

**Die Lichtabsorption des  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  in Phasen  
mit Niobit-, Rutil- und Trirutilstruktur  
und  
über ein neues Tantalat mit Niobitstruktur<sup>1</sup>**

Von

**Horst Kasper<sup>2</sup>**

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Bonn

Mit 5 Abbildungen

*(Eingegangen am 16. März 1967)*

Phasen mit Niobit-, Rutil-, Trirutil- und  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ -Struktur wurden röntgenographisch und spektralphotometrisch untersucht. Dabei wurden Niobate, Tantalate, Arsenate, Antimonate und Wolframate des Ni und Co und solche des Mg, Zn, Cd mit isomorph eingebautem Ni und Co dargestellt. Die Kristallfeldparameter von  $\text{Co}^{2+}$  bzw.  $\text{Ni}^{2+}$  in den verschiedenen Phasen unterscheiden sich stark. Dies zeigt, wie sehr das Auftreten bestimmter Gittertypen von der Kristallfeldstabilisierungsenergie der Kationen mit unvollständig besetzter d-Schale abhängt.

Phases with niobite, rutile, trirutile and  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ -structure were investigated by X-rays and spectrophotometrically. Niobates, tantalates, arsenates, antimonates and tungstates of Ni and Co and of Mg, Zn, Cd, with isomorphously incorporated  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  were prepared. The crystal field parameters of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  in these phases differ considerably. This shows, that the type of lattices formed depends on the crystal field stabilization energy of the cations.

## 1. Einleitung

In vorausgegangenen Arbeiten über die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution anorganischer Feststoffe wurden für den isomorphen

---

<sup>1</sup> Aus der Dissertation *H. Kasper*, Bonn, 1965.

<sup>2</sup> Jetzt: C-126 Lincoln Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Lexington (Mass.) 02173, USA.

Einbau farbgebender Kationen als Wirtgitter u. a. Phasen mit Ilmenitstruktur<sup>3-5</sup> verwendet.

Wenn man davon ausgeht, daß die Ilmenitstruktur charakterisiert ist

1. durch die hexagonal dichte Packung der Sauerstoffatome,
  2. durch die Koordinationszahl 6 aller Kationen,
  3. dadurch, daß sich niedrig geladene Kationen neben höher geladenen auf koordinationschemisch äquivalenten Gitterplätzen befinden,
- so liegt es nahe, für die experimentelle Bearbeitung des Problems „Farbe und Konstitution anorganischer Feststoffe“ die Kristallgitter mit Niobit- und Trirutilstuktur zu verwenden, die ebenfalls neben zweiwertigen auch höher geladene Kationen, beide hexakoordiniert, enthalten, entsprechend der Formel  $M^{II}M_2^V O_6$ . Sie besitzen eine weite Variationsmöglichkeit in bezug auf die zweiwertigen Kationen. Eine gewisse Verwandtschaft mit der Niobitstruktur hat auch Wolframit  $MgWO_4$ . Dementsprechend wurde die Lichtabsorption von Ni<sup>2+</sup> und Co<sup>2+</sup> nach iso-

Tabelle 1. Gittertypen von Verbindungen  $M^{II}M_2^V O_6$

	Nb <sup>5+</sup>	Ta <sup>5+</sup>	Sb <sup>5+</sup>	As <sup>5+</sup>
Ni <sup>2+</sup>	N, R	T	T	S
Co <sup>2+</sup>	N	T	T	S
Mg <sup>2+</sup>	N	T	T	
Cu <sup>2+</sup>	N	P	T	
Zn <sup>2+</sup>	N	N	T	
Cd <sup>2+</sup>	N	N	S	S
Mn <sup>2+</sup>	N	N	N	

R = Rutil

T = Trirutil

N = Niobit

P = Perowskitähnlich

S = PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Struktur

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

<sup>4</sup> O. Schmitz-DuMont und D. Grimm, Mh. Chem. **96**, 922 (1965).

<sup>5</sup> H. Kasper, Dissertation Univ. Bonn 1965.

morphem Einbau in Gitter mit Niobit- und Trirutilstruktur sowie Wolframitstruktur untersucht, worüber im folgenden berichtet wird.

Zunächst sollen die wichtigsten strukturellen Merkmale dieser Wirtgitter beschrieben werden, über deren Strukturtypus Tab. 1 orientiert. Es wird auch über eine neue von mir dargestellte Phase mit Niobitstruktur und über die Mischkristallbildung zwischen diesen Phasen berichtet.

## 2. Kristallchemische Betrachtungen

### a) Niobitstruktur

In der Niobitstruktur ( $M^{II}M^V_2O_6$ ) bilden die Anionen eine angenähert hexagonal dichte Kugelpackung. Die Hälfte aller Oktaederlücken wird mit Kationen besetzt, und zwar so, daß in *c*-Richtung auf eine Schicht  $M^{2+}$  zwei Schichten  $Nb^{5+}$  folgen, wobei in jeder Schicht die Hälfte der Oktaederlücken besetzt ist. Es ist deshalb zu erwarten, daß die entsprechende Gitterkonstante *b* des orthorhombischen Niobits besonders stark von der Größe der Kationen abhängt, wie auch aus der Tab. 2 der Gitterkonstanten hervorgeht. Eine genaue Parameterbestimmung ist bei Verbindungen mit Niobitstruktur in letzter Zeit nicht bekanntgeworden. Es ist aber anzunehmen, daß, wie bei den Phasen mit Wolframitstruktur (vgl. 2 b), die Oktaederlücken der Kationen stark verzerrt sind.

Tabelle 2. Gitterkonstanten von Phasen mit Niobitstruktur [Å]

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
MgNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>6</sup>	5,017	14,18	5,665
MgNbTaO <sub>6</sub>	5,038	14,18 <sub>2</sub>	5,689
NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>6</sup>	5,013	14,01	5,661
Ni <sub>0,1</sub> Mg <sub>0,9</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	5,033	14,17 <sub>6</sub>	5,698
CoNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>6</sup>	5,036	14,12	5,701
ZnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>6</sup>	5,036	14,18	5,715
ZnTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>6</sup>	5,058	14,08	5,682
MnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>6</sup>	5,081	14,39	5,766
MnTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>6</sup>	5,092	14,41	5,750
MnSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>6</sup>	5,106	14,18	5,736
CdNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>7</sup>	5,15	14,8	5,85
Ni <sub>0,01</sub> Cd <sub>0,99</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	5,141	14,77 <sub>6</sub>	5,846
Ni <sub>0,05</sub> Cd <sub>0,95</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	5,137	14,74 <sub>3</sub>	5,839
Ni <sub>0,2</sub> Cd <sub>0,8</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	5,122	14,63 <sub>7</sub>	5,822
Co <sub>0,1</sub> Cd <sub>0,9</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	5,136	14,71 <sub>3</sub>	5,838
Co <sub>0,5</sub> Cd <sub>0,5</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	5,095	14,46 <sub>5</sub>	5,783
CdT <sub>a</sub> 2O <sub>6</sub>	5,145	14,78	5,851

<sup>6</sup> G. Bayer, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **39**, 535 (1962).

<sup>7</sup> F. Jona, G. Shirane und R. Pepinsky, Physic. Rev. **98**, 903 (1955).

In der Reihe der ternären Oxide der allgemeinen Formel  $M^{\text{II}}M_2^{\text{V}}\text{O}_6$  kommen sowohl Niobit- als auch Rutilstruktur vor (Tab. 1). Es erscheint daher plausibel, daß unter Umständen eine Phase dieser Zusammensetzung dimorph ist und sich reversibel von der Niobit- in die Rutilstruktur umzuwandeln vermag. Nach *Goldschmidt*<sup>8</sup> gilt dies für  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  und  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ . Während die reversible Umwandlung des  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  oberhalb  $1300^\circ\text{C}$  von der Niobit- in die Rutilstruktur bestätigt werden konnte, war dies bei der analogen Umwandlung der beiden anderen Niobate nicht der Fall. *Goldschmidt* gibt an, daß die Niobitphase des Co die Formel  $\text{Co}_3\text{Nb}_4\text{O}_{14}$  hat und somit aus den Komponenten  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  besteht, also  $\text{Co}^{3+}$  enthalten muß. Die spektralphotometrische Untersuchung (s. Abschn. 4 a) gibt keinen Hinweis darauf, daß die Verbindung  $\text{Co}^{3+}$  enthält. Auffallend ist, daß *Goldschmidt* für die drei Niobate erhebliche Phasenbreiten findet, während ich bei allen von mir untersuchten Niobaten ebenso wie bei den Rutil- und Trirutilphasen keine breiten Homogenitätsgebiete feststellen konnte.

#### b) Wolframitstruktur

Ähnlich wie die Niobitstruktur baut sich die Struktur des Wolframits  $\text{MgWO}_4$  auf, jedoch sind hier die Schichten der Kationen abwechselnd mit  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{W}^{6+}$  besetzt. Die gleiche Struktur wie  $\text{MgWO}_4$  besitzt  $\text{CoWO}_4$ ,  $\text{NiWO}_4$  sowie  $\text{CdWO}_4$ , obwohl der Radius von  $\text{Cd}^{2+}$  beträchtlich größer ist als die Radien von  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$ . Eine vollkommene Mischkristallbildung in den Systemen des  $\text{CdWO}_4$  mit  $\text{NiWO}_4$  und  $\text{CoWO}_4$  war wegen des großen Radius von  $\text{Cd}^{2+}$  nicht zu erwarten. Immerhin läßt sich im  $\text{CdWO}_4$  wenigstens in geringem Ausmaße  $\text{Cd}^{2+}$  durch  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\text{Co}^{2+}$ ) ersetzen, wie die Darstellung von  $\text{Ni}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{WO}_4$  beweist.

Beim  $\text{NiWO}_4$  wurde eine genaue Parameterbestimmung von *Keeling*<sup>9</sup> durchgeführt. Es zeigte sich, daß die Koordinationsoktaeder der Kationen stark verzerrt sind. So ergeben sich die Abstände  $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}$  zu 2,02; 2,09 und 2,13 Å.

#### c) Trirutilstruktur-Umwandlung der Niobit- in die Trirutilstruktur

Die Trirutilstruktur läßt sich vom  $\text{TiO}_2$  dadurch ableiten, daß  $\text{Ti}^{4+}$  zu einem Drittel durch ein zweiwertiges Kation  $M^{2+}$  und zu zwei Dritteln durch ein fünfwertiges Kation  $M^{5+}$  geordnet ersetzt wird. Man gelangt so zu der allgemeinen Formel  $M^{\text{II}}M_2^{\text{V}}\text{O}_6$ .  $M^{5+}$  kann  $\text{Ta}^{5+}$  oder  $\text{Sb}^{5+}$  sein.

Die Rutil- und Trirutilphasen, bei denen die hochgeladenen Kationen edelgaskonfiguriert (z. B.  $\text{Ta}^{5+}$ ) sind, haben ein Verhältnis der Gitter-

<sup>8</sup> H. J. Goldschmidt, Metallurgia [Manchester] **62**, 211 und 241 (1960).

<sup>9</sup> R. O. Keeling, Jr., Acta Cryst. [Kopenhagen] **10**, 209 (1957).

konstanten  $c_0/a_0$ , das im allgemeinen  $< 0,655$  ist, während es bei cupro-konfigurierten (z. B.  $\text{Sb}^{5+}$ ) im allgemeinen  $> 0,655$  ist (Tab. 3).

Tabelle 3. Gitterkonstanten von Rutil- und Trirutilphasen

	$a$ Å	$c$ Å	$c/a$ bzw. $c/3a$
$\text{NiNb}_2\text{O}_6$	4,727 $\pm$ 0,001	3,049 <sub>7</sub> $\pm$ 0,001	0,645
$\text{NiNb}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_6$	4,726 $\pm$ 0,001	9,142 <sub>5</sub> $\pm$ 0,001	0,645
$\text{NiNbSbO}_6$	4,6865 $\pm$ 0,001	9,158 $\pm$ 0,001	0,651
$\text{CoNb}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_6$	4,742 $\pm$ 0,001	9,165 $\pm$ 0,001	0,644
$\text{CoNbTaO}_6$	4,739 <sub>4</sub> $\pm$ 0,001	9,162 $\pm$ 0,002	0,644
$\text{NiTa}_2\text{O}_6$	4,719 $\pm$ 0,001	9,123 $\pm$ 0,001	0,644
$\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Ta}_2\text{O}_6$	4,733 $\pm$ 0,001	9,200 $\pm$ 0,001	0,648
$\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Ta}_2\text{O}_6$	4,717 $\pm$ 0,001	9,202 $\pm$ 0,002	0,650
$\text{MgTa}_2\text{O}_6$	4,716 <sub>4</sub> $\pm$ 0,001	9,204 <sub>5</sub> $\pm$ 0,001	0,651
$\text{CoTa}_2\text{O}_6^6$	4,73	9,16	0,645
$\text{NiTaSbO}_6$	4,680 $\pm$ 0,001	9,167 $\pm$ 0,001	0,653
$\text{NiSb}_2\text{O}_6$	4,641 $\pm$ 0,001	9,222 <sub>5</sub> $\pm$ 0,001	0,662
$\text{MgSb}_2\text{O}_6^6$	4,63	9,23	0,664
$\text{ZnSb}_2\text{O}_6^6$	4,66	9,24	0,661
$\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Sb}_2\text{O}_6$	4,664 $\pm$ 0,001	9,261 $\pm$ 0,001	0,662
$\text{CoSb}_2\text{O}_6$	4,652 <sub>2</sub> $\pm$ 0,001	9,281 <sub>5</sub> $\pm$ 0,001	0,665
$0,1(\text{NiNb}_2\text{O}_6)0,9\text{TiO}_2$	4,622 <sub>5</sub> $\pm$ 0,001	2,9795 $\pm$ 0,001	0,645
$\text{TiO}_2^6$	4,594	2,958	0,644
$\text{SnO}_2^6$	4,74	3,19	0,673

Von  $\text{TiO}_2$  ( $c_0/a_0 = 0,644$ ) und  $\text{SnO}_2$  ( $c_0/a_0 = 0,673$ ) wurden von *Baur*<sup>10</sup> genaue Parameterbestimmungen durchgeführt; es ergaben sich folgende Abstände:

$$\begin{array}{ll} \text{TiO}_2 = \text{Ti}^{4+} \cdots \text{O}^{2-}: & 1,944 \text{ (4)} \quad \text{SnO}_2 = \text{Sn}^{4+} \cdots \text{O}^{2-}: \quad 2,052 \text{ (4)} \\ & 1,988 \text{ (2)} \quad 2,056 \text{ (2)}. \end{array}$$

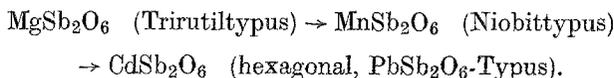
Beim  $\text{TiO}_2$ , das eine Rutilphase mit edelgaskonfigurierten Kationen repräsentiert, ist demnach die Abweichung von einer regulär oktaedrischen Kationenumgebung, verglichen mit dem  $\text{SnO}_2$  ( $\text{Sn}^{4+}$  ist cuprokonfiguriert), erheblich (2%). Analog werden die Verhältnisse bei den anderen Rutil- bzw. Trirutilphasen hochgeladener edelgas- und cuprokonfigurierter Kationen liegen. Jedoch ist die Verzerrung der oktaedrischen Umgebung der Kationen bei den Rutilphasen wesentlich geringer als z. B. beim  $\text{NiWO}_4$  (vgl. oben).

Wenn  $M^{\text{II}} = \text{Mg, Co oder Ni}$  und  $M^{\text{V}} = \text{Ta}$  ( $M^{\text{II}}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ), liegt Trirutilstruktur vor, während  $\text{ZnTa}_2\text{O}_6$  eine Überstruktur des Niobitgitters besitzt. Es war daher zu erwarten, daß bei genügender Substitution des  $\text{Zn}^{2+}$  durch  $\text{Co}^{2+}$  oder  $\text{Ni}^{2+}$  eine Umwandlung in das Trirutilgitter erfolgen würde. Dies konnte ich bestätigen, und zwar genügt bereits der Einbau

<sup>10</sup> *W. H. Baur*, Acta Cryst. **9**, 515 (1956).

von 0,1  $\text{Ni}^{2+}$  an Stelle von  $\text{Zn}^{2+}$ , um diese Strukturänderung zu bewirken ( $\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ), während sich  $\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Ta}_2\text{O}_6$  in eine Co-arme Niobit- und eine Co-reichere Trirutilphase entmischt. Der isomorphe Einbau von 0,2  $\text{Co}^{2+}$  ( $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ) führt aber die quantitative Strukturänderung ( $\rightarrow$  Trirutilgitter) herbei.

Wird eine gewisse Größe des Radius von  $M^{2+}$  oder der Differenz  $r(M^{2+}) - r(M^{5+})$  überschritten, so ist die Trirutilstruktur nicht mehr stabil und geht in eine hexagonale Schichtstruktur über, z. B.:



#### d) Struktur des $\text{PbSb}_2\text{O}_6$

Das Gitter der  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ -Struktur ist dem Ilmenitgitter nahe verwandt und beruht auf einer hexagonal dichten Sauerstoffpackung; dabei werden jedoch die Kationenschichten unterschiedlich stark besetzt. Es wechseln  $\text{Sb}^{5+}$ -Schichten ([ ]<sup>6</sup> zu zwei Drittel besetzt) mit  $\text{Pb}^{2+}$ -Schichten ([ ]<sup>6</sup> zu einem Drittel besetzt), wobei sich die Schichten wie beim Niobit jeweils auf Lücke befinden. Die Gitterkonstanten ( $\text{CoAs}_2\text{O}_6$ :  $a = 4,775$  [diese Arbeit] bzw.  $4,773$  [nach Taylor und Heyding<sup>11</sup>],  $c = 4,499$  bzw.  $4,494$  Å;  $\text{NiAs}_2\text{O}_6$ :  $a = 4,759$  bzw.  $4,759$ ,  $c = 4,427$  bzw.  $4,431$  Å) sind erwartungsgemäß erheblich kleiner als die entsprechenden  $a$  und  $c/3$  der Ilmenitphasen<sup>3, 4</sup>.

#### e) Ein neues Tantalat mit Niobitstruktur

Magnesium-, Nickel- und Kobalt-Tantalat(V)  $M^{\text{II}}\text{Ta}_2\text{O}_6$  haben Rutilstruktur. Da der Strukturtyp von Phasen der allgemeinen Formel  $M^{\text{II}}M_2^{\text{V}}\text{O}_6$  auch von der Art des Kations  $M^{\text{II}}$ , insbesondere auch vom Ionenradius, mitbestimmt wird (siehe: die Strukturänderung von  $M^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{O}_6$  beim Austausch  $M^{\text{II}}=\text{Mg}$  gegen  $M^{\text{II}}=\text{Cd}$ ), wurde versucht, ein Cadmiumtantalat darzustellen. Sofern beim Sintern des Oxidgemisches eine Temperatur von 1150 bis 1250° C eingehalten wird, entsteht  $\text{CdTa}_2\text{O}_6$ , das tatsächlich *nicht* Rutil-, sondern *Niobit*-Struktur besitzt und somit isotyp mit dem bereits bekannten Mangantantalat ist (s. Tab. 1). Der Einbau von  $\text{Ni}^{2+}$  gelang nur in ganz geringen Mengen ( $\text{Ni}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ), dadurch bedingt, daß  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  *keine* Niobit-, sondern *Trirutil*-Struktur besitzt.

#### f) Neue Mischphasen mit Niobitstruktur

Da  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$  und  $\text{CdTa}_2\text{O}_6$  Niobitstruktur besitzen, konnte erwartet werden, daß sich  $\text{Cd}^{2+}$  bis zu einem gewissen Grade

<sup>11</sup> J. B. Taylor und R. D. Heyding, *Canad. J. Chem.* **36**, 597 (1958).

durch  $\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{Co}^{2+}$  und umgekehrt  $\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{Co}^{2+}$  wenigstens partiell durch  $\text{Cd}^{2+}$  ersetzen lassen würde. Eine lückenlose Mischkristallbildung erschien wegen der großen Unterschiede in den Radien von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  einerseits und  $\text{Cd}^{2+}$  andererseits unwahrscheinlich. Die röntgenographische Untersuchung gesinterter Mischungen von  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  und  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$  ergab, daß mit steigender Sinter Temperatur die Gitterkonstante der  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$ -Phase abnimmt, daß sich aber die Gitterkonstante der  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ -Phase praktisch nicht ändert. Daraus ist zu schließen, daß mit steigender Sinter Temperatur von der  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$ -Phase erhebliche Mengen an  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  aufgenommen werden, während  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  unter den gegebenen Bedingungen praktisch kein  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$  zu lösen vermag. Die Gitterkonstanten der Niobitphasen  $\text{Ni}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ni}_{0,05}\text{Cd}_{0,95}\text{Nb}_2\text{O}_6$  und  $\text{Ni}_{0,2}\text{Cd}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$  zeigen den zu erwartenden Gang (Tab. 2), besonders in Richtung der „hexagonalen“ Achse  $b$  tritt eine Stauchung des Gitters ein.

Im System  $\text{Co}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  wurden die Phasen  $\text{Co}_{0,05}\text{Cd}_{0,95}\text{Nb}_2\text{O}_6$  und  $\text{Co}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  dargestellt. Die Darstellung von  $\text{Co}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$  weist in diesem System auf eine weitergehende Mischkristallbildung als im System  $\text{Co}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$  hin<sup>4</sup>.

g) *Neue Mischphasen durch Austausch von  $\text{Nb}^{5+}$  gegen  $\text{Ta}^{5+}$ , System  $\text{NiNb}_2\text{O}_6/\text{NiTa}_2\text{O}_6$*

Es war zu erwarten, daß sich in der Rutilphase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$   $\text{Nb}^{5+}$  durch  $\text{Ta}^{5+}$  austauschen lassen würde. Da  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  die Trirutilstruktur besitzt, war die Frage, ob eine lückenlose Mischkristallreihe besteht, von besonderem Interesse. Es konnten die homogenen Phasen  $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$  mit  $x = 0,5, 0,8$  und  $1$  gewonnen werden. Bei  $x = 0,5$  zeigt das Debyeogramm die Reflexe des Rutils ohne Überstrukturlinien, während bei  $x = 1$  ( $\text{NiNbTaO}_6$ ) die Überstrukturlinien des Trirutilgitters deutlich hervortreten.

$\text{NiNb}_{1,2}\text{Ta}_{0,8}\text{O}_6$  zeigte nach Sinterung sowohl bei  $1320^\circ\text{C}$  (12 Stdn.) als auch bei  $1520^\circ\text{C}$  (1 Stde.) schwach die Überstrukturreflexe des Trirutils. Demnach ist anzunehmen, daß eine lückenlose Mischkristallreihe  $\text{NiNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$  besteht und daß die Struktur im wesentlichen von dem relativen Gehalt an  $\text{Nb}^{5+}$  und  $\text{Ta}^{5+}$  abhängt und von einer gewissen Ta-Konzentration an sich die  $\text{Ta}^{5+}$  und  $\text{Nb}^{5+}$  entsprechend der Trirutilstruktur zu ordnen beginnen, was dann im Debyeogramm sichtbar wird.

h) *System  $\text{CoNb}_2\text{O}_6/\text{CoTa}_2\text{O}_6$  und  $\text{MgNb}_2\text{O}_6/\text{MgTa}_2\text{O}_6$*

Durch partielle Substitution von Nb durch Ta in  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  und  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  (beides Niobitstruktur) sollte die Bildung von Rutilphasen begünstigt werden, da die entsprechenden Tantalate Trirutilstruktur besitzen. Versuche ergaben, daß  $\text{CoTa}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{O}_6$  eine Rutilphase darstellt,

bei der die Überstrukturreflexe, welche der Trirutilstruktur entsprechen, nur schwach zu sehen sind. Demgegenüber bleibt bei der Substitution von 1  $\text{Nb}^{5+}$  durch 1  $\text{Ta}^{5+}$  im  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  die Niobitstruktur erhalten<sup>12</sup>. Die Ten-

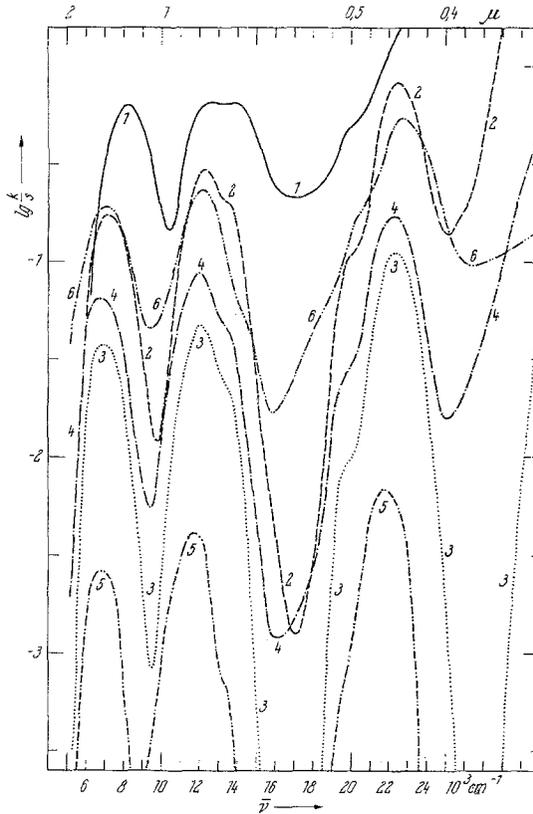


Abb. 1. Die Lichtabsorption des  $\text{Ni}^{2+}$ :

1.  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  (Rutil-Typus);
2.  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  (Niobit-Typus);
3.  $\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (Niobit-Typus);
4.  $\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (Trirutil-Typus);
5.  $\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{Ta}_2\text{O}_6$  (Niobit-Typus);
6.  $\text{NiAs}_2\text{O}_6$  ( $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ -Typus).

denz, Niobitphasen zu bilden, ist demzufolge bei  $\text{Mg}^{2+}$  größer als bei  $\text{Co}^{2+}$  und hier wiederum größer als bei  $\text{Ni}^{2+}$ .

i) *Neue Mischphasen durch Austausch von  $\text{Nb}^{5+}$  bzw.  $\text{Ta}^{5+}$  durch  $\text{Sb}^{5+}$*

Beim Austausch von  $\text{Nb}^{5+}$  gegen  $\text{Ta}^{5+}$  ändert sich die Konfiguration der äußeren Elektronenschale (Edelgaskonfiguration) im  $MV$  nicht. Es war

<sup>12</sup> H. Kasper, Z. anorg. allgem. Chem. (im Druck).

die Frage, ob ein Austausch von  $\text{Nb}^{5+}$  bzw.  $\text{Ta}^{5+}$  gegen  $\text{Sb}^{5+}$ , das Cuprokonfiguration besitzt, ebenfalls möglich ist und welchem Strukturtypus die Mischkristalle  $\text{NiM}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_6$  ( $M^V = \text{Nb}^V$  oder  $\text{Ta}^V$ ) angehören.  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$  kristallisiert wie  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  im Trirutil-,  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  (Hochtemperaturmodifikation) aber im Rutilgitter. Es war zu erwarten, daß der Ersatz von  $\text{Ta}^{5+}$  im  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  durch  $\text{Sb}^{5+}$  ohne Strukturänderung erfolgen würde. Tatsächlich zeigt das Debyeogramm von  $\text{NiTaSbO}_6$  die Überstrukturreflexe des Trirutils. Auch im Debyeogramm des Mischkristalles  $\text{NiNbSbO}_6$  sind die Überstrukturreflexe der Trirutilstruktur zu finden, obwohl  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  die Rutilstruktur besitzt, sofern bei Temperaturen  $> 1300^\circ\text{C}$  gesintert wird.

### 3. Die Lichtabsorption des $\text{Ni}^{2+}$

#### a) $\text{NiNb}_2\text{O}_6$

Da  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  in zwei Modifikationen (Niobit- und Rutilgitter) vorkommt, war zu fragen, wie sich die Modifikationsumwandlung in der Lichtabsorption des  $\text{Ni}^{2+}$  bemerkbar macht. Die Farbkurven (Abb. 1) zeigen in beiden Fällen die charakteristische Lichtabsorption des  $[\text{Ni}^{2+}]^6$ . Vergleicht man die beiden Farbkurven, so prägen sich bei der *Niobit*phase (Abb. 1, Kurve 2) alle drei Hauptabsorptionsbanden des  $\text{Ni}^{2+}$  als Maxima aus, zwischen denen tiefe Minima liegen. Bei der *Rutil*phase (Abb. 1, Kurve 1) findet man demgegenüber nur breitere Absorptionsbanden, die sich verhältnismäßig wenig aus dem Untergrund herausheben, und die dritte Bande kann im UV-Anstieg nicht mehr lokalisiert werden. Weiter sind die Lagen der Absorptionsbanden in der Rutilphase nach UV verschoben (Tab. 4), bedingt durch einen Anstieg des Kristallfeldparameters  $\Delta$  von  $7200\text{ cm}^{-1}$  auf  $8100\text{ cm}^{-1}$ .

#### b) Im Ni-haltigen Zinktantalat $\text{ZnTa}_2\text{O}_6$ .

Wie bereits erwähnt, kristallisiert  $\text{ZnTa}_2\text{O}_6$  in einer Überstruktur des Niobits, aber nach Substitution des  $\text{Zn}^{2+}$  durch kleine Mengen  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ) liegt diese Mischphase in der Trirutilstruktur vor. Da  $\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{Ta}_2\text{O}_6$  noch Niobitstruktur besitzt, bestand auch hier die Möglichkeit, den Effekt einer Strukturänderung bei gleichbleibenden Koordinationszahlen auf die Lichtabsorption zu untersuchen. Die Spektren beider Phasen zeigen die gut ausgeprägten Banden des  $[\text{Ni}^{2+}]^6$  (Abb. 1, Kurven 4 u. 5). Die Lagen der Absorptionsbanden der *Niobit*phase (Kurve 5) sind aber gegenüber der Trirutilphase (Kurve 4) stark nach IR verschoben (Tab. 4), wobei der Kristallfeldparameter  $\Delta$  um  $900\text{ cm}^{-1}$  von  $7700\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ) auf  $6800\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ) sinkt.

Tabelle 4. Die Lichtabsorption des Ni<sup>2+</sup> [cm<sup>-1</sup>]

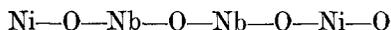
Gittertypus	Phase	$\Delta \hat{<sup>3>T_{2g}}(^3F)$	$^3A_2(^3F)$	$^1E_g$	$^1T_2$	$^3T_1(^3P)$	B
Niobit	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	7200	12 200	(13 700)	(19 800)	22 400	860
„	Ni <sub>0,1</sub> Mg <sub>0,9</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	7000	12 100	(13 700)	(19 600)	22 350	880
„	Ni <sub>0,1</sub> Zn <sub>0,9</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	6900	12 000	(13 700)	(19 400)	22 200	880
„	Ni <sub>0,01</sub> Zn <sub>0,99</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	6800	11 700	(13 600)		21 800	860
„	Ni <sub>0,01</sub> Cd <sub>0,99</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	5900	11 200	13 500		21 000	890
„	Ni <sub>0,05</sub> Cd <sub>0,95</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	6000	10 900	13 500		21 200	895
„	Ni <sub>0,2</sub> Cd <sub>0,8</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	6150	10 800	13 500		21 400	895
„	Ni <sub>0,01</sub> Cd <sub>0,99</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	6000	11 000			21 400	910
Rutil	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	8100	(12 500)	(14 000)	(19 800)		
„	NiNb <sub>1,5</sub> Ta <sub>0,5</sub> O <sub>6</sub>	8100	(12 000)	(14 000)	(19 800)		
Trirutil	NiNb <sub>1,2</sub> Ta <sub>0,8</sub> O <sub>6</sub>	7900	12 300	(14 000)	(20 000)	(22 500)	(785)
„	NiNbTaO <sub>6</sub>	7800	12 200	(14 000)	(20 000)	(22 500)	(800)
„	NiT <sub>a</sub> 2O <sub>6</sub>	7800	12 300	14 200	(20 200)	23 200	850
„	NiT <sub>a</sub> SbO <sub>6</sub>	8200	(13 000)	(14 300)	(20 800)	24 200	880
„	NiSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	8900	(15 400)	(13 700)	(21 500)		
„	NiSbNbO <sub>6</sub>	8200	(13 000)	(14 400)	(20 500)	(23 000)	(790)
„	Ni <sub>0,1</sub> Mg <sub>0,9</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	7800	12 400	(14 000)	(20 400)	23 200	850
„	Ni <sub>0,1</sub> Zn <sub>0,9</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	7700	12 200	(14 000)	(20 000)	23 100	860
„	Ni <sub>0,1</sub> Mg <sub>0,9</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		(13 000 — 15 500)				
Wolframit	NiWO <sub>4</sub>	7300	12 100	(13 600)	(19 500)	22 100	820
„	Ni <sub>0,01</sub> Cd <sub>0,99</sub> WO <sub>4</sub>	6250	10 500	13 400	(19 000)	20 600	830
PbSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	NiAs <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	7150	12 150	(14 500)	(20 000)	22 700	890
Ilmenit	NiT <sub>i</sub> O <sub>3</sub> <sup>3</sup>	7300	12 100	(13 400)		22 300	840
„	Ni <sub>0,01</sub> Cd <sub>0,99</sub> TiO <sub>3</sub> <sup>3</sup>	6000	10 300	13 000		20 300	830

( ) = nur als Schulter ausgeprägt.

### Schlußfolgerung

Der Übergang einer Niobitstruktur in eine Rutil- oder Trirutilstruktur, der ohne wesentliche Änderung der Stöchiometrie erfolgt, ist mit einem beträchtlichen Anstieg des Kristallfeldparameters  $\Delta$  der im Gitter isomorph eingebauten farbgebenden Kationen (Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) verbunden.

Wie bereits erwähnt, unterscheidet sich die Niobit- von der Rutilstruktur durch die stärkere Verzerrung der Koordinationsoktaeder der Kationen. Das schwächere Kristallfeld am Ort des Ni<sup>2+</sup> in den Niobaten hängt hiermit sicher ursächlich zusammen. Andererseits läßt sich der Übergang Niobit → Rutil, der nur beim NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> bestätigt werden konnte, auf Grund der besonders großen Kristallfeldstabilisierung des Ni<sup>2+</sup> im Rutilgitter verstehen. Daß dies erst bei höheren Temperaturen die Modifikationsumwandlung bewirkt, kann folgende Ursachen haben: Die Ordnung im Niobitgitter betrifft nicht nur die Kationenverteilung, sondern infolge der Schichtenfolge



auch die in den verschiedenen Koordinationsrichtungen unterschiedlichen Nb—O-Bindungen. Mit steigender Temperatur werden sich diese Unterschiede mehr und mehr verwischen, so daß schließlich die Umwandlung in die Rutilstruktur erfolgt, in der die NiO<sub>6</sub>-Oktaeder regelmäßiger sind und der Feldstärkenparameter  $\Delta(\text{Ni}^{2+}) >$  im Gitter der Niobitstruktur ist.

Auch die Strukturänderung des Zinkantalats nach Substitution kleiner Zinkmengen durch Nickel wird auf der Kristallfeldstabilisierung des Nickels beruhen. Da Phasen der ungefähren Zusammensetzung Ni<sub>0,01</sub>Zn<sub>0,99</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Überstruktur des Niobitgitters) und Ni<sub>0,1</sub>Zn<sub>0,9</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Trirutiltypus) koexistieren und da sich bei geringer Variation der Stöchiometrie einer Phase die Kristallfeldstärke nur in zu vernachlässigender Weise ändert, muß man annehmen, daß hier in der (Tri)-Rutilphase die zweiwertigen Kationen stärker gebunden sind als in der Niobitphase, und umgekehrt die hochgeladenen Kationen in der Niobitphase stärker als in der Trirutilphase an O<sup>2-</sup> gebunden sind. Auf Grund der großen oktaedrischen Kristallfeldstabilisierung des Ni<sup>2+</sup> gegenüber dem Zn<sup>2+</sup>, das keinen Beitrag zur Kristallfeldstabilisierung liefert, neigen Ni<sup>2+</sup>-haltige Phasen mehr zur Trirutilstruktur als die entsprechenden Zn-Verbindungen.

Die Bedeutung der ausgeprägten Tendenz des Ni<sup>2+</sup>, reguläre Oktaederlücken zu besetzen, und der Zunahme der Kristallfeldstabilisierungsenergie bei einer Strukturumwandlung ohne Änderung der Stöchiometrie konnte schon früher am Strukturwechsel MgAlInO<sub>4</sub> → NiAlInO<sub>4</sub> gezeigt werden<sup>13</sup>. Während sich Ni<sup>2+</sup> im MgAlInO<sub>4</sub>, einem Schichtengitter vom CuAlInO<sub>4</sub>-Typus mit verzerrten Oktaederlücken, in einem außerordentlich schwachen Kristallfeld ( $\Delta = 5450 \text{ cm}^{-1}$ ) befindet, hat es im NiAlInO<sub>4</sub> (Spinell mit ziemlich regulären Oktaederlücken) einen Feldparameter  $\Delta$  von 8750 cm<sup>-1</sup>.

### c) Die Lichtabsorption des Ni<sup>2+</sup> in Mischphasen mit Niobitstruktur

Die Remissionsspektren der Ni<sup>2+</sup>-haltigen Niobitphasen zeigen alle intensive und gut ausgeprägte Absorptionsbanden des [Ni<sup>2+</sup>]<sup>6</sup>. Die drei Hauptabsorptionsbanden des Ni<sup>2+</sup> sind als scharfe Maxima (Abb. 1 und 2) ausgebildet, während die den spinverbotenen Übergängen zuzuordnenden Banden nur als Schultern hervortreten (Tab. 4). Die Absorptionsbanden

<sup>13</sup> O. Schmitz-DuMont und H. Kasper, Z. anorg. allgem. Chem. **341**, 252 (1965). In dieser Arbeit ist folgendes zu berichtigen: S. 254, Zeile 14, soll es heißen: 2,75 statt 3,173 Å; Zeile 15, soll es heißen: 2,92 Å statt 3,37 Å; S. 257, Abb. 3: Ordinatenmaßstab % statt Å; S. 267: Die Gleichung muß lauten:

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\text{diff}})^2}{2 R_{\text{diff}}}$$

von  $Ni_{0,1}Mg_{0,9}Nb_2O_6$ ,  $Ni_{0,1}Zn_{0,9}Nb_2O_6$  und  $Ni_{0,01}Zn_{0,99}Ta_2O_6$  sind gegenüber denen des  $NiNb_2O_6$  nur geringfügig nach IR verschoben (Tab. 2),

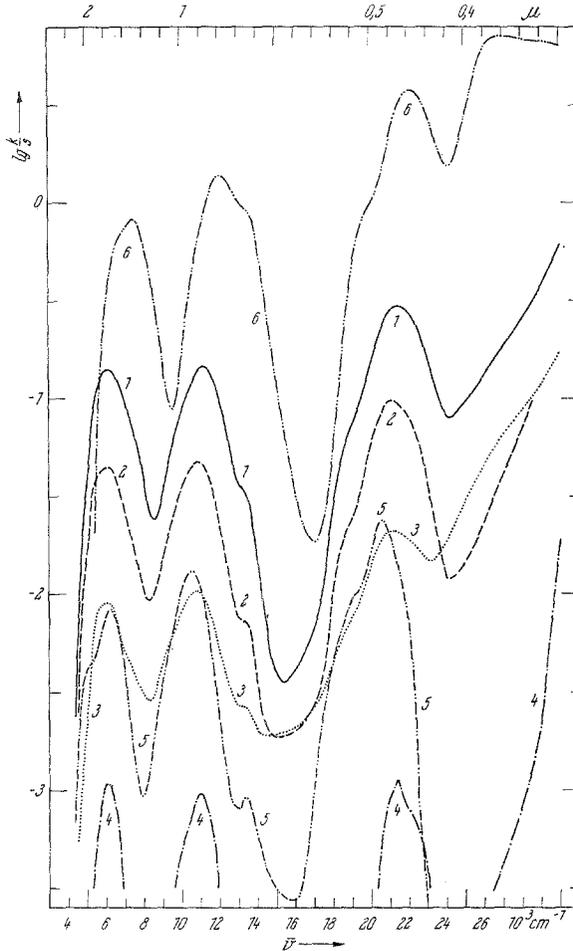


Abb. 2. Die Lichtabsorption des  $Ni^{2+}$  in Phasen mit Niobit- und Wolframitstruktur:

1.  $Ni_{0,2}Cd_{0,8}Nb_2O_6$ ;
2.  $Ni_{0,05}Cd_{0,95}Nb_2O_6$ ;
3.  $Ni_{0,01}Cd_{0,99}Nb_2O_6$ ;
4.  $Ni_{0,01}Cd_{0,99}Ta_2O_6$ ;
5.  $Ni_{0,01}Cd_{0,99}WO_4$ ;
6.  $NiWO_4$ .

was nach den Erfahrungen analoger Substitutionen in anderen Systemen zu erwarten war (vgl.  $Ni_xMg_{1-x}TiO_3^3$ ).

Es wurde gefunden<sup>3</sup>, daß sich kleine Mengen  $Ni^{2+}$  in  $CdTiO_3$  isomorph einbauen lassen ( $Ni_{0,05}Cd_{0,95}TiO_3$ ) und daß der Kristallfeldparameter des

$\text{Ni}^{2+}$  im  $\text{CdTiO}_3$  erheblich kleiner ( $6000 \text{ cm}^{-1}$ ) als im  $\text{NiTiO}_3$  ( $7300 \text{ cm}^{-1}$ ) ist. Da, wie erwähnt, auch im  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$  geringe Mengen  $\text{Cd}^{2+}$  gegen  $\text{Ni}^{2+}$  isomorph ausgetauscht werden können, war zu untersuchen, ob in dem betreffenden Mischkristall am Ort des  $\text{Ni}^{2+}$  ein ähnlich schwaches Kristallfeld herrscht wie in  $\text{Ni}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$  ( $x \leq 0,05$ ).

Tatsächlich ergab sich, daß  $\Delta$  von  $\text{Ni}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $5900 \text{ cm}^{-1}$ ) um  $1300 \text{ cm}^{-1}$  niedriger ist als  $\Delta$  von  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  ( $7200 \text{ cm}^{-1}$ ) in Übereinstimmung mit der Erniedrigung von  $\Delta$  beim Übergang  $\text{NiTiO}_3 \rightarrow \text{Ni}_{0,05}\text{Cd}_{0,95}\text{TiO}_3$ . Da sich im  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$  bis zu 0,2  $\text{Cd}^{2+}$  durch  $\text{Ni}^{2+}$  ersetzen lassen ( $\text{Ni}_{0,2}\text{Cd}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) kann man die Zunahme von  $\Delta$  mit der  $\text{Ni}^{2+}$ -Konzentration und die hiermit parallel gehende Abnahme der Gitterkonstanten gut verfolgen.

Wie bereits gesagt, konnten geringe Mengen  $\text{Ni}^{2+}$  auch in  $\text{CdTa}_2\text{O}_6$  (Niobitstruktur) anstelle von  $\text{Cd}^{2+}$  eingebaut werden. Der Kristallfeldparameter des  $\text{Ni}^{2+}$  im  $\text{Ni}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{Ta}_2\text{O}_6$  stimmt praktisch mit demjenigen der analogen Nb-Phase überein, was auf Grund der gleichen Struktur zu erwarten war.

#### d) Die Lichtabsorption des $\text{Ni}^{2+}$ in Mischphasen mit Wolframitstruktur

Die Lichtabsorption des  $\text{Ni}^{2+}$  im System  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$  haben bereits *Ferguson, Wood and Knox*<sup>14</sup> untersucht. Sie fanden einen Kristallfeldparameter  $\Delta = 7100 \text{ cm}^{-1}$  des  $[\text{Ni}^{2+}]^6$ , der von dem des  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (Niobitstruktur,  $\Delta = 7000 \text{ cm}^{-1}$ ) nur wenig abweicht. Für das reine  $\text{NiWO}_4$  ergibt sich ein etwas größerer Parameter  $\Delta = 7300 \text{ cm}^{-1}$ ; vgl.  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  (Niobitphase)  $\Delta = 7200 \text{ cm}^{-1}$ . Da sich, wie bereits erwähnt, im  $\text{CdWO}_4$  geringe Mengen  $\text{Cd}^{2+}$  durch  $\text{Ni}^{2+}$  ersetzen lassen ( $\text{Ni}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{WO}_4$ ), läßt sich der Effekt einer Gitteraufweitung durch Vergleich der Farbkurven von  $\text{NiWO}_4$  (A) und  $\text{Ni}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{WO}_4$  (B) studieren. Beim Übergang A  $\rightarrow$  B verschieben sich die Hauptabsorptionsbanden, wie zu erwarten war, nach IR. Dies ist bereits an der Änderung der visuellen Farbe zu erkennen: A = gelb, B = rosa, entsprechend einer Abnahme des Kristallfeldparameters  $\Delta$  um  $1050 \text{ cm}^{-1}$   $\Delta(\text{A}) = 7300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta(\text{B}) = 6250 \text{ cm}^{-1}$ , die nicht so groß ist wie beim Übergang  $\text{NiNb}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{Ni}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (beides Niobitstruktur; s. Abschnitt 3 c).

#### e) Die Lichtabsorption des $\text{Ni}^{2+}$ in Verbindungen und Mischphasen mit Rutil- und Trirutilstruktur

Die Lichtabsorption der Rutilphase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  wurde bereits erwähnt (Abschnitt 3 a). Die Lichtabsorption der Trirutilphase  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  zeigt im Gegensatz dazu alle Hauptabsorptionsbanden gut ausgeprägt (Abb. 3).

<sup>14</sup> J. Ferguson, K. Knox und D. L. Wood, J. Chem. Physics **35**, 2236 (1961).

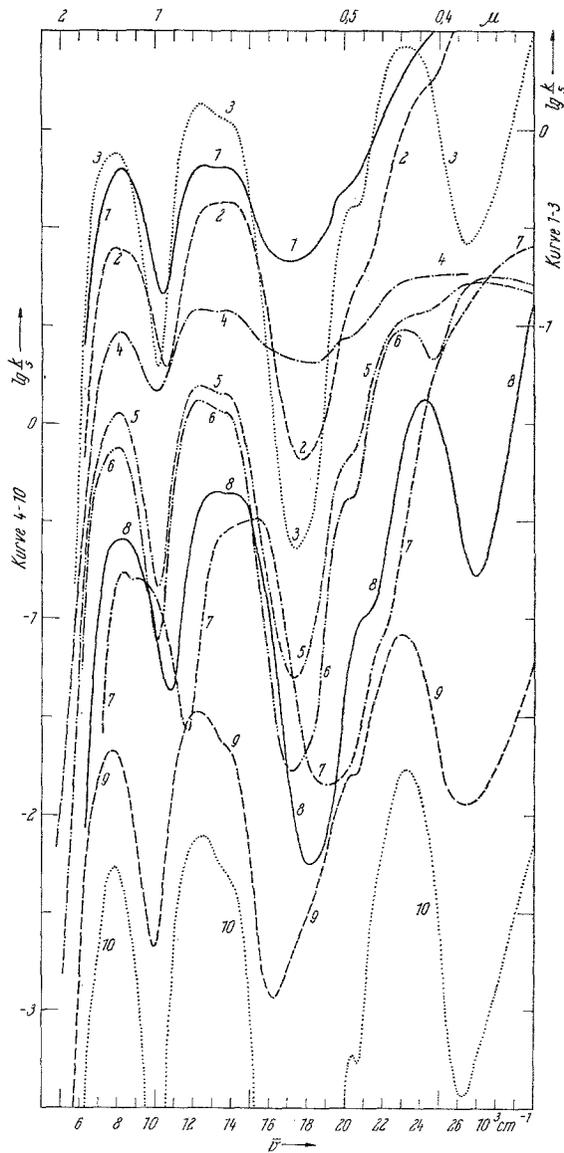


Abb. 3. Die Lichtabsorption des  $\text{Ni}^{2+}$  in Phasen mit Rutil- und Trirutilstruktur:

1.  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ;
2.  $\text{NiSbNbO}_6$ ;
3.  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$ ;
4.  $\text{NiNb}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_6$ ;
5.  $\text{NiNb}_{1,2}\text{Ta}_{0,8}\text{O}_6$ ;
6.  $\text{NiNbTaO}_6$ ;
7.  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$ ;
8.  $\text{NiSbTaO}_6$ ;
9.  $\text{Ni}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ;
10.  $\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Ta}_2\text{O}_6$ .

Dies kann daher rühren, daß auf Grund der statistischen Verteilung in der Rutilphase dort die Kristallfelder etwas schwanken und die UV-Absorptionskante weiter nach IR verschoben ist als beim geordneten Trirutil  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$ . Der Kristallfeldparameter  $\Delta$  ist beim  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  ( $7800\text{ cm}^{-1}$ ) kleiner als beim  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  ( $8100\text{ cm}^{-1}$ ), obwohl die Gitterkonstanten (Tab. 3) sich praktisch nicht ändern. Dies kann folgendermaßen gedeutet werden:

Im Rutilgitter mit statistischer Kationenverteilung sind die Felder am Ort des  $M^{\text{II}}$  und am Ort des  $M^{\text{V}}$  einander ähnlicher als im Trirutilgitter. Geht die Rutil- in die Trirutilstruktur über, so hat die hiermit eintretende Ordnung der unterschiedlich geladenen Kationen  $M^{\text{II}}$  und  $M^{\text{V}}$  zur Folge, daß die Feldstärke am Ort des  $M^{\text{V}}$  zu- und die Feldstärke am Ort des  $M^{\text{II}}$  abnimmt.

Aus dem Spektrum von  $\text{NiNb}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_6$  (Rutilstruktur) ergibt sich für  $\text{Ni}^{2+}$  ein Kristallfeldparameter  $\Delta = 8100\text{ cm}^{-1}$ , der mit dem für  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  (Rutilstruktur) gefundenen übereinstimmt ( $\Delta = 8100\text{ cm}^{-1}$ ). Beim Übergang zur Phase  $\text{NiNbTaO}_6$  mit Trirutilstruktur nimmt  $\Delta$  ab und ist ungefähr gleich dem für  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  (Trirutiltypus) gefundenen Feldparameter  $\Delta = 7800\text{ cm}^{-1}$ . Zwischen diesen beiden  $\Delta$ -Werten ( $8100$  und  $7800\text{ cm}^{-1}$ ) liegt  $\Delta = 7900\text{ cm}^{-1}$  von  $\text{NiNb}_{1,2}\text{Ta}_{0,8}\text{O}_6$  (Trirutiltypus). Ein Vergleich der  $\Delta$ -Werte der Trirutilphasen  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  ( $\Delta = 7800\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Ta}_2\text{O}_6$  ( $\Delta = 7800\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Ta}_2\text{O}_6$  ( $\Delta = 7700\text{ cm}^{-1}$ ) zeigt erneut, daß sich das Kristallfeld am Ort des eingebauten  $\text{Ni}^{2+}$  beim Übergang von der reinen Ni-Verbindung zu den Ni-haltigen Mg- oder Zn-Verbindungen kaum ändert, sofern die betreffenden Phasen dem gleichen Gittertypus angehören.

Die Trirutilphase  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$  ist intensiv grün.  $\text{Ni}^{2+}$  hat hier ein ungewöhnlich starkes Kristallfeld mit einem Parameter  $\Delta = 8900\text{ cm}^{-1}$  (Tab. 4). Außerdem zeigt die erste Hauptabsorptionsbande  ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$  eine Strukturierung (Abb. 3, Kurve 7), was beim  $\text{Ni}^{2+}$  sonst nicht gefunden wird. Die dritte Hauptabsorptionsbande [ ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_1({}^3P)$ ] ist im UV-Anstieg der Absorption nur als Schulter angedeutet. Die starke Erhöhung der Kristallfeldstärke gegenüber derjenigen im  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  ( $7800\text{ cm}^{-1}$ ) kann aus der sehr geringen Schrumpfung des Gitters allein *nicht* erklärt werden.

Wie bereits erwähnt, wird die oktaedrische Umgebung der Kationen im Trirutilgitter mit dem cuprokonfigurierten  $\text{Sb}^{5+}$  stärker regulär als im  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  sein (s. Abschnitt 2 c). Man muß annehmen, daß in den Verbindungen mit cuprokonfigurierten Kationen  $M^{\text{V}}$  die Bindungen  $M^{\text{II}}\text{—O}$  größere *kovalente* Anteile besitzen und somit zu einem *stärkeren* Kristallfeld am Ort des  $M^{\text{II}}$  führen als bei den entsprechenden Verbindungen mit edelgaskonfigurierten Kationen  $M^{\text{V}}$ . Dies wurde auch bei anderen Phasen

beobachtet (Spinelle<sup>15</sup>,  $\text{Cr}^{3+}$ -Rutilphasen<sup>16</sup>, vgl. auch  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$ , Abschnitt 4 c).

Die Feldstärke am Ort des  $\text{Ni}^{2+}$  im  $\text{NiSbTaO}_6$  ( $\Delta = 8200 \text{ cm}^{-1}$ ) liegt zwischen derjenigen von  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$  (Trirutilgitter  $\Delta = 8900 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  (Trirutilgitter  $\Delta = 7800 \text{ cm}^{-1}$ ). Auch die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  findet man in der Mitte zwischen denen von  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$  und  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  (Tab. 3).

Der Kristallfeldparameter des  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{NiSbNbO}_6$  [ $\Delta(\text{NiSbNbO}_6) = 8100 \text{ cm}^{-1}$ ] liegt nahe bei  $\Delta(\text{NiNb}_2\text{O}_6)$  ( $8100 \text{ cm}^{-1}$ ). Daß sich  $\Delta(\text{NiSbNbO}_6)$  nicht in der Mitte von  $\Delta(\text{NiSb}_2\text{O}_6)$  und  $\Delta(\text{NiNb}_2\text{O}_6)$  befindet, ist insofern zu erwarten, als — im Gegensatz zur Rutilphase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  —  $\text{NiSbNbO}_6$  Trirutilstruktur hat und der Kristallfeldparameter einer hypothetischen Trirutilphase  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  analog zum  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  (Trirutilgitter) erheblich kleiner sein würde.

#### f) Die Lichtabsorption des $\text{Ni}^{2+}$ im $\text{NiAs}_2\text{O}_6$

Schließlich wurde noch die Lichtabsorption des  $\text{NiAs}_2\text{O}_6$  untersucht (Abb. 1), das im  $\text{CdSb}_2\text{O}_6$ -Typus (hexagonales Schichtengitter) kristallisiert. Hier ist die Kristallfeldstärke ( $7150 \text{ cm}^{-1}$ ) noch etwas kleiner als beim  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  (Niobit) und  $\text{NiTiO}_3$  (Ilmenitgitter).

Die Struktur analogie der Schichtengitter des Ilmenits und  $\text{CdSb}_2\text{O}_6$ -Typus läßt diesen kleinen Feldparameter verständlich erscheinen; auffallend ist aber der Gegensatz zu den Antimonaten analoger Stöchiometrie, die — für oxidische Phasen — extrem hohe Feldparameter besitzen.

### 4. Die Lichtabsorption des $\text{Co}^{2+}$

Nach der Untersuchung der Lichtabsorption des  $[\text{Ni}^{2+}]^6$  sollte auch die des  $[\text{Co}^{2+}]^6$  untersucht werden, um festzustellen, wie weitgehend sich diese Kationen analog verhalten. Dabei ergibt sich gegenüber dem  $\text{Ni}^{2+}$  jedoch die Schwierigkeit, daß der Feldparameter  $\Delta$  nicht direkt aus der Lage der ersten Bande bestimmt werden kann. Er berechnet sich beim  $[\text{Co}^{2+}]^6$  aus der Differenz zwischen der Lage der zweiten Hauptabsorptionsbande [ ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ ] und der ersten [ ${}^4T_1({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ ]. Benutzt man diesen Wert aber, so erhält man unter Verwendung sinnvoller B-Werte nur unbefriedigende, d. h. zu kleine Wellenzahlen für die Lage der ersten Hauptabsorptionsbande  ${}^4T_2({}^4F)$ . Deshalb wird im folgenden angenommen, daß eine Komponente des Grundterms gegenüber der regulären oktaedrischen Kristallfeldaufspaltung besonders *stabilisiert* ist. Dies kann eine Folge der Spin—Bahn-Kopplung oder eines *Jahn*—

<sup>15</sup> H. Kasper, J. Inorg. Nucl. Chem. (im Druck).

<sup>16</sup> H. Kasper, Z. phys. Chem. [Frankfurt] (im Druck).

<sup>17</sup> J. Ferguson, D. L. Wood und K. Knox, J. Chem. Physics **39**, 881 (1963).

*Teller-Effektes* — bedingt durch den bahnentarteten Grundterm  ${}^4T_{1g}$  des  $\text{Co}^{2+}$  — sein. Diese Stabilisierung  $\bar{\nu}_{st}$  wurde durch Vergleich der

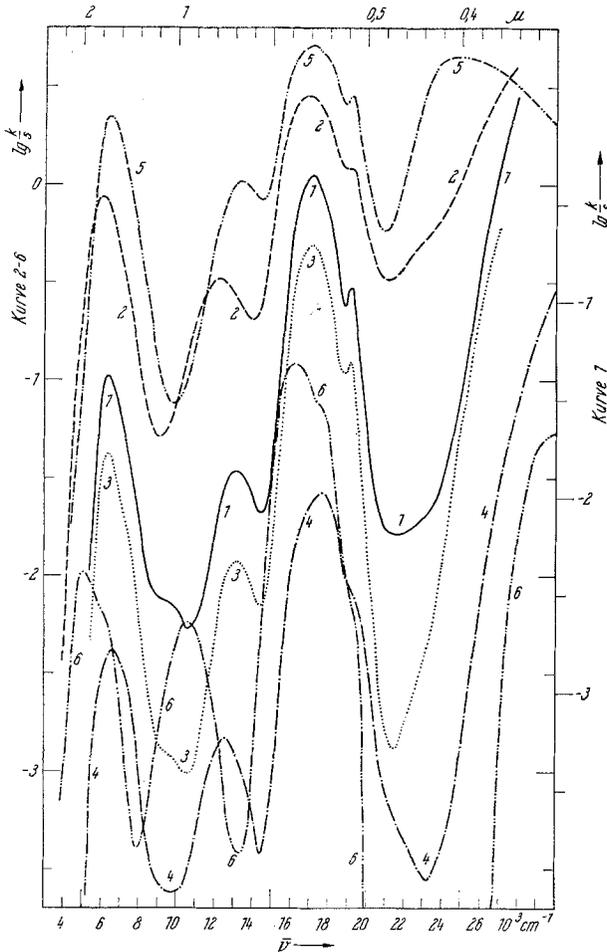


Abb. 4. Die Lichtabsorption des  $\text{Co}^{2+}$  in Phasen mit Niobit- und Wolframitstruktur:

1.  $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ;
2.  $\text{Co}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ;
3.  $\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ;
4.  $\text{Co}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ;
5.  $\text{CoWO}_4$ ;
6.  $\text{Co}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{WO}_4$ .

gefundenen mit der aus  $\Delta$  und einem plausiblen B-Wert berechneten Lage (Tab. 5) der ersten Bande bestimmt. Der *Racah*-parameter B wurde aus  $\Delta$  und der Differenz der Wellenzahlen  $\bar{\nu}_{\text{III}} - \bar{\nu}_{st}$  [ $\bar{\nu}_{\text{III}}$  entsprechend  $\rightarrow {}^4T_1$  ( ${}^4P$ )] berechnet.

Tabelle 5. Die Lichtabsorption des Co<sup>2+</sup> [cm<sup>-1</sup>]

Gittertypus	Phase	<sup>4</sup> T <sub>2</sub> ( <sup>4</sup> F)	<sup>4</sup> A <sub>2</sub> ( <sup>4</sup> F)	<sup>4</sup> T <sub>1</sub> ( <sup>4</sup> F)	$\frac{2}{b}T_1$	<sup>3</sup> St	Δ	B
Niobit	CoNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	6500	13 300	17 100	19 200	600	6800	760
"	Co <sub>0,1</sub> Mg <sub>0,9</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	6400	13 100	17 100	19 150	600	6700	770
"	Co <sub>0,1</sub> Zn <sub>0,9</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	6400	13 100	17 100	19 150	600	6700	770
"	Co <sub>0,5</sub> Cd <sub>0,5</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	6100	12 200	16 800	(19 300)	800	6100	770
"	Co <sub>0,05</sub> Cd <sub>0,95</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	5700	11 500	16 800	(19 300)	700	5800	790
"	Co <sub>0,01</sub> Zn <sub>0,99</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	6600	12 500	17 600	(19 500)	1500	5900	790
Trirutit	Co <sub>0,1</sub> Mg <sub>0,9</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	7700	15 000	18 000	(20 000)	1000	7300	780
"	Co <sub>0,2</sub> Zn <sub>0,8</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	7700	15 000	17 900	(19 500)	1000	7300	760
"	CoTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	7800	15 000	18 000	(19 500)	1500	7200	740
"	CoNbTaO <sub>6</sub>	7800	(14 500)	(17 500)				
"	CoNb <sub>1,5</sub> Ta <sub>0,5</sub> O <sub>6</sub>	7700	(17 400)	(17 400)				
"	Co <sub>0,1</sub> Mg <sub>0,9</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	9300	(17 500)	(21 000)				
"	CoSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	9300						
Wolframit	CoWO <sub>4</sub>	6500	13 100	17 100	19 200	800	6600	760
"	Co <sub>0,01</sub> Cd <sub>0,99</sub> WO <sub>4</sub>	5200 (5600)	10 600	16 200 (17 800)	(19 000)			
PbSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	CoAs <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	7100	(11 500) (15 000)	17 900	(19 000) (20 500)			
Ilmenit	Co <sub>0,01</sub> Cd <sub>0,99</sub> TiO <sub>3</sub> <sup>4</sup>	5200	10 350	15 950	18 660	800	5150	760
"	CoTiO <sub>3</sub> <sup>4</sup>	6400	13 200	16 550	18 600	500	6800	740
"	Co <sub>0,1</sub> Mg <sub>0,9</sub> TiO <sub>3</sub> <sup>4</sup>	6700	13 300	17 000	18 750	1000	6600	740

( ) = nur als Schulter ausgeprägt.

a) Die Lichtabsorption des  $\text{Co}^{2+}$  in Niobitphasen

Die Lichtabsorption des  $\text{Co}^{2+}$  in Niobitphasen ergibt die für  $[\text{Co}^{2+}]^6$  charakteristische Farbkurven (Abb. 4). Wie bei den  $\text{Ni}^{2+}$ -Niobitphasen

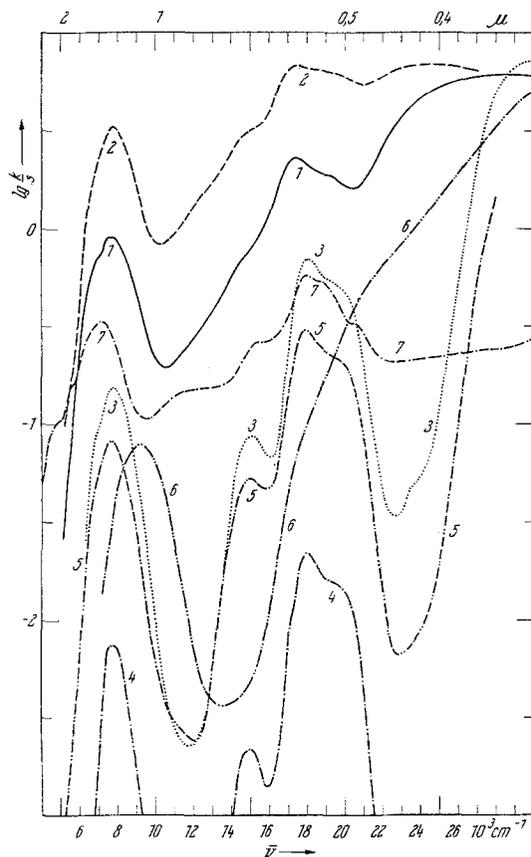


Abb. 5. Die Lichtabsorption des  $\text{Co}^{2+}$  in Phasen mit Rutil- und Trirutilstruktur sowie im  $\text{CoAs}_2\text{O}_6$ :

1.  $\text{CoNb}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_6$ ;
2.  $\text{CoNbTaO}_6$ ;
3.  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ ;
4.  $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ;
5.  $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Ta}_2\text{O}_6$ ;
6.  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$ ;
7.  $\text{CoAs}_2\text{O}_6$ .

sind die Absorptionsbanden scharf ausgeprägt und auch die Interkombinations-Bande [ $\rightarrow {}^2T_1$ ] ist in allen Fällen gut zu erkennen.

Die Kristallfeldparameter von  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  ( $6800\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $6700\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $6700\text{ cm}^{-1}$ ) stimmen wie bei den entsprechenden Ni-Phasen praktisch überein (Tab. 5). Demgegenüber weicht die Lage der Absorptionsmaxima  $\text{Co}^{2+}$  im  $\text{Co}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{Ta}_2\text{O}_6$

(Überstruktur des Niobit) von derjenigen in den anderen Niobitphasen stark ab.

Wie bereits erwähnt, konnten auch im System  $\text{Co}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  Mischkristalle dargestellt werden. Auch hier findet man eine beträchtliche *Abnahme* des Kristallfeldparameters  $\Delta$  beim Übergang  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  ( $\Delta = 6800 \text{ cm}^{-1}$ )  $\rightarrow$   $\text{Co}_{0,05}\text{Cd}_{0,95}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $5800 \text{ cm}^{-1}$ ).

### b) Die Lichtabsorption des $\text{Co}^{2+}$ in Phasen mit Wolframitstruktur

Die Lichtabsorption des  $\text{Co}^{2+}$  in  $\text{CoWO}_4$  wurde von *Ferguson, Wood* und *Knox*<sup>17</sup> untersucht, deren Ergebnisse bestätigt werden konnten. Der Einbau von  $\text{Co}^{2+}$  in  $\text{CdWO}_4$  war wiederum möglich ( $\text{Co}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{WO}_4$ ) und die Absorptionsbanden waren gegenüber denen des  $\text{CoWO}_4$ , wie erwartet, erheblich nach IR verschoben. Besonders die erste Hauptabsorptionsbande [ $\rightarrow {}^4\text{T}_1$  ( ${}^4\text{F}$ )] besitzt eine stark unsymmetrische Form (Abb. 4, Kurve 6), wodurch eine Fixierung der Termniveaus und eine Bestimmung der Feldparameter erschwert wird.

### c) Die Lichtabsorption des $\text{Co}^{2+}$ in Trirutilphasen

Die Existenz einer *reinen* Rutilphase  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  wurde — wie erwähnt — nicht bestätigt, aber  $\text{CoNb}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_6$  zeigt ein Debyeogramm, das dem einer teilweise ungeordneten Trirutilphase entspricht. Die Lichtabsorption des  $[\text{Co}^{2+}]^6$  in  $\text{CoNb}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_6$  und  $\text{CoNbTaO}_6$  (Trirutilgitter) tritt nur relativ schwach aus dem Untergrund hervor. Die Lage der ersten Bande stimmt mit der des  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  praktisch überein. [Vgl. dagegen die voneinander abweichenden  $\Delta$ -Werte von  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{NiNb}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_6$  (Rutilgitter) und in  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  (Trirutilgitter), Abschnitt 3 d.]

Die Spektren der Co-haltigen Trirutilphasen zeigen die charakteristischen Absorptionsbanden des  $[\text{Co}^{2+}]^6$  (Abb. 5) ebenso wie die Ni-haltigen Trirutilphasen nur die Banden des  $[\text{Ni}^{2+}]^6$  aufweisen.

In den Phasen  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Ta}_2\text{O}_6$  und  $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Ta}_2\text{O}_6$  treten die Maxima intensiv aus dem Untergrund heraus und liegen — wie zu erwarten war — praktisch jeweils bei den gleichen Wellenzahlen. Der Vergleich von  $\text{Co}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{Ta}_2\text{O}_6$  (Niobit) mit  $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Ta}_2\text{O}_6$  (Trirutil) ergibt auch hier eine Verschiebung der Lagen der Absorptionsmaxima der Trirutil- gegenüber der Niobitphase nach UV. Vergleicht man die Lage der ersten Absorptionsbande des  $[\text{Ni}^{2+}]^6$  und  $[\text{Co}^{2+}]^6$ , z. B. in Niobit- oder Ilmenitphasen, mit denen des Trirutils, so stellt man fest, daß normalerweise die erste Bande des  $[\text{Co}^{2+}]^6$  gegenüber der des  $[\text{Ni}^{2+}]^6$  in der entsprechenden Phase einige  $100 \text{ cm}^{-1}$  nach IR verschoben ist, während sie bei den genannten Trirutilphasen praktisch die gleichen Wellenzahlen hat (Tab. 5).

Beim  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  (Trirutil) findet man die erste Hauptabsorptionsbande [ $\rightarrow {}^4T_1 ({}^4F)$ ] bei  $9300 \text{ cm}^{-1}$ ; sie ist gegenüber der ersten  $\text{Ni}^{2+}$ -Hauptabsorptionsbande im  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$  ( $8900 \text{ cm}^{-1}$ ) um  $400 \text{ cm}^{-1}$  nach UV verschoben, während, wie oben erwähnt, im allgemeinen die *erste* Hauptabsorptionsbande der Co-haltigen Phasen bei *kleineren* Wellenzahlen liegt als diejenige der analogen Ni-haltigen Phasen. Neben der ersten Hauptabsorptionsbande erscheinen die anderen Banden des  $[\text{Co}^{2+}]^6$  nur als Schultern im Anstieg der Charge transfer-Übergänge im UV. Die Bande bei  $9300 \text{ cm}^{-1}$  ist, verglichen mit der ersten Bande von  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  ( $7800 \text{ cm}^{-1}$ ), um  $1500 \text{ cm}^{-1}$  nach UV verschoben, obwohl durch die gegenläufige Änderung der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  (Tab. 3) das Volumen pro Formel-einheit praktisch konstant bleibt. Obwohl  $\Delta$  nicht genau bestimmt werden kann, folgt aus der Lage der ersten Bande eine für oxidische Phasen außergewöhnlich große Kristallfeldstabilisierung des  $[\text{Co}^{2+}]^6$ , die hier ebenso wie beim  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$  (vgl. Abschnitt 3 e) auf stärkere kovalente Bindungsanteile schließen läßt.

*d) Die Lichtabsorption des  $\text{Co}^{2+}$  im  $\text{CoAs}_2\text{O}_6$*

Die Farbkurve des  $\text{CoAs}_2\text{O}_6$  zeigt die für  $[\text{Co}^{2+}]^6$  charakteristischen Banden. Bemerkenswert ist, daß die erste Bande hier bei  $7100 \text{ cm}^{-1}$  liegt, also fast an der gleichen Stelle wie die erste Bande des  $\text{Ni}^{2+}$  im  $\text{NiAs}_2\text{O}_6$  ( $7150 \text{ cm}^{-1}$ ). Meist befindet sich die erste Bande des  $[\text{Co}^{2+}]^6$  bei beträchtlich kleineren Wellenzahlen als die des  $[\text{Ni}^{2+}]^6$ , wie die folgende Gegenüberstellung zeigt:

Substanz	$\text{CoAs}_2\text{O}_6$	$\text{CoNb}_2\text{O}_6^*$	$\text{CoTiO}_3$
$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	7100	6500	6400
Substanz	$\text{NiAs}_2\text{O}_6$	$\text{NiNb}_2\text{O}_6^*$	$\text{NiTiO}_3$
$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	7150	7200	7300

\*Niobitstruktur

Es ist besonders auffallend, daß in der Reihe  $M\text{As}_2\text{O}_6$ ,  $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ ,  $M\text{TiO}_3$   $\bar{\nu}_1$  bei  $M = \text{Co}$  abnimmt, aber bei  $M = \text{Ni}$  geringfügig zunimmt.

## 5. Zusammenfassung

1. Die Untersuchung der Lichtabsorption in Phasen mit Niobit- und Wolframitstruktur ergibt am Ort des  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  ähnlich schwache Kristallfelder, wie sie bereits früher im  $\text{NiTiO}_3$  und  $\text{CoTiO}_3$  gefunden wurden.

2. In  $\text{CdNb}_2\text{O}_6$  und in  $\text{CdWO}_4$  läßt sich  $\text{Cd}^{2+}$  durch  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  zumindest partiell austauschen. Im Vergleich zu den Spektren der Cd-freien

Verbindungen ( $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CoWO}_4$ ,  $\text{NiWO}_4$ ) erscheinen die Hauptabsorptionsbanden der Cd-haltigen Phasen nach IR verschoben infolge der Weitung des Gitters, die eine Abnahme von  $\Delta$  bewirkt. Diese IR-Verschiebung ist auch visuell zu erkennen: z. B.  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  = gelb,  $\text{Ni}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{Nb}_2\text{O}_6$  = rosa.

3. Beim Übergang Niobit  $\rightarrow$  Rutil- bzw. Trirutilstruktur nimmt  $\Delta$  am Ort des  $\text{Co}^{2+}$  bzw.  $\text{Ni}^{2+}$  zu. Extrem große  $\Delta$ -Werte, die für oxidische Phasen außergewöhnlich hoch sind, findet man bei  $\text{NiSb}_2\text{O}_6$  und  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  (Trirutilgitter).

4. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen erneut, daß die Ausbildung verschiedener Gittertypen beim Kationenaustausch nicht nur von den Ionenradien abhängt, sondern auch von der unterschiedlichen Stabilität der Kationen in regulär und verzerrt oktaedrischer Koordination. So findet man, daß in der Reihenfolge  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$  die regulär oktaedrische Koordination stärker bevorzugt wird. Dies läßt sich in der Reihe  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  auf Grund der Kristallfeldstabilisierung verstehen.

### Experimentelle Angaben

Die Substanzen wurden aus feingepulverten Oxid- und Carbonatgemischen hergestellt. Die Gemenge wurden i. a. auf etwa  $800^\circ\text{C}$  vorgesintert, erneut pulverisiert und dann zu Pillen gepreßt und gesintert (Tab. 6). Die antimonhaltigen Phasen wurden zwecks Oxydation von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  bei etwa linear mit der Zeit steigender Temp. einer 24stdg. Vorsinterung unterworfen. Bei der Darstellung von  $\text{CoSb}_2\text{O}_6$  wurde ein etwa 5proz. Überschuß von Sb eingesetzt, um eine Schwarzfärbung durch Spinellbildung ( $\text{Co}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ) zu vermeiden. Das überschüssige  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  verdampfte während der Sinterung. Die Arsenverbindungen wurden unter Verwendung von  $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  gewonnen.

Die Gitterkonstanten wurden aus Pulveraufnahmen mit einer Seemannkamera (Umfang 360 mm) nach der asymmetrischen Methode von *Straumannis* gewonnen. Die Berechnung erfolgte mit zwei FORTRAN-Programmen für die

Tabelle 6. Darstellungsbedingungen und Farbe der Phasen

Gittertypus	Phase	Sinter-temp.( $^\circ\text{C}$ )	Sinterzeit (Stunden)	Farbe
Niobit	$\text{NiNb}_2\text{O}_6$	900	12	gelb
„	$\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1070	35	gelb
„	$\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1170	48	gelb
„	$\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{Ta}_2\text{O}_6$	1200	5	gelblich
„	$\text{Ni}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1240	1	rosa
„	$\text{Ni}_{0,05}\text{Cd}_{0,95}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1200	$\frac{1}{2}$	rosa
„	$\text{Ni}_{0,2}\text{Cd}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1300	1	gelblich-rosa
„	$\text{Ni}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{Ta}_2\text{O}_6$	1210	$\frac{1}{2}$	rosa
„	$\text{CoNb}_2\text{O}_6$	1100	12	blau
„	$\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1070	35	hellblau
„	$\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{Nb}_2\text{O}_6$	980	20	hellblau
„	$\text{Co}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	1280	2	blau
„	$\text{Co}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{Ta}_2\text{O}_6$	1260	$\frac{1}{2}$	hellblau
„	$\text{MgNbTaO}_6$	1480	1	weiß

Fortsetzung (Tabelle 6)

Gittertypus	Phase	Sinter-temp.(°C)	Sinterzeit (Stunden)	Farbe
Rutil	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1400	1	grün
„	NiNb <sub>1,5</sub> Ta <sub>0,5</sub> O <sub>6</sub>	1530	1/4	grün
Trirutil	NiNb <sub>1,2</sub> Ta <sub>0,8</sub> O <sub>6</sub>	1520	2	grün
„	NiNbTaO <sub>6</sub>	1500	1/2	grün
„	NiTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1500	1/2	gelb
„	NiTaSbO <sub>6</sub>	1280	1	grün
„	NiSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1190	4	grün
„	NiSbNbO <sub>6</sub>	1280	1	grün
„	Ni <sub>0,1</sub> Mg <sub>0,9</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1270	35	gelb
„	Ni <sub>0,1</sub> Zn <sub>0,9</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1340	1	gelblich
„	Co <sub>0,1</sub> Mg <sub>0,9</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1070	35	violett-rosa
„	Co <sub>0,2</sub> Zn <sub>0,8</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1150	4	violett-rosa
„	CoTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1000	12	violett-rosa
„	CoNbTaO <sub>6</sub>	1320	1	blau-violett
„	CoNb <sub>1,5</sub> Ta <sub>0,5</sub> O <sub>6</sub>	1460	1/2	blau-violett
„	CoSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1070	35	orange-ocker
Wolframit	NiWO <sub>4</sub>	1010	4	gelb
„	Ni <sub>0,01</sub> Cd <sub>0,99</sub> WO <sub>4</sub>	1050	1	rosa
„	CoWO <sub>4</sub>	900	2	blau
„	Co <sub>0,01</sub> Cd <sub>0,99</sub> WO <sub>4</sub>	1050	1	hellblau
PbSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	NiAs <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	570	1/2	gelb
„	CoAs <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	570	1/2	violett-blau

IBM 7090-Rechenanlage, von denen das eine die experimentellen  $1/d^2$ -Werte und das andere  $1/d^2$ -Werte aus vorgegebenen Gitterkonstanten berechnet.

Das Remissionsspektrum der Kristallpulver wurde mit dem Spektralphotometer der Firma Zeiss PMQII mit Infrasiloptik gemessen. Dabei wurde die diffuse Remission des Pulvers verglichen mit derjenigen des Weißstandards (MgO oder das undotierte Wirtgitter). Die wiedergegebenen charakteristischen Farbkurven wurden nach der Beziehung von *Schuster—Kubelka—Munck*

$$\lg \frac{k}{s} = \lg \frac{(1-R_{\text{diff}})^2}{2 R_{\text{diff}}}$$

aus der diffusen Remission erhalten.

$k$  = Absorptionskoeffizient,  $s$  = Streukoeffizient,  $R_{\text{diff}}$  = Bruchteil der remittierten Strahlung, bez. auf den Weißstandard.

Auch an dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. O. Schmitz-DuMont, für seine freundliche Unterstützung, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre finanzielle Hilfe meinen verbindlichsten Dank aussprechen.