

Die bisher vorhandenen Beobachtungen sprechen dafür, daß von allen Formen $B-Nb_2O_5$ die größte absolute Bildungsenthalpie besitzt. $B-Nb_2O_5$ ist also bei niedrigerer Temperatur thermodynamisch stabil. Wie beschrieben, konnte die Umwandlung $B \rightarrow H$ bei $750^\circ C$ beobachtet werden, während die Rückumwandlung bei $650^\circ C$ eintrat. Setzt man die mittlere Temperatur ($700^\circ C$) als Gleichgewichtstemperatur ein und nimmt man ferner eine Umwandlungsenthalpie von 2 kcal/Mol an^[41], so ergibt sich für die Umwandlung $B \rightarrow H$ eine Entropiezunahme von 2 cl. Von der Struktur her ist die Zunahme der Entropie verständlich.

Die Arbeit enthält viele bisher unveröffentlichte Beobachtungen aus unserem Arbeitskreis. Wir haben hierfür zahlreichen Mitarbeitern zu danken, deren Mitwirkung wir besonders anerkennen möchten. Es sind dies die Damen und Herren: D. Bergner, C. Brendel, M. Cibis, M. Fro-rath, D. Giegling, M. Görbing, W. Jagusch, W. Mertin, K. Rinke und M. Rönspieß. Herrn Doz. H. G. von Schne-ring danken wir für viele Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemi-schen Industrie – Fonds der chemischen Industrie – möchten wir für die ständige Unterstützung ebenfalls danken.

Eingegangen am 14. Oktober 1965 [A 488]

Zur Kenntnis der Farbzentren in kobalt-, nickel- oder kupferhaltigen Alkaliboratgläsern

VON PROF. DR. R. JUZA, DR. H. SEIDEL UND DIPL.-CHEM. J. TIEDEMANN
INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT KIEL

Herrn Professor W. Klemm zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Absorptionsspektren und die magnetischen Momente von Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} in Alkaliboratgläsern verschiedener Zusammensetzung, auch in halogenidhaltigen Gläsern, wurden vom Standpunkt der Ligandenfeldtheorie aus gedeutet. Spektren und magnetische Momente hängen stark von der Zusammensetzung des Grundglases ab; dies ist auf die Änderung der Koordination der Übergangsmetallionen zurückzuführen. Es bestehen weitgehende Analogien zu entsprechenden Komplexen in Lösung oder im kristallinen Zustand.

1. Einleitung

Frühere Untersuchungen über Boratgläser, die Co^{2+} , Ni^{2+} oder Cu^{2+} als farbgebendes Übergangsmetallion enthielten, sollten eine nähere Kenntnis der Farbzentren in diesen Gläsern vermitteln^[1,2]. Gerade diese Übergangsmetallionen erschienen geeignet, weil Gläser mit nur einer Oxidationsstufe des Metalles hergestellt werden konnten, also keine Komplikation durch das Auftreten einer zweiten Oxidationsstufe zu befürchten war. Außerdem sind viele Komplexe dieser Ionen eingehend untersucht worden. Ihr magnetisches Verhalten und insbesondere ihre Spektren sind ausführlich vom Standpunkt der Ligandenfeldtheorie aus gedeutet worden, was die Auswertung der Spektren und der magnetischen Suszeptibilitäten der Farbgeläser erleichterte.

Es ist seit langem bekannt, daß ein Übergangsmetallion, auch wenn es seine Wertigkeit nicht ändert, in verschiedenen Gläsern verschiedene Farben zeigen kann^[3]. Da die Farbänderungen bei den hier betrachteten Gläsern nicht auf eine Änderung der Oxidationsstufe zu-

rückzuführen sind, muß die Änderung der Umgebung des Übergangsmetallions maßgebend sein. Das magnetische Moment des Übergangsmetallions ändert sich weitgehend parallel mit der Farbe; diese Erscheinung läßt sich durch die unterschiedliche Beteiligung des Bahnmoments bei oktaedrischer und tetraedrischer Koordination des farbgebenden Ions erklären. Es wird in der Folge gezeigt, daß die Gesetzmäßigkeiten, die sich aus der Ligandenfeldtheorie für Übergangsmetallkomplexe in Lösung oder im kristallinen Zustand ergeben, auch für die in den Gläsern vorhandenen Farbzentren gelten.

2. Alkaliboratgläser

Als Grundgläser wurden Alkaliboratgläser mit wechselnden Alkalioxidgehalten, ferner Gläser mit verschiedenen Alkalioxiden, verwendet. Die Wahl fiel auf diese Gläser, weil ihre Struktur verhältnismäßig gut bekannt ist.

Nach der von Zachariasen aufgestellten Netzwerktheorie^[4] ist das B_2O_3 -Glas aus einem zweidimen-

[1] K. Breit u. R. Jusa, Glastechn. Ber. 27, 117 (1954).

[2] R. Jusa u. K.-H. Schultz, Z. anorg. allg. Chem. 316, 89 (1962).

[3] W. A. Weyl: Coloured Glasses. The Society of Glass Technology, Sheffield 1959.

[4] W. H. Zachariasen, J. Amer. chem. Soc. 54, 3841 (1932).

sionalen oder dreidimensionalen Netzwerk von ebenen BO_3 -Gruppen aufgebaut. Jeder Sauerstoff („Brückensauerstoff“) ist zwei Baugruppen gemeinsam; man kann ihn >B-O-B< schreiben, die Bindungen am Sauerstoff sind jedoch gewinkelt. Wenn man in B_2O_3 ein Metalloxid, z.B. Na_2O , einschmilzt, wird der Sauerstoff des Oxids vollständig in das Netzwerk unter Bildung tetraedrischer BO_4 -Gruppen eingebaut. Eine äquivalente Menge von Na^+ -Ionen befindet sich in den Lücken des Raumnetzwerkes. Dieser Prozeß spielt sich bis etwa 16,7 Mol Na_2O auf 83,3 Mol B_2O_3 ab, entsprechend $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$. Bei diesem Alkalioxidgehalt des Glases ist im Netzwerk jede zehnte BO_3 -Gruppe in eine BO_4 -Gruppe umgewandelt worden.

Bei höheren Alkalioxidgehalten werden keine weiteren BO_4 -Tetraeder gebildet, sondern im Netzwerk entstehen Trennstellen und zugleich „Trennstellensauerstoff“.



Das verschiedene Verhalten des Systems $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ bei kleinen und bei großen Alkalioxidgehalten ist vielfach untersucht worden. Diese Borsäureanomalie spielt nicht nur in den binären Alkaliboratgläsern eine Rolle, sondern auch in Borosilicatgläsern. Die Netzwerktheorie, die z. B. auch auf Silicatgläser angewendet worden ist, hat viele Eigenschaften vieler Gläser richtig wiedergegeben. Sie wurde u. a. durch röntgenographische Untersuchungen^[5] gestützt.

Allerdings sind beim B_2O_3 -Glas und den Alkaliboratgläsern die Koordinationsverhältnisse offensichtlich sehr viel komplizierter als sie durch die Netzwerktheorie beschrieben werden. Es ist naheliegend, das Netzwerk im B_2O_3 -Glas mit dem Netzwerk im kristallinen B_2O_3 zu vergleichen.

Das IR-Spektrum des hexagonal kristallisierenden B_2O_3 stimmt mit dem des B_2O_3 -Glases sehr weitgehend überein^[6], nicht jedoch mit dem Spektrum einer weiteren B_2O_3 -Modifikation, die unter hohem Druck gebildet wird. Ohne Zweifel sind die Koordinationsverhältnisse im B_2O_3 -Glas und im hexagonal kristallisierenden B_2O_3 sehr ähnlich.

Die Struktur der hexagonalen B_2O_3 -Modifikation bestimmte Berger^[7], allerdings nur aus Pulveraufnahmen. Die mittlere Koordinationszahl des Bors liegt zwischen drei und vier. Das hexagonale B_2O_3 ist aus zwei Typen stark verzerrter BO_4 -Tetraeder aufgebaut. Im Typ b enthält das Tetraeder eine trigonale BO_3 -Pyramide sehr geringer Höhe (O-O: 2,39 Å, B-O: 1,45 Å, Höhe der Pyramide: 0,4 Å); im Typ a ist die flache BO_3 -Pyramide noch unregelmäßiger als im Typ b.

Sehr ausführliche röntgenographische Untersuchungen^[8] an B_2O_3 -Glas wiesen eine weit regelmäßige Atomordnung nach als sie das klassische Modell von Zachariasen und von Warren vorsieht. Die flachen BO_3 -

Pyramiden sind ebenfalls vorhanden; sie treten an die Stelle der ebenen BO_3 -Baugruppen des Modells von Zachariasen und Warren. Im B_2O_3 -Glas liegt aber trotzdem nicht die Raumgitterstruktur des hexagonalen B_2O_3 vor, auch nicht in kleinsten Bereichen, wie dies die Kristallhypothese des glasartigen Zustands fordert. Die BO_3 -Baugruppen bilden Schichten von weitgehend regelmäßiger Anordnung und diese wieder dünne Schichtpakete. Diese Pakete sind regellos gelagert und über einzelne BO_3 -Ketten oder Schichten von statistisch regelloser Bauweise miteinander verbunden.

Entsprechende röntgenographische Untersuchungen an Alkaliboratgläsern liegen leider nicht vor. Aus Messungen der kernmagnetischen Resonanz an Kaliumboratgläsern^[9] wird geschlossen, daß der Anteil an BO_4 -Baugruppen bis etwa 17 Mol-% K_2O im Sinne der Vorstellungen von Warren^[5] zunimmt. Während aber bei weiterem Alkalioxidzusatz nach Warren^[5] der Anteil der BO_4 -Baugruppen wieder etwas abnimmt, nimmt er nach Svanson^[9] weiter zu. Es dürfte jedoch nicht notwendig sein, die oben beschriebenen Grundvorstellungen über den Einbau von Alkalioxid entscheidend zu ändern. Die Einordnung unserer Untersuchungen an Farbglässern in die vorstehend skizzierten Vorstellungen über die Struktur der Boratgläser wird insbesondere in Abschnitt 7 beschrieben.

3. Co^{2+} -, Ni^{2+} - und Cu^{2+} -Ionen im Ligandenfeld

a) Das Einelektronenorbitalschema von Co^{2+}

Freie zweiwertige Ionen des Kobalts, Nickels oder Kupfers besitzen fünf entartete, also energetisch gleichwertige 3d-Einelektronenorbitale. Diese werden gemäß dem Pauli-Prinzip mit Elektronen besetzt, wie in der Mitte der Abbildung 1 für das isolierte Co^{2+} -Ion angegeben ist. In Komplexverbindungen bilden diese Ionen häufig Zentren regelmäßig gebauter Koordinationspolyeder, in denen sie von gleichen Liganden

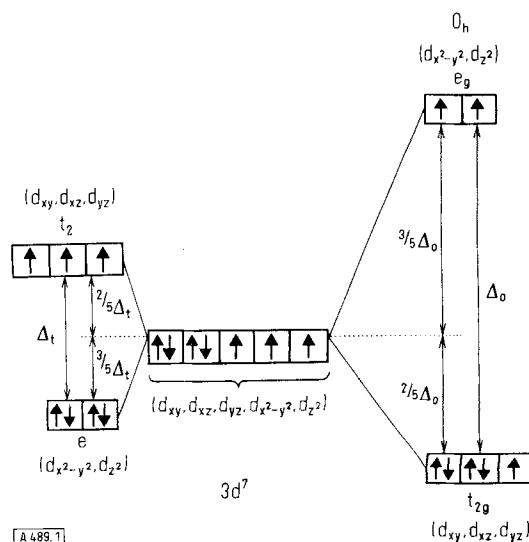


Abb. 1. Einelektronenorbitalschema von Co^{2+} in oktaedrischen (rechts) und tetraedrischen (links) Ligandenfeldern. Δ_o , Δ_t = Energiedifferenzen (Ligandenfeldstärken) zwischen den t_{2g} - und e_g - bzw. t_2 - und e -Niveaus (nicht maßstäblich).

[5] B. E. Warren, H. Krutter u. O. Morningstar, J. Amer. ceram. Soc. 19, 202 (1936).

[6] F. Dacheille u. R. Roy, J. Amer. ceram. Soc. 42, 78 (1959).

[7] S. V. Berger, Acta crystallogr. 7, 611 (1953).

[8] H. Richter, G. Breitling u. F. Herre, Z. Naturforsch. 9a, 390 (1954).

[9] S. E. Svanson, E. Forslind u. J. Krogh-Moe, J. physic. Chem. 66, 174 (1962).

an gleichem Abstand umgeben sind. Dadurch wirken zusätzlich Kräfte in Form eines Ligandenfeldes mit der Symmetrie des entsprechenden Koordinationspolyeders auf die fünf 3d-Orbitale ein, so daß deren ursprüngliche Entartung aufgehoben wird. Besitzt das Feld oktaedrische oder tetraedrische Symmetrie, entstehen je eine dreifach entartete Gruppe (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) und eine zweifach entartete Gruppe ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) von Orbitalen [10, 11].

In Abbildung 1 ist rechts die Aufspaltung für den oktaedrischen Fall dargestellt; der dreifach entartete Zustand erhält die Symmetriebezeichnung t_{2g} , der zweifach entartete die Bezeichnung e_g . In diesem Falle ist die Elektronenkonfiguration des Co^{2+} $t_{2g}^6 e_g^2$ (des Ni^{2+} $t_{2g}^5 e_g^3$ und des Cu^{2+} $t_{2g}^6 e_g^3$). Die e_g -Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} sind destabilisiert, weil sie auf die in Richtung der x-, y- und z-Achse liegenden Liganden weisen. Für die t_{2g} -Orbitale trifft dies nicht zu; sie sind im Feld stabilisiert. Die Energiedifferenz zwischen dem t_{2g} - und dem e_g -Niveau, die bei kubischer Symmetrie des Ligandenfeldes die Feldstärke angibt, wird mit $\Delta_o = 10 \text{ Dq}$ bezeichnet [12].

Im tetraedrischen Feld (Abb. 1, links) erhält der zweifach entartete Zustand die Symmetriebezeichnung e , der dreifach entartete die Bezeichnung t_2 . Hier ist die Elektronenkonfiguration des Co^{2+} $e^4 t_2^3$ (des Ni^{2+} $e^4 t_2^4$ und des Cu^{2+} $e^4 t_2^5$). Im tetraedrischen Feld sind die t_2 -Orbitale destabilisiert; sie kommen den tetraedrisch angeordneten Liganden räumlich näher als die stabilisierten e -Orbitale. Für die Energiedifferenz zwischen den Niveaus e und t_2 gilt, gleiche Abstände und gleiche Liganden vorausgesetzt, $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$.

Auf die tetragonale Verzerrung eines ursprünglich oktaedrischen Feldes wird bei den Kupfergläsern (Abschnitt 6) eingegangen.

Die Ligandenfeldstärke $\Delta = 10 \text{ Dq}$ hängt bei gleichbleibender Koordination des zentralen Ions von der Art der Liganden ab. Liganden mit schwachem Feld bewirken einen kleinen Wert für Dq , Liganden mit starkem Feld einen großen. Für die Feldstärken der im Rahmen dieser Arbeit interessierenden Liganden gilt: $\text{J}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{H}_2\text{O}$ [13]. Die Abstufung des Ligandenfeldes unter Berücksichtigung dieser Reihe wird u. a. bei den halogenidhaltigen Gläsern (Abschnitt 8) ausführlicher behandelt.

Alle hier diskutierten Komplexe sind Hochspin-Komplexe. Entsprechend der Regel der maximalen Multiplizität tritt zunächst in jedes Orbital ein Elektron unter Bildung des größten möglichen Gesamtspindrehimpulses ein. „Niedrigspin-Komplexe“, die grundsätzlich mit Co^{2+} entstehen könnten, bilden die hier zur Diskussion stehenden Liganden, – Sauerstoff sowie Chlorid, Bromid oder Jodid – nicht, da sie ein zu kleines Ligandenfeld haben.

b) Das Termschema von Co^{2+}

Das Co^{2+} -Ion mit sieben Elektronen auf der 3d-Schale besitzt im Grundzustand den Spindrehimpuls $S = 3/2$ und den Orbitaldrehimpuls $L = 3$; damit ist der Grundterm als ein ^4F -Term gegeben (vgl. Abb. 2). In ziemlich großem Abstand ($14\,500 \text{ cm}^{-1}$ für das gasförmige Ion) liegt darüber ein weiterer Quartett-Term: ^4P , dann folgen dicht aufeinander die Terme ^2G , ^2H , ^2P Alle Termübergänge betreffen Elektronenübergänge innerhalb des 3d-Niveaus.

Beim Einbau des Co^{2+} in das Zentrum tetraedrischer oder oktaedrischer Koordinationspolyeder wird das Termsystem unter dem Einfluß des Ligandenfeldes verändert: Teils werden die Terme aufgespalten, teils verschoben. Die im Elektronenorbitalschema (Abb. 1) angegebenen Elektronen-

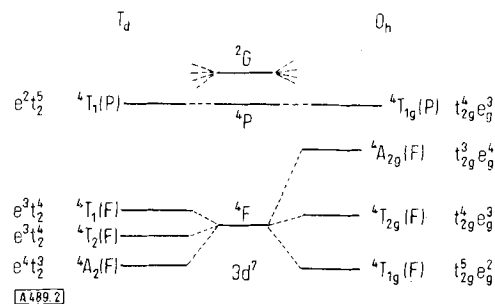


Abb. 2. Termschema von Co^{2+} . Links die Term aufspaltung im tetraedrischen, rechts im oktaedrischen Ligandenfeld.

konfigurationen entsprechen den Grundtermen im oktaedrischen ($^4\text{T}_{1g}$) und im tetraedrischen Feld ($^4\text{A}_2$).

Der Übergang von dem für das freie Ion geltenden F-Term der Multiplizität 4 in die Folgeterme gleicher Multiplizität im oktaedrischen oder tetraedrischen Ligandenfeld in Abhängigkeit von der Größe des Feldes ist nach Orgel [11] schematisch in Abbildung 3 angegeben. Von der Ligandenfeldstärke 0 für das freie Ion ausgehend wird der ^4F -Term in

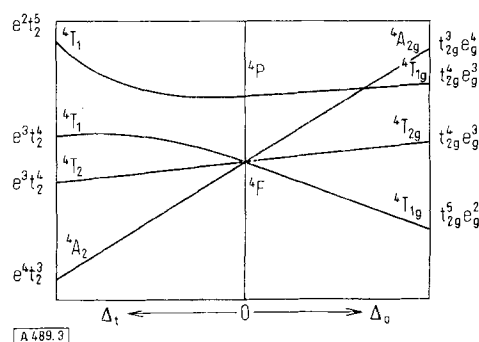


Abb. 3. Orgel-Diagramm der Quartett-Terme für Co^{2+} nach [11]. Abszisse: Ligandenfeldstärke.

drei Folgeterme gleicher Multiplizität aufgespalten, für die am Rand der Abbildung die Elektronenkonfigurationen angegeben sind. Die Termsymbole geben ferner die Entartung an: sie ist für T-Terme dreifach, für E-Terme zweifach und für A- und B-Terme einfach [14].

4. Kobalt-Alkaliboratgläser

a) Optische Untersuchungen

Die Grundgläser wurden aus B_2O_3 und Alkalicarbonat bei 850 bis 960 °C in einem Platintiegel erschmolzen. In diese Gläser wurde unter Schutzgas CoO eingeschmolzen; die Oxidationsstufe 2+ des Kobalts im Glas wurde analytisch überprüft. Den für die optischen Untersuchungen bestimmten Gläsern setzte man soviel CoO zu, daß sie im Durchschnitt 0,2 Gew.-% Co enthielten. Die Gläser wurden zu planparallelen Scheiben geschliffen, deren Absorption zwischen 50000 und 4000 cm^{-1} mit dem Spektralphotometer PMQ II gemessen wurde [15] [*].

[14] R. S. Mulliken, Physic. Rev. 43, 279 (1933).

[15] Versuche unterhalb von 4000 cm^{-1} sind noch nicht abgeschlossen, da die Präparations- und Meßtechnik geändert werden muß.

[*] Die in dieser Arbeit angegebenen Extinktionen wurden auf 1 mm Schichtdicke und 1 g Übergangsmetall auf 100 g Glas umgerechnet; die Extinktion des Grundglases ist berücksichtigt.

[10] J. H. Van Vleck, J. chem. Physics 3, 807 (1935).

[11] L. E. Orgel: An Introduction to Transition Metal Chemistry-Ligand Field Theory. Methuen, London 1960.

[12] W. G. Penney u. R. Schlapp, Physic. Rev. 41, 194 (1932); 42, 666 (1932).

[13] R. Tsuchida, Bull. chem. Soc. Japan 13, 388 (1938).

Wie bereits bekannt, beeinflusst der Alkalioxidgehalt die Farbe der Gläser. Die Na_2O -armen Gläser sind hell rotviolett, die Na_2O -reichen intensiv blau^[16]. Die Spektren der Gläser sollen an Hand des Termschemas von Co^{2+} besprochen werden. Die Banden des violetten, alkaliarmen Glases können dem Co^{2+} in oktaedrischer Umgebung, die des alkalireichen blauen Glases dem Co^{2+} in tetraedrischer Umgebung zugeordnet werden.

Das Spektrum des alkaliarmen, rotvioletten Kobalt-Natriumboratglases (Grundglas: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 7 \text{B}_2\text{O}_3$) ist in Abbildung 4 gezeichnet. Die Absorptionsbanden mit

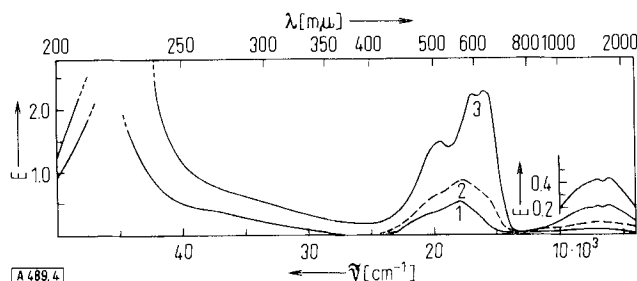


Abb. 4. Spektren von Kobalt-Natriumboratgläsern mit den Grundglaszusammensetzungen $\text{Na}_2\text{O} \cdot 7 \text{B}_2\text{O}_3$ (rotviolett, Kurve 1), $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4,6 \text{B}_2\text{O}_3$ (blauviolett, Kurve 2) und $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3$ (blau, Kurve 3).

den zugeordneten Termübergängen findet man in Tabelle 1. Im Orgel-Diagramm von Co^{2+} (Abb.3) sind auch die Elektronenkonfigurationen des Grundzustandes und der angeregten Zustände angegeben. Zum Vergleich sind in Tabelle 1 die Banden der Spektren von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ^[17] und von Co^{2+} in MgO ^[18] angegeben.

Tabelle 1. Bandenzuordnung im Spektrum des alkaliarmen rotvioletten Kobalt-Natriumboratglases (Grundglas: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 7 \text{B}_2\text{O}_3$) und in Vergleichsspektren. (Sch) = Schulter.

Co-Glas $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] [17]	CoO/MgO $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] [18]	Zuordnung
7500	8000	8470	$4\text{T}_{1g} \rightarrow 4\text{T}_{2g}(\text{F})$
18000	16000	18000	$4\text{T}_{1g} \rightarrow 4\text{A}_{2g}(\text{F})$
21000 (Sch)	20200	19800	$4\text{T}_{1g} \rightarrow 4\text{T}_{1g}(\text{P})$
≈ 46000	—	—	Charge-Transfer

Demnach liegt das Co^{2+} in oktaedrischer Umgebung im Glase vor. Die Abstufung der Wellenzahlen für die drei in der Tabelle angegebenen Co^{2+} -Komplexe findet man bei den entsprechenden Ni^{2+} -Verbindungen in ähnlicher Weise wieder; sie hängt mit der Stärke des Ligandenfeldes (vgl. Abschnitt 8) zusammen. In diesem Abschnitt werden auch die in den Diagrammen auftretenden Charge-Transfer-Banden besprochen.

Das Spektrum des alkalireichen, blauen Kobalt-Natriumboratglases (Grundglas: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3$) zeigt ein schwaches Bandensystem im nahen IR-Bereich, ein stärkeres Bandensystem im sichtbaren Bereich und eine sehr starke Absorptionsbande im UV-Bereich. Die Zuordnungen der Banden sind in Tabelle 2 angegeben. Der

[16] Auf eine Spektrenanalyse vorwiegend an silicatischen Farbgläsern sei verwiesen: C. R. Bamford, *Physics Chem. Glasses* 3, 189 (1962).

[17] C. J. Ballhausen u. C. K. Jørgensen, *Acta chem. scand.* 9, 394 (1955).

[18] W. Low, *Physic. Rev.* 109, 256 (1958).

Tabelle 2. Bandenzuordnung im Spektrum des alkalireichen blauen Kobalt-Natriumboratglases (Grundglas: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3$) und in einem Vergleichsspektrum. (Sch) = Schulter.

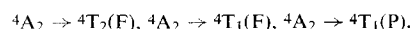
Co-Glas $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	alkal. Co^{2+} -Lsg $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] [19]	Zuordnung
4060 [a]	4230 [b]	$4\text{A}_2 \rightarrow 4\text{T}_2(\text{F})$
6200	6300	$4\text{A}_2 \rightarrow 4\text{T}_1(\text{F})$
7000	7200	
8000 (Sch)	8100	
15900	16050	$4\text{A}_2 \rightarrow 4\text{T}_1(\text{P})$
16900	17250	$4\text{A}_2 \rightarrow 2\text{G-Folge-term}$
19500	18850	
≈ 45000	—	Charge-Transfer

[a] Berechnet nach der in [22] angegebenen Methode.

[b] Berechnet [19].

Vergleich mit dem Absorptionsspektrum extrem alkalischer Co^{2+} -Lösungen (50-proz. NaOH -Lösung)^[19] und dem Spektrum tetraedrisch koordinierter Co^{2+} -Ionen in $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}$ und $\text{Co}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$ ^[20] zeigt, daß das Co^{2+} im alkalireichen Glas in tetraedrischer Koordination vorliegt.

Im Prinzip sind drei Quartett-Quartett-Übergänge zu erwarten (vgl. Abb. 2):



Alle drei 4T -Zustände sollen durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten sein, so daß eine Multiplettstruktur der entsprechenden Absorptionsbanden zu erwarten ist^[21]. Der tiefste Übergang $4\text{A}_2 \rightarrow 4\text{T}_2$ (im $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}$ bei etwa 4200 cm^{-1}) konnte nicht beobachtet werden, weil er an der Grenze des Meßbereichs des Spektralphotometers PMQ II liegt. Im Sichtbaren liegt ein System von drei Banden mit zwei starken und einer mittelstarken Komponente. Es ist nicht wahrscheinlich, daß diese Banden nur auf dem Übergang zum $4\text{T}_1(\text{P})$ -Niveau beruhen, da dicht über dem 4P -Term des freien Co^{2+} -Ions ein 2G -Term liegt. Zwei von dessen Folgetermen, nämlich $2\text{E}(\text{G})$ und $2\text{T}_1(\text{G})$, kreuzen schon bei kleinen Ligandenfeldern den Term $4\text{T}_1(\text{P})$ ^[19]. Deshalb sei die energetisch höchste Bande (19500 cm^{-1}) einem $4\text{A}_2 \rightarrow 2\text{G-Folge-term}$ -Übergang zugeordnet und die anderen beiden Banden dem Übergang $4\text{A}_2 \rightarrow 4\text{T}_1(\text{P})$.

b) Magnetische Untersuchungen

Auch das magnetische Verhalten von Übergangsmetallionen steht nach der Ligandenfeldtheorie mit der räumlichen Umgebung der Ionen in Zusammenhang^[23,24]. Es sollte deshalb festgestellt werden, ob z. B. bei wechselndem Alkaligehalt, Änderungen der magnetischen Momente der Übergangsmetallionen in den Gläsern auftreten und ob diese gegebenenfalls in Übereinstimmung mit den optischen Befunden gedeutet werden

[19] F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame u. M. Goodgame, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 4690 (1961).

[20] D. Reinen, *Z. anorg. allg. Chem.* 327, 238 (1964).

[21] R. Stahl-Brada u. W. Low, *Physic. Rev.* 113, 775 (1959).

[22] F. A. Cotton u. M. Goodgame, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1777 (1961).

[23] B. N. Figgis u. J. Lewis in J. Lewis u. R. G. Wilkins: *Modern Coordination Chemistry*, Interscience, New York 1960, S. 400.

[24] B. N. Figgis u. J. Lewis, *Progr. inorg. Chem.* 6, 37 (1964).

können. Die für magnetische Messungen verwendeten Gläser enthielten im Durchschnitt 10mal so viel Übergangsmetall wie die Gläser für die optischen Messungen, also 2 Gew.-%, um das Moment des Übergangions mit ausreichender Genauigkeit bestimmen zu können [1].

Wie Abbildung 5 zeigt, fällt das effektive magnetische Moment (μ_{eff}) des Co^{2+} -Ions ab, in Kaliumgläsern bei kleineren, in Natrium- und schließlich Lithiumgläsern bei höheren Alkaliegehalten [1]. Der Abfall des Moments

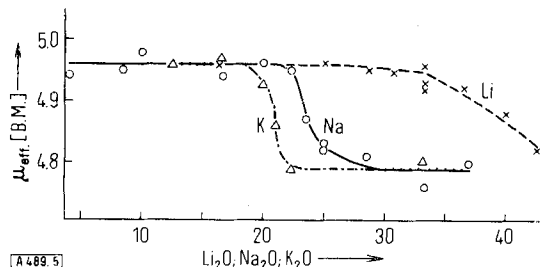


Abb. 5. Magnetisches Moment von Co^{2+} in Lithium-, Natrium- und Kaliumboratgläsern in Abhängigkeit vom Alkalioxidgehalt. Links violette Gläser, oktaedrische Anordnung; rechts blaue Gläser, tetraedrische Anordnung. Abszisse: Alkalioxidgehalt in Mol.-%.

liegt etwa beim gleichen Alkaliegehalt wie der Wechsel der Farbe des Glases, er hängt also mit dem Wechsel der Koordinationszahl zusammen.

Das hohe Moment im alkaliarmen Glas wird in der Folge durch einen verhältnismäßig großen Anteil des Bahnmomentes, also eine verhältnismäßig schwache Spin-Bahn-Kopplung erklärt; für das alkalireiche Glas gilt das Gegenteil:

Für das Co^{2+} -Ion mit der Elektronenkonfiguration $3d^7$ ergibt sich, wenn nur das Spinmoment wirksam ist

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{4S(S+1)} = 3,87 \text{ B.M.}$$

wenn zusätzlich das Bahnmoment voll wirksam wird, gilt

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} = 5,20 \text{ B.M.}$$

Experimentelle Werte von Hochspin- Co^{2+} -Komplexen liegen zwischen diesen Grenzen. Das zu erwartende magnetische Verhalten in oktaedrischer oder tetraedrischer Umgebung läßt sich qualitativ aus dem Termschema des Co^{2+} -Ions (Abb. 2) ableiten. Es werden hier nur diese beiden Fälle erörtert, da bereits aus den optischen Messungen die oktaedrische oder tetraedrische Anordnung der Sauerstoffumgebung des Ions im alkaliarmen bzw. alkalireichen Glase hervorgeht.

Da das magnetische Verhalten vorwiegend vom Grundzustand des Ions bestimmt wird, sollen nur Folgeterme von $4F$ betrachtet werden. Die Elektronenkonfiguration in der $3d$ -Schale im Oktaederfeld wird durch $t_{2g}^5 e_g^2$ beschrieben, somit durch einen dreifach bahnentarteten T-Term, im Tetraederfeld hingegen durch $e^4 t_2^3$, somit durch einen nicht bahnentarteten A-Term. Penney und Schlapp [12] zeigten, daß ein Bahnmomentbeitrag nur auftreten kann, wenn der Grundterm ein T-Term ist.

*] Zur Bestimmung der magnetischen Momente wurden die Suszeptibilitäten zwischen 90 und 373 °K mit dem „Magnet der E 20 E 1“ mit Stromstärkenstabilisierung gemessen. Die Suszeptibilitäten der Grundgläser wurden berücksichtigt.

Wendet man diese Überlegungen auf das Co^{2+} -Ion im Natriumboratglas an, so ergibt sich für das oktaedrisch umgebene Ion im alkaliarmen Glas ein höheres effektives Moment als für das tetraedrisch umgebene Ion im alkalireichen Glas. Dieses ist, wie Abbildung 5 zeigt, der Fall: In den alkaliarmen Gläsern besitzt das farbgebende Ion ein effektives Moment von etwa 4,95 B.M., in den alkalireichen Gläsern von etwa 4,80 B.M. Allerdings tritt auch beim tetraedrisch umgebenen Co^{2+} ein höheres Moment auf, als es nach der Nur-Spin-Formel zu erwarten ist. Der Grund dafür liegt in der Beteiligung der energetisch vom A-Term nicht weit entfernten höheren, dreifach bahnentarteten T-Terme, die einen Bahnmomentbeitrag erwarten lassen. Im Ein-Elektronenorbitalschema (Abb. 1), würde also die Elektronenkonfiguration des Co^{2+} -Ions nicht allein durch $e^4 t_2^3$, sondern teilweise auch durch $e^3 t_2^4$ beschrieben werden müssen.

5. Nickel-Alkaliboratgläser [2]

Das Ni^{2+} -Ion besitzt im Grundzustand den Spindrehimpuls $S = 1$ und den Orbitaldrehimpuls $L = 3$; damit ist der Grundterm 3F . Die nächsten höherliegenden Terme sind 1D und 3P , wie in Abbildung 6

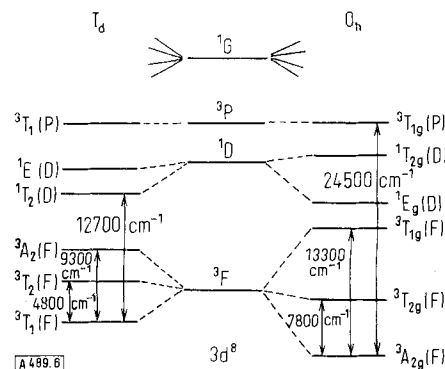


Abb. 6. Termschema von Ni^{2+} . Links die Term-aufspaltung im tetraedrischen, rechts im oktaedrischen Ligandenfeld.

schematisch angegeben ist. Die Aufspaltungsschemata unter dem Einfluß von Oktaederfeld (rechts) [25–27] und Tetraederfeld (links) [27, 28] sind ebenfalls eingezeichnet.

a) Optische Untersuchungen

Das Spektrum des gelbgrünen, alkaliarmen Nickel-Kaliumboratglases (Grundglas: $\text{K}_2\text{O} \cdot 10\text{B}_2\text{O}_3$) weist drei Absorptionsbanden auf (vgl. Abb. 7), deren Maxima im Termschema des Ni^{2+} für oktaedrische Umgebung (Abb. 6) den Übergängen zugeordnet sind. Zum Vergleich kann man die Spektren von $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [25, 26] und von Ni^{2+} in MgO [29] heranziehen.

[25] C. K. Jorgensen, Acta chem. scand. 9, 1362 (1955).

[26] C. Furlani, Z. physik. Chem. N.F. 10, 291 (1957).

[27] A. D. Liehr u. C. J. Ballhausen, Ann. Physics 2, 134 (1959).

[28] H. Hartmann u. H. Fischer-Wasels, Z. physik. Chem. N.F. 4, 297 (1955).

[29] W. Low, Physic. Rev. 109, 247 (1958).

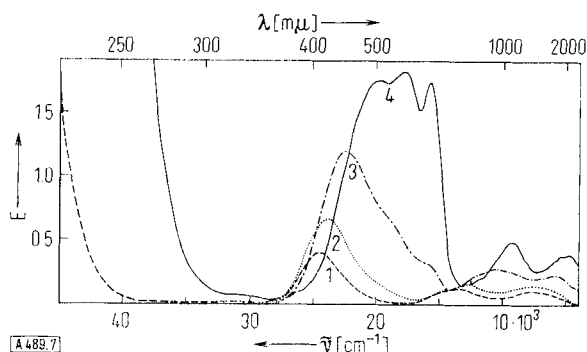


Abb. 7. Spektren von Nickel-Kaliumboratgläsern mit den Grundglaszusammensetzungen $K_2O \cdot 10 B_2O_3$ (gelbgrün, Kurve 1), $K_2O \cdot 4 B_2O_3$ (bernsteingelb, Kurve 2), $K_2O \cdot 3 B_2O_3$ (bernsteinbraun, Kurve 3) und $K_2O \cdot 2 B_2O_3$ (tiefviolett, Kurve 4).

Ob zwischen 13000 cm^{-1} und 15000 cm^{-1} außer der Bande bei 13300 cm^{-1} eine Bande unter Beteiligung eines an sich multiplizitätsverbotenen ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g(D)$ -Überganges vorliegt, läßt sich nach unseren Messungen an Nickel-Kaliumboratgläsern nicht entscheiden; bei den Nickel-Natriumboratgläsern (vgl. Abb. 8), wird sie bei 14600 cm^{-1} beobachtet.

Aus der Bande bei 7800 cm^{-1} läßt sich die Ligandenfeldaufspaltung $\Delta = 10 Dq$ abschätzen, da diese Bande auf dem Übergang ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ beruht, der $10 Dq$ entspricht. Damit wäre das Ligandenfeld im Nickel-Kaliumboratglas (7800 cm^{-1}) schwächer als im $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ -Komplex ($8300\text{--}8500\text{ cm}^{-1}$) oder im NiO_6 -Oktaeder (Ni^{2+} in MgO eingebaut) (8600 cm^{-1}).

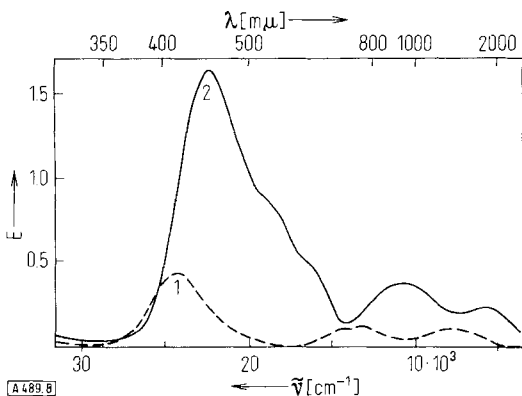


Abb. 8. Spektren von Nickel-Natriumboratgläsern mit den Grundglaszusammensetzungen $Na_2O \cdot 10 B_2O_3$ (gelbgrün, Kurve 1) und $Na_2O \cdot 2 B_2O_3$ (bernsteinbraun, Kurve 2).

Das Spektrum des tiefvioletten, alkalireichen Nickel-Kaliumboratglases (Grundglas $K_2O \cdot 2B_2O_3$) unterscheidet sich stark von dem des Glases mit oktaedrisch koordiniertem Ni^{2+} (vgl. Abb. 7). Das Spektrum läßt sich den Übergängen im Termschema des Ni^{2+} in tetraedrischer Umgebung (vgl. Abb. 6) zuordnen und stimmt mit dem Spektrum des tetraedrisch koordinierten Ni^{2+} in $Ni_{0,1}Zn_{1,9}SiO_4$ annähernd überein [30].

Ein besonders wichtiges Indiz für das Vorliegen eines tetraedrischen NiO_4 -Koordinationspolyeders ist das Auftreten der Bande bei 4800 cm^{-1} , die wir dem Übergang ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2(F)$ zugeordnet haben. Bei oktaedrisch

von Sauerstoff koordiniertem Ni^{2+} im Glase liegt die energieärmste Ligandenfeldbande bei 7800 cm^{-1} .

Ähnlich wie beim alkaliarmen Glas läßt sich auch hier aus dem Übergang ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2(F)$ (4800 cm^{-1}) die Ligandenfeldaufspaltung abschätzen. Der multiplizitätsverbotene Triplett-Singulett-Übergang (12700 cm^{-1}) wird bei vielen tetraedrischen Nickelkomplexen beobachtet. Allerdings ist die Bande wegen des Verbots nur schwach. Die drei Banden im Bereich des Übergangs ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1(P)$ (15700 , 17800 und 19700 cm^{-1}) lassen sich bisher nicht eindeutig erklären [31, 32].

Das Spektrum eines gelbgrünen, alkaliarmen Nickel-Natriumboratglases (Grundglas: $Na_2O \cdot 10 B_2O_3$) stimmt mit dem des entsprechenden Kaliumglases vollkommen überein (vgl. Abb. 8). Hingegen ist das Spektrum des bernsteinbraunen alkalireichen Nickel-Natriumborat-Glases (Grundglas: $Na_2O \cdot 2B_2O_3$) vom Spektrum des violetten Kaliumglases gleicher Zusammensetzung sehr verschieden. Das alkalireiche Natriumglas zeigt eine Mischfarbe wie ein Kaliumglas mittlerer Alkalität (Grundglas etwa $K_2O \cdot 3B_2O_3$); es liegen oktaedrisch und tetraedrisch koordinierte Ni^{2+} -Ionen nebeneinander vor.

b) Magnetische Untersuchungen

In Abbildung 9 ist der Verlauf der magnetischen Momente des Ni^{2+} -Ions in den Natrium- und Kaliumboratgläsern als Funktion des Alkalioxidgehaltes dargestellt. Für das Ni^{2+} -Ion mit der Elektronenkonfiguration $3d^8$ würde man ein effektives Moment $\mu_{\text{eff}} = 2,83\text{ B.M.}$ für den Nur-Spin-Fall oder $\mu_{\text{eff}} = 4,47\text{ B.M.}$ bei voller Beteiligung des Bahnmomentes erwarten. Aus dem Termschema (Abb. 6) ist zu ersehen, daß hier im Gegensatz zu den Kobalt-Gläsern für oktaedrische Koordination (A-Grundterm) ein niedrigeres Moment als für tetraedrische Koordination (T-Grundterm) zu erwarten ist. In der Reihe der Nickel-Kaliumboratgläser

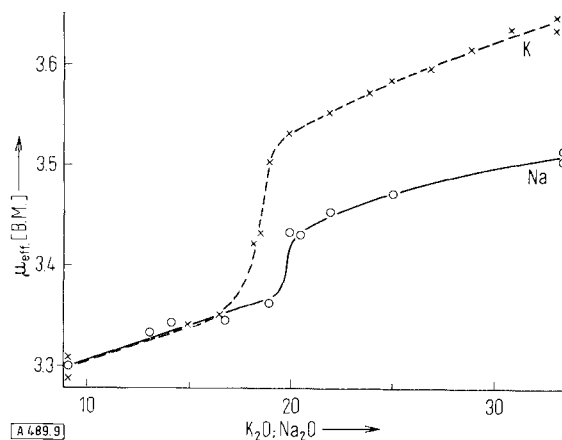


Abb. 9. Magnetisches Moment von Ni^{2+} in Natrium- und Kaliumboratgläsern in Abhängigkeit vom Alkalioxidgehalt. Links gelbgrüne Gläser, oktaedrische Anordnung; rechts violettes Glas (mit K), tetraedrische Anordnung, und bernsteinbraunes Glas (mit Na), tetraedrische neben oktaedrischer Anordnung. Abszisse: Alkalioxidgehalt Mol-%.

[31] C. Furlani u. G. Mopurgo, Z. physik. Chem. N.F. 28, 5 (1961).

[32] G. P. Smith, C. H. Liu u. T. R. Griffiths, J. Amer. chem. Soc. 86, 4796 (1964).

wurden 3,30 B.M. für Ni^{2+} in den NiO_6 -Polyedern und 3,65 B.M. für Ni^{2+} in den NiO_4 -Polyedern gefunden.

In den Nickel-Natriumborat-Gläsern liegen die Werte für das alkaliarme Glas bei 3,30 B.M. (NiO_6 -Polyeder) und für das alkalireiche Glas bei 3,50 B.M.; der letzte Wert ist aber ein statistischer Mittelwert für die hier nebeneinander vorliegenden NiO_6 - und NiO_4 -Polyeder, wie er auf Grund der Spektren zu erwarten war.

Bei Nickelgläsern eignet sich das magnetische Moment besser als bei Kobaltgläsern als Indikator für die tetraedrische oder oktaedrische Koordination des Farbzentrums im Glase. Dies mag damit zusammenhängen, daß – wie aus den Termschemata des Ni^{2+} (Abb. 6) und des Co^{2+} (Tab. 2) ersichtlich ist – der Abstand zwischen dem A-Term und dem ersten T-Term beim oktaedrisch koordinierten Nickel mit 7800 cm^{-1} fast doppelt so groß ist wie beim tetraedrisch koordinierten Kobalt mit 4060 cm^{-1} . Das Erreichen des dreifach bahntarteten T-Terms, das zur Beteiligung des Bahnmomentes führt, erfordert demnach beim oktaedrisch koordinierten Ni^{2+} -Ion eine größere Energie als beim tetraedrisch koordinierten Co^{2+} -Ion. Demzufolge ist die Differenz zwischen dem gefundenen effektiven „Nur-Spin-Moment“ und dem nach der Nur-Spin-Formel zu erwartenden Moment beim oktaedrisch koordinierten Ni^{2+} mit $\approx 0,5$ B.M. auch wesentlich kleiner als beim tetraedrisch koordinierten Co^{2+} mit $\approx 0,9$ B.M.

6. Kupfer-Alkaliboratgläser

Das Cu^{2+} -Ion hat mit $S = 1/2$ und $L = 2$ den Grundterm 2D ; weitere Terme für die Konfiguration $3d^9$ treten nicht auf. Beim Einbau des Cu^{2+} -Ions in das Zentrum oktaedrischer oder tetraedrischer Koordinationspolyeder entstehen je zwei Folgeterme durch die Aufspaltung des Grundterms im Ligandenfeld (vgl. Abb. 10).

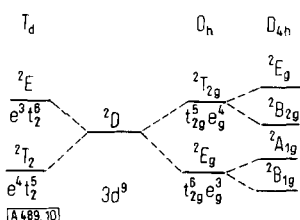


Abb. 10. Termschema von Cu^{2+} . Links vom 2D -Term die Termaufspaltung im tetraedrischen, rechts im oktaedrischen und im tetragonal-bipyramidalen Ligandenfeld.

Rechts in der Abbildung ist ferner die Termaufspaltung bei tetragonal-bipyramidaler Symmetrie des Ligandenfeldes gezeigt^[33]. Dieser Fall ist beim Cu^{2+} -Ion wichtig, weil bisher kein unverzerrter oktaedrischer Cu^{2+} -Komplex bekannt geworden ist^[34].

[33] C. J. Ballhausen: Introduction to Ligand Field Theory. McGraw-Hill, New York 1962.

[34] J. D. Dunitz u. L. E. Orgel, Advances inorg. Chem. Radiochem. 2, 15 (1960).

a) Optische Untersuchungen

Das Spektrum des blaugrünen alkaliarmen Kupfer-Natriumboratglases (Grundglas: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$) zeigt Abbildung 11. Es hat eine schwache breite Absorptionsbande im sichtbaren Bereich und eine starke Absorptionsbande im UV-Bereich. Der Vergleich mit dem

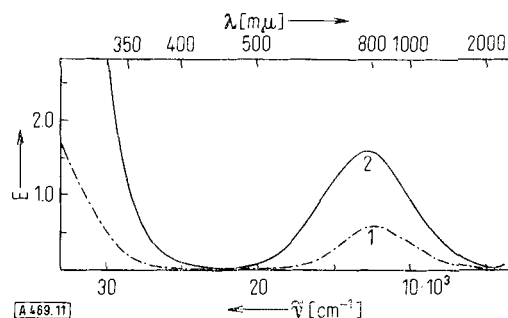


Abb. 11. Spektren von Kupfer-Natriumboratgläsern mit den Grundglaszusammensetzungen $\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$ (blaugrün, Kurve 1) und $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (dunkelblau, Kurve 2).

Spektrum des $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ions^[35] läßt erkennen, daß das Cu^{2+} in annähernd oktaedrischer Koordination im Glase vorliegen muß. Es tritt nur eine Ligandenfeldbande auf, wie es bei oktaedrischer Koordination nach dem Termschema zu erwarten ist. Da kein weiterer Termübergang, energetisch gesehen, in der Nähe liegt, sollte die Bande einer Gaußschen Fehlerkurve entsprechen^[36]. Die genaue Untersuchung zeigt aber, daß die beobachtete Bande aus zwei überlagerten Banden besteht (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3. Bandenzuordnung im Spektrum des alkaliarmen blaugrünen Kupfer-Natriumboratglases (Grundglas: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$) und in einem Vergleichsspektrum.

Cu-Glas $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ [35]	Zuordnung
9300	9300	$2B_{1g} \rightarrow 2B_{2g}$
12300	12700	$2B_{1g} \rightarrow 2E_g$
≈ 35000	—	Charge-Transfer

Die Zuordnung ist deshalb auf der Grundlage des tetragonal verzerrten Ligandenfeldes vorgenommen worden, das bei $\text{Cu}^{2+}(\text{Lig})_6$ -Koordinationspolyedern auf Grund des bei der Elektronenkonfiguration $3d^9$ auftretenden starken Jahn-Teller-Effektes vorliegen sollte^[34].

Das dunkelblaue, alkalireiche Kupferglas (Grundglas: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) zeigt wie das alkaliarme Glas eine breite Absorptionsbande im sichtbaren Bereich und eine Bande im UV-Bereich. Die Spektren der beiden Gläser unterscheiden sich aber in zwei Punkten, die möglicherweise auf eine teilweise tetraedrische Koordination hinweisen, voneinander: die Bande im sichtbaren Bereich hat eine höhere Intensität und die Charge-Transfer-Bande steigt steiler und im energieärmeren Gebiet an; diese Verschiebung wurde auch beim Übergang des Kobalts (vgl. Abb. 2) und des Nickels (vgl. Abb. 7) von der Koordinationszahl 6 zur Koordinationszahl 4 beobachtet.

[35] J. Bjerrum, C. J. Ballhausen u. C. K. Jørgensen, Acta chem. scand. 8, 1275 (1954).

[36] C. K. Jørgensen, Acta chem. scand. 8, 1495 (1954).

b) Magnetische Untersuchungen

Zur Klärung der Koordinationsverhältnisse können die Ergebnisse der magnetischen Untersuchung beitragen. Die alkaliarmen Kupfergläser (vgl. Abb. 12) zeigen bis

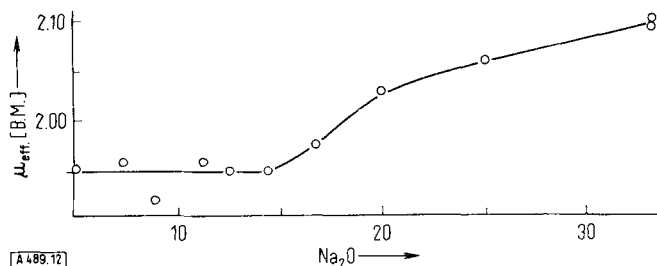


Abb. 12. Magnetisches Moment von Cu^{2+} in Natriumboratgläsern in Abhängigkeit vom Natriumoxidgehalt. Links blaugrünes Glas, tetragonal-bipyramidale Anordnung; rechts blaues Glas, Anordnung vgl. Text. Abszisse: Natriumoxidgehalt in Mol-%.

zur Grundglas-Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$ ein effektives Moment von 1,95 B.M. für das Cu^{2+} -Ion. Das Moment steigt dann bis auf 2,10 B.M. im alkali-reichsten Glas ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) an^[37].

Nach theoretischen Untersuchungen^[38,39] über das magnetische Moment von Cu^{2+} -Komplexen in Ligan-denfeldern verschiedener Symmetrien soll das Cu^{2+} -Ion in oktaedrischen oder tetragonal-bipyramidalen Feldern ein Moment von 1,73 bis 1,9 B.M., also nahe dem Nur-Spin-Wert (1,73 B.M.), haben. In tetraedrischer Umgebung sollte ein verhältnismäßig hoher Wert von 2,2 B.M. auftreten. Diese stärkere Beteiligung des Bahnmoments im Tetraederfeld beruht auf dem dreifach entarteten Grundterm $^2\text{T}_2$ (vgl. Abb. 10), während bei dem nur zweifach entarteten $^2\text{E}_g$ -Grundterm oder dem nicht entarteten $^2\text{B}_{1g}$ -Grundterm in Feldern der Sym-metrie O_h oder D_{4h} das Bahnmonmet kaum beteiligt sein sollte. Die gefundenen Werte (1,95 bzw. 2,10 B.M.) machen es wahrscheinlich, daß das Übergangsmetallion im alkaliarmen Glas in oktaedrischer, im alkalireichen Glas schon zum Teil in tetraedrischer Koordination vorliegt.

Es läßt sich somit aus den Spektren und den magneti-schen Momenten nicht sicher ableiten, ob nur verzerrt oktaedrische oder neben diesen auch tetraedrische Bau-gruppen im alkalireichen Glas vorliegen; es kann sich um eine Überlagerung beider Fälle handeln, wie sie auch bei Nickel-Natriumboratgläsern beobachtet wird (vgl. Abb. 8). Eine Entscheidung darüber, ob man Gläser mit nur tetraedrisch durch Sauerstoff umgebenen Cu^{2+} -Ionen darstellen kann, werden wahrscheinlich Messun-gen an analogen Kupfer-Kalium- oder besser Kupfer-Caesiumboratgläsern bringen.

7. Übergangsmetallkomplexe und Glasstruktur

Es fällt auf, wie weit MX_6 - oder MX_4 -Baugruppen im Glas und in kristallisierten Verbindungen übereinstim-men. Die unmittelbare Umgebung des Übergangsme-

[37] Die magnetischen Untersuchungen an Kupfer-Gläsern wur-den von Dr. H. Printzen durchgeführt.

[38] K. Ito u. T. Ito, Austral. J. Chem. 11, 406 (1958).

[39] N. Figgis, Nature (London) 182, 1568 (1958).

tallions im Glas hat nach dem optischen Befund die gleiche hohe Symmetrie wie in entsprechenden gelösten oder festen Verbindungen. Im Glas – der Vergleich läßt sich am weitesten bei den im Abschnitt 8 zu besprechen-den Halogen-Komplexen führen – wurden auch keine zusätzlichen Bandenaufspaltungen beobachtet, die auf eine Erniedrigung der Symmetrie schließen ließen. Die tetragonale Symmetrie des CuO_6 -Polyeders im Glas fin-det man ebenfalls in kristallisierten Stoffen, z. B. in Kupferferrit^[40]. Die räumliche Anordnung der Sauer-stoffatome ist durch die Richtung und die Besetzung der für die Bindung maßgebenden d-Orbitale bestimmt. Die räumliche Anordnung der Liganden, die nach dem Erstarren offensichtlich erhalten bleibt, wird durch die hohe Beweglichkeit der Ionen in der Glasschmelze er-möglicht.

Boroxidglas selbst löst Schwermetalloxide nur in ge-ringem Ausmaß; dies hängt vermutlich mit der sehr fe-sten Bindung zwischen Sauerstoff und Bor zusammen: Jedes Sauerstoffatom gehört gleichzeitig zwei sehr fla-chen BO_3 -Pyramiden an. Für die Komplexbildung ist die polarisierende Wirkung der Übergangsmetallionen auf den Sauerstoff von großer Bedeutung. Sie ist aber bei einem B_2O_3 -Brückensauerstoffatom gering, da dieses Atom unter der stark kontrapolarisierenden Wirkung der beiden Boratome steht, an die es gebunden ist.

Durch Zugabe von Alkalioxid erhöht sich die Löslich-keit der Übergangsmetalloxide im Glas. Das Spektrum bleibt über einen verhältnismäßig breiten Bereich kon-stant: so stimmt z. B. das Spektrum des Nickelglases der Grundglas-Zusammensetzung $\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ völlig mit dem in Abbildung 7 gezeigten Spektrum des Nickels im Grundglas $\text{K}_2\text{O} \cdot 10\text{B}_2\text{O}_3$ überein. In diesem Kon-zentrationsbereich werden, wie in Abschnitt 2 ausgeführt, in zunehmendem Ausmaß die BO_3 - in BO_4 -Gruppen übergeführt. Der Sauerstoff in den tetraedrischen BO_4 -Gruppen ist zwar auch Brückensauerstoff, er ist eben-falls durch zwei Boratome kontrapolarisiert, aber schwä-cher als der Brückensauerstoff in den BO_3 -Gruppen.

In kristallisierten Polyboraten beträgt der B–O-Abstand in der ebenen Baugruppe 1,38 Å, in der tetraedrischen 1,48 Å^[41]. Die Vergrößerung des Abstandes bedingt eine geringere kontrapolarisierende Wirkung des Bors. Es ist anzunehmen, daß die damit verbundene Er-höhung der Polarisierbarkeit des Sauerstoffs durch die Übergangsmetallionen für die Erhöhung der Löslich-keit der Metalloxe und für die Bildung der MO_6 -Komplexe verantwortlich ist. Die Metall-Sauerstoff-Bindung ist hier vorwiegend polar aufzufassen.

Boratgläser mit mehr als 17 Mol-% Natriumoxid ent-halten Trennstellensauerstoff, dem ein Überschuß an negativer Ladung zukommt, der ferner wesentlich weni-ger durch Bor kontrapolarisiert ist. Damit sind die Voraussetzungen für die Bildung der MX_4 -Komplexe gegeben, in denen auch der Anteil der covalenten Bin-dung größer ist. Auf eine kurze Betrachtung über die Ligandenfeldstärken von Brücken- und Trennstellen-sauerstoff am Schluß von Abschnitt 8 sei hingewiesen.

[40] E. Prince u. R. G. Treutling, Acta crystallogr. 9, 1025 (1956).

[41] J. Krogh-Moe, Acta crystallogr. 13, 889 (1960); Ark. Kemi 14, 439 (1959).

Die Vorstellungen über die Koordination der Farbzentren der Gläser finden eine weitere Stütze im magnetischen Verhalten; die hieraus gezogenen Schlüsse sind jedoch weniger zwingend. Dies ist aber nicht auf den glasartigen Zustand der untersuchten Präparate zurückzuführen; auch bei kristallisierten Komplexverbindungen sind die magnetischen Verhältnisse vielfach durch verschieden starke Beteiligung des Bahnmomentes so kompliziert, daß zwingende Schlüsse nur schwer gezogen werden können. Andererseits liegen aber in den untersuchten Gläsern, zumindest bei den hier vorhandenen Gehalten an Übergangsmetallionen, magnetochemisch besonders einfache Verhältnisse vor.

Es werden stets sehr niedrige Werte für die Konstante Θ des Curie-Weißschen Gesetzes gefunden; sie liegen meist zwischen -5 und -20 °K. Es treten also praktisch keine Wechselwirkungen zwischen den 3d-Elektronen benachbarter Metallionen auf; ihr großer Abstand im Bor-Sauerstoff-Netzwerk verhindert es.

Der Farbwechsel der Gläser und die Änderung des magnetischen Momentes sind nicht nur vom Alkaligehalt abhängig, sondern auch von der Art des Übergangsmetalls und des Alkalimetalloxides.

In der Reihe der Übergangsmetallionen Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} wird beim Einbau in Natriumboratgläser der Übergang in die tetraedrische Koordination bei Co^{2+} vollständig erreicht. Bei Ni^{2+} sind beide Koordinationen vorhanden, und bei Cu^{2+} ist höchstens ein sehr geringer Prozentsatz in die tetraedrische Koordination übergegangen. Dies ist auf die Abnahme der Kristallfeldstabilisierung in tetraedrischer Umgebung in der Reihe Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} zurückzuführen^[34].

In der Reihe der Alkalimetalloxide Li_2O , Na_2O und K_2O macht sich, wie am besten beim Wechsel der magnetischen Momente des Kobalts zu erkennen ist (vgl. Abb. 5), der Einfluß der Art des Alkalimetalloxids auf die Lage und auf die Breite des Übergangsgebietes geltend. Mit Li_2O wird im Kobaltglas die tetraedrische Koordination offensichtlich nicht mehr vollständig erreicht, während es mit Na_2O und K_2O der Fall ist. Ähnlich wird die tetraedrische Koordination in den Nickelgläsern mit Na_2O nicht erreicht, sondern nur mit K_2O .

Dieses verschiedene Verhalten der Alkalimetalloxide hängt unseres Erachtens mit der Bedeutung der Trennstellensauerstoffatome für die Bildung der tetraedrischen Komplexe zusammen. Die Konzentration der Trennstellensauerstoffatome ist allerdings schwer zu messen. In Glasschmelzen wurde die Sauerstoffionenkonzentration durch EMK-Messungen ermittelt; sie ist in Kaliumboratschmelzen größer als in Natrium- oder Lithiumboratschmelzen gleichen Alkaligehaltes^[42]. Dieses Ergebnis liefert zweifellos auch einen Anhaltspunkt für die Verhältnisse in den Gläsern, es erklärt die Begünstigung der tetraedrischen Koordinationspolyeder in den Gläsern schwerer Alkalimetalle. Vom Gesichtspunkt der Polarisation des Sauerstoffes aus gesehen, kann man auch formulieren: In den Lithiumboratgläsern tritt die polarisierende Wirkung des kleinen Alkali-

metallions mit der des Übergangsmetallions mit Erfolg in Konkurrenz, während in den Gläsern mit weniger polarisierend wirkenden großen Alkalimetallionen der polarisierende Einfluß des Übergangsmetallions überwiegt.

8. Halogenidhaltige Kobalt- und Nickelgläser

Das Einschmelzen von Alkalihalogeniden kann die Farbe von Gläsern verändern^[43,1,2]. Wir wollten feststellen, in welchen Fällen bei den Kobalt- und bei den Nickelgläsern solche Veränderungen der Farbe und eventuell auch des magnetischen Momentes des Übergangsmetallions auftreten, ob die Veränderungen mit den Vorstellungen über die Farbzentren in Zusammenhang gebracht werden können und ob man auch hier die Ligandenfeldtheorie anwenden kann.

Vorweg genommen seien die Fälle, bei denen das Einschmelzen von Alkalihalogeniden keinen Einfluß auf

Tabelle 4. Übersicht über Farbe, magnetisches Moment und Koordination des Übergangsmetallions in halogenidhaltigen Kobalt- und Nickel-Alkaliboratgläsern.

Grundglas	Zusatz	Farbe	Magn. Moment [B.M.]	Koordination
Kobaltglas alkaliarm ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 7 \text{ B}_2\text{O}_3$)	—	rotviolett	4,95	O_6
	F	rotviolett	4,94	O_6
	Cl	blau	4,89	Cl_4
	Br	blau	4,91	Br_4
	J	grün	5,09	J_4
Kobaltglas alkalireich ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{ B}_2\text{O}_3$)	—	blau	4,80	O_4
	F	blau	4,79	O_4
	Cl	blau	4,84	O_4
	Br	blau	4,85	O_4
	J	blau	4,89	O_4
Nickelglas alkaliarm ($\text{K}_2\text{O} \cdot 8 \text{ B}_2\text{O}_3$)	—	gelbgrün	3,29	O_6
	Cl	blau	3,65	Cl_4
Nickelglas alkalireich ($\text{K}_2\text{O} \cdot 2 \text{ B}_2\text{O}_3$)	—	violett	3,65	O_4
	Cl	violett	3,65	O_4

die Farbe der Gläser hatte. In Tabelle 4 wird eine Übersicht gegeben; im Mittel wurden 10 Mol Halogenid auf 1 Mol Übergangsmetall zugesetzt. Die alkalireichen Kobalt- und Nickelgläser ändern die Farbe nicht. Die Absorptionsbanden im nahen IR und im Sichtbaren stimmen vollständig mit denen des halogenidfreien Glases überein. Da es sich hier um den Bereich der Ligandenfeldbanden handelt, gilt auch die gleiche Zuordnung wie für das genannte halogenidfreie Glas. Auch die magnetischen Momente des Co^{2+} und Ni^{2+} ändern sich nicht. Offensichtlich ist das Ligandenfeld im tetraedrischen CoO_4 -Koordinationspolyeder stärker als in den $\text{Co}(\text{Hal})_4$ -Polyedern, so daß sich $\text{Co}(\text{Hal})_4$ -Baupolyeder im alkalireichen Glase nicht bilden können. Sehr geringe Unterschiede in den Spektren treten allerdings im Charge-Transfer-Gebiet auf.

[42] W. Stegmaier u. A. Dietzel, Glastechn. Ber. 18, 297 (1940).

[43] W. C. Taylor, Glass Ind. 7, 90 (1925).

Ganz anders verhalten sich alkaliarme Gläser (Grundglas: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$) beim Einschmelzen von Alkalichlorid, -bromid oder -jodid: sie wechseln die Farbe. Der Vergleich der Spektren (Abb. 13) dieser Gläser mit

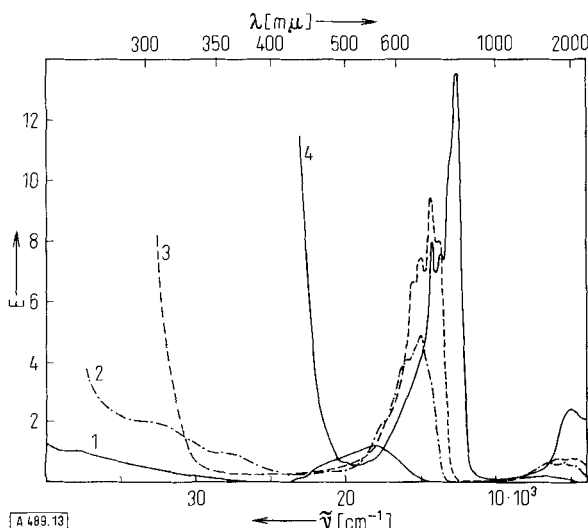


Abb. 13. Spektren alkaliarmer Kobalt-Natriumboratgläser mit eingeschmolzenem NaF (rotviolett, Kurve 1), NaCl (blau, Kurve 2), NaBr (blau, Kurve 3), NaI (grün, Kurve 4). Grundglaszusammensetzung: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$.

den Spektren von $[\text{Co}(\text{Hal})_4]^{2-}$ -Verbindungen^[19] läßt erkennen, daß in den Gläsern tetraedrische Kobalt-Halogen-Koordinationspolyeder vorliegen. In Tabelle 5 sind die Banden und die vorgeschlagenen Zuordnungen der drei Gläser angegeben. Die Bandendiskussion

Tabelle 5. Bandenzuordnung in den Spektren der alkaliarmen, halogenidhaltigen Kobalt-Natriumboratgläser (Grundglas: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$). (Sch) = Schulter.

orid m ⁻¹	Grundglas [a] mit Zusatz von		Zuordnung
	Bromid $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Jodid $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	
3100 [*]	—	—	$^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2(\text{F})$
4700 (Sch)	4400 (Sch)	breite Bande von < 4000 beginnend, Maximum bei 4800	$^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{F})$
5400	5000		
6400	5800	4800	$^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$
14300 (Sch)	13800	12700	
15050	14350	≈ 13100 (Sch)	
15950	15000	13700	$^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{G-Folge-term}$
16400 (Sch)	15600	14300	
17600 (Sch)	17100 (Sch)	15300 (Sch)	
37000	ab ≈ 32000	ab ≈ 22000	Charge-Transfer

[a] Zusammensetzung des Grundglases $\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$.

schließt sich der des alkaliarmen halogenidfreien Kobalt-Natriumboratglases an (vgl. Abb. 2 und Tabelle 2). Die ersten Termübergänge $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2(\text{F})$ für alle drei $\text{Co}(\text{Hal})_4$ -Polyeder liegen unterhalb 4000 cm^{-1} [*]. Die

[*] Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen durchgeführte Messungen mit dem Spektralphotometer IR 9 ergaben für das chloridhaltige Glas 3100 cm^{-1} , für das bromid- und für das jodidhaltige Glas eine Verschiebung dieser Bande nach kleineren Wellenzahlen.

Aufspaltung in drei Banden im nahen IR-Bereich, Übergang $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{F})$, hat die gleichen Gründe wie die Aufspaltung für den gleichen Übergang im alkaliarmen halogenidfreien Glas.

Im sichtbaren Bereich liegt ein sehr komplexes Bandensystem vor. Es ist schwer zu sagen, welche Banden aus dem mittleren Teil des Systems im sichtbaren Bereich auf Übergängen $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$ und welche auf Übergängen $^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{G-Folge-termen}$ beruhen, da nach Berechnungen von Cotton, Goodgame und Goodgame die Folge-termen $^2\text{E}(\text{G})$ und $^2\text{T}_1(\text{G})$ schon bei dem schwachen Feld mit $Dq = 300$ bzw. 320 cm^{-1} den $^4\text{T}_1(\text{P})$ -Term überschneiden, bei dem außerdem noch mit einer Multipliettaufspaltung zu rechnen ist^[19].

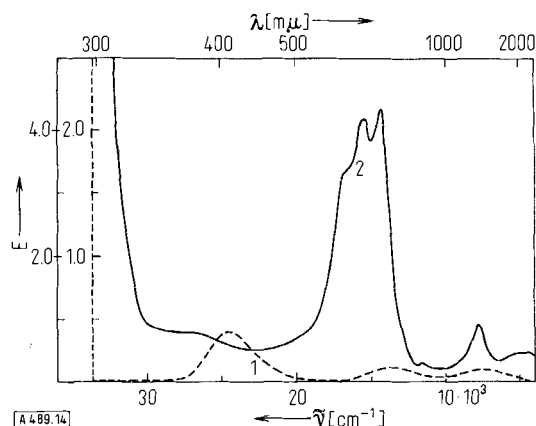


Abb. 14. Spektren des alkaliarmen Nickel-Kaliumboratglases (gelbgrün, Grundglaszusammensetzung $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$) ohne (Kurve 1) und mit KCl-Zusatz (blau, Kurve 2).

Auch das alkaliarme Nickel-Kaliumboratglas (Grundglas: $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$), in das noch zusätzlich KCl eingeschmolzen wurde (blau), zeigt gegenüber dem halogenidfreien Glas (gelbgrün) ein völlig anderes Absorptionsspektrum (vgl. Abb. 14): es ist das für tetraedrische NiCl_4 -Koordinationspolyeder charakteristische Spektrum. Tabelle 6 gibt die Banden und die unter Verwendung des Termschemas (Abb. 5) vorgeschlagene Zuordnung wieder. Der $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ -Komplex ist theoretisch

Tabelle 6. Bandenzuordnung im Spektrum des alkaliarmen blauen KCl-haltigen Nickel-Kaliumboratglases (Grundglas: $\text{K}_2\text{O} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$). (Sch) = Schulter.

Ni-Glas $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Zuordnung
7700	$^3\text{T}_1 \rightarrow ^3\text{A}_2(\text{F})$
11600	$^3\text{T}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2(\text{D})$
14200	Bereich von $^3\text{T}_1 \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{P})$
15300	
16400 (Sch)	

und experimentell in Lösung, im festen Zustand und in der Schmelze sehr ausführlich untersucht worden. Trotzdem ist das Auftreten von drei Banden im Bereich von $^3\text{T}_1 \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{P})$ noch nicht endgültig geklärt^[31,32,44].

[44] D. M. L. Goodgame, M. Goodgame u. F. A. Cotton, J. Amer. chem. Soc. 83, 4161 (1961).

Das fluoridhaltige, alkaliarme Kobaltglas nimmt eine Sonderstellung ein. Das Spektrum stimmt völlig mit dem des fluoridfreien Glases überein (vgl. Abb. 13, Kurve 1). Dem kann man entnehmen, daß die CoO_6 -Oktaederbaugruppen durch die Fluoridzugabe nicht zerstört werden. Die Bandenzuordnung ist die gleiche wie die für das fluoridfreie Glas.

Einen weiteren Beweis für Kobalt-Halogen-Bindungen bieten die Charge-Transfer-Banden (vgl. Abb. 13 und Tabelle 5), deren Anstieg in der Reihe der Gläser mit Cl^- , Br^- und J^- stark nach langen Wellen verschoben ist. Dieser Gang entspricht der Gesetzmäßigkeit, nach der mit zunehmender Oxidierbarkeit des Liganden ($\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{J}^-$) der „Elektronenübertritt“ vom Hal^- zum Co^{2+} leichter, also bei kleineren Wellenzahlen, erfolgt. In den $\text{Co}(\text{Hal})_4$ -Polyedern muß ein verhältnismäßig hoher Anteil an covalenter Bindung vorliegen, der in den CoJ_4 -Polyedern am größten sein muß. Bei diesen werden demnach die vom Liganden kommenden Elektronen am stärksten in ein Molekülorbital übergeführt, das vorwiegend am Metallion konzentriert ist.

Auch die magnetischen Eigenschaften des Co^{2+} und des Ni^{2+} -Ions in den halogenidhaltigen Gläsern (vgl. Tabelle 4), lassen sich sinnvoll in das aus den optischen Messungen gewonnene Bild einordnen. Während sich in den alkalireichen Gläsern durch Einschmelzen von Alkalihalogeniden die Momente nicht ändern, geht im alkaliarmen Nickelglas nach Halogenidzusatz das Moment für die oktaedrische Koordination in das Moment für die tetraedrische Koordination über. In den Kobaltgläsern stellt man einen schwachen Anstieg der Momente des Co^{2+} -Ions in der Reihe der CoO_4^- , CoCl_4^- , CoBr_4^- und CoJ_4^- -Baugruppen fest. Dieser läßt sich qualitativ dahingehend deuten, daß der Abstand zwischen dem nicht bahntarteten A-Grundterm des Co^{2+} -Ions (vgl. Abb. 2) und dem nächsten dreifach bahntarteten T-Term wegen des zum CoJ_4 -Komplex schwächer werdenden Ligandenfeldes immer geringer wird, d. h. die Anregung $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ wird immer leichter eintreten, und damit wird die Beteiligung des dreifach bahntarteten T-Terms am Zustand des Co^{2+} -Ions immer stärker.

Die Versuche mit den halogenidhaltigen Gläsern sind ein gutes Beispiel für den Einfluß der Ligandenfeld-

stärke. Es läßt sich zeigen, daß im Sinne der Reihe von Tsuchida^[13] $\text{J}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{H}_2\text{O}$ z. B. ein jodidhaltiges alkaliarmes Kobaltglas (grün) beim Einschmelzen von Chlorid blau wird, während sich die Farbe eines chloridhaltigen Glases beim Einschmelzen von Jodid nicht ändert. Ebenso wenig kann man den CoO_4 -Komplex mit Halogenid zerstören; der Sauerstoff des Boratglases ist in der obigen Reihe zwischen H_2O und Cl^- einzuordnen. Dieser Vergleich gilt aber nur, wenn die Koordinationszahl beibehalten wird; hingegen kann unter Wechsel der Koordination von CoO_6 nach $\text{Co}(\text{Hal})_4$ auch der Oxokomplex in den Halogenokomplex übergehen.

Die spektroskopischen Befunde lassen ferner eine Berechnung der Ligandenfeldstärke Δ_t nach Cotton und Goodgame^[22] zu (Tabelle 7) [*].

Den vier für die Gläser geltenden Werten ist der für $\text{Co}(\text{OH})_4$ berechnete Wert^[19] zugefügt. Der „Trennstellsauerstoff“ $^{\ominus}\text{O}-\text{B}<$ im CoO_4 -Polyeder hat also ein kleineres Feld als das OH^- -Ion.

Tabelle 7. Ligandenfeldstärke Δ_t in einigen Koordinationspolyedern.

Polyeder	CoJ_4	CoBr_4	CoCl_4	CoO_4	$\text{Co}(\text{OH})_4$
Δ_t [cm^{-1}]	2750	2920	3190	4060	4230

Ebenso hat der „Brückensauerstoff“ $>\text{B}-\text{O}-\text{B}<$ ein kleineres Ligandenfeld als $\text{H}-\text{O}-\text{H}$. Denn aus dem Nickelglas mit NiO_6 -Polyedern wird die Ligandenfeldstärke zu 7800 cm^{-1} berechnet (Termübergang $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}(\text{F})$, vgl. Abb. 6), aus dem $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Polyeder ergibt sich der größere Wert von 8400 cm^{-1} [25, 26].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Untersuchungen.

Eingegangen am 20. September 1965 [A 489]

[*] Anmerkung bei der Korrektur: Die inzwischen durchgeführte Messung des Termüberganges $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2(\text{F})$ für das CoCl_4 -Polyeder (3100 cm^{-1}), der unmittelbar Δ_t angibt, bringt eine gute experimentelle Bestätigung des in der Tabelle 7 angegebenen berechneten Wertes.