung beobachtet. Die IR-Verschiebung ist die Folge der Gitteraufweitung bei der Substitution von  $\text{Mg}^{2+}$  durch  $\text{Cd}^{2+}$ . Hierbei nimmt der *Racah*-Parameter geringfügig zu infolge Verminderung der covalenten Anteile der Bindung  $\text{Co}-\text{O}$ .

The systems  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$  (I) and  $\text{Co}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$  (II) had been investigated spectrophotometrically and by X-ray diffraction. I represents mixed crystals without any miscibility gap. An increase of  $x$  causes a small enhancement of the lattice units  $a_0$  and  $c_0$  of I and the three main absorption bands will be shifted slightly towards IR. II are mixed crystals with a broad miscibility gap. Spectrophotometrically and by X-ray diffraction it could be found that the  $\text{CdTiO}_3$ -phase saturated with  $\text{CoTiO}_3$  and the  $\text{CoTiO}_3$ -phase saturated with  $\text{CdTiO}_3$  have the compositions  $\text{Co}_{0,3}\text{Cd}_{0,7}\text{TiO}_3$  (II a) and  $\text{Co}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{TiO}_3$  (II b), respectively. The

---

<sup>1</sup> 11. Mitt.: *D. Reinen*, Mh. Chem. **96**, 730 (1965).

transition I  $\rightarrow$  II ( $x = 0,1$ ) produces a considerable shift of the main absorption bands towards IR as a consequence of the expansion of the lattice caused by the substitution of  $\text{Cd}^{2+}$  for  $\text{Mg}^{2+}$ . This shift is accompanied by a small increase of the *Racah*-Parameter owing to a decrease of covalency of the bonding  $\text{Co}-\text{O}$ .

## 1. Einleitung

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung<sup>2</sup> berichteten wir über die Lichtabsorption des  $\text{Ni}^{2+}$  in dem System  $\text{Ni}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$ . Wir konnten zeigen, daß in der metastabilen, im *Ilmenit*-Gitter kristallisierenden Modifikation des  $\text{CdTiO}_3$  maximal 5 Atom% Cd durch Ni ausgetauscht werden können ( $x = 0,05$ ), und daß die Hauptabsorptionsbanden des eingebauten  $\text{Ni}^{2+}$  im Vergleich zu denen des  $\text{NiTiO}_3$  in Richtung IR verschoben sind. Dies ist die Folge der starken Gitterweitung, die sich beim Übergang  $\text{NiTiO}_3 \rightarrow \text{Ni}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$  ( $x = 0,05$ ) vollzieht. Damit wurde unsere bisherige Erfahrung erneut bestätigt, daß die Aufweitung eines einfachen Koordinationsgitters mit koordinationschemisch gleichartigen Positionen der Kationen durch isomorphen Einbau größerer Kationen immer eine IR-Verschiebung der Hauptabsorptionsbanden bewirkt. Im folgenden berichten wir über die Lichtabsorption der Systeme  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$  und  $\text{Co}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$ .

## 2. Versuchsergebnisse

a) *Röntgenographische Untersuchung der Systeme  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$  und  $\text{Co}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$ .*

$\text{CoTiO}_3$ ,  $\text{MgTiO}_3$  und  $\text{CdTiO}_3$  (*Ilmenit*modifikation) gehören derselben Raumgruppe  $\text{C}_{2v}^2$  an. Infolge der sehr ähnlichen Ionenradien von  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  (siehe Tab. 1) waren im System  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$  eine *lückenlose*

Tabelle 1. Ionenradien nach V. M. Goldschmidt

	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
Å	0,78	0,78	0,82	1,03

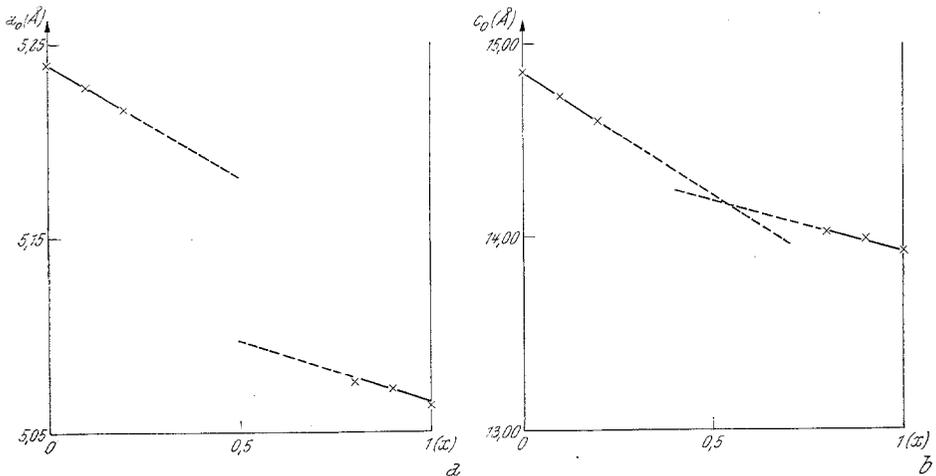
*Mischkristallreihe* und eine sehr geringe Aufweitung des Gitters mit zunehmendem  $x$  zu erwarten. Dies wurde durch die Versuchsergebnisse bestätigt (Tab. 2). Die Ionenradien von  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  (Tab. 1) differieren hingegen so beträchtlich, daß im System  $\text{Co}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$  eine lückenlose Mischkristallreihe *nicht* erwartet werden konnte. Die röntgenographische Untersuchung ergab folgendes: Ausgehend von  $\text{CoTiO}_3$  ( $x = 1$ ) steigen die Gitterkonstanten  $a_0$  und  $c_0$  mit abnehmendem  $x$  linear an (Tab. 2, Abb. 1 a und b).

<sup>2</sup> O. Schmitz-DuMont und Horst Kasper, Mh. Chem. **95**, 1433 (1964).

Tabelle 2

Substanz	Gitterkonstanten, Å	
	$a_0$	$c_0$
MgTiO <sub>3</sub>	5,055	13,90
Co <sub>0,1</sub> Mg <sub>0,9</sub> TiO <sub>3</sub>	5,055	13,90
CoTiO <sub>3</sub>	5,064	13,92
Co <sub>0,9</sub> Cd <sub>0,1</sub> TiO <sub>3</sub>	5,073	13,98
Co <sub>0,8</sub> Cd <sub>0,2</sub> TiO <sub>3</sub>	5,076	14,02
Co <sub>0,2</sub> Cd <sub>0,8</sub> TiO <sub>3</sub>	5,216	14,60
Co <sub>0,1</sub> Cd <sub>0,9</sub> TiO <sub>3</sub>	5,228	14,73
CdTiO <sub>3</sub>	5,239	14,86

Während die Röntgenreflexe der Pulveraufnahmen im Bereich  $1 \geq x \geq 0,8$  scharf sind, verbreitern sie sich bei kleineren Werten von  $x$  und zeigen z. T. eine deutliche Aufspaltung, so daß sie keine exakten Vermessungen mehr zulassen. Dies ist erst wieder im Bereich  $0,2 \geq x \geq 0$

Abb. 1 a und b. Verlauf der Gitterkonstanten  $a_0$  und  $c_0$  im System  $\text{Co}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$ 

möglich. Hier steigen  $a_0$  und  $c_0$  wieder mit abnehmendem  $x$  linear an. Es schneiden sich nur die Verlängerungen der beiden Geraden von  $c_0$ , nicht aber diejenigen von  $a_0$ . Es besteht kein Zweifel, daß in dem System  $\text{Co}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$  eine breite Mischungslücke existiert, die etwa von  $0,3 \leq x \leq 0,7$  reicht.

### b) Spektralphotometrische Untersuchung

Die Lichtabsorption der in Form feinkristalliner Pulver (Korngröße  $2-5 \mu$ ) vorliegenden Substanzen wurde in Remission gemessen. Um einwandfreie Resultate zu erzielen, war es notwendig, die Remission auf MgTiO<sub>3</sub> bzw.

CdTiO<sub>3</sub> als „Weißstandard“ zu beziehen. Dies geschah in der Weise, daß die Remission *R* (gemessen gegen MgO) der Co<sup>2+</sup>-haltigen Substanzen durch die Remission *R<sub>w</sub>* des MgTiO<sub>3</sub> bzw. CdTiO<sub>3</sub> (gemessen gegen MgO) dividiert und in die *Kubelka—Schuster—Muncksche* Gleichung eingesetzt wurde:

$$\lg \frac{k}{s} = \lg \frac{\left(1 - \frac{R}{R_w}\right)^2}{2 \frac{R}{R_w}} \quad \begin{array}{l} k = \text{Absorptionskoeffizient} \\ s = \text{Streukoeffizient} \end{array}$$

In den Diagrammen wurde  $\lg \frac{k}{s}$  (Ordinate) gegen die Wellenzahl (Abszisse) aufgetragen.

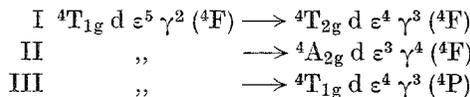
Für die Messungen wurde das Zeiss'sche Spektralphotometer PMQII mit 100-Punkt-Automatik und *Ulbricht'scher* Kugel verwendet.

Tabelle 3

Substanz	Lage der Absorptionsbanden cm <sup>-1</sup>				
	I	II	III a	III b	IV
Co <sub>0,10</sub> Mg <sub>0,90</sub> TiO <sub>3</sub>	6700	13 300	17 000	18 750	28 500
CoTiO <sub>3</sub> *	6400	13 200	16 550	18 600	23 200
	6400	13 150	16 750	18 600	22 800
Co <sub>0,95</sub> Cd <sub>0,05</sub> TiO <sub>3</sub>	6400	12 950	16 650	18 600	23 100
Co <sub>0,90</sub> Cd <sub>0,10</sub> TiO <sub>3</sub>	6350	12 850	16 650	18 600	23 400
Co <sub>0,85</sub> Cd <sub>0,15</sub> TiO <sub>3</sub>	6300	12 750	16 600	18 600	23 700
Co <sub>0,80</sub> Cd <sub>0,20</sub> TiO <sub>3</sub>	6300	12 700	16 600	18 600	24 000
Co <sub>0,70</sub> Cd <sub>0,30</sub> TiO <sub>3</sub>	6300	12 600	16 600	18 600	23 700
Co <sub>0,50</sub> Cd <sub>0,50</sub> TiO <sub>3</sub>	6300	12 500	16 600	18 600	23 800
Co <sub>0,30</sub> Cd <sub>0,70</sub> TiO <sub>3</sub>	6100	12 100	16 500	18 550	24 200
Co <sub>0,20</sub> Cd <sub>0,80</sub> TiO <sub>3</sub>	5750	11 450	16 450	18 550	26 000
Co <sub>0,15</sub> Cd <sub>0,85</sub> TiO <sub>3</sub>	5550	11 000	16 300	18 600	—
Co <sub>0,10</sub> Cd <sub>0,90</sub> TiO <sub>3</sub>	5400	10 700	16 300	18 600	28 700
Co <sub>0,06</sub> Cd <sub>0,94</sub> TiO <sub>3</sub>	5350	10 550	16 100	18 600	—
Co <sub>0,03</sub> Cd <sub>0,97</sub> TiO <sub>3</sub>	5300	10 400	16 050	18 600	—
Co <sub>0,01</sub> Cd <sub>0,99</sub> TiO <sub>3</sub>	5200	10 350	15 950	18 600	—

\* Obere Zeile bezogen auf MgTiO<sub>3</sub>, untere auf CdTiO<sub>3</sub> als Weiß-Standard.

Die Farbkurven von Co<sub>0,1</sub>Mg<sub>0,9</sub>TiO<sub>3</sub> und Co<sub>0,1</sub>Cd<sub>0,9</sub>TiO<sub>3</sub> (Abb. 2, Tab. 3) zeigen die für *oktaedrisch* koordiniertes Co<sup>2+</sup> charakteristischen 3 Hauptabsorptionsbanden, welche den folgenden Übergängen entsprechen:



Auffallend ist, daß die Bande II in beiden Farbkurven als freistehendes, relativ scharfes Maximum ausgebildet ist, während sie sich im Spek-

trum des Mischkristalles  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  mit regulär oktaedrisch koordiniertem  $\text{Co}^{2+}$  nur als Schulter zu erkennen gibt<sup>1</sup>. Dies ist eine Folge des im Vergleich zum Mischkristall  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  kleineren Feldstärkenparameters  $\Delta \equiv 10 Dq$ , wodurch die stark  $\Delta$ -abhängige Bande II stärker nach IR verschoben erscheint, als die weniger  $\Delta$ -abhängige Bande III (vgl. Term-

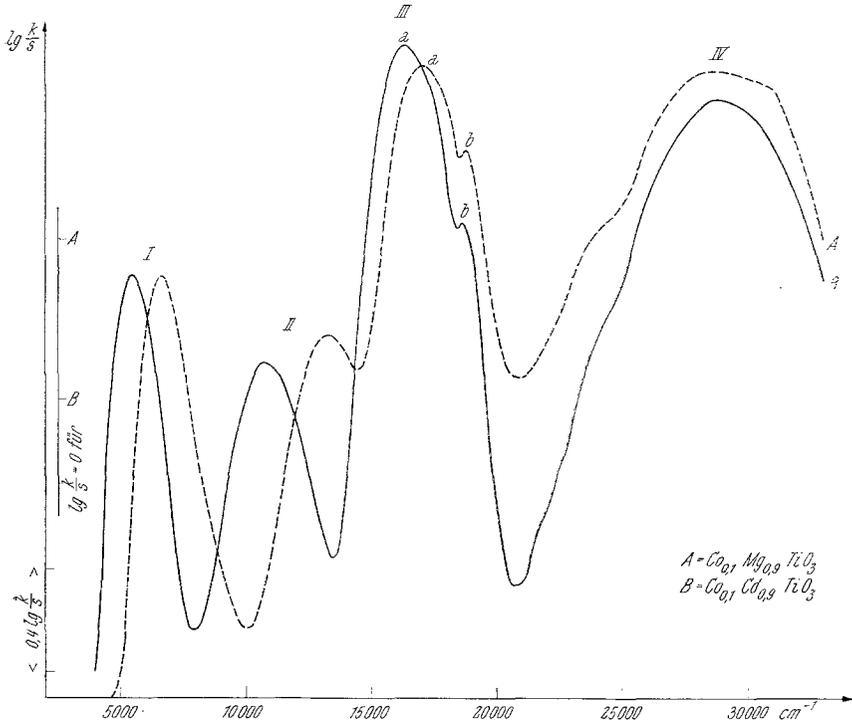


Abb. 2. Farbkurven von  $\text{Co}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{TiO}_3$  und  $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{TiO}_3$

schema in<sup>1</sup> und somit von dem nach UV aufsteigenden Ast der Bande III nicht verdeckt wird. Auf dem nach UV abfallenden Ast der Bande III befindet sich ein schwaches, aber scharf ausgeprägtes Maximum, das in keinem Fall eine merkbare Abhängigkeit von der Co-Konzentration zeigt. Es kann nur dem kaum  $\Delta$ -abhängigen Übergang  ${}^4\text{T}_{1g} ({}^4\text{F}) \rightarrow {}^2\text{T}_{1g} ({}^2\text{G})$  zugeordnet werden<sup>1</sup>. Eine vierte Bande (IV) befindet sich im nahen UV. Hierbei kann es sich um eine Elektronenübergangsbände (charge transfer) handeln.

### c) Abhängigkeit der Bandenlagen von der Co-Konzentration

Alle Hauptbanden I, II und III verschieben sich mit zunehmenden Gitterkonstanten (Gitterweitung) nach IR, die Elektronenübergangs-

bande IV jedoch nach UV. Davon unberührt bleibt das in dem nach UV abfallenden Ast der Bande III vorhandene Nebenmaximum bei  $18700\text{ cm}^{-1}$  infolge der nicht nennenswerten  $\Delta$ -Abhängigkeit des zugeordneten Elek-

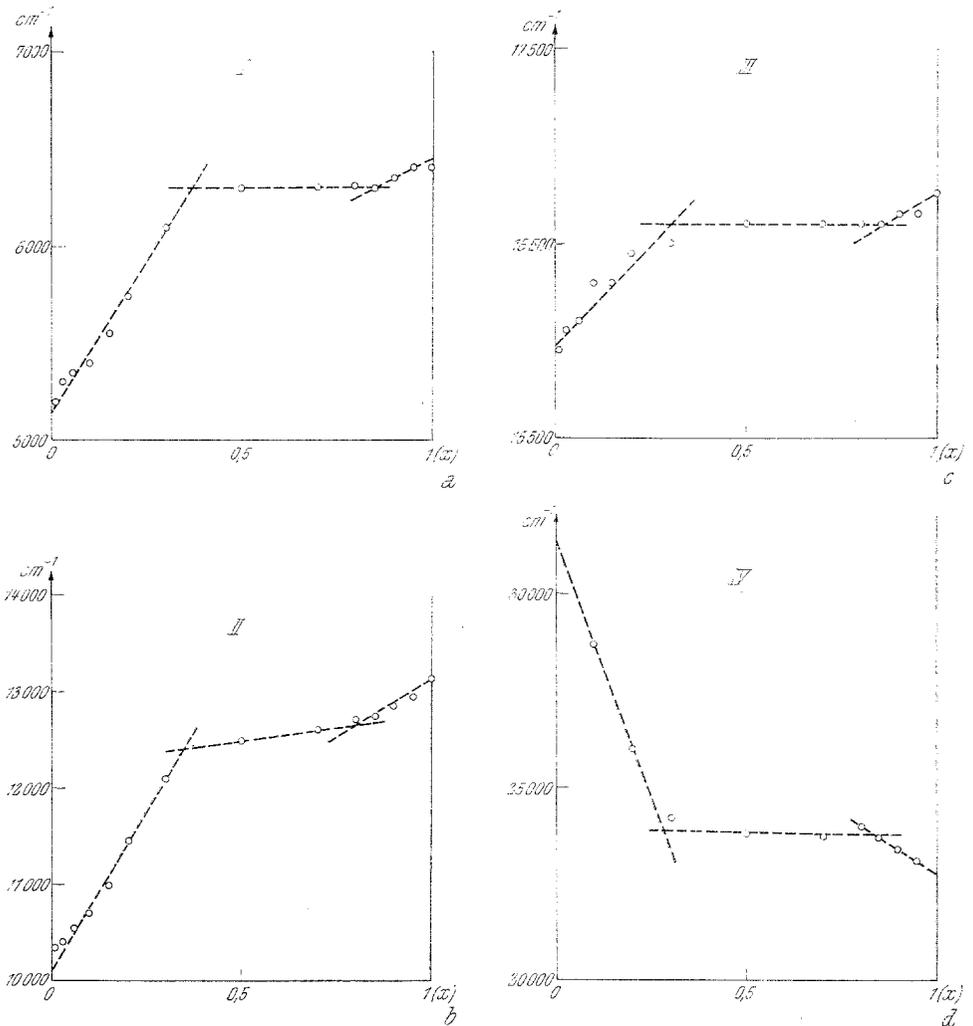


Abb. 3 a, b, c und d. Die Änderung der Lagen der Hauptabsorptionsbanden I, II, III und IV in Abhängigkeit von der  $\text{Co}^{2+}$ -Konzentration im System  $\text{Co}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$

tronenüberganges (s. oben). Im System  $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$  steigen die Gitterkonstanten nur wenig an. Dementsprechend ist auch die IR-Verschiebung der Hauptmaxima I, II und III nur gering. Zudem verläuft sie kontinuierlich. Im Gegensatz hierzu verschieben sich die Maxima I, II und III

im System  $\text{Co}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$  diskontinuierlich mit abnehmendem  $x$  in Richtung IR (Abb. 3 a, b, c und 4). Nach einer relativ geringen, annähernd linearen IR-Verschiebung im Bereich  $1 \geq x \geq 0,8$  ändert sich die Lage

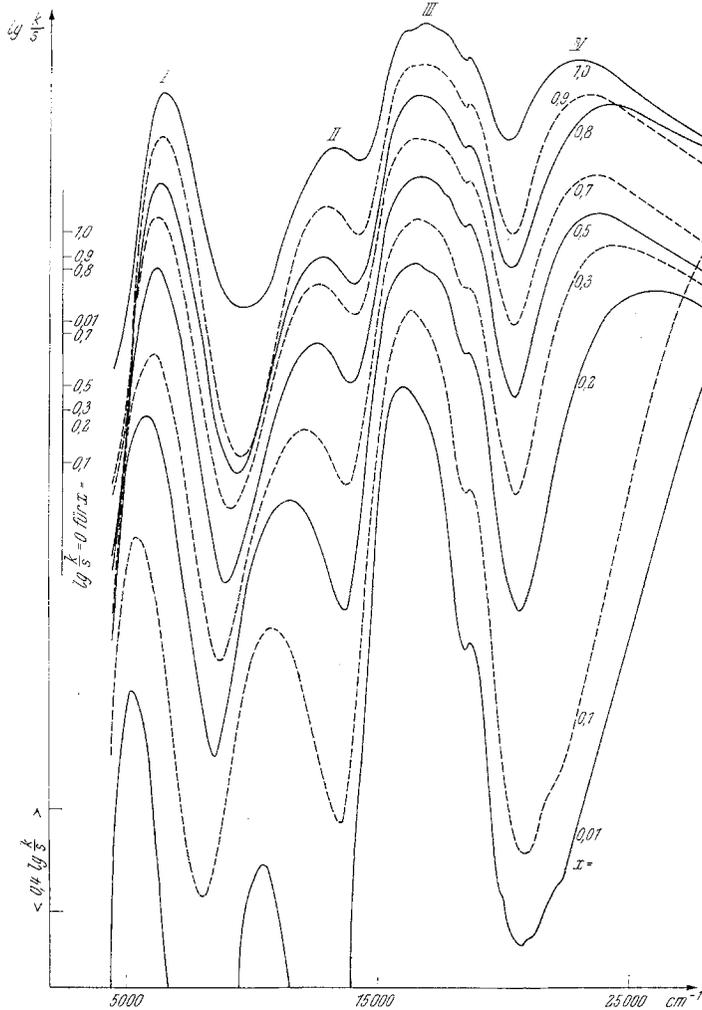


Abb. 4. Farbkurven des Systems  $\text{Co}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$

der Maxima kaum. Aber im Bereich  $0,3 \geq x > 0$  ist die IR-Verschiebung wieder beträchtlich.

Auch die Elektronenübergangsbande IV, die sich mit abnehmendem  $x$  in gegenläufigem Sinne verschiebt (UV-Verschiebung), ändert ihre Lage nicht kontinuierlich (Abb. 3 d). Sie bleibt im Bereich  $0,3 \geq x \geq 0,8$  ebenfalls annähernd konstant.

Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, daß im System  $\text{Co}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$  eine Mischungslücke im Gebiet  $0,3 \leq x \leq 0,8$  vorhanden ist. Somit stehen die spektralphotometrisch erhaltenen mit den röntgenographischen Ergebnissen im Einklang.

d) Vergleich der Lichtabsorption von  $\text{Co}^{2+}$  nach Einbau in  $\text{CdTiO}_3$  und  $\text{MgTiO}_3$

Wir vergleichen die Spektren von  $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{TiO}_3$  (A) und  $\text{Co}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{TiO}_3$  (B).

Beim Übergang  $A \rightarrow B$  erfolgt eine Verschiebung der Banden I, II und III in Richtung IR (Abb. 2), die bei Bande II am stärksten ist, da sie im größeren Maße vom Feldparameter  $\Delta$  abhängt als I und III (siehe Tab. 3).

Diese IR-Verschiebung entspricht ganz den Erwartungen. Da  $\text{CdTiO}_3$  gegenüber  $\text{MgTiO}_3$  größere Gitterkonstanten besitzt, ist es plausibel, daß die Feldstärke in B am Orte des eingebauten  $\text{Co}^{2+}$  kleiner als in A ist.

Auf Grund des in<sup>1</sup> angegebenen Termschemas berechnen sich die in Tab. 4 angegebenen  $\Delta$ - und  $B$ -Werte, wobei von den Lagen der Banden I und III ausgegangen wurde.

Die  $\Delta$ - und  $B$ -Werte liegen etwas niedriger als diejenigen, welche aus den Spektren von  $\text{Ni}^{2+}$  nach Einbau in  $\text{MgTiO}_3$  bzw.  $\text{CdTiO}_3$  erhalten

Tabelle 4

Substanz	$\Delta$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$B$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{TiO}_3$	7050	750
$\text{Co}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{TiO}_3$	5650	780
$\text{CoTiO}_3^*$	6600	760
	6600	745

\* Obere Zeile auf  $\text{CdTiO}_3$ , untere Zeile auf  $\text{MgTiO}_3$  als Weiß-Standard bezogen.

Tabelle 5

$\text{Mg}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{TiO}_3$		$\text{Cd}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{TiO}_3$	$\text{Cd}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{TiO}_3$
$M = \text{Co}$	$M = \text{Ni}^{2+}$	$M = \text{Ni}^{2+}$	$M = \text{Co}$
$\Delta$ 7050	7300	6000	5650 $\text{cm}^{-1}$
$B$ 730	840	830	780 $\text{cm}^{-1}$

wurden (Tab. 5). Die kleineren  $\Delta$ -Werte im Falle der Co-haltigen Phasen sind auch verständlich, da  $\text{Co}^{2+}$  einen etwas größeren Ionenradius als  $\text{Ni}^{2+}$  besitzt (0,82 bzw. 0,78 Å), so daß die  $\text{CoO}_6$ - etwas größer als die  $\text{NiO}_6$ -Oktaeder sind. Die  $B$ -Werte für  $\text{Co}^{2+}$  nehmen von der  $\text{MgTiO}_3$ - zur  $\text{CdTiO}_3$ -Phase geringfügig zu, während diejenigen der entsprechenden  $\text{Ni}^{2+}$ -haltigen Phase sich praktisch nicht ändern (Tab. 5). Die für  $\text{Co}^{2+}$  gefundene

Änderung von  $B$  entspricht den Ergebnissen von *Drickamer*<sup>3</sup>. Er stellte fest, daß im allgemeinen  $B$  mit geringer werdendem Abstand  $M-O$  ( $M =$  farbgebendes Kation) kleiner wird. Dies kann als Folge eines zunehmenden covalenten Bindungsanteiles gedeutet werden. Danach hätte die Bindung  $Co-O$  im  $Co_xMg_{1-x}TiO_3$  mehr covalenten Charakter als in  $Co_xCd_{1-x}TiO_3$ .

Zusammenfassend können wir sagen, daß die auftretenden Farbeffekte beim isomorphen Einbau von  $Co^{2+}$  in  $MgTiO_3$  und  $CdTiO_3$  (*Ilmenit*-Modifikation) in der gleichen Richtung liegen, wie sie beim Einbau von  $Ni^{2+}$  in dieselben Wirtsgitter beobachtet werden. Es bestätigt sich auch hier wieder die Erfahrung, 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.

## Experimenteller Teil

### Darstellung der Substanzen

Eingestellte Lösungen der Nitratre von Cd, Mg und Co wurden in einem Porzellantiegel mit  $TiO_2$  zusammengegeben und bis zur Trockene eingedampft. Anschließend wurde der Rückstand bei höherer Temperatur zersetzt. Das fein gepulverte Oxidgemisch wurde zu Pillen gepreßt und anschließend gesintert.

Tabelle 6

Substanz	Reaktions- temp., °C	Reaktions- dauer, Stdn.
$CdTiO_3$	870	160
$Cd_{0,99}Co_{0,01}TiO_3$	870	160
$Cd_{0,97}Co_{0,03}TiO_3$	870	160
$Cd_{0,94}Co_{0,06}TiO_3$	950	120
$Cd_{0,90}Co_{0,10}TiO_3$	950	120
$Cd_{0,85}Co_{0,15}TiO_3$	950	120
$Cd_{0,80}Co_{0,20}TiO_3$	950	120
$Cd_{0,70}Co_{0,30}TiO_3$	950	120
$Cd_{0,50}Co_{0,50}TiO_3$	950	120
$Cd_{0,30}Co_{0,70}TiO_3$	950	120
$Cd_{0,20}Co_{0,80}TiO_3$	1050	90
$Cd_{0,15}Co_{0,85}TiO_3$	1050	90
$Cd_{0,10}Co_{0,90}TiO_3$	1050	90
$Cd_{0,05}Co_{0,95}TiO_3$	1130	80
$CoTiO_3$	1130	60

Im System  $CoTiO_3/MgTiO_3$  wurden alle Substanzen bei  $1130^\circ C$  60 Stdn. gesintert.

<sup>3</sup> *D. R. Stephans* und *M. G. Drickamer*, *J. Chem. Physics* **34**, 937 (1961).

Die Pillen wurden nach 10 bis 15 Stdn. gemörsert, wieder gepreßt und gesintert. Diesen Vorgang wiederholte man gegebenenfalls mehrfach. Danach wurden die Substanzen noch etwa 10 Stdn. in gepulvertem Zustand erhitzt und durch Herausziehen aus dem Ofen abgekühlt. Bei der Herstellung der Co-haltigen  $\text{CdTiO}_3$ -Phase mußte berücksichtigt werden, daß sich die bei niederen Temperaturen bildende *Ilmenit*-Modifikation bei höheren Temperaturen irreversibel in die *Perowskit*-Modifikation umwandelt. Je höher der Co-Gehalt, umso höher ist auch die Umwandlungstemperatur.  $\text{CoTiO}_3$  selbst sowie die Cd-haltigen  $\text{CoTiO}_3$ -Phasen  $\text{Co}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$  ( $x \leq 0,2$ ) existieren nur in der *Ilmenit*-Modifikation. Im allgemeinen wurde bei  $600^\circ\text{C}$  vorgesintert und dann die Reaktion bei einer höheren, unterhalb der Umwandlungstemperatur liegenden Temperatur zu Ende geführt (Tab. 6).

$\text{TiO}_2$ : Hergestellt durch Hydrolyse von frisch destilliertem käuflichem  $\text{TiCl}_4$  (Zusatz von  $\text{NH}_3 \cdot \text{aq}$ ). Das ausgefallene  $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$  wurde auf dem Filter mit destill. Wasser Cl-frei gewaschen und anschließend bei  $400^\circ\text{C}$  zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ermittlung des  $\text{TiO}_2$ -Gehaltes durch Bestimmung des Glühverlustes ( $1100^\circ\text{C}$ ).

Zur Herstellung der Lösungen wurden reinste Substanzen der Firma E. Merck verwendet.

Unsere Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von dem Fonds der Chemie sowie von dem Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.