

Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen, 14. Mitt.:¹

Die Lichtabsorption des zweiwertigen Kupfers in oxidischen
Wirtsgittern

Von

O. Schmitz-DuMont, H. Fendel, M. Hassanein und Helga Weissenfeld

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

Mit 20 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Juli 1966)

Um die Beziehungen zwischen der Lichtabsorption des zweiwertigen Kupfers nach isomorphem Einbau in ein oxidisches Wirtsgitter und dessen Konstitution aufzufinden, wurde Cu^{2+} in oktaedrischer ($\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$, $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CaSiO}_4$, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CaGeO}_4$, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{2-x}\text{SiO}_4$, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{2-x}\text{GeO}_4$) und tetraedrischer Koordination ($\text{Cu}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$) spektralphotometrisch untersucht. Die Farbkurven besitzen mindestens 2 Absorptionsbanden (Kristallfeldbanden) im längerwelligen und eine oft gut ausgeprägte Elektronenübergangsbände („charge transfer“) im kürzerwelligen Spektralbereich. In einigen Fällen ist noch eine zweite Elektronenübergangsbände als Schulter zu erkennen. Es wurden auch Cu-haltige 2,3- und 2,4-Spinelle spektralphotometrisch untersucht ($\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Ga}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_x\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{2-x}\text{SnO}_4$, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{2-x}\text{TiO}_4$, $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{MgTiO}_4$, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{TiO}_4$). Es zeigte sich, daß Cu^{2+} immer auf Tetraeder- und Oktaederlücken verteilt ist. Eine Aufweitung des Wirtsgitters durch isomorphen Einbau größerer Kationen bewirkt nicht immer eine IR-Verschiebung der Banden, sondern in einigen Fällen (Spinellphasen) auch eine UV-Verschiebung. Eine Sonderstellung nimmt das Ägyptisch-Blau $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$ ein, da hier das Cu^{2+} von 4 O^{2-} in planarer Anordnung umgeben ist. Die Farbkurve weist 3 Maxima auf im Einklang mit der Kristallfeldtheorie.

In order to find out relations between the lightabsorption of bivalent copper isomorphously incorporated into an oxidic host lattice and the constitution of this lattice, the spectrum of Cu^{2+}

¹ 13. Mitt.: O. Schmitz-DuMont und H. Kasper, Z. anorg. allgem. Chem. **341**, 252 (1965).

has been investigated in octahedral ($\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$, $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CaSiO}_4$, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CaGeO}_4$, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{2-x}\text{SiO}_4$, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{2-x}\text{GeO}_4$) and tetrahedral coordination ($\text{Cu}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$). The colour curves show at least 2 absorption bands within the region of longer wave length and a charge transfer band often well developed in the range of shorter wavelength. In some cases also a second charge transfer band becomes conspicuous as a shoulder. Copper containing 2,3- and 2,4-spinels have been also investigated ($\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Ga}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_x\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{2-x}\text{SnO}_4$, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{2-x}\text{TiO}_4$, $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{MgTiO}_4$, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{TiO}_4$). From the colour curve one can infer that Cu^{2+} occupies in the spinels always tetrahedral as well as octahedral interstices. A widening of the lattice does not effect always a shifting of the absorption bands towards IR but in some cases (spinel phases) also the inverse shifting will occur. An exceptional case represents the „egyptian blue“ $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$ since in this lattice the Cu^{2+} are surrounded by four O^{2-} in a coplanar arrangement. The colour curve shows three absorption bands in agreement with the crystal field theory.

1. Einleitung

In einer kürzlich erschienenen Arbeit² über die Lichtabsorption des zweiwertigen Kupfers in Mischkristallen des Systems $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ wurde berichtet, daß in der charakteristischen Farbkurve *drei* Banden vorhanden sind. Die kurzwelligste Bande bei etwa $36\,000\text{ cm}^{-1}$ dürfte eine Elektronenübergangsbande sein. Die beiden anderen Banden im Bereich von etwa 6000 und $11\,000$ bis $12\,500\text{ cm}^{-1}$ sind Übergängen innerhalb des Spalttermsystems des oktaedrisch koordinierten Cu^{2+} zuzuordnen. Da das feldfreie Cu^{2+} einen ${}^2\text{D}$ -Grundterm besitzt, ist bei regulär oktaedrischer Koordination nur eine Bande zu erwarten. Berücksichtigt man die Spin—Bahn-Kopplung, so können zwei Banden im Maximalabstand von etwa 1500 cm^{-1} auftreten (Abb. 1). Die beiden beobachteten Banden befinden sich jedoch in einem Abstand von ungefähr 5000 cm^{-1} . Dementsprechend müssen beim Cu^{2+} besondere Verhältnisse vorliegen, die im Zusammenhang mit dem *Jahn—Teller*-Theorem betrachtet wurden. Diese Besonderheit des Cu^{2+} veranlaßte uns, die Lichtabsorption dieses Kations nach isomorphem Einbau in die verschiedensten oxidischen Wirtsgitter systematisch zu untersuchen, und zwar sowohl bei *hexa*- als auch bei *tetra*koordiniertem Cu^{2+} .

Folgende Fragestellungen wurden besonders berücksichtigt: 1. Wie wirkt sich eine Aufweitung des Gitters durch isomorphen Einbau größerer Kationen auf die Lage der Absorptionsmaxima aus. 2. Welchen Einfluß hat eine niedrig symmetrische Komponente des Kristallfeldes bzw. eine Verzerrung des Koordinationspolyeders auf die Lichtabsorption.

² O. Schmitz-DuMont und H. Fendel, Mh. Chem. **96**, 495 (1965).

Für die Untersuchung der Lichtabsorption des Cu^{2+} in Hexakoordination wurden die folgenden Wirtsgitter verwendet:

I. Ilmenitgitter: MgTiO_3 , CdTiO_3 ; Monticellitgitter: MgCaSiO_4 , MgCaGeO_4 ; Forsteritgitter: Mg_2SiO_4 , Mg_2GeO_4 .

II. 2,3-Spinelle: MgAl_2O_4 , MgGa_2O_4 , $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 < y \leq 0,4$)
 2,4-Spinelle: Mg_2SnO_4 , Mg_2TiO_4 , $\text{MgCd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{TiO}_4$ ($y = 0$ bis $y = 0,6$).
 Da die Kationen im Spinellgitter sowohl Tetraeder- als auch Oktaederplätze einnehmen, besteht die Möglichkeit, daß sich das isomorph eingebaute Cu^{2+} auf beide Gitterpositionen verteilt.

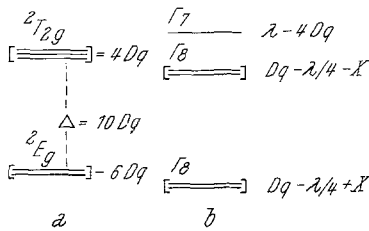


Abb. 1. Termschema für Cu^{2+} (^2D -Grundterm) a) Oktaederfeld, b) unter Berücksichtigung der Spinhahnkopplung. $\Delta = 10 \text{ Dq}$ = Feldstärkenparameter. λ = Spin - Bahn - Kopplungskonstante,

$$x = \left[25 \text{ Dq}^2 + \frac{5 \text{ Dq} \lambda}{2} + \frac{25 \lambda^2}{16} \right]^{1/2}$$

Für das Studium der Lichtabsorption des vierfach koordinierten Cu^{2+} wurde es in die folgenden Wirtsgitter eingebaut: III. Tetraedrische Koordination, Willemit: Zn_2SiO_4 ; Magnesium-chrom-Spinell: MgCr_2O_4 . IV. Planare Koordination, Ägyptisch-Blau: $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$ (Gitter des Gillespits $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$). In diesen Gittern besteht für das eingebaute Cu^{2+} nur die Möglichkeit der Viererkoordination.

2. Die Lichtabsorption des Cu^{2+} in sechszähliger Koordination

Die Koordinationspolyeder leiten sich bei den hier diskutierten Fällen immer vom Oktaeder ab. Als Wirtsgitter kommen zunächst solche in Betracht, bei denen für den Einbau des Cu^{2+} ausschließlich Oktaederplätze möglich sind, wie das bei den Wirtsgittern der Gruppe I der Fall ist. Bei den Phasen vom Forsterittypus, Mg_2SiO_4 und Mg_2GeO_4 , ist zu berücksichtigen, daß die zweiwertigen Kationen zwei verschiedene hexakoordinierte Positionen besetzen, die sich insbesondere durch ihre Symmetrieeigenschaften (Position M_1 in Symmetriezentrum, M_2 auf Spiegelebene) und weniger durch ihre Größe unterscheiden. Infolgedessen können leicht beide Arten von Gitterlücken besetzt werden, wodurch die Deutung der Farbkurven erschwert wird.

a) Die Lichtabsorption des Cu^{2+} in Ilmenitphasen

In den Ilmenitphasen MgTiO_3 und CdTiO_3 bildet das Sauerstoffteilgitter annähernd eine hexagonal dichteste Kugelpackung. Die Kationen besetzen zwei Drittel der Oktaederlücken. Das Gitter der Ilmenitphasen kann von dem des Korunds (Al_2O_3) abgeleitet werden, indem die eine

Hälfte der Al^{3+} z. B. durch Mg^{2+} , die andere durch Ti^{4+} ersetzt wird. Wahrscheinlich sind die Mg^{2+} und Ti^{4+} nicht statistisch, sondern geordnet über die Oktaederplätze verteilt, und zwar so, daß die in den Ebenen senkrecht zur Rhomboeder-Achse c befindlichen Oktaederplätze

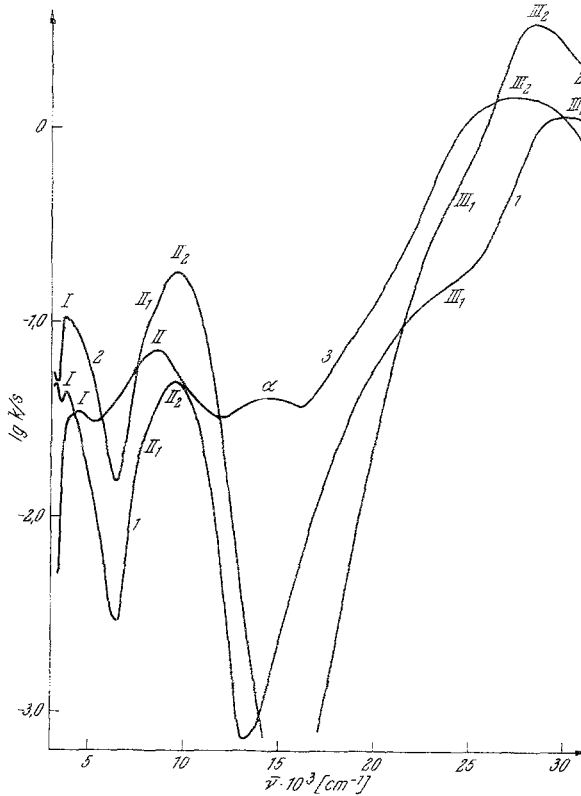


Abb. 2. Charakteristische Farbkurven $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$
 1) $x = 0,02$
 2) $x = 0,10$ (um 0,1 log-Einheiten nach unten verschoben)
 3) $\text{Cu}_{0,02}\text{Cd}_{0,98}\text{TiO}_3$

schichtweise abwechselnd mit Mg^{2+} bzw. Ti^{4+} besetzt sind. Es ist anzunehmen, daß die Abstände Magnesium—Sauerstoff im Mittel größer als die von Titan—Sauerstoff sind. Die Punktsymmetrie der Kationen in den Ilmeniten ist höchstens C_{3v} , wahrscheinlich aber niedriger. Demnach erscheinen MgTiO_3 und CdTiO_3 als geeignete Wirtgitter, um den Einfluß einer niedrig symmetrischen sechszähligen Koordination auf das Spektrum des Cu^{2+} zu untersuchen.

Im MgTiO_3 wurden 2 und 10 Atom% Mg isomorph gegen Cu ausgetauscht. Die Gitterkonstanten ändern sich dabei praktisch nicht

Tabelle I. Darstellungsbedingungen und Eigenschaften der Mischkristalle $Cu_xMg_{1-x}TiO_3$ und $Cu_xCd_{1-x}TiO_3$

x	$Cu_xMg_{1-x}TiO_3$				$Cu_xCd_{1-x}TiO_3$				
	Stdn.	$^{\circ}C$	0,02 Stdn.	0,10 $^{\circ}C$	Stdn.	0 $^{\circ}C$	0,02 Stdn.	$^{\circ}C$	
Sinterdauer und -temp.	42 + 212	870 1100	23 + 21 + 29	880 880 1070	38 + 42 + 69 + 43	800 900 880 950	19 + 43 + 86 + 39	650 820 880 880	
Farbe	weiß				weiß				
Gitterkonstanten (Å)	hellbraun				gelb				
Banden-Lage und Intensität	I (cm^{-1}) (lg k/s)	$a = 5,053$ $\pm 0,005$ $c = 13,890$ $\pm 0,010$				$a = 5,052$ $\pm 0,001$ $c = 13,898$ $\pm 0,002$			
	II Schulter (cm^{-1}) (lg k/s)	< 4000 — 1,31				3800 — 0,88			
	Maximum II (cm^{-1}) (lg k/s)	≈ 8300 — 1,50				≈ 8300 — 0,87			
	Schulter III ₁ (cm^{-1}) (lg k/s)	9500 — 1,31				9600 — 0,64			
	Maximum III ₂ (cm^{-1}) (lg k/s)	≈ 24000 — 0,80				≈ 25000 — 0,08			
	30000 + 0,07				28500 + 0,63				
					Maximum α				
					$\approx 14\ 500$ — 1,39				
					≈ 27500 + 0,15				

(Tab. 1). Die Substanzen sind von hellbrauner (2 Atom% Cu) bzw. gelber (10 Atom% Cu) Farbe. Ein Versuch, 50 Atom% Mg durch Cu zu ersetzen, schlug fehl.

Die Farbkurven (Abb. 2) zeigen drei gut ausgebildete Banden, I, II und III₂ mit einer breiten Schulter III₁. Auch in II ist eine weitere Bande als Schulter schwach angedeutet. I ist unsymmetrisch und zeigt in Kurve 1 zwei Maxima (Tab. 1).

Die Banden I und II liegen im energetischen Bereich der Kristallfeldbanden. Die Farbkurven entsprechen im Typus denen des Systems $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}^2$. Beim Übergang $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O} \rightarrow \text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$ erfolgt eine IR-Verschiebung aller Banden, insbesondere von Bande III₂ (Tab. 2),

Tabelle 2

Substanz	Banden (cm ⁻¹)			
	I	II	III ₁	III ₂
$\text{Cu}_{0,02}\text{Cd}_{0,98}\text{TiO}_3$	4500	8 500	—	27 500
$\text{Cu}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{TiO}_3$	3800	9 600	25 000	28 500
$\text{Cu}_{0,01}\text{Mg}_{0,99}\text{O}$	5600	11 200	29 000	36 500
$\text{Cu}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{CaGeO}_4$	6300	11 400	30 000	36 700
$\text{Cu}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{CaSiO}_4$	7500	11 800	30 000	38 000
$\text{Cu}_{0,1}\text{Mg}_{1,9}\text{GeO}_4$	5700	11 900	30 000	37 000

sowie eine Erhöhung der Absorptionsintensität von I im Vergleich zu II. Die Aufspaltung von I geht hierbei zurück und ist nur in der Farbkurve 1 ($x = 0,02$) deutlich zu erkennen. Die beträchtliche IR-Verschiebung entspricht auch den mit Co^{2+} und Ni^{2+} gemachten Erfahrungen³. Dies kann nach *Reinen*⁴ dadurch mitbedingt sein, daß die Cu—O-Bindung infolge der starken Bindung des O^{2-} an das hochgeladene Ti^{4+} stark geschwächt ist im Vergleich zur Cu—O-Bindung im Mischkristall $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$.

Die beobachteten 3 Kristallfeldbanden (I, II₁, II₂) zeigen, daß man die Symmetrie des Kristallfeldes auch nicht näherungsweise als kubisch betrachten kann. Beim Vorliegen trigonaler Symmetrie wären zwei und bei tetragonaler drei Banden zu erwarten, wenn man die Spin—Bahnkopplung außer Betracht läßt. Letzteres ist berechtigt, da die Abstände der Banden größer sind als es beim Vorliegen einer durch Spin—Bahnkopplung bedingten Termaufspaltung der Fall wäre. Somit dürfte am Ort des eingebauten Cu^{2+} die Symmetrie des Kristallfeldes höchstens tetragonal sein.

Die Banden III₁ und III₂ sind auf Grund ihrer Lage als Elektronenübergangsbanden zu betrachten. Bei einer Erhöhung der Cu-Konzentration von 2 auf 10 Atom% verschiebt sich nur III₂, und zwar um 1700 cm⁻¹

³ O. Schmitz-DuMont und H. Kasper, Mh. Chem. **95**, 1433 (1964).

⁴ D. Reinen, Theoret. Chim. Acta [Berlin] **5**, 312 (1966).

nach IR, während sich III₁ und in sehr geringem Maße auch die Kristallfeldbande II nach UV verschiebt (Tab. 1), eine Erscheinung, die auch beim System Cu_xMg_{1-x}O beobachtet wurde.

Effekt einer Gitterweitung

Um die Wirkung einer Gitterweitung auf die Lichtabsorption zu untersuchen, wurde in der Ilmenitphase Cu_{0,02}Mg_{0,98}TiO₃ das Mg²⁺ durch Cd²⁺ ausgetauscht, wobei eine beträchtliche Erhöhung der Gitterkonstanten erfolgte (Tab. 1).

CdTiO₃ ist dimorph. Die im Ilmenitgitter kristallisierende Modifikation wandelt sich oberhalb von 900° C in die Perowskitmodifikation um. Die rückläufige Reaktion gelang bisher nur unter hydrothermalen Bedingungen⁵.

In der Ilmenitphase CdTiO₃ konnten nur 2 Atom% Cd²⁺ durch Cu²⁺ isomorph ersetzt werden. Dabei trat praktisch keine Änderung der Gitterkonstanten ein (Tab. 1).

Die Farbkurve von Cu_{0,02}Cd_{0,98}TiO₃ (B) (Abb. 2) unterscheidet sich wesentlich von der des Cu-haltigen Mg-Ilmenits Cu_{0,02}Mg_{0,98}TiO₃ (A): Die Aufspaltung von Bande I ist nur an ihrer starken Unsymmetrie zu erkennen und statt des Minimums zwischen Bande II und III₂ befindet sich jetzt eine stark verbreiterte niedrige Bande (α). Außerdem läßt die Elektronenübergangsbände III₂ in dem nach IR abfallenden Ast *keine* Schulter mehr erkennen. Die Banden II und III erscheinen gegenüber den entsprechenden Banden von A um 1000 bzw. 2500 cm⁻¹ nach IR verschoben. Dies war auch zu erwarten, da beim Übergang A \rightarrow B eine starke Aufweitung des Gitters und somit eine Schwächung des Kristallfeldes am Ort des eingebauten Cu²⁺ erfolgt.

Nimmt man an, daß Bande I (B) der Bande I (A) entspricht, so ergäbe sich beim Übergang A \rightarrow B eine UV- statt einer IR-Verschiebung, was auf den ersten Blick mit der IR-Verschiebung von Bande II im Widerspruch zu stehen scheint. Die beobachtete UV-Verschiebung ist aber grundsätzlich auch dann möglich, wenn eine Schwächung des Kristallfeldes eintritt. Nimmt nämlich bei dem Übergang A \rightarrow B die Verzerrung (Anisotropie) des Koordinationsoktaeders wesentlich zu, so kann sich der Abstand zwischen den beiden aus dem ²Eg-Grundterm des [Cu²⁺]⁶ hervorgehenden und für die Lage der Bande I maßgebenden beiden Spalttermen trotz Schwächung des Feldes vergrößern, was eine UV-Verschiebung bewirken würde (Abb. 3). Ob diese Möglichkeit hier tatsächlich realisiert ist, muß noch offen bleiben.

Während die Banden I und II sicher Kristallfeldbanden sind, kann die Frage, ob dies auch für die Bande α zutrifft, nicht mit Sicherheit entschieden

⁵ J. Liebertz und C. J. M. Rooymans, Z. physik. Chem. [Frankfurt], N. F. 44, 247 (1965).

werden. Die geringe Intensität sowie ihre energetische Lage sprechen für die Deutung als Kristallfeldbande.

b) Die Lichtabsorption des Cu^{2+} in Orthosilikaten und Orthogermanaten

Die als Wirtgitter verwendeten Orthosilikate und -germanate (MgCaSiO_4 , MgCaGeO_4 , Mg_2SiO_4 , MgGeO_4) leiten sich alle vom Forsterit ab. In diesem befinden sich die Mg^{2+} je zur Hälfte in zwei verschiedenen Lückenarten. Die eine, M_1 , wird von zwei Kanten und zwei Ecken von

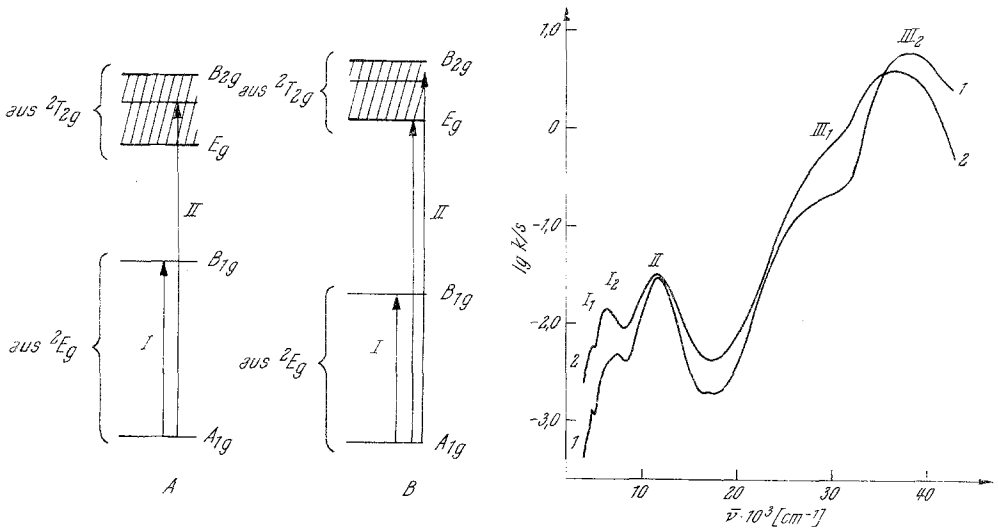


Abb. 3

Abb. 4

Abb. 3. Termschema zur Erklärung der UV-Verschiebung von Bande I bei gleichzeitiger IR-Verschiebung von Bande II des Cu^{2+} beim Übergang $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$ (B) \rightarrow $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$ (A) unter Annahme einer tetragonalen Punktsymmetrie am Ort des Cu^{2+}

Abb. 4. Charakteristische Farbkurven

- 1) $\text{Cu}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{CaSiO}_4$
- 2) $\text{Cu}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{CaGeO}_4$

vier verschiedenen, die andere, M_2 , von einer Kante und vier Ecken von fünf verschiedenen SiO_4 -Tetraedern gebildet. Im Monticellit besetzen die Ca^{2+} die Lückenart M_2 . M_1 und M_2 sind stark verzerrte Oktaeder. Damit können die genannten Orthosilikate und -germanate ebenfalls als Wirtgitter für Cu^{2+} dienen, um den Einfluß einer niedrig symmetrischen Hexakoordination auf sein Absorptionsspektrum zu untersuchen.

In MgCaSiO_4 ⁶ und MgCaGeO_4 wurden jeweils 5 Atom% Mg^{2+} isomorph gegen Cu^{2+} ausgetauscht. Die kupferhaltigen Substanzen sind von

⁶ Die Substanzen Mg_2SiO_4 und MgCaSiO_4 wurden von Herrn C. Friebel, Anorgan. Chem. Institut der Univ. Bonn, zur Verfügung gestellt.

Tabelle 3. Darstellungsbedingungen und Eigenschaften der Silicium- und Germanium-Monticellit-Phasen

Substanz	MgCaSiO_4		$\text{Cu}_{0,02}\text{Mg}_{0,98}\text{CaSiO}_4$		MgCaGeO_4		$\text{Cu}_{0,02}\text{Mg}_{0,98}\text{CaGeO}_4$	
	Stdn.,	°C	Stdn.,	°C	Stdn.,	°C	Stdn.,	°C
Sinterdauer und -temp.	80	1100	80	1100	15 + 20 + 48	1120 1120 1120	20 + 24 + 65	1100 1100 1100
Farbe	weiß		hellgelb		weiß		hellgelb	
Banden (cm^{-1})								
I ₁			4 800				4 800	
I ₂			7 500				6 300	
II			11 800				11 400	
III ₁ (Schulter)			≈ 30 000				≈ 30 000	
III ₂			38 000				36 700	

Tabelle 4. Darstellungsbedingungen und Eigenschaften der Silicium- und Germanium-Forssterit-Phasen

Substanz	Mg_2SiO_4		$\text{Cu}_{0,02}\text{Mg}_{1,98}\text{SiO}_4$		Mg_2GeO_4		$\text{Cu}_{0,01}\text{Mg}_{1,99}\text{GeO}_4$	
	Stdn.,	°C	Stdn.,	°C	Stdn.,	°C	Stdn.,	°C
Sinterdauer und -temp.			40 + 20 + 55 + 48	1100 1100 1100 1100	27 + 74 + 40 + 22	680 800 1030 1100	17 + 74 + 40 + 12	680 800 1030 1100
Farbe	weiß		hellgrün		weiß		hellgrün	
Gitterkonstanten (Å)					$a = 4,92$ $\pm 0,01$ $b = 10,30$ $\pm 0,01$ $c = 6,02$ $\pm 0,01$		$a = 4,91$ $\pm 0,01$ $b = 10,29$ $\pm 0,01$ $c = 6,02$ $\pm 0,01$	
Lage der Banden (cm^{-1})								
I			4 600 5 500 (S*)				5 700	
II _a			7 500					
II ₁			10 000				10 500 (S*)	
II ₂			12 000				11 900	
III ₁							30 000 (S*)	
III ₂			39 000				37 000	

* S = Schulter

hellgelber Farbe. Ihre Spektren (Abb. 4, Tab. 3) gleichen im Typus weitgehend denjenigen, die von den Mischkristallen $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ und $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$ erhalten wurden. Die Banden I₂ und II bei etwa 7000 und

11 500 cm^{-1} sind Kristallfeldbanden, III₁ und III₂ Elektronenübergangsbanden. Die Bande I enthält noch ein kleines Nebenmaximum I₁ bei etwa 4800 cm^{-1} , dessen Herkunft ungeklärt ist. Bemerkenswert ist, daß sich beim Übergang vom kupferhaltigen Silicium-Monticellit zum kupferhaltigen Germanium-Monticellit, abgesehen von Band I₁, alle Banden nach IR verschieben. Daraus kann geschlossen werden, daß der Austausch

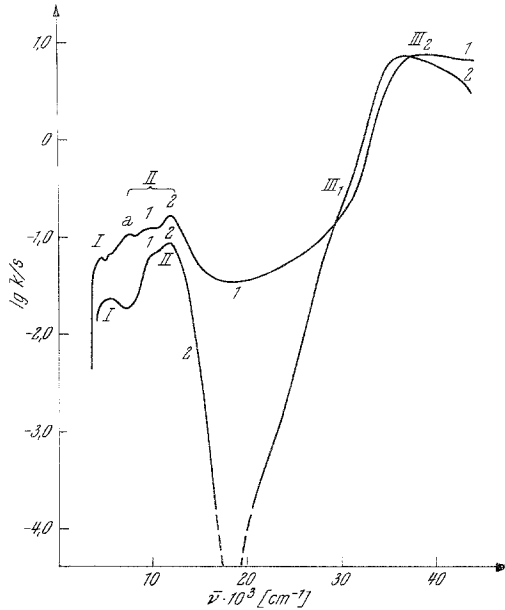


Abb. 5. Charakteristische Farbkurven
 1) $\text{Cu}_{0,05}\text{Mg}_{1,95}\text{SiO}_4$
 2) $\text{Cu}_{0,1}\text{Mg}_{1,9}\text{GeO}_4$

von Si gegen Ge eine *Weitung* der von Mg besetzten Oktaederlücken bewirkt.

In den Forsterit-Phasen Mg_2SiO_4 und Mg_2GeO_4 ließen sich 2,5 bzw. 5 Atom% Mg^{2+} gegen Cu^{2+} ohne Änderung der Gitterkonstanten austauschen (Tab. 4). Während damit gerechnet werden konnte, daß in den Cu-haltigen *Monticellit*phasen infolge der stark voneinander differierenden Radien von Mg^{2+} und Ca^{2+} nur die Lückenart M₁ von Cu^{2+} besetzt ist, war es a priori wahrscheinlich, daß in den Cu-haltigen *Forsterit*phasen Cu^{2+} über beide Lückenarten M₁ und M₂ verteilt ist. Vergleicht man die Farbkurven (Abb. 4, Kurve 1 und Abb. 5, Kurve 1) von $\text{Cu}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{CaSiO}_4$ (A) und $\text{Cu}_{0,05}\text{Mg}_{1,95}\text{SiO}_4$ (B), so erkennt man, daß die Farbkurve von B statt zweier gut ausgeprägter Maxima eine breite Bande mit mindestens vier Maxima (I₁, II_a, II₁, II₂) besitzt. Die einfachste Erklärung hierfür gründet sich auf der Annahme, daß sich in B das Cu^{2+} auf die

beiden Lückenarten M_1 und M_2 verteilt. Da sich die Kristallfeldstärken und die Feldsymmetrien in M_1 und M_2 am Ort des eingebauten Cu^{2+} voneinander unterscheiden, erhält man eine Überlagerung zweier Farbkurven, wodurch sich die Zahl der Maxima erhöhen kann. Ersetzt man in B das Si durch Ge ($\text{Cu}_{0,1}\text{Mg}_{1,9}\text{GeO}_4$), so treten in der Farbkurve statt der breiten Bande mit den vier aufgesetzten Maxima nur eine Bande (I) geringer Intensität bei 5700 cm^{-1} und eine gut ausgeprägte Bande (II) mit einem Maximum (2) bei $11\,900\text{ cm}^{-1}$ und einer vorgelagerten Schulter (1) im Bereich von $10\,900$ — $10\,500\text{ cm}^{-1}$ in Erscheinung (Abb. 5, Kurve 2; Tab. 4). Man könnte aus der reduzierten Zahl der Maxima in der Farbkurve des Germanats den Schluß ziehen, daß im Germanat Cu^{2+} im wesentlichen nur *eine* Lückenart besetzt.

Tabelle 5. Darstellungsbedingungen und Eigenschaften
von $\text{Cu}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{Cr}_2\text{O}_4$

Sinterdauer und Temperatur		Farbe	Gitterkonstante \AA	Banden (cm^{-1})	
Stdn.	$^{\circ}\text{C}$			I	II
20	800				
+ 17	850				
+ 23	1280	grau	$8,34 \pm 0,01$	6400	≈ 13000

Bemerkenswert ist die Feststellung, daß der Ersatz von Si durch Ge in B praktisch keine Verschiebung der Kristallfeldbanden bewirkt, während bei der analogen Substitution im Cu-haltigen Monticellit eine deutliche, wenn auch kleine IR-Verschiebung erfolgt. Anders verhält sich die Elektronenübergangsbände III, indem der Austausch von Si gegen Ge nicht nur bei der Monticellitphase A, sondern auch bei der Forsteritphase B eine IR-Verschiebung verursacht⁷. Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei der Substitution von Si durch Ge in B eine außerordentliche Vertiefung des bei etwa $19\,000\text{ cm}^{-1}$ befindlichen Minimums erfolgt.

3. Cu^{2+} in vierzähliger Koordination

a) *In tetraedrischer Koordination*

Ein Wirtsgitter, das den isomorphen Einbau des Cu^{2+} ausschließlich in reguläre Koordinationstetraeder gestattet, besitzen wir nur in den Chrom(III)-spinellen, wie z. B. MgCr_2O_4 . Hier sind die Oktaederplätze durch Cr^{3+} blockiert, das infolge der von 3 Elektronen besetzten 3d-Orbitale d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} wohl in Oktaeder-, aber nicht in Tetraederlücken

⁷ Eine Schulter ist in der Farbkurve von B nur ganz schwach, in der des Germanats aber überhaupt nicht angedeutet.

hineinpaßt. Die Farbkurve des Cu-haltigen MgCr_2O_4 würde durch Überlagerung der Lichtabsorption des Cu^{2+} und Cr^{3+} zustandekommen. Allerdings liegt die erste Hauptabsorptionsbande des Cr^{3+} bei $\approx 14\,000\text{ cm}^{-1}$, so daß sie nicht in den bei kleineren Wellenzahlen befindlichen Bereich der Kristallfeldbanden des tetraedrisch koordinierten Cu^{2+} fällt.

Als einfaches oxidisches Wirtsgitter mit nichtregulär tetraedrisch koordinierten Metallatomen kommt ZnO in Betracht. Die Zn^{2+} befinden sich in einem trigonal gestauchten Koordinationstetraeder (3 O^{2-} im Abstand 1,89 und 1 O^{2-} im Abstand 1,96 Å vom Zn^{2+}) mit der Punktsymmetrie C_3 ⁸. Über die Lichtabsorption des mit Cu^{2+} dotierten ZnO liegen bereits Veröffentlichungen von anderer Seite vor^{9, 10, 11}. Übereinstimmend wird nur eine einzige Bande bei 5800 cm^{-1} gefunden. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur nur schwach ausgeprägt, tritt jedoch bei etwa 70° K und darunter deutlich hervor und zeigt eine kleine Aufspaltung (37 cm^{-1}), die von *Weakliem*¹¹ durch Überlagerung einer kleinen trigonalen Komponente erklärt wird.

Ein relativ einfaches Gitter besitzt Zinkorthosilikat ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4 = \text{Willemit}$), worin nicht nur Si, sondern auch Zn tetraedrisch koordiniert ist. Die Lagen der O-Atome in den ZnO_4 -Tetraedern entsprechen annähernd idealen Tetraedern.

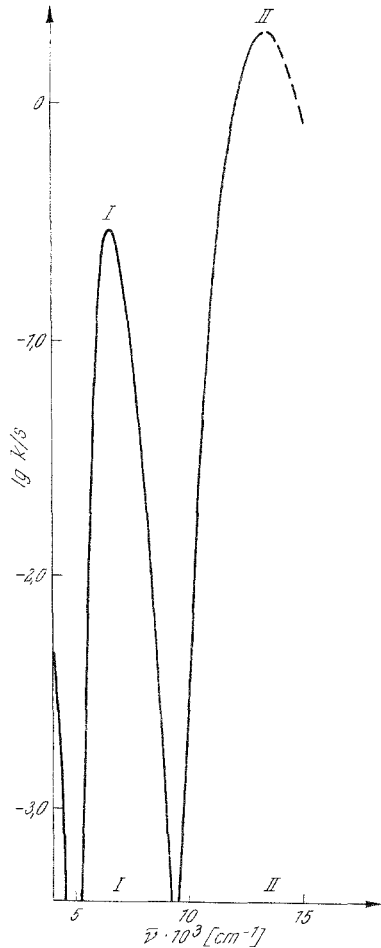


Abb. 6. Charakteristische Farbkurve von $\text{Cu}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{Cr}_2\text{O}_4$.

⁸ In der Publikation von *O. Schmitz-DuMont, Hedwig Brokopf* und *K. Burkhardt* [Z. anorg. allgem. Chem. **295**, 7 (1958)] sind die Abstände im ZnO (Tab. 2, S. 10) nicht richtig wiedergegeben.

⁹ *R. Pappalardo*, Mol. Spectroscopy **6**, 554 (1961).

¹⁰ *R. Pappalardo* und *R. E. Dietz*, Physic. Rev. **123**, 1188 (1961).

¹¹ *H. A. Weakliem*, J. Chem. Physics **36**, 2117 (1962).

Jedoch befinden sich die Zn^{2+} nicht genau in den Zentren, so daß sie die niedrige Punktsymmetrie C_1 besitzen.

Die Lichtabsorption des Cu^{2+} nach Einbau in MgCr_2O_4

Die Cu-haltige Spinellphase $\text{Cu}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{Cr}_2\text{O}_4$ wurde durch Sintern des Oxidgemisches bei 1280°C hergestellt (bei 850°C blieb die Reaktion unvollständig, s. Tab. 5). Bei der hohen Temperatur ist die Bildung

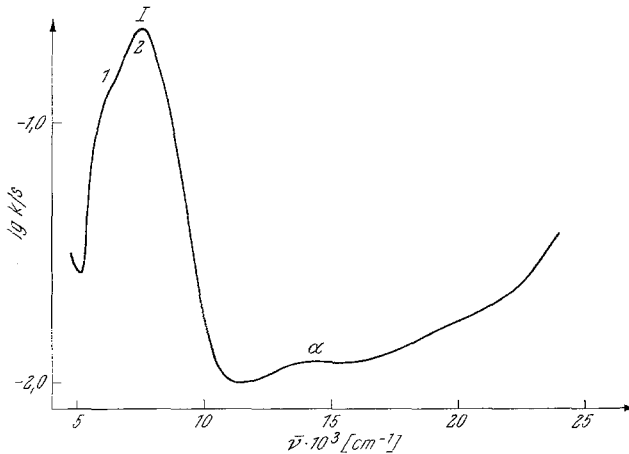


Abb. 7. Charakteristische Farbkurve von $\text{Cu}_{0,05}\text{Zn}_{1,95}\text{SiO}_4$.

von Cu_2O möglich, jedoch ergaben sich keine Anhaltspunkte für seine Anwesenheit im Reaktionsprodukt. Geringe Verunreinigung an Cu_2O hätte die spektralphotometrische Untersuchung aber auch nicht gestört, da Cu_2O erst oberhalb $14\,000\text{ cm}^{-1}$ absorbiert¹².

Obwohl die Remission der grauen Substanz $\text{Cu}_{0,05}\text{Mg}_{0,95}\text{Cr}_2\text{O}_4$ auf MgCr_2O_4 als „Weiß-Standard“ bezogen wurde, eliminierte sich die Lichtabsorption des Cr^{3+} oberhalb $14\,000\text{ cm}^{-1}$ nicht.

Aus diesem Grunde konnte die Farbkurve (Abb. 6) nur unterhalb $14\,000\text{ cm}^{-1}$ ausgewertet werden. Sie zeigt ein hohes Maximum I bei 6400 cm^{-1} und ein zweites (II) bei etwa $13\,000\text{ cm}^{-1}$, dessen Lage wegen der beginnenden Absorption des Wirtsgitters nicht genau festzulegen ist. Bei etwa 4000 cm^{-1} ist in Richtung kleinerer Wellenzahlen ein starker Anstieg der Farbkurve zu bemerken, so daß im IR eine weitere Bande vermutet werden kann. Bande I ist nach den an Cu-haltigem ZnO erhaltenen Ergebnissen eine Kristallfeldbande des tetraedrisch koordinierten Cu^{2+} . Bande II ist möglicherweise ebenfalls eine Kristallfeld- und keine Elektronenübergangsbande. Dafür spricht, daß im Cu-haltigen

¹² H. Fickelscher und W. Zukale, Naturwiss. 48, 24 (1961).

ZnO die Elektronenübergangsbanden bei sehr viel größeren Wellenzahlen liegen¹³.

Das Auftreten von zwei, möglicherweise sogar von drei intensitätsstarken Kristallfeldbanden (siehe oben) im Abstand von etwa 6600 cm⁻¹ bei kubischer Symmetrie der Koordinationstetraeder ist ebenso unerwartet wie die Existenz zweier Banden im Spektrum des kubischen Mischkristalles Cu_xMg_{1-x}O. Dies erscheint um so merkwürdiger, als im Spektrum des Cu-haltigen ZnO zwar infolge der trigonalen Feldsymmetrie zwei Banden gleicher Intensität vorhanden sind, deren Abstand jedoch nur 37 cm⁻¹ beträgt¹¹. Eine befriedigende Deutung für den großen Abstand zwischen den Banden im Spektrum des Cu-haltigen MgCr₂O₄ ist zur Zeit nicht möglich, außer wenn man annimmt, daß die CuO₄-Tetraeder infolge eines *Jahn—Teller*-Effektes verzerrt sind, wie dies im tetragonal-kristallisierenden Spinell CuCr₂O₄ der Fall ist.

Lichtabsorption des Cu²⁺ nach Einbau in Zinkorthosilikat

Es gelang nur, 5 Atom% Cu²⁺ in Zn₂SiO₄ anstelle von Zn²⁺ einzubauen (Cu_{0,05}Zn_{1,95}SiO₄). Die Farbkurve (Abb. 7) besitzt eine hohe Bande (I) mit einem Maximum (2) bei 7500 cm⁻¹ und einer Schulter (1) bei etwa 6500 cm⁻¹ (Tab. 6). Ein Vergleich mit der Farbkurve des Cu-haltigen Magnesiumchromspinelles ist nicht ohne weiteres möglich, da letztere eine wesentlich stärkere Bandenaufspaltung zeigt.

Tabelle 6. Darstellungsbedingungen und Eigenschaften der Substanzen im System Cu_xZn_{2-x}SiO₄

Substanz	Zn ₂ SiO ₄	Cu _{0,05} Zn _{1,95} SiO ₄
Sintertemperatur		1000° C
Farbe	weiß	hellblau
Lage der Banden (cm ⁻¹) I ₁		6 500 (Schulter)
I ₂		7 500
z		≈ 14 500

Zusammenfassend kann man sagen, daß im Spektrum des *tetraedrisch* koordinierten Cu²⁺ in manchen Fällen zwei oder sogar drei Banden in auffallend großem Abstand vorhanden sind, möglicherweise bedingt durch einen *Jahn—Teller*-Effekt.

¹³ Aus Messungen der Elektronen-Spin-Resonanz am Cu(II)-Komplex des α,α'-Dibromdipyrro-methens (tetragonal verzerrtes Koordinationstetraeder) wird von C. A. Bates, W. S. Moore, K. J. Stanley und K. W. H. Stevens, Proc. Physic. Soc. [London] 79, 73 (1962), geschlossen, daß sich bei 16 000 cm⁻¹ eine Kristallfeldbande befindet. Nach C. J. Ballhausen „Introduction to Ligand Field Theory“ S. 272 (New York, 1962) ist die im Spektrum von Cs₂CuCl₄ vorhandene Bande bei 13 000 cm⁻¹ aber eine Elektronenübergangsbande.

b) Die Lichtabsorption des coplanar vierfach koordinierten Cu^{2+}

Eine besondere Stellung unter den kupferhaltigen Silikaten nimmt das Ägyptisch-Blau, $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, ein. Die Verbindung ist isotyp mit dem Mineral Gillespit ($\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$), das nach Untersuchungen von *Pabst*¹⁴ eine Schichtstruktur besitzt, in welcher Fe^{2+} coplanar von 4 Sauerstoffatomen umgeben ist. Die gleiche Koordination hat das Cu^{2+} im Ägyptisch-Blau, woraus eine höchstens tetragonale Punktsymmetrie des Cu^{2+} folgt. Demnach sind mindestens drei Banden — entsprechend der vierfachen Aufspaltung eines ${}^2\text{D}$ -Terms im tetragonalen Feld — zu erwarten. Das Spektrum zeigt auch drei Banden I, II und III (Tab. 7, Abb. 8). In dem nach UV abfallenden Ast der letzten Bande befindet sich eine Schulter bei etwa $18\,000\text{ cm}^{-1}$. Das deutet darauf hin, daß die Punktsymmetrie des Cu^{2+} niedriger als tetragonal ist.

Tabelle 7. Darstellungsbedingungen und Eigenschaften von $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$

Sintertemperatur und -dauer	1000° C	70 Stdn.
Farbe	blau	
Gitterkonstanten	$a = 7,34\text{ \AA}$	$c = 14,04\text{ \AA}$
Banden (cm^{-1})	8800	
	12700	
	15900	
	18000 (Schulter)	

Ein weiteres Beispiel für coplanar vierfach koordiniertes Cu^{2+} liegt im Diäthylendiaminkupfer(II)-sulfat, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$, vor. Eine Bestimmung der Punktlagen wurde für das Sulfat noch nicht durchgeführt, doch liegt eine solche für das Rhodanid vor¹⁵. Dort ist Cu^{2+} rechteckig von vier N-Atomen im Abstand von $2,00\text{ \AA}$ umgeben, und zwei S-Atome von 2 SCN^- im Abstand von $3,27\text{ \AA}$ vervollständigen ein stark verzerrtes Oktaeder, so daß näherungsweise für Cu^{2+} rhombische Punktsymmetrie angenommen werden kann.

Die Remissionsmessung (MgO als Weiß-Standard) ergab eine Bande bei 17500 cm^{-1} und eine Schulter bei etwa 12500 cm^{-1} , (Abb. 9) in Übereinstimmung mit dem von *Baldwin*¹⁶ erhaltenen Ergebnis. Die Banden im IR sind vermutlich im wesentlichen durch Äthylendiamin bedingt, jedoch kann die Anwesenheit einer dritten Kristallfeldbande auf Grund des allgemeinen Anstiegs der Absorption in diesem Bereich vermutet werden, was auch im Hinblick auf die niedrige Feldsymmetrie wahrscheinlich ist.

4. Die Lichtabsorption des Cu^{2+} in Spinellen

Verwendet man einen Spinell als Wirtsgitter, dessen Oktaederplätze nicht blockiert sind, so besteht grundsätzlich die Möglichkeit, daß iso-

¹⁴ A. Pabst, Acta. Cryst. **12**, 733 (1959).

¹⁵ B. W. Brown und E. C. Lingafelter, Acta Cryst. [Kopenhagen] **17**, 254 (1964).

¹⁶ M. E. Baldwin, Spectrochim. Acta [London] **19**, 315 (1963).

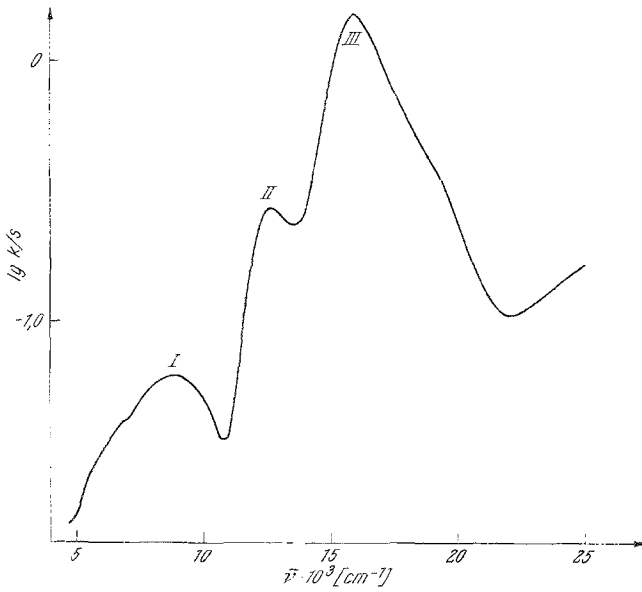


Abb. 8. Charakteristische Farbkurve von $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$ (Ägyptisch-Blau)

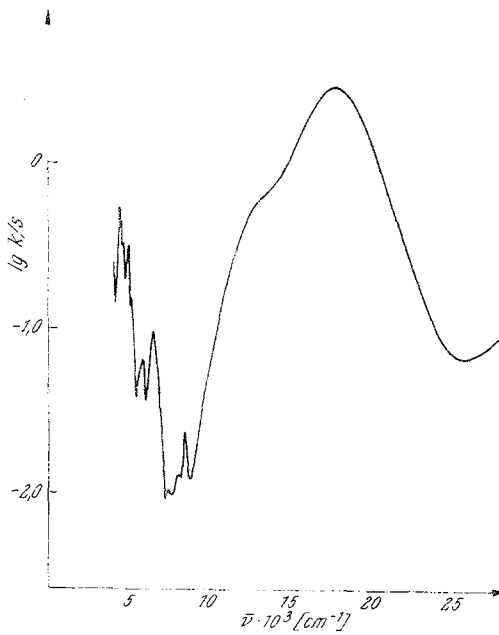


Abb. 9. Charakteristische Farbkurve $\text{Cu(en)}_2\text{SO}_4$ (gegen MgO als Weiß-Standard vermessen)

morph eingebaute Cu^{2+} sowohl Tetraeder- als auch Oktaederplätze besetzt. Als Wirtsgitter wurden von uns 2,3- und 2,4-Spinelle benutzt.

Eine Schwierigkeit bei der Deutung der Spinellspektren liegt darin, daß die Hauptbande des tetraedrisch koordinierten Cu^{2+} gerade in dem Bereich liegt, in dem sich die erste Bande des oktaedrisch koordinierten Cu^{2+} , etwa in $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$, befindet. Es mußte also nach Möglichkeiten gesucht werden, die Lichtabsorption des *tetraedrisch* und die des *oktaedrisch* koordinierten Cu^{2+} zu unterscheiden. Hier bietet sich vornehmlich die Intensität der Banden als Kriterium an. Wegen des dem Tetraeder fehlenden Symmetriezentrums kann eine Zumischung ungerader Eigenfunktionen des Cu^{2+} zu den geraden d-Funktionen erfolgen, so daß die Tetraederbanden nicht paritätsverboten sind und damit eine erhebliche Intensität erreichen können. Bei den oktaedrisch koordinierten Übergangsmetallionen und allgemein bei all denen, deren Koordinationspolyeder ein Symmetriezentrum besitzt, kann das Paritätsverbot jedoch nur mit Hilfe der Gitterschwingungen umgangen werden, so daß die Absorptionsintensität relativ gering ist. Dementsprechend stellte *Weakliem*¹¹ fest, daß die integrale Intensität der Banden *tetraedrisch* koordinierter Übergangsmetallionen praktisch unabhängig von der Temperatur ist, d. h. unabhängig von Gitterschwingungen. Dagegen fand *Pappalardo*⁹ eine Abnahme der linearen Intensität der Bande des *oktaedrisch* koordinierten Cu^{2+} im $\text{CuSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit sinkender Temperatur. Leider standen uns die Hilfsmittel nicht zur Verfügung, die Temperaturabhängigkeit der Spektren zu untersuchen. Um zwischen tetraedrisch und oktaedrisch koordiniertem Cu^{2+} zu unterscheiden, wurde deshalb ein anderer Weg beschritten. Durch isomorphen Austausch von zweiwertigen Kationen durch andere in den Cu-haltigen Spinellen läßt sich die Verteilung der Cu^{2+} auf Tetraeder- und Oktaederlücken beeinflussen. Dies läßt eine Änderung der Intensitätsverhältnisse erwarten, so daß eine Zuordnung der Banden zu $[\text{Cu}^{2+}]^4$ bzw. $[\text{Cu}^{2+}]^6$ ermöglicht wird.

Um das Verfahren zu erläutern, gehen wir vom Cu-haltigen Zinkaluminiumspinell $\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$ aus. Die Farbkurve (Abb. 10, Kurve 1) zeigt eine hohe Bande (I) mit einem relativ scharfen Maximum bei 6700 cm^{-1} und eine sehr viel niedrigere und relativ breite Bande (II) mit einem Maximum bei $13\,700 \text{ cm}^{-1}$. Beides sind Kristallfeldbanden, während die hohe, stark verbreiterte Bande (III) mit einem Maximum bei $23\,000 \text{ cm}^{-1}$ eine Elektronenübergangsbande sein dürfte. Eine weitere Bande bei $\bar{\nu} < 4000 \text{ cm}^{-1}$ ist nicht mehr vollkommen erfaßt; sie macht sich aber durch einen steilen Anstieg der Farbkurve in Richtung IR bemerkbar.

Beim Austausch von Zn^{2+} gegen Cd^{2+} wird die Intensität der Bande I stark herabgesetzt, während die der Bande II sich stark erhöht (Abb. 10, Tab. 8). Die beiden Banden ändern also ihre Intensität bei der Substitution

gegenläufig, so daß sie nicht ein und demselben Farbträger angehören können. Aus den Ergebnissen der vorher besprochenen Systeme mit

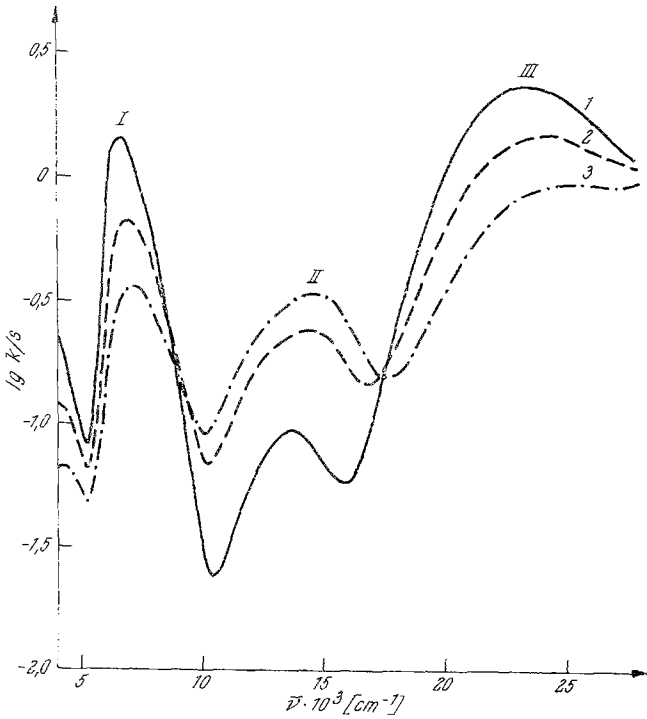


Abb. 10. Charakteristische Farbkurven $\text{Cu}_{0,2}\text{Cd}_y\text{Zn}_{(0,8-y)}\text{Al}_2\text{O}_4$

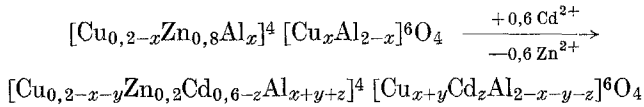
- 1) $y = 0$ (um 0,2 lg-Einheiten nach oben verschoben)
- 2) $x = 0,2$
- 3) $y = 0,4$

ausschließlich $[\text{Cu}^{2+}]^4$ bzw. $[\text{Cu}^{2+}]^6$ ergibt sich, daß Bande I vorwiegend dem *tetraedrischen*, und Bande II vorwiegend dem *oktaedrischen* Cu^{2+} zuzuordnen ist.

Tabelle 8. Lage und Intensität der Banden I;-III im System $\text{Cu}_x\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4$

x	y	I		II		III	
		Lage cm^{-1}	Intensität $\text{lg } k/s$	Lage cm^{-1}	Intensität $\text{lg } k/s$	Lage cm^{-1}	Intensität $\text{lg } k/s$
0,2	0	6650	— 0,25	13 600	— 1,43	23 200	— 0,04
0,2	0,2	6800	— 0,37	14 400	— 0,82	24 000	— 0,04
0,2	0,4	7100	— 0,64	14 500	— 0,67	25 200	— 0,23

Es ergibt sich ferner die kristalchemisch interessante Folgerung, daß durch den Einbau von Cd^{2+} in die Tetraederlücken des Spinelles ein Teil des Cu^{2+} aus Tetraeder- in Oktaederlücken verdrängt wird:



Bei dieser Gleichung ist berücksichtigt, daß beim Austausch von Zn^{2+} gegen Cd^{2+} der Einbau des letzteren auch in Oktaederlücken erfolgt (siehe Abschnitt 4a, α).

Ähnliche Verhältnisse liegen auch beim Übergang $\text{Cu}_x\text{Mg}_{2-x}\text{TiO}_4$ (A) \rightarrow $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{ZnTiO}_4$ (B) vor. Während in der Farbkurve von A die Intensität der Tetraederbande größer als die der Oktaederbande ist, liegen die Verhältnisse in der Farbkurve von B gerade umgekehrt (vgl. Abb. 13, Kurve 2 mit Abb. 19, Kurve 1).

Von einem Teil der kupferhaltigen Spinelle konnten auch die ersten Elektronenübergangsbanden im UV vermessen werden. Diese zeigen die bemerkenswerte Tendenz, sich mit steigender Kupferkonzentration stark zu verbreitern und nach IR auszudehnen. Dies ist besonders deutlich der Fall bei $\text{Cu}_x\text{Mg}_{2-x}\text{TiO}_4$ ($x = 0,03; 0,06$ und $0,20$; Abb. 13). Werden hier 10 Atom% des Mg^{2+} durch Cu^{2+} ersetzt, so überdecken die Elektronenübergangsbanden die Oktaederbande (II) praktisch vollständig. Bei niedrigeren Kupferkonzentrationen ($x = 0,03$ und $0,06$) wird dagegen diese Bande freistehend erhalten.

a) Die Lichtabsorption des Cu^{2+} in 2,3-Spinellen

Die Farbkurve des Cu-haltigen Zinkaluminiumspinelles $\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$ (A) wurde bereits im voranstehenden Abschnitt behandelt. Sie entspricht vollständig derjenigen des Cu-haltigen Magnesiumaluminiumspinelles $\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$ (B). Nur erscheinen die Maxima von B gegenüber denjenigen von A geringfügig nach UV verschoben.

α) Aufweitung der Oktaederlücken

Wird in $\text{Cu}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$ Al^{3+} durch das größere Ga^{3+} ersetzt ($\text{Cu}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{Ga}_2\text{O}_4$), so tritt eine Gitterweiterung und eine IR-Verschiebung aller Banden ein (Abb. 11, Kurven 2 und 3; Tab. 9). Daraus könnte geschlossen werden, daß sich sowohl die durch Cu^{2+} besetzten Tetraeder- als auch Oktaederlücken beim Ersatz des Al^{3+} durch Ga^{3+} aufweiten.

Nach *Schmalzried*¹⁷ ist MgGa_2O_4 ein stark fehlgeordneter inverser Spinell. Bei steigender Temperatur nimmt die Konzentration der $[\text{Mg}^{2+}]^4$

¹⁷ H. Schmalzried, Z. physik. Chem. [Frankfurt] N. F. **28**, 218 (1961); vgl. M. Huber, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **244**, 2524 (1957).

ab, und die Kationenverteilung entspricht z. B. bei 1200° C der Formel: $[Ga_{0,87}Mg_{0,13}]^4 [Mg_{0,87}Ga_{1,13}]^6 O_4$. Dem entsprechend sind hier die Tetraederlücken kleiner als die in $[Mg]^4 [Al_2]^6 O_4$ ($R_{Ga^{3+}} = 0,62 \text{ \AA}$, $R_{Mg^{2+}} = 0,78 \text{ \AA}$).

Danach sollte man beim Übergang $Cu_xMg_{1-x}Al_2O_4 \rightarrow Cu_xMg_{1-x}Ga_2O_4$ wohl eine IR-Verschiebung der Oktaeder-, aber eine UV-Verschiebung der Tetraederbande erwarten.

Die aber tatsächlich beobachtete IR-Verschiebung der Tetraederbande zeigt, daß auch die mit Cu^{2+} besetzten Tetraederlücken beim Austausch von Al^{3+} gegen Ga^{3+} aufgeweitet werden. Unter Berücksichtigung des Ergebnisses von Schmalzried¹⁷ muß man annehmen, daß beim Ersatz von Al^{3+} durch Ga^{3+} gewisse Tetraederlücken (die von Cu^{2+} bzw. Mg^{2+} besetzten) aufgeweitet und die anderen (die von Ga^{3+} besetzt werden) kontrahiert werden, derart, daß bei einer statistischen Verteilung der Kationen über die Tetraederlücken röntgenographisch eine Verkleinerung dieser Lücken gefunden wird. Dies steht im Einklang mit den Untersuchungen an Co-haltigen Magnesium-Aluminium- bzw. Magnesium-Gallium-Spinellen¹⁸. Auch hier erfolgt beim Austausch von Al^{3+} gegen Ga^{3+} eine IR-Verschiebung der Tetraeder-banden des Co^{2+} .



Abb. 11. Charakteristische Farbkurven

- 1) $Cu_{0,2}Mg_{1,8}SnO_4$
- 2) $Cu_{0,2}Mg_{0,8}Al_2O_4$
- 3) $Cu_{0,3}Mg_{0,7}Ga_2O_4$
- 4) $Cu_{0,02}Mg_{1,97}TiO_4$

Der kubisch kristallisierende Kupfergalliumspinell $CuGa_2O_4$ wurde von Robbins und Baltzer¹⁹ röntgenographisch untersucht. Sie fanden, daß die Intensität der Röntgenreflexe am besten mit der Annahme der inversen Struktur $[Ga]^4[CuGa]^6O_4$ zu deuten ist. Das Remissionsspektrum²⁰ stimmt, von einer geringfügigen IR-Verschiebung abgesehen, mit dem von $Cu_{0,3}Mg_{0,7}Ga_2O_4$ überein, weist also sowohl die Oktaeder- als auch die Tetraeder-Banden des

¹⁸ O. Schmitz-DuMont, Forschungsber. d. Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1389 (1964).

¹⁹ M. Robbins und P. K. Baltzer, J. Appl. Physics. 36, II, 1039 (1965).

²⁰ O. Schmitz-DuMont und H. Kasper, Mh. Chem. 96, 506 (1965).

Cu^{2+} auf, so daß man auch für CuGa_2O_4 eine Verteilung des Cu^{2+} über Oktaeder- und Tetraederlücken annehmen muß.

Tabelle 9. Darstellungsbedingungen und Eigenschaften von $\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$ und $\text{Cu}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{Ga}_2\text{O}_4$

Substanz	$\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$		$\text{Cu}_{0,3}\text{Mg}_{0,7}\text{Ga}_2\text{O}_4$	
	Stdn.	°C	Stdn.	°C
Sinterdauer und -temperatur	18	950	18	1000
	+ 48	1100	+ 5	1100
	+ 5	1200	+ 50	1100
Farbe	hellbraun		hellbraun	
Gitterkonstante (Å)	8,082		8,293	
Metall-Sauerstoff-Abstand im Wirtsgitter (Å)				
a) Oktaederlücke	1,930		2,042	
b) Tetraederlücke	1,920		1,852	
Banden (cm^{-1})				
I	6850		6300	
II	13900		13100	
III	24000		23000	

β) Aufweitung von Tetraederlücken

Um den durch eine Aufweitung von Tetraederlücken bedingten Farbeffekt zu untersuchen, wurde in der Spinellphase $\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$ Zn^{2+} sukzessive bis zu 0,4 Zn^{2+} durch Cd^{2+} isomorph ersetzt. Während beim Austausch von 20 Atom% Zn^{2+} durch Cd^{2+} die Gitterkonstante innerhalb

Tabelle 10. Sinterdauer, Sintertemperatur, Farbe und Gitterkonstanten im System $\text{Cu}_x\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4$

x	y	Sinterdauer, Stdn.	Temperatur, °C	Farbe	Gitterkonstante (Å) ($\pm 0,005$ Å)
0	0	24	800	weiß	8,089
		+ 115	1050		
0,2	0	24	800	braungelb	8,085
		+ 163	1200		
		+ 810	800		
0,2	0,2	18	800	hellgelb	8,144
		+ 6	930		
		+ 43	970		
		+ 70	1100		
0,2	0,4	18	800	grün gelb	8,178
		+ 6	930		
		+ 43	970		
		+ 70	1100		

der Fehlergrenze konstant bleibt, steigt bei der weiteren Substitution von Zn^{2+} durch Cd^{2+} die Gitterkonstante an, allerdings nicht streng linear (Tab. 10, Abb. 12). Daraus kann geschlossen werden, daß sich bei der Substitution von Zn^{2+} durch Cd^{2+} die Art der Lückenbesetzung ändert. (Bei höheren Cd-Gehalten auch Besetzung von []⁶ durch Cd^{2+} unter Verdrängung von Al^{3+} aus den []⁶ in die []⁴). Die Farbe der Substanzen $\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8-y}\text{Cd}_y\text{Al}_2\text{O}_4$ ändert sich mit steigendem Cd-Gehalt von braungelb ($y = 0$) über hellgelb ($y = 0,2$) nach grün-gelb ($y = 0,4$) (Tab. 10). Es wurden vier Banden im Spektralbereich zwischen 4000 und 27 000 cm^{-1} gefunden (Abb. 10). Alle Banden verschieben sich mit steigendem Cadmiumgehalt nach UV. Dies steht mit den bisherigen Erfahrungen an Co- und Cr-haltigen Aluminium-Spinellen im Widerspruch²¹.

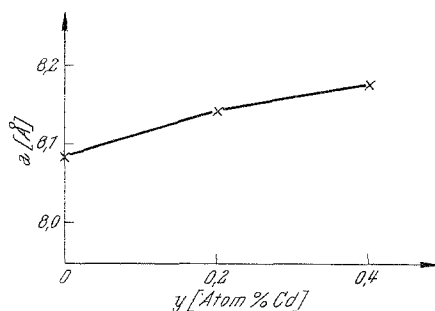


Abb. 12. Gitterkonstanten im System $\text{Cu}_{0,2}\text{Cd}_y\text{Zn}_{0,8-y}\text{Al}_2\text{O}_4$

Ersetzt man im Co-haltigen Magnesium-Aluminium-Spinell Mg^{2+} durch Cd^{2+} ($\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,2}\text{Cd}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_4$), so wird eine, wenn auch geringe, IR-Verschiebung der Tetraederbanden des Co^{2+} beobachtet. Daraus ist zu schließen, daß eine geringe Aufweitung der von Co^{2+} besetzten Tetraederlücken erfolgt. Andererseits werden bei der Substitution von Mg^{2+} durch Cd^{2+} auch die Oktaederlücken aufgeweitet, wie aus der IR-Verschiebung der Oktaederbanden des dreiwertigen Chroms zu ersehen ist, wenn man im Cr-haltigen Magnesium-Aluminium-Spinell, MgAlCrO_4 , das Mg^{2+} teilweise durch Cd^{2+} ersetzt ($\text{Mg}_{0,4}\text{Cd}_{0,6}\text{AlCrO}_4$).

Nimmt man an, daß beim Austausch von Zn^{2+} durch Cd^{2+} eine bestehende tetragonale Verzerrung der mit Cu^{2+} besetzten Tetraeder- und Oktaederlücken stark zunimmt, so besteht die Möglichkeit, daß die *Jahn—Teller*-Aufspaltung so beträchtlich wird, daß auch der Abstand zwischen dem Grundterm und dem höchsten Spaltterm trotz Schwächung des Feldes zunimmt, was eine UV-Verschiebung der betr. Absorptionsbanden bedeuten würde. Vielleicht liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei der Aufweitung des Ilmenitgitters $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$ durch Austausch von Mg^{2+} gegen Cd^{2+} . Jedoch wurde in diesem Falle nur die längerwellige Bande (I) nicht dagegen die kürzerwellige (II) nach UV verschoben

²¹ D. Reinen und O. Schmitz-DuMont, Z. anorg. allgem. Chem. **312**, 121 (1961).

(vgl. Abschnitt 2a, Abb. 2). Vielleicht ist die Verzerrung der mit Cu^{2+} besetzten Koordinationspolyeder bei dem Übergang $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cd}_y\text{Al}_2\text{O}_4$ besonders erleichtert, weil dann sowohl Tetraeder- als auch Oktaederlücken mit Kationen recht unterschiedlicher Radien besetzt sind.

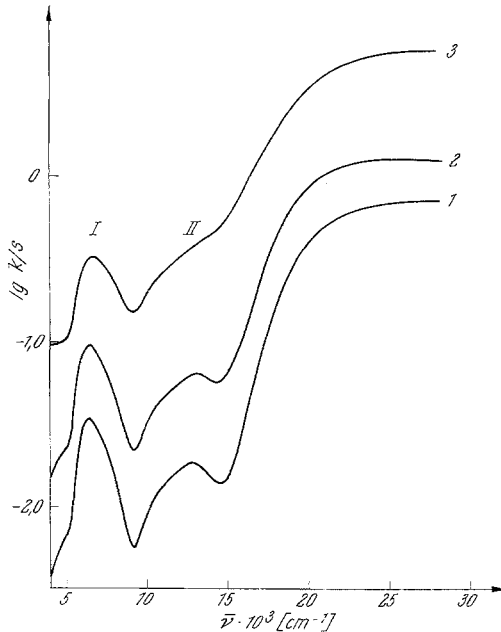


Abb. 13. Charakteristische Farbkurven $\text{Cu}_x\text{Mg}_{2-x}\text{TiO}_4$

- 1) $x = 0,03$ (um 0,2 lg-Einheiten nach unten verschoben)
- 2) $x = 0,06$ (um 0,2 lg-Einheiten nach unten verschoben)
- 3) $x = 0,20$

b) Die Lichtabsorption des Cu^{2+} in 2,4-Spinellen

Auch für den isomorphen Einbau von Cu^{2+} in einen 2,4-Spinell ergeben sich die Möglichkeiten der Besetzung von Tetraeder- und Oktaederlücken. Folgende Fragen standen außerdem noch im Vordergrund des Interesses; 1. Wie beeinflusst ein isomorpher Austausch des vierwertigen Kations gegen ein anderes vierwertiges mit größerem, bzw. kleinerem Radius die Lichtabsorption. 2. Wie ändert sich die Lage der Absorptionsmaxima, wenn die Tetraederlücken durch isomorphen Einbau eines größeren Kations aufgeweitet werden. 3. Inwieweit ist es möglich, die Tetraederlücken durch isomorphen Einbau eines geeigneten Kations, etwa Zn^{2+} , so zu blockieren, daß in den betreffenden Cu-haltigen 2,4-Spinell die Cu^{2+} in die Oktaederlücken gedrängt werden.

Tabelle 11. Darstellungsbedingungen und Eigenschaften von $\text{Cu}_x\text{Mg}_{2-x}\text{TiO}_4$ und $\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{1,8}\text{SnO}_4$

Substanz	$\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{1,8}\text{TiO}_4$		$\text{Cu}_{0,03}\text{Mg}_{1,97}\text{TiO}_4$		$\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{1,8}\text{SnO}_4$	
	Stdtn.	°C	Stdtn.	°C	Stdtn.	°C
Sinterdauer und -temperatur	42 + 40 + 46	1070 1070 1070	20 + 70 + 17 + 15	800 960 940 1280	12 + 47 + 87	950 1000 1000
Farbe		braun		hellbraun		hellbraun
Gitterkonstanten (Å)		8,439		8,441		8,639
Metall-Sauerstoff-Abstand im Wirtgitter (Å)						
a) Oktaederlücke		2,020		2,020		2,121
b) Tetraederlücke		2,003		2,003		1,945
Banden (cm^{-1})						
I		6 600		6 400		6 300
II		≈ 10 700		≈ 10 500		≈ 10 500
Maximum		—		13 700		11 800

Wir gehen vom Magnesium-Titan-Spinell aus, worin 20 Atom% Mg^{2+} durch Cu^{2+} ersetzt wurden: $\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{1,8}\text{TiO}_4$. Die Farbkurve (Abb. 13, Kurve 3), die den Farbkurven der Cu-haltigen 2,3-Spinelle sehr ähnlich ist, zeigt die Tetraederbande (I) mit einem Maximum bei 6600 cm^{-1} und die nur als Schulter ausgebildete Oktaederbande (II). Bei niederen Cu-Konzentrationen ($x = 0,06$ und $0,03$) tritt sie mit einem gut ausgebildeten Maximum in Erscheinung (Abb. 13, Tab. 11). Sie läßt eine Schulter bei kleineren Wellenzahlen erkennen. Ein Vergleich mit den im Typus gleichartigen Farbkurven der 2,3-Spinelle $\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$ (A) und $\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Ga}_2\text{O}_4$ (B) zeigt, daß sich

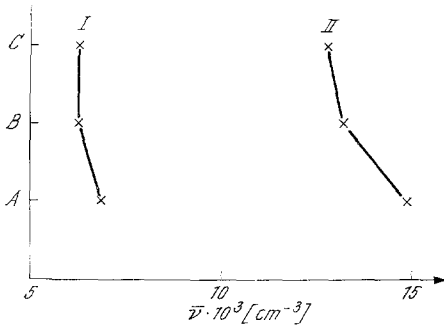


Abb. 14

Abb. 14. Verschiebung der Kristallfeldbanden I und II. A: $\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Al}_2\text{O}_4$; B: $\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,8}\text{Ga}_2\text{O}_4$; C: $\text{Cu}_{0,03}\text{Mg}_{1,97}\text{TiO}_4$

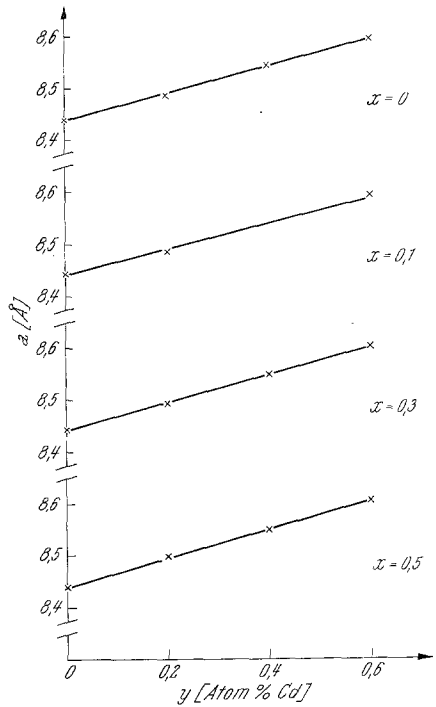


Abb. 15

Abb. 15. Gitterkonstanten im System $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{TiO}_4$

die Maxima I und II von A bei größeren, diejenigen von B aber annähernd bei den gleichen Wellenzahlen befinden wie in den Farbkurven der Mischkristalle $\text{Cu}_x\text{Mg}_{2-x}\text{TiO}_4$ (C); vgl. Kurve 4 mit den Kurven 2 und 3, Abb. 11 sowie Abb. 13 (s. auch Tab. 9 und 11). Ersteres ist auch verständlich, da in A sowohl die Oktaeder- als auch die Tetraederlücken *kleiner* sind als diejenigen von C. Auffallend ist jedoch, daß das Maximum der Tetraederbande (I) von B annähernd bei der gleichen Wellenzahl liegt wie das entsprechende von C (Abb. 14). Eigentlich sollte sich I von B bei größeren Wellenzahlen befinden, da die Tetraederlücken von B kleiner als diejenigen von C sind. Andererseits sind die Oktaederlücken von B größer als die von C, so daß eine IR-Verschiebung des Maximums II beim Übergang C \rightarrow B zu erwarten gewesen

wäre. Tatsächlich erfolgt aber eine geringe UV-Verschiebung (Abb. 14). Man ersieht hieraus, daß man die Abstände Cu—O nicht unbedingt den Abständen M—O des Wirtsgitters gleichsetzen darf.

α) Aufweitung der Oktaederlücken durch Austausch von Ti⁴⁺ gegen Sn⁴⁺

Wird im Mg₂TiO₄ alles Ti⁴⁺ durch Sn⁴⁺ ersetzt, so nimmt die Gitterkonstante um 2,4% zu (von 8,44₁ auf 8,64₆ Å). Gleichzeitig nimmt aber der Sauerstoff-Parameter *u* ab (von 0,387 auf 0,380; s. ⁸). Die Folge ist, daß trotz Vergrößerung der Gitterkonstanten die Tetraederlücken kleiner werden: Abstand Mg—O im Mg₂TiO₄ (D) = 2,00₅, in Mg₂SnO₄ (E) = 1,94₅ Å. Die Oktaederlücken werden dagegen geweitet: Abstand Mg—O in D = 2,01₅, in E = 2,12₂ Å. Im gleichen Sinne ändern sich auch die Abstände in den Cu-haltigen Phasen Cu_{*x*}Mg_{2-*x*}TiO₄ und Cu_{*x*}Mg_{2-*x*}SnO₄ (Tab. 11). Danach sollte die Tetraederbande I beim Aus-

Tabelle 12. Sinterdauer, Sintertemperatur, Farbe und Gitterkonstanten im System Cu_{*x*}Mg_{1-*x*}Cd_{*y*}Zn_{1-*y*}TiO₄

<i>x</i>	<i>y</i>	Sinterdauer, Stdn.	Temperatur, °C	Farbe	Gitterkonstante Å (±0,004 Å)
0	0	45	800		
		+ 136	1050	weiß	8,440
0,05	0	3	820		
		+ 90	1070		
		+ 180	750	bräunlich weiß	8,442
0,1	0	24	940		
		+ 35	1000	hellbraun	8,442
0,3	0	35	1000		
		+ 83	1070		
		+ 40	1070	braun	8,442
0,5	0	20	800		
		+ 40	900		
		+ 60	950		
		+ 194	900	dunkelbraun	8,439
0	0,2	20	800		
		+ 64	900		
		+ 46	970	weiß	8,488
0,1	0,2	20	800		
		+ 40	950		
		+ 64	880		
		+ 43	910	hellbraun	8,486
0,3	0,2	20	800		
		+ 40	900		
		+ 64	880	braun	8,492
0,5	0,2	20	800		
		+ 40	950		
		+ 72	880		
		+ 43	910	dunkelbraun	8,497

Fortsetzung (Tabelle 12)

x	y	Sinter- dauer Std.	Tempe- ratur, °C	Farbe	Gitter- konstante Å (±0,004 Å)
0	0,4	20	800	weiß	8,545
		+ 73	900		
		+ 228	900		
0,3	0,4	20	800	dunkelgelb	8,548
		+ 49	900		
		+ 113	880		
0,5	0,4	20	800	gelbbraun	8,549
		+ 49	900		
		+ 113	880		
0	0,6	20	800	weiß	8,595
		+ 300	900		
		+ 40	960		
		+ 142	850		
0,1	0,6	20	800	blaßgelb	8,594
		+ 40	900		
		+ 215	880		
0,3	0,6	20	800	braun	8,602
		+ 40	900		
		+ 60	880		
		+ 43	910		
0,5	0,6	20	800	dunkelbraun	8,605
		+ 40	900		
		+ 69	880		

tausch von Ti^{4+} gegen Sn^{4+} nach UV, die Oktaederbande (II) jedoch nach IR verschoben werden. Tatsächlich wandert aber nicht nur II, sondern auch I (um etwa 200 cm^{-1}) nach IR. Um die Größe der IR-Verschiebung von II zu ermitteln, können wir nicht die Farbkurve von $Cu_{0,2}Mg_{1,8}TiO_4$ heranziehen, weil hier das Maximum der Bande II verdeckt ist. Wir vergleichen deshalb die Farbkurven von $Cu_{0,2}Mg_{1,8}SnO_4$ und $Cu_{0,03}Mg_{1,97}TiO_4$ (Abb. 11, Tab. 11), wobei ein kleiner Fehler dadurch entsteht, daß sich die Maxima der Tetraeder- und Oktaederbanden mit abnehmendem Cu-Gehalt geringfügig nach IR verschieben. Man erkennt, daß der Austausch von Ti^{4+} gegen Sn^{4+} eine IR-Verschiebung der Oktaederbande (II) um etwa 1000 cm^{-1} verursacht. Aus der nicht erwarteten IR-Verschiebung des Maximums I könnte man schließen, daß bei der Substitution von Ti^{4+} durch Sn^{4+} die Tetraederlücken *im Mittel* schrumpfen, aber die mit Cu^{2+} besetzten Tetraederlücken geringfügig aufgeweitet werden. Ähnliches ist auch, wie wir bereits sahen, beim Ersatz von Al^{3+} durch Ga^{3+} in der Spinellphase $Cu_xMg_{1-x}Al_2O_4$ der Fall (s. Abschnitt 4a).

Ähnlich verhält sich Co^{2+} als farbgebendes Kation in $Co_xMg_{2-x}TiO_4$ beim Austausch von Ti^{4+} gegen Sn^{4+} . Zwar erfährt die praktisch nur

vom Kristallfeldparameter Δ abhängige Tetraederbande II des Co^{2+} keine IR-Verschiebung, obwohl die $[\text{Co}^{2+}]^4$ im Mittel schrumpfen. Die UV-Verschiebung der Bande III des $[\text{Co}^{2+}]^4$ beruht auf einer Zunahme des *Racah*-Parameters B, der aber beim Cu^{2+} keine Rolle spielt.

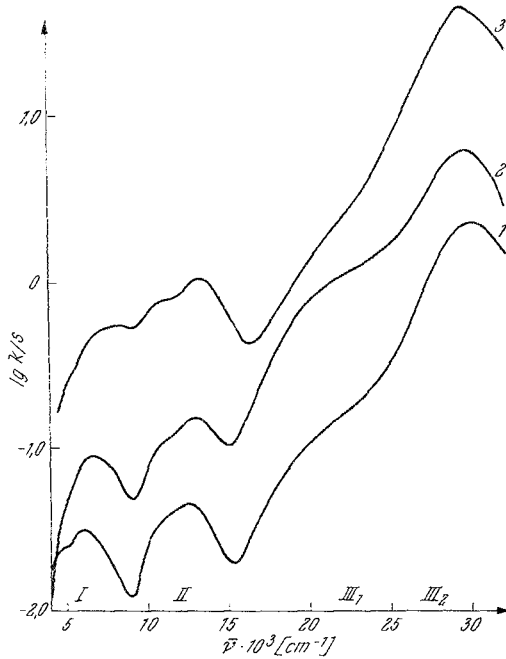


Abb. 16. Charakteristische Farbkurven $\text{Cu}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{TiO}_4$
 1) $y = 0$ (um 0,2 lg-Einheiten nach unten verschoben)
 2) $y = 0,2$
 3) $y = 0,6$ (um 0,6 lg-Einheiten nach oben verschoben)

Der Austausch von Ti^{4+} gegen Sn^{4+} in der Spinellphase $\text{Cu}_x\text{Mg}_{2-x}\text{TiO}_4$ bewirkt außer der Verschiebung der Banden I und II noch folgende Veränderungen der Farbkurve:

1. Die Schulter in der Oktaederbande (II) ist nicht mehr zu erkennen.
2. Die Elektronenübergangsbände (III) erscheint im Gegensatz zu den Banden I und II nach UV verschoben. Die Verschiebung von Kristallfeld- und Elektronenübergangsbänden erfolgt hier gegenläufig, wie wir dies auch in anderen Fällen beobachtet haben.

β) Aufweitung der Tetraederlücken

Ausgegangen wurde vom Cu-haltigen Magnesium-zink-titanspinell $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{ZnTiO}_4$. Hierin befindet sich Zn^{2+} auf Tetraederlücken, soweit es nicht durch $[\text{Cu}^{2+}]^4$ in Oktaederlücken gedrängt wurde. 60 Atom% Zn^{2+} ließen sich durch Cd^{2+} ersetzen (80 Atom%, jedoch nicht mehr): $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_{1-y}\text{Cd}_y\text{TiO}_4$ ($0,05 \leq x \leq 0,6$; $0 \leq y \leq 0,6$).

Die Gitterkonstante nimmt unabhängig vom Cu-Gehalt linear mit der Cd-Konzentration zu, während der Austausch von Cu^{2+} gegen Mg^{2+} praktisch keine Änderung der Gitterkonstanten bewirkt (Abb. 15, Tab. 12). Daraus ist zu schließen, daß der Einbau des Cd^{2+} vorwiegend in eine einzige Lückenart, vermutlich in die Tetraederlücken, erfolgt.

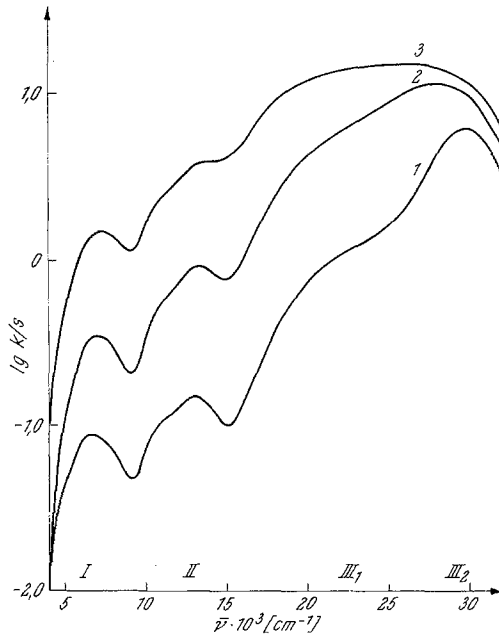


Abb. 17. Charakteristische Farbkurven $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{TiO}_4$

1) $x = 0,1$, $y = 0,2$

2) $x = 0,3$, $y = 0,2$ (um 0,3 lg-Einheiten nach oben verschoben)

3) $x = 0,5$, $y = 0,2$ (um 0,4 lg-Einheiten nach oben verschoben)

Die Farbkurven (Abb. 16, Tab. 13) ändern sich mit ansteigendem y in folgender Weise:

1. Die Intensität der Tetraederbande (I) nimmt gegenüber derjenigen der Oktaederbande (II) ab, so daß I immer flacher und das Minimum zwischen I und II immer weniger ausgeprägt wird. Dies ist wahrscheinlich durch eine zunehmende Verdrängung der Cu^{2+} aus den Tetraedern in die Oktaederlücken mit zunehmendem y bedingt.

2. Die in Bande II nur angedeutete Schulter tritt immer stärker hervor.

3. Die Maxima I und II verschieben sich in Richtung UV, während im Hinblick auf die mit y zunehmende Gitterweite eine IR-Verschiebung zu erwarten war. Es handelt sich hier um das gleiche nicht voraus-

zusehende Phänomen, wie wir es bei der Aufweitung des Gitters von $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ durch Austausch von Zn^{2+} gegen Cd^{2+} kennengelernt haben (vgl. Abschnitt 4a, β).

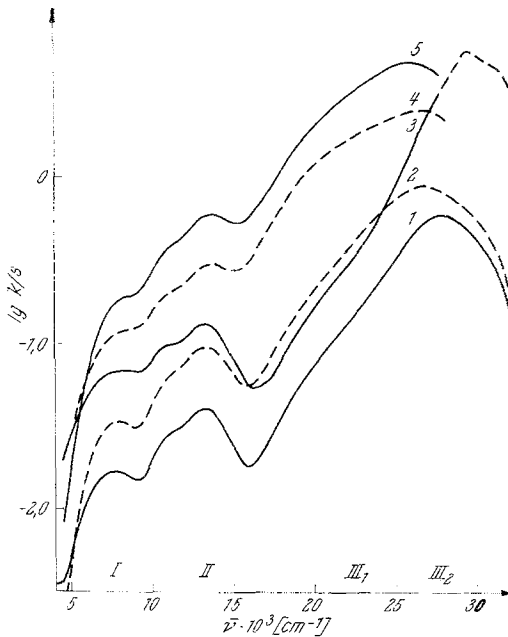


Abb. 18. Charakteristische Farbkurven $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{TiO}_4$
 1) $x = 0,3, y = 0,4$ (um 1,0 lg-Einheiten nach unten verschoben)
 2) $x = 0,5, y = 0,4$ (um 0,8 lg-Einheiten nach unten verschoben)
 3) $x = 0,1, y = 0,6$ (um 0,2 lg-Einheiten nach unten verschoben)
 4) $x = 0,3, y = 0,6$ (um 0,3 lg-Einheiten nach unten verschoben)
 5) $x = 0,5, y = 0,6$

4. Das Maximum III_2 der Elektronenübergangsbande wandert im Gegensatz zu den Kristallfeldbanden in Richtung IR, ebenso wie die als Schulter hervortretende Bande III_1 (Tab. 13).

Auch die Erhöhung der Cu-Konzentration bei konstantem y bewirkt geringfügige UV-Verschiebung der Maxima I und II, und eine IR-Verschiebung der Elektronenübergangsbanden III_1 und III_2 (Abb. 17, 18).

γ Blockierung der Tetraederlücken

Um die Tetraederlücken zu blockieren wurde im Mg_2TiO_4 die Hälfte der Mg^{2+} durch Zn^{2+} ersetzt. Infolge der gegenüber Mg^{2+} ausgeprägteren Neigung des Zn^{2+} zur tetraedrischen Koordination werden in dem Spinell die Tetraederlücken von Zn^{2+} und die Oktaederlücken von Mg^{2+} und Ti^{4+} besetzt sein: $[\text{Zn}]^4 [\text{MgTi}]^6\text{O}_4$. Es war nun die Frage, ob beim par-

Tabelle 13. Lage und Intensität der Banden im System $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{TiO}_4$

x	y	I			II			III ₁			III ₂		
		Schulter cm^{-1}	Inten- sität, $\lg k/s$	Maximum cm^{-1}	Inten- sität, $\lg k/s$	Schulter cm^{-1}	Inten- sität, $\lg k/s$	Maximum cm^{-1}	Schulter cm^{-1}	Inten- sität, $\lg k/s$	Maximum cm^{-1}	Schulter cm^{-1}	Inten- sität, $\lg k/s$
0,05	0	≈ 5000	— 1,80	6000	— 1,62	≈ 11 500	— 0,37	12 500	— 1,46	≈ 22 000	— 0,90	30 500	+ 0,39
0,1	0	≈ 5000	— 1,41	6000	— 1,31	≈ 11 500	— 0,37	12 600	— 1,14	≈ 21 500	— 0,65	30 000	+ 0,55
0,3	0			6200	— 0,59			12 900	— 0,27	≈ 23 000	+ 0,66	28 000	+ 0,93
0,5	0			6600	— 0,33			≈ 13 400 S	+ 0,14			25 500	+ 0,80
0,1	0,2	≈ 5000	— 1,35	6600	— 1,05	≈ 11 000	— 0,96	13 000	— 0,81	≈ 23 000	+ 0,09	29 500	+ 0,79
0,3	0,2			6900	— 0,75	≈ 11 500	— 0,48	13 100	— 0,33			28 000	+ 0,75
0,5	0,2			7300	— 0,21	≈ 11 500	+ 0,05	≈ 14 000 S	+ 0,20			26 000	+ 0,77
0,3	0,4			7700	— 0,77	≈ 11 500	— 0,53	13 300	— 0,39	≈ 22 000	+ 0,12	28 000	+ 0,75
0,5	0,4			7900	— 0,67	≈ 11 500	— 0,37	13 300	— 0,22			26 700	+ 0,77
0,1	0,6	≈ 5500	— 1,62	8400	— 1,36	≈ 11 300	— 1,20	13 200	— 1,08	≈ 22 000	— 0,72	29 000	+ 0,55
0,3	0,6			8500	— 0,62	≈ 11 500	— 0,37	13 800	— 0,22			26 500	+ 0,70
0,5	0,6			8500	— 0,72	≈ 11 500	— 0,39	13 700	— 0,22			25 700	+ 0,68

S = Schulter

Tabelle 14. Lage und Intensität der Banden im System $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{MgTiO}_4$

x	I			II			III ₁			III ₂				
	Schulter cm^{-1}	Intensität, $\lg k/s$	Maximum cm^{-1}	Intensität, $\lg k/s$	Lage cm^{-1}	Intensität, $\lg k/s$	Schulter cm^{-1}	Inten- sität, $\lg k/s$	Maximum cm^{-1}	Schulter cm^{-1}	Inten- sität, $\lg k/s$	Maximum cm^{-1}	Schulter cm^{-1}	Inten- sität, $\lg k/s$
0,1	≈ 5000	— 1,38	6000	— 1,25	≈ 11 000 S	— 1,22	≈ 22 500 S	— 0,35	30 000	+ 0,62				
					12 600	— 1,11								
0,3	≈ 5000	— 1,00	6500	— 0,64	≈ 11 500 S	— 0,40			24 500	+ 0,90				
					≈ 13 500 S	— 0,21								
0,5	≈ 5000	— 0,20	6900	+ 0,21					23 000	+ 1,04				

S = Schulter

tiellen Austausch von Mg^{2+} gegen Cu^{2+} letzteres ausschließlich in den Oktaederlücken verbleibt. Andererseits war zu erwarten, daß bei der partiellen Substitution von Zn^{2+} durch Cu^{2+} dieses zu einem relativ großen Anteil die tetraedrische Koordination beibehalten würde.

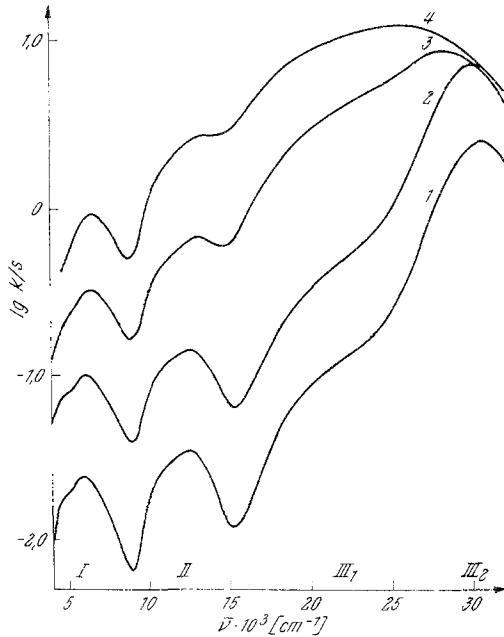


Abb. 19. Charakteristische Farbkurven $Cu_xMg_{1-x}ZnTiO_4$

- 1) $x = 0,05$
- 2) $x = 0,1$ (um 0,3 lg-Einheiten nach oben verschoben)
- 3) $x = 0,3$ (um 0,1 lg-Einheiten nach oben verschoben)
- 4) $x = 0,5$ (um 0,3 lg-Einheiten nach oben verschoben)

Isomorpher Einbau von Cu^{2+} anstelle von Mg^{2+}

Die Farbkurven (Abb. 19) der Mischkristalle $Cu_xMg_{1-x}ZnTiO_4$ (A) gleichen, was die Kristallfeldbanden anbelangt, denjenigen (Abb. 13) von $Cu_xMg_{2-x}TiO_4$ (B). Tatsächlich tritt in den Farbkurven von A die Tetraederbande deutlich hervor, so daß kein Zweifel darüber besteht, daß sich Cu^{2+} über Oktaeder- und Tetraederlücken verteilt: $[Cu_{x-y}Zn_{1-x}Mg_y]_4 [Cu_yMg_{1-y}Ti]_6 O_4$. Jedoch ergibt ein Intensitätsvergleich, daß die Konzentration von $[Cu^{2+}]_4$ in A geringer ist als in B. Andererseits ist die Konzentration von $[Cu^{2+}]_6$ in A relativ hoch, so daß auch bei hohen Cu-Gehalten ($x = 0,3$) die Oktaederbande (II) als freistehendes Maximum in Erscheinung tritt, während in der Farbkurve von B bereits bei $x = 0,2$ die Oktaederbande nur noch als Schulter zu erkennen ist. Wir können also sagen, daß durch den isomorphen Ersatz

von 1 Mg^{2+} durch Zn^{2+} in B die Blockierung der *Tetraederlücken* gegenüber Cu^{2+} nicht vollkommen ist, daß aber doch ein wesentlicher Anteil des Cu^{2+} in die *Oktaederlücken* gedrängt wird. Es sei noch darauf hingewiesen, daß beim Übergang $\text{B} \rightarrow \text{A}$ eine geringfügige IR-Verschiebung

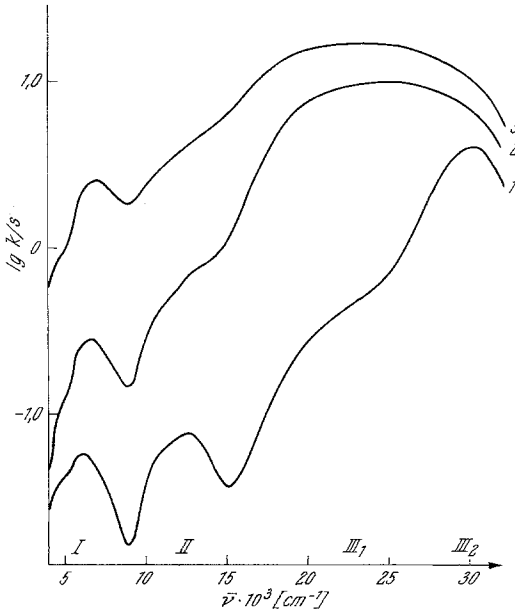


Abb. 20. Charakteristische Farbkurven $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{MgTiO}_4$

- 1) $x = 0,1$
- 2) $x = 0,3$ (um 0,1 lg-Einheiten nach oben verschoben)
- 3) $x = 0,5$ (um 0,2 lg-Einheiten nach oben verschoben)

der Kristallfeldbanden erfolgt, obwohl sich die Gitterkonstante ($a = 9,439 \text{ \AA}$) nicht ändert.

Die Elektronenübergangsbanden von A haben eine andere Gestalt als die von B. Während sie in den Farbkurven von B kein ausgeprägtes Maximum zeigen, besitzen sie in demjenigen von A ein mehr oder weniger scharfes Maximum (III_2) und weisen in dem nach UV aufsteigenden Ast eine deutliche Schulter (III_1) auf, die in der Farbkurve von B fehlt.

Isomorpher Einbau von Cu^{2+} anstelle von Zn^{2+}

Baut man in dem Spinell ZnMgTiO_4 das Cu^{2+} nicht anstelle des Mg^{2+} , sondern anstelle des Zn^{2+} isomorph ein ($\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{MgTiO}_4$), so ist bei $x = 0,3$ die Oktaederbande nur noch als Schulter im aufsteigenden Ast der Elektronenübergangsbande zu erkennen, während sie im Spektrum von $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{ZnTiO}_4$ bei der gleichen Cu-Konzentration noch frei-

stehend in Erscheinung tritt (vgl. Abb. 20 und 19, Tab. 14). Man kann daraus schließen, daß bei der Substitution des Zn^{2+} durch Cu^{2+} die Konzentration des oktaedrisch koordinierten Cu^{2+} geringer ist als bei der Substitution von Mg^{2+} durch Cu^{2+} , was auch den Erwartungen (s. oben) entspricht. Setzt man die Cu-Konzentration herab, so tritt die Oktaederbande wieder als freistehendes Maximum in Erscheinung, infolge der Schwächung der Elektronenübergangsbande (Abb. 19).

Mit steigendem Cu-Gehalt ändert sich die Gitterkonstante im Bereich $x = 0$ bis $x = 0,3$ praktisch nicht und nimmt dann ($x = 0,5$) geringfügig zu (Tab. 15).

Tabelle 15. Sinterdauer, Sintertemperatur, Farbe und Gitterkonstanten im System $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{MgTiO}_4$

x	Sinterdauer, Std.	Temperatur, °C	Farbe	Gitterkonstante (Å) ($\pm 0,004$ Å)
0	45	800	weiß	8,440
	+ 136	1050		
0,1	22	800	hellbraun	8,439
	+ 40	950		
	+ 60	950		
0,3	21	1020	braun	8,437
	+ 76	1060		
	+ 23	990		
	+ 84 + 84	750		
0,5	20	800	dunkelbraun	8,446
	+ 42 + 60	950		
	+ 31	880		
	+ 23 + 51	1070		

Zusammenfassung

Überblicken wir die gesamten Ergebnisse, so können wir folgendes sagen:

Während sich die Farbkurven der meisten in ein oxidisches Wirtsgitter isomorph eingebauten Übergangsmetallionen der ersten Reihe mit Hilfe eines *kubischen* Modells selbst dann beschreiben lassen, wenn ihre Punktsymmetrie *nicht* exakt kubisch ist, fanden wir, daß dies beim Cu^{2+} nicht der Fall ist. Es traten, unabhängig von der Punktsymmetrie des Cu^{2+} , in den meisten Fällen 2 Banden auf statt der einen, die bei kubischer Punktsymmetrie erwartet werden konnte. Es ist anzunehmen, daß diese Aufspaltung der Terme des Cu^{2+} durch den *Jahn—Teller*-Effekt bedingt ist. Die Spin—Bahn-Kopplung scheidet wegen des großen Abstandes der Banden als Erklärungsmöglichkeit aus. Auf dieser Grundlage findet auch die merkwürdige Tatsache eine Erklärung, daß in einigen

Fällen (z. B. bei kupferhaltigen Spinellphasen und beim Übergang vom kupferhaltigen Magnesium-Ilmenit zum kupferhaltigen Cadmium-Ilmenit) eine Gitterweitung, etwa durch isomorphen Einbau größerer Kationen, *nicht* die erwartete IR-Verschiebung, sondern eine UV-Verschiebung bewirkte.

Für den kupferhaltigen Zink—Aluminium-Spinell gelang der Nachweis, daß Cu^{2+} sich über Oktaeder- und Tetraederlücken verteilt. Bei den übrigen Spinellphasen ist das Vorliegen von tetraedrisch koordiniertem Cu^{2+} zwar nicht in gleicher Weise gesichert, die teilweise jedoch erheblichen Intensitäten der im energetischen Bereich der Tetraederbande liegenden Bande, lassen aber wohl auch hier den Schluß auf das Vorhandensein tetraedrisch koordinierten Cu^{2+} zu.

Von den meisten Substanzen wurden auch die ersten Elektronenübergangsbanden vermessen. Hier scheinen sich zwar bereits einige Regeln anzudeuten, wie die IR-Verschiebung und Verbreiterung der Maxima mit steigendem Kupfergehalt der Substanzen, doch möchten wir beim gegenwärtigen Stand der Untersuchung aus den vorliegenden Meßdaten noch keine Schlüsse ziehen.

Experimentelle Angaben

Die Substanzen wurden teils aus Oxiden und Nitratlösungen [Silikate (SiO_2), Germanate (GeO_2)], teils aus Oxiden und Carbonaten hergestellt. Die Sintertemperaturen und -zeiten wurden bereits tabellarisch wiedergegeben. Waren flüchtige Oxide an der Umsetzung beteiligt, so wurden die zu Pillen gepreßten Substanzen in einer Atmosphäre dieser Oxide gesintert, indem in einen, mit einem Deckel verschlossenen Röhrentiegel neben die Tablette der Substanz eine solche aus dem betr. flüchtigen Oxid gelegt wurde. Bei cadmiumhaltigen Substanzen erwies es sich als schwierig, höhere Sintertemperaturen zu wählen, da dann die Tiegelmaterialein regelmäßig mit den Substanzen in Reaktion traten. Alle kupferhaltigen Substanzen wurden in einer Sauerstoffatmosphäre gesintert und nach dem Sintern an der Luft abgekühlt. Die Sinterung wurde nach Pulverisieren und erneutem Pressen mehrfach wiederholt.

Schwierigkeiten traten bei der Darstellung von $\text{Cu}_x\text{Mg}_{2-x}\text{TiO}_4$ mit niedrigen Kupfergehalten ($x \leq 0,06$) auf.

Bis 1060°C bildeten sich aus den in der Kugelmühle naß vermahlenden Carbonaten und TiO_2 nur MgO und eine Ilmenitphase, wie an den Farbkurven und Debyeogrammen zu erkennen war. Die Spinellphase konnte zwar bei etwa 1300°C gewonnen werden, zerfiel aber beim Tempern (1000°C) wieder.

Diese Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit den Beobachtungen von *Poix*²² überein, der fand, daß Mg_2TiO_4 nur bei 1750°C darstellbar ist, und daß sich beim langsamen Abkühlen MgTiO_3 bildet. Es ist bemerkenswert, daß mit $x = 0,2$ die Spinellphase mühelos bei 1070°C synthetisiert werden konnte. Leider wurde die kupferfreie Spinellphase hier nur mit leicht brauner Farbe gewonnen, die wegen der erwähnten Instabilität durch Tempern nicht zu beiseitigen war.

²² P. Poix, Ann. Chim. **10**, 49 (1965).

Die Prüfung der Substanzen auf Einheitlichkeit geschah in allen Fällen mindestens röntgenographisch, bei der Mehrzahl der Substanzen wurde auch das Polarisationsmikroskop und in einigen Fällen auch das Phasenkontrastmikroskop herangezogen. Die Remissionsspektren wurden mit Hilfe des Spektralphotometers PMQ II der Firma Zeiss mit Quarzoptik aufgenommen. Die Remissionswerte der kupferhaltigen Substanzen wurden auf die Remissionswerte der entsprechenden Wirtsgitter bezogen, soweit diese nicht selbst bei der Messung als Standard gedient hatten. Diese auf die Wirtsgitter bezogenen Remissionswerte R wurden dann mit Hilfe der *Kubelka*-Funktion $\log f(R) = \log \frac{(1-R)^2}{2R}$ in die sogenannte charakteristische Farbkurve übergeführt.

Die zur Bestimmung der Gitterkonstanten benutzten Röntgenaufnahmen wurden nach der Methode von *Straumanis* gewonnen und ausgewertet.

Unsere Arbeiten über das Problem „Farbe und Konstitution anorganischer Feststoffe“ wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Herrn Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen (Landesamt für Forschung) gefördert, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.