

DK 541.123.2:546.824'35-162:546.824'36-162:666-113.824'35:666.113.824'36:539.213.1

Über Gläser und kristalline Verbindungen in den Systemen $\text{Rb}_2\text{O-TiO}_2$ und $\text{Cs}_2\text{O-TiO}_2$ *)

Von HORST MARFELS, Würzburg

(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg)

(Eingegangen am 7. August 1968)

Es wird über die Herstellung reiner CO_2 - und H_2O -freier Gläser in den Systemen $\text{Rb}_2\text{O-TiO}_2$ (I) und $\text{Cs}_2\text{O-TiO}_2$ (II) berichtet. Der Glasbildungsbereich erstreckt sich von 35(I) bzw. 40(II) bis etwa 71 Mol-% TiO_2 . Die mit dem Alkaligehalt zu beobachtende starke Zunahme des Molvolumens der Gläser wird durch eine Aufweitung des Ti-O-Gerüsts durch die großen Alkaliionen bedingt. Die Lichtbrechung nimmt in gleicher Richtung ab, da sich die Struktur der Glasmatrix mit der Zusammensetzung ändert.

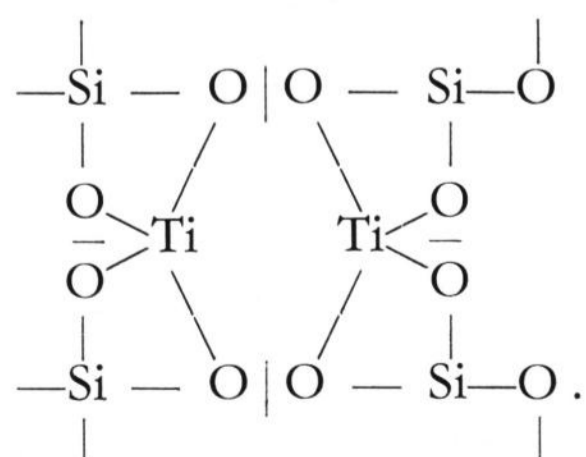
Die nach LORENZ-LORENTZ ermittelte Molrefraktion der Gläser zeigt in Abhängigkeit vom TiO_2 -Gehalt einen Verlauf, der sich durch Überlagerung zweier Effekte, nämlich der unterschiedlichen Vernetzung der $[\text{TiO}_x]$ -Polyeder und der Änderung der mittleren Koordinationszahl des Titans gegenüber Sauerstoff deuten läßt.

Als Kristallisationsprodukte der Gläser treten in der Hauptsache die Dilitanate des Rubidiums und Caesiums auf. Eine Analyse der Infrarot-Absorptionsspektren dieser Dilitanate ermöglicht eine Zuordnung der zwischen 10 und 25 μm gemessenen Ti-O-Grundschnitungen der Gläser. Das Gerüst der Rubidium- und Caesiumtitanatgläser besteht danach aus mit der Zusammensetzung wechselnden Anteilen von $[\text{TiO}_6]$ -, $[\text{TiO}_5]$ - und $[\text{TiO}_4]$ -Polyedern, die miteinander teils über Ecken, teils über Kanten verknüpft sind.

Seitdem Titan mit seinen in oxidischer Bindung interessanten Eigenschaften zum Bestandteil zahlreicher Sondergläser wurde, hat man versucht, die Anordnung dieses Nebenreihenelementes gegenüber seinen nächsten und ferneren Nachbarn in den Gläsern zu ergründen, ohne daß dieses Problem bis heute befriedigend gelöst wäre.

In den meisten kristallinen Oxidverbindungen ist das Titan im Mittel von sechs Sauerstoffatomen oktaedrisch umgeben. Die tetraedrische Konfiguration des Sauerstoffs ist nur relativ selten [1, 2]. Diese Befunde stehen mit den Modellvorstellungen der Kristallchemie (GOLDSCHMIDT, PAULING) im Einklang, wonach bei einem Radienverhältnis $R_{\text{K}}/R_{\text{O}} = 0,41$ bis $0,73$ mit der Koordinationszahl 6 zu rechnen ist ($R_{\text{Ti}}/R_{\text{O}} = 0,55$) [3].

Für die „kationischen“ Bestandteile der Glasmatrix wurden aber kleinere Koordinationen gegenüber Sauerstoff gefordert [4, 5], die bei hohen Temperaturen, z. B. in einer Schmelze, begünstigt sein sollten. So äußerte DIETZEL [6], daß in einer Titansilicat-Glasschmelze möglicherweise $[\text{TiO}_4]$ -Gruppen auftreten [6]. Den Einbau des Titans in das Gerüst eines Silicatglases stellte man sich nach ENDELL und HELLBRÜGGE schematisch etwa so vor [7]:



Die leichte Entmischungstendenz derartiger Gläser erklärte man durch die unvollständige Koordination des

Titans. Nach VARGIN [8] dagegen sollte TiO_2 in Form von Clustern (Haufen) in der Glasmatrix enthalten sein. Erst mit der Entdeckung der aus $[\text{TeO}_6]$ -Oktaedern aufgebauten Alkali-Tellurat-Gläser durch BRADY [9] konnte gezeigt werden, daß für die Glasbildung in sauerstoffhaltigen Systemen nicht unbedingt $[\text{MO}_4]$ - oder $[\text{MO}_3]$ -Gruppen vorliegen müssen.

Seit Bekanntwerden der reinen Alkalititanatgläser stehen sich zwei Hypothesen gegenüber:

1. Nach RAO [10] und anderen, vorwiegend angelsächsischen Verfasser [11, 12] kann sich Ti^{4+} in Silicatgläsern an der Bildung des „Glasnetzwerkes“ beteiligen, wobei es je nach Größe des Anteils als $[\text{TiO}_4]$ - oder als $[\text{TiO}_6]$ -Gruppe vorliegen soll. In reinen Alkalititanatgläsern nimmt man $[\text{TiO}_6]$ -Baueinheiten an [13].

2. Nach der russischen Arbeitsgruppe um BOBOVICH dagegen sind in titanhaltigen Silicatgläsern [14] sowie in Alkalititanatgläsern [15] hauptsächlich $[\text{TiO}_4]$ -Elemente enthalten. $[\text{TiO}_5]$ -Polyeder in Silicatgläsern wurden diskutiert [14].

Das hinsichtlich der Glasbildung bisher nur unzureichend untersuchte, einfache System Alkalioxid-Titandioxid [13] schien als Modell für titanhaltige Silicatgläser besonders geeignet, die Veränderungen der $[\text{TiO}_x]$ -Polyeder beim Schmelzprozeß bzw. bei der Glasbildung zu verfolgen.

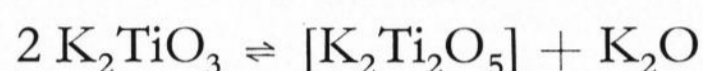
Die Struktur der Alkalititanatgläser sollte sich aus dem Aufbau der entsprechenden kristallinen Verbindungen ableiten lassen.

*) Gekürzte Fassung der von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Würzburg angenommenen Dissertation von Dipl.-Chem. H. MARFELS. Auszugsweise vorgetragen auf der 42. Glastechnischen Tagung am 14. Mai 1968 in Würzburg.

dungen bestimmen lassen, wenn man eine gleiche Nahordnung der Gerüstbausteine voraussetzt. In dieser Arbeit wird deshalb gleichzeitig versucht, Kristallbau sowie physikalische und chemische Eigenschaften der bei der Kristallisation der Gläser auftretenden Alkalititanate — soweit erforderlich — aufzuklären.

1. Bisherige Kenntnisse über Alkalititanatgläser

Im Jahre 1916 erwähnte NIGGLI in seiner Untersuchung über Gleichgewichte in carbonathaltigen Schmelzen: „In den rasch abgeschreckten Produkten mittlerer Konzentration findet man als Umrandungen und Einschlüsse der 2-Titanatkristalle in geringeren Mengen ein rötliches Glas von niederer Lichtbrechung. Es ist das bei der Reaktion



zurückgebliebene Gemisch von Alkali und Kalititanat bzw. von verschiedenen sehr kalireichen Titanaten“ [16].

Etwa 40 Jahre später beobachteten NEUHAUS und Mitarbeiter, daß eine Caesiumdititanatschmelze beim Abschrecken eine „glasartige“, in Wirklichkeit kristalline, schwach gelbliche Substanz liefert, die als Hochtemperaturmodifikation registriert wurde [17]. 1956 stellten BAYNTON und Mitarbeiter [18] sowie RAWSON [19] bei Gemischen aus K_2O und TiO_2 , Rb_2O und TiO_2 sowie Cs_2O und TiO_2 in einem sehr engen Bereich dicht bei der Zusammensetzung der Metatitanate Glasbildung fest.

Angeregt von RAWSON begann RAO das binäre System Alkalioxid– TiO_2 näher zu untersuchen, und es gelang ihm (1964), durch rasches Abschrecken im Gramm-Maßstab Gläser zu erhalten, an denen er zahlreiche Eigenschaften, wie Lichtbrechung, Dichte, ferner rohqualitativ Viskosität, Entglasungstendenz, Ausdehnungskoeffizient u. a. bestimmte [13]. Er nahm auch Infrarotspektren von diesen Gläsern auf, die aber wegen der Unreinheit seiner Proben zu Fehldeutungen Anlaß gaben, wie in dieser Arbeit gezeigt wird.

1966 schließlich veröffentlichten BOBOVICH und PETROVSKII [15] Ramanspektren binärer Rubidium- und Caesiumtitanatgläser, die entgegen den Anschauungen RAOS das Vorliegen von $[\text{TiO}_4]$ -Gruppen im Glasgerüst beweisen sollen.

2. Gläser aus den Systemen $\text{Rb}_2\text{O-xTiO}_2$ und $\text{Cs}_2\text{O-yTiO}_2$

2.1. Darstellungsmethode

2.1.1. Ausgangssubstanzen

Als Ausgangsprodukte standen hochreines TiO_2 (Anatas) (Firma E. Merck, Darmstadt) in Pulverform mit einem TiO_2 -

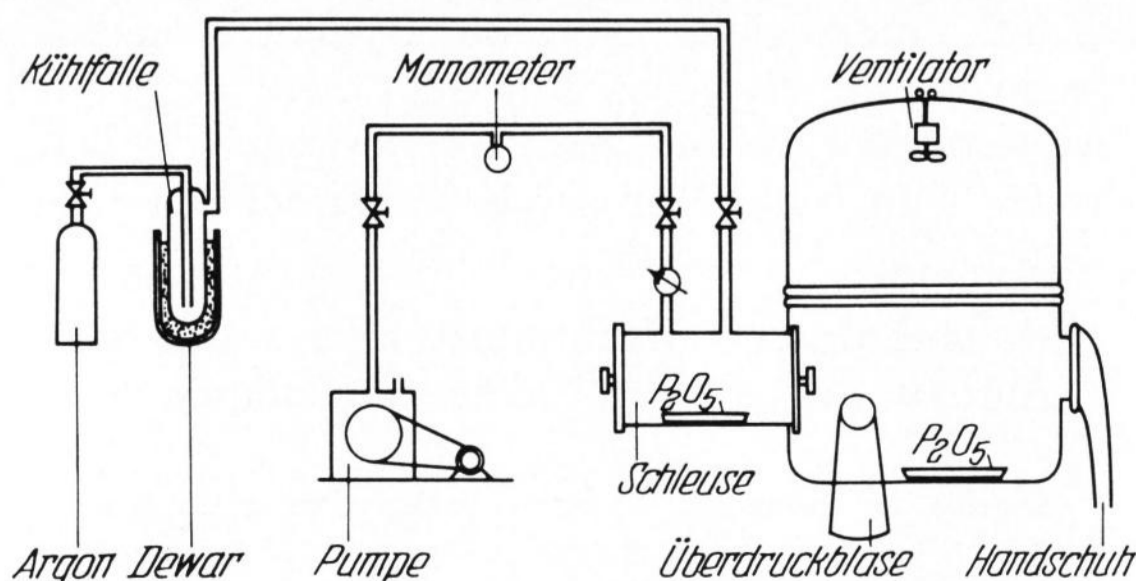


Bild 1. Anordnung für Arbeiten in trockener Inertgas-Atmosphäre mit einer sogenannten Glove-Box.

Gehalt von mehr als 99% sowie Rubidium- und Caesiumsalze (Dr. Th. Schuchardt, München, und Fluka AG., Buchs SG (Schweiz)) zur Verfügung.

In Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß sich weder Alkalinitrate noch -carbonate zur Herstellung reiner Caesium- und Rubidiumtitanatgläser eignen. Bei den verhältnismäßig niedrigen Schmelztemperaturen von 960 bis maximal 1270 °C und den kurzen Schmelzzeiten von etwa 12 bis 25 min können die entstehenden gasförmigen Zersetzungsprodukte (NO_2 , CO_2) nicht quantitativ entfernt werden. Andererseits beginnen Rb_2CO_3 und Cs_2CO_3 selbst bei Gegenwart von TiO_2 erst oberhalb ihrer Schmelzpunkte (837, \approx 850 °C) merklich in Oxid und CO_2 zu zerfallen, so daß unterhalb 1100 °C hergestellte Endprodukte stets carbonathaltig sind. Ein merklicher Carbonatgehalt beeinflusst aber nicht nur, wie Versuche ergaben¹⁾, verschiedene Eigenschaften der Gläser, sondern er verursacht auch eine starke Veränderung der später noch zu besprechenden Infrarotspektren. Aus diesem Grunde wurden Alkalihydroxide, teilweise als Monohydrate, eingesetzt, denn Wasser läßt sich leichter entfernen.

2.1.2. Herstellung carbonatfreier Proben

Sofern ein geringfügiger Carbonatgehalt nicht störte, z. B. bei der Herstellung der Proben für die Dichtebestimmung, wurden die Ausgangssubstanzen rasch an der Luft eingewogen und dann, wie unten beschrieben, weiter verarbeitet. In allen anderen Fällen wurde wie folgt verfahren:

Als Arbeitsraum diente eine sogenannte Glove-Box aus Plexiglas (Firma Mecaplex, Grenchen (Schweiz)), in der eine trockene (0,1 bis maximal 0,5 mg $\text{H}_2\text{O}/\text{l Gas}$)²⁾ und absolut CO_2 -freie (\ll 0,1 Vol.-%)²⁾ Inertgasatmosphäre erzeugt wurde (Bild 1).

Dazu wurde die Hauptkammer bis zu einem Druck von 1 Torr ausgepumpt und dann mit trockenem, reinstem Argon gefüllt, das zuvor durch eine Kühltalle mit flüssiger Luft geleitet wurde, um etwa noch enthaltenes Wasser und CO_2 auszufrieren. Die letzten evtl. durch Undichtigkeiten oder durch Diffusion hineingelangten Feuchtigkeitsspuren konnten durch Nachtrocknen mit granuliertem Phosphorpentoxid weitgehend entfernt werden.

In dieser Kammer wurde eine kleine Menge Alkalihydroxid in eine dicht schließende, vorgewogene Ampulle gefüllt. Der durch Differenzwägung bestimmte Anteil an trockenem TiO_2 wurde an der Luft in den Schmelztiegel (Pt/Rh 80/20) eingewogen. Nach Verdrängung der Luft durch trockenem Stickstoff wurde das unter Argon befindliche Alkalihydroxid rasch hinzugegeben und der bedeckte Tiegel, in den ständig von oben scharf getrockneter Stickstoff strömte, in einen Osram-Ofen mit der erforderlichen Temperatur eingeführt. Die geschmolzene Substanz nahm maximal den 20. Teil des Tiegelvolumens ein, um ein für das Abschrecken günstiges Verhältnis von Substanz- zu Tiegeloberfläche zu erzielen. Nach 10 bis 20 min wurde der bedeckte (zur Vermeidung von Alkaliverlusten) Tiegel mit der dünnflüssigen Schmelze so schnell wie möglich

¹⁾ MARFELS, H.: Diss. Univ. Würzburg 1967.

²⁾ Gemessen mit einem Gasspürgerät (Firma Drägerwerk, Lübeck), Prüfröhrchen 0,1 Wasserdampf, 0,1% a Kohlendioxid.

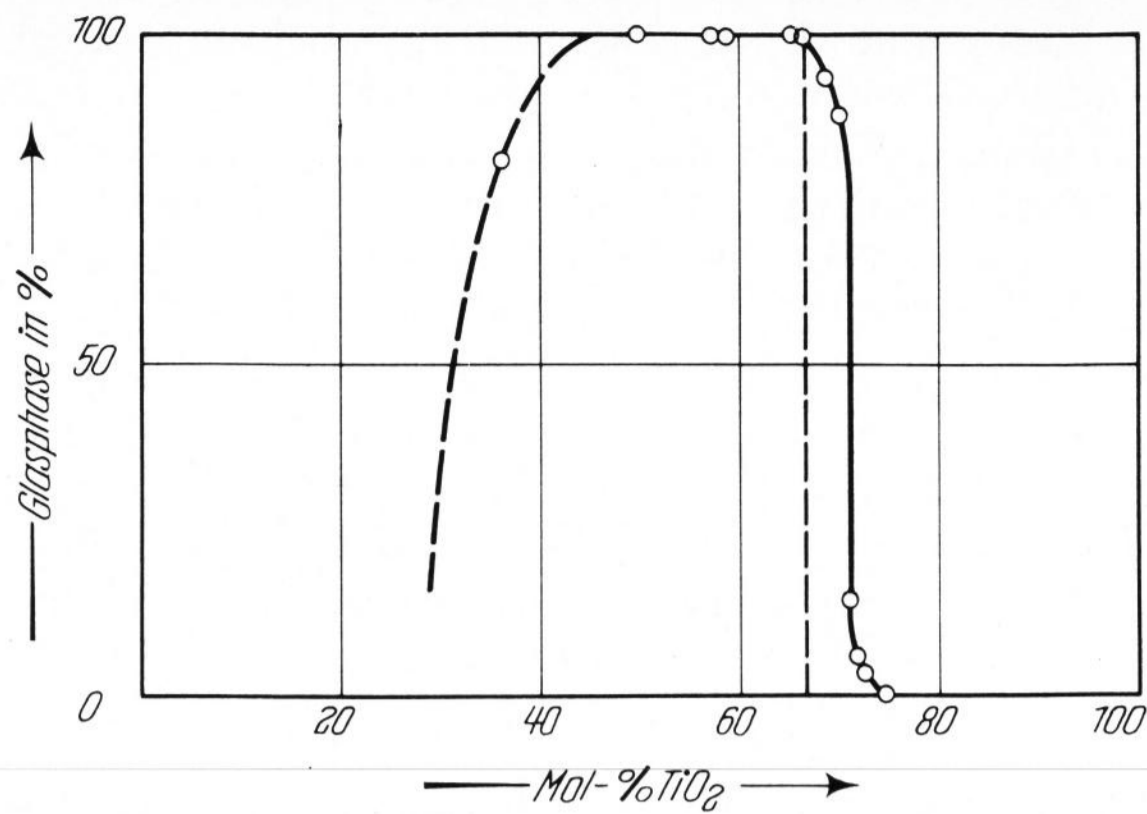


Bild 2. Glasbildungsbereich im System Rb₂O-TiO₂.

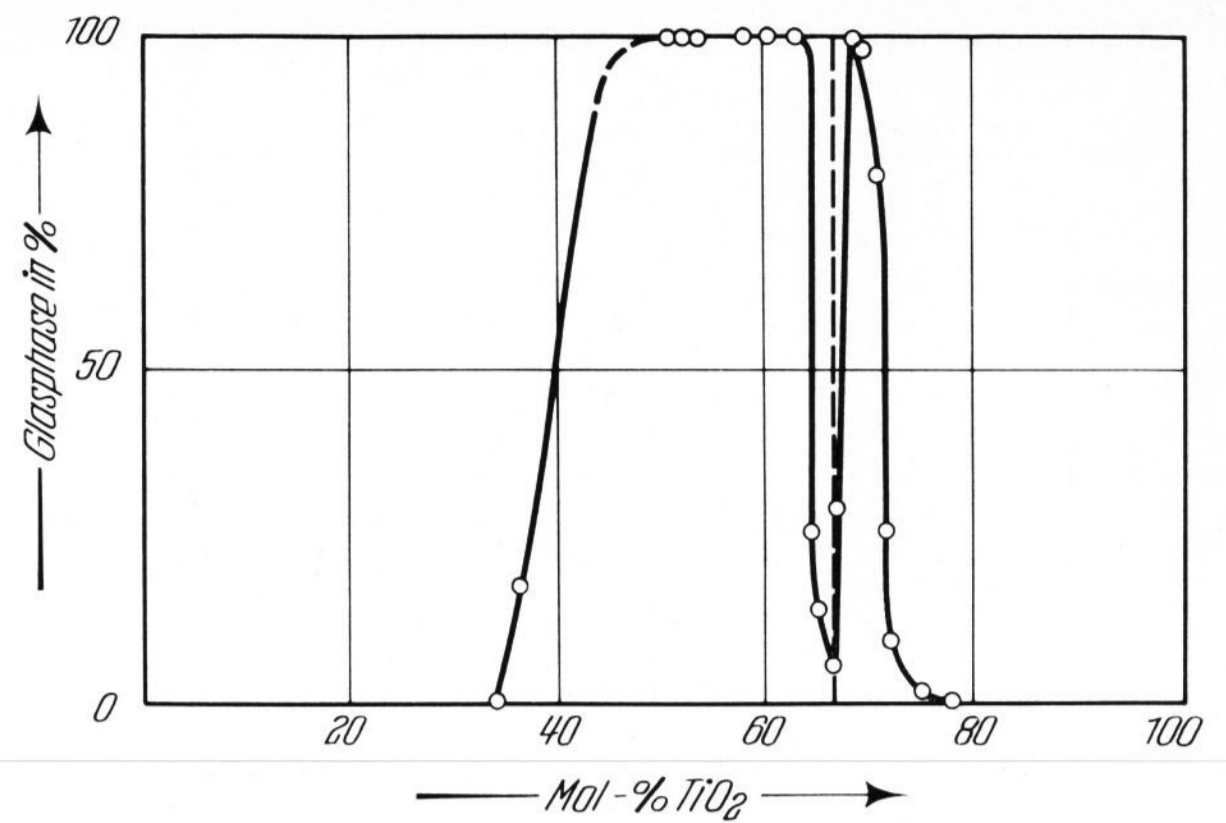


Bild 3. Glasbildungsbereich im System Cs₂O-TiO₂.

bis etwa zur Mitte in Eiswasser³⁾ getaucht. Das entstandene Glas wurde in einer, in der Regel mit trockenem Inertgas gefüllten Ampulle über P₂O₅ aufbewahrt. Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug bei dieser Arbeitsweise etwa 200 grad/s.

2.2. Glasbildungsbereich

Alkalititanatgläser lassen sich nur durch mehr oder weniger schroffes Abschrecken ihrer Schmelze erhalten, wenn man von Ausnahmen der Glasbildung im Mikromaßstab bei speziellen Zusammensetzungen absieht.

Das Verhältnis von Glas zu Kristall (% Glasphase) bei verschiedenen Zusammensetzungen wurde recht gut reproduzierbar erhalten, nachdem die zuvor gewogene Probe mechanisch in kristallinen und glasigen Anteil getrennt worden war. Aus Gesamtgewicht, Gewicht der kristallinen Phase und dem mit Hilfe eines Mikroskopes mit Meßokular ermittelten Feinkristallgehalt des Glases ergab sich der prozentuale Anteil Glasphase der betreffenden Probe.

Alle Angaben beziehen sich auf die genannten Abschreckbedingungen, deren Änderung nur zu einer Verschiebung der Kurven in Richtung der Ordinatenachse führt (Bilder 2 und 3).

Die Tendenz zur Glasbildung⁴⁾ ist erwartungsgemäß in Bereichen, in denen keine Verbindung mit großer Ausscheidungstendenz existiert, am größten. Das aus rund 60 Mol-% TiO₂ und 40 Mol-% Cs₂O bestehende System konnte völlig glasig erhalten werden, wenn die Ausgangsmenge noch das Vierfache des als Norm eingesetzten Betrages an Gesamtoxid betrug. Das gleiche System (60/40) zeigte sogar noch deutlich Glasbildung, wenn die Probe nicht abgeschreckt, sondern nur an der Luft abgekühlt wurde. Umgekehrt widerstand dieses Glas beim Erhitzen relativ hartnäckig der Kristallisation. Nach einer Behandlung von 2 min bei 950 °C, 2 min bei 950 bis 500 °C, 15 min bei 500 °C und 1 h bei 200 °C war etwa noch die Hälfte der ursprünglichen Glasphase vorhanden (Probe von etwa 200 mg). Demgegenüber

³⁾ Eiswasser, das auch von RAO [13] zum Abschrecken benutzt wurde, bewirkt eine deutliche Erhöhung der Glasbildung (siehe 2.2.) im Vergleich zu Wasser von Zimmertemperatur. Die relativ hohe Schmelzenthalpie des Eises ΔH = 6,008 kJ/Mol dürfte dafür verantwortlich sein. Außerdem garantiert Eiswasser konstante Abschreckbedingungen.

⁴⁾ RAO [13] gibt als Grenzen für die Glasbildung im System Cs₂O-TiO₂ 33 und 75 Mol-% TiO₂ an. Die Angaben dieser Arbeit (z. B. in der Zusammenfassung) beziehen sich auf den Bereich, in dem die Proben etwa 50% Glasphase enthalten.

kristallisieren die Proben nahe der Zusammensetzung des Ditantats (66,6 Mol-% TiO₂) nach kurzem Erwärmen fast schlagartig.

2.3. Hydrolyseempfindlichkeit

Alle Gläser sind bereits gegenüber Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich. Gläser mit mehr als 46 Mol-% Alkalioxid erweichen an der Luft nach wenigen Minuten oberflächlich, während Proben mit 35 Mol-% und weniger Alkalioxid auch nach Tagen keine Veränderung erkennen lassen.

Durch Behandlung mit viel Wasser, schneller noch durch verdünnte Säuren, werden die Gläser zu den entsprechenden Alkalihydroxiden bzw. deren Salze und Titandioxid zersetzt. SCHMITZ-DUMONT und RECKHARD [20] fanden beim Auslaugen der vergleichsweise beständigeren kristallinen Ditantate des Rubidiums und Cæsiums, daß nach 350 h bei 22 °C aus Rb₂Ti₂O₅ 91,4% und aus Cs₂Ti₂O₅ in der gleichen Zeit 95% des gesamten Alkalioxids in Lösung gegangen waren.

2.4. Farbe

Charakteristisch ist, daß die Farbtöne beim Übergang zu alkalireicheren Zusammensetzungen immer dunkler werden:

R = Rb oder Cs

TiO ₂ / R ₂ O:	1,0:0,5	1,0:0,7	1,0:1,0	1,0:1,7
--------------------------------------	---------	---------	---------	---------

Farbe:	blaßgelb bis farblos	braun bis blaßbraun	tiefdunkelbraun	tief-schwarz
--------	----------------------	---------------------	-----------------	--------------

Noch alkaliärmere Gläser sind völlig farblos. Bei gleichen Zusammensetzungen traten mitunter auch verschiedene Farbtöne auf. So waren zwei unter gleichen Bedingungen, aber aus verschiedenen RbOH-Präparaten hergestellte Rubidiumtitanatgläser mit 50 Mol-% TiO₂ einmal dunkelbraunrot, ein anderes Mal schmutziggrün gefärbt. Titanreichere Proben fielen — bei gleicher Zusammensetzung — einmal gelblich, dann farblos oder blaßrosa aus.

Für die Farbgebung sind verschiedene Ursachen in Betracht zu ziehen: Die Eigenfarbe der Alkalioxide ändert sich mit wachsender Kationengröße: K₂O farblos (r_{K+} = 1,33 Å), Rb₂O blaßgelb, bei Gegenwart von Rb kupferrot [21] (r_{Rb+} = 1,49 Å), Cs₂O orangerot bis rot, bei Gegenwart von Cs braun bis schwarz [22] (r_{Cs+} = 1,69 Å). Da die reinen, binären Verbindungen

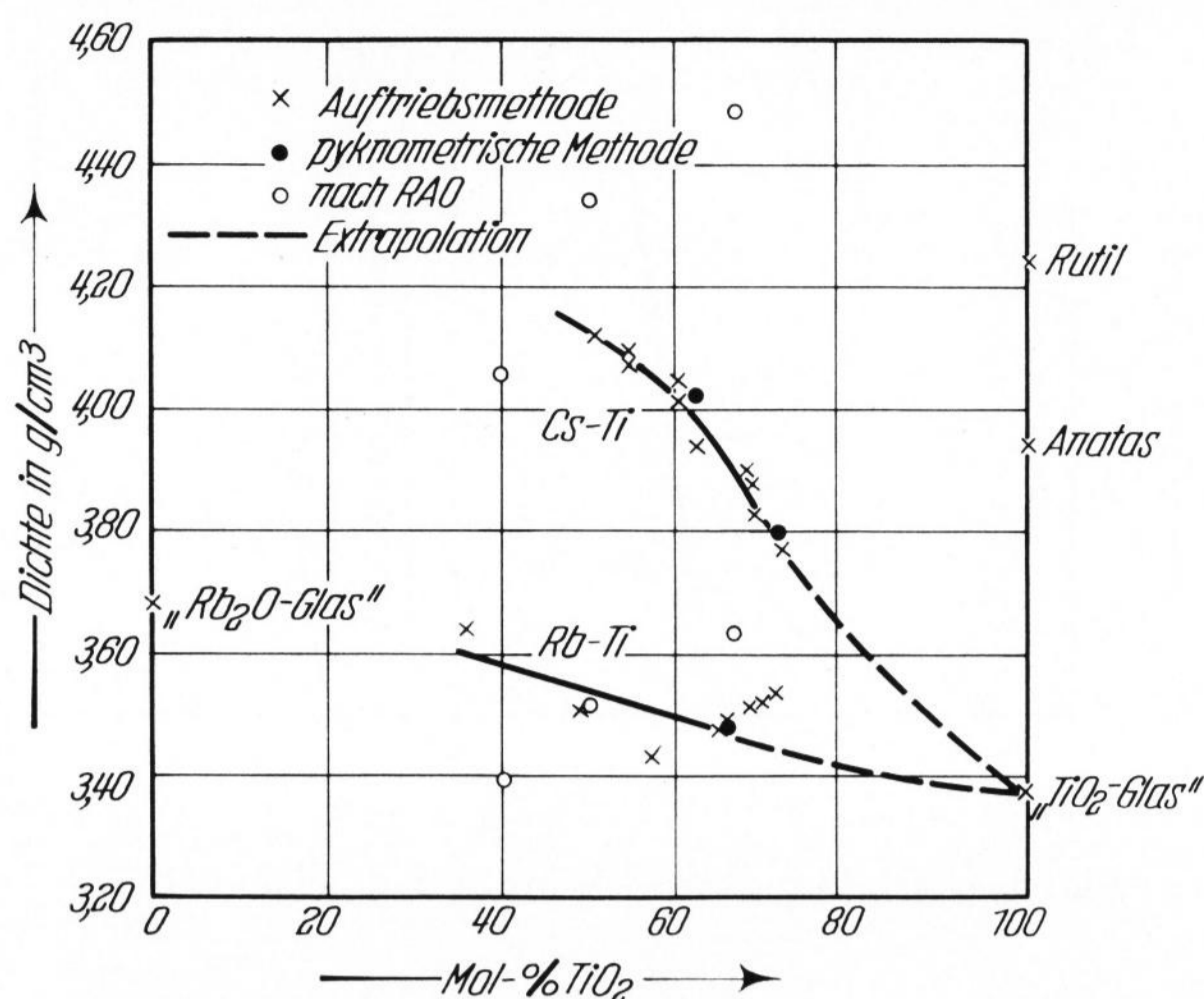


Bild 4. Dichten der Gläser in den Systemen $\text{Rb}_2\text{O-TiO}_2$ und $\text{Cs}_2\text{O-TiO}_2$.

Die hypothetische Dichte des „glasigen TiO_2 “ wurde errechnet.

mit Alkalioxiden im Idealfall durchweg farblos sind, kann nur beim Schmelzprozeß geringfügig gebildetes freies Alkali evtl. für eine schwache Färbung verantwortlich sein. Tatsächlich beobachtete NIGGLI [16], daß sich sein K_2CO_3 (vermutlich verunreinigt durch Rb_2CO_3 und Cs_2CO_3) nach längerem Erhitzen auf 900 bis 1000 °C beim Abkühlen rosa bis tiefrot gefärbt hatte.

Platinspuren, die durch die als Sauerstoffüberträger wirkenden Alkalioxide und -hydroxide leicht in die Schmelzen gelangen, können auch deutliche Verfärbungen bewirken. Die Analyse eines alkalireichen Titanglases von tiefbrauner Farbe ergab einen Gehalt von 0,072% Platin, was für eine Kolloidfärbung ausreichend wäre.

Die in den meisten beständigen Titanverbindungen vorliegenden farblosen Ti^{4+} -Ionen lassen sich leicht zu den violetten Ti^{3+} -Ionen reduzieren. Man kennt braune bis tiefviolette Alkali-Titan-Silicatgläser, deren Färbung auf die Anwesenheit von $[\text{Ti}^{\text{III}}\text{O}_6]$ zurückgeführt wird [23, 24]. Die Analysen von sechs verschiedenen zusammengesetzten Alkalititanatgläsern ergaben 0,007 bis 0,08 Gew.-% Ti_2O_3 (Mittelwert 0,04 Gew.-%), ohne daß

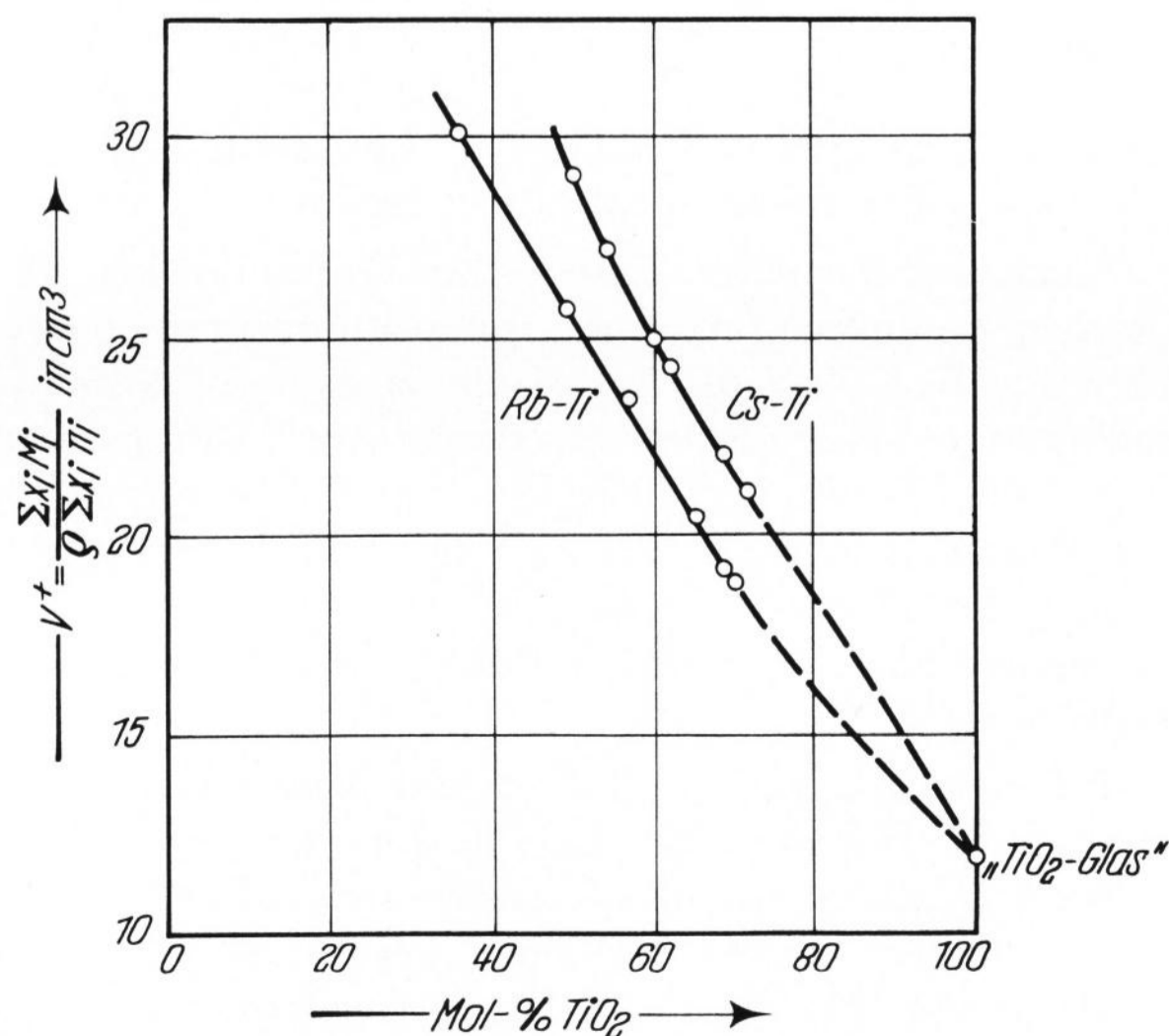


Bild 5. Molvolumen der Gläser in den Systemen $\text{Rb}_2\text{O-TiO}_2$ und $\text{Cs}_2\text{O-TiO}_2$.

eine bestimmte Gesetzmäßigkeit in Richtung zunehmenden oder abnehmenden Alkaligehalts zu erkennen war. Eine Ausnahme machte nur ein fast schwarz gefärbtes Rubidiumtitanatglas mit 80,8 Gew.-% Rb_2O , das 0,65 Gew.-% Ti_2O_3 enthält. Versuche, die Schmelzen dunkler Proben durch Einleiten von Sauerstoff zu entfärben, führten zu keinem Erfolg. Wasserstoff dagegen reduzierte unter diesen Bedingungen sofort zu blauem Ti^{3+} . Nach JAHN [23], der ebenfalls in einigen titanhaltigen Gläsern keine reproduzierbaren Verfärbungen erzielen konnte, sollen Resonanzerscheinungen zwischen Ti^{3+} - und Ti^{4+} -Ionen eine Rolle spielen.

2.5. Dichte, Molvolumen

Die Dichte wurde pyknometrisch und nach der Auftriebsmethode in trockenem Toluol der Dichte $\rho^{25^\circ} = 0,861 \text{ g/cm}^3$ bei 25 °C bestimmt (Bild 4).

In beiden Systemen nimmt die Dichte mit wachsendem Alkaligehalt zu, und zwar bei Rubidiumtitanatgläsern um $0,04 \text{ g/cm}^3$, bei Caesiumtitanatgläsern um $0,16 \text{ g/cm}^3$ jeweils beim Austausch von 10 Mol-% TiO_2 . Gläser mit mehr als 64 bzw. 50 Mol-% Alkalioxid konnten wegen der zu stark streuenden Werte der sehr kleinen Proben nicht mehr untersucht werden.

Besser als die Dichte eignet sich für Aussagen über die Glasstruktur das auf ein Grammatom Sauerstoffionen bezogene Molvolumen [25], das sich leicht berechnen läßt nach der Beziehung

$$V^+ = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\bar{M}}{\sum x_i n_i} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\sum x_i M_i}{\sum x_i n_i} \text{ in cm}^3 \quad (1)$$

(x_i = Molenbruch, M_i = Molgewicht der Komponente i , n_i = Zahl der Sauerstoffatome der Oxidkomponente i).

Man sieht, daß das Molvolumen V^+ der Gläser trotz wachsender Dichte mit abnehmendem TiO_2 -Gehalt stark zunimmt, da mit der Einführung der großen, masse-reichen Alkaliatome der Zähler von Gleichung (1) mit dem mittleren Molgewicht \bar{M} der Gläser unverhältnismäßig schneller anwächst, als die im Nenner stehende Dichte (Bild 5).

2.6. Lichtbrechung

Infolge der hohen Sprödigkeit und der großen Hygroskopizität der Alkalititanatgläser, die eine mechanische Bearbeitung der Proben unmöglich machen, konnte nur das Einbettungsverfahren mit Immersionsflüssigkeiten⁵⁾ bekannter Lichtbrechung verwendet werden. Das benutzte Interferenzfilter (Schott & Gen., Mainz) lieferte eine Wellenlänge $\lambda = 585 \text{ nm}$, die etwa der der gelben Natrium-Linie n_D mit $\lambda = 589,3 \text{ nm}$ entspricht. Im folgenden wird deshalb nur kurz von n_D -Werten gesprochen (Bild 6).

Die n_D -Werte von RAO [13] sind, wie das Diagramm zeigt, besonders im alkalireichen Gebiet durchweg größer als die hier mitgeteilten, was sich auf die längeren Schmelzzeiten (bei RAO maximal 45 min, in dieser Arbeit 15 bis 20 min) der größtenteils nicht analysierten Proben dieses Verfassers und evtl. weniger schroffe Abschreckbedingungen zurückführen läßt. Die Erfahrung, daß die Brechungsindizes schnell gekühlter Gläser tiefer liegen als die von normal gekühlten, konnte durch Versuche von KREIDL und Mitarbeitern [26] bestätigt werden.

⁵⁾ Die Flüssigkeiten für die Intervalle von $n = 1,705$ bis $n = 2,11$ stammten von der Firma Cargille Laboratories Inc., N. Y., USA. Oberhalb von $n = 2,11$ wurden Schmelzen aus Schwefel und Selen benutzt.

2.7. Molrefraktion

Weitere Informationen über die Struktur der Grundmatrix lassen sich durch Kombination von Molvolumen und Lichtbrechung in der Beziehung von LORENZ-LORENTZ erhalten. So spiegelt sich die durch die elektrischen Felder gewisser Kationen verursachte unterschiedliche Deformation der Elektronenhülle des Sauerstoffs in einer charakteristischen Veränderung dieser Größe wieder. Um zu einer sinnvollen Relation mit der eine Gerade darstellenden Idealkurve⁶⁾ der kristallinen Alkalititanate zu kommen, wurden die nach

$$R_M' = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

errechneten Werte der Gläser durch die Gesamtzahl der in den Verbindungen enthaltenen Mole Alkalioxid und TiO₂ dividiert.

Aus dem Verlauf beider Kurven (Bild 7) kann bereits auf einen ähnlichen strukturellen Aufbau beider Glasysteme geschlossen werden. Auf die für die Interpretation der Glasstruktur sehr wesentliche Lage der Punkte 1 und 2 der Molrefraktion der kristallinen Alkalititanate wird erst nach Besprechung der IR-spektroskopischen Meßergebnisse eingegangen.

Aus den Molrefraktionen der Verbindungen lassen sich über die Beziehung nach LORENZ-LORENTZ angenähert Dichte und Lichtbrechung der reinen Oxide im hypothetischen glasigen und im kristallinen Zustand, soweit noch nicht bekannt, berechnen (Tabelle 1). Dabei ist zu beachten, daß bei Rechnungen, welche auf der gemessenen Molrefraktion des Rubidiumditanats basieren, die dort vorliegenden — wie noch bewiesen wird — ungewöhnlichen Koordinationsverhältnisse des Titans berücksichtigt werden müssen. Die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte können nur zur groben Orientierung dienen, denn sie wurden unter Voraussetzung der in Wirklichkeit nur unvollkommenen Additivität der R_M-Werte der Oxide und z. T. unter Zuhilfenahme empirischer Faktoren ermittelt.

Tabelle 1. Dichte und Lichtbrechung der reinen Oxide im hypothetischen glasigen und im kristallinen Zustand

Oxid	Dichte in g/cm ³	Lichtbrechung
Rb ₂ O (krist.)	3,72	1,54 (ber.)
Rb ₂ O (glasig)	3,68 (ber.)	1,55 ¹⁾ (ber.)
Cs ₂ O (krist.)	4,36	1,59 (ber.)
Cs ₂ O (glasig)	4,07 ²⁾ (ber.)	1,57 (ber.)
TiO ₂ (Rutil)	4,24 ³⁾	2,71
TiO ₂ (glasig)	3,36 (ber.)	2,12 (ber.)

¹⁾ SUN [27] gibt einen ebenfalls errechneten Wert von 1,502 an mit dem Vermerk „niedrigster Wert“. Der hier mitgeteilte Brechungsindex stellt gewissermaßen eine obere Grenze dar.

²⁾ Die der Berechnung zugrundeliegenden Brechungsindizes der Caesiumsilicatgläser [28] sind wahrscheinlich etwas zu niedrig. Mit größerem n_D-Wert wird aber auch die Dichte größer.

³⁾ Da dieser Wert durchweg an natürlichen Rutilkristallen bestimmt wurde, schwanken die Literaturangaben sehr (4,2 bis 4,3). Obige Angabe stammt aus dem neuesten Taschenbuch von D'ANS-LAX (1967) und ist ein guter Mittelwert.

3. Kristalline Rubidium- und Caesiumtitanate

3.1. Bekannte Verbindungen

Die Ditanate wurden vor allem durch die Schule um NEUHAUS und SCHMITZ-DUMONT kristalloptisch,

⁶⁾ Unter der theoretischen Voraussetzung, daß die Ti-O-Anordnung in den Gittern der einzelnen Alkalititanate etwa der im TiO₂ entspricht, sollten die R_M-Werte aller Verbindungen auf der Geraden liegen.

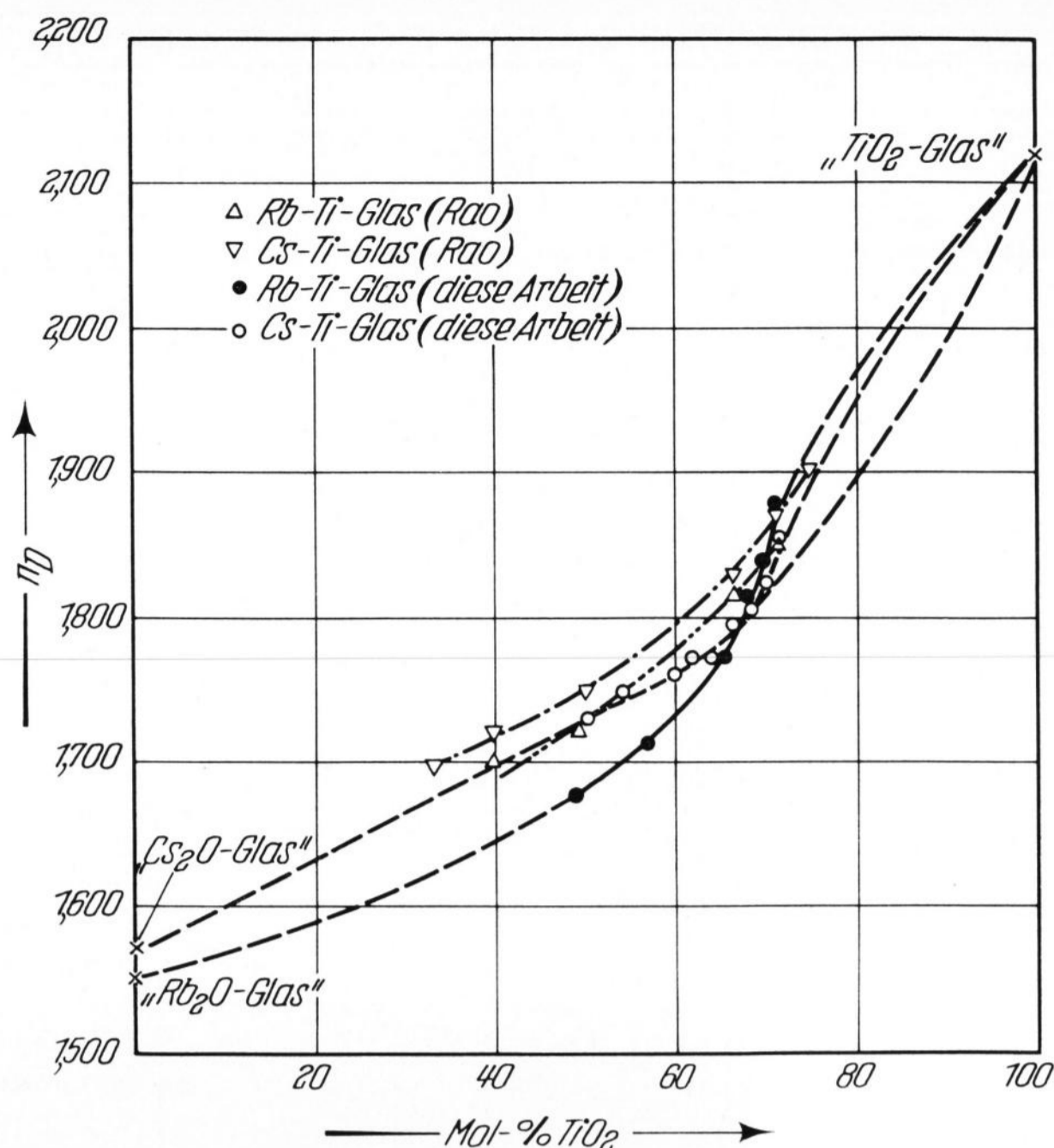


Bild 6. Brechungsindizes von Gläsern in den Systemen Rb₂O-TiO₂ und Cs₂O-TiO₂.

chemisch und röntgenografisch untersucht (1947 [29], 1955 [17] und 1958 [20]). Die Verfasser fanden, daß Caesiumditanat beim Abkühlen eine enantiotrope Umwandlung erfährt und entdeckten bei der Aufstellung der Phasendiagramme der Systeme Rb₂Ti₂O₅-TiO₂ und Cs₂Ti₂O₅-TiO₂ die entsprechenden Tetratitanate [20]. Besonders hervorzuheben sind auch die Untersuchungen von BERRY und Mitarbeitern (1959 [30]) sowie die ausgedehnten Strukturbestimmungen von ANDERSSON und WADSLY (1961 [31]) über das Tetra- und Hexatitanat des Rubidiums.

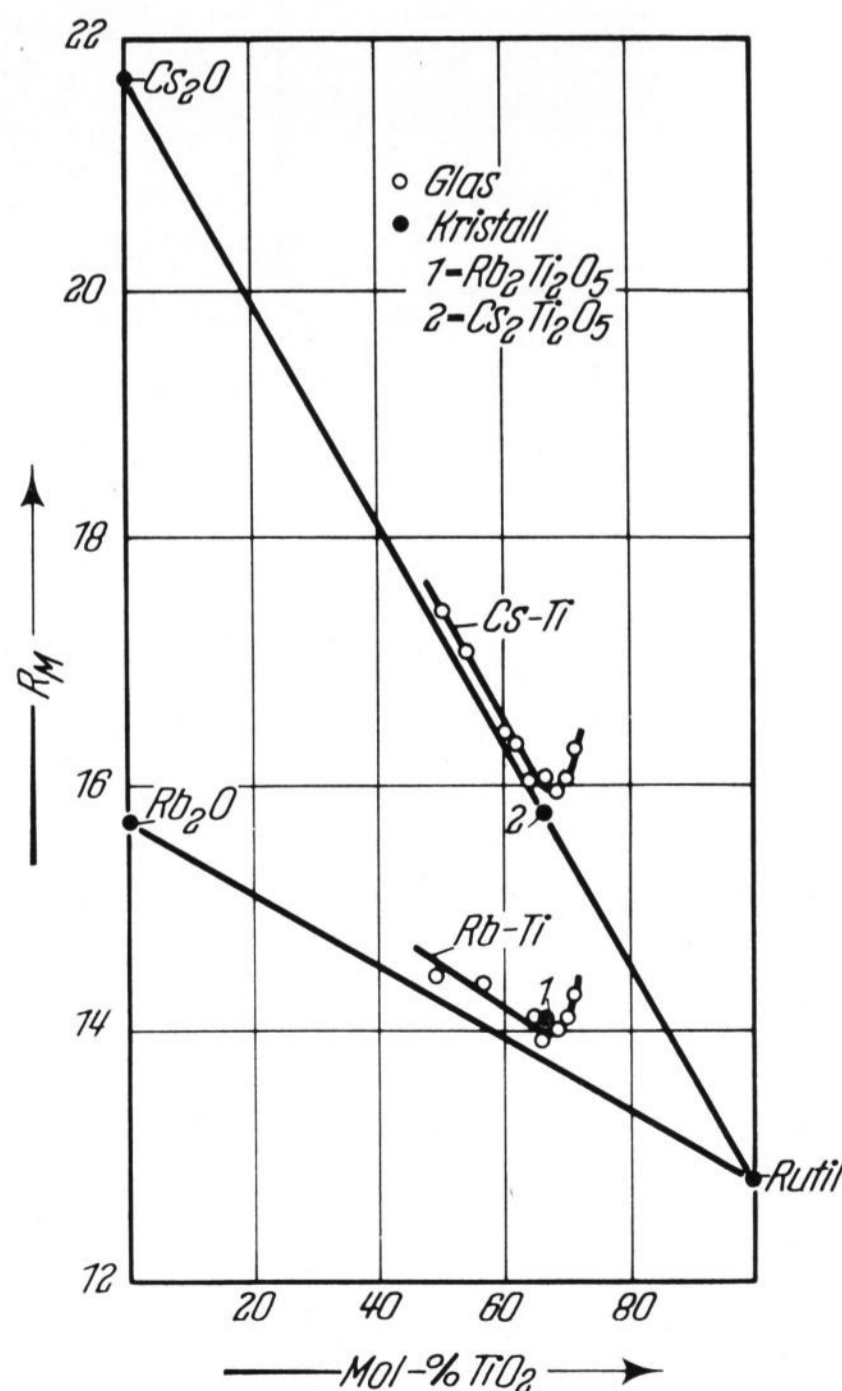


Bild 7. Molrefraktionen von Gläsern und kristallinen Verbindungen in den Systemen Rb₂O-TiO₂ und Cs₂O-TiO₂.

Tabelle 2. Physikalische und chemische Eigenschaften von Rubidium- und Caesiumtitanaten

	Fp in °C	Dichte in g/cm ³	DK (ϵ), Molrefr. R_M in cm ³	Kristalloptische Eigenschaften	Struktur, Röntgendaten	Literatur
Rb ₂ TiO ₃	755	D ²⁰ = 3,006 (pykn.) D _x = 3,05 (röntg.)	$\epsilon = 13,5$ $R_M = 31,87$	Mittlere Lichtbrechung $\bar{n} = 1,818$	Tetragonal (Synthese in Vak. u. N ₂) a = 5,27 Å c = 31,56 Å Z = 6 V = 876,82 Å ³	[32]
Rb ₂ Ti ₂ O ₅	865	D ¹⁵ ₄ = 3,888		Stark lichtbrechende, lange Nadeln, gerade Auslöschung, optisch 2achsige negativ	Drehkristall c = 3,81 Å. Angeblich eckenver- knüpfte [TiO ₆]-Oktaeder- Ketten. Nach ϑ -Werten (DEBYE- SCHERRER) mit Cu _{Kα} vermutlich rhombisch	[17], [34], [29]
Rb ₂ Ti ₄ O ₉	1183			Faseriges Material, vermutlich isomorph mit Na ₂ Ti ₆ O ₁₃ gemäß 3 Rb ₂ Ti ₄ O ₉ = Rb ₆ Ti ₁₂ O ₂₇	Debyeogramme mit Cu _{Kα} -Strahlung. Mögliche Raumgruppe C 2/m oder C 2	[20], [17], [31]
Rb ₂ Ti ₆ O ₁₃		D _c = 4,07 (ber.)		Lange, faserige Kristalle	Offenes Gerüst von [TiO ₆]-Oktaedern, in dessen Zwischenräumen Alkaliatome. Monoklin, mögliche Raumgruppe C 2/m, C 2 oder Cm	[31]
Cs ₂ TiO ₃	710	D ²⁰ = 3,388 (pykn.) D _x = 3,44 (röntg.)	$\epsilon = 8,8$ $R_M = 46,10$	Mittlere Lichtbrechung $\bar{n} = 1,818$	Tetragonal (Synthese in N ₂) a = 5,27 Å c = 31,56 Å Z = 5 V = 876,82 Å ³ röntgenamorph (Synthese im Vakuum)	[32]
Cs ₂ Ti ₂ O ₅	β 220 (UT)			Kleine Kristalle mit teils gerader, teils schiefer Auslöschung	Nach DEBYE-SCHERRER wahrscheinlich monoklin (bei Zimmertemp. beständig)	[17], [34], [20]
	α 890			Gelblich, „glasig“ bzw. tafelige, bei Zimmer- temp. zerfallende Krist. mit \approx gerader Auslöschg.	Tetragonal c/a = 1,28	
Cs ₂ Ti ₄ O ₉	1115				Debyeogramme (Cu _{Kα})	[17], [20]

Über die Synthese der bisher nicht stöchiometrisch darstellbaren Metatitanate des Rubidiums und Caesiums berichteten 1966 KUTOLIN und Mitarbeiter [32], die diese Verbindungen im Vakuum und unter Stickstoff teilweise mit unterschiedlichen Gittereigenschaften herstellen konnten. Die Verfasser geben an, daß die Synthese durch chemisorptiv gebundene Gase, wie O₂, H₂O und CO₂, stark erschwert wird [33]. Rubidium- und Caesiummetatitanat dürften eine relativ hohe molare freie Enthalpie besitzen, so daß es nicht verwunderlich ist, wenn bei der Auskristallisation der Gläser in diesem Bereich keine sicheren Hinweise für die Existenz dieser Verbindungen erhalten werden.

In Tabelle 2 sind alle bisher bekannt gewordenen Eigenschaften zusammengestellt.

3.2. Eigene Versuche zur Darstellung einiger Titanate

3.2.1. Dititanate

Sehr reine, farblose, gut ausgebildete Kristalle wurden erhalten, wenn ein auf etwa 800 °C erhitztes, stöchio-

metrisch zusammengesetztes Glas in inerter Gasatmosphäre (siehe Abschnitt 3.3.) langsam abgekühlt wurde. Im folgenden werden nur Eigenschaftswerte mitgeteilt, die von Literaturdaten (Tabelle 2) abweichen oder bisher unbekannt sind⁷⁾.

Rb₂Ti₂O₅: Dichte (Auftrieb in trockenem Toluol) D²⁵ = 3,81 g/cm³. Längliche, prismatisch bis leistenförmige Kristalle mit guter bis vollkommener Spaltbarkeit parallel und etwas schlechter senkrecht zur Längsrichtung der Prismen. Charakteristisch ist die an Brookit erinnernde, starke Dispersion der optischen Achsen.

(+) 2 V bei 587 nm (gelb) = 11°
bei 675 nm (rot) = 19°

Lichtbrechung $n_x = 1,870 - 1,880$
 $n_y = 1,870 - 1,880$
 $n_z \approx 1,945$ } Na

Cs₂Ti₂O₅: Dichte (Auftrieb in trockenem Toluol) D²⁵ = 3,95 g/cm³. Tafelige, skelettartig gebaute Kri-

⁷⁾ Weitere Einzelheiten siehe Originalarbeit.

stalle mit guter Spaltbarkeit senkrecht zur z-Achse, optisch zweiachsig positiv, starke Dispersion $v > r$.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Lichtbrechung } n_x = 1,781 \\ n_y = ? \\ n_z = 1,798 \end{array} \right\} \text{Na}$$

3.2.2. Tetra- und Hexatitanate

Wegen der starken Alkaliverdampfung bei den benötigten hohen Temperaturen ($> 1200^\circ\text{C}$) wurde ein geringer Alkaliüberschuß gewählt. Als Ausgangssubstanzen dienten Alkalihydroxide, um mit möglichst kurzen Schmelzzeiten auszukommen. Es gelang so, ein rein weißes, faseriges, fast stöchiometrisches $\text{Rb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ herzustellen.

$\text{Rb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$: Dichte (Auftrieb in trockenem Toluol) $D^{25} = 3,653 \text{ g/cm}^3$. Längliche, leistenförmige Kristalle mit gerader Auslöschung, optisch zweiachsig negativ. Lichtbrechung $n_x = ?$
 $n_y = 2,05$ (Na)
 $n_z = 2,19$ (Na), $2,15$ (Li).

$\text{Cs}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$: Nicht rutilfrei erhalten, daher Dichte nicht bestimmbar. Große tafelige und leistenförmige Kristalle mit gerader oder fast gerader Auslöschung, optisch zweiachsig negativ.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Lichtbrechung } n_x = 1,835 \\ n_y = 2,095 \\ n_z = 2,25 - 2,42 \end{array} \right\} \text{Na}$$

Die Eigenschaften des nur mit geringer Reinheit darstellbaren, faserigen $\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ entsprachen etwa den Angaben von ANDERSSON und WADSLEY [31]. Die analoge, bisher nicht beschriebene Caesiumverbindung ($\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) war nicht zu erhalten. Statt dessen bildete sich stets ein entsprechendes Gemisch aus $\text{Cs}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ und Rutil.

3.3. Kristallisation der Gläser

In dem mit trockenem Argon gefüllten Handschuhkasten wurden Glasproben verschiedener Größe so dicht wie möglich von einer Folie aus Platinblech umgeben und in ein einseitig verschlossenes, ausreichend langes Rohr aus Kieselglas geschoben, das mit einem Kautschukstopfen verschlossen wurde. Auf diese Weise konnte erreicht werden, daß im inneren Teil des Rohres eine trockene, CO_2 -freie Inertgasatmosphäre herrschte. Daß die Substanz umgebende Platin sollte die Alkaliverdampfung unterbinden und eine Reaktion der Proben mit dem Kieselglas verhindern.

Um eine gleichmäßige und vollständige Kristallisation zu bewirken, wurden die Proben nach einer Anheizzeit von 3 bis 4 h 3,0 bis 3,8 h bei 800°C (Rubidiumgläser) bzw. 3,2 bis 4,6 h bei 770 , 700 und 660°C (Caesiumgläser) getempert. Die TiO_2 -Gehalte der kristallinen Produkte unterschieden sich nur um 0,1 bis 0,3 Gew.-% von denen der Ausgangsgläser.

Hauptkristallisationsprodukt der Gläser war in allen Fällen Rubidium- bzw. Caesiumdititanat. Daneben bildeten Gläser, die weniger als 66,7 Mol-% TiO_2 enthielten, nach dem Tempern noch ein bis zwei weitere kristalline Phasen, die nicht identifiziert werden konnten. Es kann sich dabei um das schwerzugängliche Metatitanat oder (und) um eine Verbindung der allgemeinen Formel $\text{R}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ handeln, die bisher nur als Natriumtitanat nachgewiesen wurde [16], [35]. Bei der Kristallisation der Gläser, die mehr als 66,7 Mol-% TiO_2 enthielten, bildete sich außerdem etwas Alkalitetratitanat.

4. Röntgenografische Untersuchungen

Es gibt bisher von keiner der interessierenden kristallinen Alkalidi- und -tetratitanate eine vollständige und sichere Strukturbestimmung (Tabelle 2). In allen Fällen liegen vermutlich niedere Kristallsymmetrien (monoklin bzw. rhombisch) vor, die zu sehr linienreichen Röntgenspektren Anlaß geben.

Von allen definierten Titanaten sowie von den Kristallisationsprodukten der Gläser wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht. Das System $\text{Rb}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ wurde mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ($U = 35 \text{ kV}$, $I = 30 \text{ mA}$, Expositionszeit 20 h), das System $\text{Cs}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ mit $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung (Expositionszeit 15 bzw. 20 h) untersucht. Eine Zuordnung der Linien war nicht möglich. Die Spektren der auskristallisierten Gläser zeigten die Reflexe der Ditanate, Tetratitanate, in sehr alkalireichen Proben auch gelegentlich Carbonatlinien sowie Linien unbekannter Herkunft (Metatitanate?).

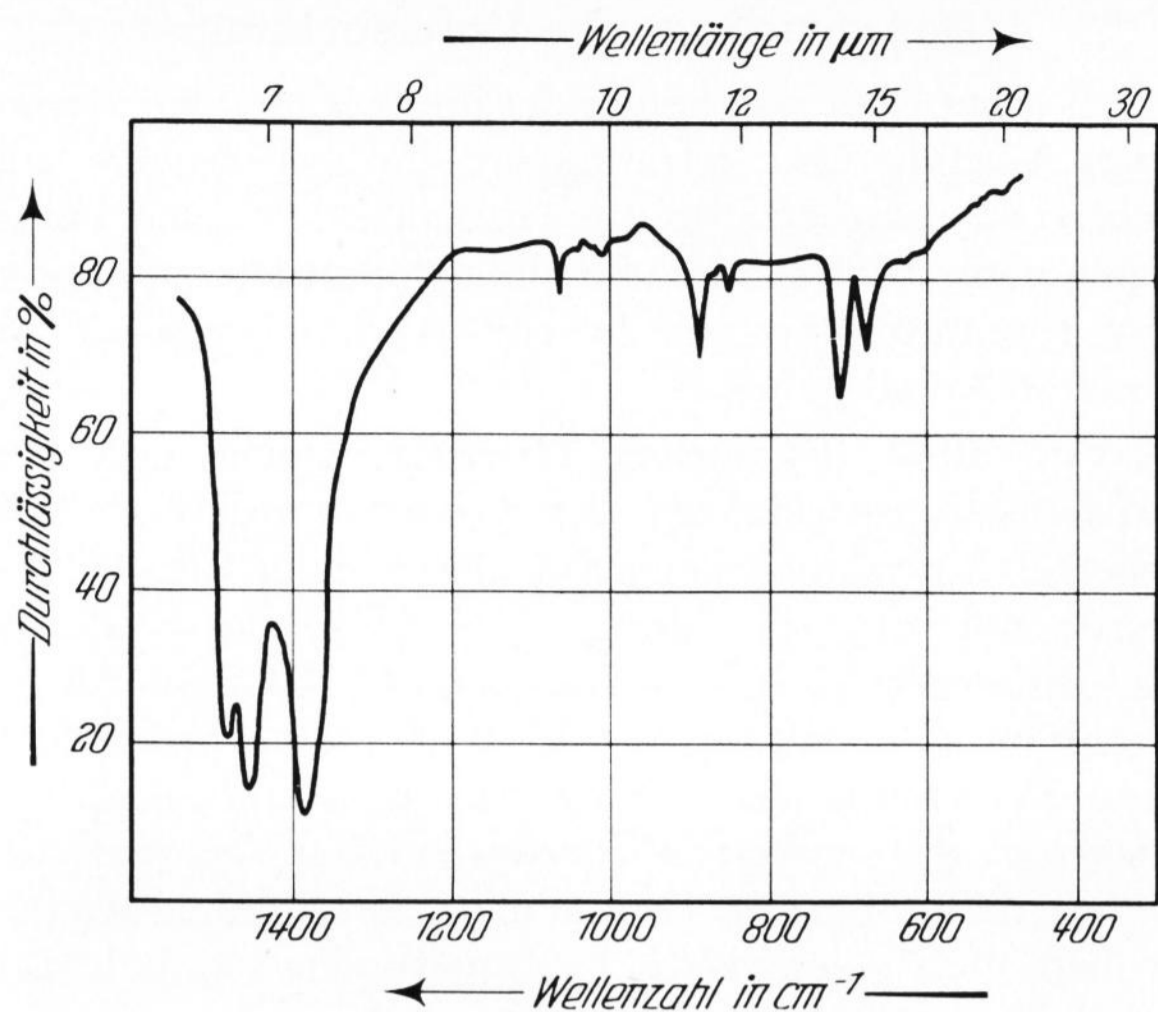
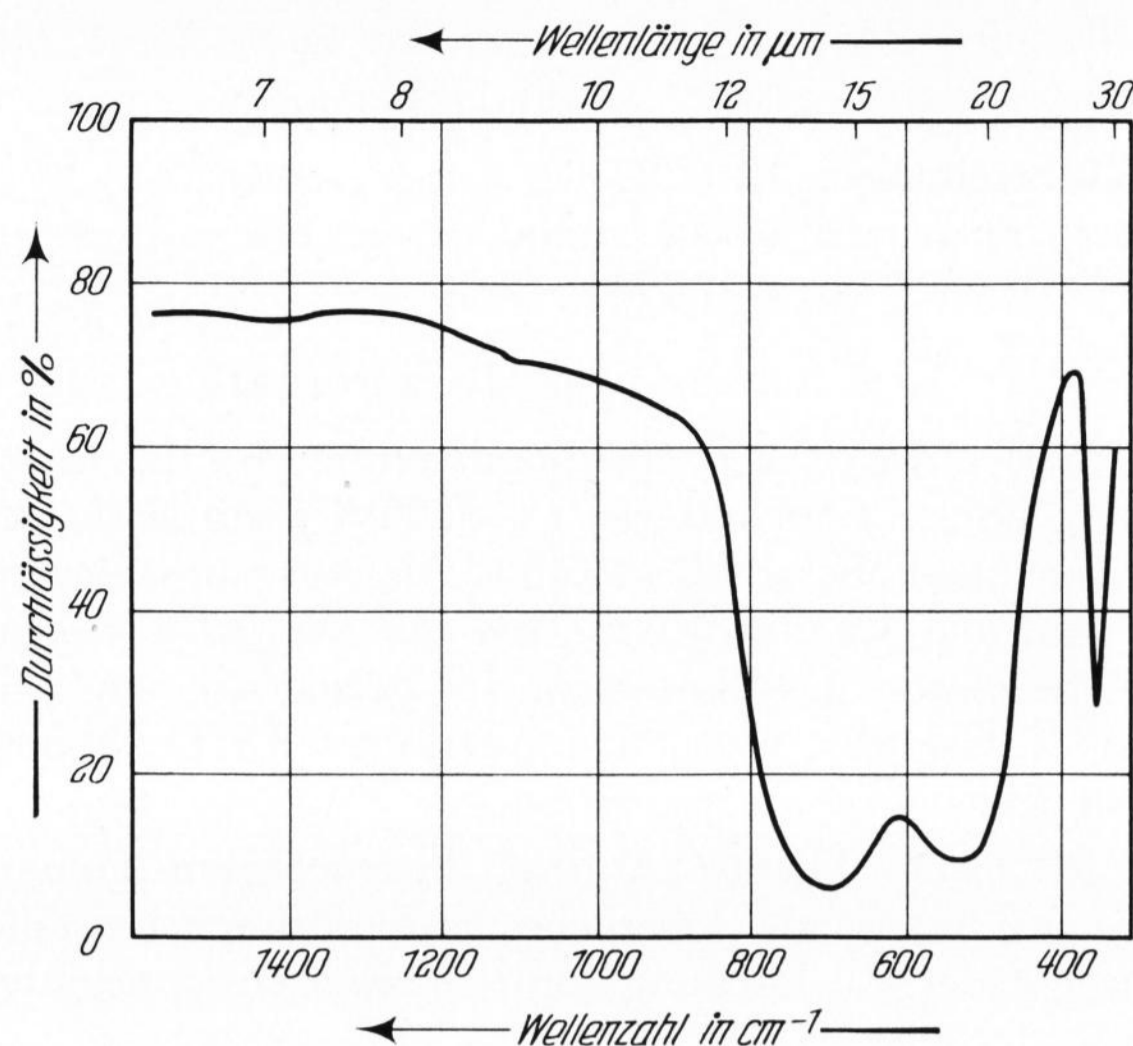
Die Gläser beider Alkalisysteme wurden ebenfalls röntgenografisch untersucht (Debye-Scherrer-Aufnahmen mit $\text{Mo}_{K\alpha}$ - und $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung). Die Spektren der Rubidiumtitanatgläser enthalten zwei schwache, verwaschene Banden, die etwa an den Stellen der Reflexe der entsprechenden kristallinen Verbindungen liegen. Demgegenüber liefern Caesiumtitanatgläser außer der intensiven Hauptglasbande drei deutliche, verwaschene Interferenzen, deren ϑ -Werte mehr oder weniger stark von denen der Kristallisationsprodukte gleicher Zusammensetzung abweichen. Die strukturelle Ähnlichkeit von kristallinem Alkaliditanat und Glas dürfte demnach im System $\text{Rb}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ weitaus größer sein als im System $\text{Cs}_2\text{O}-\text{TiO}_2$.

5. Infrarotspektroskopische Untersuchungen

5.1. Grundlagen

Die Schwingungsfrequenzen eines Moleküls hängen von seiner Geometrie, seinen Massen und den Kraftkonstanten ab, die ein Maß für die Wechselwirkungen der Atome untereinander darstellen. Ist die Geometrie unbekannt, so läßt sie sich doch in vielen Fällen auf Grund der zur Verfügung stehenden physikalischen Daten mit Hilfe ähnlich zusammengesetzter Moleküle durch Modelle annähern. Ein wichtiges Hilfsmittel bilden die sogenannten charakteristischen oder Gruppenfrequenzen, die man eindeutig den Schwingungen eines bestimmten Molekülbruchteils (O-H, $-\text{NO}_2$ u. a.) zuordnen kann. Bei komplizierteren Verbindungen mit Koordinationsgittern lassen sich für einige Koordinationspolyeder (KP) mehr oder weniger breite Absorptionsbereiche abgrenzen, in denen die für die betreffende Gruppe typischen Frequenzen auftreten. Voraussetzung ist allerdings, daß die Schwingungskopplung zwischen diesen und anderen Gruppen vernachlässigbar klein ist.

Die Lage der Schwingungsfrequenzen solcher Polyeder $[\text{XO}_n]$ hängt außer von der chemischen Natur und der Wertigkeit des Kations X von der Koordinationszahl (KZ) n ab. Denn die KZ steht in direkter Beziehung zur Länge der Bindung X-O und damit auch zu deren Kraftkonstante. Außerdem spielt die Anordnung der Polyeder im Molekül eine Rolle, wobei nach TARTE [36] zwischen „isoliertem“ und „kondensiertem“ Zustand unterschieden wird, je nachdem, ob die KP etwa wie die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder in Ortho- oder in Polysilicaten angeordnet sind.

Bild 8. IR-Spektrum von Cs_2CO_3 .Bild 9. IR-Spektrum von TiO_2 -Anatas (Merck).

Für die Lage zweier verschiedener Typen von Ti-O-Polyedern gibt TARTE [36] folgende charakteristische Frequenzbereiche (in Wellenzahlen) an:

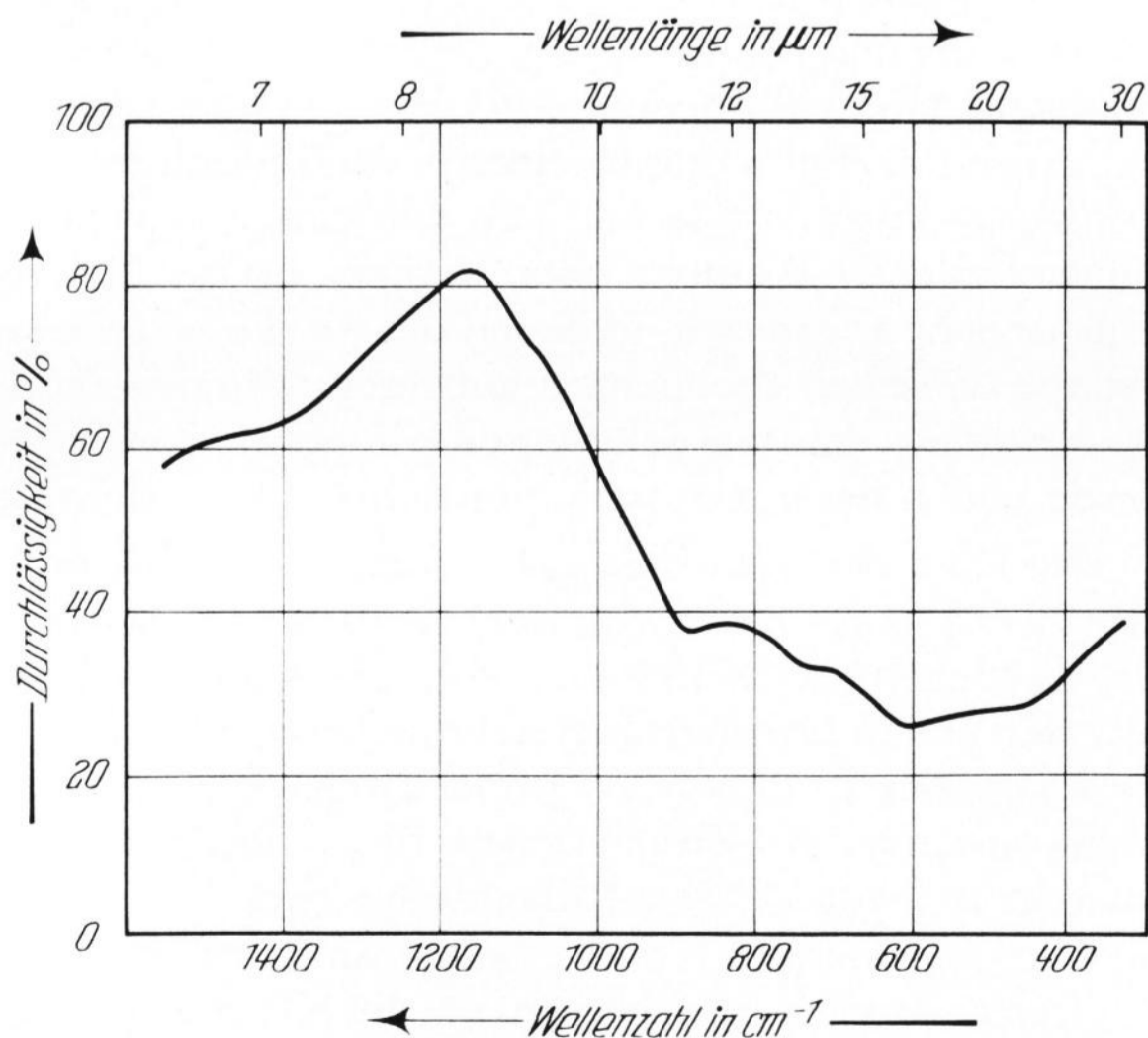
$[\text{TiO}_4]$ -Tetraeder, isoliert 800 bis 690 cm^{-1} ,

$[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder, kondensiert 650 bis 500 cm^{-1} ,
isoliert < 500 (?) cm^{-1} .

Diese Überlegungen gelten natürlich auch für die Nahbereichsbezirke von Gläsern, wenn auch hier die Breite der IR-Banden häufig eine zuverlässige Zuordnung erschwert. Besonders ist auf größtmögliche Reinheit der untersuchten Proben zu achten, damit die charakteristischen Frequenzen nicht durch die Absorption fremder Komponenten gestört werden.

5.2. Methode und Aufnahmetechnik

Zur Aufnahme der Spektren im Meßbereich von 400 bis 4000 cm^{-1} diente das selbstregistrierende Spektrofotometer Beckman IR 12. Die Präparation der Proben erfolgte mit Hilfe der KBr-Technik unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und CO_2 . 1,5 bis 8 mg der gut gemörserten Substanz wurden mit 1 g über Nacht bei 190 °C getrocknetem KBr (Merck 4907, Uvasol für Spektroskopie) in trockenem Argon innig vermischt und bei einem Druck von $5,23 \cdot 10^3$ kp/cm² zu einer durchscheinenden Tablette gepreßt. Diese wurde

Bild 10. IR-Spektrum eines Glases im System $\text{Rb}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ (49,8% TiO_2).

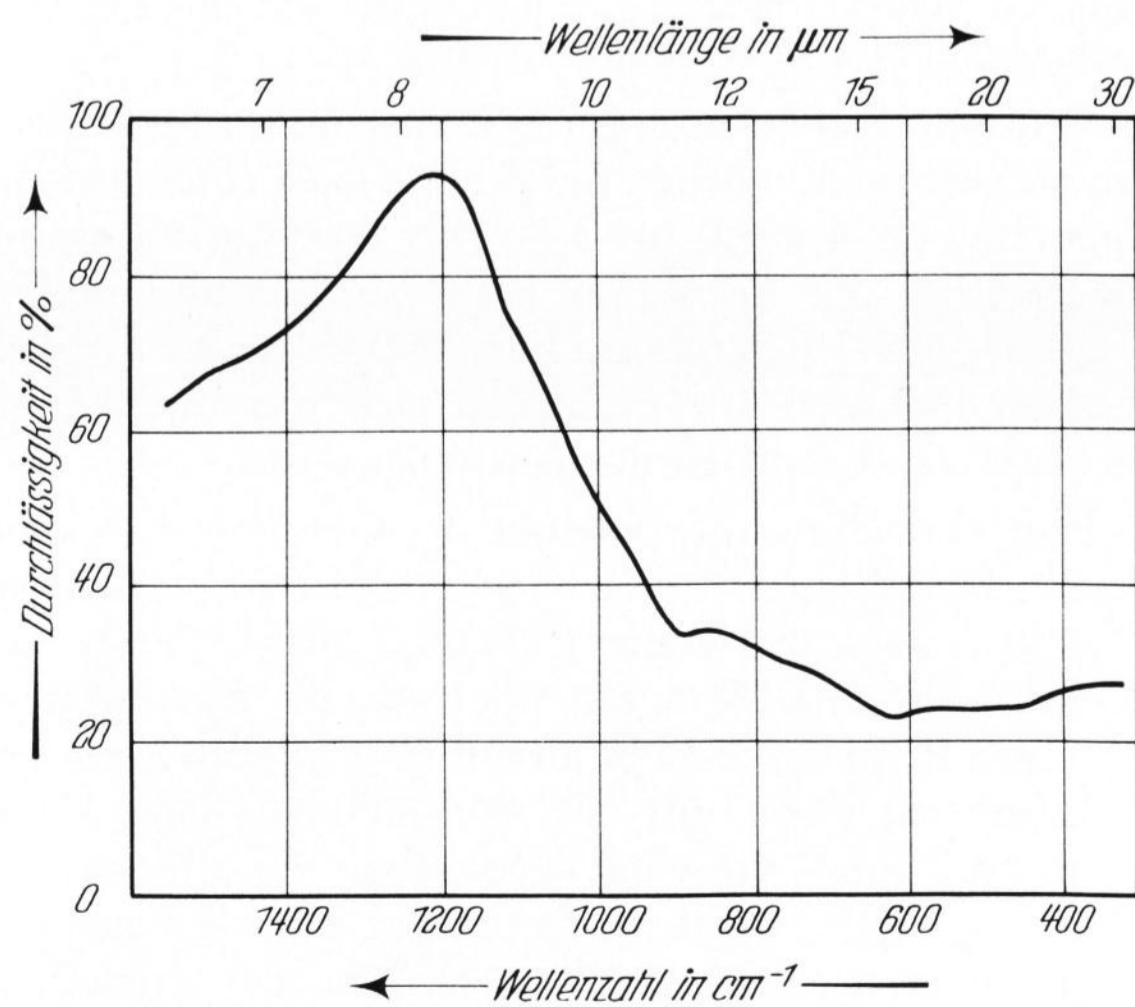
gegen trockene Luft im Vergleichsstrahl mit 20 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ registriert.

5.3. Untersuchung der Ausgangssubstanzen

Für die Messungen an Alkalititanaten ist die Kenntnis der im Wellenlängenbereich von 10 bis 30 μm (1000 bis ≈ 330 cm^{-1}) auftretenden Absorptionen der sich leicht bildenden Alkalicarbonate von besonderem Interesse. Nach HERZBERG [37] besitzen die nur geringfügig mit dem Gastgitter variierenden C-O-Grundschnwingungen des ebenen, symmetrischen CO_3^{2-} -Ions folgende Werte (in cm^{-1}): 1415 (ν_3), 1063 (ν_1), 879 (ν_2, γ), 680 (ν_4, δ)⁸. Bild 8 (das IR-Spektrum von Rb_2CO_3 unterscheidet sich davon nur unwesentlich) zeigt, daß besonders die bei etwa 1400 cm^{-1} liegende, mehrfach aufgespaltene ν_3 C-O-Valenzschwingung infolge ihrer großen Intensität bei Verunreinigung durch Carbonate störend in Erscheinung treten muß.

Alkali-Sauerstoff-Schwingungen konnten nur bei Lithiumcarbonat in Übereinstimmung mit TARTE [38]

⁸) ν mit Index = Symbol für Normalschwingung, γ = nichtebene Deformationsschwingung ebener Moleküle, δ = Deformationsschwingung in der Ebene.

Bild 11. IR-Spektrum eines Glases im System $\text{Cs}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ (35% TiO_2).

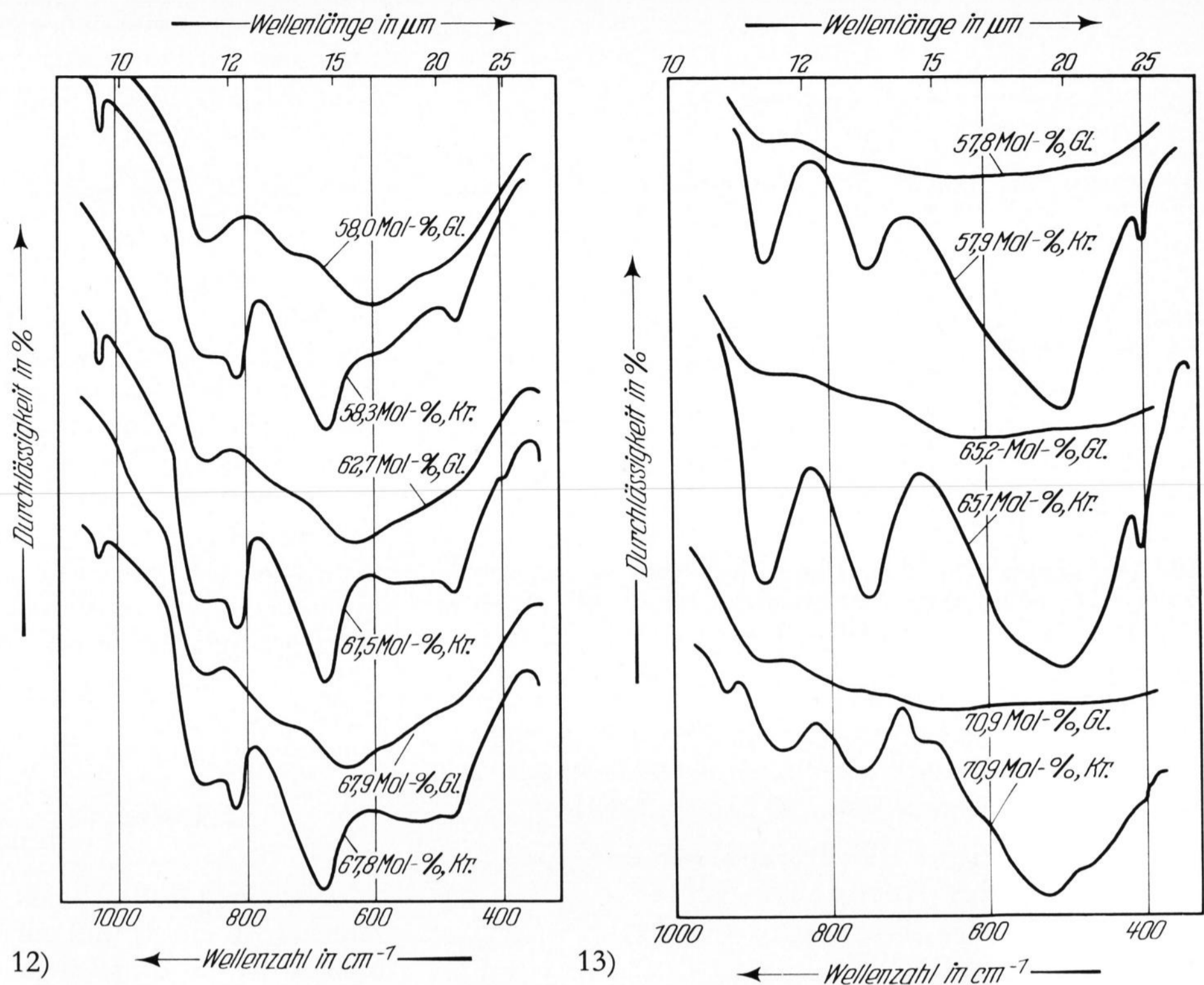


Bild 12. IR-Spektren von Gläsern und kristallinen Verbindungen im System $\text{Cs}_2\text{O-TiO}_2$ in Abhängigkeit vom TiO_2 -Gehalt.

Bild 13. IR-Spektren von Gläsern und kristallinen Verbindungen im System $\text{Rb}_2\text{O-TiO}_2$ in Abhängigkeit vom TiO_2 -Gehalt.

und BUCHANAN und Mitarbeitern [39] bei 495, 440 und 419 cm^{-1} (LiO_4 -Tetraeder) beobachtet werden⁹⁾. Mit Zunahme der Größe und Masse des Alkaliatoms rücken die Banden der R-O-Grundschrwingungen immer mehr in den Bereich niederer Frequenzen (350 bis 100 cm^{-1} [40]) und sind so der Beobachtung entzogen.

Über die Infrarotabsorption des TiO_2 gibt es zahlreiche Arbeiten (z. B. [41 bis 46]), deren Ergebnisse aber teilweise recht widersprüchlich sind, da die Verfasser vermutlich entweder keine reinen TiO_2 -Modifikationen zur Verfügung hatten [42] oder die Qualität der Aufnahmen zu gering war [41]. Außerdem herrscht beim Rutil noch keine Einigkeit über die Zuordnung gewisser Schwingungsbanden ([43 bis 46]). Aus diesem Grunde wurde das in dieser Arbeit zur Herstellung aller glasigen und kristallinen Titanate eingesetzte, sehr reine TiO_2 (Merck), das sich röntgenografisch als Anatas erwies, von 1600 bis 320 cm^{-1} mit dem hochauflösenden Beckman IR-12-Spektrofotometer untersucht (Bild 9).

Man erkennt deutlich zwischen 500 und 700 cm^{-1} die Valenzschwingungen der $[\text{TiO}_6]$ -Polyeder, während die schmale, scharfe Bande bei 360 cm^{-1} einer Ti-O-Deformationsschwingung angehört.

5.4. IR-Spektren der Alkalititanatgläser

Die Abwesenheit der C-O-Valenzschwingung zwischen 1400 und 1500 cm^{-1} beweist die völlige Carbonatfreiheit der dargestellten Gläser (Bilder 10 und 11). Die Spektren zeigen einen nahezu stetigen Abfall der Durchlässigkeit von 1200 bis 1600 cm^{-1} .

⁹⁾ Die von RAO in seiner Arbeit [13] fälschlich als Alkali-Sauerstoff-Schwingungen angesprochenen Banden bei 1440, 1050, 880 und 702 cm^{-1} sind offensichtlich C-O-Schwingungen von in seinen Titanaten enthaltenen Alkalicarbonaten.

5.4.1. Grundschrwingungen der Ti-O-Polyeder

Die Absorptionsbanden der $[\text{TiO}_n]$ -Polyeder (Bilder 12 und 13) erscheinen im Bereich zwischen 10 und 25 μm (1000 bis 400 cm^{-1}). Während aber die Gläser (Gl.) drei mehr oder weniger breite, diffuse Absorptionen liefern, deren Lage (630 bis 645, 720 bis 750, 865 bis 875 cm^{-1}) in beiden Systemen etwa die gleiche ist, sind die Spektren der Kristallisationsprodukte (Kr.) im Caesiumsystem völlig von denen im Rubidiumsystem verschieden. Außerdem läßt sich besonders an den Spektren der Caesiumtitanatgläser erkennen, daß die Intensität der bei höheren Wellenlängen liegenden, breiten Absorptionen mit wachsendem Alkaligehalt (in den Bildern von unten nach oben) abnimmt, während die Intensität der bei kürzeren Wellen liegenden Bande zunimmt. Die im langwelligen Bereich auftretenden Absorptionen zeigen ferner mit zunehmendem Titangehalt eine deutliche Blauverschiebung.

Die Infrarotspektren der kristallinen Alkalititanate sind bisher unbekannt. Die bereits erwähnten, von TARTE für einige Ti-O-Polyeder anderer Titanate angegebenen charakteristischen Frequenzbereiche können nur als grobe Anhaltspunkte betrachtet werden. Da sich bei der Kristallisation der Titanatgläser vorwiegend die Alkalititanate bilden, müssen zunächst deren Absorptionsspektren aufgenommen und analysiert werden, um Auskunft über die Herkunft der Banden zu erhalten.

5.5. IR-Spektren der Dtitanate des Rubidiums und Caesiums

Caesiumdititanat, $\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$: Folgende Absorptionen wurden gemessen (in cm^{-1}): 470 (mäßig, schmal), ≈ 580 (sehr schwach, Schulter), 678 (sehr stark, breit), 815 (mäßig stark, schmal), ≈ 870 (mäßig schwach, diffus), 1030 (mäßig, sehr schmal).

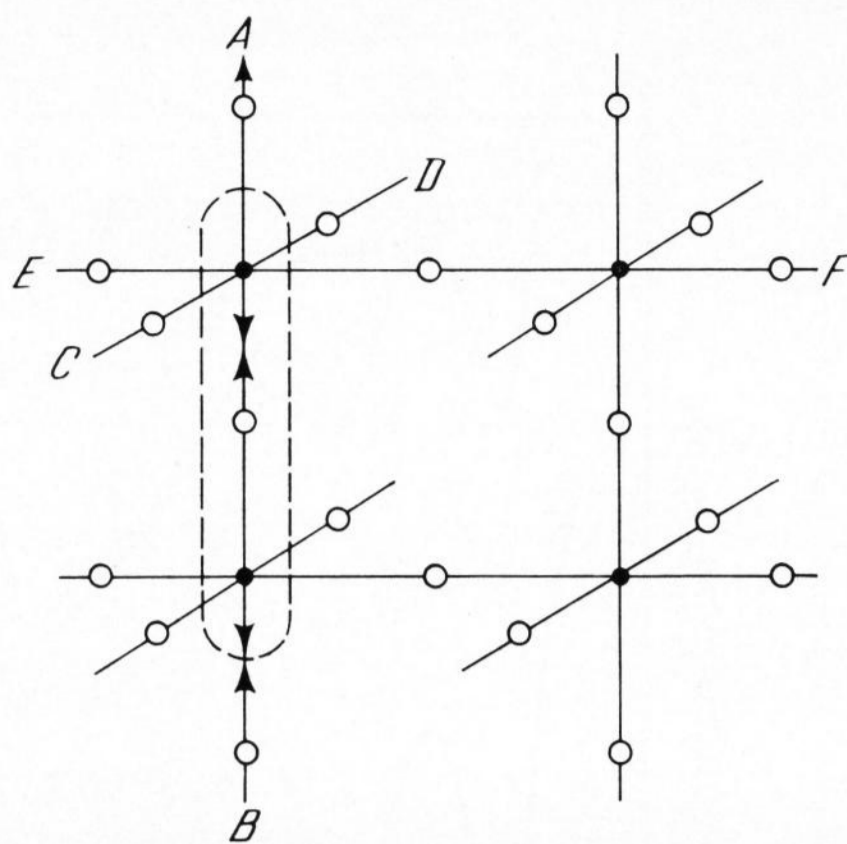


Bild 14. Schematische Darstellung eines Systems von schwingenden Massenpunkten mit Ausdehnung in AB- und CD-Richtung.

Rubidiumdinitanat, $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$: Folgende Absorptionen wurden gemessen (in cm^{-1}): 404 (mäßig schwach, schmal), 502 (sehr stark, sehr breit), ≈ 600 (sehr schwach, Schulter), 752 (stark, breit), 887 (stark, breit).

5.6. Versuch einer Bandenanalyse der Spektren der Anionenteilgitter von $\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ und $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$

Da außer den gemessenen Frequenzen und einigen wenigen kristalloptischen Daten keine weiteren Angaben zur Verfügung stehen, soll zunächst die jeweils intensivste Absorptionsbande mit Hilfe modellmäßiger Analogiebetrachtungen zugeordnet und zum Beweis für die Richtigkeit der Annahme die Frequenz angenähert berechnet werden. Dann wird versucht, für die übrigen Banden unter Anwendung der spektroskopischen Auswahlregeln die entsprechenden Schwingungsformen zu finden.

5.6.1. Analogiebetrachtungen

Wenn auch die Struktur von Natriumdinitanat bis heute nicht endgültig geklärt ist, so scheint doch festzustehen, daß diese Verbindung in einem Schichtengitter kristallisiert, in dem $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder miteinander über Ecken und Kanten verbunden sind [34]. Aus der Literatur (siehe bei SIEBERT [47]) ist bekannt, daß derartige Anordnungen u. a. zu sehr charakteristischen Valenzschwingungen über Sauerstoffbrücken befähigt sind, die sich leicht von den bei meist niedrigeren Frequenzen liegenden Deformationsschwingungen unterscheiden lassen. Die Wellenzahl der im IR-Spektrum sehr intensiven, sogenannten antisymmetrischen Valenzbrückenschwingung $-\text{R} \rightarrow \leftarrow \text{O} \leftarrow \text{R} \rightarrow$ der meisten Nebenreihenelemente liegt im Durchschnitt unter 780 cm^{-1} . Unter den gemessenen Absorptionsbanden des Caesiumdinitanats sind zwei, die infolge ihrer relativ hohen Intensität als Valenzschwingungen in Frage kommen: bei 678 cm^{-1} und bei 815 cm^{-1} . Wegen der empirisch bei etwa 780 cm^{-1} ermittelten Grenzwellenzahl sollte es sich bei der bei 678 cm^{-1} erscheinenden, sehr starken Bande um die $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ -Valenzbrückenschwingung handeln.

5.6.2. Berechnung der Wellenzahl der $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ -Brückenschwingung von $\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$

Zur Berechnung müssen einige Vereinfachungen gemacht werden. Betrachtet wird ein System von schwin-

genden Massenpunkten, das in der AB- und CD-Richtung unendlich ausgedehnt sei, das aber in der Richtung EF nur aus wenigen Atomlagen bestehe (Bild 14).

Die Wechselwirkungskräfte zwischen den Atomen, welche die Schwingungen eines bestimmten Massenpunktes in der AB-Richtung zu hemmen versuchen — über ihre Größe können keine näheren Aussagen gemacht werden — werden also in der Hauptsache entlang CD wirken. Da die Frequenz, mit der ein Massenpunkt schwingt, proportional der ihn festhaltenden Kraft ist, wird eine Berechnung dieser Frequenz, bei der oben genannte Wechselwirkungen außer acht gelassen werden, einen etwas zu kleinen Wert ergeben. Betrachtet man nun in Bild 14 nur den umrandeten Bereich, so als ob außerhalb keine weiteren Atome vorhanden wären, dann kann man für das Modell des linearen, dreiatomigen Moleküls mit den Massen m_1 , m_2 und m_3 folgende Schwingungsgleichungen ansetzen [47]:

$$\lambda_1 + \lambda_2 = f_1 \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) + f_2 \left(\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \right) \quad (2)$$

$$\lambda_1 \lambda_2 = f_1 f_2 \left(\frac{1}{m_1 m_2} + \frac{1}{m_1 m_3} + \frac{1}{m_2 m_3} \right) \quad (3)$$

λ ist eine Größe, für die bei Benutzung von Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) und auf $\text{C}^{12} = 12$ bezogenen Atommassen der Ausdruck steht

$$\lambda = \frac{4\pi^2 c^2 \cdot 10^{-5}}{N_L} \tilde{\nu}^2 = 5,891 \cdot 10^{-7} \tilde{\nu}^2,$$

in dem c die Lichtgeschwindigkeit und N_L die LOSCHMIDTSche Zahl bedeuten. f_1 und f_2 sind die Valenzkraftkonstanten (in $\text{mdyn}/\text{\AA}$).

Für den speziellen Fall der Brückenschwingung $-\text{R}-\text{O}-\text{R}-$ gilt

$$m_1 = m_3 \text{ und } f_1 = f_2 = f.$$

Nach Einsetzen dieser Beziehungen in (2) und (3) sowie einigen Umformungen erhält man so

$$\tilde{\nu}_1^2 + \tilde{\nu}_2^2 = \frac{2f}{5,891 \cdot 10^{-7}} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right), \quad (2a)$$

$$\tilde{\nu}_1^2 \cdot \tilde{\nu}_2^2 = \frac{10^{14} f^2}{34,7039} \left(\frac{2}{m_1 m_2} + \frac{1}{m_1^2} \right). \quad (3a)$$

Die noch unbekannte Valenzkraftkonstante f läßt sich mit Hilfe der Regel von BADGER [48] aus Kernabstand r_e bzw. Bindungsenergie berechnen nach

$$f = \frac{C_{ij}}{(r_e - d_{ij})^3}.$$

C_{ij} und d_{ij} sind Konstanten, die nur von der Stellung der gebundenen Atome im Periodensystem abhängen und für die Ti-O-Bindung folgende Werte besitzen:

$$C_{ij(\text{Ti}-\text{O})} = 0,125; \quad d_{ij(\text{Ti}-\text{O})} = 1,06 \text{ \AA} \quad [48].$$

Der Ti-O-Abstand (r_e) in der Schwingungsrichtung ergibt sich aus Modellbetrachtungen für Caesiumdinitanat bei Annahme von Ti^{4+} in 6er-Koordination zu $1,94 \text{ \AA}$. Für die Valenzkraftkonstante f erhält man so auf einfache Weise $f = 1,834 \frac{\text{mdyn}}{\text{\AA}}$.

Setzt man nun diesen Wert für f sowie für m_1 und m_2 die Massenzahlen von Titan = 47,9 und Sauerstoff = 16 in die Gleichungen (2a) bzw. (3a) ein, dann erhält man

Tabelle 3. Schwingungsspektrum des Anionenteilgitters von Cs₂Ti₂O₅

Wellenzahl in cm ⁻¹		Intensität	Klasse	Typ
IR	Raman [15]			
—	≈ 190	s	B _{1g}	δ
?	—	?	E _u	δ
—	270	s	E _g	ν
—	300	s	E _g	ν
—	460	s	A _{1g}	ν
470	—	m	A _{2u}	δ
—	520	mw	—	Komb.
≈ 580	—	vw	—	Komb.
—	620	mw	—	Komb.
678	—	vs	E _u	ν
—	≈ 790	mw	—	Komb.
815	—	ms	E _u	ν
(870)	875	mw (IR), vs (Ra)	B _{2g}	ν
1030	—	m	—	Komb.

Es bedeuten vs = sehr stark, s = stark, ms = mäßig stark, m = mäßig, mw = mäßig schwach, w = schwach, vw = sehr schwach, A = Symmetrie zu einer ausgezeichneten Drehachse, B = Antisymmetrie, E = zweifache Entartung, g = symmetrisch zu einem Inversionszentrum, u = antisymmetrisch, ν = Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung, Komb. = Kombinationsschwingung (Ober- oder Differenzton).

nach Auflösung der Gleichungen für $\tilde{\nu}$ die Werte 674 cm⁻¹ und 255 cm⁻¹. Damit ist bewiesen, daß die bei 678 cm⁻¹ gemessene Absorptionsbande der -Ti-O-Ti-Valenzbrückenschwingung des Caesiumdititanats zuzuordnen ist. Über die physikalische Bedeutung des zweiten Wertes kann nichts ausgesagt werden, solange das Spektrum nicht auch im fernerem IR-Bereich bekannt ist.

5.6.3. Schwingungsspektrum des Cs₂Ti₂O₅

BOBOVICH und PETROVSKII [15] veröffentlichten Raman-Banden eines auskristallisierten Caesiumtitanatglases. Nach allen bisherigen Erfahrungen sollte es sich hierbei um die Gitterschwingungen des Titanatgerüsts von Cs₂Ti₂O₅ handeln. Legt man dem Anionenteilgitter des Caesiumdititanats die auch bei Anatas und Rutil vorliegende Symmetrie D_{4h} zugrunde, dann sind im vollständigen Schwingungsspektrum vier IR-aktive und vier Raman-aktive Grundschwingungen zu erwarten (vgl. [46, 45]). Damit läßt sich das Spektrum des Dititanatgerüsts wie folgt zuordnen (Tabelle 3).

Wegen der Begrenzung des IR-Spektrums bei etwa 300 cm⁻¹ können keine näheren Angaben über die Art der Kombinationstöne gemacht werden.

5.6.4. Spezielle Lösung für Rb₂Ti₂O₅

Von den gemessenen Absorptionsbanden kommen für die -Ti-O-Ti-Brückenschwingung wegen der in Abschnitt 5.6.1. gemachten Voraussetzungen nur diejenigen bei 752 cm⁻¹ und bei 502 cm⁻¹ in Betracht. Die zu 5.6.2. analoge Rechnung führt unter Berücksichtigung eines etwas kleineren Ti-O-Abstandes r_e zu folgendem Ergebnis:

$$r_e = 1,93 \text{ \AA},$$

$$f = 1,898 \frac{\text{mdyn}}{\text{\AA}},$$

$$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} \approx 690 \text{ cm}^{-1}.$$

Die gemessene Wellenzahl wird auch dann nicht erreicht, wenn man berücksichtigt, daß die Rechnung einen größeren Wert ergibt, sofern die Wechselwirkungen mit Nachbaratomen nicht vernachlässigt werden.

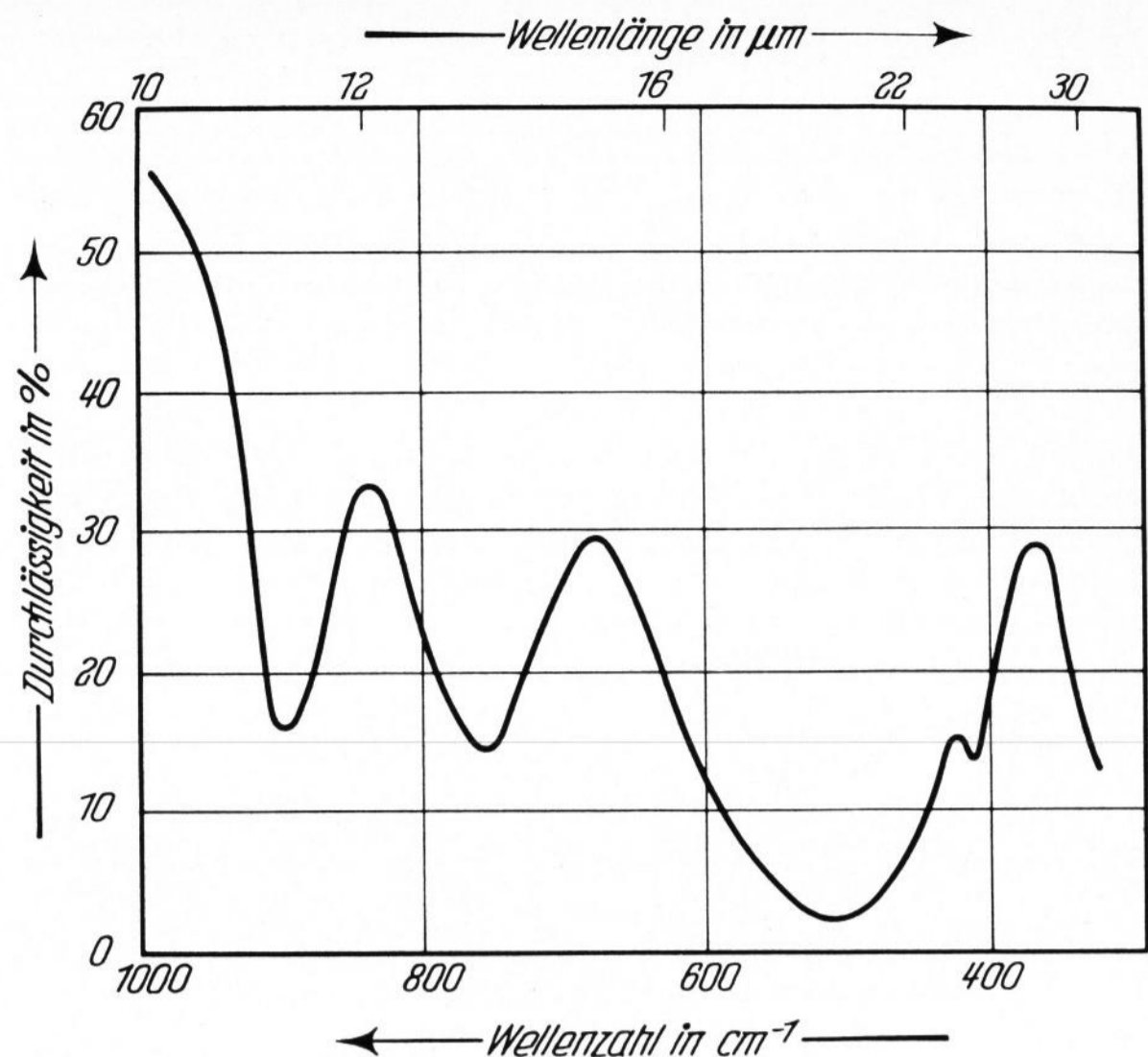


Bild 15. IR-Spektrum von K₂Ti₂O₅. (Vergleiche dazu das mittlere Spektrum von Bild 13.)

Der Vergleich der sehr unterschiedlichen IR-Spektren der Ditanate von Rubidium und Caesium legt die Annahme nahe, daß die Bausteine des Titanatanions in Rb₂Ti₂O₅ in einer anderen Anordnung als in Cs₂Ti₂O₅ vorliegen. Nach einer von ANDERSSON und WADSLEY [49, 50] unlängst durchgeführten Strukturbestimmung des K₂Ti₂O₅, das nach BARBLAN [34] mit Rb₂Ti₂O₅ isomorph sein soll (siehe auch [17]), liegen in der Kaliumverbindung leicht verzerrte, trigonale [TiO₅]-Bipyramiden vor, von denen jeweils zwei eine Kante gemeinsam haben. Die Alkaliatome befinden sich zwischen den zu langen Ketten verbundenen Ti-O-Polyedergruppen. Betrachtet man das IR-Absorptionsspektrum des Kaliumdititanats (Bild 15), dann erkennt man, daß es bis in Einzelheiten der Intensitäten mit dem von Rubidiumdititanat übereinstimmt (Tabelle 4).

Es dürfte also gerechtfertigt sein, auch für Rb₂Ti₂O₅ ein Gitter mit trigonal-bipyramidalen Gruppen anzunehmen. Der Ti-O-Abstand r_e von [TiO₅]-Polyedern errechnet sich in diesem Fall im Mittel zu 1,872 Å. Für die Wellenzahl der -Ti-O-Ti-Valenzbrückenschwingung des Rubidiumdititanats erhält man so mit $f = 2,32 \frac{\text{mdyn}}{\text{\AA}}$ einen Wert $\tilde{\nu} = 757,5 \text{ cm}^{-1}$, der mit dem gemessenen von 752 cm⁻¹ recht gut übereinstimmt.

Die übrigen Banden des Anionengerüsts von Rb₂Ti₂O₅ werden sich erst exakt zuordnen lassen, wenn auch das vollständige Ramanspektrum der Verbindung bekannt ist.

Tabelle 4. IR-Absorptionsspektren von Rubidium- und Kaliumdititanat

K ₂ Ti ₂ O ₅ Wellenzahl in cm ⁻¹	Intensität	Rb ₂ Ti ₂ O ₅ Wellenzahl in cm ⁻¹
412	mw	404
509	vs (vb) ¹⁾	502
757	s	752
897	s	887

¹⁾ Bezeichnungen bedeuten dasselbe wie in Tabelle 3. vb = sehr breit.

5.7. IR-Untersuchungen an höheren Titanaten

Ohne auf Einzelheiten einzugehen¹⁾, sei mitgeteilt, daß in den IR-Spektren von $\text{Rb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ und $\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bei 687 bzw. bei 688 cm^{-1} u. a. je eine intensive Absorptionsbande auftritt, die im Spektrum des Rubidiumdititanats nicht vorkommt. Die Modellrechnung für die Brückenschwingung des Titanatgerüsts von $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ergab bei Annahme oktaederförmiger Ti-O-Gruppen den hypothetischen Wert von $\approx 690 \text{ cm}^{-1}$, da diese Verbindung, wie gezeigt wurde, offensichtlich aus $[\text{TiO}_5]$ -Polyedern aufgebaut ist. Demgegenüber enthält das Gitter von Rubidiumhexatitanat [31] und wahrscheinlich auch das von Rubidiumtetratitanat vernetzte $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder, so daß die bei 687 und 688 cm^{-1} gemessenen Absorptionsbanden von der -Ti-O-Ti-Oktaeder-Brückenschwingung dieser Verbindungen verursacht sein müssen.

Caesiumtetratitanat besitzt wie Caesiumdititanat $[\text{TiO}_6]$ -Baugruppen. Die für $\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ zu 674 cm^{-1} berechnete und bei 678 cm^{-1} gemessene -Ti-O-Ti-Valenzbrückenschwingung tritt auch im IR-Spektrum von $\text{Cs}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ bei 672 cm^{-1} auf.

Die spektroskopischen Untersuchungen an höheren Titanaten bestätigen somit beweiskräftig die Zulässigkeit der angestellten Modellbetrachtungen.

5.8. Ergebnisse

der IR-spektroskopischen Untersuchungen

Obwohl die Absorptionsspektren der Ditanate des Rubidiums und Caesiums völlig verschieden sind, lieferten demgegenüber die Gläser drei Absorptionen, deren Lage in beiden Alkalisystemen fast übereinstimmt. Um diesen erstaunlichen Befund verstehen zu können, ist es noch notwendig, die Wellenzahl der -Ti-O-Ti-Brückenschwingung von vernetzten $[\text{TiO}_4]$ -Polyedern zu kennen. Mit dem von POIX [2] an Spinellen ermittelten Ti-O-Abstand $r_e = 1,814 \text{ \AA}$ ergibt die Modellrechnung den Wert $\tilde{\nu}_{\text{ber.}} = 849,7 \text{ cm}^{-1} \left(f = 2,916 \frac{\text{mdyn}}{\text{Å}} \right)$.

Die vorangehenden Untersuchungen an Caesium- und Rubidiumdititanat haben gezeigt, daß die Hauptabsorption der $[\text{TiO}_6]$ -Polyeder bei 678 cm^{-1} , die der $[\text{TiO}_5]$ -Polyeder bei 752 cm^{-1} auftritt. Da diese Schwingungsbanden für die entsprechenden Gruppen typisch

Tabelle 5. -Ti-O-Ti-Brückenschwingungen in Kristallen und Gläsern

Struktur-einheit	berechnet in cm^{-1}	gemessen in cm^{-1}	
		Kristall	Glas
$[\text{TiO}_6]$	674	678	≈ 635 (Rb) ≈ 630 (Cs)
$[\text{TiO}_5]$	758	752	≈ 750 (Rb) ≈ 730 (Cs)
$[\text{TiO}_4]^1)$	850	—	≈ 870 (Rb) ≈ 865 (Cs)

¹⁾ Ba_2TiO_4 hat „isolierte“ $[\text{TiO}_4]$ -Polyeder [51]. Im Gegensatz dazu sind die Struktureinheiten der Kristalle (Ditanate) in Tabelle 5 mehr oder weniger stark miteinander vernetzt (= „kondensiert“ nach TARTE [36]).

sind, sollten sie sich auch in den Spektren der Alkalititanatgläser nachweisen lassen, wenn dort die gleichen Strukturbausteine vorkommen. Dagegen ist nicht zu erwarten, daß sich auch die übrigen Absorptionen der Ti-O-Polyeder wiederfinden lassen, da ihre Intensität zu gering ist und bei Gläsern mit einer schwächeren Kopplung der Atome gerechnet werden muß. Wie Tabelle 5 zeigt, liegen die an Gläsern ermittelten Wellenzahlen nahe bei den Werten, die für die einzelnen Gruppen charakteristisch sind. Die größten Abweichungen zwischen Glas und Kristall finden sich bei den Daten für die $[\text{TiO}_6]$ -Polyeder, da diese in den Gläsern erwartungsgemäß stark verzerrt und im Vergleich zu den Kristallen weniger eng vernetzt sein werden, so daß die Schwingungskopplung schwächer und damit die Frequenz niedriger sein muß. Dagegen läßt der hohe Wert für die $[\text{TiO}_4]$ -Gruppen der Gläser auf eine starrere Kopplung schließen.

Die Absorptionsspektren der Kristallisationsprodukte der Gläser (Bilder 12 und 13) enthalten die Banden der in diesen Bereichen beständigen Alkalititanate. Ist der TiO_2 -Gehalt der Proben niedriger als 66,7 Mol-%, dann lassen sich nach der Kristallisation durchweg die Absorptionsbanden der Ditanate feststellen. Bei höheren Titangehalten erscheinen zusätzlich die Banden der entsprechenden Tetratitanate.

6. Allgemeine Diskussion der Ergebnisse

6.1. Glasbildung

Die Neigung zur Glasbildung ist in einem Zweikomponentensystem $\text{R}_n\text{O}_m\text{-P}_r\text{O}_s$ eng verknüpft mit der Möglichkeit zur Bildung kristalliner Verbindungen. Nach DIETZEL [52] ist die Tendenz zur Verbindungsbildung in einem solchen System um so größer, je größer die Feldstärkendifferenz $\Delta z/a^2$ ($z =$ Wertigkeit, $a =$ Abstand Kation-Sauerstoff in Å) der beteiligten Kationen ist, da für diese dann optimale Bedingungen zur Ausbildung vollkommener Koordinationen gegenüber Sauerstoff bestehen. Tabelle 6 ist zu entnehmen, daß im System Alkalioxid-Titandioxid nur dort Glasbildung erwartet werden kann, wo niedrig schmelzende Verbindungen mit Kationen geringer Feldstärke z/a^2 vorliegen, also im Bereich der Meta- und Ditanate des Caesiums, Rubidiums und Kaliums¹⁰⁾. In der genannten Reihenfolge der Verbindungen muß die Glasbildungstendenz abnehmen, was auch mit den experimentellen Befunden übereinstimmt.

Die SMEKALSche Theorie der gemischten Bindung [53] erklärt die Ursache der Glasbildung (die Ti-O-Bindung hat etwa 63% Ionencharakter) nur unbefriedi-

¹⁰⁾ Im System $\text{K}_2\text{O-TiO}_2$ konnte geringfügig Glasbildung nachgewiesen werden. Vergleiche dazu auch [16, 18, 19, 13].

Tabelle 6. Bis 1967 bekannte Alkalititanate

$\Delta z/a^2$	Metatitanat	Ditanat	Trititanat	Tetratitanat	Pentatitanat	Hexatitanat
1,02	Li_2TiO_3	$\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$				
1,06	Na_2TiO_3	$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7^1)$			$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$
1,12	$\text{K}_2\text{TiO}_3^2)$	$\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$	$\text{K}_2\text{Ti}_3\text{O}_7^1)$	$\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	$\text{K}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}^1)$	$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$
1,13	$\text{Rb}_2\text{TiO}_3^3)$	$\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$		$\text{Rb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$		$\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$
1,15	$\text{Cs}_2\text{TiO}_3^3)$	$\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$		$\text{Cs}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$?

¹⁾ inkongruent schmelzend [20],

²⁾ beim Erstarren teilweiser Zerfall in $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ und K_2O [20],

³⁾ nur unter strengstem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit rein darstellbar [32].

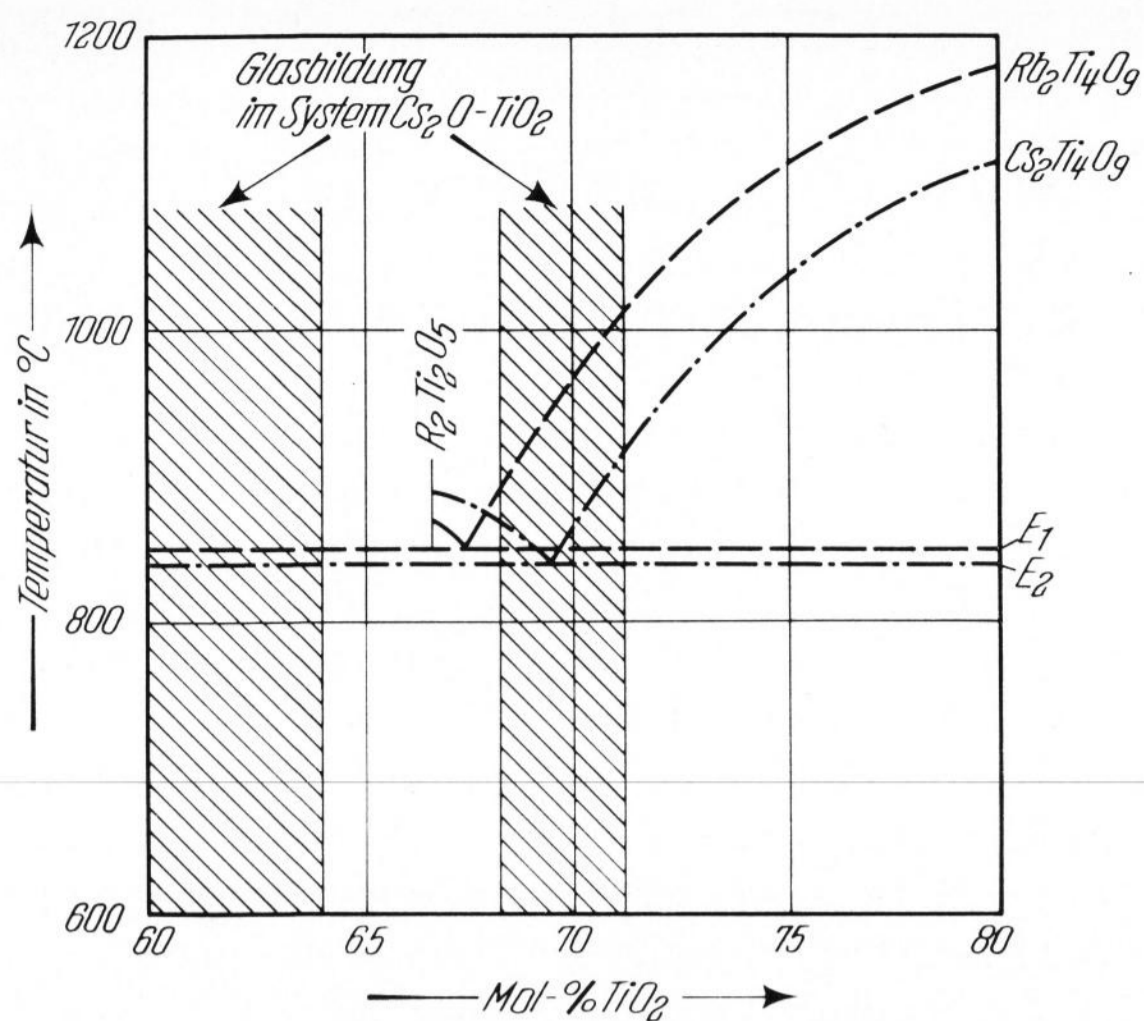


Bild 16. Phasendiagramme der Systeme Rb_2O-TiO_2 und Cs_2O-TiO_2 nach NEUHAUS und Mitarb. [17].

gend. Geeigneter erscheint die auf SUN [54] und RAWSON [55] zurückgehende Hypothese, wonach gerade die Verbindungen bevorzugt zur Glasbildung neigen, die bei niedriger Schmelz- bzw. Liquidustemperatur (T_s) eine hohe Bindungsstärke zwischen Metall und Sauerstoff (B_{M-O}) besitzen (B_{M-O}/T_s für $B_2O_3 = 0,164$, $SiO_2 = 0,053$, $GeO_2 = 0,078$). Beim Abkühlen der Schmelze reicht dann die dem System zur Verfügung stehende, geringe thermische Energie nicht aus, um bereits geschlossene, starke Bindungen wieder aufzubrechen.

Im Bereich des Steilanstiegs der Glasbildung im System Rb_2O-TiO_2 (71 Mol-% TiO_2 , Bild 2) beträgt die Liquidustemperatur entsprechend dem von NEUHAUS und Mitarbeitern [17] gemessenen Phasendiagramm $Rb_2Ti_2O_5-TiO_2$ 1000 °C (Bild 16). Daraus errechnet sich ein B_{Ti-O}/T_s -Verhältnis (bei Annahme von $B_{Ti-O(TiO_2)} = B_{Ti-O(Ti_2O_5)} = 73$ kcal) von 0,073 kcal/grd. An der Stelle des bei 67,2 Mol-% TiO_2 und 850 °C liegenden Eutektikums erreicht die Glasbildung bereits nahezu 100% ($B_{Ti-O}/T_s = 0,086$ kcal/grd). Sie sinkt auch im Ausscheidungsgebiet des Ditantans wegen dessen niedrigen Schmelzpunktes (865 °C) nicht ab. Erst unterhalb 40 Mol-% TiO_2 wird die Glasmatrix durch die nunmehr in großer Zahl vorliegenden Alkaliatome mehr und mehr aufgespalten, bis nur noch wenige zur Glasbildung nicht ausreichende $Ti-O-Ti$ -Bindungen vorhanden sind.

Im System Cs_2O-TiO_2 (Bild 3) sind die Verhältnisse fast analog. Entsprechend einem relativ hohen B_{Ti-O}/T_s -Verhältnis von 0,077 kcal/grd bei 72 Mol-% TiO_2 ($T_s = 950$ °C) resultiert eine stark zunehmende Tendenz zur Glasbildung. Zum Unterschied vom Rubidiumsystem befindet sich aber das Eutektikum (69,2 Mol-% TiO_2 , 844 °C) hier nicht in der Nähe des dazu noch erst bei 890 °C schmelzenden Ditantans (Bild 16). Dies hat zur Folge, daß bei Zusammensetzungen um 67 Mol-% TiO_2 die Schmelzen stärker zur Entmischung und damit zur Kristallisation neigen, was auch durch den Abfall der Glasbildungskurve bezeugt wird. In der Umgebung des Eutektikums dagegen werden mehrere Kristallarten stabil, so daß verschiedene Bauprinzipien der $Ti-O$ -Polyeder miteinander in Konkurrenz treten. Das Ergebnis ist eine niedrige Keimbildungsgeschwindigkeit.

6.2. Dichte, Molvolumen und refraktometrische Daten

Die gleichsinnige Zunahme von Dichte und Molvolumen der Gläser mit wachsendem Alkaligehalt stimmt völlig mit den Ergebnissen von SHEYBANY [56] überein, die an binären Alkalisilicatgläsern gewonnen wurden. Während sich die Sauerstoffionen der eingeführten Alkalioxide an der Sauerstoffpackung der $[TiO_n]$ -Polyeder beteiligen, finden die Alkaliionen in den Hohlräumen des zunächst relativ lockeren $Ti-O$ -Gerüsts Platz und tragen so zu einer besseren Raumerfüllung bei. Dabei kommt es mit zunehmendem Einbau der großen Alkaliionen zu einer starken Aufweitung der Glasmatrix, was sich durch den steilen Anstieg der Kurve für die Molvolumina deutlich zu erkennen gibt. Naturgemäß verursacht das massereichere ($m_{a,Cs} = 133$) und größere ($r_{Cs^+} = 1,65$ Å) Caesium einen größeren Effekt als Rubidium ($m_{a,Rb} = 85,5$, $r_{Rb^+} = 1,49$ Å).

Dies zeigt sich auch bei der Lichtbrechung. Diese nimmt in beiden Systemen bei der Aufweitung der Struktur — entsprechend einer Molvolumenzunahme — wegen der aus der Molrefraktion ableitbaren Beziehung $n^2 = \frac{1+2a}{1-a}$ mit $a \sim 1/V$ stark ab. Man würde nun erwarten, daß die Meßpunkte (Bild 6) entsprechend einer stetigen Abnahme der n_D -Werte etwa auf der unteren Verbindungslinie zwischen „ TiO_2 -Glas“ und dem Schnittpunkt beider Kurven liegen, sofern nur das Molvolumen ausschlaggebend wäre. Wie aber aus den IR-spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht, ist an der titanreichen Grenze des Glasgebietes der Anteil an $[TiO_6]$ -Gruppen in der Grundmatrix zunächst recht hoch. Bei Einführung von Rb^+ - und Cs^+ -Ionen, deren relative Feldstärke ($z/a^2 = 0,12$ bzw. 0,10) sehr gering ist, werden die Sauerstoffe dieser Polyeder zunehmend deformiert, so daß niedrigere Koordinationen begünstigt werden. Dieser Prozeß ist im wesentlichen bei etwa 65 Mol-% TiO_2 abgeschlossen. Mit weiter zunehmendem Alkaligehalt macht sich immer mehr der entgegengesetzt wirkende Einfluß der neugeschaffenen Trennstellensauerstoffe mit ihrer höheren Polarisierbarkeit bemerkbar, der zu einem Anstieg der Lichtbrechung führt. Dieser Anstieg muß bei Caesiumtitanatgläsern größer als bei Rubidiumtitanatgläsern sein, weil bei den ersteren die Trennstellensauerstoffe stärker polarisiert werden.

Das Minimum im Kurvenverlauf der Molrefraktion der Gläser deutet auf zwei Ursachen hin, durch welche die Polarisierbarkeit der Elektronenhülle des Sauerstoffs beeinflußt wird. Die Keimbildungsarbeit einer Substanz ist häufig dann besonders groß, wenn die Strukturkationen in erster Näherung von nur wenigen Strukturkationen umgeben sind. Die Entstehung solcher Polyeder mit niedriger Koordination wird durch die stark deformierende Wirkung des Titans auf die Elektronenhülle des Sauerstoffs bei Gegenwart von Rb^+ - und Cs^+ -Ionen gefördert. Durch die damit verbundene stärkere Überlappung der Elektronenhüllen beider Atome werden die Elektronen fester gebunden. Man sollte also erwarten, daß bei Gläsern mit wachsendem Alkaligehalt die Molrefraktion entsprechend einer Verringerung der mittleren Koordinationszahl abnimmt (unterste Kurve in Bild 17).

Durch die hinzukommenden Alkalien werden jedoch im $Ti-O$ -Gerüst nicht nur neue Trennstellen mit leicht beweglichen Elektronen am Sauerstoff erzeugt, sondern

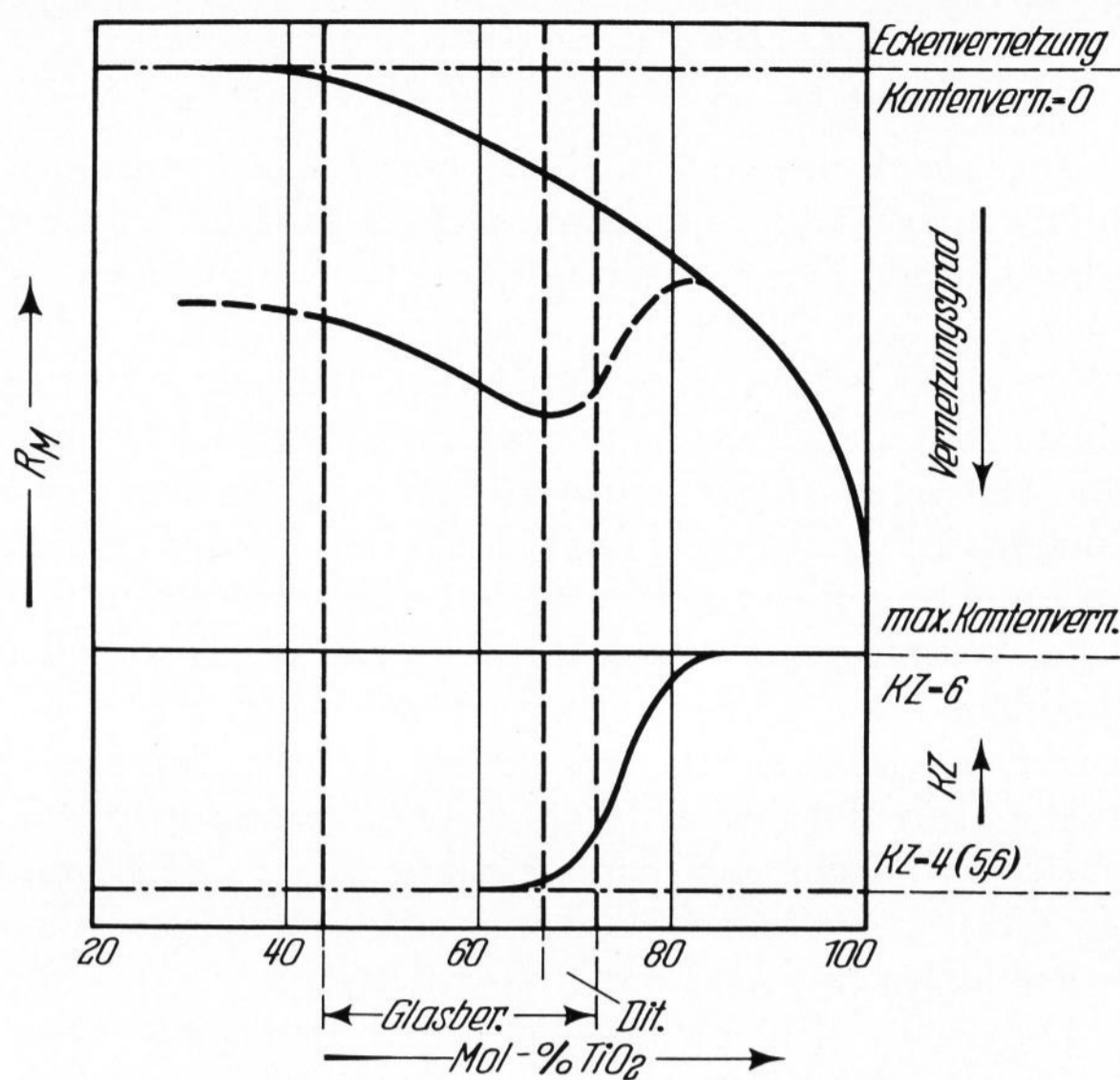


Bild 17. Einfluß von Koordinationszahl und Vernetzungsgrad der Ti-O-Polyeder auf die Molrefraktion von Alkali-titanatgläsern.

auch der Vernetzungsgrad der Baugruppen verringert (oberste Kurve in Bild 17). In dem Maß aber, in dem kantenvernetzte $[\text{TiO}_6]$ -Polyeder entkoppelt oder durch eckenvernetzte $[\text{TiO}_4]$ -Polyeder ersetzt werden, nimmt die Zahl der locker gebundenen Elektronen zu, so daß die Molrefraktion wieder ansteigen muß, wenn die Abnahme des Vernetzungsgrades überwiegt. Die durch Überlagerung der beiden betrachteten Kurven in Bild 17 erhaltene mittlere Kurve spiegelt den Verlauf der Meßwerte in Bild 7 wieder. Es zeigte sich, daß sich bei etwa 68 Mol-% TiO_2 beide Effekte die Waage halten.

Bei Kristallen erhöht sich die Molrefraktion bei Erniedrigung der Koordinationszahl von 6 auf 4 im Durchschnitt um 1 cm^3 [57]. Dies ergibt sich daraus, daß in Kristallen bei Verringerung der Kationenzahl in der Umgebung des Sauerstoffs die Elektronenwolke des letzteren einen geringeren Überlappungsgrad erreicht, wodurch die Beweglichkeit der Elektronen vergrößert wird. Im Glas dagegen, das nur eine Nahordnung und eine lockere Struktur besitzt, lassen sich die einzelnen Koordinationspolyeder mehr oder weniger isoliert betrachten. Die Elektronenhülle des Sauerstoffs durchdringt nur die des Zentralatoms und dies um so mehr, je kleiner die Koordination ist. Würden also beide Alkalidititanate $[\text{TiO}_6]$ -Polyeder enthalten, sollten ihre R_M -Werte auf der Verbindungslinie Rutil-Alkalioxid liegen (Bild 7), die unterhalb der Kurve für die Gläser verläuft. Für $\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ist dies erfüllt, wie es auf Grund der IR-spektroskopischen Untersuchungen erwartet wird. Der Wert für die Molrefraktion des $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ dagegen befindet sich noch oberhalb der Meßpunkte der entsprechend zusammengesetzten Gläser, da die Elektronen des Sauerstoffs seiner trigonal-bipyramidalen $[\text{TiO}_5]$ -Gruppen vergleichsweise lockerer gebunden sind als die von oktaedrischen $[\text{TiO}_6]$ -Gruppen.

6.3. Röntgen- und Infrarotspektren

Die Intensität der Infrarotbanden der in den Gläsern festgestellten Struktureinheiten ändert sich mit wechselndem Alkaligehalt in charakteristischer Weise. Die Abnahme der relativ starken $[\text{TiO}_6]$ -Absorption von

Caesiumtitanatgläsern (630 cm^{-1}) bei Einführung von Alkalioxiden zugunsten der bei höheren Frequenzen auftretenden $[\text{TiO}_5]$ - und $[\text{TiO}_4]$ -Absorption ist der Abnahme der Molrefraktion infolge Umordnung der Gerüstelemente analog. Besonders bemerkenswert ist die geringe Intensität der $[\text{TiO}_6]$ -Bande von Rubidiumtitanatgläsern, die darauf hinweist, daß diese Polyeder in der Glasmatrix entweder nur untergeordnet oder doch stark verzerrt vorkommen. Offensichtlich bevorzugt das Glas in diesem Falle die gleichen Struktureinheiten wie der Kristall $\text{Rb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, denn auch die Röntgenspektren von Glas und Kristall entsprechen sich im System $\text{Rb}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ in auffälliger Weise (Glas 7,80, 14,35; Kristall 7,73, 14,30° ϑ).

Auch die Verschiebung der einzelnen Absorptionsbereiche mit dem Wechsel der Zusammensetzung ist für beide Glassysteme verschieden. Da die mit dem Alkaligehalt zu beobachtende Wanderung der Oktaederbande in Richtung längerer Wellen auf der wachsenden Verzerrung der Koordinationsoktaeder des Titans beruht, ist diese Erscheinung natürlich bei Caesiumtitanatgläsern stärker ausgeprägt (Cs-Gläser 645, 630, 605; Rb-Gläser 640, 635, 630 cm^{-1}). Die gleichzeitig einsetzende Verschiebung der $[\text{TiO}_5]$ -Bande von 735 nach 720 cm^{-1} zeigt, daß die Struktur dieser Gläser mehr mit dem Alkaligehalt variiert als die von Rubidiumtitanatgläsern. Die Röntgenreflexe der Caesiumtitanatgläser lassen ebenfalls eine deutliche Abweichung von denen der analogen Kristallisationsprodukte erkennen (Glas 6,30, 10,70, 16,00; Kristall 6,25/6,47, 10,55, 16,48° ϑ), da anscheinend keine Bevorzugung gewisser Bauelemente besteht wie im System $\text{Rb}_2\text{O}-\text{TiO}_2$.

Die beim Übergang vom Rubidium- zum Caesiumsystem auftretende IR-Frequenzverschiebung gleichartiger Grundschwingungen ($635 \rightarrow 630$, $750 \rightarrow 730$, $870 \rightarrow 865 \text{ cm}^{-1}$ für $\text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$) beruht auf den unterschiedlichen Radien und Massen der Alkaliionen und ist kein Kennzeichen besonderer Strukturmerkmale der Gläser.

6.4. Struktur der Gläser

Die Glasmatrix beider Systeme enthält nebeneinander drei verschiedene, aus Titan und Sauerstoff gebildete Elementareinheiten. Neben Bereichen, die aus über Ecken und Kanten vernetzten $[\text{TiO}_6]$ -Oktaedern bestehen, kommen vorwiegend über Ecken verknüpfte $[\text{TiO}_5]$ - und $[\text{TiO}_4]$ -Gruppen vor. Beim Einbau von Alkalioxid in titanreiche Gläser nimmt die Zahl der $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder zugunsten der beiden anderen Polyedertypen ab. Von etwa 68 Mol-% TiO_2 an besteht bis zu hohen Alkaligehalten ein Gleichgewicht, das durch eine mittlere Koordinationszahl des Titans von etwa 5 charakterisiert ist. Alkalireichere Gläser unterscheiden sich nur noch durch einen geringeren Vernetzungsgrad der Polyeder von jenen jenseits dieser Grenze.

Die größere Masse und der größere Ionenradius des Cs^+ führt zu einer stärkeren Aufweitung des Ti-O-Gerüsts. Gleichzeitig werden die Strukturelemente, insbesondere die $[\text{TiO}_6]$ -Oktaeder, stark verzerrt, was sich in einer Verschiebung der Infrarotbanden zu erkennen gibt. Bei Rubidiumtitanatgläsern sind diese Erscheinungen deutlich geringer. Es läßt sich allerdings nicht mit Sicherheit entscheiden, ob der $[\text{TiO}_6]$ -Anteil in diesen Gläsern kleiner ist oder ob die Oktaeder nur weitgehend deformiert sind. Die konstante Lage der

[TiO₅]-Absorption scheint dagegen für eine Bevorzugung dieser Gruppen in der Matrix der Rubidiumtitanatgläser zu sprechen.

Es ist zu erwarten, daß auch in titanreichen Alkalisilicatgläsern [TiO₆]- und [TiO₅]-Polyeder, in alkalireichen dagegen vorwiegend [TiO₅]- und [TiO₄]-Polyeder auftreten werden. Die in diesen Gläsern meist enthaltenen Na⁺-Ionen werden jedoch auf Grund ihrer etwas höheren Feldstärke bereits eine gewisse Aufweitung der Sauerstoff-Koordination verursachen.

7. Zusammenfassung

In den Systemen Rb₂O-TiO₂ und Cs₂O-TiO₂ wurden völlig reine, carbonatfreie Gläser hergestellt. Der Bereich der Glasbildung erstreckt sich von 35 bzw. 40 bis etwa 71 Mol-% TiO₂, im Ausscheidungsfeld des Caesiumdititanats ist die Kristallisation jedoch deutlich bevorzugt.

Bei systematischer Verringerung des TiO₂-Gehaltes nehmen Dichte und Molvolumen stark zu, da die eingeführten Alkaliionen eine bessere Raumerfüllung und zugleich eine Aufweitung des Ti-O-Gerüsts bewirken. Die im gleichen Sinne zu beobachtende Abnahme der Lichtbrechung läßt sich auf eine Umordnung der Strukturelemente zurückführen. Besonders deutlich zeigt dies auch die Molrefraktion, deren Verlauf durch Überlagerung zweier Effekte, nämlich der unterschiedlichen Vernetzung der Ti-O-Polyeder und der Änderung der mittleren Koordinationszahl des Titans, gedeutet wird.

Die Infrarotspektren der carbonatfreien Alkalititanatgläser enthalten zwischen 1000 und 350 cm⁻¹ jeweils drei charakteristische Absorptionen, die auf Grund einer Bandenanalyse der Spektren kristallisierter Titanate den

Brückenschwingungen der [TiO₆]-, [TiO₅]- und [TiO₄]-Polyeder zugeordnet werden konnten. Die angeblichen Alkali-Sauerstoff-Banden der Literatur wurden als C-O-Grundschiwingungen carbonatischer Verunreinigungen identifiziert. Mit wachsendem Alkaligehalt tritt, besonders bei Caesiumtitanatgläsern, eine Rotverschiebung zweier Banden auf, die auf eine Verzerrung der Ti-O-Polyeder durch die Alkaliionen zurückgeführt wird.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß sich bei der Kristallisation der Gläser, die weniger als 66,7 Mol-% TiO₂ enthalten, Alkalidititanat und eine nicht näher identifizierbare, alkalireiche Phase — vermutlich Metatitanat oder R₈Ti₅O₁₄ — bilden. Als Kristallisationsprodukte titanreicherer Gläser entstehen dagegen Alkalidititanat und etwas -tetratitanat.

Aus den völlig identischen IR-Spektren von Rb₂Ti₂O₅ und K₂Ti₂O₅ sowie aus den refraktometrischen Daten folgt, daß Rubidiumdititanat im Gegensatz zu Caesiumdititanat, das [TiO₆]-Oktaeder enthält, aus trigonal-bipyramidalen [TiO₅]-Gruppen aufgebaut sein muß. Die Berechnung der -Ti-O-Ti-Brückenschwingung bestätigt dieses Ergebnis.

Herrn Prof. Dr. A. DIETZEL, Direktor des Max-Planck-Instituts für Silikatforschung, Würzburg, sei herzlich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit sowie für zahlreiche weiterführende Diskussionen gedankt. Herrn Prof. Dr. H. J. OEL, Ordinarius für Werkstoffwissenschaften III an der Universität Erlangen-Nürnberg, dankt der Autor herzlich für eine Reihe wertvoller Anregungen und Hinweise.

Ferner sei Frau Dipl.-Ing. N. KÖPPEN für die kristalloptischen Messungen und Herrn R. SAUER für die gewissenhafte Ausführung der chemischen Analysen gedankt.

8. Literatur

- [1] ROOKSBY, H. P.: Identification by x-rays of interface compounds on "oxide" cathodes. *Nature* **159** (1947) S. 609—610.
- [2] POIX, P.: The determination of cation-oxygen distances in mixed oxides with spinel structure — application of the data to certain special examples. *Bull. Soc. chim. France* **4** (1965) S. 1085—1087.
- [3] PAULING, L.: Die Natur der chemischen Bindung. Weinheim: Verl. Chemie 1964.
- [4] ZACHARIASEN, W. H.: Atomic arrangement in glass. *J. Amer. chem. Soc.* **54** (1932) S. 3841—3851. [Ref. *Glastechn. Ber.* **10** (1932) S. 611.]
- [5] ZACHARIASEN, W. H.: Die Struktur der Gläser. *Glastechn. Ber.* **11** (1933) S. 120—123.
- [6] DIETZEL, A.: Über Titandioxid und seine Wirkung in Emails, Gläsern und Glasuren. II. Mitt. Bisherige Erfahrungen über die Wirkung von TiO₂ in Emails und Gläsern. *Sprechsaal* **74** (1941) S. 303—304. [Ref. *Glastechn. Ber.* **20** (1942) S. 49.]
- [7] ENDELL, K. und HELLBRÜGGE, H.: Über den Einfluß des Ionenradius und der Wertigkeit der Kationen auf den Flüssigkeitsgrad von Silicatschmelzen. *Angew. Chem.* **53** (1940) S. 271—275. [Ref. *Glastechn. Ber.* **18** (1940) S. 322.]
- [8] VARGIN, V. V.: Titandioxid im Glas (Zusammensetzung — Eigenschaften titanhaltiger Gläser). (Orig. russ.) *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **111** (1956) S. 848—850.
- [9] BRADY, G. W.: Structure of tellurium oxide glass. *J. Chem. Phys.* **27** (1957) S. 300—303. [Ref. *Glastechn. Ber.* **34** (1961) S. 287.]
- [10] RAO, BH. V. J.: The dual role of titanium in the system K₂O-SiO₂-TiO₂. *Physics Chem. Glasses* **4** (1963) S. 22 bis 34.
- [11] RINDONE, G. E., DAY, D. E. und CAPORALI, R.: Relative acidities of glasses containing Al₂O₃ and TiO₂ as determined by the oxygen electrode. *J. Amer. ceram. Soc.* **43** (1960) S. 571—577. [Ref. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. 293.]
- [12] TURNBULL, R. C. und LAWRENCE, W. G.: The role of titania in silica glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **35** (1952) S. 48—53. [Ref. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 91.]
- [13] RAO, BH. V. J.: Properties and structure of glasses in the binary systems alkali-TiO₂. *J. Amer. ceram. Soc.* **47** (1964) S. 455—463. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 373.]
- [14] BOBOVICH, YA. S.: Spektroskopische Untersuchungen des Koordinationszustandes von Titan in einigen glasartigen Stoffen. (Orig. russ.) *Optika i Spektrosk.* **14** (1963) S. 647—654.
- [15] BOBOVICH, YA. S. und PETROVSKII, G. T.: Über die Struktur der Gläser der binären Systeme Rb₂O-TiO₂ und Cs₂O-TiO₂. (Orig. russ.) *Z. prikl. Spektrosk.* **4** (1966) S. 353—355.
- [16] NIGGLI, P.: Gleichgewichte zwischen TiO₂ und CO₂ sowie SiO₂ und CO₂ in Alkali-, Kalk-Alkali- und Alkali-Aluminatschmelzen. *Z. anorg. allg. Chem.* **98** (1916) S. 241—326.
- [17] NEUHAUS, A., SCHMITZ-DUMONT, O. und RECKHARD, H.: Zur Kenntnis der Alkalititanate. *Forschungsber. d. Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrh.-Westf.* Nr. 190. Köln und Opladen: Westdt. Verl. 1955.
- [18] BAYNTON, P. L., RAWSON, H. und STANWORTH, J. E.: Research on new glasses based on the oxides of tellurium, vanadium, molybdenum and tungsten. In: *Travaux du IV^e Congrès International du Verre, Paris 1956*, S. 47 bis 51. [Ref. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 204.]
- [19] RAWSON, H.: The relationship between liquidus temperature bond strength and glass formation. In: *Travaux du IV^e Congrès International du Verre, Paris 1956*, S. 62 bis 69. [Ref. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 291.]
- [20] SCHMITZ-DUMONT, O. und RECKHARD, H.: Zur Kenntnis der Alkalititanate. *Mh. Chem.* **90** (1959) S. 134—142.

- [21] GMELIN: Handbuch der anorganischen Chemie. Rubidium. Berlin: Verl. Chemie 1937.
- [22] GMELIN: Handbuch der anorganischen Chemie. Caesium. Berlin: Verl. Chemie 1938.
- [23] JAHN, W.: Untersuchungen über die Violettfärbung titanhaltiger Phosphatgläser. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 118–126.
- [24] HSI-HUAI, H. und CHAO-CHEN, CH.: Colours of TiO_2 on the colouration of transition metal and cerium ions in glasses. Kuei Suan Yen Hsueh Pao **3** (1964) S. 193 bis 202. [Ref. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 380.]
- [25] SCHOLZE, H.: Glas. Natur, Struktur und Eigenschaften. Braunschweig: Vieweg 1965. [Ref. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 435.]
- [26] KREIDL, N. J. und WEIDEL, R. A.: Annealing of 517:645 borosilicate optical glass: II, density. J. Amer. ceram. Soc. **35** (1962) S. 198–203.
- [27] SUN, K. H.: Contribution to refractive index and Abbe value of oxide components in glass. J. Amer. ceram. Soc. **30** (1947) S. 287–289.
- [28] BEZBORODOV, M. A. und BOBKOVA, N. M.: Der Einfluß des Caesiums auf einige Eigenschaften von Silicat- und Boratgläsern. (Orig. russ.) Beloruss. Politek. Inst. Nauk Issledovatel. Lab. Silikatov i Stekla 1958, S. 3–42.
- [29] SCHULZ, A. H.: Diss. Univ. Bonn 1947.
- [30] BERRY, K. L., AFTANDILIAN, V. D., GILBERT, W. W., MEIBOHM, E. P. H. und YOUNG, H. S.: Potassium tetra- and hexatitanates. J. inorg. nucl. Chem. **14** (1960) S. 231 bis 239.
- [31] ANDERSSON, S. und WADSLEY, A. D.: The structures of $Na_2Ti_6O_{13}$ and $Rb_2Ti_6O_{13}$. Acta cryst. **15** (1962) S. 194–201.
- [32] KUTOLIN, S. A., VULIKH, A. I., DRUZ, N. A. und SHAMMASOVA, A. E.: Einfluß der Gasatmosphäre während der thermischen Synthese der Verbindungen des Typs A_2BO_3 und ABO_3 auf Struktur und Eigenschaften. (Orig. russ.) Izvest. Akad. Nauk SSSR, neorg. Mater. **2** (1966) S. 1803–1810.
- [33] KUTOLIN, S. A., VULIKH, A. I. und SERGEEVA, A. E.: Einfluß der Gasatmosphäre auf die Synthese bei höheren Temperaturen und auf die Eigenschaften von Verbindungen des Typs $Me_2(I)Me(IV)O_3$ und $Me(I)Me(V)O_3$. (Orig. russ.) Izvest. Akad. Nauk SSSR, neorg. Mater. **1** (1965) S. 388–391.
- [34] BARBLAN, F. F.: Untersuchungen zur Kristallchemie von Fe_2O_3 und TiO_2 sowie ihrer Alkaliverbindungen. Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. **23** (1943) S. 295–352.
- [35] GLAZYRIN, M. P. und FOTIEV, A. A.: Eine optische Untersuchung der Natriumtitanate. (Orig. russ.) Kristallogr. **10** (1965) S. 256–257.
- [36] TARTE, P.: The determination of cation co-ordination in glasses by infrared spectroscopy. In: PRINS, J. A. (Hrsg.): Physics of non-crystalline solids. Proceedings of the International Conference Delft, July 1964. Amsterdam: North Holl. Publ. Co. 1965. S. 549–565. [Ref. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 467.]
- [37] HERZBERG, G.: Molecular spectra and molecular structure. II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. New York, London, Toronto: Van Norstrand 1956.
- [38] TARTE, P.: 6Li - 7Li isotopic effect in the infrared spectrum of inorganic lithium compounds. I, lithium carbonate, chromoferrite, tungstate, molybdate, and nitrate. Spectrochim. Acta **21** (1965) S. 313–319.
- [39] BUCHANAN, R. A., CASPERS, H. H. und MARLIN, H. R.: Infrared absorption spectra of LiOH films in the 75- to 650- cm^{-1} region. J. Chem. Phys. **40** (1964) S. 1125 bis 1127.
- [40] WAIT, S. C. jr., WARD, A. T. und JANZ, G. J.: Anionic interactions in molten inorganic nitrates: vibrational analysis. J. Chem. Phys. **45** (1966) S. 133–137.
- [41] WHITE, W. B. und ROY, R.: Infrared spectra — crystal structure relations: II. Comparison of simple polymorphic minerals. Amer. Mineralogist **49** (1964) S. 1670 bis 1687.
- [42] MCDEVITT, N. T. und BAUN, W. L.: Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700 bis 240 cm^{-1}). Spectrochim. Acta **20** (1964) S. 799 bis 808.
- [43] NARAYANAN, P. S.: Raman spectrum of rutile (TiO_2). Proc. Ind. Acad. Sci. A **32** (1950) S. 279–283. NARAYANAN, P. S.: Raman spectrum of rutile. Polarisation studies. Proc. Ind. Acad. Sci. A **37** (1953) S. 411 bis 414.
- [44] SPITZER, W. G., MILLER, R. C., KLEINMAN, D. A. und HOWARTH, L. E.: Far infrared dielectric dispersion in $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ and TiO_2 . Phys. Rev. **126** (1962) S. 1710–1721.
- [45] PANDEY, H. N.: The theoretical elastic constants and specific heats of rutile. Physica status solidi [Berlin] **11** (1965) S. 743–751.
- [46] MATOSSI, F.: Das Schwingungsspektrum des Rutil. Z. Phys. **173** (1963) S. 1–4.
- [47] SIEBERT, H.: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1966.
- [48] BADGER, R. M.: The relation between the internuclear distances and force constants of molecules. J. Chem. Phys. **3** (1935) S. 710–714.
- [49] ANDERSSON, S. und WADSLEY, A. D.: Five co-ordinated titanium in $K_2Ti_2O_5$. Nature **187** (1960) S. 499–500.
- [50] ANDERSSON, S. und WADSLEY, A. D.: Crystal structure of $K_2Ti_2O_5$. Acta chem. scand. **15** (1961) S. 663–669.
- [51] BOBOVICH, YA. S.: Über das Kombinations-Streuspektrum von Bariumorthotitanat. (Orig. russ.) Optika i Spektrosk. **13** (1962) S. 459–460.
- [52] DIETZEL, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften. Glastechn. Ber. **22** (1948/49) S. 41–50, 81–86, 212–224.
- [53] SMEKAL, A.: Über die Existenzbedingungen von Glazuständen. In: Zur Struktur und Materie der Festkörper. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft am 1. und 2. Mai 1951 in Frankfurt (Main). Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1952. S. 223–271. [Ref. Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 280.]
- [54] SUN, K. H.: Fundamental condition of glass formation. J. Amer. ceram. Soc. **30** (1947) S. 277–281. [Ref. Glastechn. Ber. **23** (1950) S. 348.]
- [55] RAWSON, H.: Inorganic glass forming systems. London und New York: Academic Press 1967. [Ref. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 112.]
- [56] SHEYBANY, H.-A.: De la structure des verres alcalino-silicates mixtes. Verres et Réfract. **2** (1948) S. 127 bis 145, 229–242, 363–375, **3** (1949) S. 27–39. [Ref. Glastechn. Ber. **23** (1950) S. 230.]
- [57] BATSANOV, S. S.: Refractometry and chemical structure. Übers. von P. P. SUTTON. New York: Consultants Bureau 1961. (48354)

DK 539.1.074:666.11:539.12.043:539.122

Dosimetrie mit Gläsern*)

Von WALTER JAHN, Mainz

(Mitteilung aus dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz)

(Eingegangen am 17. Juli 1968)

Es wird über Gläser berichtet, die der dosimetrischen Erfassung der Kernstrahlung dienen. Hierzu rechnen in erster Linie Gamma- und Neutronenstrahlung. Von Bedeutung sind dabei die Verfahren der Dosimetrie mit Hilfe von Radiofotolumineszenzgläsern sowie Messungen, die auf Extinktionsänderungen der Gläser beruhen. Nach diesen Methoden lassen sich sowohl niedrige und hohe Gammastrahlendosen als auch — mit Einschränkungen — Neutronenstrahlung erfassen.

Im letzten Jahrzehnt wurde eine ganze Reihe von Untersuchungen über die Dosimetrie mit Gläsern durch-

*) Vortrag auf der Tagung „Strahlenschutz-Meßtechnik“ im Haus der Technik e. V. am 29. Februar 1968 in Essen.