

**Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen, 7. Mitt.<sup>1</sup>:**  
Die Lichtabsorption des zweiwertigen Nickels in oxidischen  
Koordinationsgittern vom Ilmenittyp

Von

**O. Schmitz-Dumont und Horst Kasper**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Juli 1964)

Die Systeme  $\text{NiTiO}_3/\text{CdTiO}_3$  und  $\text{MgTiO}_3/\text{CdTiO}_3$  werden röntgenographisch und spektralphotometrisch untersucht. Es zeigt sich, daß nur begrenzte Mischkristallbildung vorhanden ist. Im Gitter von  $\text{CdTiO}_3$  können nur etwa 0,05  $\text{Cd}^{2+}$  durch  $\text{Ni}^{2+}$  bei  $890^\circ\text{C}$  und 0,03  $\text{Cd}^{2+}$  bei  $600^\circ\text{C}$  isomorph ausgetauscht werden. Eine isomorphe Substitution von  $\text{Ni}^{2+}$  durch  $\text{Cd}^{2+}$  im  $\text{NiTiO}_3$  kann nicht nachgewiesen werden.

Die Ni-haltige  $\text{CdTiO}_3$ -Phase (I) ist rot, die  $\text{NiTiO}_3$ -Phase (II) gelb. Die drei Hauptabsorptionsbanden von I sind gegenüber denen von II stark nach IR verschoben infolge des schwächeren Kristallfeldes am Ort des eingebauten  $\text{Ni}^{2+}$ . Während also der Feldparameter  $\Delta$  beim Übergang II → I abnimmt, ändert sich der Racah-Parameter  $B$  nicht.

Um das System  $\text{MgTiO}_3/\text{CdTiO}_3$  spektralphotometrisch zu untersuchen, wird mit  $\text{Ni}^{2+}$  als optischem Indikator dotiert. Es zeigt sich, daß in  $\text{CdTiO}_3$  mehr als 0,1  $\text{Cd}^{2+}$  durch  $\text{Mg}^{2+}$  isomorph ersetzt werden können. Die Einbaugrenze dürfte bei 0,2  $\text{Mg}^{2+}$  liegen.

Die Ergebnisse bestätigen erneut, daß die Hauptabsorptionsbanden eines farbgebenden Kations nach Einbau in ein Wirtsgitter mit nur einer Art von kationischen Gitterpositionen in Richtung IR verschoben werden, wenn das Wirtsgitter durch isomorphen Einbau größerer Kationen aufgeweitet wird.

The systems  $\text{NiTiO}_3/\text{CdTiO}_3$  and  $\text{MgTiO}_3/\text{CdTiO}_3$  were investigated by X-rays and spectrophotometrically. There is only a limited formation of mixed crystals. In the lattice of

<sup>1</sup> 6. Mitt.: O. Schmitz-Dumont und Norbert Moulin, Z. anorg. allgem. Chem., 330 259 (1964).

$\text{CdTiO}_3$  (ilmenite structure) only about 0,05  $\text{Cd}^{2+}$  can be substituted isomorphously by  $\text{Ni}^{2+}$  at  $890^\circ\text{C}$  and 0,03  $\text{Cd}^{2+}$  at  $600^\circ\text{C}$  respectively. An isomorphous substitution of  $\text{Ni}^{2+}$  by  $\text{Cd}^{2+}$  in  $\text{NiTiO}_3$  could not be proved. The  $\text{Ni}^{2+}$  containing  $\text{CdTiO}_3$  phase (I) is red, the  $\text{NiTiO}_3$  phase (II) yellow. The three main absorption bands of (I) compared with those of (II) are considerably shifted towards IR on account of the weaker crystal field at the spot where  $\text{Ni}^{2+}$  is incorporated. Whereas the crystal field parameter  $\Delta$  decreases by the transition (I)  $\rightarrow$  (II), the Racah parameter B does not change.

To investigate the system  $\text{MgTiO}_3/\text{CdTiO}_3$  spectrophotometrically the lattices are doped with  $\text{Ni}^{2+}$  as an optical indicator.

In  $\text{CdTiO}_3$  more than 0,1  $\text{Cd}^{2+}$  can be substituted isomorphously by  $\text{Mg}^{2+}$ . The limit may be about 0,2  $\text{Mg}^{2+}$ .

The results confirm again, that the main absorption bands of a colouring cation after the incorporation into a host lattice with only one kind of cationic sites are shifted towards IR if this lattice will be expanded by isomorphous incorporation of larger cations.

## 1. Einleitung

In einer Publikation über die Lichtabsorption des zweiwertigen  $\text{Ni}^{2+}$  wurde<sup>2</sup> u. a. über die Lichtabsorption der Ni-haltigen, im Ilmenitgitter kristallisierenden Phasen  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$  (I) und  $\text{Ni}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$  (II) berichtet. Von I und II wurden die gleichen Farbkurven erhalten. Dies entsprach nicht den Erwartungen. Da beim Übergang I  $\rightarrow$  II eine starke Weitung des Gitters erfolgt, sollte infolge Schwächung des Gitterfeldes eine merkbare IR-Verschiebung der Hauptabsorptionsbanden eintreten. Diese Diskrepanz veranlaßte uns, die Lichtabsorption der Phasen I und II erneut zu untersuchen, worüber im folgenden berichtet wird.

## 2. Versuchsergebnisse

### a) System $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$

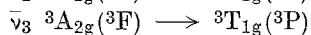
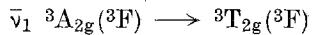
Es wurden Substanzen mit  $x = 0,003; 0,01; 0,03; 0,1; 0,5$  und 1 hergestellt. Die röntgenographische Untersuchung zeigte, daß eine lückenlose Reihe von Mischkristallen im System  $\text{MgTiO}_3$ — $\text{NiTiO}_3$  besteht. Dies ist auch zu erwarten, da die Radien von  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  nach Goldschmidt praktisch gleich sind (0,78 Å). Dementsprechend weichen die Gitterkonstanten nur geringfügig voneinander ab:

$$\text{MgTiO}_3: a = 5,055 \pm 0,001, c = 13,90 \pm 0,01 \text{ Å},$$

$$\text{NiTiO}_3: a = 5,031 \pm 0,002, c = 13,785 \pm 0,05 \text{ Å}.$$

<sup>2</sup> O. Schmitz-Dumont, Horst Gössling und Hedwig Brokopf, Z. anorg. allgem. Chem. **300**, 159 (1959).

Die Farbkurven (Abb. 1:  $\log k/s$  gegen  $\bar{\nu}$  aufgetragen;  $k$  = Absorptions-,  $s$  = Streukoeffizient) weisen im Bereich von  $4000\text{--}27\,800\text{ cm}^{-1}$  drei Hauptabsorptionsbanden auf, die folgenden Übergängen entsprechen:



Das niedrige Teilmaximum bei  $13\,400\text{ cm}^{-1}$  entspricht dem spin-verbotenen und vom Feldstärkeparameter  $\Delta$  unabhängigen Übergang  ${}^3A_{2g}(^3F) \rightarrow {}^1E_g(^1D)$ . Infolge von Spin-Bahnkopplung spaltet der

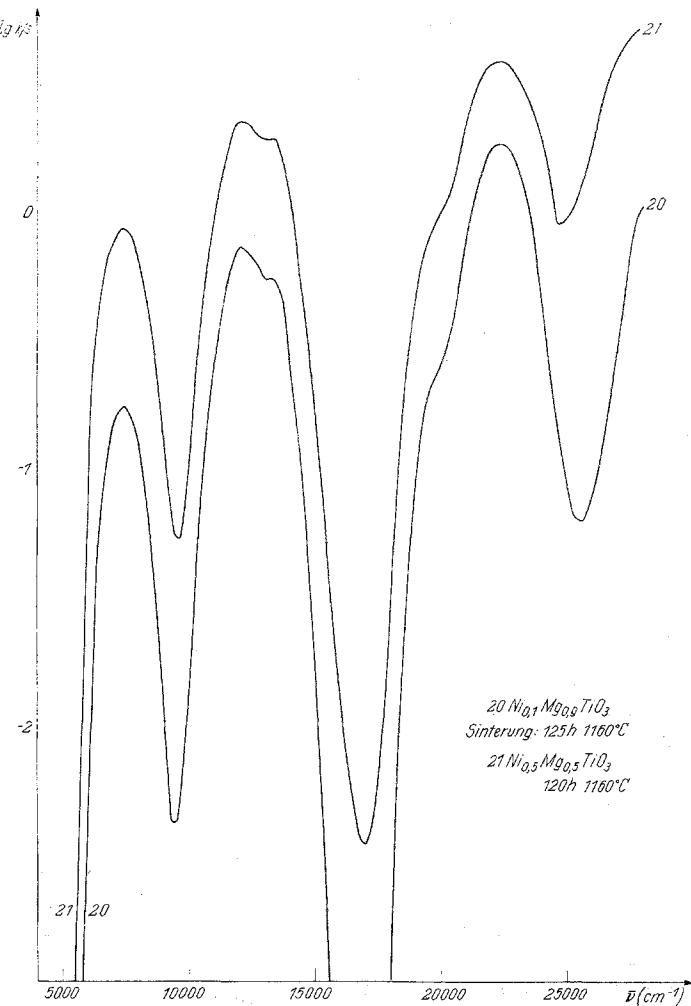


Abb. 1. Farbkurven von  $\text{Ni}^{2+}$  nach isomorpchem Einbau in  $\text{MgTiO}_3$

$^3T_{1g}(^3F)$ -Term vierfach auf und die hierbei entstandene E-Komponente tritt mit dem  $^1E_g(^1D)$ -Term in Wechselwirkung. Die beiden Terme erfahren hier eine gegenseitige Abstoßung. In Bereichen großer Näherung ist diese entsprechend groß, so daß der  $^3T_{1g}(^3F)$ -Term in Richtung kleinerer, der  $^1E_g(^1D)$ -Term in Richtung größerer Wellenzahlen verschoben erscheint. Dieser Fall ist hier gegeben. Die Lage der Banden ist unabhängig von  $x$ .

b) System  $Ni_xCd_{1-x}TiO_3$

$CdTiO_3$  existiert in zwei Modifikationen<sup>3</sup>. Die eine kristallisiert im Ilmenit-, die andere im Perowskityp. Erstere entsteht aus den Oxiden

Tabelle 1

$Ni_xCd_{1-x}TiO_3$ $x = 0,01$	$Ni_xMg_{1-x}TiO_3$ $x = 0,1$	$Ni_xMg_{1-x}O$ $x = 0,1$
$\bar{v}_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	6 000	7 300
$\bar{v}_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	10 300	12 100
$\bar{v}_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	20 300	22 300
$\bar{v}$ ( $^1E_g$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	13 000	(13 400)
$\Delta$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	6 000	7 300
$B$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	830	840
$C/B$	4,2	(4,2)*
		(4,2)*

$\Delta$  und  $B$  wurden aus  $\bar{v}_1$ ,  $\bar{v}_3$  berechnet,  $C/B$  aus  $\bar{v}$  ( $^1E_g$ ),  $B$  und  $\Delta$ .

\* Berechnet von *Dirk Reinen*; wird in den Ber. Bunsenges. physik. Chem. veröffentlicht.

nach *Barth* und *Posnjak*<sup>3</sup> bei Temperaturen  $\leq 1000^\circ\text{C}$ . Bei Temperaturen  $\geq 1050^\circ\text{C}$  erfolgt eine irreversible Umwandlung in die Modifikation mit Perowskitgitter. Wir beobachteten, daß die Umwandlung bereits bei  $950^\circ\text{C}$  stattfindet, insbesondere nach isomorphem Einbau von kleinen Ni-Mengen ( $x = 0,01$ ).

Es wurden 9 Substanzen mit  $x = 0,001 \div x = 0,8$  hergestellt (Tab. 2). Wir vergleichen zunächst die Farbkurven von  $Ni_{0,01}Mg_{0,99}TiO_3$  (25) und von  $Ni_{0,01}Cd_{0,99}TiO_3$  (30) (Abb. 2). Alle drei Hauptabsorptionsbanden ( $\bar{v}_1$ ,  $\bar{v}_2$ ,  $\bar{v}_3$ ) von (30) sind gegenüber denen von (25) beträchtlich nach IR verschoben (Tab. 1), ganz entsprechend der Theorie. Die Farbkurve von  $Ni_{0,5}Cd_{0,5}TiO_3$  (15) weist jedoch Bandenlagen auf, die mit denjenigen der Farbkurven von  $Ni_xMg_{1-x}TiO_3$  ( $x = 0,01 \div x = 1$ ) übereinstimmen (Abb. 3). Hieraus folgt, daß (30) eine

<sup>3</sup> T. F. Barth und E. Posnjak, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Abt. A, 88, 265 (1934).

Tabelle 2. System  $\text{Ni}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$ 

$x$	0	0,001	0,01	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5	0,8	1
Farbe	weiß	roststichig-weiß	hellrosa	rosa	gelbrosa	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb
Anzahl der Phasen	1	1	1	1	1	2	2	2	2	1
Art der Phasen	$\text{Ni}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$	$X < 0,075$				$\text{NiTiO}_3$ neben $\text{Ni}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$				$\text{NiTiO}_3$

homogene Ni-haltige  $\text{CdTiO}_3$ -Phase darstellt, während (15) nur ein heterogenes Gemenge einer Ni-armen  $\text{CdTiO}_3$ -Phase mit  $\text{NiTiO}_3$  oder mit einer nur sehr wenig  $\text{Cd}^{2+}$  enthaltenden  $\text{NiTiO}_3$ -Phase sein kann. Offenbar wird die Lichtabsorption der Ni-haltigen  $\text{CdTiO}_3$ -Phase von derjenigen der  $\text{NiTiO}_3$ -Phase so verdeckt, daß erstere nicht mehr in der Farbkurve erkannt werden kann. Während  $\text{Ni}_{0,05}\text{Cd}_{0,95}\text{TiO}_3$  noch die gleiche Farbkurve wie (30) ( $x = 0,01$ ) liefert, ergibt sich diejenige von  $\text{Ni}_{0,075}\text{Cd}_{0,925}\text{TiO}_3$  (Abb. 4, Kurve d) bereits als Überlagerung zweier Farbkurven, nämlich der des Ni-haltigen  $\text{CdTiO}_3$  und der des  $\text{NiTiO}_3$ . Dies läßt sich auch an der visuellen Farbe erkennen (Tab. 2). Während die Ni-haltigen  $\text{CdTiO}_3$ -Phasen eine rosa Farbe zeigen, ist das heterogene Gemenge der Zusammensetzung  $\text{Ni}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}\text{TiO}_3$  gelblich-rosa, bedingt durch die intensiv gelbe Farbe des  $\text{NiTiO}_3$ . Auf Grund der spektralphotometrischen Untersuchung liegt die obere Grenze des Homogenitätsgebietes für die  $\text{CdTiO}_3$ -Phase  $\text{Ni}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$  im Bereich  $0,05 < x < 0,075$ . Wesentlich ist, daß die Hauptabsorptionsbanden ( $\bar{\nu}_1$ ,  $\bar{\nu}_2$  und  $\bar{\nu}_3$ ) der Ni-haltigen  $\text{CdTiO}_3$ -Phase gegenüber denjenigen von  $\text{NiTiO}_3$  oder  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{TiO}_3$  stark nach IR verschoben sind. Bemerkenswert ist ferner, daß in den Farbkurven der Ni-haltigen  $\text{CdTiO}_3$ -Phase die Interkombinationsbande  ${}^3\text{A}_{2g}(^3\text{F}) \rightarrow {}^1\text{E}_g({}^1\text{D})$  nicht als Schulter (vgl. dagegen die Farbkurve der  $\text{NiTiO}_3$ -Phase), sondern als freistehendes Maximum bei  $13\,000\text{ cm}^{-1}$  in Erscheinung tritt. Dies wird durch den relativ kleinen  $\Delta$ -Wert bedingt (s. Tab. 1), dem zur Folge der Abstand zwischen dem stark von  $\Delta$  abhängigen  ${}^3\text{T}_{1g}(^3\text{F})$ - und dem von  $\Delta$  unabhängigen  ${}^1\text{E}_g({}^1\text{D})$ -Term  $2700\text{ cm}^{-1}$  beträgt. Somit wird die Interkombinationsbande  ${}^1\text{E}_g({}^1\text{D})$  nicht von Bande  $\bar{\nu}_2$  verdeckt.

c) Röntgenographische Untersuchung des Systems  $\text{Ni}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$ 

Die Debyeogramme aller einheitlichen Phasen ließen sich hexagonal indizieren (vgl. Tab. 3 und 4). Für die Endglieder ( $x = 0$  und  $x = 1$ ) wurden folgende Gitterkonstanten gefunden:

$$\begin{aligned} \text{NiTiO}_3: a &= 5,031 \pm 0,002, c = 13,785 \pm 0,005 \text{ \AA}, \\ \text{CdTiO}_3: a &= 5,239 \pm 0,001, c = 14,840 \pm 0,005 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Tabelle 3

Substanz		$\text{Ni}_{0,05}\text{Cd}_{0,95}\text{TiO}_3$				
Temp., °C	Sinterzeiten, Stdn.	640	640	730	890	600
		5	+20	+20	+60	+20
Nachweis von NiTiO <sub>3</sub>	spektral-photometrisch	—	—	—	—	+
	röntgenographisch	—	—	—	—	—
Mischkristallbildung		unvollständig			reine CdTiO <sub>3</sub> -Phase	teilweiser Zerfall der Mischkrist.

Substanz		$\text{Ni}_{0,075}\text{Cd}_{0,925}\text{TiO}_3$				
Temp., °C	Sinterzeiten, Stdn.	640	640	730	890	600
		5	+20	+20	+60	+20
Nachweis von NiTiO <sub>3</sub>	spektral-photometrisch	+	+	+	+	+
	röntgenographisch	—	—	—	+	+
Mischkristallbildung		unvollständig			vollständig CdTiO <sub>3</sub> + NiTiO <sub>3</sub> -Phase	teilweiser Zerfall der Mischkrist.

Alle Phasen mit  $0,075 \leq x \leq 0,8$  zeigen Reflexe sowohl der CdTiO<sub>3</sub>- als auch der NiTiO<sub>3</sub>-Phase. Damit steht der röntgenographische mit dem spektralphotometrischen Befund in Einklang.

d) Spektralphotometrische Verfolgung des Reaktionsablaufes im System  $x \text{ NiO} + (1 - x) \text{ CdO} + \text{TiO}_2$ 

Da die Lichtabsorption eines mechanischen Gemisches von NiO, CdO und TiO<sub>2</sub> eine andere ist als diejenige des Reaktionsproduktes

Tabelle 4

$d$	$hkl$	$I$	$d^{-2}$	$d_{\text{ber.}}^{-2}$
4,967	003	12	0,0405	0,0410
4,358	101	14	0,0526	0,0532
3,879	012	14	0,0664	0,0668
2,877	104	100	0,1208	0,1215
2,622	110	100	0,1455	0,1459
2,482	015	6	0,1624	0,1625
2,316	113	24	0,1864	0,1869
2,243	021	6	0,1988	0,1992
1,937	024	60	0,2666	0,2675
1,921	107	4	0,2710	0,2718
1,799	116	40	0,3090	0,3099
1,7158	018	20	0,3397	0,3401
1,7025	211	6	0,3450	0,3451
1,6705	122	4	0,3584	0,3587
1,5561	214	40	0,4130	0,4134
1,5118	300	40	0,4375	0,4378
1,4840	125	6	0,4541	0,4544
1,4458	303	4	0,4784	0,4788
1,4353	208	6	0,4854	0,4861
1,4097	1.0.10	8	0,5032	0,5041
1,3950	119	6	0,5139	0,5149
1,3333	217	6	0,5625	0,5637
1,3099	220	14	0,5828	0,5837
1,2925	306	8	0,5986	0,6018
1,2658	223	4	0,6241	0,6247
1,2591	128	12	0,6308	0,6320
1,2418	0.2.10	10	0,6485	0,6501
1,1918	134	20	0,7040	0,7059
1,1586	315	12	0,7450	0,7462
1,1219	2.1.10	14	0,7945	0,7960
1,0848	404	8	0,8498	0,8511
1,0602	1.2.11	8	0,8897	0,8917
1,0412	318	12	0,9226	0,9238
1,0321	0.1.14	6	0,9388	0,9414
1,0255	229	2	0,9508	0,9527
1,0021	324	20	0,9959	0,9960
0,98995	410	20	1,0204	1,0214
0,98213	235	4	1,0367	1,0380
0,97083	413	6	1,0610	1,0624
0,96531	048	2	1,0685	1,0697
0,95976	1.3.10	20	1,0856	1,0878
0,93435	237	2	1,1455	1,1473
0,92530	1.1.15	14	1,1680	1,1708
0,91914	416	12	1,1837	1,1854
0,90765	238	8	1,2138	1,2156
0,90130	4.0.10	12	1,2310	1,2337

 $d$  = Netzebenenabstand in Å $I$  = Intensität der Reflexe in willkürlich gewählten Einheiten; Fe-gefilterte Co-Strahlung

( $\text{Ni}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$ ), ist es auch möglich, den Reaktionsablauf spektral-photometrisch zu verfolgen. Zu diesem Zweck wurden innige Mischungen der Carbonate des Ni und Cd mit  $\text{TiO}_2$  entsprechend der Zusam-

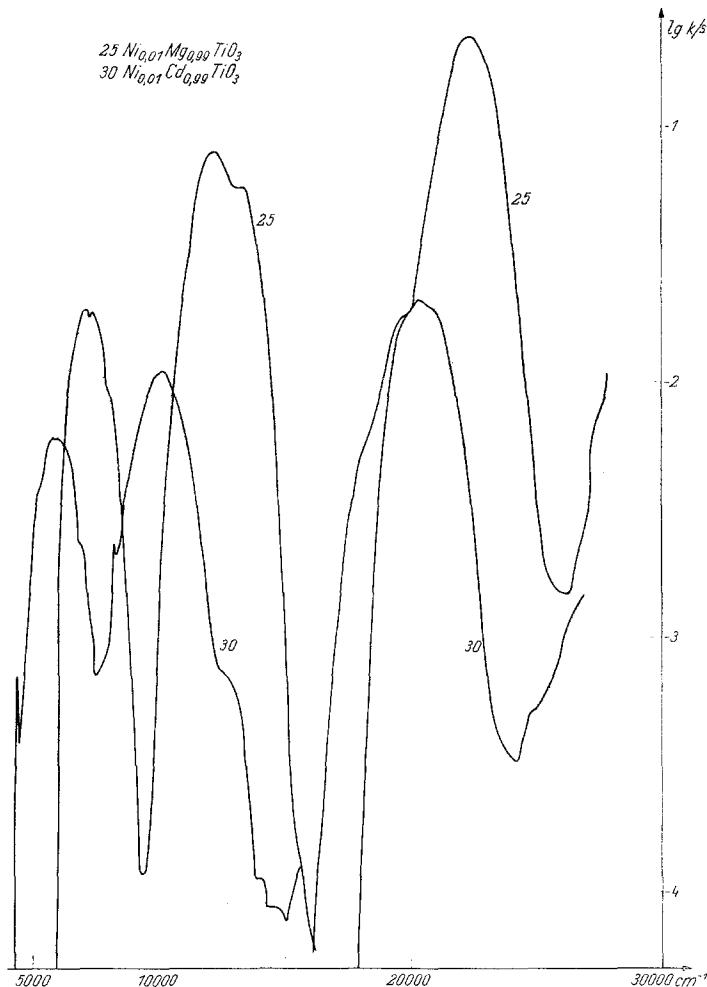


Abb. 2. Farbkurven von  $\text{Ni}^{2+}$  nach isomorphem Einbau in  $\text{MgTiO}_3$  und  $\text{CdTiO}_3$  (Ilmenit-Modifikation)

setzung  $x = 0,05$  (A) und  $0,075$  (B) nach vorherigem Erhitzen auf  $580^\circ$  sukzessive jeweils bestimmte Zeiten bei vier verschiedenen Temperaturen gesintert (s. Tab. 3) und nach jedem Intervall des Erhitzens die Lichtabsorption ermittelt.

Gemische, welche die Zusammensetzung A besitzen, zeigen bereits nach 5stdg. Erhitzen auf  $640^\circ\text{C}$  die Banden der Ni-haltigen  $\text{CdTiO}_3$ -

Phase (Abb. 4, Kurve *a*). Bande I und II haben ihre charakteristische Lage und Gestalt. Nur Bande III ist gegenüber der Korrespondierenden der reinen  $\text{CdTiO}_3$ -Phase in Richtung UV verschoben und weist eine

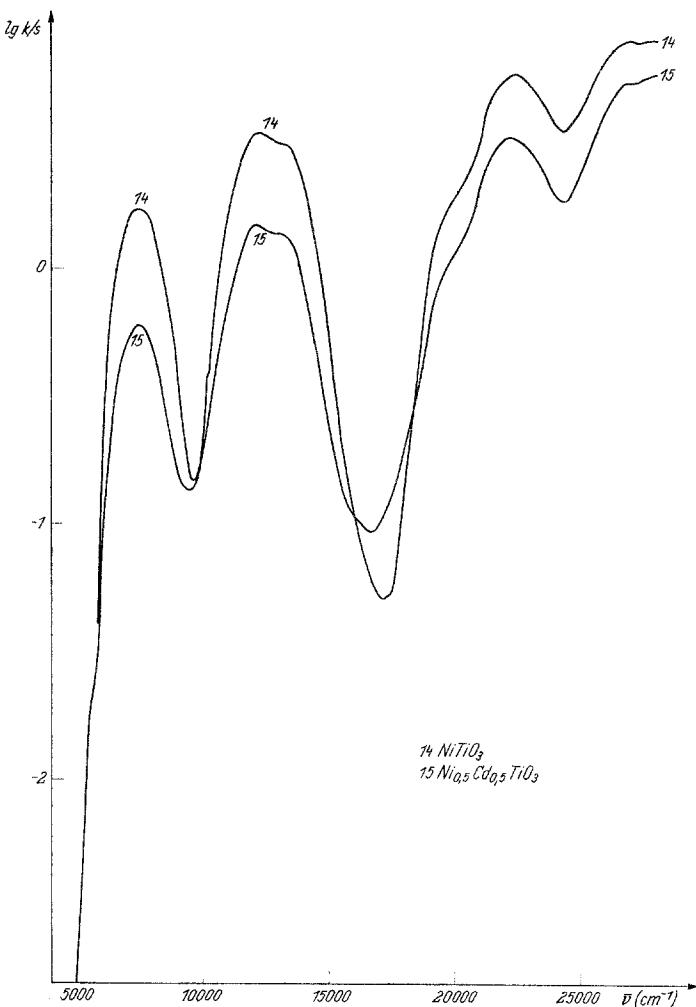


Abb. 3. Farbkurven von  $\text{NiTiO}_3$  und dem Reaktionsprodukt aus dem bei  $950^\circ\text{C}$  gesinterten Gemisch  $[0,5 \text{NiO} + 0,5 \text{CdO} + \text{TiO}_2]$

starke Unsymmetrie auf, im Gegensatz zur Bande III der reinen  $\text{CdTiO}_3$ -Phase. Erst nach 60stdg. Erhitzen auf  $890^\circ\text{C}$  besitzt Bande III ihre endgültige Gestalt (Abb. 4, Kurve *d*). Eindeutige Anzeichen für das Vorhandensein der  $\text{NiTiO}_3$ -Phase in den bei niedriger Temperatur erhaltenen Reaktionsprodukten sind nicht vorhanden. Jedoch kann man aus der

Gestalt der Bande III schließen, daß noch keine reine  $\text{CdTiO}_3$ -Phase vorliegt. Wir nehmen an, daß sich infolge des relativ niedrigen Schmelzpunktes von  $\text{CdO}$  zunächst  $\text{CdTiO}_3$  bildet, das dann langsam mit  $\text{NiO}$  und  $\text{TiO}_2$  zu  $\text{Ni}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$  reagiert. Wird  $\text{Ni}_{0,05}\text{Cd}_{0,95}\text{TiO}_3$  dann 20 Stdn.

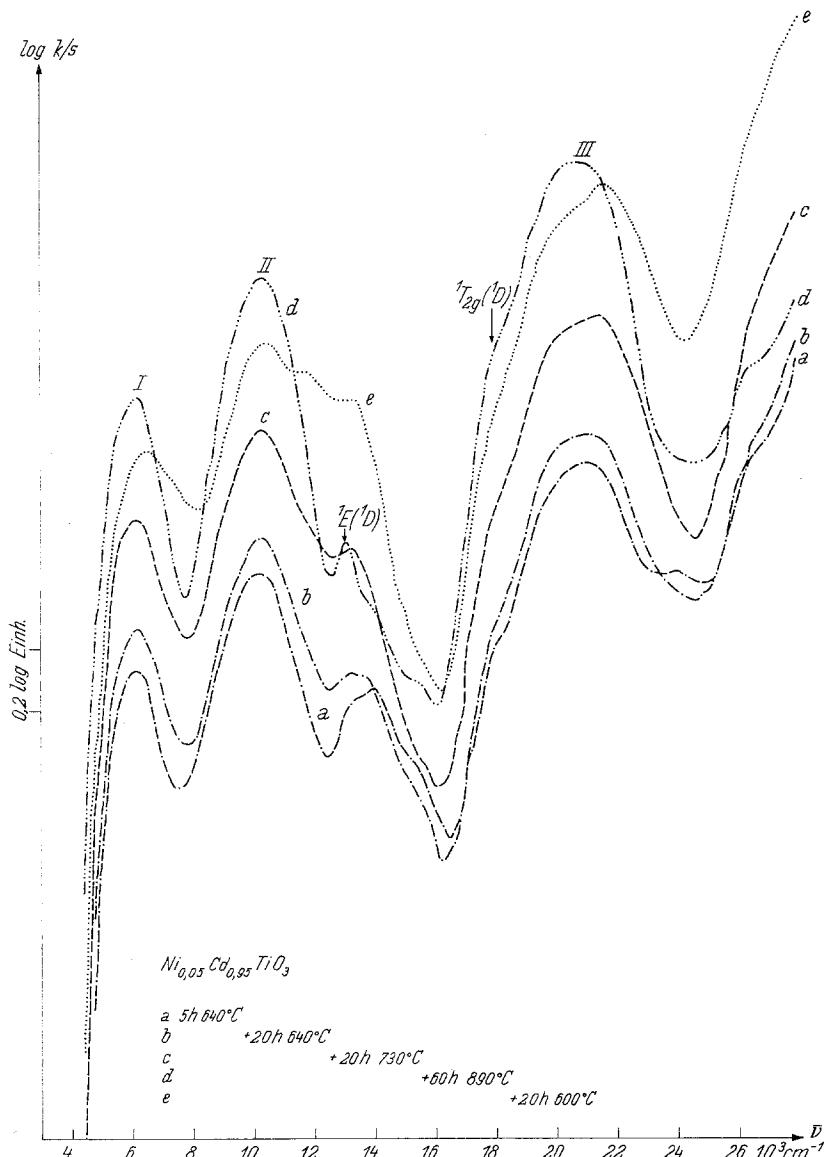


Abb. 4. Farbkurven von Reaktionsprodukten aus dem Gemisch  $[0,05 \text{ NiO} + 0,95 \text{ CdO} + \text{TiO}_2]$  nach verschiedenen Sinter-Zeiten und -Temperaturen

bei  $600^{\circ}\text{C}$  getempert, so lässt die Farbkurve deutlich die Gegenwart der  $\text{NiTiO}_3$ -Phase erkennen (Abb. 4, Kurve e). Bande I erscheint verbreitert, abgeflacht und nach UV verschoben, ebenso wie das in Richtung UV folgende Minimum. Bande II ist ebenfalls stark verbreitert und weist

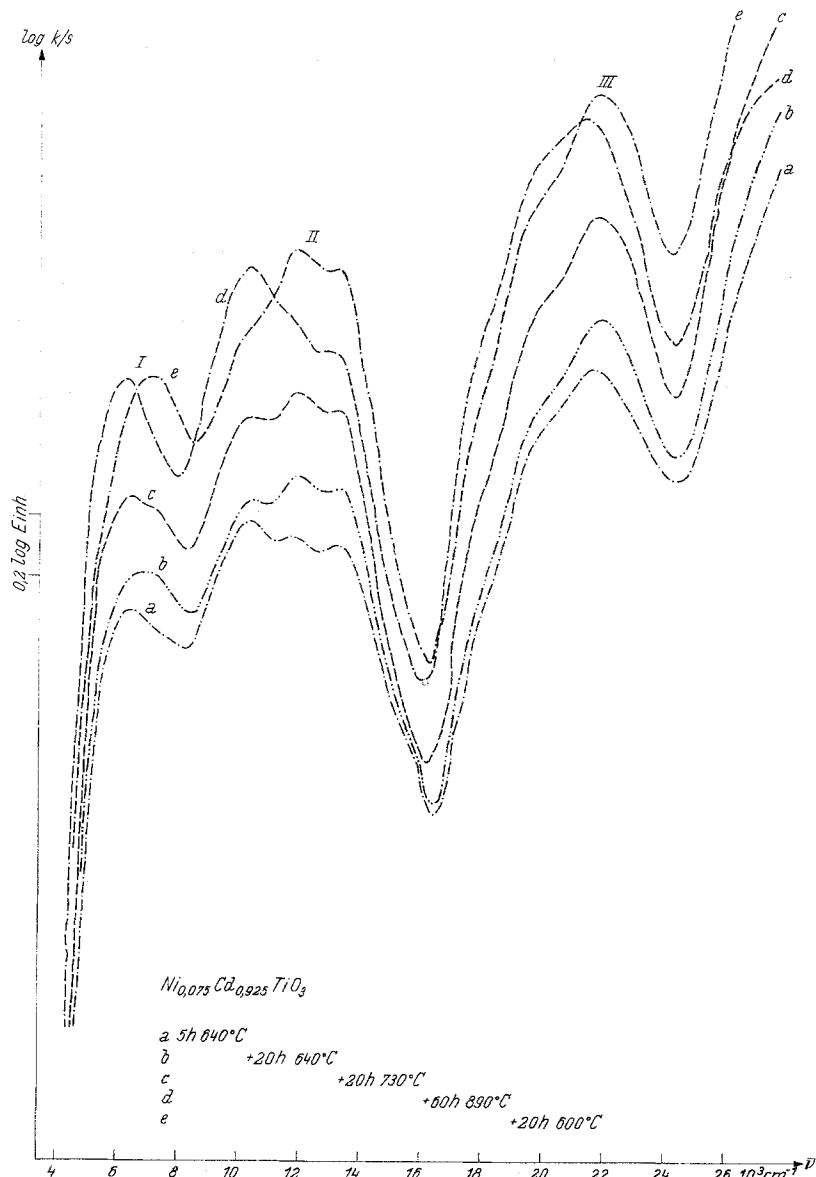
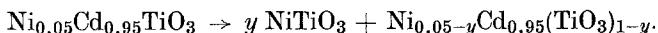


Abb. 5. Farbkurven von Reaktionsprodukten aus dem Gemisch  $[0,075 \text{ NiO} + 0,925 \text{ CdO} + \text{TiO}_2]$  nach verschiedenen Sinter-Zeiten und -Temperaturen

3 Maxima auf, von denen das längstwellige der  $\text{CdTiO}_3$ - und die beiden anderen der  $\text{NiTiO}_3$ -Phase zugeordnet werden können. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der dritten Bande. Es besteht somit kein Zweifel, daß der Mischkristall  $\text{Ni}_{0,05}\text{Cd}_{0,95}\text{TiO}_3$  bei  $600^\circ\text{C}$  in eine Ni-ärmere  $\text{CdTiO}_3$ -Phase und in  $\text{NiTiO}_3$  zerfällt:



Ein Oxidgemisch der Zusammensetzung B, das in der gleichen Weise gesintert wurde wie das Gemisch A, liefert Farbkurven (Abb. 5), die durchweg die Anwesenheit der  $\text{NiTiO}_3$ -Phase erkennen lassen. Die für die  $\text{CdTiO}_3$ -Phase charakteristischen Maxima treten nach 20stdg. Erhitzen bei  $730^\circ\text{C}$  noch nicht voll in Erscheinung (Abb. 5, Kurve c). Erst nach 60stdg. Erhitzen auf  $890^\circ\text{C}$  treten die Maxima der  $\text{CdTiO}_3$ -Phase scharf hervor, die Maxima der  $\text{NiTiO}_3$ -Phase zurück (Kurve d). Die Anwesenheit von  $\text{NiTiO}_3$  zeigt sich besonders in der stark verbreiterten Bande II, in der bei  $13300 \text{ cm}^{-1}$  eine Schulter mit waagerechtem Kurvenverlauf erscheint, wie sie für die Bande II der  $\text{NiTiO}_3$ -Phase charakteristisch ist.

Wird das Reaktionsprodukt 20 Stdn. bei  $600^\circ\text{C}$  getempert, so erhält man eine Farbkurve (Kurve e), die ähnlich derjenigen ist, die nach 20stdg. Temvern des Mischkristalles  $\text{Ni}_{0,05}\text{Cd}_{0,95}\text{TiO}_3$  bei  $600^\circ\text{C}$  resultiert und durch einen teilweisen Zerfall des Mischkristalles bedingt wird.

Aus den erhaltenen Versuchsergebnissen kann man schließen, daß die Bildung des  $\text{CdTiO}_3$  aus  $\text{CdCO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  bereits bei  $640^\circ\text{C}$  beginnt, und daß bei Gegenwart von  $\text{NiO}$  die Mischkristallbildung erst bei höheren Temperaturen quantitativ ist. Wie nicht anders zu erwarten, nimmt die Sättigungskonzentration an  $\text{Ni}^{2+}$  in der Mischphase  $\text{Ni}_x\text{Cd}_{1-x}\text{TiO}_3$  mit steigender Temperatur zu. Sie beträgt bei  $600^\circ\text{C}$  etwa 3, bei  $890^\circ\text{C}$  5 Atom% ( $x = 0,03$  bzw. 0,05).

### 3. Schlußfolgerung

Die Ergebnisse zeigen, daß die Hauptabsorptionsbanden eines farbgebenden Kations nach isomorphem Einbau in ein Wirtsgitter, das nur eine Art von kationischen Gitterpositionen besitzt, immer in Richtung IR verschoben werden, wenn das Gitter infolge isomorphen Ersatzes der gittereigenen Kationen durch größere aufgeweitet wird. Hier bewirkt eine Vergrößerung der Kationenlücken des Wirtsgitters auch immer eine Vergrößerung der mit den farbgebenden Kationen besetzten Lücken. Beim Vorliegen komplizierterer Wirtsgitter mit zwei Arten von kationischen Gitterpositionen ist dies nicht immer der Fall. So werden z. B. beim Austausch von  $\text{Al}^{3+}$  durch  $\text{Ga}^{3+}$  im  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  zwar die Oktaederlücken aufgeweitet, die Tetraederlücken jedoch im Mittel komprimiert, da

$[\text{Mg}]^4[\text{Al}_2]^6\text{O}_4$  ein Normal-,  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$  jedoch ein teilweiser Inversions-spinell mit statistischer Verteilung von  $\text{Ga}^{3+}$  über Tetraeder- und Oktaederlücken ist:  $\text{Mg}_{1/3}\text{Ga}_{2/3}]^4[\text{Mg}_{2/3}\text{Ga}_{4/3}]^6\text{O}_4$ . Trotzdem werden beim Über-

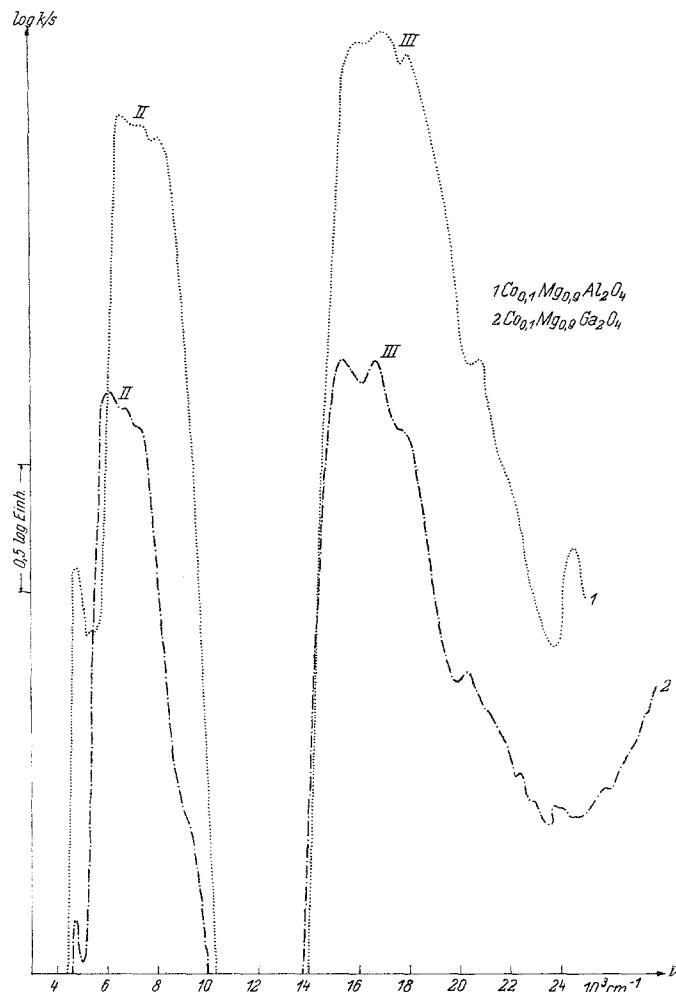


Abb. 6. Farbkurven von  $\text{Co}^{2+}$ , isomorph in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (1) und  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$  (2) eingebaut

gang  $\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{Ga}_2\text{O}_4$  die Hauptabsorptionsbanden des  $\text{Co}^{2+}$  nicht nach UV, sondern nach IR verschoben (Abb. 6), was einer Aufweitung der mit  $\text{Co}^{2+}$  besetzten Tetraederlücken entspricht<sup>4</sup>. Dies bedeutet, daß beim Austausch von  $\text{Al}^{3+}$  gegen  $\text{Ga}^{3+}$  alle Tetraederlücken,

<sup>4</sup> D. Reinen und O. Schmitz-Dumont, Z. anorg. allgem. Chem. **312**, 121 (1961).

die von  $\text{Ga}^{3+}$  besetzt werden, beträchtlich *schrumpfen*, diejenigen jedoch, die  $\text{Co}^{2+}$  und wahrscheinlich auch die  $\text{Mg}^{2+}$  als Koordinationszentrum besitzen, *aufgeweitet* werden. Dies sind lokale Effekte, die sich nicht röntgenographisch, wohl jedoch spektralphotometrisch erkennen lassen.

Unsere Ergebnisse zeigen weiter, wie einfach sich auf spektralphotometrischem Wege eine Mischkristallbildung nachweisen und die Phasenbereiche ermitteln lassen. Voraussetzung ist hier, daß die eine Grenzphase charakteristische Absorptionsbanden besitzt, von denen mindestens eine nicht mit den Banden der anderen Grenzphase koinzidiert. Wenn beide Grenzphasen kein charakteristisches Absorptionsspektrum besitzen, so läßt sich das Problem der Mischkristallbildung dennoch spektralphotometrisch lösen, wenn es gelingt, wenigstens die eine Grenzphase mit einem farbgebenden Kation als optischen Indikator zu dotieren. Dies soll im folgenden an dem System  $\text{Mg}_{1-y}\text{Cd}_y\text{TiO}_3$  gezeigt werden.

#### 4. Mischkristallbildung im System $\text{MgTiO}_3/\text{CdTiO}_3$

Da  $\text{MgTiO}_3$  fast die gleichen Gitterdimensionen wie  $\text{NiTiO}_3$  besitzt, konnte für das System  $\text{MgTiO}_3/\text{CdTiO}_3$  ebenfalls keine lückenlose Mischkristallreihe erwartet werden. Wie oben gezeigt wurde, besitzt  $\text{Ni}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{TiO}_3$  ein Absorptionsspektrum, dessen Banden gegenüber denjenigen von  $\text{Ni}_{0,01}\text{Mg}_{0,99}\text{TiO}_3$  um  $1300 \text{ cm}^{-1}$  in Richtung IR verschoben sind. Danach sollte sich die Ni-haltige  $\text{MgTiO}_3$ -Phase neben der Ni-haltigen  $\text{CdTiO}_3$ -Phase erkennen lassen. Im System  $\text{Ni}_{0,01}\text{Mg}_x\text{Cd}_{0,99-x}\text{TiO}_3$  zeigen die Substanzen mit  $x \leq 0,09$  das charakteristische Spektrum sowie die rosa Farbe der Ni-haltigen  $\text{CdTiO}_3$ -Phasen. Die Möglichkeit, daß die erhaltene Substanz aus  $\text{Ni}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{TiO}_3$  und  $\text{MgTiO}_3$  bestand, konnte von vornherein ausgeschlossen werden, da  $\text{MgTiO}_3$  im Gegensatz zu  $\text{CdTiO}_3$  mit  $\text{NiTiO}_3$  eine lückenlose Mischkristallreihe bildet und somit ein alleiniger Einbau von  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{CdTiO}_3$  in Gegenwart von  $\text{MgTiO}_3$  undenkbar ist. Eine Substanz der Zusammensetzung  $\text{Ni}_{0,01}\text{Mg}_{0,29}\text{Cd}_{0,7}\text{TiO}_3$  ist bereits gelb und läßt die charakteristische Absorption der Ni-haltigen  $\text{MgTiO}_3$ -Phase erkennen. Damit ergibt sich die bemerkenswerte Tatsache, daß in  $\text{CdTiO}_3$  mehr als 0,1  $\text{Cd}^{2+}$  durch  $\text{Mg}^{2+}$  isomorph ersetztbar ist, während sich nur etwas mehr als 0,05  $\text{Ni}^{2+}$  isomorph einbauen lassen, obwohl die Radien von  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  nach Goldschmidt praktisch gleich sind.

#### 5. Auswertung der Bandenlagen der Ni-haltigen $\text{CdTiO}_3$ - und $\text{MgTiO}_3$ -Phasen

##### Berechnung des Feldstärken- und Racah-Parameters ( $\Delta$ bzw. $B$ )

Für oktaedrisch koordiniertes  $\text{Ni}^{2+}$  lassen sich die Lagen der drei Hauptabsorptionsbanden  $\bar{\nu}_1$ ,  $\bar{\nu}_2$  und  $\bar{\nu}_3$  sowie die spinverbotene Bande

$\bar{v}(^1E_g)$  (vgl. das Übergangsschema S. 1435) nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$\bar{v}_1 = \Delta \quad 1)$$

$$\bar{v}_2 = 1,5 \Delta + 7,5 B - \frac{1}{2} (\Delta^2 + 225 B^2 - 18 \Delta B)^{1/2} \quad 2)$$

$$\bar{v}_3 = 1,5 \Delta + 7,5 B + \frac{1}{2} (\Delta^2 + 225 B^2 - 18 \Delta B)^{1/2} \quad 3)$$

$$B = \frac{(3 \bar{v}_3/\Delta) - 2 - (\bar{v}_3/\Delta)^2 \cdot \Delta}{27 - 15 \bar{v}_3/\Delta}$$

$$\bar{v}(^1E_g) = 2 C + 8,5 B + \Delta - (\Delta^2 + 12,25 B^2 + B \Delta)^{1/2} \quad 4)$$

Zur Ermittlung von  $\Delta$  dient Bande I ( $\bar{v}_1$ ) und zur Berechnung von  $B$  Bande III ( $\bar{v}_3$ ). Bande II ( $\bar{v}_2$ ) ist hierfür, da nur wenig von  $B$  abhängig, nicht geeignet. Außerdem müßte bei der Auswertung von  $\bar{v}_2$  die Spin-Bahnwechselwirkung der  $E$ -Komponente des  ${}^3T_{1g}(^3F)$ -Terms mit dem  ${}^1E_g(^1D)$ -Term berücksichtigt werden (vgl. das im Abschn. 2a hierüber Gesagte<sup>5</sup>). Aus  $\bar{v}(^1E_g)$  läßt sich nach 4) unter Einsetzen der für  $\Delta$  und  $B$  gefundenen Werte der *Racah*-Parameter  $C$  bzw. das Verhältnis  $C/B$  berechnen (siehe Tab. 1). Eine Berücksichtigung der Spin-Bahnwechselwirkung ist für  $Ni^{2+}$  in  $CdTiO_3$  nicht notwendig, weil die sich damit ergebende Korrektur wegen des relativ kleinen  $\Delta$ -Wertes im Bereich der Meßfehler liegen würde.

In Tab. 1 sind die Bandenlagen der Ni-haltigen Phasen  $Ni_{0,01}Mg_{0,99}TiO_3$  und  $Ni_{0,01}Cd_{0,99}TiO_3$  und die daraus berechneten Werte für  $\Delta$  und  $B$  enthalten.  $\Delta(Ni_{0,01}Cd_{0,99}TiO_3)$  ist um  $1300 \text{ cm}^{-1}$  kleiner als  $\Delta(Ni_{0,01}Mg_{0,99}TiO_3)$ , ganz entsprechend den Erwartungen.  $B$  ist für beide Phasen praktisch gleich. Zum Vergleich sind auch die aus  $\bar{v}_1$  und  $\bar{v}_3$  berechneten Werte für  $\Delta$  und  $B$  der Ni-haltigen  $MgO$ -Phase  $Ni_{0,05}Mg_{0,95}O$  aufgeführt. Der sich hier ergebende Wert für  $\Delta$  ist um  $1300 \text{ cm}^{-1}$  größer als für  $Ni_{0,01}Mg_{0,99}TiO_3$ . Wir haben die IR-Verschiebung beim Übergang  $Ni_xMg_{1-x}O \rightarrow Ni_xMg_{1-x}TiO_3$ , die auf einer Abnahme von  $\Delta$  beruht, auf eine Verzerrung des Koordinationsoktaeders zurückgeführt.

Sie kann aber auch anders erklärt werden. Vergleichen wir die Mischkristalle  $Ni_xMg_{1-x}O$  (1) und  $Ni_xMg_{1-x}TiO_3$  (2) so ist festzustellen, daß bei der kubisch dichten Packung der  $O^{2-}$  in (1) die Oktaederlücken zwischen den 111-Ebenen vollständig mit Kationen  $M^{2+}$  besetzt sind, während bei der hexagonal dichten Packung der  $O^{2-}$  in (2) die Oktaederlücken zwischen zwei zur hexagonalen  $c$ -Achse

<sup>5</sup> Chr. Klixbüll Jorgensen, Orbitals in Atoms and Molecules S. 144, Academ. Press, London, 1962. J. S. Griffith, The Theory of Transition metal Ions S. 307, Cambridge University Press, 1961.

senkrechten  $O^{2-}$ -Schichten nur zu  $\frac{2}{3}$  entweder mit  $M^{2+}$  oder mit  $Ti^{4+}$  besetzt sind. Man kann annehmen, daß die sich gegenseitig elektrostatisch abstoßenden  $O^{2-}$ -Schichten bei einer Besetzung von  $\frac{2}{3}$  der zwischenliegenden Oktaederlücken mit  $M^{2+}$  nicht so stark zusammengehalten werden wie bei vollständiger Besetzung mit  $M^{2+}$  oder  $\frac{2}{3}$  Besetzung mit  $Ti^{4+}$ . Dem zur Folge können die Abstände  $M^{2+}-O^{2-}$  in (2) tatsächlich größer als in (1) sein, so daß der Kristallfeldparameter  $\Delta$  für  $Ni^{2+}$  in (2) kleiner als in (1) sein muß.

Nicht nur  $\Delta$ , sondern auch  $B$  nimmt zu, wenn  $Ni^{2+}$  von  $CdTiO_3$  über  $MgTiO_3$  in  $MgO$  übergeführt wird. Diese Zunahme (insgesamt  $30 \text{ cm}^{-1}$ ) ist nicht groß und wir wollen hieraus nicht unbedingt die Schlußfolgerung ziehen, daß die zwischen  $Ni^{2+}$  und  $O^{2-}$  wirkenden kovalenten Bindungsanteile in der Reihenfolge  $Ni_xCd_{1-x}TiO_3 \rightarrow Ni_xMg_{1-x}TiO_3 \rightarrow Ni_xMg_{1-x}O$  abnehmen. Nach den Versuchen Drickamers<sup>6</sup> über die Druckabhängigkeit der Lichtabsorption von Übergangsmetallionen  $M^{n+}$ , die sich in Kristallgittern befinden, nimmt  $B$  mit steigendem Druck, d. h. mit geringer werdendem Abstand  $M-O$ , ab. Dies wird als Zunahme der kovalenten Bindungsanteile infolge der größeren Annäherung von  $M^{n+}$  an  $O^{2-}$  deutet. Dementsprechend sollte  $B$  in der Reihe  $Ni_xCd_{1-x}TiO_3 \rightarrow Ni_xMg_{1-x}TiO_3 \rightarrow Ni_xMg_{1-x}O$  abnehmen. Wir können aber mit Bestimmtheit sagen, daß dies nicht der Fall ist.

## Experimenteller Teil

### a) Darstellung der Substanzen

1. Die Nitratlösungen der betreffenden Metalle (Ni, Mg, Cd) wurden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung gemischt, mit der gewogenen Menge gefälltem  $TiO_2$  zur Trockene gedampft und schwach bis zur Zersetzung des Nitrats geäugt. Das fein zerriebene Oxidgemisch wurde zu Tabletten gepreßt und bei  $750^\circ - 900^\circ \text{ C}$  (Cd-haltige Gemische) oder bei  $1000^\circ \text{ C}$  (Cd-freie Gemische), gegebenen Falles mehrere Tage, bis zur Beendigung der Reaktion gesintert (röntgenographische Verfolgung des Vorganges).

2. Das fein zerriebene Gemisch der Carbonate (von Ni, Cd, Mg) mit gefälltem  $TiO_2$  wurde vorsichtig auf  $600^\circ \text{ C}$  (Cd-haltige Gemische) bzw. auf  $1000^\circ \text{ C}$  zur Austreibung des  $CO_2$  erhitzt und weiter wie unter 1 beschrieben verfahren.

### 3. Darstellung von $TiO_2$

$TiCl_4$  in wenig Wasser gegeben und mit  $NH_3 \cdot aq$  gefällt. Der gelartige Niederschlag wurde Cl-frei gewaschen (Membranfilter), bei  $120^\circ$  getrocknet und 2 Stdn. bei  $450^\circ \text{ C}$  geäugt. Das erhaltene  $TiO_2$  hatte einen Glühverlust von 0,5%.

<sup>6</sup> D. R. Stephans und M. G. Drickamer, J. Chem. Phys. **34**, 937 (1961).

### b) Spektralphotometrische Untersuchung

Die Substanzen wurden in einer Achatreibschale so fein zerrieben, daß die Hauptmenge einen Teilchendurchmesser von  $2,5\text{--}5\ \mu$  besaß (mikroskopische Kontrolle).

Verwendet wurde ein Zeiss-Spektralphotometer (PMQ II), Monochromator M 46) mit *Ulbrichtscher Kugel*. Im Bereich von  $4000$  bis  $15200\text{ cm}^{-1}$ : PbS-Zelle; im Bereich  $15400$  bis  $27800\text{ cm}^{-1}$ : Photozelle mit Multipliplier. Für genaue Messungen im nahen IR ist es notwendig, die *Ulrichtsche Kugel* gegen MgO als Weißstandard zu eichen.

Zur Gewinnung der charakteristischen Farbkurve wurde die *Schuster—Munck—Kubelka-Funktion*  $k/s = \frac{(1-R_{\text{diff}})^2}{2 R_{\text{diff}}}$  verwendet.  $k$  = Absorptions-,  $s$  = wellenlängenunabhängiger Streukoeffizient (vgl. G. Kortüm<sup>7</sup>),  $R_{\text{diff}}$  = diffuse Reflexion als Dezimalbruch anzugeben. Aufgetragen wurde  $\log k/s$  gegen die Wellenzahl.

Da das indizierte Debyeogramm von CdTiO<sub>3</sub> (Ilmenit-Modifikation) unseres Wissens noch nicht von anderer Seite veröffentlicht wurde, geben wir in Tab. 4 die von uns gefundenen  $d$ -Werte mit hexagonaler Indizierung wieder und stellen die sich hieraus ergebenden Werte für  $d^{-2}$  den berechneten ( $d^{-2}_{\text{ber}}$ ) gegenüber.

Unsere Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

---

<sup>7</sup> G. Kortüm, Angew. Chem. **75**, 653 (1963).