

## IR-Spektralanalyse von Gläsern des Systems $\text{TeO}_2\text{—V}_2\text{O}_5$

Von

Janko Dimitriev\*, Michail Arnaudov\*\* und Vesselin Dimitrov\*

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 18. März 1976)

### *IR-Spectral Investigations on Glasses of the $\text{TeO}_2\text{—V}_2\text{O}_5$ System*

Studies of glasses and their crystalline products in the  $\text{TeO}_2\text{—V}_2\text{O}_5$  system were made in the 1400–400  $\text{cm}^{-1}$  range. A continuous shift of the  $\text{V=O}$ -band from 1020  $\text{cm}^{-1}$  to 940  $\text{cm}^{-1}$  was found in the glasses with decreasing concentration of  $\text{V}_2\text{O}_5$ , as well as a sharp decrease in the intensity at 830  $\text{cm}^{-1}$ . On the basis of the results obtained, it is concluded that with increasing  $\text{TeO}_2$  content, the structure of the glasses is changed, caused by the breaking of the  $\text{V—O—V}$  bonds and the formation of  $\text{Te—O—Te}$  bridges.

The IR-spectrum of the  $2 \text{TeO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  compound in both crystalline and vitreous states was studied for the first time. The behaviour of the absorption bands is related to the structure of the glasses studied.

### I. Einführung

Telluroxid und Divanadiumpentoxyd bilden für sich nur schwierig<sup>1, 2</sup> einen Glazustand, leicht aber in Kombination mit anderen Oxiden stabile Gläser<sup>3–6</sup>. Im System  $\text{TeO}_2\text{—V}_2\text{O}_5$  ist es bei den üblichen Abkühlungsgeschwindigkeiten möglich, Gläser in den Grenzen 10–60 Gew%  $\text{V}_2\text{O}_5$  zu gewinnen<sup>7</sup>. Dieses System ist das Grundsystem für eine Reihe von mehrkomponentigen Gläsern unter Beteiligung von Oxiden der Gruppe I, II und III des Periodischen Systems<sup>8–11</sup>. Vermutlich werden diese in der Optik und Elektronik Verwendung finden, da sie spezifische optische Eigenschaften besitzen, sich wie hochohmiges Halbleitermaterial verhalten und durch niedrige Erweichungstemperatur auszeichnen. Außerdem sind die Tellur—Vanadatgläser theoretisch immer

\* Hochschule für chemische Technologie, Lehrstuhl für Technologie der Silikate, Sofia 56, Bulgarien.

\*\* Universität „Kliment Oehridsky“, Chemische Fakultät, Sofia, Bulgarien.

noch nicht ausreichend untersucht. Sie erwecken daher ein doppeltes Interesse: Als Gegenstand fundamentaler Versuche und zur Ermittlung ihrer technologischen Möglichkeiten.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der IR-Spektren von Gläsern des binären Systems  $\text{TeO}_2$ — $\text{V}_2\text{O}_5$  und ihrer Kristallisationsprodukte. Hiermit wird bezweckt, durch empirischen Vergleich der Spektralanangaben eine gewisse Information über die strukturellen Veränderungen bei der Fixierung des amorphen Zustandes zu erhalten.

### Experimenteller Teil

Die Gläser werden durch Schmelzen der Gemische aus  $\text{TeO}_2$  (Merck 99,9%) und  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Reanal 99,5%) in Quarzriegeln bei einer Temperatur von 700 bis 800 °C im Laufe einer halben Stunde gewonnen. Die Schmelzen werden auf einer Kupferplatte gekühlt. Die Bestimmung des  $\text{TeO}_2$ -Gehalts in den synthetisierten Proben wurde jodometrisch mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , die von  $\text{V}_2\text{O}_5$  durch Titration mit Ferroammoniumsulfat auf  $\text{V}^{4+}$  als  $\text{V}_2\text{O}_4$  vorgenommen (Tab. 1). Die Gewinnung von einkomponentigen Gläsern aus reinem  $\text{TeO}_2$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  erfolgte nach einem besonderen Verfahren der Kühlung der Schmelze mit hoher Geschwindigkeit, das in früheren Arbeiten beschrieben ist<sup>2, 12</sup>. Die Verbindung  $2 \text{TeO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  wurde durch Reaktion in fester Phase und durch Kristallisation aus überkühlten Schmelzen synthetisiert. Alle Gläser wurden einer thermischen Behandlung bei 440 °C unterworfen. Die erhaltenen Kristallphasen wurden röntgenographisch mit dem Gerät URS50IM (Cu  $K_\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter) identifiziert. Die IR-Spektren der Gläser und der Kristallphasen sind als KBr-Tabletten (und zum Vergleich in Nujol) photometriert worden. Die Spektren wurden mit dem Spektrophotometer UR-10, Carl Zeiss, Jena, im Bereich  $1400$ — $400 \text{ cm}^{-1}$  ( $1400$ — $700 \text{ cm}^{-1}$ : NaCl-Prisma;  $700$ — $400 \text{ cm}^{-1}$ : KBr-Prisma) aufgenommen. Die Genauigkeit der Absorptionsmaxima beträgt  $\pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$  für die kristallinen und  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$  für die glasartigen Proben.

### III. Ergebnisse und Diskussion

Die Zusammensetzungen der untersuchten Proben sind in Tabelle 1 angegeben. In dem Prozentgehalt der Oxide sind vor und nach dem Schmelzen keine wesentlichen Veränderungen zu beobachten. Ein Teil des Vanadiums kommt immer in der Form von  $\text{V}^{4+}$  vor (3% bis 8%), wobei mit der Zunahme des gesamten Vanadium-Gehalts das Verhältnis  $\text{V}^{4+}/\text{V}_{\text{sum}}$  abnimmt. Niedrigere Valenzformen als  $\text{V}^{4+}$  wurden nicht beobachtet.

#### a) IR-Spektren der Kristallphasen

Abb. 1 zeigt die IR-Spektren von  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{TeO}_2$ . Der Verlauf der Spektralkurven stimmt mit den in der Literatur veröffentlichten Angaben überein<sup>4, 13-17</sup>.

Im IR-Spektrum von  $\text{V}_2\text{O}_5$  wird ein intensives Absorptions-Maximum bei  $1020\text{ cm}^{-1}$ , das der Vanadylgruppe zuzuordnen ist, eine breite Bande bei etwa  $830\text{—}810\text{ cm}^{-1}$  der  $\text{V—O—V}$ -Valenzschwingungen, und die Gitterschwingungen im Bereich  $640\text{—}400\text{ cm}^{-1}$ , beobachtet. Für  $\text{TeO}_2$  befinden sich die charakteristischen Frequenzen bei  $680$  bis  $600\text{ cm}^{-1}$  und  $800\text{—}720\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 1).

Tabelle 1. *Zusammensetzungen, chemische Analyse und Absorptionsfrequenz  $\nu_{\text{V=O}}$  in den Gläsern*

| Nr. | Zusammensetzungen |                        | Chem. Analyse  |                          |                        | Frequenz<br>von $\nu_{\text{V=O}}$<br>in den<br>Gläsern<br>$\text{cm}^{-1}$ |
|-----|-------------------|------------------------|----------------|--------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
|     | $\text{TeO}_2$    | $\text{V}_2\text{O}_5$ | $\text{TeO}_2$ | $\text{V}_2\text{O}_5^*$ | $\text{V}_2\text{O}_4$ |                                                                             |
|     | Gew%              | Gew%                   | Gew%           | Gew%                     | Gew%                   |                                                                             |
| 1.  | 90,0              | 10,0                   | 87,7           | 11,4                     | 3,9                    | 940                                                                         |
| 2.  | 80,0              | 20,0                   | 78,3           | 21,2                     | 3,1                    | 960                                                                         |
| 3.  | 70,0              | 30,0                   | 68,5           | 30,8                     | 4,0                    | 970                                                                         |
| 4.  | 63,7              | 36,3                   | 63,6           | 35,8                     | 5,2                    | 975                                                                         |
| 5.  | 60,0              | 40,0                   | 62,8           | 38,8                     | 5,9                    | 980                                                                         |
| 6.  | 50,0              | 50,0                   | 48,4           | 50,7                     | 8,2                    | 985                                                                         |
| 7.  | 40,0              | 60,0                   | 38,7           | 60,7                     | 8,0                    | 995                                                                         |
| 8.  | 30,0              | 70,0                   | —              | —                        | —                      | 1010                                                                        |
| 9.  | 20,0              | 80,0                   | —              | —                        | —                      | 1010                                                                        |
| 10. | —                 | 100,0                  | —              | —                        | —                      | 1020                                                                        |

\* Gesamtvanadiumgehalt oxydiert bis  $\text{V}^{5+}$ .

Nach den Angaben der Röntgenphasenanalyse bestehen unsere kristallisierten Zusammensetzungen Nr. 1—3 aus zwei Phasen —  $\text{TeO}_2$  und  $2\text{ TeO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  — und die Zusammensetzungen Nr. 5—7 aus  $2\text{ TeO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$ , was mit dem Phasendiagramm  $\text{TeO}_2\text{—V}_2\text{O}_5$ <sup>18, 19</sup> in voller Übereinstimmung steht (Abb. 2). Dies gestattet, die bei  $950\text{ cm}^{-1}$ ,  $530\text{ cm}^{-1}$ ,  $495\text{ cm}^{-1}$ ,  $430\text{ cm}^{-1}$  und  $425\text{ cm}^{-1}$  beobachteten Banden (Abb. 3a—f), die in den Spektren der ursprünglichen Gläser fehlen, der Verbindung  $2\text{ TeO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  ( $2TV$ ), die sich zwischen  $\text{TeO}_2$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  bildet, zuzuordnen. Letzteres wird auch durch das Spektrum des  $2TV$ , das wir als Einzelprodukt der Hartphasensynthese erhalten haben, bestätigt (Abb. 4).

Wenn man von der in<sup>20</sup> angegebenen Struktur des  $2TV$  ausgeht, so liegen die Vanadiumatome im Zentrum von trigonalen Bipyramiden, welche Ketten mit der allgemeinen Formel  $(\text{VO}_4)_n^{3n-}$  bilden. Die benachbarten Ketten werden durch Brücken von  $\text{Te—O—Te}$ -Gruppen ver-

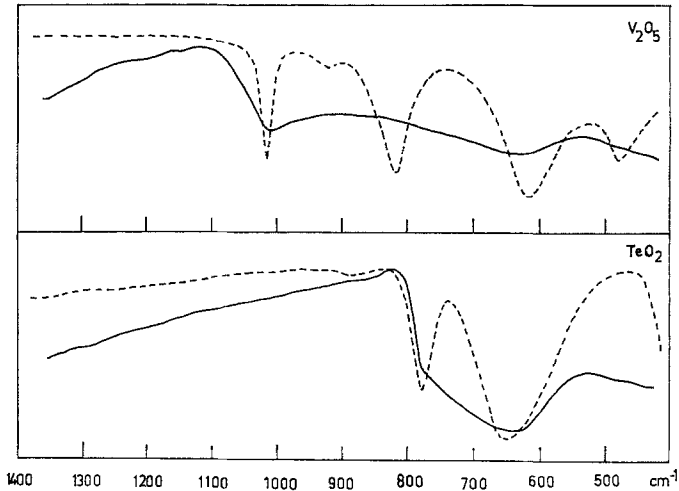


Abb. 1. IR-Spektren von  $TeO_2$  und  $V_2O_5$  in kristallinem (-----) und im Glaszustand (——)

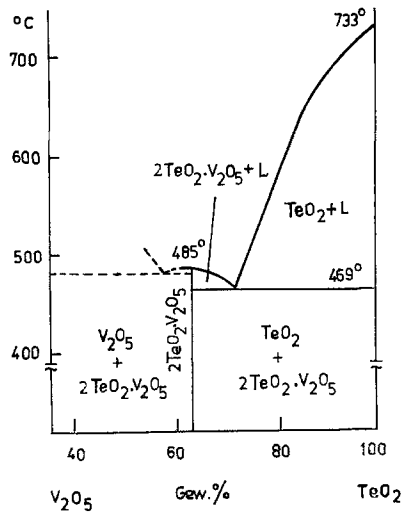


Abb. 2. Phasendiagramm des Systems  $TeO_2-V_2O_5$  (nach <sup>18</sup>)

bunden, so daß jedes Telluratomb mit drei Sauerstoffen koordiniert ist. Außerdem besteht eine kürzere freie Bindung V—O (1,63 Å), die der Vanadylbindung im  $V_2O_5$  (1,58 Å) nahesteht. Gerade zu ihren Valenzschwingungen kann das Band bei 950  $cm^{-1}$  gerechnet werden. Es ist so

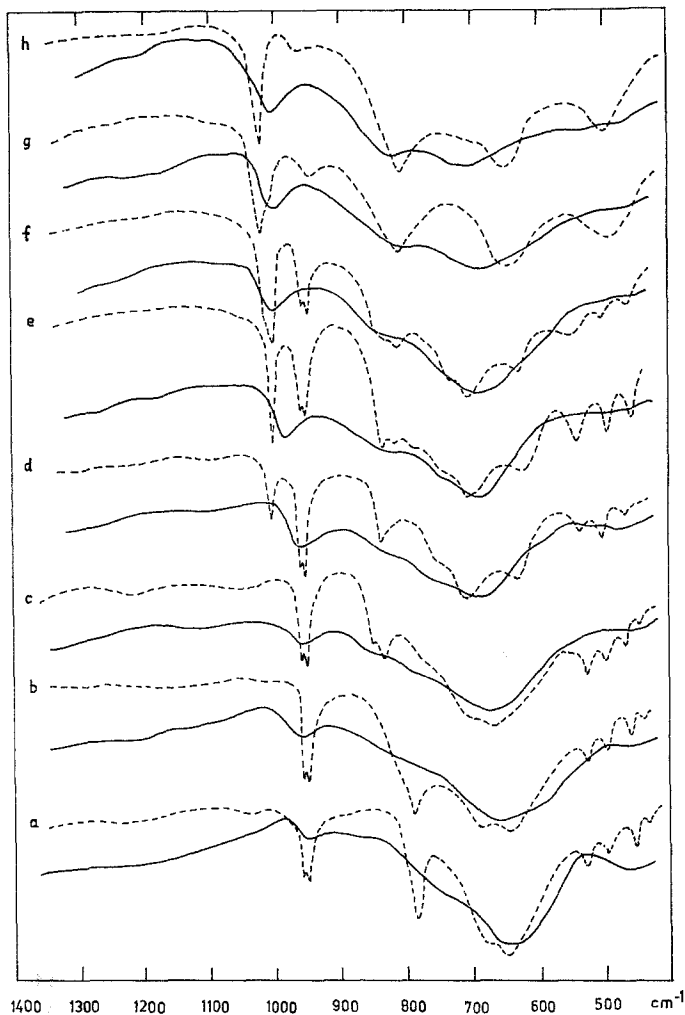


Abb. 3. IR-Spektren zweikomponentiger Gläser (—) und ihrer Kristallisationsprodukte (---): a 90 Gew%  $\text{TeO}_2$ , 10 Gew%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; b 80 Gew%  $\text{TeO}_2$ , 20 Gew%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; c 70 Gew%  $\text{TeO}_2$ , 30 Gew%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; d 60 Gew%  $\text{TeO}_2$ , 40 Gew%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; e 50 Gew%  $\text{TeO}_2$ , 50 Gew%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; f 40 Gew%  $\text{TeO}_2$ , 60 Gew%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; g 30 Gew%  $\text{TeO}_2$ , 70 Gew%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; h 20 Gew%  $\text{TeO}_2$ , 80 Gew%  $\text{V}_2\text{O}_5$

charakteristisch, daß es bei einer Phasenanalyse von vielkomponentigen  $2TV$  enthaltenden Systemen erfolgreiche Verwendung finden könnte.

Bei den Spektren der kristallinen Zusammensetzungen, die an  $\text{V}_2\text{O}_5$  reich sind, wird eine Aufspaltung der  $\text{V=O}$ -Bande bei  $1000\text{—}1020\text{ cm}^{-1}$

beobachtet (Abb. 3*d—h*). Zuerst erscheint eine intensive Bande bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  und eine Schulter bei  $1020\text{ cm}^{-1}$ . Bei weiterer Zunahme des  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Gehalts wird das Absorptionsmaximum bei  $1020\text{ cm}^{-1}$  intensiver, während die erste Bande allmählich verschwindet. Eine der möglichen Erklärungen dieser Tatsache ist die Bildung von festen Lösungen zwischen  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $2\text{TV}$ .

### *b) IR-Spektren der Gläser*

Die IR-Spektren von glasartigem  $\text{TeO}_2$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  unterscheiden sich nicht wesentlich von ihren Spektren im kristallinen Zustand (Abb. 1). Dies bedeutet, daß in den entsprechenden Gläsern keine wesentlichen Veränderungen in der Nahordnung auftreten und dieselben Struktureinheiten, die das Kristallgitter aufbauen, oder ähnliche, erhalten bleiben<sup>16, 17</sup>.

Die IR-Spektren der Zweikomponentgläser, die erstmalig untersucht werden, sind durch ein breites Absorptionsmaximum bei  $680\text{ cm}^{-1}$  und zwei Banden im Bereich  $1100\text{—}700\text{ cm}^{-1}$  gekennzeichnet. Die erste zeigt ein Maximum bei  $800\text{ cm}^{-1}$ , während die zweite ihre Lage von  $1020\text{—}940\text{ cm}^{-1}$ , in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, verändert (Tab. 1). Der Vergleich der Spektren in Abb. 3 zeigt, daß in bezug auf die im Glas vorsichgehenden Strukturänderungen die Bande bei  $1020$  bis  $940\text{ cm}^{-1}$ , die den Valenzschwingungen der Vanadylgruppe ( $\nu_{\text{V=O}}$ ) entspricht, am empfindlichsten ist. Mit der Zunahme von  $\text{V}_2\text{O}_5$  steigt sie in Richtung zu hohen Frequenzen. Eine analoge  $\nu_{\text{V=O}}$ -Frequenzsteigerung für binäre  $\text{V}_2\text{O}_5\text{—P}_2\text{O}_5$ -Gläser ist bekannt<sup>21</sup>. Dies wird mit der Bildung von  $\text{V—O—P}$ -Bindungen durch einen Angriff der  $\text{V=O}$ -Bindung auf die  $\text{PO}_4$ -Gruppe erklärt. In einer anderen Untersuchung der IR-Spektren von Kristallphasen der Systeme  $\text{V}_2\text{O}_5\text{—P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{—CoO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3$  wird angenommen, daß die Verminderung der Bande bei  $1020\text{ cm}^{-1}$  mit der Bildung einer neuen chemischen Verbindung zusammenhängt<sup>23</sup>. Im Gegensatz zu diesen Autoren finden wir eine kontinuierliche Verschiebung der  $\text{V=O}$ -Bande von  $1020\text{ cm}^{-1}$  bis  $940\text{ cm}^{-1}$  nur bei den Gläsern, während im Kristallzustand immer zwei getrennte Banden bei  $1020\text{—}1000\text{ cm}^{-1}$  und  $950\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für  $\text{V}_2\text{O}_5$  bzw.  $2\text{TV}$ , beobachtet werden. Außer auf die in <sup>21–23</sup> angegebene Weise kann der systematische Einfluß auf die  $\text{V=O}$ -Valenzschwingung mittels Vorstellungen, die zur Erklärung der Wechselwirkung zwischen  $\text{V}^{5+}$  und  $\text{V}^{4+}$  mit starken Elektronendonatoren-Liganden dienen, erläutert werden<sup>24, 25</sup>. In bezug auf das von uns untersuchte System erklärt dieser Mechanismus die Veränderungen in den IR-Spektren der Gläser bei Erhöhung des  $\text{TeO}_2$ -Gehalts, nicht durch direkten Angriff auf die Vanadylgruppe, sondern durch einen Neben-

einbau von  $\text{TeO}$ -Komplexen in die Strukturelemente von  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Die an  $\text{V}_2\text{O}_5$  reichen Zusammensetzungen werden analog dem kristallinen  $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>26, 27</sup> aus deformierten  $\text{VO}_5$ -Polyedern, die in zickzackartigen Doppelketten und Flächen-Segmenten verbunden sind, aufgebaut. Der Einbau von  $\text{TeO}_2$  kann durch Sprengung der Ketten in den  $\text{V—O—V}$ -Brückenbindungen erfolgen. Von diesem Standpunkt ausgehend, kann die in den Gläsern beobachtete scharfe Senkung der Bandenintensität bei  $830\text{ cm}^{-1}$ , im Vergleich mit den IR-Spektren der Kristallanaloge,

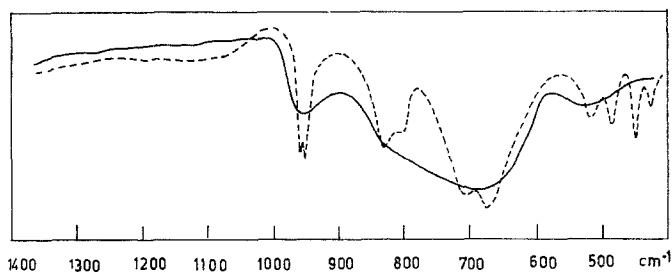


Abb. 4. IR-Spektren der Verbindung  $2\text{ TeO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  in kristallinem (— — —) und im Glaszustand (—)

als eine Folge der bedeutenden Anzahl gesprengter  $\text{V—O—V}$ -Bindungen angesehen werden (Abb. 3). Die Telluritkomplexe werden zunächst auf die freien Plätze der Ketten statistisch verteilt, wobei mit der allmählichen Erhöhung der  $\text{TeO}_2$ -Konzentration eine dem  $2TV$  ähnlichen Struktur aufgebaut wird. Dies erklärt auch die Tatsache, daß sich bei Gläsern, die der  $2TV$ -Zusammensetzung nahestehen, die Frequenz der Vanadylgruppe ebenfalls auf etwa  $950\text{ cm}^{-1}$  senkt (Abb. 3). Unter Berücksichtigung der in<sup>20</sup> festgestellten  $2TV$ -Kristallstruktur folgt, daß in einem weiten Zusammensetzungsbereich die Gläser aus deformierten Trigonalpyramiden, verbunden durch Ketten und  $\text{Te—O—Te}$ -Brückenbindungen zwischen ihnen, aufgebaut sind. Eine weitere Erhöhung der  $\text{TeO}_2$ -Konzentration führt zur Destruktion dieses Gitters und Bildung eines Gerüsts, das für die Telluritgläser typisch ist. Diese Thesis wird durch die bedeutsame Intensitätszunahme im Bereich von  $650\text{—}700\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 3a—d), charakteristisch für das IR-Spektrum des glasartigen  $\text{TeO}_2$ , unterstützt. Eine solche Struktur setzt eine weitere Erhöhung der  $\text{VO}$ -Polyeder-Symmetrie, den Orthovanadaten ähnlich, voraus<sup>28</sup>. Es muß aber unterstrichen werden, daß bei den von uns untersuchten Zusammensetzungen keine Senkung der  $\text{V=O}$ -Valenzschwingung unter  $940\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird (Abb. 3). Bei Orthovanadaten liegen die symmetrischen und die asymmetrischen  $\text{VO}$ -Valenzschwingungen unter

900  $\text{cm}^{-1}$ . Daraus geht hervor, daß bei Zusammensetzungen mit  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Gehalt bis 10% eine bedeutende Deformation der Vanadiumstrukturelemente vorliegt.

Bei der bisher durchgeführten Diskussion wird die Rolle von  $\text{V}^{4+}$  nicht präzisiert. Aus der chemischen Analyse ist zu ersehen, daß dieses Ion bis zu 8 Gew% im Glas anwesend ist. Bekannt ist auch noch, daß bei Reduktionsbedingungen zwischen  $\text{TeO}_2$  und  $\text{VO}_2$  sich die Verbindung  $\text{TeVO}_4$  bildet<sup>29</sup>. Die Röntgenphasenanalyse der von uns untersuchten Proben zeigte aber nicht die Existenz derartiger Phasen. Immerhin ist im glasförmigen Zustand die Anwesenheit kleiner Mengen  $\text{V}^{4+}$  unvermeidbar. Nach Angaben der EPR-Spektren von Gläsern des untersuchten Systems<sup>30</sup> ist in den Grenzen von 10 bis 50 Mol%  $\text{V}_2\text{O}_5$  eine Hyperfeinstruktur zu beobachten. Eine ähnliche Erscheinung, die bei anderen Arten von  $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gläsern festgestellt wurde, wird als Beweis für das Vorherrschen des Monomers  $\text{VO}^{2+}$  betrachtet<sup>31</sup>. Von diesen zusätzlichen Angaben ausgehend, könnte angenommen werden, daß die kleinen Mengen  $\text{V}^{4+}$  in unserem Fall die Rolle eines Modifikators spielen. Es ist schwer vermutlich, daß dieselben an der Bildung von Kettenkomplexen beteiligt sind.

### Schlußfolgerung

Auf Grund der IR-Spektraluntersuchung von Gläsern des Systems  $\text{TeO}_2$ — $\text{V}_2\text{O}_5$ , sowie ihrer Kristallanalogien können folgende Schlüsse gezogen werden:

Bei der Erhöhung des  $\text{TeO}_2$ -Gehalts verändert sich die Struktur der Gläser durch Sprengung der  $\text{V—O—V}$ -Bindungen und Bildung von Brücken aus  $\text{Te—O—Te}$ -Bindungen. Der Bereich der stabilen Glasbildung entspricht der Struktur der Verbindung  $2 \text{TeO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ .  $\text{TeO}_2$ -reiche Zusammensetzungen weisen ein für die Telluritgläser typisches Gerüst auf.

### Literatur

- <sup>1</sup> P. J. Sarjant und R. Roy, J. Amer. ceram. Soc. **50**, 500 (1967).
- <sup>2</sup> I. B. Dimitriev, M. R. Marinov und A. Stoianov, C. R. Acad. bulg. Sci. **21**, 661 (1968).
- <sup>3</sup> M. Imaoka, Advances in Glass Technology, Part I, S. 149—164. New York: Plenum Press. 1962.
- <sup>4</sup> A. Vlasov, V. Florinskaja, A. Venediktov, E. Zubareva, R. Kurtsinovskaja, V. Morozov, E. Smirnova und A. Yakhkind, Struktura i fizikochimitscheskie svoystva neorganitscheskich stekol, S. 67—68, S. 286—354. Leningrad: Chimija. 1974.
- <sup>5</sup> A. Yakhkind, J. Amer. ceram. Soc. **49**, 670 (1966).
- <sup>6</sup> L. A. Gretshanik, N. V. Petrovich und V. G. Kornetschenko, Akad. Nauk SSR, Fizika tverdogo tela **2**, 2131 (1961).



- <sup>7</sup> E. P. Denton, H. Rawson und J. E. Stanworth, Nature (London) **173**, 1030 (1954).
- <sup>8</sup> Y. Dimitriev, M. Marinov und Y. Ivanova, C. R. Acad. bulg. Sci. **22**, 1047 (1969).
- <sup>9</sup> Y. Dimitriev, M. Marinov und Y. Ivanova, C. R. Acad. bulg. Sci. **25**, 237 (1972).
- <sup>10</sup> Y. Dimitriev, M. Marinov und Y. Ivanova, C. R. Acad. bulg. Sci. **25**, 1205 (1972).
- <sup>11</sup> Y. Dimitriev, M. Marinov, Y. Ivanova und L. Lakov, C. R. Acad. bulg. Sci. **25**, 1533 (1972).
- <sup>12</sup> Y. Dimitriev, Dissertation, Sofia, 1968.
- <sup>13</sup> C. G. Barraclough, J. Lewis und R. S. Nyholm, J. chem. Soc. (London) **11**, 3552 (1959).
- <sup>14</sup> I. Hevechi, A. A. Abdulaev und V. S. Lebedev, Kristallografija (UdSSR) **16**, 334 (1971).
- <sup>15</sup> T. R. Gilson, O. F. Bizri und N. Cheetham, J. chem. Soc. (London) **3 A**, 291 (1973).
- <sup>16</sup> O. Y. Mirochnitschenko und L. M. Klimachevskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. neorgan. Mater. **6**, 1898 (1970).
- <sup>17</sup> V. P. Tshermisinov und V. P. Zlomanov, Optika i Spektroskopija (UdSSR) **12**, 208 (1962).
- <sup>18</sup> G. A. Chase und G. A. Phillips, J. Amer. ceram. Soc. **47**, 467 (1964).
- <sup>19</sup> M. R. Marinov, V. S. Kojuharov und Iu. N. Pavlova, C. R. Acad. bulg. Sci. **25**, 1355 (1972).
- <sup>20</sup> J. Darriet und J. Galy, Cryst. Struct. Commun. **2**, 237 (1973).
- <sup>21</sup> Bh. V. Janakirama-Rao, J. Amer. ceram. Soc. **49**, 605 (1966).
- <sup>22</sup> F. R. Landsberger und R. J. Bray, J. chem. Physics **53**, 2757 (1970).
- <sup>23</sup> B. E. Zaitsev, Z. I. Ejkova und I. I. Ioffe, Kinetika i Kataliz (UdSSR) **7**, 755 (1966).
- <sup>24</sup> R. L. Dutta, J. Indian chem. Soc. **41**, 546 (1964).
- <sup>25</sup> J. Selbin, L. Holmes und S. P. Maglunn, J. inorg. nuclear Chem. **25**, 1259 (1963).
- <sup>26</sup> H. G. Bachman, F. R. Ahmed und W. H. Barnes, Z. Kristallogr., Kristallogeometr., Kristallphysik, Kristallechem. **115**, 110 (1961).
- <sup>27</sup> H. G. Bachmann und W. H. Barnes, Z. Kristallogr., Kristallogeometr., Kristallphysik, Kristallechem. **115**, 215 (1961).
- <sup>28</sup> K. Nakamoto, Infrakrasnye spektry neorganitsheskich i koordinatsionnykh soedinenii, S. 151. Moskva: Mir. 1966.
- <sup>29</sup> G. Mennier, J. Darriet und J. Galy, J. solid State Chem. **5**, 314 (1972).
- <sup>30</sup> E. A. Zamotrinskaja und N. P. Kulemin, Izv. vuzov SSSR, Ser. Fizika, Nr. 7, 143 (1969).
- <sup>31</sup> M. Masamitsu, M. Isao, K. Akio und S. Tetsuro, J. ceram. Soc. Japan **79**, 270 (1971).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Doz. Dr. J. Dimitriev  
Lehrstuhl für Technologie der Silikate  
Hochschule für Chemische Technologie  
Sofia — 56  
Bulgarien