

Isomorphie- und Morphotropie-Beziehungen bei Oxyden mit TiO_2 -Typ und verwandten Strukturen

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
NATURWISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Gerhard Bayer

Diplom-Ingenieur

Oesterreichischer Staatsangehöriger

Referent: Herr Prof. Dr. F. Laves

Korreferent: Herr Prof. Dr. A. Niggli

Zürich 1962

Offsetdruck: Schmidberger & Müller

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden im Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidg. Technischen Hochschule in der Zeit vom September 1959 bis November 1961 durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich besonders Herrn Prof. Dr. F. Laves für die Themenstellung, sowie für die zahlreichen Anregungen und wertvollen Ratschläge während der Durchführung der Versuche und bei der Niederschrift meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Herrn G. Brunner (Ultrarotlabor) und Herrn R. Gubser (Röntgenlabor) bin ich für ihre Unterstützung bei experimentellen Problemen besonders verpflichtet.

Die Firma AIAG, Aluminium AG, Neuhausen, hat in freundlicher Weise das für die Untersuchung benötigte Gallium zur Verfügung gestellt.

Ferner bin ich Mr. O. G. Burch, Mr. J. W. Hackett, Mr. J. C. Hamilton und Mr. B. L. Steierman zu Dank verpflichtet, die die Durchführung der Arbeit am oben genannten Institut vorschlugen und ermöglichten.

Die Untersuchungen wurden von der OWENS-ILLINOIS Glass Co. Toledo, OHIO in grosszügiger Weise unterstützt und gefördert.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. EINLEITUNG	1
B. Literaturübersicht	2
B.1 AO_2 -Verbindungen	2
B.2 ABO_4 -Verbindungen	4
B.3 AB_2O_6 -Verbindungen	5
C. Typenübersicht und Ionenradien	7
D. Experimentelles (Allgemein)	13
E. Neue Verbindungen	15
E.1 Trirutiltyp-Verbindungen	15
E.2 Brookittyp-ähnliche Verbindungen	20
E.3 Spinelltyp-Verbindungen	25
E.4 " In_2O_3 "-Typ-Verbindungen	28
E.5 "Nicht weiter untersuchte" Verbindungen	32
F. Morphotropie-Beziehungen	33
G. Mischkristallbildung	35
H. Ordnung-Unordnung bei Verbindungen mit Rutil- und mit Columbit-Struktur	39
I. Ultrarot-Absorption	44
I.1 Allgemeines	44
I.2 Experimentelles	46
I.3 UR-Spektren und Diskussion	47
I.3.1 Rutilverbindungen AO_2	47
I.3.2 Mischkristalle mit Rutilstruktur	52
I.3.3 Rutilverbindungen ABO_4	52
I.3.4 $GaTaO_4$ -Typen	54
I.3.5 AB_2O_6 -Verbindungen	55
I.3.6 A_2BO_6 -Verbindungen	57
I.3.7 Uebersicht und Schlussfolgerungen	59
J. Zusammenfassung	61
K. Abbildungen	Fig. 1-23
L. Literatur	63

A. EINLEITUNG

Von LAVES und HAFNER (1956) und HAFNER und LAVES (1957) konnte gezeigt werden, dass sich bei Feldspäten Unterschiede bezüglich geordneter und ungeordneter Verteilung der Al- und Si-Ionen in den Tetraederlücken des Sauerstoffgerüsts in der Ultrarotabsorption äussern.

Es schien interessant, das gleiche Problem bei einer anderen Strukturtyp-Gruppe zu untersuchen. Die Verbindungen mit Rutil-Typ schienen in dieser Hinsicht erfolgversprechend, da sie erstens als reine AO_2 -Verbindungen, zweitens als ungeordnete ABO_4 -Verbindungen und drittens als geordnete AB_2O_6 -Verbindungen bekannt waren. Mischkristallbildungen sollten eine zusätzliche Variabilität der Ordnungszustände erlauben. Schliesslich sollte auch der Einfluss des Strukturtyps studierbar sein, da TiO_2 polymorph ist - Rutiltyp, Brookittyp, Anatastyp - und da bereits bekannt war, dass ausser geordneten "Rutiltyp-Verbindungen" (Trirutil-Typ) auch geordnete "Brookittyp-Verbindungen" (Columbit-Typ) existieren.

Hieraus ergaben sich zwei Hauptprobleme:

- I. Untersuchungen über die Existenz (Verbindungen und Mischkristalle bzw. isomorphe Ersetzbarkeit) oxydischer Phasen mit den Typen des Rutil, Brookit, Anatas sowie deren "Ueberstrukturen" (Trirutil, Columbit).
- II. Untersuchung des Ultrarotverhaltens von TiO_2 -Typ-Phasen zwecks Auffindung gesetzmässiger Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung, Kristallstruktur, Ordnungsgrad und Ultrarotverhalten.

Im Zuge der Bearbeitung von I wurden mehrere neue Verbindungen gefunden und die Kenntnis der Mischbarkeit, Polymorphie und Morphotropie erweitert.

Die Bearbeitung von II erbrachte einige allgemeine Gesetzmässigkeiten, welche die zukünftige Untersuchung weiterer Mischkristallreihen wünschenswert erscheinen lassen.

B. LITERATURUEBERSICHT

Im folgenden wird eine Zusammenstellung aller bisher bekannter Oxydverbindungen mit Strukturen der Typen Rutil, Trirutil und Columbit gegeben. Dazu wurden die im LANDOLT-BOERNSTEIN (1955) angeführten Verbindungen durch neuere Literaturangaben ergänzt. Die Verbindungen sind nach steigenden Ionenradien geordnet. In den meisten Fällen verlaufen dann auch die Abmessungen der Elementarzellen gleichsinnig. Als Ionenradien wurden die von AHRENS (1952) angegebenen gewählt. - Eine Beschreibung der Typen folgt im Abschnitt C.

B. 1. AO_2 -Verbindungen (Rutil-Typ)

	r	a_0	c_0	c_0/a_0	Typen polymorpher Modifikationen
GeO_2 (P)	0.53 A	4.39 A	2.86 A	0.65	Quarz
CrO_2	0.55	4.41	2.91	0.66	
MnO_2 (P)	0.60	4.38	2.86	0.65	"Braunsteine"
VO_2 1)	0.63	5.743	4.517	5.375	$\beta = 122^{\circ}61$
OsO_2	0.65	4.51	3.19	0.71	
RuO_2	0.67	4.51	3.11	0.69	
IrO_2	0.68	4.49	3.14	0.70	
TiO_2 (P)	0.68	4.594	2.958	0.64	Brookit, Anatas
TeO_2 (P)1)	0.70	4.796	7.594	$\frac{c_0}{a_0} = 0.79$	Brookit-ähnlich
MoO_2 1)	0.70	5.584	4.842	5.608	$\beta = 120^{\circ}94$
WO_2 1)	0.70	5.565	4.892	5.65	$\beta = 120^{\circ}69$
TcO_2 1)	-	5.53	4.79	5.53	$\beta = 120^{\circ}$
SnO_2	0.71	4.74	3.19	0.67	
ReO_2 1)	0.72	5.562	4.838	5.56	$\beta = 120^{\circ}87$
TaO_2	0.73	4.71	3.06	0.65	
NbO_2 1)	0.74	13.71	5.98	0.47	
PbO_2 (P)	0.84	4.93	3.37	0.68	s. unten

(P) bedeutet, dass die betr. Verbindung Polymorphie zeigt

1) nur Rutil-Typ-ähnlich, siehe die folgenden Zitate

GeO_2 ist dimorph und tritt mit einer Rutil- und einer Quarzmodifikation auf (V.M.GOLDSCHMIDT, 1932).

CrO_2 wurde von GLEMSER (1954) und KUBOTA (1961) beschrieben. Der Radius des Cr^{4+} -Ions wird mit ca. 0.55 A angegeben, im Vergleich zu 0.52 A für Cr^{6+} und 0.63 A für Cr^{3+} .

MnO₂ existiert in zahlreichen Modifikationen, wovon β -MnO₂ die Rutilstruktur besitzt. Die Darstellung und die Eigenschaften der verschiedenen Braunsteine wurden kürzlich von GATTOW und GLEMSER (1961) beschrieben.

VO₂, MoO₂, WO₂, TcO₂ und ReO₂ wurden bisher ebenfalls zu den Rutilverbindungen gezählt. Nach neuen Untersuchungen von MAGNELI und ANDERSSON (1955) entspricht ihre Struktur einem monoklin deformierten Rutiltyp.

OsO₂, RuO₂ und IrO₂ besitzen nur die Rutilstruktur (V.M.GOLDSCHMIDT, 1926).

TiO₂ existiert in drei Modifikationen: Rutil (tetragonal), Anatas (tetragonal) und Brookit (orthorhombisch). Alle drei Formen kommen in der Natur als Mineralien vor. Die Ti-Ionen weisen in allen drei Modifikationen oktaedrische Sauerstoffkoordination auf, die Verkettung der TiO₆-Oktaeder ist aber bei den einzelnen Formen verschieden: Die Zahl der gemeinsamen Oktaederkanten beträgt für Rutil zwei, für Brookit drei und für Anatas vier. In der gleichen Reihenfolge sinkt die Stabilität. Rutil ist die stabilste Modifikation. Die Umwandlungen Anatas-Rutil und Brookit-Rutil sind irreversibel. Eine Umwandlung Anatas-Brookit oder umgekehrt konnte bisher nicht beobachtet werden (BARBLAN, 1943). Die Kristallstruktur des Rutils wurde erstmals von VEGARD (1916) bestimmt.

TeO₂ wurde von V.M.GOLDSCHMIDT (1926) ebenfalls mit der Rutilstruktur angegeben: $a_0 = 4.79 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.77 \text{ \AA}$, $c_0/a_0 = 0.79$. Neuere Untersuchungen von STEHLIK und BALAK (1949) haben jedoch gezeigt, dass c_0 doppelt so gross ist, TeO₂ also eine Art "Birutil" darstellt. Alle diese Untersuchungen beziehen sich auf synthetisches TeO₂. Das Mineral Tellurit (TeO₂) dagegen tritt mit einer orthorhombischen, brookitähnlichen Struktur auf (ITO und SAWADA, 1940). Kürzlich haben SWITZER und SWANSON TeO₂ auch als Mineral mit der tetragonalen Struktur gefunden und es zur Unterscheidung von Tellurit als Paratellurit bezeichnet.

SnO₂ besitzt nur die Rutilstruktur, die ebenfalls von VEGARD (1916) erstmals bestimmt wurde.

TaO₂ wurde von SCHOENBERG (1954) bei Untersuchungen im System Ta-O gefunden.

NbO₂, für welches früher ebenfalls die Rutilstruktur angegeben wurde, besitzt nach MAGNELI (1955) eine rutilähnliche Struktur mit $a_0 = 13.71 (= 2\sqrt{2} \cdot a)$ (Rutil) und $c_0 = 5.98 \text{ \AA}$ ($= 2 \cdot c$ (Rutil)).

PbO₂ tritt mit der Rutilstruktur bis zu einer Zusammensetzung PbO_{1.95} auf. Nach Untersuchungen von WHITE et al. (1961) geht die Rutilform bei 300°C und einem Druck von über 13,000 at in die orthorhombische α -PbO₂ Form über.

B.2 ABO_4 - (und ähnliche) Verbindungen (ungeordneter Rutil-Typ)

<u>TANTALATE</u>	r_A	r_B	r_{AB}	a_o	c_o	c_o/a_o	Typen polymorpher Modifikationen
$AlTaO_4$ (P)	0.51 A	0.68 A	0.595 A	4.568 A	2.964 A	0.648	s. unten
$GaTaO_4$ (P)	0.62	0.68	0.65	4.636	3.03	0.653	s. unten
$CrTaO_4$	0.63	0.68	0.655	4.626	3.01	0.648	
$FeTaO_4$	0.64	0.68	0.66	4.672	3.042	0.652	
$RhTaO_4$	0.68	0.68	0.68	4.684	3.02	0.645	

NIOBATE

$CrNbO_4$	0.63	0.69	0.66	4.635	3.003	0.647	
$FeNbO_4$	0.64	0.69	0.665	4.68	3.05	0.65	
$RhNbO_4$	0.68	0.69	0.685	4.686	3.014	0.642	
$MgNb_2O_6$ (P)	0.66	0.69	0.683	4.739	3.063	0.646	Columbit
$NiNb_2O_6$ (P)	0.69	0.69	0.69	4.717	3.038	0.644	Columbit
$Co_3Nb_4O_{14}$ (P)	0.72	0.69	0.697	4.733	3.059	0.646	Columbit

(P) bedeutet, dass die betr. Verbindung Polymorphie zeigt

ANTIMONATE

$AlSbO_4$	0.51	0.62	0.565	4.51	2.96	0.658	
$GaSbO_4$	0.62	0.62	0.62	4.59	3.03	0.66	
$CrSbO_4$	0.63	0.62	0.625	4.577	3.042	0.664	
$FeSbO_4$	0.64	0.62	0.63	4.623	3.011	0.652	
$RhSbO_4$	0.68	0.62	0.65	4.60	3.10	0.673	

VANADATE

$RhVO_4$	0.68	0.59	0.635	4.607	2.923	0.635	
----------	------	------	-------	-------	-------	-------	--

$AlTaO_4$ besitzt die Rutilstruktur wenn es von hohen Temperaturen abgeschreckt wird (SARAZIN, 1959). Daneben tritt Aluminiumtantalat noch mit einer pseudo-hexagonalen Struktur auf (ASTM, X-ray Powder Data File).

$GaTaO_4$ wurde erstmals von ROY (1954) beschrieben. Die Rutilmodifikation ist ebenfalls nur bei Abschrecken von hoher Temperatur stabil. Ueber die im Verlauf der vorliegenden Arbeit gefundene Polymorphie wird an späterer Stelle berichtet.

Alle anderen hier angeführten $A^{3+}B^{5+}O_4$ -Verbindungen wurden von BRANDT (1943) dargestellt und beschrieben. Sie treten nur mit der Rutilstruktur auf, mit zufälliger Verteilung

der Kationen in der Zelle.

Rutilphasen der ungefähren Zusammensetzung MgNb_2O_6 , NiNb_2O_6 und $\text{Co}_3\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ sind nur bei hoher Temperatur beständig (H.J.GOLDSCHMIDT, 1960). Beim Abkühlen wandeln sie sich in die stabilere Columbitmodifikation um.

B.3 AB_2O_6 -Verbindungen (Tri-Rutil-Typ)

ANTIMONATE

	r_A	r_B	r_{AB_2}	a_o	c_o	$\frac{c_o}{a_o}$
MgSb_2O_6	0.66 A	0.62 A	0.63 A	4.63 A	9.23 A	0.664
NiSb_2O_6	0.69	0.62	0.64	4.63	9.16	0.66
CoSb_2O_6	0.72	0.62	0.645	4.64	9.25	0.663
CuSb_2O_6	0.72	0.62	0.645	4.62	4.62 9.28	$\beta = 88.5^\circ$
FeSb_2O_6	0.74	0.62	0.65	4.62	9.19	0.662
ZnSb_2O_6	0.74	0.62	0.65	4.66	9.24	0.662

TANTALATE

MgTa_2O_6	0.66	0.68	0.675	4.70	9.18	0.65
NiTa_2O_6	0.69	0.68	0.68	4.70	9.10	0.645
CoTa_2O_6	0.72	0.68	0.69	4.73	9.16	0.646
FeTa_2O_6	0.74	0.68	0.695	4.67	9.14	0.653
$\text{Fe}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ (Mossit)				4.71	9.12	0.644
$(\text{Fe,Mn})(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$ (Tapiolit)				4.74	9.21	0.647

Alle diese Verbindungen besitzen die sogenannte Trirutilstruktur, die eine Ueberstruktur zur Rutilstruktur darstellt, und von V.M.GOLDSCHMIDT (1926) erstmals für Tapiolit und Mossit mitgeteilt wurde.

Alle übrigen synthetischen Antimonate und Tantalate wurden erstmalig von BYSTROEM (1941) beschrieben. Für die Verbindung CuSb_2O_6 fand er eine monoklin deformierte Tri-rutilstruktur. Magnesiumantimonat MgSb_2O_6 wurde inzwischen auch als Mineral gefunden (MASON und VITALIANO, 1952).

Während Tantalate und Niobate als ABO_4 -Verbindungen die Rutilstruktur besitzen, haben als AB_2O_6 -Verbindungen die Niobate eine andere Struktur als die meisten Tantalate, nämlich eine orthorhombische Struktur. Sie wird nach einem typischen Vertreter als Columbit-Struktur bezeichnet und wurde erstmals von STURDIVANT (1930) bestimmt. Columbit kommt als Mineral der Zusammensetzung $(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ vor. BRANDT (1943) konnte

eine grosse Anzahl von Verbindungen mit Columbitstruktur darstellen, die in der folgenden Tabelle zusammengefasst sind.

AB₂O₆-Verbindungen (Columbit-Typ)

<u>NIOBATE</u>	r _A	r _B	r _{AB₂}	a _o	b _o	c _o	Typen polymorpher Modifikationen
MgNb ₂ O ₆ (P)	0.66 A	0.69 A	0.683A	5.017 A	14.18 A	5.665 A	Rutil
NiNb ₂ O ₆ (P)	0.69	0.69	0.69	5.013	14.01	5.661	Rutil
CoNb ₂ O ₆ (P)	0.72	0.69	0.697	5.036	14.12	5.701	Rutil
FeNb ₂ O ₆	0.74	0.69	0.703	4.992	13.96	5.616	
ZnNb ₂ O ₆	0.74	0.69	0.703	5.036	14.18	5.715	
MnNb ₂ O ₆	0.80	0.69	0.718	5.081	14.39	5.766	
(Fe,Mn) (Nb,Ta) ₂ O ₆ (Columbit)				5.082	14.24	5.73	

TANTALATE

ZnTa ₂ O ₆	0.74	0.68	0.695	5.058	14.08	5.682
MnTa ₂ O ₆	0.80	0.68	0.71	5.092	14.41	5.750

ANTIMONATE

MnSb ₂ O ₆	0.80	0.62	0.665	5.106	14.18	5.736
----------------------------------	------	------	-------	-------	-------	-------

C. TYPENUEBERSICHT UND IONENRADIEN

Die Struktur und die Eigenschaften der AB_2 -Verbindungen werden durch das Radienverhältnis $r_A : r_B$ und durch die Polarisationsseigenschaften der Ionen, d.h. durch den Bindungscharakter bestimmt.

Die häufigsten Strukturtypen von AO_2 -Verbindungen sind diejenigen des CaF_2 , TiO_2 und SiO_2 . In dieser Reihenfolge nimmt der Radius des Kations (r_A) und die Koordinationszahl ab.

Die Stabilitätsgrenzen der Rutilstruktur liegen bei r_A/r_B -Werten 0.732 bis 0.414. Diese Werte wurden geometrisch abgeleitet (z.B. V.M.GOLDSCHMIDT, 1926) unter der Voraussetzung, dass die Ionen kugelförmig sind, dass A-B-Kontakt sowie eine möglichst grosse Koordinationszahl angestrebt wird. Praktisch ergab sich, dass AO_2 -Verbindungen, deren r_A/r_O zwischen 0.60 (PbO_2) und 0.38 (GeO_2) liegen, mit der Rutilstruktur auftreten können, wenn man für r_O den Pauling'schen Wert von 1.40 und für die Kationenradien die Ahrens'schen Werte (1952) annimmt.

Die Kristallstruktur des Rutils (s. Fig. 1) wurde von VEGARD (1916) bestimmt.

Er kristallisiert ditetragonal-bipyramidal in der Raumgruppe $P 4/mnm(D_{4h}^{14})$.

Die Elementarzelle enthält 2 Ti-Ionen und 4 O-Ionen. Die Abmessungen der Zelle betragen nach neuesten Untersuchungen von STRAUMANIS (1961):

$$\begin{aligned} a_o &= 4.5937_3 \pm 0.00005 \text{ \AA} \\ a_o &= 2.9581_2 \pm 0.00005 \text{ \AA} \\ c_o/a_o &= 0.644 \end{aligned}$$

Die Ti-Ionen befinden sich in den Ecken (000) und in der Mitte $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ der Zelle.

Die Sauerstoffionen liegen auf den Basisdiagonalen und in ähnlicher Position auf der dazu senkrechten Diagonalen in $c_o = \frac{1}{2}$. Sie haben die Koordinaten $\pm(x, x, 0; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2})$ mit $x = 0.306$ (nach neueren Bestimmungen von BAUR, 1956; VEGARD gab $x = 0.31$).

Die Ti-Ionen sind von 6 Sauerstoffionen oktaederförmig umgeben. Jedem Sauerstoffion sind 3 Ti-Ionen benachbart (an den Ecken eines annähernd gleichseitigen Dreieckes, mit Ti im Zentrum).

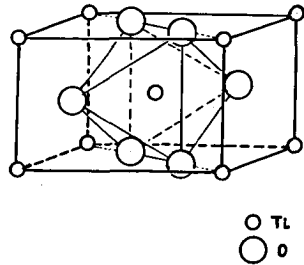


Fig. 1. Rutilstruktur

Die Struktur kann aufgefasst werden als ein Gerüst aus Sauerstoffoktaedern, mit gemeinsamen Kanten und Ecken, mit Ti im Zentrum der Oktaeder. Jedes Oktaeder hat zwei Kanten mit benachbarten Oktaedern gemeinsam. Die derart verbundenen Oktaeder bilden "Ketten" in der c-Richtung. Diese Ketten sind dann mit den Nachbar-Ketten durch gemeinsame Oktaeder-Ecken verbunden.

Eng verwandt mit der Rutilstruktur ist die sogenannte Trirutilstruktur, erstmalig von V.M.GOLDSCHMIDT (1926) für Tapiolit und Mossit beschrieben. Verbindungen dieses Typs haben die Zusammensetzung $A^{2+}B_2^{5+}O_6$, wobei die Radien der A- und B-Ionen ähnlich sind und zwischen ca. 0.60 und 0.75 Å liegen.

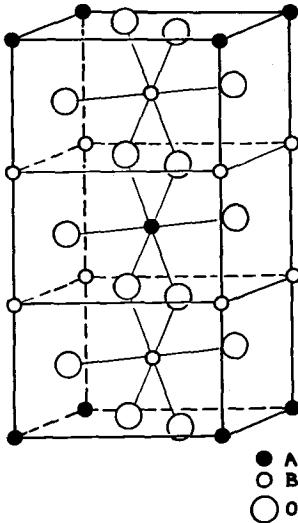


Fig.2. Trirutilstruktur

AB_2O_6 -Verbindungen auch mit der orthorhombischen Columbitstruktur auftreten. Eine Verwandtschaft zwischen Columbitstruktur (STURDIVANT, 1930) und Brookitstruktur (PAULING und STURDIVANT, 1928) wurde bereits von STURDIVANT (1930) erwähnt. Eine einfache graphische Darstellung dieser Beziehungen sei in Fig.3 gegeben. Für den Brookit wurde hierfür die ursprüngliche PAULING-STURDIVANT Aufstellung gewählt. Um die Beziehungen zwischen Brookit und Columbit deutlich zu machen, wurde die Achsenwahl des Columbit gegenüber der ursprünglichen Wahl STURDIVANT's geändert: Statt D_{2h}^{14} -Pnca mit $a = 5.08$,

Die einfache Beziehung zwischen Rutil- und Trirutilstruktur zeigt Fig.2. Die Zelle der Trirutilstruktur entspricht drei Rutilzellen, die in der c-Richtung aufeinanderfolgen. Die Ti-Lagen der Rutilstruktur sind durch geordnet verteilte A^{2+} - und B^{5+} -Ionen besetzt. Die A-Ionen besetzen dabei die Ecken und die Mitte der tetragonalen Elementarzelle. Die Raumgruppe der Trirutilstruktur ist ebenfalls $P4/mnm$. Die Anordnung der Sauerstoffionen ist analog derjenigen in der einfachen Rutilstruktur. Man kann die Trirutilstruktur als eine Ueberstruktur der Rutilstruktur auffassen. Die Verdreifachung der c-Achse bedingt das Auftreten von zusätzlichen Reflexen im Röntgendiagramm.

Ausser mit Trirutil-Struktur können

sich in Richtung der a-Achse immer a-Einheiten, welche translatorisch zueinander angeordnet sind. Exakte Translation ist jedoch gestört durch die geordnete Verteilung a (Fe,Nb)-a (Nb,Fe)-a (Nb,Nb)-a (Fe,Nb) Während bei den Trirutilen die geordnete Verteilung innerhalb der (parallel c gelagerten) "Oktaeder-Ketten" erfolgt, derart, dass ABBAB-Oktaeder sich in der c-Kettenrichtung folgen, ist bei den Columbiten ein "Tri-Halbrookit"-Typ verwirklicht, in dem c-parallele AAA...-Oktaederketten mit BBB...-Oktaederketten abwechseln, derart, dass z.B. in der a-Richtung eine Kettenfolge ABBAB... resultiert.

Der vorstehend eingeführte Begriff "Halbrookit" ist nicht nur eine theoretische Konzeption, sondern scheint auch, wie in diesen Untersuchungen gefunden wurde, eine reale Bedeutung zu haben. GaTaO_4 ist, wie im Abschnitt E.2. gezeigt wird, polymorph in dem Sinne, dass bei hoher Temperatur ein "Halbrookit-Typ" stabil ist, während bei tiefer Temperatur eine Ueberstruktur des Halbrookit-Typs vorliegt. Diese weicht jedoch wegen der ABO_4 -Zusammensetzung (im Gegensatz zur Columbit- AB_2O_6 -Zusammensetzung) von der Columbit-Struktur ("Tri-Halbrookit-Typ") ab: Die geordnete GaTaO_4 -Struktur ist wahrscheinlich im Sinne der hier vorgeschlagenen Klassifikation als ein "Tetra-Halbrookit-Typ" aufzufassen.

Die folgende Tabelle gibt eine schematische Zusammenfassung der vermuteten strukturellen Beziehungen, welche jedoch durch (beabsichtigte) vollständige Strukturbestimmungen in detaillierter Weise zu erhärten sind.

<p>Brookit-Typ TiO_2</p> <table border="1" style="border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr><td colspan="3" style="border: none;">b</td></tr> <tr><td style="border: none;">a</td><td style="border: none;">↓</td><td style="border: none;"></td></tr> <tr><td>a</td><td>a</td><td>a</td></tr> <tr><td>a'</td><td>a'</td><td>a'</td></tr> <tr><td>a</td><td>a</td><td>a</td></tr> <tr><td>a'</td><td>a'</td><td>a'</td></tr> </table> <p style="margin-left: 20px;">a = 2 x 4.58 b = 5.44 c = 5.14</p>	b			a	↓		a	a	a	a'	a'	a'	a	a	a	a'	a'	a'	<p>Halbrookit-Typ GaTaO_4 ungeordnet</p> <table border="1" style="border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr><td colspan="3" style="border: none;">b</td></tr> <tr><td style="border: none;">a</td><td style="border: none;">↓</td><td style="border: none;"></td></tr> <tr><td>a</td><td>a</td><td>a</td></tr> <tr><td>a</td><td>a</td><td>a</td></tr> <tr><td>a</td><td>a</td><td>a</td></tr> <tr><td>a</td><td>a</td><td>a</td></tr> </table> <p style="margin-left: 20px;">a = 4.61 b = 5.58 c = 4.97</p>	b			a	↓		a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
b																																					
a	↓																																				
a	a	a																																			
a'	a'	a'																																			
a	a	a																																			
a'	a'	a'																																			
b																																					
a	↓																																				
a	a	a																																			
a	a	a																																			
a	a	a																																			
a	a	a																																			
<p>Tetra-Halbrookit-Typ GaTaO_4 geordnet</p> <table border="1" style="border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr><td colspan="3" style="border: none;">b</td></tr> <tr><td style="border: none;">a</td><td style="border: none;">↓</td><td style="border: none;"></td></tr> <tr><td>a (A)</td><td>a (B')</td><td>a (A)</td></tr> <tr><td>a (B)</td><td>a (A')</td><td>a (B)</td></tr> <tr><td>a (A)</td><td>a (B')</td><td>a (A)</td></tr> <tr><td>a (B)</td><td>a (A')</td><td>a (B)</td></tr> </table> <p style="margin-left: 20px;">a = 2 x 4.60 b = 2 x 5.56 c = 4.96</p>	b			a	↓		a (A)	a (B')	a (A)	a (B)	a (A')	a (B)	a (A)	a (B')	a (A)	a (B)	a (A')	a (B)	<p>Tri-Halbrookit-Typ FeNb_2O_6 Columbit</p> <table border="1" style="border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr><td colspan="3" style="border: none;">b</td></tr> <tr><td style="border: none;">a</td><td style="border: none;">↓</td><td style="border: none;"></td></tr> <tr><td>a (A)</td><td>a (A)</td><td>a (A)</td></tr> <tr><td>a (B)</td><td>a (B)</td><td>a (B)</td></tr> <tr><td>a (B')</td><td>a (B')</td><td>a (B')</td></tr> <tr><td>a (A)</td><td>a (A)</td><td>a (A)</td></tr> </table> <p style="margin-left: 20px;">a = 3 x 4.75 b = 5.73 c = 5.08</p>	b			a	↓		a (A)	a (A)	a (A)	a (B)	a (B)	a (B)	a (B')	a (B')	a (B')	a (A)	a (A)	a (A)
b																																					
a	↓																																				
a (A)	a (B')	a (A)																																			
a (B)	a (A')	a (B)																																			
a (A)	a (B')	a (A)																																			
a (B)	a (A')	a (B)																																			
b																																					
a	↓																																				
a (A)	a (A)	a (A)																																			
a (B)	a (B)	a (B)																																			
a (B')	a (B')	a (B')																																			
a (A)	a (A)	a (A)																																			

Ein von H. NIELSEN (1956) ohne detaillierte Angaben erwähnter natürlicher Tantalit-Kristall ist vielleicht ebenfalls als ein Vertreter des Halbrookit-Typs aufzufassen.

Die Verbindungen Fe_2WO_6 und ZnTa_2O_6 , die in Abschnitt E.2 besprochen werden, treten wahrscheinlich mit einer Ueberstruktur der Columbitstruktur auf. Nach den hier besprochenen Beziehungen, könnte man diese Ueberstruktur als eine "6-Columbitstruktur" oder "18-Halbrookitstruktur" auffassen.

Abschliessend sei noch eine Tabelle der Radien aller in der Arbeit erwähnten Ionen, der Grösse nach geordnet (nach AHRENS, 1952) gebracht. Für Vergleichszwecke sind auch die Ionenradien nach GOLDSCHMIDT, PAULING und ZACHARIASEN mitangegeben. Bei zahlreichen Verbindungen, z.B. TiO_2 und SnO_2 , ist der beträchtliche Unterschied in der Zellgrösse besser mit den GOLDSCHMIDT'schen Radien vereinbar.

IONENRADIEN

	AHRENS (1952)	GOLDSCHMIDT (1926)	PAULING (1927)	ZACHARIASEN (1931)	
Al (3+)	0.51	0.57	0.50	0.55	
Ge (4+)	0.53	0.44	0.53	-	
Cr (4+)					0.55 (GLEMSER)
Te (6+)	0.56	-	0.56	-	
V (5+)	0.59	0.40	0.59	-	
Mn (4+)	0.60	0.52	0.50	-	
Sb (5+)	0.62	-	0.62	-	
Mo (6+)	0.62	-	0.62	-	
W (6+)	0.62	-	-	-	
Ga (3+)	0.62	0.62	0.62	-	
Cr (3+)	0.63	0.64	-	-	
Fe (3+)	0.64	0.67	-	-	
Os (4+)	-	0.67	0.65	-	
Mg (2+)	0.66	0.78	0.65	0.71	
Ru (4+)	0.67	0.65	0.63	-	
Ir (4+)	0.68	0.66	0.64	-	
Rh (3+)	0.68	0.68	-	-	
Ti (4+)	0.68	0.64	0.68	0.62	
Ta (5+)	0.68	0.68	-	-	
Li (+)	0.68	0.78	0.60	0.68	
Nb (5+)	0.69	0.69	0.70	-	
Ni (2+)	0.69	0.78	0.69	-	
Te (4+)	0.70	0.89	0.81	-	
Mo (4+)	0.70	0.68	0.66	-	
W (4+)	0.70	0.68	0.66	-	
Sn (4+)	0.71	0.74	0.71	-	
Co (2+)	0.72	0.82	0.72	-	
Cu (2+)	0.72	-	-	-	
Re (4+)	0.72	-	-	-	
Ta (4+)	-	-	-	-	0.73 (SCHOENBERG)
Nb (4+)	0.74	0.69	0.67	-	
Fe (2+)	0.74	0.82	0.80	-	
Zn (2+)	0.74	0.83	0.74	-	
Zr (4+)	0.79	0.87	0.80	0.79	
Mn (2+)	0.80	0.91	0.80	-	
In (3+)	0.81	0.92	0.81	-	
Pb (4+)	0.84	0.84	0.84	-	
Ce (4+)	0.94	1.02	1.01	0.89	
Na (+)	0.97	0.98	0.95	0.98	
Th (4+)	1.02	1.10	1.02	-	
O (2-)	-	1.32	1.40	1.40	

D. EXPERIMENTELLES (Allgemein)

Alle im folgenden beschriebenen Verbindungen wurden durch Reaktion der betreffenden Oxyde im festen Zustand und bei höheren Temperaturen dargestellt. Als Ausgangsmaterialien wurden chemisch möglichst reine Substanzen benützt. Die Korngrössen der feinst gepulverten Materialien lagen unter 40μ .

Die Herstellung der Proben erfolgte durch Mischen der berechneten, stöchiometrischen Mengen der betreffenden Oxydkomponenten (bei 110°C vorgetrocknet), in einer Achatreibschale und unter Zugabe von reinstem Azeton. Nach Verdunsten des Azetons wurden die Mischungen in einer Stahlform von 20 mm Innendurchmesser bei einem Druck von ca. 500 kg/cm^2 zu Pillen gepresst. Diese Pillen (durchschnittliches Gewicht 2-3 g) wurden auf einer Unterlage aus Al_2O_3 -Keramik auf die jeweils angegebenen Temperaturen erhitzt. Verbindungen wie z.B. GaTaO_4 , die von hohen Temperaturen abgeschreckt werden mussten, wurden in Platinblech eingewickelt, das an einem aus dem Ofen reichenden Platindraht befestigt war.

Alle Proben wurden in gewöhnlicher, oxydierender Atmosphäre erhitzt. Für Temperaturen bis zu 1000°C wurde dabei ein Muffelofen mit KANTHAL-Band-Heizelementen verwendet. Die Kontrolle und Messung der Temperatur erfolgte mit einem wie üblich geeichten (Sn, Zn, Sb) Chromel-Alumel Thermoelement, das unmittelbar oberhalb der Proben lag. Die Genauigkeit der bis zu 1000°C angegebenen Temperaturen liegt bei ca. $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Für Temperaturen im Bereich von 1000° - 1600°C wurde ein mit Molybdän-disilizid (KANTHAL-SUPER) - Heizelementen ausgestatteter, horizontaler Doppelrohrföfen verwendet. Durch zweckmässige Anordnung der sechs U-förmigen Heizelemente um die beiden Rohre, konnte hier eine Zone konstanter Temperatur von ca. 60 mm erreicht werden. Die Temperaturmessung und -regelung erfolgte mit einem Pt-PtRh (10) - Thermoelement. Zusätzlich wurde die Temperatur mit einem Teilstrahlungs-pyrometer (PYROPTO, Hartmann und Braun) durch direktes Anvisieren der Proben überprüft. Die Genauigkeit der angegebenen Temperaturen dürfte hier bei $\pm 10^{\circ}\text{C}$ liegen. Nach dem Abkühlen oder Abschrecken wurden alle Proben röntgenographisch untersucht. In den meisten Fällen war die Reaktion der Oxydkomponenten schon beim erstmaligen Erhitzen vollständig. (Die Erhitzungszeiten sind im folgenden einzeln angegeben). Wo dies nicht der Fall war - hauptsächlich bei Cr_2O_3 - und NiO-haltigen Proben - wurden die Pillen feinst gepulvert, wiedergepresst und nochmals erhitzt.

Die röntgenographischen Untersuchungen erstreckten sich ausschliesslich auf Pulveraufnahmen. Hierfür wurde in erster Linie eine GUINIER-Kamera (NONIUS, Delft) mit Quarzmonochrometer, 114,6 mm Kameradurchmesser, verwendet. Die feinstgepulverten Proben

wurden mit Kanadabalsam auf einem Scotch-Tape fixiert. Es wurde meist CuK_α -Strahlung verwendet, bei den Fe- und Co-oxydhaltigen Proben FeK_α -Strahlung. Im Vakuum betrug die Belichtungszeit jeweils 3-4 Stunden bei 18 mA, 40kV. Zu genauen Ausmessung der Linien wurden den Proben 20-30 Gew.% Silizium beigemischt. Für die Bestimmung der Intensitäten wurden zusätzlich Zählrohrdiagramme aufgenommen (Zählrohrapparatur PHILIPS). Bei den im Folgenden gezeigten Pulverdiagrammen steigen die Beugungswinkel von rechts nach links zu höheren Werten an.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes wurde die pyknometrische Methode verwendet ($V = 10.7 \text{ ccm}$, Einwaage 2-3 g, $t = 20^\circ\text{C}$).

Experimentelle Einzelheiten für die Ultrarot-Untersuchungen sind im Abschnitt I beschrieben.

E. NEUE VERBINDUNGEN

E.1. Trirutiltyp-Verbindungen

Untersuchungen in Systemen zwischen Metalloxyden mit 3-wertigen Kationen (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 , Fe_2O_3) und solchen mit 6-wertigen Kationen (WO_3 , MoO_3 , TeO_3) haben zur Darstellung einiger neuer Verbindungen mit Trirutilstruktur geführt. Bei diesen $A_2^{3+}B^6O_6$ -Verbindungen sind die Plätze der A- und B-Ionen in der Trirutilstruktur vertauscht, da hier doppelt so viele A-Ionen wie B-Ionen vorhanden sind wie in den $A_2^{2+}B^5O_6$ -Trirutilen.

Die Verbindung Cr_2WO_6 wurde kürzlich von BAYER (1960) beschrieben. Sie ist das einzige bisher bekannte Wolframat mit Trirutilstruktur. In Tabelle 1 sind die Netzebenenabstände und die relativen Intensitäten dieser Verbindung mit denen des Rutils (TiO_2) und denen der Trirutilverbindung $MgSb_2O_6$ verglichen. Die Gitterkonstanten von Rutil und Cr_2WO_6 (mit $c_0/3$) sind sehr ähnlich. Fig. 4 zeigt die Pulveraufnahmen der vorstehend erwähnten Verbindungen.

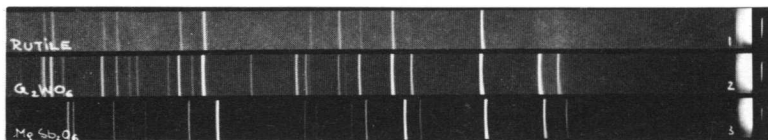


Fig.4. Pulverdiagramme von Rutiltyp-Verbindungen

Cr_2WO_6 kann, wie alle Trirutile, als eine Ueberstruktur zum Rutil aufgefasst werden. Es enthält daher zusätzliche "Ueberstrukturlinien" in seinem Röntgendiagramm. Alle Reflexe hkl können mit den entsprechenden Reflexen $hk\frac{1}{3}$ des Rutils verglichen werden z.B. 110 (Trirutil) = 110 (Rutil), 103 (Trirutil) = 101 (Rutil), 006 (Trirutil) = 002 (Rutil) etc. Alle Reflexe im Diagramm der Trirutile, bei denen 1 nicht durch 3 teilbar ist, sind "Ueberstrukturlinien" und treten im Röntgendiagramm des Rutils nicht auf.

Die aus den Gitterkonstanten berechnete Dichte des Cr_2WO_6 (6.89 g/ccm) stimmt gut mit der pyknometrisch bestimmten Dichte (6.68 g/ccm) überein.

Röntgenographische Untersuchungen zeigten, dass die Reaktion zwischen Cr_2O_3 und WO_3 bei ca. 800-850°C beginnt, und dass die Bildung des Cr_2WO_6 bei 950°C (20 Std.) vollständig ist. Es ist die einzige im System Cr_2O_3 - WO_3 gefundene Verbindung.

Cr_2WO_6 ist relativ stabil. Es zersetzt sich langsam, unter Abgabe von WO_3 , bei Erhitzen über 1100°C . Cr_2WO_6 ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren und hat eine intensive purpur-braune Farbe.

Von den anderen $\text{A}_2^{3+}\text{WO}_6$ -Verbindungen besitzt keine die Trirutilstruktur.

Tabelle 1

Pulverdiagramme von Rutiltyp-Verbindungen

<u>TiO₂</u>			<u>Cr₂WO₆</u>			<u>MgSb₂O₆</u>		
d	I/I ₁	hk1	d	I/I ₁	hk1	d	I/I ₁	hk1
			4.43	51	002	4.63	40	002
			4.05	49	101	4.19	70	101
3.245	100	110	3.22	100	110	3.32	100	110
			2.614	19	112	2.69	30	112
2.489	41	101	2.481	90	103	2.57	90	103
2.297	7	200	2.285	16	200	2.34	50	200
			2.217	6	004			
2.188	22	111	2.181	9	113	2.25	20	113
2.054	8	210	2.036	7	202	2.08	30	202
			1.994	14	211	2.04	30	211
			1.827	8	114			
1.687	50	211	1.681	61	213	1.73	90	213
			1.65	6	105			
1.624	16	220	1.615	16	220	1.65	40	220
			1.58	5	204			
			1.515	3	222			
			1.50	3	301			
1.48	8	002	1.476	13	006	1.54	20	006
1.453	6	310	1.445	11	310	1.48	40	310
			1.375	4	312			
1.36	16	301	1.352	15	303	1.39	40	303
1.347	7	112	1.344	16	116			
			1.307	3	224			
			1.256	4	321			
1.243	3	202	1.241	7	206	1.28	10	206
			1.221	4	314			
1.17	4	321	1.166	9	323	1.19	30	323
			1.152	9	305			
1.148	4	400	1.143	5	400			

Tetragonal, Raumgruppe P 4/mn m

$a_o = 4.594 \text{ \AA}$	$4.57 \text{ \AA} \pm 0.01$	4.68 \AA
$c_o = 2.958 \text{ \AA}$	$8.86 \text{ \AA} \quad 0.01$	9.21 \AA
$c/a = 0.643$	$\frac{c}{a} = 0.647$	0.656
$D_x = 4.26$	6.89	5.8 g/ccm
$D_{\text{exp}} = 4.24$	6.68	5.51 g/ccm

Von allen 6-wertigen Kationen, die mit oktaedrischer Sauerstoffkoordination auftreten, konnte Te^{6+} mit besonderem Erfolg bei der Darstellung von Trirutilverbindungen $\text{A}_2\text{B}^{3+,6+}\text{O}_6$ verwendet werden. Obwohl reines TeO_3 bei Temperaturen über 400°C in TeO_2 und Sauerstoff zerfällt, wird die 6-wertige Stufe in manchen ternären Oxydverbindungen stabilisiert. So zeigten auch die Untersuchungen von SCHOLDER (1958), dass normalerweise instabile, hohe Wertigkeitsstufen von Oxyden durch Zusatz von anderen Oxyden auch bei höheren Temperaturen beständig sein können. Die von SCHOLDER beschriebenen Te^{6+} -Verbindungen wie Ba_2TeO_5 und Ba_3TeO_6 waren bis über 1000°C stabil.

Ueber das Auftreten von sechswertigem Tellur in Verbindungen mit Rutilstruktur war bisher nichts bekannt. Die nachfolgend beschriebenen Trirutilverbindungen Al_2TeO_6 , Ga_2TeO_6 , Cr_2TeO_6 , Fe_2TeO_6 wurden durch Erhitzen der äquimolaren Oxydmischungen (1 A_2O_3 : 1 TeO_2) in oxydierender Atmosphäre bei $650\text{-}700^\circ\text{C}$ dargestellt.

Fig. 5 zeigt die Röntgendiagramme dieser Verbindungen.

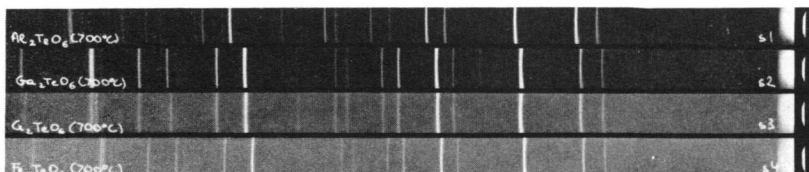


Fig.5. Pulverdiagramme von Telluraten (Trirutilstruktur)

Die Verbindung Al_2TeO_6 enthält Kationen mit relativ kleinem Radius für KZ 6 ($\text{Al}^{3+} = 0.51 \text{ \AA}$, $\text{Te}^{6+} = 0.56 \text{ \AA}$). Der Wert für $r_{\text{AlTe}} : r_0 = 0.38$ liegt daher unter der unteren Stabilitätsgrenze der Rutilstruktur ($r_{\text{Kat}} : r_{\text{An}} = 0.73\text{-}0.41$). Ähnlich wie beim GeO_2 wäre also auch hier mit dem Auftreten einer Quarzmodifikation zu rechnen. Röntgenographische Untersuchungen der Reaktionsprodukte zwischen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und TeO_2 bei Temperaturen unterhalb 600°C ergaben keine Hinweise. Hydrothermalsynthetische Versuche konnten leider nicht durchgeführt werden.

Al_2TeO_6 hat die kleinsten Gitterkonstanten von allen bisher bekannten Trirutil-Verbindungen. Auch die anderen Verbindungen Ga_2TeO_6 , Cr_2TeO_6 und Fe_2TeO_6 haben bedeutend kleinere Zellen als die Tantalate und Antimonate mit Trirutil-Struktur.

Die Netzebenenabstände und die relativen Intensitäten für die verschiedenen A_2TeO_6 -Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Alle diese Tellurate haben Trirutilstruktur, analog wie Cr_2WO_6 .

Die Reihenfolge der Atomlagen (in Richtung der c-Achse) ist hier ..AABAABAABA.. (A = Al, Cr, Ga, Fe; B = Te) im Vergleich zu ..ABBABBABB.. (A = Mg, Ni, Co; B = Ta) bei den bekannten Trirutilen. Tabelle 2 zeigt, dass sich die Reihenfolge der Intensitäten

Tabelle 2

Pulverdiagramme von A_2TeO_6 -Verbindungen mit Rutilstruktur

<u>Al_2TeO_6</u>			<u>Ga_2TeO_6</u>			<u>Cr_2TeO_6</u>			<u>Fe_2TeO_6</u>		
d	I/I ₁	hkl	d	I/I ₁	hkl	d	I/I ₁	hkl	d	I/I ₁	hkl
4.35	34	002	4.48	7	002	4.495	12	002	4.56	10	002
3.94	86	101	4.05	18	101	4.06	28	101	4.11	26	101
3.12	100	110	3.21	100	110	3.21	100	110	3.25	100	110
2.54	29	112	2.62	5	112	2.61	9	112	2.645	9	112
2.42	51	103	2.49	65	103	2.50	55	103	2.53	59	103
2.21	10	200	2.27	18	200	2.272	12	200	2.298	13	200
2.172	4	004	2.24	2	004						
2.12	14	113	2.185	7	113	2.19	9	113	2.217	8	113
1.97	12	202	2.025	4	202	2.03	6	202	2.05	6	202
1.93	19	211	1.98	5	211	1.98	8	211	2.00	7	211
1.78	9	114	1.836	3	114	1.84	3	114	1.862	3	114
1.634	47	213	1.68	52	213	1.68	41	213	1.704	47	213
1.62	6	105	1.666	4	105				1.695	3	105
1.56	12	220	1.605	15	220	1.605	12	220	1.626	13	220
1.55	4	204	1.595	3	204				1.62	8	204
1.475	3	222	1.52	2	222				1.532	3	222
1.45	3	301	1.492	8	301	1.50	6	301			
1.449	7	006	1.49	6	006	1.492	3	006	1.517	7	006
1.40	7	310	1.435	12	310	1.436	7	310	1.457	9	310
1.33	4	312	1.366	2	312	1.37	3	312	1.388	3	312
1.314	17	303	1.35	20	303	1.356	8	303	1.375	10	303
1.308	6	116	1.346	10	116	1.352	12	116	1.37	16	116
1.27	2	224									
1.21	4	206	1.246	5	206	1.25	3	206	1.265	4	206

$$a_o = 4.445^{\pm 0.01} \quad 4.54^{\pm 0.01} \quad 4.545^{\pm 0.01} \quad 4.59^{\pm 0.01} \text{ \AA}$$

$$c_o = 8.70 \quad 0.01 \quad 8.97 \quad 0.01 \quad 8.99 \quad 0.01 \quad 9.125 \quad 0.01$$

$$\frac{c}{3a_o} = 0.652 \quad 0.658 \quad 0.66 \quad 0.663$$

$$D_x = 5.37 \quad 6.52 \quad 5.85 \quad 5.78 \text{ g/ccm}$$

Tetragonal, Raumgruppe P 4/mn

Z = 2

für die Reflexe 002, 101, 112, 004, 202, 211 wie folgt verhält: $I(\text{Al}_2\text{TeO}_6) > I(\text{Cr}_2\text{TeO}_6) > I(\text{Fe}_2\text{TeO}_6) > I(\text{Ga}_2\text{TeO}_6)$. Dies ist in Übereinstimmung mit der geordneten Verteilung der A^{3+} - und Te^{6+} -Ionen in der Trirutilstruktur.

Alle A_2TeO_6 -Verbindungen sind unlöslich in Wasser und Säuren. Sie zersetzen sich bei langzeitigem Erhitzen über 750°C , wobei Cr_2TeO_6 die stabilste und Fe_2TeO_6 die instabilste Verbindung bezüglich der Verflüchtigung von TeO_3 war. Die Farben dieser Trirutilverbindungen sind: Al_2TeO_6 und Ga_2TeO_6 weiss, Cr_2TeO_6 grün-bräunlich, Fe_2TeO_6 ocker.

Für die chemische Analyse wurden 0.2 g der Telluratproben mit 2 g Natriumcarbonat gemischt und im bedeckten Platintiegel aufgeschlossen. Der Schmelzkuchen wurde in verd. Salzsäure gelöst. Nach Zugabe von 25 ccm konz. HCl , 20 ccm Hydrazin-hydrochloridlösung (15 %ig) und gesättigter schwefeliger Säure wurde die Lösung ca. 20 Minuten gekocht. Das in schwarzen Flocken abgeschiedene elementare Tellur wurde durch einen Glasfildertiegel filtriert, mit heissem Wasser und mit Alkohol gewaschen und bei 105°C getrocknet. Das eingedampfte Filtrat wurde für die Bestimmung der Sesquioxyde verwendet. Die beste Übereinstimmung zwischen theoretischen (vollständige Oxydation von TeO_2 zu TeO_3) und experimentellen Werten ergab sich bei der Verbindung Fe_2TeO_6 . Für die anderen Tellurate ergaben sich Abweichungen von theoretischen TeO_3 -Gehalt in der Grössenordnung von 10-20%. Dies muss aber nicht auf einen Gehalt an nichtoxydiertem TeO_2 zurückzuführen sein, sondern auf die nicht sehr hohe Genauigkeit der Analysenmethode.

Die Resultate zeigen jedenfalls, dass TeO_2 in Gegenwart von amphoteren Oxyden wie Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 und Fe_2O_3 zu TeO_3 oxydiert wird, wenn es auf Temperaturen von ca. 600 - 700°C erhitzt wird. Würde eine derartige Oxydation nicht stattfinden, so könnte es auch nicht zur Bildung der oben angeführten Trirutil-Verbindungen kommen.

Im Zusammenhang mit der Verbindung Fe_2TeO_6 sei noch die Arbeit von FRONDEL und POUGH (1944) zitiert. Diese Autoren beschreiben eine "Verbindung" $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{TeO}_2$, die sie durch Fällen aus einer schwach sauren FeCl_3 -Lösung mit Natriumtellurit und anschliessendem Glühen bei 750°C darstellten. Das Röntgendiagramm dieser "Verbindung" zeigte Übereinstimmung mit den Diagrammen der Tellurminerale Emmonsit ($\text{Fe}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Mackayit ($\text{Fe}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), wenn diese ebenfalls vorher bei 750°C geglüht wurden. Eine Indizierung der Röntgendiagramme wurde nicht versucht.

"Eisen-Tellurit" $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{TeO}_2$		Trirutil Fe_2TeO_6			
d	$1/I_1$	d	$1/I_1$	hkl	
4.56	10	4.56	10	002	Vergleicht man die von den oben genannten Autoren angegebenen d-Werte mit denen der Trirutilverbindung Fe_2TeO_6 , so ist eine auffallende Ähnlichkeit festzustellen. Die zusätzlichen Linien könnten von Verunreinigungen stammen. Aus diesen Ergebnissen kann man schliessen, dass synthetisches "Eisentellurit" und die Glühprodukte von Eisentelluroxydmineralien hauptsächlich aus der bisher unbekanntem Trirutilverbindung Fe_2TeO_6 bestehen.
4.12	30	4.11	26	101	
3.61	10	-	-	-	
3.27	90	3.25	100	110	
2.79	20	-	-	-	
2.72	10	-	-	-	
2.66	10	2.645	9	112	
2.54	80	2.53	59	103	
2.32	30	2.30	13	200	
2.29	10	-	-	-	
2.23	30	2.217	8	113	
2.06	20	2.05	6	202	
2.02	20	2.00	7	211	
1.88	30	1.862	3	114	
1.87	10	-	-	-	
1.85	10	-	-	-	
1.80	10	-	-	-	
1.71	100	1.704	47	213	
1.63	40	1.626	13	220	
1.61	10	1.53	3	300	
1.52	40	1.517	7	006	

B.2 Brookittyp-ähnliche Verbindungen

Untersuchungen über Galliumtantalat GaTaO_4 zeigten, dass diese Verbindung eine bisher unbekannte Polymorphie aufweist. Die Rutilmodifikation des GaTaO_4 wurde erstmals von ROY (1954) erwähnt. Die Zelle wird als etwas grösser angegeben als die des Rutils. Sonst werden keine weiteren Angaben gemacht über die Darstellung der Verbindung und ihre Stabilität.

Bei der Darstellung einer grösseren Anzahl verschiedener Rutiltypverbindungen gelang es auch hier, GaTaO_4 mit der Rutilform zu erhalten. Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen zeigten weiterhin, dass GaTaO_4 mehrere Modifikationen besitzt.

Für die Bereitung der GaTaO_4 -Proben wurden Ga_2O_3 (dargestellt aus reinstem Gallium durch Lösen in kalter HCl, Fällen des Hydroxydes in der Hitze mit NH_4OH bei p_{H} 5-6, Filtrieren und anschliessendem Glühen bei 900°C zum Oxyd) und Ta_2O_5 (99,9%) im molaren Verhältnis 1:1 gemischt, wie bereits beschrieben zu Pulver gepresst und diese bei Temperaturen zwischen 800 - 1600°C erhitzt. Die Reaktion zwischen den beiden Oxyden begann bei ca. 900°C und war nach 50-stündigem Erhitzen bei 1300°C vollständig. Bei höheren Temperaturen genügte dementsprechendes kurzzeitiges Erhitzen, z.B. bei 1500°C ca. 4 Stunden.

Der Schmelzpunkt des GaTaO_4 wurde mit $1580 \pm 20^\circ\text{C}$ bestimmt.

Zum Unterschied vom verwandten TiO_2 ist die Rutilform beim GaTaO_4 nicht bei allen Temperaturen stabil. Nur die Proben, die von Temperaturen über 1530°C auf Raumtemperatur abgeschreckt wurden, hatten die reine Rutilstruktur und waren homogen. Die braune Färbung derartiger Proben deutet auf Sauerstoffleerstellen in der Struktur. Nach Tempern in oxydierender Atmosphäre bei 900°C (20 Std.) wurden die Proben rein weiss, ohne die Rutilstruktur zu verlieren. Bei weiterem Erhitzen auf ca. $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ wandelt sich die Rutilstruktur in die unten besprochene, orthorhombische GaTaO_4 -Modifikation um.

Alle GaTaO_4 -Proben, die von Temperaturen bis zum Schmelzpunkt des GaTaO_4 (ca. 1580°C) langsam abgekühlt wurden, hatten eine orthorhombische, columbitähnliche Struktur. Durch rasches Abkühlen von Temperaturen zwischen ca. $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ kann man diese Modifikation auch in einer wahrscheinlich bezüglich Ga und Ta ungeordneten orthorhombischen Form erhalten. Die Kanten der orthorhombischen Elementarzelle in Richtung der a- und b-Achse sind dann gegenüber denen der geordneten Form halbiert. Ueber die strukturellen Beziehungen siehe oben, Abschnitt C.

Alle hier beschriebenen Umwandlungen sind reversibel, d.h. durch geeignete Temperaturbehandlung kann z.B. die Rutilform in die Columbitform übergeführt werden und umgekehrt.

Bei langsamem Abkühlen des GaTaO_4 wird aus allen Formen immer die geordnete orthorhombische Modifikation gebildet.

Fig. 6 zeigt Pulveraufnahmen der verschiedenen GaTaO_4 -Modifikationen.

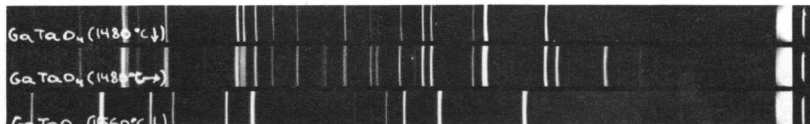


Fig.6. Pulverdiagramme von GaTaO_4 -Modifikationen

Das ungeordnete, orthorhombische GaTaO_4 hat ähnliche Gitterkonstanten wie die unten näher beschriebene Columbittyp-Verbindung Fe_2WO_6

$$\begin{array}{l} \text{GaTaO}_4 : a_0 = 4.614 \quad b_0 = 5.576 \quad c_0 = 4.968 \text{ \AA} \\ \text{Fe}_2\text{WO}_6 : a_0/3 = 4.58 \quad b_0 = 5.57 \quad c_0 = 4.97 \text{ \AA} \end{array}$$

Ein Vergleich der beiden Pulverdiagramme zeigt die enge strukturelle Verwandtschaft. Nach NIELSEN (1956) findet man eine ungeordnete Columbit-Struktur auch bei natürlichen Mineralien, z.B. beim Tantalit, wobei a (ungeordnet) ebenfalls ein Drittel von a (geordnet)

beträgt. Eigene Versuche, die synthetischen Columbittypverbindungen ZnTa_2O_6 , ZnNb_2O_6 und MgNb_2O_6 durch Abschrecken von Temperaturen bis zu 1300°C in einen ungeordneten Zustand zu überführen, waren ohne Erfolg.

Die Netzebenenabstände und die relativen Intensitäten der verschiedenen GaTaO_4 -Formen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Das ungeordnete orthorhombische GaTaO_4 hat die gleiche Raumgruppe wie Columbit, nämlich Pbcn. Dies geht aus den systematischen Auslöschungen der Reflexe mit $l = 0$, $h+k = \text{ungerade}$, $h = 0$, $k = \text{ungerade}$ und $k = 0$, $l = \text{ungerade}$ hervor. Die geordnete GaTaO_4 -Modifikation steht ebenfalls in enger Beziehung zur Columbittstruktur. Die Pulveraufnahme konnte mit $c_o = c_{\text{Col}}$, $a_o = 2/3 a_{\text{Col}}$, $b_o = 2 b_{\text{Col}}$ vollständig indiziert werden (Col. = Columbit). Weitere strukturelle Beziehungen siehe oben Kapitel C.

Einige Versuche wurden auch bezüglich partieller Substitution des Ta^{5+} durch Sb^{5+} oder Nb^{5+} und deren Effekt auf die Umwandlung und Stabilität der GaTaO_4 -Modifikationen unternommen. Proben der Zusammensetzung $\text{GaTa}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_4$ und $\text{GaTa}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_4$ wurden bei 1200 – 1380°C erhitzt. In allen Fällen wurde nur die geordnete orthorhombische GaTaO_4 -Form erhalten. Höhere Temperaturen waren wegen Zersetzung der Proben nicht möglich.

Bei den Wolframaten A_2WO_6 wurde Fe_2WO_6 eingehender untersucht. Das Röntgendiagramm entsprach dem einer Columbittyp-Verbindung. Zahlreiche Tantal-Niob-Mineralien, $\text{A}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Verbindungen ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) und ZnTa_2O_6 besitzen diese orthorhombische Struktur, vgl. die Literaturzusammenstellung oben im Kapitel B.

Zur Darstellung der Verbindung Fe_2WO_6 wurden Proben der Zusammensetzung $1 \text{ Fe}_2\text{O}_3/1 \text{ WO}_3$ auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Die Bildung der Columbittypverbindung begann bei ca. 760°C und war nach 20-stündigem Erhitzen auf 850°C vollständig. Das Röntgendiagramm des Fe_2WO_6 ist in Fig. 7 mit denen von anderen Columbittyp-Verbindungen verglichen.

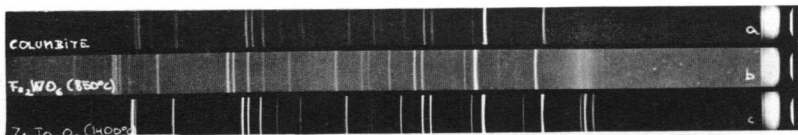


Fig. 7. Pulverdiagramme von Columbittyp-Verbindungen

Netzebenenabstände und relative Intensitäten dieser Verbindungen sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 3

Pulverdiagramme von GaTaO₄-Modifikationen

GaTaO ₄ , geordnet (orthorhombisch)			GaTaO ₄ , ungeordnet (orthorhombisch)			GaTaO ₄ , Rutil (tetragonal)		
d	I/I ₁	hkl	d	I/I ₁	hkl	d	I/I ₁	hkl
5.574	23	020						
4.598	15	200						
3.708	16	021						
3.547	57	220	3.55	41	110	3.285	100	110
2.88	100	221	2.889	100	111			
2.867	70	131						
2.784	12	040	2.788	13	020			
2.484	17	002	2.485	14	002	2.535	52	101
2.429	32	041	2.433	27	021			
2.38	6	240						
2.298	11	400	2.307	9	200	2.318	19	200
2.27	2	022				2.222	6	111
2.181	5	202	2.188	2	102			
2.148	10	241	2.151	5	121			
2.12	3	420				2.071	3	210
2.04	7	411						
2.029	6	222	2.036	14	112			
1.957	4	421						
1.949	4	302						
1.854	12	042,060	1.853	9	022			
1.771	9	440	1.776	8	220			
1.722	35	242,260	1.723	19	122,130	1.71	40	211
1.692	6	402	1.69	17	202			
1.681	6	151						
1.671	16	441	1.672	25	221			
1.665	18	412				1.638	16	220
1.586	3	023,342						
1.502	6	223	1.501	16	113	1.513	6	002
1.498	6	133						
1.486	3	062						
1.476	2	620,502	1.481	2	310	1.466	10	310
1.442	4	442,313	1.444	5	222			
1.432	4	233						
1.422	7	043	1.423	8	023			
1.415	13	621,262	1.418	14	311			
1.411	16	323	1.414	20	132			
1.39	6	080	1.394	3	040	1.376	13	301
1.34	10	362,081	1.341	6	041	1.373	15	112
1.307	3	423				1.319	2	311
1.301	2	343,641						
1.286	3	281,272						
1.271	3	622	1.272	3	312	1.267	4	202
1.263	4	433				1.185	6	321
1.252	2	462				1.159	3	400
1.24	2	004	1.242	3	004	1.112	5	222
a ₀ = 9.19 Å	†	0.01	a ₀ = 4.614 Å	†	0.005	a ₀ = 4.636 Å	†	0.005
b ₀ = 11.125 Å		0.01	b ₀ = 5.576 Å		0.005	c ₀ = 3.026 Å		0.005
c ₀ = 4.96 Å		0.01	c ₀ = 4.968 Å		0.005	Z = 1		

Tabelle 4

Pulverdiagramme von Columbittyp-Verbindungen

Columbit (Fe,Mn)(Ta,Nb) ₂ O ₆			ZnTa ₂ O ₆			Fe ₂ WO ₆		
d	I/I ₁	hkl	d	I/I ₁	hkl	d	I/I ₁	hkl
7.11	10	200	4.53	15	x	4.43	12	x
			4.37	20	x	4.30	16	x
			4.15	10	x	4.19	7	x
3.66	90	111	3.62	70	111	3.56	48	111
3.57	10	400						
			3.38	10	x	3.30	7	x
2.97	100	311	2.95	100	311	2.88	100	311
2.86	30	020	2.85	20	020	2.785	12	020
			2.77	10	x	2.70	8	x
2.54	30	002	2.535	25	002	2.485	18	002
2.49	70	021	2.48	30	021	2.43	23	021
			2.43	5	x	2.38	4	x
2.38	50	600,221	2.35	20	600	2.29	13	600
2.21	20	321	2.19	20	321	2.15	8	321
2.09	30	312	2.076	15	312	2.036	11	312
2.04	10	421						
			1.99	5	x	1.96	3	x
1.907	30	022	1.89	10	022	1.86	7	022
			1.865	5	x	1.83	4	x
1.833	30	620,222	1.81	10	222	1.78	5	222
1.774	70	330	1.76	60	330	1.72	15	330
1.74	70	602	1.72	60	602	1.69	18	602
1.724	90	621	1.71	70	621	1.67	22	621
1.521	50	313	1.529	40	313	1.50	11	313
1.488	20	023	1.43	40	023	1.425	7	023
1.461	70	332	1.42	30	332	1.415	13	332
1.379	20	323	1.37	20	323	1.35	8	323

Orthorhombisch, Raumgruppe Pbcn, Z = 4

$$\begin{aligned}
 a_o &= 14.238 \text{ \AA} & 14.10 \text{ \AA} & & 13.75 \text{ \AA} \pm 0.01 \\
 b_o &= 5.730 \text{ \AA} & 5.70 & & 5.57 \text{ \AA} \pm 0.01 \\
 c_o &= 5.082 \text{ \AA} & 5.07 & & 4.97 \text{ \AA} \pm 0.01 \\
 D_x & & & & = 6.66 \text{ g/ccm} \\
 D_{\text{exp}} & & & & = 6.43 \text{ g/ccm}
 \end{aligned}$$

Es wurde beobachtet, dass Fe_2WO_6 Ueberstrukturlinien zeigt, wenn es von Temperaturen über 900°C langsam abgekühlt wurde. Die stärksten Ueberstrukturlinien sind in Tabelle 4 mitangeführt (x). Durch Vervielfachung der Columbitzelle in den verschiedenen Achsenrichtungen wurde versucht, eine Indizierung für diese zusätzlichen Reflexe zu finden. Die Transformation $\underline{a} = a$, $\underline{b} = 3b$, $\underline{c} = 2c$ (dabei entsprechen \underline{a} , \underline{b} , \underline{c} der Fe_2WO_6 -Ueberstruktur und a, b, c dem normalen Columbit-Typ) erwies sich als erfolgreich. Demnach würde die Ueberstrukturzelle 6 Columbitzellen entsprechen und $24 \text{Fe}_2\text{WO}_6$ enthalten, anstatt $4 \text{Fe}_2\text{WO}_6$ in der Columbitstruktur.

Zu Vergleichszwecken wurde eine andere Columbittyp-Verbindung, ZnTa_2O_6 , bei verschiedenen Temperaturen erhitzt. Wie aus Abbildung 7 ersichtlich ist, besitzt auch diese Verbindung eine Ueberstruktur zur Columbitstruktur, analog wie Fe_2WO_6 . Diese Ueberstruktur ist bis zum Schmelzpunkt des ZnTa_2O_6 bei ca. 1450°C stabil. Es gelang nicht, diese Verbindung mit der einfachen Columbitstruktur herzustellen. Die in der Literatur angegebenen Gitterkonstanten des ZnTa_2O_6 wurden nur aus den "Columbit"-Reflexen, unter Vernachlässigung der zusätzlichen Linien bestimmt.

Fe_2WO_6 ist weniger stabil als die Verbindung Cr_2WO_6 . Es zersetzte sich nach langzeitigem Erhitzen (100 Std.) bei 1100°C zu Fe_2O_3 . Charakteristisch für beide Wolframate ist, dass sie bedeutend kleinere Gitterkonstanten besitzen als die isotypen Tantalate, bzw. Niobate. Versuche, Fe_2WO_6 durch Abschrecken von Temperaturen bis zu 1100°C in eine Trirutilmodifikation überzuführen, waren erfolglos.

E.3 Spinelltyp-Verbindungen

Es wurde versucht, TiO_2 in Titanaten teilweise oder vollständig durch Trirutiltyp-Verbindungen und Rutiltyp-Verbindungen der Zusammensetzung ABO_4 zu ersetzen.

Als besonders geeignet für derartige Untersuchungen schienen die Spinelle M_2TiO_4 , da sie ein Kation mit den Trirutil-Verbindungen MSb_2O_6 oder MTa_2O_6 gemeinsam haben ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$). Für eine derartige Substitution muss man 3 Moleküle TiO_2 zur Verfügung haben, d.h. also die Formel der Spinelle verdreifachen. ($\text{M}_6\text{Ti}_3\text{O}_{12}$). Es würden also prinzipiell Spinellverbindungen der Zusammensetzung $\text{M}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ bzw. $\text{M}_7\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (oder $\text{M}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$) denkbar sein. Tatsächlich wurden im Verlauf dieser Untersuchungen zwei derartige neue Spinelle gefunden, die in einer kürzlichen Mitteilung von BAYER (1961) beschrieben wurden. Die Pulveraufnahmen dieser beiden Verbindungen - $\text{Co}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ und $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ - sind in Fig. 8 abgebildet.

Sie sind analog denen anderer Spinelle. Die Einheitszelle der Antimonatspinelle ist etwas grösser als die der entsprechenden Titanspinelle Co_2TiO_4 bzw. Zn_2TiO_4 .

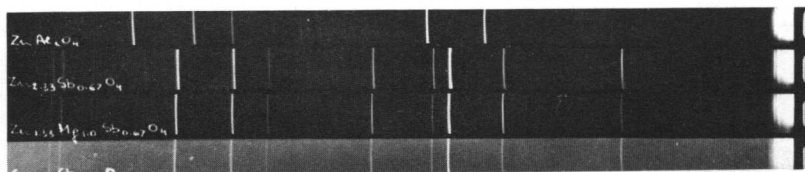
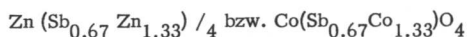


Fig. 8. Pulverdiagramme von Antimon (V)-oxyd-Spinellen

Für die Darstellung wurden die Komponenten ZnO (CoO) und Sb_2O_3 im Verhältnis 7:1 gemischt, gepresst und in oxydierender Atmosphäre langsam auf $1250\text{--}1300^\circ\text{C}$ erhitzt. Dabei wird Sb_2O_3 zu Sb_2O_5 oxydiert, ähnlich wie bei der Darstellung der Trirutilverbindungen MSb_2O_6 . Nach 10-stündigem Erhitzen bei $1250\text{--}1300^\circ\text{C}$ war die Reaktion vollständig. Die so gebildeten Spinelle $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ und $\text{Co}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ sind relativ stabil und zeigen keinerlei Zerfall nach Erhitzen auf 1350°C und Abkühlen auf Raumtemperatur. Der Cobalt-Spinell ist wahrscheinlich die stabilste Verbindung im System $\text{CoO-Sb}_2\text{O}_5$; er konnte auch durch Erhitzen der Trirutilverbindung CoSb_2O_6 auf $1300\text{--}1350^\circ\text{C}$ dargestellt werden, wobei der Ueberschuss an Antimonoxyd verdampfte.

Netzebenenabstände und relative Intensitäten der Antimonat-Spinelle sind in Tabelle 5 mit denen der entsprechenden Titanspinelle verglichen.

Es ist wahrscheinlich, dass beide Sb-Spinelle zu den "inversen" Spinellen $\text{B(AB)}_4\text{O}_4$ gehören, wobei B-Ionen (Zn^{2+} , Co^{2+}) auf den 8 tetraedrischen Plätzen sitzen, und die restlichen B-Ionen und alle A-Ionen (Sb^{5+}) statistisch auf den 16 Oktaederplätzen verteilt sind. Demnach würde die Formel der Antimonatspinelle wie folgt sein:



In den Systemen $\text{MgO-MgSb}_2\text{O}_6$, $\text{NiO-NiSb}_2\text{O}_6$ und $\text{MO-MTa}_2\text{O}_6$ wurden keine Spinellverbindungen gefunden. Es ist aber möglich, Zn und Co in den beiden Antimonatspinellen bis zu 40 Atom% durch Mg oder Ni zu ersetzen; z.B. konnte ein Spinell der Zusammensetzung $\text{Zn}_{1.33}\text{Mg}_{1.0}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ dargestellt werden.

Versuche zur Darstellung von Spinellen in anderen Systemen MO-Trirutil, z.B. $\text{MgO-Cr}_2\text{WO}_6$, $\text{MgO-Fe}_2\text{TeO}_6$, $\text{CoO-Fe}_2\text{TeO}_6$ waren ohne Erfolg. Ebenso führte der Ersatz von TiO_2 in Mg_2TiO_4 und Zn_2TiO_4 durch CrSbO_4 und CrTaO_4 nicht zur Bildung von Spinellverbindungen.

Unabhängig von diesen Ergebnissen wurde nachträglich eine etwas früher veröffentlichte Arbeit von DULAC und DURIF (1960) bekannt, in der ebenfalls die beiden Antimonatspinelle beschrieben werden. Die Ergebnisse sind praktisch identisch mit den hier angegebenen. Die

Atomverteilung im Spinellgitter wird diskutiert.

Eine andere Arbeit von BERTAUT et al (1960) zeigte, dass in Ilmenittyp-Verbindungen wie FeTiO_3 , MgTiO_3 , CoTiO_3 , MnTiO_3 , TiO_2 sowohl durch die Tantalate MTa_2O_6 , als auch durch die Niobate MNb_2O_6 ersetzt werden kann, ebenfalls unter Verdreifachung der Formel. Derartige neue Ilmenitverbindungen sind z.B. $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Co}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ und die analogen Niobate $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ etc.

Tabelle 5

Pulverdiagramme von Antimon(5)-Spinellen

$\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$			Zn_2TiO_4			$\text{Co}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$			Co_2TiO_4		
d	I/I ₁	hkl	d	I/I ₁	hkl	d	I/I ₁	hkl	d	I/I ₁	hkl
4.96	40	111				4.93	47	111			
3.034	31	220	2.99	40	220	3.02	30	220	2.99	50	220
2.59	100	311	2.55	100	311	2.57	100	311			
2.482	22	222	2.43	40	222	2.46	19	222	2.43	40	222
2.146	17	400	2.11	60	400	2.135	25	400	2.10	40	400
1.972	3	331				1.96	4	331			
1.753	8	422	1.742	40	422	1.742	8	422	1.72	40	422
1.654	26	511	1.625	90	511	1.64	26	511	1.627	80	511
1.518	22	440	1.494	100	440	1.51	25	440	1.492	100	440
1.451	5	531	1.429	20	531	1.442	3	531	1.427	40	531
1.357	3	620	1.338	40	620	1.356	2	620	1.335	30	620
1.309	8	533	1.288	40	533	1.303	8	533	1.287	30	533
1.294	7	622	1.276	40	622	1.286	6	622	1.273	40	622
1.240	5	444	1.22	40	444	1.23	4	444	1.217	50	444

Kubisch, Raumgruppe F d3m

a_0	= 8.585 [±] 0.005A	8.43 A	8.54 [±] 0.005 A	8.43 A
D_x	= 6.24 g/ccm		6.04 g/ccm	
D_{exp}	= 6.00 g/ccm		5.52 g/ccm	

E.4 "In₂O₃-Typ"-Verbindungen

Die hier beschriebenen Versuche sollten zeigen, ob TeO₂ mit anderen Rutilverbindungen Mischkristalle mit Rutilstruktur bilden kann.

Zunächst wurden einige Untersuchungen über die Struktur und die Polymorphie des TeO₂ durchgeführt.

TeO₂ ist dimorph und tritt als Mineral (Tellurit) mit einer orthorhombischen, brookitähnlichen Struktur auf, als synthetisches TeO₂ dagegen mit einer tetragonalen, rutilähnlichen Struktur. Nach GOLDSCHMIDT (1926) besitzt synthetisches TeO₂ die einfache Rutilstruktur, mit a₀ = 4.79 Å, c₀ = 3.77 Å und c₀/a₀ = 0.79. Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass c₀ in Wirklichkeit doppelt so gross ist. Die folgenden Werte wurden von STEHLIK und BALAK (1949) aus Drehkristallaufnahmen bestimmt:

$$\begin{aligned} \text{TeO}_2 \text{ (tetragonal): } a_0 &= 4.796 \text{ \AA}, c_0 = 7.594 \text{ \AA} (= 2 \times 3.797) \\ c_0/a_0 &= 0.79, Z = 4, D_x = 6.07 \text{ g/ccm} \\ \text{Raumgruppe } &D_4^4 - P 4_1 2_1 2 \text{ oder } D_4^8 - P 4_3 2_1 2 \end{aligned}$$

Zusätzlich sei auf eine z.Zt. im Druck befindliche Arbeit von LECIEJEWICZ verwiesen, in welcher mit Neutronenbeugung eine genauere Bestimmung der O-Lage erzielt wurde.

Eigene Untersuchungen an verschiedenen synthetischen TeO₂-Präparaten zeigten vollständige Übereinstimmung mit diesen neuen Werten. Dazu wurden verschiedene TeO₂-Proben bei 200°C, 500°C erhitzt, andere bei 800°C geschmolzen und abgekühlt, und schliesslich nadelförmige Einkristalle durch Sublimation bei 900°C hergestellt. Die Pulveraufnahmen aller dieser Präparate waren identisch, konnten vollständig mit den Werten von STEHLIK und BALAK indiziert werden und zeigten Übereinstimmung mit den d-Werten und Intensitäten, die in der ASTM-Kartei (No. 8-184) angegeben sind.

Ferner wurden die Oxydationsprodukte des elementaren Tellurs untersucht. Die Darstellung von Tellur geschieht einfach durch Auflösen von TeO₂ in Salzsäure und Reduktion in der Siedehitze mit SO₂ und Hydrazinhydrochlorid. Das Röntgendiagramm des schwarzen Niederschlages war identisch mit dem des reinen, elementaren Tellurs. Beim Erhitzen in Luft begann die Oxydation des Tellurs bei ca. 350°C und war bei 500°C sehr schnell und vollständig. Das Pulverdiagramm des weissen Oxydationsproduktes war identisch mit denen der anderen Telluroxyd-Präparate. Versuche, die in der Natur vorkommende orthorhombische TeO₂-Modifikation darzustellen, waren bisher erfolglos, analog wie im Fall des TiO₂.

Tetragonales TeO₂ kann als eine Art "Birutil" aufgefasst werden, mit Verdoppelung der Zelle in Richtung der c-Achse (bedingt durch starke Verzerrungen der TeO₆-Koordinations-Oktaeder).

Zur Feststellung einer eventuellen Bildung von Mischkristallen mit Rutilstruktur wurden Untersuchungen in den Systemen $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{TeO}_2\text{-SnO}_2$ und auch $\text{TeO}_2\text{-ZrO}_2$ durchgeführt. Proben mit der Zusammensetzung $\text{AO}_2 \cdot 1 \text{ TeO}_2$, $\text{AO}_2 \cdot 2 \text{ TeO}_2$ und $\text{AO}_2 \cdot 3 \text{ TeO}_2$ wurden 20 Stunden bei 600°C und bei 700°C erhitzt ($A = \text{Ti, Sn, Zr}$). Die Reaktion war bereits bei 600°C vollständig. Die Pulverdiagramme der Proben $\text{AO}_2 \cdot 3 \text{ TeO}_2$ waren einander ähnlich und entsprachen denen von neuen, kubischen Verbindungen. Bei den anderen Proben waren zusätzlich die Linien der betreffenden AO_2 -Verbindungen sichtbar.

Die stärksten Linien in den Diagrammen der $\text{AO}_2 \cdot 3 \text{ TeO}_2$ -Verbindungen stimmen mit denen von Fluorittyp-Verbindungen z.B. CeO_2 , ThO_2 überein. Die Indizierung aller Reflexe deutet auf eine enge Beziehung zum $\text{C-M}_2\text{O}_3$ ($D 5_3$) Strukturtyp, mit dem viele Oxyde der seltenen Erden kristallisieren. Bei diesem Strukturtyp (ZACHARIASEN, 1926) bilden die Metallionen für sich ein kubisch flächenzentriertes Gitter - analog wie im Fluorit - mit der halben Kantenlänge. Die Sauerstoff-Ionen sind ähnlich angeordnet wie die Fluorionen im Fluoritgitter, nur bleibt ein Viertel der Plätze unbesetzt, was mit gewissen Verschiebungen aus der Ideallage verbunden ist.

Zum Vergleich wurde In_2O_3 - ein typischer Vertreter des C-Typs der seltenen Erden - durch Lösen von reinstem Indium in Salpetersäure, Eindampfen der Nitratlösung und Zersetzen des Nitrates zum Oxyd durch langsames Erhitzen bis zu 1000°C dargestellt. Fig. 9 und Tabelle 6 zeigen weitgehende Aehnlichkeit der Pulveraufnahmen des In_2O_3 und der $\text{AO}_2 \cdot 3 \text{ TeO}_2$ -Verbindungen.

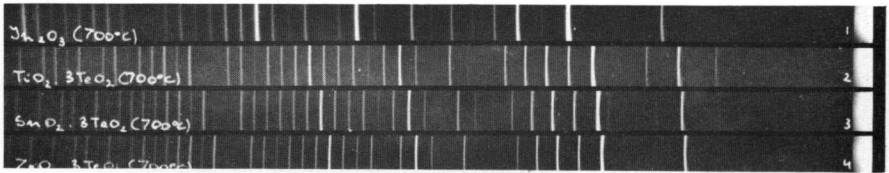


Fig.9. Pulverdiagramme von $\text{AO}_2 \cdot 3 \text{ TeO}_2$ -Verbindungen

Zum Unterschied gegenüber In_2O_3 müssten bei diesen neuen Verbindungen alle Anionenplätze besetzt sein. Die Zelle der $\text{AO}_2 \cdot 3 \text{ TeO}_2$ -Verbindungen würde demnach 8 Formeleinheiten enthalten, was ziemlich gut mit den experimentell bestimmten und berechneten Dichtewerten übereinstimmt. Versuche zur Darstellung von Einkristallen für weitere Untersuchungen waren bisher erfolglos.

Eine ähnliche Zirkon-Telluroxydverbindung wurde kürzlich von AGARWALA (1960, 1961) beschrieben. Ihre Zusammensetzung wird einmal mit $\text{ZrO}_2 \cdot 3 \text{ TeO}$ und einmal mit $\text{ZrO}_2 \cdot 2$

Tabelle 6

Pulverdiagramme von kubischen $\text{AO}_2 \cdot 3 \text{TeO}_2$ -Verbindungen

$\text{TiO}_2 \cdot 3 \text{TeO}_2$			$\text{SnO}_2 \cdot 3 \text{TeO}_2$			$\text{ZrO}_2 \cdot 3 \text{TeO}_2$			In_2O_3		
d	I/I ₁	hkl	d	I/I ₁	hkl	d	I/I ₁	hkl	d	I/I ₁	hkl
5.48	6	200	5.59	3	200	5.66	1	200	4.13	13	211
4.475	31	211	4.575	30	211	4.623	37	211	3.59	1	220
3.87	7	220	3.952	1	220	3.99	2	220	2.921	100	222
3.16	100	222	3.224	100	222	3.264	100	222	2.704	2	321
2.93	19	321	2.983	18	321	3.028	20	321	2.529	33	400
2.728	30	400	2.793	37	400	2.831	36	400	2.385	8	411,330
2.591	19	411	2.633	17	411	2.667	10	411	2.262	2	420
2.447	11	420	2.498	5	420	2.532	7	420	2.157	6	332
2.342	2	332	2.38	2	332	2.404	2	332	2.066	1	422
2.238	2	422	2.278	3	422	2.306	2	422	1.984	10	510,431
2.151	9	510	2.191	8	510	2.222	10	510	1.848	3	521
2.002	4	521	2.036	3	521	2.07	4	521	1.788	36	440
1.938	28	440	1.975	27	440	2.002	26	440	1.725	3	530,433
1.88	8	530	1.91	9	530	1.943	8	530	1.686	1	600,442
1.827	3	600	1.86	3	600	1.888	3	600	1.641	6	611,532
1.777	8	611	1.81	6	611	1.838	8	611	1.60	2	620
1.734	6	620	1.765	5	620	1.791	4	620	1.561	4	541
1.691	7	541	1.722	6	541	1.748	6	541	1.525	24	622
1.652	26	622	1.682	21	622	1.708	25	622	1.492	6	631
1.617	8	631	1.645	6	631	1.671	8	631	1.46	6	444
1.583	6	444	1.611	4	444	1.634	8	444	1.431	2	710,550
1.55	7	710	1.578	5	710	1.603	5	710	1.403	2	640
1.522	2	640	1.551	4	640	1.572	3	640	1.377	4	721,633
1.491	5	721	1.519	4	721	1.542	4	721	1.352	2	642
1.465	4	642	1.491	6	642	1.513	5	642	1.285	3	732,651
1.392	8	732	1.418	5	732	1.439	8	732	1.265	4	800
1.37	5	800	1.395	2	800	1.416	3	800	1.246	3	811
1.349	6	811	1.374	5	811	1.395	7	811	1.227	2	820
1.33	4	820	1.354	4	820	1.373	5	820	1.209	3	653
1.311	4	653	1.325	3	653	1.34	3	653			

Kubisch raumzentriert, Mn_2O_3 -Typ (D 5_3)Raumgruppe (In_2O_3): $T^5 - I 2_1 3$

Z = 8	8	8	16
$a_o = 10.96^{\pm 0.01} \text{ \AA}$	$11.17^{\pm 0.01} \text{ \AA}$	$11.32^{\pm 0.01} \text{ \AA}$	10.118 \AA
$D_x = 5.65 \text{ g/ccm}$	6.01 g/ccm	5.52 g/ccm	7.12 g/ccm
$D_{\text{exp}} = 5.24 \text{ g/ccm}$		5.31 g/ccm	

TeO angegeben. Sie wurde durch Erhitzen einer Mischung ZrO_2 -Tellur in oxydierender Atmosphäre bei $750^\circ C$ dargestellt. Nach eigenen Untersuchungen wurde bisher keine Bildung von TeO durch Erhitzen von Tellur in oxydierender Atmosphäre beobachtet. In allen Fällen war nur das oben beschriebene Oxyd TeO_2 stabil.

Im folgenden sind die Röntgendaten, die von AGARWALA für seine (tetragonale) Verbindung angegeben wurden mit eigenen Daten für die Verbindung $ZrO_2 \cdot 3 TeO_2$ verglichen. Es herrscht weitgehende Uebereinstimmung. Einige Reflexe mit schwacher Intensität treten bei AGARWALA nicht auf. Durch Transformation der Gitterkonstanten (in Klammer) angegeben), kann man die Verbindung von AGARWALA auch kubisch indizieren. Es ist wohl anzunehmen, dass die beiden Verbindungen identisch sind. Die Richtigkeit der eigenen Resultate wird durch das Auftreten der analogen Verbindungen $TiO_2 \cdot 3 TeO_2$ und $SnO_2 \cdot 3 TeO_2$ unterstützt, welche sich alle kubisch indizieren lassen.

$ZrO_2 \cdot 3 TeO_2$			$ZrO_2 \cdot 3 TeO$		
d	I/I ₁	hkl	d	I/I ₁	hkl
5.66	1	200			
4.623	37	211	4.575	m	101
3.99	2	220			
3.264	100	222	3.241	ss	201
3.028	20	321	3.00	w	211
2.83	36	400	2.82	ms	201
2.667	19	330	2.645	m	102
2.532	7	420	2.516	m	221
2.404	2	332			
2.306	2	422			
2.222	10	510	2.21	m	320

kubisch raumzentriert tetragonal

$a_o = 11.32 \text{ \AA}$	$a_o = 7.985 \text{ \AA}$ ($a_o \sqrt{2} = 11.16 \text{ \AA}$)
	$c_o = 5.589 \text{ \AA}$ ($c_o \cdot 2 = 11.18 \text{ \AA}$)
$D_x = 5.52 \text{ g/ccm}$	$D_x = 5.156 \text{ g/ccm}$
$D_{exp} = 5.31 \text{ g/ccm}$	$D_{exp} = 5.176 \text{ g/ccm}$
$Z = 8$	$Z = 2$

AGARWALA berichtet über keine weiteren Untersuchungen von AO_2 -Telluroxydverbindungen.

Versuche über die Stabilität der hier beschriebenen $AO_2 \cdot 3 TeO_2$ -Verbindungen zeigten, dass TeO_2 bei Erhitzen über $800^\circ C$ merklich verdampft. Nach 2-stündigem Erhitzen bei $1100^\circ C$ bestand der Rückstand aus den reinen Oxyden AO_2 , wie sich röntgenographisch ergab. Da alle diese Oxyde - TiO_2 , SnO_2 und ZrO_2 - in oxydierender Atmosphäre sehr stabil sind, kann man durch Wägen der Proben vor und nach dem Erhitzen auf $1100^\circ C$ Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung bzw. auf die Oxydationsstufen des Tellurs in den $AO_2 \cdot 3 TeO_2$ -Verbindungen ziehen. Es ergaben sich dabei genaue und reproduzierbare Werte.

Für solche Untersuchungen wurden ca. 0.3 g der fein gepulverten Verbindungen $ZrO_2 \cdot 3 TeO_2$ und $TiO_2 \cdot 3 TeO_2$ in Platintiegeln langsam auf $1100^\circ C$ erhitzt. Nach 1/2-stündigem Glühen

bei dieser Temperatur war Gewichtskonstanz festzustellen, d.h. alles TeO_2 war aus den Verbindungen verdampft. Die Rückstände wurden dann nochmals röntgenographisch auf Reinheit geprüft.

Die Resultate stimmen mit der Zusammensetzung $\text{AO}_2 \cdot 3 \text{TeO}_2$ überein. Demnach ist Tellur in diesen Verbindungen 4-wertig.

	Gewicht nach Erhitzen		Rückstand AO_2 (in Gew.%)	
	20°C	1100°C(2 Std.)	experimentell	theoretisch
$\text{ZrO}_2 \cdot 3 \text{TeO}_2$	0.305 g	0.064 g	20.9 %	20.4 %
$\text{TiO}_2 \cdot 3 \text{TeO}_2$	0.301 g	0.044 g	14.6 %	14.3 %

Wäre Tellur in diesen Verbindungen 6-wertig, so würde der Rückstand für die Zirkonverbindung nur 18.9 Gew% betragen, und im Falle des 2-wertigen Tellurs - wie es von AGARWALA in seiner Verbindung angenommen wurde - 22.2 Gew.%.
 Alle vorhin angeführten $\text{AO}_2 \cdot 3 \text{TeO}_2$ -Verbindungen sind bis ca. 800°C stabil und unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Sie sind alle gelblich gefärbt.

In keinem der Systeme wurden Anzeichen für Mischkristallbildung mit den Komponenten gefunden.

Interessant ist, dass Tellur in diesen Verbindungen 4-wertig ist, während es in den Trirutilen A_2TeO_6 6-wertig auftritt. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann derzeit nicht gegeben werden. Weitere Untersuchungen über die Oxydationsstufe des Tellurs in verschiedenen ternären Oxydverbindungen werden gegenwärtig durchgeführt.

E.5 "Nicht weiter untersuchte" Verbindungen

Versuche zur Darstellung von Molybdaten A_2MoO_6 zeigten, dass keine dieser Verbindungen die Trirutil- oder Columbitstruktur besass. Die Röntgendiagramme dieser Verbindungen (Al_2MoO_6 , Cr_2MoO_6 , Ga_2MoO_6 , Fe_2MoO_6) sind sehr linienreich und ähnlich. Sie weisen ferner eine starke Aehnlichkeit zu den ebenfalls nicht weiter untersuchten Wolframaten Al_2WO_6 und Ga_2WO_6 auf.

Bei Untersuchungen in den Systemen CeO_2 - TeO_2 und ThO_2 - TeO_2 wurden zwei neue Verbindungen der wahrscheinlichen Zusammensetzung $\text{CeO}_2 \cdot 3 \text{TeO}_2$ bzw. $\text{ThO}_2 \cdot 3 \text{TeO}_2$ gefunden. Ihre Röntgendiagramme zeigen eine schwache Aehnlichkeit mit denen der kubischen $\text{AO}_2 \cdot 3 \text{TeO}_2$ Verbindungen, sind aber nicht kubisch indizierbar.

F. MORPHOTROPIE - BEZIEHUNGEN

Dieser Abschnitt soll eine Uebersicht über die Morphotropiebeziehungen bei AO_2 -, ABO_4 - und AB_2O_6 -Verbindungen geben. Die Ionenradien steigen dabei in der Pfeilrichtung an.

		$A^{4+} \longrightarrow$										
		Ge Ti Sn Zr Pb										
A^{4+}	Ge	R	Q				} $A^{4+}O_2$					
	Ti			R								
	Sn				R							
	Zr					F						
	Pb					Ba						
					$B^{5+} \longrightarrow$			$B^{6+} \longrightarrow$				
					Sb Ta Nb			Te W				
A^{3+}	AL	R	a	R	?	TR	?	} $A^{3+}B^{6+}O_6$ 2				
	Ga	R		R	B'B''	?	TR					?
	Cr	R		R	R	TR	TR					
	Fe	R		R	R	TR	c' ^C					
	A^{2+}	Mg	TR	TR		C ^R	?	W	} $A^{2+}B^{6+}O_4$			
		Ni	TR	TR		C ^R	?	W				
		Co	TR	TR		C ^R	?	W				
		Fe	TR	TR		C	?	W				
Zn		TR	c'		C	?	W					

A Antas
 a pseudo-hex. $AlTaO_4$
 B Brookit
 B' Halbbrookit
 B'' Tetra-Halbrookit

Ba Baddeleyit
 C Columbit =
 Tri-Halbrookit
 c' "Super"-Columbit =
 18-Halbrookit

F Fluorit
 Q Quarz
 R Rutil
 TR Tri-Rutil
 W Wolframit

Ueber die Begriffe "Halbrookit" etc. siehe Abschnitt C, oben.

? bedeutet, dass zwar Untersuchungen durchgeführt wurden, aber wegen komplizierten Verhältnissen im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt wurden.

Bei den AO_2 -Verbindungen ist die Rutilstruktur über einen sehr grossen Bereich stabil. Bemerkenswert ist, dass Polymorphie vollkommen unregelmässig auftritt und nicht in direkter Beziehung zur Grösse der A-Ionen steht. Zwar existiert GeO_2 mit einer Quarz- und Rutilmodifikation, das andere Endglied PbO_2 dagegen tritt nur mit der Rutilstruktur auf. TiO_2 , das dem Ionenradius nach in der Mitte zwischen GeO_2 und PbO_2 liegt, besitzt drei Modifikationen, SnO_2 , das sonst sehr ähnlich ist, nur die Rutilstruktur. Dass beim ZrO_2 keine Rutilform existiert und umgekehrt beim PbO_2 keine Fluoritform, dürfte mit den verschiedenen Polarisations-eigenschaften der betreffenden Ionen zusammenhängen.

$\text{A}^{3+}\text{B}^{5+}\text{O}_4$ -Verbindungen besitzen meist Rutilstruktur. Mit zunehmender Radien-Differenz von A-B wird die Rutilstruktur ungünstig: AlTaO_4 und GaTaO_4 besitzen die Rutilstruktur nur, wenn sie von hohen Temperaturen abgeschreckt werden. Beim AlNbO_4 und GaNbO_4 konnte bisher keine Rutilmodifikation beobachtet werden. $\text{A}^{2+}\text{B}^{6+}\text{O}_4$ -Verbindungen mit Rutilstruktur wurden nicht gefunden. Hier dürfte die grosse Differenz der Wertigkeiten ($6-2 = 4$) elektrostatische Schwankungen erzeugen, welche für die Rutilstruktur nicht mehr tragbar sind. Wolframate AWO_4 besitzen die monokline Wolframitstruktur. Mit derartigen Verbindungen hat sich kürzlich SCHROECKE (1960) eingehend befasst.

Bei den Verbindungen AB_2O_6 und A_2BO_6 tritt vorherrschend die Trirutilstruktur auf. Mit zunehmendem Radius des A-Ions kommt es bei den Tantalaten und Wolframaten zur Bildung von Columbitstruktur bzw. Columbit-Ueberstruktur (ZnTa_2O_6 und Fe_2WO_6). Alle Niobate ANb_2O_6 besitzen die Columbitstruktur. Nach H.J.GOLDSCHMIDT (1960) können MgNb_2O_6 , NiNb_2O_6 und CoNb_2O_6 durch Abschrecken von hohen Temperaturen Phasen mit Rutilstruktur variabler Zusammensetzung haben. Dass Niobate oft anders kristallisieren als Tantalate - die Ionenradien werden praktisch als gleich gross angegeben - könnte unter anderem mit einer stärkeren Deformation der NbO_6 -Oktaeder im Vergleich zu den TaO_6 -Oktaedern zusammenhängen. (In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, dass auch Nb_2O_5 und Ta_2O_5 nicht isomorph sind).

G. MISCHKRISTALLBILDUNG

In den Systemen $AO_2-A'O_2$ mit Rutilstruktur ist das Auftreten von Mischkristallen bekannt und zum Teil eingehend untersucht worden, z.B. im System TiO_2-SnO_2 (PADUROW, 1956). Daher ist weitgehende Mischbarkeit in den Rutilsystemen AO_2-ABO_4 und $A'BO_4-ABO_4$ bzw. $ABO_4-AB'O_4$ oder $ABO_4-A'B'O_4$ zu erwarten, besonders dann, wenn die Gitterkonstanten der betreffenden Verbindungen ähnlich sind.

Versuche dieser Art mit $GaTaO_4$ zeigten, dass die Rutilform bei Zusatz von TiO_2 (über 33 Mol%) stabilisiert wird. Gleiches wurde auch beim $AlTaO_4$ gefunden. Mischkristalle mit Rutilstruktur, z.B. $AlTaO_4 \cdot TiO_2$ und $GaTaO_4 \cdot TiO_2$ konnten durch Erhitzen (20 Std.) der entsprechenden Mischungen bereits bei $1400^\circ C$ dargestellt werden. Bei diesen Temperaturen besitzt weder $GaTaO_4$ noch $AlTaO_4$ die Rutilstruktur. Die Rutilform war auch nach Erhitzen auf $1560^\circ C$ stabil und zeigte keine Umwandlung oder Entmischung.

Die Dimensionen der Elementarzellen liegen zwischen denen des Rutils (TiO_2) und denen der Rutilmodifikationen des $AlTaO_4$ bzw. $GaTaO_4$:

	a_0	c_0	c_0/a_0
$AlTaO_4 \cdot TiO_2$	4.57	2.96	0.643
$GaTaO_4 \cdot TiO_2$	4.615	3.01	0.653

Von grossem Interesse war die Mischkristallbildung in Systemen Rutil-Trirutil. Derartige Versuche im System $SnO_2-ZnSb_2O_6$ wurden bereits von AMARK (1941) beschrieben. Sie ergaben, dass die Trirutilverbindung bis zu 25 Mol.% im SnO_2 löslich ist, wobei die Abmessungen der SnO_2 -Zelle etwas vergrössert werden. Umgekehrt wurde keine Löslichkeit der Rutilverbindung im Trirutil gefunden.

Analoge Versuche wurden hier in den Systemen $TiO_2-Cr_2WO_6$ und $SnO_2-Cr_2WO_6$ durchgeführt. Zur Darstellung der Proben wurden SnO_2 (bzw. TiO_2) mit Cr_2WO_6 in den molaren Verhältnissen 1:3, 1:1, 2:1 und 3:1 gemischt, bei $1020^\circ C$ (50 Std.) erhitzt und rasch abgekühlt. Im System $SnO_2-Cr_2WO_6$ wurde keine Mischkristallbildung beobachtet. Die Röntgendiagramme zeigten lediglich die unveränderten Linien beider Komponenten. Anwendung höherer Temperaturen war infolge der Zersetzung der Trirutilverbindung Cr_2WO_6 über $1100^\circ C$ ohne Erfolg. Andererseits konnte eine Bildung von Mischkristallen mit Rutilstruktur im System $TiO_2-Cr_2WO_6$ beobachtet werden. Dies könnte auf die hier grössere Ähnlichkeit der Ionenradien zurückzuführen sein. Bei der Zusammensetzung 1 $TiO_2 \cdot Cr_2WO_6$ löste sich bereits ein grosser Teil des Cr_2WO_6 im Rutil; die Ueberstrukturlinien waren nur noch schwach sichtbar. Eine Probe 3 $TiO_2 \cdot Cr_2WO_6$ zeigte das Röntgendiagramm eines Mischkristalls mit

Rutilstruktur. Die Anzahl der Ti-Ionen ist hier gleich der Summe der Cr- und W-Ionen. Dieses Ergebnis ist analog zu den Untersuchungen von AMARK im System $\text{SnO}_2\text{-ZnSb}_2\text{O}_6$. Es zeigt, dass die Trirutilverbindung (Cr_2WO_6) bis zu ca. 25 Mol.-% im Rutil löslich ist. Diese Löslichkeitsgrenze gilt natürlich für 1020°C und wird von der Höhe der Erhitzungstemperatur beeinflusst. Umgekehrt konnte keine Löslichkeit des Rutils im Cr_2WO_6 gefunden werden (auch dieses ist analog zu AMARK's Beobachtungen).

Fig. 10 zeigt das Pulverdiagramm des Mischkristalls $\text{Cr}_2\text{WO}_6 \cdot 3 \text{TiO}_2$ im Vergleich zu dem des Rutils.

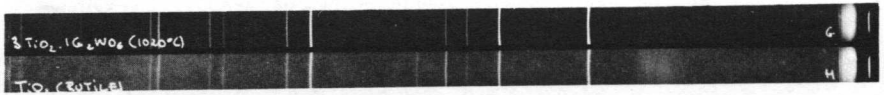


Fig.10. Pulverdiagramm des Mischkristalls $3 \text{TiO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{WO}_6$

Die Dimensionen der Rutilzelle und die der Cr_2WO_6 -Zelle ($c/3$) sind sehr ähnlich, die beiden Diagramme stimmen daher weitgehend überein. Die Intensität der (200)-Linie (dritte Linie von rechts) ist im Diagramm des $\text{Cr}_2\text{WO}_6 \cdot 3 \text{TiO}_2$ stärker als im Röntgendiagramm des Rutils. Dies lässt sich daraus erklären, dass im Mischkristall die Cr-, W- und Ti-Ionen auf den Lagen der Ti-Ionen im Rutil statistisch verteilt sind, und der für die Intensität massgebliche Atomformfaktor beim Wolfram ca. 4 Mal so gross ist als beim Titan.

Da sich beim Einbau von Cr- und W-Ionen im Rutil die Dimensionen der Rutilzelle kaum ändern, wäre es möglich, dass in diesen Verbindungen die Ionenradien des Titans, Chroms und Wolframs ähnlicher sind als die von AHRENS angegebenen Werte. Bei den GOLDSCHMIDT-Radien kommt diese Aehnlichkeit übrigens gut zum Ausdruck.

Bei Untersuchungen in den Systemen $\text{TiO}_2\text{-A}_2\text{TeO}_6$ (Trirutil) konnten, ähnlich wie im System $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{WO}_6$, ebenfalls Rutil-Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{TeO}_6 \cdot 3 \text{TiO}_6$ und $\text{Fe}_2\text{TeO}_6 \cdot 3 \text{TiO}_2$ durch Erhitzen der Oxydmischungen auf 700°C dargestellt werden. Al_2TeO_6 zeigte jedoch nur eine geringe Löslichkeit in TiO_2 . Versuche mit Ga_2TeO_6 wurden nicht durchgeführt.

Ferner zeigte sich, dass in den Verbindungen A_2TeO_6 bis zu 25 Atom % Tellur durch Wolfram ersetzt werden können. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass Tellur in diesen Verbindungen 6-wertig ist. Die nur beschränkt beobachtete Ersetzbarkeit kann auf die niedrige Glühtemperatur (730°C) zurückgeführt werden, die wegen Zersetzung der Tellurate nicht überschritten werden konnte.

Die folgenden Mischkristalle konnten in dieser Weise hergestellt werden: $\text{Al}_2\text{Te}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_6$, $\text{Cr}_2\text{Te}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_6$, $\text{Fe}_2\text{Te}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_6$. Für die Aluminiumverbindung wurden die Gitterkonstanten ausgemessen. Sie sind nachfolgend mit denen von Al_2TeO_6 verglichen.

	a_0	c_0	$\frac{c_0}{a_0}$
Al_2TeO_6	4.445 Å	8.70 Å	0.652
$\text{Al}_2\text{Te}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{O}_6$	4.48 Å	8.69 Å	0.647

W^{6+} (0.62Å) besitzt einen grösseren Radius als Te^{6+} (0.56 Å), daher wird die Trirutilzelle in Richtung der dichtesten Te-Abfolge, also in Richtung der a-Achse aufgeweitet.

Auch in Systemen Trirutil-Trirutil konnte weitgehende Mischbarkeit gefunden werden, besonders in Systemen ATa_2O_6 - $\text{A}'\text{Ta}_2\text{O}_6$, ASb_2O_6 - $\text{A}'\text{Sb}_2\text{O}_6$ und A_2TeO_6 - $\text{A}'_2\text{TeO}_6$. Alle diese Mischkristalle besitzen die Trirutilstruktur. Im System MgTa_2O_6 - MgSb_2O_6 wurde ebenfalls vollkommene Mischbarkeit gefunden. Die Gitterkonstanten des Mischkristalls MgTaSbO_6 ($a_0 = 4.70$, $c_0 = 9.21$ Å) liegen zwischen den Werten für die beiden Endglieder.

Untersuchungen im System Cr_2WO_6 (Trirutil)- Fe_2WO_6 (Columbit) zeigten einen breiten Bereich von Mischkristallen mit Trirutilstruktur, hingegen keine Mischkristalle mit Columbitstruktur. Nach Erhitzen auf 960°C , betrug die Löslichkeit des Fe_2WO_6 in der Trirutilverbindung ca. 75 Mol.%. Der entsprechende Trirutilmischkristall $\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{WO}_6$ hat eine etwas grössere Zelle.

Al_2WO_6 löst sich in Cr_2WO_6 bedeutend weniger (< 25 Mol.%). Der Mischkristall $\text{Cr}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{WO}_6$ mit Trirutilstruktur hat eine etwas kleinere Zelle als Cr_2WO_6 .

Schliesslich wurden auch einige Versuche über die Mischbarkeit im System TiO_2 (Rutiltyp)- Fe_2WO_6 (Columbittyp) durchgeführt. AMARK (1941) fand im System SnO_2 (Rutiltyp)- FeNb_2O_6 (Columbittyp) keine Mischkristallbildung. Mischungen mit den molaren Verhältnissen $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{WO}_6 = 1:1$, $2:1$ und $3:1$ wurden auf 800 , 1000 und 1100°C erhitzt und abgeschreckt. Die Proben der Zusammensetzung $2 \text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{WO}_6$ und $3 \text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{WO}_6$ zeigten das Röntgenogramm einer Rutilstruktur. TiO_2 kann also bis zu ca. 33 Mol.% Fe_2WO_6 aufnehmen, wobei die Dimensionen der Rutilzelle etwas vergrössert werden (Fig. 11). Umgekehrt wurde keine Löslichkeit des TiO_2 im Fe_2WO_6 festgestellt.

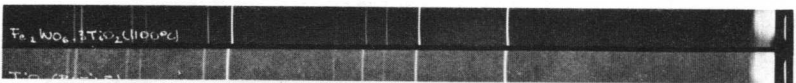


Fig.11. Pulverdiagramm des Mischkristalls $3 \text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{WO}_6$

Als Gitterkonstanten ergaben sich folgende Werte:

	a_o	c_o	c_o/a_o
$Fe_2WO_6 \cdot 3 TiO_2$	4.63 A	2.98 A	0.643
TiO_2	4.594	2.958	0.644

Die Intensität des (200)-Reflexes ist auch hier grösser als beim Rutil (dritte Linie von rechts), da Fe^{3+} , W^{6+} und Ti^{4+} statistisch in der Rutilstruktur verteilt sind.

Untersuchungen wurden auch in den Rutil-Columbitssystemen $TiO_2 \cdot ZnTa_2O_6$ und $SnO_2 \cdot ZnTa_2O_6$ durchgeführt. Die Löslichkeit der Columbitphase in der Rutilphase war hier bedeutend geringer, ungefähr 15-20 Mol% nach Erhitzen auf $1380^\circ C$. Der Rutilmischkristall $4 TiO_2 \cdot ZnTa_2O_6$ zeigte eine beträchtliche Zunahme der Gitterkonstanten im Vergleich zu denen des Rutils: $a_o = 4.66$ A, $c_o = 3.02$ A, $c_o/a_o = 0.648$. Beim Mischkristall $5 SnO_2 \cdot ZnTa_2O_6$ waren die Zelldimensionen ($a_o = 4.736$ A, $c_o = 3.146$ A) etwas verkleinert, im Vergleich zu denen des SnO_2 .

Die vorliegenden Resultate zeigen, dass sowohl Trirutilverbindungen (z.B. Cr_2WO_6 , Tellurate A_2TeO_6) als auch Columbitverbindungen (z.B. Fe_2WO_6 , $ZnTa_2O_6$) in Rutil löslich sind. Je nach der Grösse der beteiligten Kationen erfolgt dabei eine Aufweitung oder eine Verkleinerung der Rutilzelle. Wieviel von den betreffenden Verbindungen in der Rutilphase löslich ist, hängt von der Aehnlichkeit der Radien der beteiligten Kationen und von der jeweiligen Erhitzungstemperatur ab.

H. ORDNUNG-UNORDNUNG BEI VERBINDUNGEN MIT RUTIL- UND MIT COLUMBITSTRUKTUR

Im Vergleich zu den Metallen ist über die Ordnungs-Unordnungsvorgänge bei Oxydverbindungen - und deren Theorie - noch wenig bekannt. Einen Ueberblick über dieses Problem bringt eine Arbeit von EITEL (1958), in der alle diesbezüglichen Untersuchungen eingehend besprochen werden.

Nach GORTER (1960) kann man die wichtigsten Oxyde, bei denen die Kationen wie im Rutil KZ 6 besitzen, wie folgt einteilen. Typische Beispiele sind jeweils angeführt.

Zusammensetzung Struktur Wertigkeit (A)	AO Kochsalz 2	A ₂ O ₃ Korund 3	AO ₂ Rutil 4
1. Keine Uebergangsmetalle	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂
2. Uebergangsmetalle	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO ₂
3. Mischkristalle	(Mg,Ni)O	(Fe,Cr) ₂ O ₃	(Mn,Cr)O ₂
4. Ternäre Oxyde, ungeordnet	LiFeO ₂ (Hochform) Li ₃ TaO ₄	Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃ Mischkristalle 1:1	CrNbO ₄
5. Ternäre Oxyde, geordnet	LiFeO ₂ (Tief- form) α-NaFeO ₂ NaNiO ₂	FeTiO ₃	NiSb ₂ O ₆

Für die hier zu besprechenden Ordnungs-Unordnungsvorgänge sind die Fälle 3, 4 und 5 wichtig. Die dazu gehörigen ternären Oxyde A_xB_yC_z können gebildet werden durch:

- Einführung zweier Kationen mit gleicher Wertigkeit, wobei es allgemein zur Bildung von Mischkristallen kommt (Fall 3). Eine Bildung von Ueberstrukturen ist hier nicht bekannt.
- Einführung zweier Kationen mit verschiedener Wertigkeit, z.B. A=1, B=3 oder 5 in den Oxyden AO, A=2 und B=4 in den Oxyden A₂O₃ oder A=3 oder 2 und B=5 in den Oxyden AO₂. Dabei kann die Kationenverteilung ungeordnet sein wie unter 4 (bei A²⁺B⁴⁺O₃-Verbindungen gibt es keine ungeordnete Verteilung, wohl aber in der Mischkristallreihe Fe₂O₃-FeTiO₃) oder die Verteilung der Kationen ist geordnet wie unter 5.

Bisher ist es nur bei wenigen Oxyden gelungen, ein und dieselbe Verbindung mit geordneter und ungeordneter Verteilung der Kationen darzustellen, z.B. LiFeO₂ (BARBLAN et al. 1944), Li-Al-Spinelle (HAFNER und LAVES, 1961), GaTaO₄ (diese Arbeit).

Ueber Ordnungs-Unordnungsvorgänge bei Verbindungen mit Rutilstruktur war nichts bekannt. Es wird nur angegeben und als Tatsache hingenommen, dass $A^{3+}B^{5+}O_4$ -Verbindungen mit Rutilstruktur statistische Verteilung der A- und B-Ionen besitzen, und dass $A^{2+}B^{5+}O_6$ -Verbindungen mit "Rutil"-Struktur immer als Trirutilstruktur eine geordnete Verteilung der A- und B-Ionen aufweisen. Auffallend ist, dass bei den immer ungeordneten ABO_4 -Rutilen die Differenz der Wertigkeiten der A- und B-Ionen stets 2 beträgt, bei den immer geordneten Trirutilen stets 3. Diese Tatsache wird auch in einer neueren Arbeit von WARD (1959) über Oxydverbindungen hervorgehoben.

Weiterhin ist anzunehmen, dass die Grösse der A- und B-Ionen, bzw. die Differenz ihrer Radien von Einfluss auf deren Verteilung sein wird. Mit zunehmender Differenz der Ionenradien, sollte das Auftreten geordneter Verteilungen der A- und B-Ionen begünstigt werden.

Vergleicht man diese Differenz (Δ) zunächst bei den ungeordneten ABO_4 -Verbindungen, so sieht man, dass grosse und kleine Werte auftreten. Das Gleiche gilt aber auch für die geordneten Trirutilverbindungen. Es ist also kein Einfluss der Radiendifferenzen auf das Ordnungs-Unordnungsverhalten feststellbar.

		$Sb^{5+}O_4$	$Ta^{5+}O_4$		$Sb_2^{5+}O_6$	$Ta_2^{5+}O_6$	
Al^{3+}	$\Delta =$	0.11	0.17	Mg^{2+}	$\Delta =$	0.04	0.02
Ga^{3+}		0	0.06	Ni^{2+}		0.07	0.01
Cr^{3+}		0.01	0.05	Co^{2+}		0.10	0.04
Fe^{3+}		0.02	0.04	Zn^{2+}		0.12	

Bei den hier besprochenen Versuchen wurde angestrebt, ABO_4 -Verbindungen durch verschiedene Temperaturbehandlung zu ordnen, bzw. AB_2O_6 -Verbindungen umzuordnen. Zum Nachweis eventueller Ordnungs-Unordnungsvorgänge wurden die Proben anschliessend röntgenographisch (auf Auftreten neuer Linien oder Intensitätsverschiebung) und mit Ultrarotstrahlung (Änderung der Lage, Intensität und Zahl der Absorptionsbanden) untersucht.

Von den $A^{3+}B^{5+}O_4$ -Verbindungen wurden $AlSbO_4$, $CrSbO_4$ und $CrTaO_4$ jeweils 500 Stunden bei 400, 700 und 800°C getempert und langsam abgekühlt. In allen Fällen waren die Röntgendiagramme und die Ultrarotspektren unverändert und identisch mit denen der bei 1000°C dargestellten ungeordneten ABO_4 -Verbindungen.

Die Möglichkeit der Existenz von "Birutil"-Verbindungen (Rutil mit verdoppelter c-Achse) wurde von FLINTER (1959) für das System $FeTa_2O_6$ - TiO_2 vorgeschlagen. Er fand im Röntgendiagramm natürlicher Tantal-Rutile der Zusammensetzung $(Fe,Ti)TaO_4$ sehr schwache Ueberstrukturlinien, die er willkürlich einer Birutilstruktur zuordnete. Eigene Versuche an entsprechenden $(Mg,Ti)SbO_4$ -Proben im System $MgSb_2O_6$ - TiO_2 waren ohne Erfolg. Pro-

ben der Zusammensetzung MgSb_2O_6 , $\text{MgSb}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{TiO}_2$, $2 \text{MgSb}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{TiO}_2$, $3 \text{MgSb}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{TiO}_2$ wurden auf 800, 900, 950, 1000, 1100, 1200 und 1300°C erhitzt. Ein Teil der Proben wurde langsam abgekühlt, die anderen Proben abgeschreckt. In keinem Fall zeigten die Röntgendiagramme irgendwelche Birutil-Ueberstrukturlinien. Die Probe $\text{MgSb}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{TiO}_2$ zeigte das Diagramm einer Verbindung mit einfacher Rutilstruktur, die anderen Proben zeigten daneben noch die Linien der Trirutilverbindung. Ebenso waren Versuche, CrSbO_4 durch Zusatz von TiO_2 und Glühen bei 1000°C in einen Trirutil CrSbTiO_6 überzuführen, erfolglos.

Bei den AB_2O_6 -Verbindungen wurde zunächst versucht, die Verbindungen MgTa_2O_6 und NiTa_2O_6 durch Abschrecken von hohen Temperaturen (1500°C) ungeordnet zu erhalten. In beiden Fällen waren die Röntgendiagramme und die Ultrarotspektren identisch mit denen der Trirutile MgTa_2O_6 und NiTa_2O_6 . Ein Zusatz von TiO_2 (5 Gew.%) und anschliessendes Abschrecken war ohne Einfluss. Synthese von Trirutilverbindungen wie MgSb_2O_6 , ZnSb_2O_6 und Al_2TeO_6 durch Erhitzen der betreffenden Oxydmischungen bei möglichst tiefen Temperaturen zeigte, dass alle Verbindungen sofort mit der Trirutilstruktur auftreten, bereits nach 300-stündigem Erhitzen bei 600°C (im Falle des Al_2TeO_6 schon bei 500°C).

Vermehrung der Anzahl der Kationen in der Trirutilstruktur von 2 auf 3, z.B. durch Substitution von 1 Ta durch 1 Sb in der Verbindung MgTa_2O_6 führte ebenfalls wieder zu einem Mischkristall $\text{Mg}(\text{Ta,Sb})\text{O}_6$ mit Trirutilstruktur. Dieser Mischkristall wurde durch langsames Erhitzen einer Mischung $1 \text{MgTa}_2\text{O}_6 \cdot 1 \text{MgSb}_2\text{O}_6$ auf 1280°C dargestellt. Die Gitterkonstanten ($a = 4.70$, $c = 9.21$) liegen zwischen den entsprechenden Werten der beiden Komponenten. Auch ist bei den Ultrarotspektren (siehe Abschnitt I) eine kontinuierliche Verschiebung der Banden festzustellen. Es ist dies übrigens das erste Mal, dass über eine Substitution von Ta^{5+} durch Sb^{5+} berichtet wird.

In den Trirutilsystemen Cr_2TeO_6 - Ga_2TeO_6 und Cr_2TeO_6 - Fe_2TeO_6 wurde das Auftreten von Mischkristallen mit Trirutilstruktur gefunden, aber keine ungeordnete Verteilung der A^{3+} - und Te^{6+} -Ionen.

Versuche, Mischkristalle oder ungeordnete Rutilverbindungen in den Systemen Trirutil (ASb_2O_6)-Trirutil (A_2WO_6) darzustellen, waren erfolglos. Mischungen verschiedener Zusammensetzung im System MgSb_2O_6 - Cr_2WO_6 zeigten nach Erhitzen auf 1000°C die Röntgendiagramme von Mischungen CrSbO_4 und MgWO_4 . Wahrscheinlich sind diese Verbindungen die bei dieser Temperatur stabilsten.

Erfolgreich dagegen waren Versuche in Systemen Trirutil-Rutil. So wurden z.B. Mischkristalle $\text{Cr}_2\text{WO}_6 \cdot 3 \text{TiO}_2$ und $\text{MgSb}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{TiO}_2$ dargestellt, welche die einfache Rutilstruktur, mit statistischer Verteilung der Kationen in der Rutilzelle, besaßen. Bei Zugabe von weniger TiO_2 waren die Trirutil-Ueberstrukturlinien noch schwach im Röntgendiagramm

sichtbar. Die Anzahl der Ti-Ionen ist also bei vollkommen ungeordneter Verteilung der Kationen gleich der Summe der A- und B-Ionen. Der Charakter der Ultrarot-Spektren ist ähnlich dem der ABO_4 -Verbindungen mit Rutilstruktur, in welcher die A- und B-Kationen ungeordnet vorliegen.

Diese, wenn auch nur wenigen, hier beschriebenen Versuche zeigen, dass die Ordnung der Trirutilstruktur offenbar äusserst stabil ist und vielleicht nur durch Einführung zusätzlicher Kationen, deren Wertigkeit zwischen denen der A- und B-Ionen liegt und dadurch den stabilisierenden Effekt der grossen Wertigkeitsdifferenz ($\Delta = 3$) aufhebt, in die ungeordnete Monorutilstruktur übergeführt werden kann.

Bei den ungeordneten ABO_4 -Verbindungen liegt die Ordnungstemperatur vielleicht so tief, dass die Platzwechselgeschwindigkeit der Ionen sehr gering ist und langzeitiges Tempern erforderlich ist, um Ordnung herbeizuführen. Aussichtsreich dürfte hier vor allem die Verbindung $AlSbO_4$ sein, da hier eine beträchtliche Differenz der Ionenradien vorliegt.

Ordnung-Unordnung tritt auch bei Verbindungen mit "Columbitstruktur" auf. Eine Diskussion dieses Typs und mit ihm verwandter Typen in Beziehung zur Brookitstruktur wurde bereits in Abschnitt C gegeben. (Die Brookitstruktur ist nur bei den AO_2 -Verbindungen TiO_2 und TeO_2 bekannt).

Durch den in C. eingeführten Begriff "Halbrookit" (halbe Brookitzelle), kann man die verschiedenen "Columbit"-Typen anschaulich charakterisieren und mit den Begriffen Rutil-Trirutil in Beziehung bringen.

Von den ABO_4 -Verbindungen tritt $GaTaO_4$ bei hoher Temperatur als ungeordnete "Columbit"-Struktur auf, also mit einer dem Halbrookit entsprechenden Zellgrösse. Bei tieferen Temperaturen bildet sich eine Ueberstruktur aus, bei welcher die a- und b-Achsen gegenüber denjenigen des Halbrookits verdoppelt sind (Tetra-Halbrookit).

Bei den entsprechenden ABO_4 -Verbindungen mit Rutilstruktur wurde bisher keine Ueberstruktur gefunden.

Bei den AB_2O_6 -Verbindungen wurde von NIELSEN (1956) im Falle des Tantalit (Fe,Mn) $(Ta,Nb)_2O_6$ Ordnung-Unordnung beobachtet. Hier dürfte das ungeordnete Mineral ebenfalls die "Halbrookit-Struktur" haben, während die geordnete Form (durch Erhitzung des Minerals erhalten) die Columbit-Struktur aufweist ("Tri-Halbrookit"). Bei den mit Columbitstruktur auftretenden Niobaten ANb_2O_6 konnte bisher keine ungeordnete Halbrookitform beobachtet werden.

Die im Abschnitt E.2 beschriebenen Untersuchungen zeigten, dass die Verbindungen $ZnTa_2O_6$ mit einer bisher unbekanntem Ueberstruktur des Columbits (wahrscheinlich ein "6-Columbit" bzw. ein "18-Halbrookit") auftreten. Nach Abschrecken von sehr hoher Temperatur

konnte Fe_2WO_6 mit der normalen Columbitstruktur (Tri-Halbrookit) erhalten werden. Diese bisherigen, wenn auch wenigen Ergebnisse, zeigen, dass Ordnungs-Unordnungserscheinungen bei Verbindungen mit "Columbitstrukturen" häufiger aufzutreten scheinen als bei Verbindungen mit "Rutilstrukturen".

I. ULTRAROT - ABSORPTION

Die hier beschriebenen Untersuchungen sollten als Ergänzung der röntgenographischen Ergebnisse dienen und Aufschluss über die Ordnungs- und Unordnungserscheinungen in Rutiltyp-Verbindungen geben. Für diese Zwecke wurde eine grosse Anzahl von Oxydverbindungen mit Rutilstuktur hergestellt, zusätzlich wurden auch einige Minerale untersucht.

I.1 Allgemeines

Absorption von ultraroter Strahlung tritt vor allem bei den Frequenzen auf, die mit gewissen Schwingungen der Atome, oder der strukturellen Einheiten in dem zu untersuchenden Stoff zusammenfallen. In erster Linie handelt es sich um Deformations- und Valenzschwingungen, die das Auftreten von charakteristischen Banden oder Bandengruppen im Ultrarotspektrum zur Folge haben. Die Frequenzen der Grundschnwingungen der meisten Moleküle liegen im Bereich von ca. $10'000$ bis 400 cm^{-1} , entsprechend 1 bis 25μ . Dies entspricht dem mit CaF_2 -, NaCl - und KBr -Prismen erfassbaren Bereich des ultraroten Spektrums.

Für einfache zweiatomige Moleküle kann man die Frequenz der Ultrarot-Absorption nach folgender, vereinfachter Gleichung berechnen (KELLER, 1950)

$$\nu = \frac{1}{2 \pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ν = Absorptionsfrequenz (cm^{-1})
 c = Lichtgeschwindigkeit (cm, sec^{-1})
 k = Kraftkonstante (dyn.cm^{-1})
 μ = reduzierte Masse der schwingenden Atome = $\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$

Allgemein tritt eine Verschiebung der Absorptionsbanden zu längeren Wellen ein, wenn die Masse der schwingenden Atome zunimmt oder wenn die Kraftkonstante kleiner wird (k nimmt meist mit zunehmenden Atomradius ab und hängt von der Elektronenkonfiguration und von der Umgebung der Atome ab).

Diese Gleichung gilt allerdings nur für das freie Molekül, also für den gasförmigen Zustand. Im festen Zustand treten gegenseitige Beeinflussung der charakteristischen Schwingungen der strukturellen Einheiten - z.B. $[\text{TiO}_6]^{8-}$, $[\text{SbO}_6]^{7-}$, $[\text{TeO}_6]^{6-}$ für Rutiltypverbindungen - durch die benachbarten Atome oder Gruppen auf. Durch kleine Abweichungen in der Molekülsymmetrie können so auch normalerweise inaktive Schwingungen ultrarot-aktiv werden.

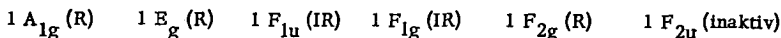
Die Frequenz und die Intensität der Absorptionsbanden hängen ferner vom Charakter der Bindung ab. Absorption ultraroter Strahlung in dem oben angeführten Bereich tritt nur dann auf, wenn sich durch die Schwingung das Dipolmoment der Atomgruppierung ändert.

Die Rutilstruktur wird üblicherweise als Ionengitter dargestellt. Die Sauerstoffionen sind dabei in Form von leicht deformierten Oktaedern um die zentralen Ti^{4+} (oder die Ti ersetzenden Kationen) angeordnet. Diese Deformation weist auf einen Beitrag von kovalenten Bindungskräften hin, der für die Ti-O-Bindung im Rutil ca. 57% betragen (PAULING, 1960). Die Kovalenz der Bindung steigt mit zunehmender Elektronegativität der Kationen weiter an, z.B. von $TiO_2 \rightarrow SnO_2 \rightarrow TeO_2$.

Die Zahl der mit ultraroter Strahlung untersuchten Oxydverbindungen ist gering. Bei den Rutiltyp-Verbindungen wurden nur Angaben über TiO_2 (LIEBISCH, 1921; NARAYANAN, 1950; DAYAL, 1950; KENDALL, 1953), SnO_2 (LIEBISCH, 1921) und TeO_2 (ADAMS und DOUGLAS, 1959) gefunden.

Um die Ultrarotabsorptionsspektren von Rutil und Rutiltyp-Verbindungen zumindest qualitativ interpretieren zu können, betrachtet man die strukturellen $[AO_6]$ -Gruppen zunächst als reguläre Oktaeder (Symmetrie O_h). Da die Sauerstoffoktaeder mehr oder weniger stark deformiert sind, muss man aber mit dem Auftreten zusätzlicher Absorptionsbanden rechnen, die nach den Auswahlregeln für symmetrische Oktaederkonfiguration O_h nicht auftreten. Eine weitere Komplikation tritt noch dadurch auf, dass die $[AO_6]$ -Einheiten nicht als freie Moleküle vorliegen, sondern in einem Kristallgitter derart miteinander verknüpft sind, dass die Sauerstoffionen mehreren Einheiten angehören.

Für ein oktaedrisches Molekül $[XY_6]$, das die höchste Symmetrie O_h besitzt, sind nach HERZBERG (1945) sechs Normalschwingungen möglich:



(R = Raman-aktiv, IR = Ultrarot-aktiv)

Im Ultrarot-Spektrum treten also nur 2 Banden des Typs F_{1u} (ν_3) und F_{1g} (ν_4) auf. Dabei entspricht ν_3 einer Valenzschwingung und ν_4 einer Deformationsschwingung mit bedeutend tieferer Frequenz. Jede Deformation des oktaedrischen Moleküls und damit verbundene Abweichung von der höchsten Symmetrie O_h äussert sich im Auftreten von vorher inaktiven Banden oder, wenn die Frequenzabstände nur gering sind, in einer Verbreiterung der Absorption. Die Breite der Bandengruppe wird meist als Mass für die Grösse der Deformation aufgefasst. Fig. 12 zeigt die Normalschwingungen eines oktaedrischen XY_6 -Moleküls.

Da das Molekül ein Symmetriezentrum besitzt, tritt keine der Banden des Raman-Spektrums im U.R. Spektrum auf und umgekehrt. Die stärkste Ramanlinie entspricht der totalsymmetrischen Schwingung A_{1g} . Aus Fig. 12 ist zu ersehen, dass das Zentralion (X) bei den Raman-aktiven Schwingungen unbeteiligt ist, während es bei den ultrarot-aktiven Schwingungen in Bewegung ist.

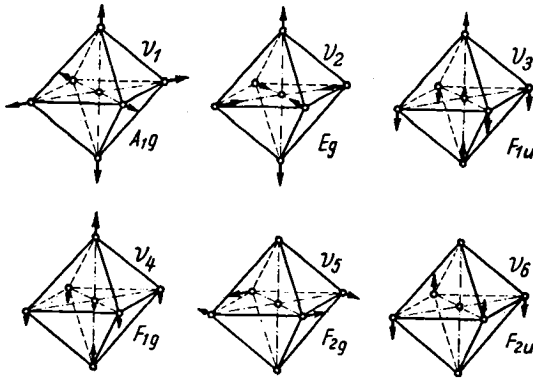


Fig.12. Normalschwingungen eines oktaedrischen XY_6 -Moleküls (HERZBERG)

Typische Vertreter von oktaedrischen Molekülen sind die Hexafluoride SF_6 , SeF_6 , TeF_6 . Für ihre UR-Spektren sind folgende Angaben in der Literatur (HERZBERG) zu finden:

	SF_6	SeF_6	TeF_6
$\nu_3 (F_{1u})$	932 cm^{-1} (10.7 μ)	780 cm^{-1} (12.8 μ)	752 cm^{-1} (13.3 μ)
$\nu_4 (F_{1g})$	613 cm^{-1} (16.3 μ)	437 cm^{-1} (22.9 μ)	327 cm^{-1} (30.5 μ)

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Valenzschwingung (ν_3) immer bei kürzeren Wellenlängen liegt als die Deformationsschwingung (ν_4), und dass beide Schwingungen zu längeren Wellen verschoben werden, wenn die Masse des X-Ions zunimmt. Die angegebenen Wellenzahlen (bzw. Wellenlängen) gelten für das freie Molekül, also für den gasförmigen Zustand. Sie werden zu niedrigeren Werten verschoben, wenn man zum flüssigen und zum festen Zustand übergeht.

I.2 Experimentelles

Alle im folgenden abgebildeten Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER Spektrometer, Mod. 13, mit NaCl-, KBr- und CsBr-Prismen aufgenommen. Das Instrument wurde mit Hilfe der bekannten Absorptionsbanden von Wasserdampf, CO_2 und Polyäthylen geeicht.

Für die Bereitung der Proben wurde die KBr-Methode angewandt. Dazu wurden 0.6-0.8 mg der feinstgepulverten Rutilverbindungen mit 300 mg gepulvertem und getrocknetem KBr in

einer Achatreibschale ca. 20 Minuten lang gemahlen und gemischt. Um möglichst scharfe Spektren zu erzielen, ist feine Pulverung notwendig. Die gut gemischten Proben wurden in einer Stahlform, unter gleichzeitigem Evakuieren, bei einem Gesamtdruck von 12 t gepresst. Die derart erzeugten KBr-Pillen waren ca. 0.9 mm dick bei einem Durchmesser von 13 mm. Diese Dicke und Konzentration der Probe im KBr ergab die besten Resultate hinsichtlich Intensität und Auflösung der Absorptionsbanden. Alle Spektren waren reproduzierbar, auch nach mehrwöchiger Lagerung der KBr-Pillen in verschlossenen Glasröhrchen.

Die Ultrarot-Absorption einiger Verbindungen, speziell TiO_2 , wurde auch bei ca. -180°C , in einer Kühlzelle, untersucht. In keinem Falle wurde eine Verschärfung oder bessere Auflösung der Absorptionsbanden beobachtet.

Die untersuchten Rutiltyp-Verbindungen selbst wurden alle durch Reaktion der betreffenden Oxydkomponenten im festen Zustand bei höheren Temperaturen dargestellt. Eine diesbezügliche Beschreibung wurde bereits im Abschnitt D gegeben. Zur besseren Uebersicht sind diese Verbindungen in Tabelle 7 nochmals zusammengestellt, mit kurzen Angaben über ihre Darstellung (Temperatur und Zeit). Sie wurden alle röntgenographisch auf Reinheit geprüft. Für Vergleichszwecke wurden auch einige Minerale untersucht. Die ungeordnete Trirutilprobe (Tapiolit, SKOGSBOLE, Finnland) wurde durch freundliches Entgegenkommen von Herrn Prof. C. Osborne Hutton (Stanford University, Calif.) erhalten. Die Röntgenaufnahme zeigte allerdings bereits sehr schwache Trirutil-Linien.

I.3 UR-Spektren und Diskussion

Die UR-Absorptionsspektren von Rutiltyp-Verbindungen - geordnet nach AO_2 -, ABO_4 -, AB_2O_6 - und A_2BO_6 -Verbindungen - werden in den folgenden Abschnitten diskutiert, gelegentlich auch im Vergleich mit "Columbittyp"-Verbindungen. Zwecks besserer Uebersicht sind die Spektren in senkrechter Richtung verschoben. Die Wellenlängen der Absorptionsbanden sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

I.3.1 Rutilverbindungen AO_2

Die UR-Absorptionsspektren der drei TiO_2 -Modifikationen sind in Fig. 13 abgebildet. Jede dieser polymorphen Formen ist aus TiO_6 -Oktaedern aufgebaut, die auf die verschiedenste Weise miteinander verknüpft sind: Die Zahl der gemeinsamen Kanten steigt von 2 (Rutil), 3 (Brookit) auf 4 (Anatas). Die Ti-O Abstände sind daher für die drei Modifikationen verschieden gross und variieren in den verschiedenen Richtungen infolge der Deformation der Sauerstoffoktaeder:

Tabelle 7

Verzeichnis und Darstellung der Verbindungen für die
Ultrarot-Untersuchungen

Verbindung	Komponenten	Reaktions- temp. zeit	Struktur	Farbe
<u>AO₂</u>				
1. Rutil	TiO ₂	1100°C 4 h	Rutil	braun
2. Rutil	Mineral, KIWU, Kongo		Rutil	braun-schwarz
3. Anatas	TiO ₂	500 4	Anatas	weiss
4. Anatas	Mineral, PIZ AUL, Schweiz		Anatas	schwarz
5. Brookit	Mineral, MADERANERTAL, Schweiz		Brookit	braun
6. SnO ₂	SnO ₂	500 4	Rutil	weiss
7. MnO ₂	MnO ₂	180 2	Rutil	schwarz
8. PbO ₂	PbO ₂	180 2	Rutil	schwarz
9. TeO ₂	TeO ₂	500 4	Rutil	weiss
10. MgF ₂	MgF ₂	180 2	Rutil	weiss
11. Tapiolit (Fe,Mn) (Ta,Nb) ₂ O ₆	Mineral, SKOGSBOLE, Finnland			
<u>ABO₄</u>				
12. AlSbO ₄	1A ₂ O ₃ +1Sb ₂ O ₃ +O ₂	1000 20	Rutil	weiss
13. CrSbO ₄	1A ₂ O ₃ +1Sb ₂ O ₃ +O ₂	1000 20	Rutil	grün-grau
14. FeSbO ₄	1A ₂ O ₃ +1Sb ₂ O ₃ +O ₂	1000 20	Rutil	ocker
15. CrTaO ₄	1A ₂ O ₃ +1Ta ₂ O ₅	1000 20	Rutil	grau-grün
16. FeTaO ₄	1A ₂ O ₃ +1Ta ₂ O ₅	1000 20	Rutil	braun-schwarz
17. CrNbO ₄	1A ₂ O ₃ +1Nb ₂ O ₅	1000 20	Rutil	grün-grau
<u>AB₂O₆</u>				
18. MgSb ₂ O ₆	1AO+1Sb ₂ O ₃ +O ₂	1000 20	Trirutil	weiss
19. NiSb ₂ O ₆	1AO+1Sb ₂ O ₃ +O ₂	1000 20	Trirutil	grün
20. CoSb ₂ O ₆	1AO+1Sb ₂ O ₃ +O ₂	1000 20	Trirutil	ocker
21. ZnSb ₂ O ₆	1AO+1Sb ₂ O ₃ +O ₂	1000 20	Trirutil	weiss
22. MgTa ₂ O ₆	1AO+1Ta ₂ O ₅	1250 10	Trirutil	weiss
23. NiTa ₂ O ₆	1AO+1Ta ₂ O ₅	1250 10	Trirutil	gelb-grün
24. CoTa ₂ O ₆	1AO+1Ta ₂ O ₅	1250 10	Trirutil	rosa
25. ZnTa ₂ O ₆	1AO+1Ta ₂ O ₅	1250 10	"Columbit"	weiss
26. MgSbTaO ₆		1250 10	Trirutil	weiss
27. Columbit (Fe,Mn) (Nb,Ta) ₂ O ₆	Mineral, HAGENDORF, Deutschland		Columbit	schwarz
28. 1ZnTa ₂ O ₆ ·3TiO ₂		1380 20	Rutil	weiss
29. 1ZnTa ₂ O ₆ ·3SnO ₂		1380 20	Rutil	weiss
<u>A₂BO₆</u>				
30. Cr ₂ WO ₆	1Cr ₂ O ₃ +1WO ₃	1000 20	Trirutil	violett-braun
31. Fe _{1.5} Cr _{0.5} WO ₆		1000 20	Trirutil	braun-violett
32. Al _{0.5} Cr _{1.5} WO ₆		1000 20	Trirutil	karmmin-violett
33. 1Cr ₂ WO ₆ ·3TiO ₂		1000 20	Rutil	violett-braun
34. Fe ₂ WO ₆	1Fe ₂ O ₃ +1WO ₃	900 20	"Columbit"	schwarz-braun
35. 1Fe ₂ WO ₆ ·3TiO ₂		1000 20	Rutil	schwarz
36. Al ₂ TeO ₆	1A ₂ O ₃ +1TeO ₂ +1/2O ₂	700 20	Trirutil	weiss
37. Cr ₂ TeO ₆	1A ₂ O ₃ +1TeO ₂ +1/2O ₂	700 20	Trirutil	grau-grün
38. Fe ₂ TeO ₆	1A ₂ O ₃ +1TeO ₂ +1/2O ₂	700 20	Trirutil	ocker
39. Ga ₂ TeO ₆	1Ga ₂ O ₃ +1TeO ₂ +1/2O ₂	700 20	Trirutil	weiss
40. 3Al ₂ TeO ₆ ·1TiO ₂		700 20	Trirutil	weiss
41. Al ₂ TeO ₆ ·0.75W _{0.25} O ₆		700 20	Trirutil	weiss
42. Fe Te _{0.75} W _{0.25} O ₆		700 20	Trirutil	braun

Tabelle 8

 Ultrarot-Absorption von Rutiltyp-Verbindungen im
 Bereich von 10 - 23 μ

<u>TiO₂</u>						
Rutil	13.7(m,sh)	17.5(s,b)	23.4(m)			
Brookit	11.6(m,sh)	13.7(m,sh)	16.7(s,b)	18.9(m,sh)		23.2(m)
Anatas	14.65(s)	18.5(s)				
<u>AO₂ (Rutil-Typ)</u>						
SnO ₂	15.55(s)	18.05(s)				
MnO ₂	13.95(m,sh)	14.9(m)	17.8(s)	21.15(m,sh)		
PbO ₂	13.2(m,b)					
TeO ₂	12.9(s)	15.3(s)				
MgF ₂	13.5(m,b)	21.4(s,b)				
<u>Mischkristalle (Rutil-Typ)</u>						
Cr ₂ WO ₆ ·TiO ₂		14.5(s)	17.4(s,b)			
Fe ₂ WO ₆ ·3TiO ₂		15.4(s)				
ZnTa ₂ O ₆ ·3TiO ₂		16.2(s,b)				
ZnTa ₂ O ₆ ·3SnO ₂		16.4(s,b)				
Tapiolit		10.3(s)	11.4(w)	14.9(m,b)		
<u>ABO₄ (ungeordneter Rutil-Typ)</u>						
AlSbO ₄	13.0(m,sh)	14.1(s)	16.8(m,b)	21.4(w)		
CrSbO ₄	14.15(s)	14.95(s,sh)	16.2(s)	17.45(s)		
FeSbO ₄	13.8(m,sh)	14.9(s)	18.7(s)			
CrTaO ₄	14.75(s)	17.75(s,b)				
FeTaO ₄	15.65(s)					
GaTaO ₄	14.95(s,b)	17.15(b)				
CrNbO ₄	15.25(s)	18.85(s,b)				
<u>AB₂O₆ (Trirutil-Typ)</u>						
MgSb ₂ O ₆	12.65(m)	13.9(s)	15.6(s)	16.5(s)	17.4(s)	19.35(m)
CoSb ₂ O ₆	12.65(m)	14.25(s)	15.95(s)	17.2(s)	18.5(s)	19.8(m)
NiSb ₂ O ₆	12.65(m)	14.5(s)	15.8(s)	16.9(s)	18.6(m)	19.5(m)
ZnSb ₂ O ₆	12.65(m)	14.3(s)	15.8(m)	16.95(s)	18.5(m)	20.15(m)
MgSbTaO ₆	11.45(w)	14.65(s)		16.25(s)	18.6(s)	21.3(m)
MgTa ₂ O ₆	11.45(m)			16.75(s,b)		21.2(m)
CoTa ₂ O ₆	11.45(m)		15.95(s,b)	17.05(s,sh)		21.7(m)
NiTa ₂ O ₆	11.45(m)		15.8(s,b)	17.0(s,sh)		21.7(m)
x) ZnTa ₂ O ₆	12.8(m)		15.8(s)		18.1(m)	19.85(m)
x) Columbit		14.3(s,b)	15.8(s,b)	17.2(s,b)		
<u>A₂BO₆ (Trirutil-Typ)</u>						
Cr ₂ WO ₆		15.1(s)	16.95(s)	18.35(s)	21.2(s)	22.0(w)
Cr _{1.5} Al _{0.5} WO ₆		14.8(s)	16.65(s)	18.2(m)	20.55(m)	21.8(m)
Fe _{1.5} Cr _{0.5} WO ₆		15.65(s)		18.45(s,b)		
x) Fe ₂ WO ₆		15.1(s)		18.1(s)	21.2(m)	
Al ₂ TeO ₆		13.4(s)	15.65(s)	17.25(s)	20.9(s)	
3Al ₂ TeO ₆ ·TiO ₂		13.7(s)	15.2(s)	17.3(s)	21.3(s)	
Al ₂ Te _{0.75} W _{0.25} O ₆		13.7(s)	15.4(s,b)		21.1(s)	
Cr ₂ TeO ₆		13.8(s)	15.85(s)	16.3(s)	17.45(s)	
Fe ₂ TeO ₆		14.5(s)	15.65(m,sh)		17.5(m)	19.75(s)
Fe ₂ Te _{0.75} W _{0.25} O ₆		13.8(m,sh)	15.6(s)		17.5(m)	19.95(s)
Ga ₂ TeO ₆		14.3(s)	15.65(s)	16.65(s)	17.7(s)	18.5(s)

 x = Columbit- oder Columbit-ähnliche Struktur
 w schwach m mittel

 s stark
 b breit

sh Schulter

Rutil	Ti-O	1.94 - 1.98 Å
Brookit	Ti-O	1.92 - 1.98 Å
Anatas	Ti-O	1.91 - 1.95 Å

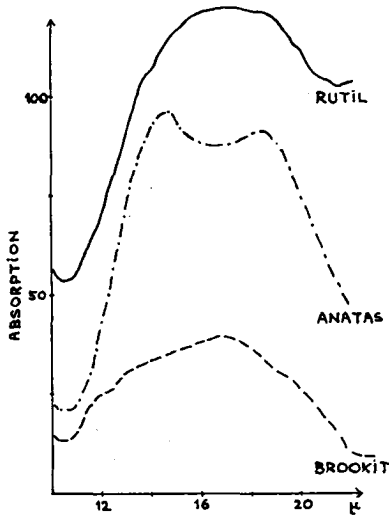


Fig. 13. UR-Spektren der TiO_2 -Modifikationen

in dem hier untersuchten Bereich alle gleich.

Die angegebenen Resultate für Rutil sind ähnlich denen von LIEBISCH und RUBENS (1921) für das Reflexionsspektrum. Die beobachteten Absorptionsbanden entsprechen wohl Valenzschwingungen Ti-O. Die Frequenz dieser Schwingung liegt allgemein bei höheren Werten als die der stärksten Raman-Linie A_{1g} , die für Rutil bei 440 cm^{-1} (22.7μ) liegt.

Die AO_2 -Verbindungen MnO_2 und SnO_2 zeigen, zum Unterschied von Rutil, 2 Absorptionsbanden im Bereich von 10-22 μ (Fig. 14).

PbO_2 zeigte keine scharfe Absorptionsbande im nahen Ultrarot.

Synthetisches TeO_2 besitzt ebenfalls eine rutilähnliche Struktur. Das Auftreten von 2 starken Absorptionsbanden im Ultrarotspektrum ist wahrscheinlich auf die grosse Deformation der TeO_6 -Oktaeder zurückzuführen (die Te-O Abstände reichen von 1.91 bis 2.89 Å, LECIEJEWICZ). Das UR-Spektrum ist in Fig. 14 wiedergegeben; es ist schärfer als das von ADAMS und DOUGLAS (1959) gefundene. ADAMS und DOUGLAS diskutierten ihre Resultate unter der Annahme, dass kristallines TeO_2 die orthorhombische Brookitstruktur besitzt. Tatsächlich besitzt aber nur das Mineral Tellurit die Brookitstruktur. Synthetisches

Aus den Ionenradien erhält man $\text{Ti-O} = 2.08 \text{ Å}$. Die Abweichung von diesem Wert ist also für Anatas am grössten und nimmt mit wachsender Zahl der gemeinsamen Oktaederkanten zu. Da die Kraftkonstanten u.a. mit den interatomaren Abständen in Zusammenhang stehen, sind Unterschiede in der Lage der Absorptionsbanden zu erwarten.

Mit abnehmendem Ti-O Abstand werden die Banden etwas kurzweiliger. Die starke Deformation der Sauerstoffoktaeder im Anatas ist wahrscheinlich verantwortlich für die Aufspaltung der Bande.

Die UR-Spektren von verschiedensten Rutilproben wie Einkristallen, Mineralien und leicht reduziertem TiO_2 waren

TeO_2 hat immer die tetragonale, rutil-ähnliche Struktur. Es ist anzunehmen, dass auch die von DOUGLAS und ADAMS untersuchten Proben diese Struktur hatten. Weiterhin ist die Annahme von ADAMS und DOUGLAS unwahrscheinlich, dass die Absorptionsbande bei 15.4μ einer Deformationsschwingung zuzuordnen sei. SIEBERT (1959) hat bei Untersuchungen über Raman- und UR-Spektren von Telluraten gefunden, dass die Deformationsschwingung (ν_4) für Te-O bei ca. 25μ liegt und dass die ν_3 -Bandengruppe zwischen 12 und 20μ liegen kann, je nach der Deformation der TeO_6 -Oktaeder. Es scheint daher berechtigt, beide Absorptionsbanden des TeO_2 -Spektrums der Valenzschwingung (ν_3) Te-O zuzuordnen und die Breite der Bandengruppe als einen Ausdruck für die starke Deformation der TeO_6 -Oktaeder anzusehen.

MgF_2 besitzt ebenfalls die Rutilstruktur, hat aber einen bedeutend stärkeren heteropolaren Charakter als alle anderen AO_2 -Verbindungen.

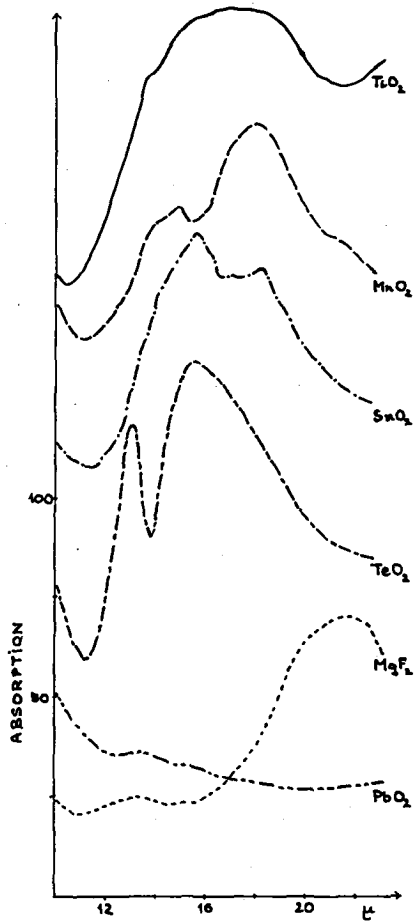


Fig.14. UR-Spektren von AO_2 -Verbindungen (Rutilstruktur) und MgF_2 .

I.3.2 Mischkristalle mit Rutilstruktur

Fig. 15 zeigt die Ultrarot-Absorptionsspektren von Mischkristallen mit Rutilstruktur.

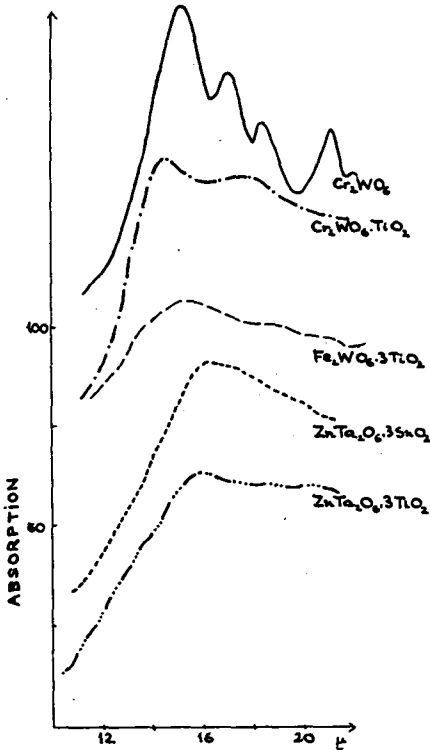


Fig.15. UR-Spektren von Mischkristallen mit Rutilstruktur

I.3.3 Rutilverbindungen ABO_4

Alle untersuchten ABO_4 -Verbindungen hatten die einfache Rutilstruktur mit statistischer Verteilung der A- und B-Ionen auf den Ti-Lagen. Die UR-Absorptionsspektren sind in Fig. 16 abgebildet.

Die in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, dass man durch Zusatz von TiO_2 zu Trirutilverbindungen (z.B. Cr_2WO_6) und "Columbit"-Verbindungen (Fe_2WO_6 , $ZnTa_2O_6$) und anschliessendem Erhitzen, ungeordnete Mischkristalle mit Monorutil-Struktur erhalten kann. Man sieht (vgl. Fig. 15), dass die Absorptionsbanden des reinen Cr_2WO_6 , Fe_2WO_6 und $ZnTa_2O_6$ in den Mischkristallen mit Rutilstruktur breiter und flacher werden und zu anderen Wellenlängen verschoben werden. Die UR-Spektren dieser Mischkristalle sind ähnlich denjenigen von ABO_4 -Verbindungen mit Rutilstruktur, die ebenfalls eine statistische Verteilung der Kationen im Gitter haben. Anscheinend hat die Gegenwart von mehreren Kationen in der Rutilstruktur breite Absorptionsbanden zur Folge.

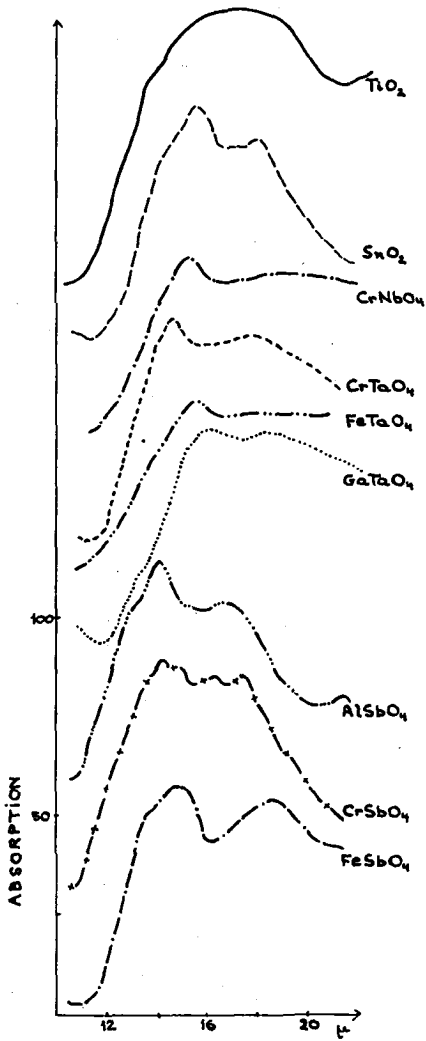


Fig.16. UR-Spektren von ABO_4 -Verbindungen (Rutilstruktur)

Die meisten Spektren zeigen 2 Absorptionsbanden im Bereich von 14-19 μ . Mit steigender Masse der A-Ionen tritt häufig eine Verschiebung zu längeren Wellenlängen auf, z.B. bei den Antimonaten von $\text{AlSbO}_4 \rightarrow \text{CrSbO}_4 \rightarrow \text{FeSbO}_4$. Ersetzt man $\text{Sb}(5+)$ durch das schwerere $\text{Ta}(5+)$, so kann man ebenfalls eine Verschiebung der Absorptionsbanden zu längeren Wellenlängen beobachten. Beispiele dafür sind CrSbO_4 und CrTaO_4 , FeSbO_4 und FeTaO_4 .

Die Tantalate haben breitere Absorptionsbanden als die Antimonate. Dies gilt auch für die entsprechenden Trirutilverbindungen ATa_2O_6 und ASb_2O_6 .

I.3.4 GaTaO_4 -Typen

UR-Untersuchungen der polymorphen Formen des GaTaO_4 zeigten, dass die Rutilmodifikation und die ungeordnete "Halbbrookit"-Form breite Absorptionsbanden aufweisen, ähnlich den entsprechenden Modifikationen des TiO_2 . Nur das geordnete GaTaO_4 (Tetra-Halbrookit) zeigt 3 scharfe Absorptionsbanden im UR-Spektrum (Fig. 17).

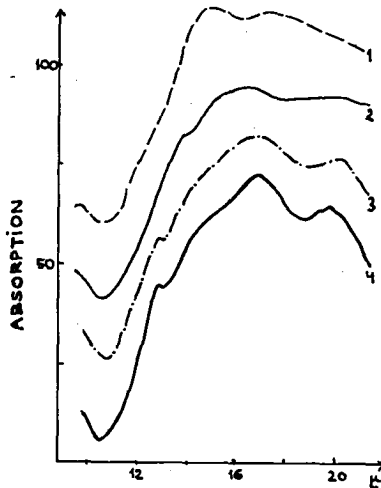


Fig.17. UR-Spektren von GaTaO_4 -Modifikationen

1) GaTaO_4 (Rutil)	14.95(s,b)	17.15(b)	μ
2) GaTaO_4 ("Halbrookit" ungeordnet)	14.15(m,sh)	16.5(s,b)	19.8(s,b) μ
3) GaTaO_4 ("Halbrookit" partiell geordnet)	12.9(m,sh)	16.9(s)	19.85(s,b) μ
4) GaTaO_4 ("Tetrahalbrookit" geordnet)	12.9(m,sh)	16.9(s)	19.7(s) μ

Die partiell geordnete Probe wurde von einer Temperatur zwischen 1390° - 1400°C abgeschreckt und zeigte im Röntgendiagramm beide orthorhombischen Phasen.

Eine Diskussion der hier verwendeten Typen-Bezeichnungen wird in Abschnitt C gegeben.

1.3.5 AB_2O_6 -Verbindungen

Zu den Trirutil-Verbindungen gehören die Antimonate ASb_2O_6 und die Tantalate ATA_2O_6 . Das zweiwertige Kation A entspricht Mg, Ni, Co oder Fe. ZnSb_2O_6 hat ebenfalls die Trirutilstruktur, während ZnTa_2O_6 die orthorhombische Columbitstruktur besitzt. Die SbO_6 -Oktaeder sind sehr stark deformiert. Fig. 18 und Tabelle 8 zeigen die UR-Spektren der Antimonate. Die Ähnlichkeit der Spektren ist auffallend. Die Unterschiede in der Lage der Banden sind für die Verbindungen

NiSb_2O_6 , CoSb_2O_6 und ZnSb_2O_6 nur sehr gering, infolge der sehr ähnlichen Atomgewichte von Ni, Co und Zn. Dagegen liegen die Absorptionsbanden der bedeutend leichteren Mg-Verbindung bei deutlich kürzeren Wellenlängen.

Reines Sb_2O_3 und Sb_2O_5 besitzen eine starke Absorptionsbande bei 13.5μ . Nach den Untersuchungen von SIEBERT (1959) an Antimonaten, können wahrscheinlich alle beobachteten Absorptionsbanden der ASb_2O_6 -Verbindungen auf Valenzschwingungen Sb-O zurückgeführt werden. SIEBERT zeigte, dass Valenzschwingungen für das Auftreten zahlreicher Banden im UR-Spektrum der Alkali-antimonate im Bereich von 12 - 20μ verantwortlich sind. Die Deformationsschwingung Sb-O liegt um 25μ .

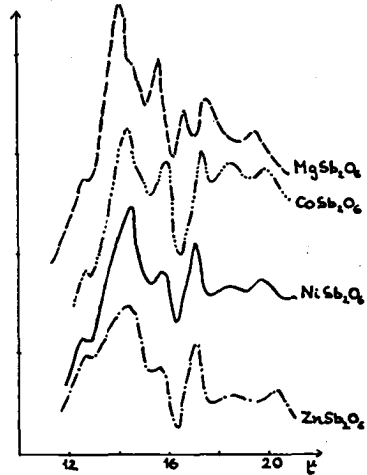


Fig. 18. UR-Spektren von ASb_2O_6 -Verbindungen (Trirutil-Struktur)

Es ist auffallend, dass die Trirutile ASb_2O_6 scharfe Absorptionsspektren besitzen im Gegensatz zu den ungeordneten Rutilverbindungen $\text{A}(3+)\text{SbO}_4$ (Fig. 15). Man kann annehmen, dass die geordnete Verteilung der SbO_6 - und AO_6 -Oktaeder in der Trirutilstruktur immer eine gleichartige Deformation dieser Koordinationsoktaeder verursacht, was zum Auftre-

ten von mehreren scharfen Absorptionsbanden führt. Bei den ABO_4 -Verbindungen ist eine grössere Variation der Deformation der Sauerstoffoktaeder möglich, da diese hier ungeordnet in der Rutilitstruktur verteilt sind. Dies dürfte die Ursache dafür sein, dass $ASbO_4$ -Verbindungen nur sehr breite Banden zeigen. Es ist auch möglich, dass der Valenzunterschied zwischen A und Sb (3 bei den ASb_2O_6 -Verbindungen und 2 bei den $ASbO_4$ -Verbindungen) von Einfluss auf die Deformation der Sauerstoffoktaeder und damit auf das UR-Absorptionsspektrum ist.

Bei den Tantalaten ATa_2O_6 (Trirutil-Typ) treten nur wenige und breite Banden im UR-Spektrum auf. (Fig. 19).

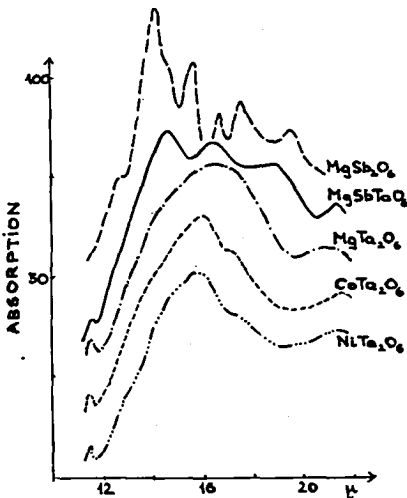


Fig. 19. UR-Spektren von ATa_2O_6 -Verbindungen und $MgSbTaO_6$ (Trirutilstruktur)

Es ist aber möglich, dass die Tantalate nicht in dem Mass geordnet sind wie die entsprechenden Antimonate mit Trirutilstruktur. Ausserdem hat Ta(5+) einen bedeutend grösseren Ionenradius als Sb(5+), der demjenigen der zweiwertigen A-Ionen entspricht und daher eine geringere und ähnliche Deformation der TaO_6 - und AO_6 -Oktaeder zur Folge haben dürfte.

Wie erwartet liegen die Absorptionsbanden im UR-Spektrum der Tantalate bei längeren Wellen als bei den Antimonaten. Mit zunehmender Masse der A-Ionen werden sie jedoch unerwarteter Weise eher zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Das Spektrum der Phase $MgSbTaO_6$ zeigt deutlich den Effekt der Substitution von Sb durch das schwerere Ta.

$MgSb_2O_6$	13.95	15.6	16.5	17.4	19.35 μ
$MgSbTaO_6$	14.65	16.25		18.6	21.2 μ
$MgTa_2O_6$	16.75				21.2 μ

Das UR-Spektrum des Columbits ist ziemlich uncharakteristisch, wahrscheinlich infolge Gegenwart mehrerer Ionen im Gitter (Fe, Mn, Nb, Ta). $ZnTa_2O_6$ zeigt mehrere scharfe Absorptionsbanden. Es besitzt eine Ueberstruktur zur Columbitstruktur, ähnlich wie Fe_2WO_6

(Diskussion s. Abschnitt C und E.2). Die Spektren der untersuchten Columbit- oder Columbit-ähnlichen Verbindungen sind in Fig. 20 zusammengefasst.

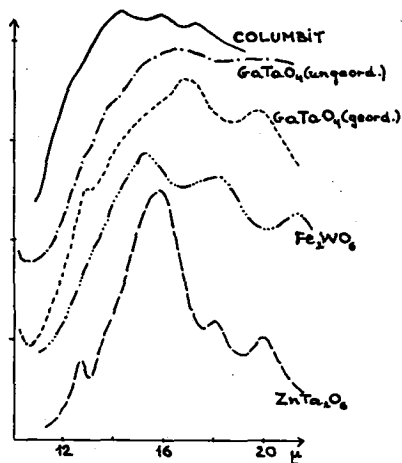


Fig.20. UR-Spektren von Columbittyp-Verbindungen

1.3.6 A_2BO_6 -Verbindungen

Diese neue Gruppe von Verbindungen besitzt die Trirutilstuktur mit 3- und 6-wertigen Ionen im Gitter. Fe_2WO_6 hat die Columbitstruktur. Alle diese Verbindungen zeigen scharfe Absorptionsbanden im UR-Spektrum (Fig. 21 und Fig. 22).

Cr_2WO_6 ist das einzige bisher bekannte Wolframat mit Trirutil-Struktur. $Cr(3+)$ kann teilweise durch $Al(3+)$ oder $Fe(3+)$ ersetzt werden unter Beibehaltung der Struktur. Die Auswirkung derartiger Substitutionen auf das UR-Spektrum ist augenscheinlich: Substituiert man das bedeutend leichtere $Al(3+)$ für $Cr(3+)$, so werden die Absorptionsbanden des Cr_2WO_6 zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Substitution von $Fe(3+)$ verursacht eine Abnahme und Verbreiterung der Absorptionsbanden. Obwohl die Verbindung $Fe_{1.5}Cr_{0.5}WO_6$ die Trirutilstruktur besitzt ist ihr UR-Spektrum ähnlicher dem des Columbits Fe_2WO_6 als dem des Cr_2WO_6 (Fig. 21).

Alle Tellurate A_2TeO_6 zeigen charakteristische und ähnliche UR-Absorptionsspektren (Fig. 22). Auf Grund der Untersuchungen von SIEBERT (1959) über die UR- und Ramanspek-

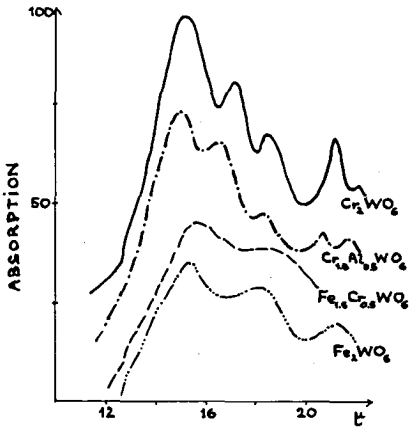


Fig. 21. UR-Spektren von A_2WO_6 -Verbindungen (Trirutil-Struktur) und von Fe_2WO_6 (Columbit-typ)

tren von Telluraten und Tellurverbindungen, kann man alle beobachteten Absorptionsbanden im Bereich von 13-21 μ der Valenzschwingung Te-O zuordnen. Die Abweichung der Koordinationsoktaeder von der Oktaedersymmetrie ist infolge des kleinen Ionenradius von $\text{Te}(6+)$ wahrscheinlich sehr stark. Sie dürfte am grössten bei der Verbindung Al_2TeO_6 sein, die die breiteste Bandengruppe im UR-Spektrum aufweist. Al_2TeO_6 besitzt die kleinsten Gitterkonstanten von allen bisher bekannten Trirutilverbindungen.

Im allgemeinen verschieben sich die Absorptionsbanden zu längeren Wellen, wenn die Masse der A-Ionen zunimmt, also von Al_2TeO_6 zu Fe_2TeO_6 . Der gleiche Effekt deutet sich an, wenn man $\text{Te}(6+)$ durch $\text{W}(6+)$ ersetzt (siehe Fig. 23).

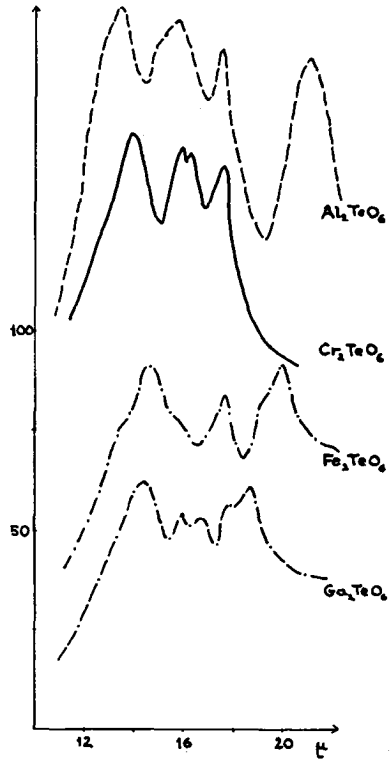


Fig. 22. UR-Spektren von A_2TeO_6 -Verbindungen (Trirutil-Struktur)

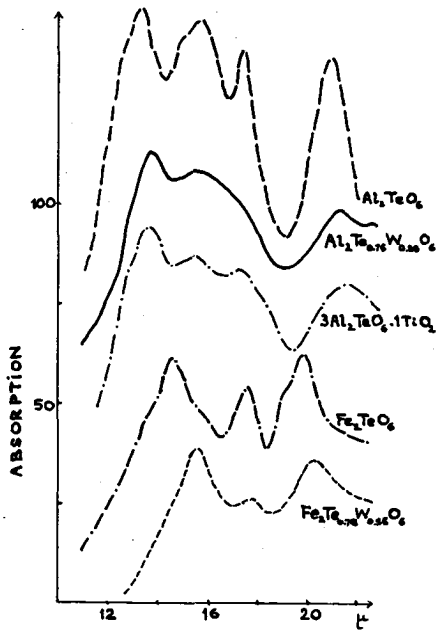


Fig.23. UR-Spektren von Tellurat-Mischkristallen (Trirutil-Struktur)

Das UR-Spektrum eines Mischkristalls $3\text{Al}_2\text{TeO}_6 \cdot \text{TiO}_2$ (Trirutilstruktur) ist ähnlich dem von Al_2TeO_6 , nur dass die Absorptionsbanden verbreitert und zu längeren Wellen verschoben sind (Fig. 23).

1.3.7 Uebersicht und Schlussfolgerungen

Aus den hier aufgenommenen Spektren lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die UR-Spektren der drei TiO_2 -Modifikationen zeigen Unterschiede. Rutiltyp-Verbindungen AO_2 , ABO_4 und Mischkristalle $\text{AB}_2\text{O}_6 \cdot \text{TiO}_2$ haben im allgemeinen zwei breite Absorptionsbanden im Bereich von 10-22 μ .
2. Die Intensität der Banden nimmt meist mit steigender Deformation der $[\text{AO}_6]$ - bzw. $[\text{BO}_6]$ -Oktaeder zu, von $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TeO}_2$, $\text{ATa}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{ASb}_2\text{O}_6$. Gleichsinnig treten oft Aufspaltungen der Banden auf.

3. Eine Verschiebung der Absorptionsbanden zu längeren Wellen tritt meistens ein, wenn die Masse der A- und der B-Ionen zunimmt.
4. Mit zunehmender Anzahl verschiedener Kationen in der Rutilstuktur nimmt die Schärfe und Auflösung der Banden im allgemeinen ab.
5. Eine geordnete Verteilung der Kationen in der Struktur (Trirutile) hat meist schärfere Absorptionsbanden zur Folge. Dies ist in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen von LAVES und HAFNER an Feldspäten (1956) und von HAFNER und LAVES (1961) an Spinel-
len.
6. Die Zahl und die Schärfe der Absorptionsbanden nimmt bei ABO_4 - und AB_2O_6 -Verbindungen mit steigender Differenz ($\Delta = r_A - r_B$) der Ionenradien zu. Z.B. haben $AlSbO_4$ ($\Delta = 0.11$) und $ZnTa_2O_6$ ($\Delta = 0.06$) schärfer ausgeprägte Absorptionsbanden als die anderen $ASbO_4$ - und ATa_2O_6 -Verbindungen ($\Delta = 0.01$ bis 0.04).
7. Im allgemeinen ist die Zahl der Banden grösser, wenn die Differenz der Wertigkeiten von A und B von zwei (für ABO_4) auf drei (Trirutil-Verbindungen) steigt. Dies könnte, analog dem unter 2. gesagten, auf eine stärkere Deformation der Sauerstoffoktaeder in den Trirutil-Verbindungen zurückgeführt werden.
8. Die meisten Rutiltyp-Verbindungen, welche Uebergangselemente im Gitter besitzen (z.B. Fe, Co, Ni, Ta) zeigen weniger scharfe Banden.

J. ZUSAMMENFASSUNG

Eine Literaturübersicht gibt Auskunft über sämtliche bis zum Beginn der vorliegenden Arbeit bekannt gewordenen Verbindungen mit Strukturen des Rutil, Trirutil, Brookit und Columbit.

Die Geometrie dieser Typen wird kurz beschrieben unter Einschluss einiger weiterer mit dem Brookit und Columbit verwandter Strukturen, welche im Laufe der Untersuchung gefunden wurden. Hierbei erwies sich die Einführung eines Begriffs "Halbbrookit"-Typ als zweckmässig (als Vertreter dieses Typs sei eine Modifikation des GaTaO_4 genannt, dessen Polymorphie eingehend untersucht wurde).

Die folgenden neuen Verbindungen (bzw. im Fall des GaTaO_4 polymorphe Formen) wurden gefunden:

1. Cr_2WO_6	a = 4.57 A, c = 8.86 A,	tetragonal,	Trirutil
2. Al_2TeO_6	a = 4.445 A, c = 8.70 A,	tetragonal,	Trirutil
3. Ga_2TeO_6	a = 4.54 A, c = 8.97 A,	tetragonal,	Trirutil
4. Cr_2TeO_6	a = 4.545 A, c = 8.99 A,	tetragonal,	Trirutil
5. Fe_2TeO_6	a = 4.59 A, c = 9.125 A,	tetragonal,	Trirutil
6. Fe_2WO_6 +)	a = 13.75 A, b = 5.57, c = 4.97,	orthorhomb.,	Columbit
++)	a' = a b' = 3b c' = 2c	orthorhomb.,	"Supercolumbit"
7. GaTaO_4	a = 4.614 A, b = 5.576, c = 4.97,	orthorhomb.,	Halbbrookit
	a = 9.19 A, b = 11.125, c = 4.96,	orthorhomb.,	"Tetra-Halbbrookit"
8. $\text{Co}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$	a = 8.54 A	kubisch	Spinell
9. $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$	a = 8.585 A	kubisch	Spinell
10. TiTe_3O_8	a = 10.96 A	kubisch	" In_2O_3 "
11. SnTe_3O_8	a = 11.17 A	kubisch	" In_2O_3 "
12. ZrTe_3O_8	a = 11.32 A	kubisch	" In_2O_3 "

+) bei hoher Temperatur

++) bei tiefer Temperatur

Beim ZnTa_2O_6 wurde gefunden, dass es nicht die in der Literatur angegebene Columbit-Struktur besitzt, sondern analog der unter 6. erwähnten tief-Temperatur-Form des Fe_2WO_6 die "Supercolumbit"-Struktur.

Besonders bemerkenswert ist die erstmalige Darstellung von $\text{A}_2^{3+}\text{B}^{6+}_2\text{O}_6$ -Trirutilen (Nr.1-5), im Vergleich zu den bislang bekannten $\text{A}^{2+}\text{B}^{5+}_2\text{O}_6$ -Trirutilen.

Ueber Versuche zur Darstellung weiterer vermuteter Verbindungen wird berichtet, auch wenn die Versuche erfolglos verliefen.

Morphotropie- und Polymorphiebeziehungen zwischen den neuen und bereits früher bekannten Verbindungen werden diskutiert, insbesondere im Hinblick auf Ordnung und Unordnung der Kationen. Zahlreiche Systeme wurden in Bezug auf ihre Fähigkeit geprüft, Mischkristalle zu bilden.

Von etwa 40 Verbindungen und Mischkristallphasen oben vermerkter Typen wurde die UR-Absorption im Gebiet von 10 - 25 μ gemessen. Die dabei beobachteten Gesetzmässigkeiten werden diskutiert.

L. LITERATUR

- ADAMS R.V. and DOUGLAS R.W., The Absorption of Infrared Radiation and the Structure of Glass. *Glastechn.Ber.* 32 K (VII), 12-23 (1959)
- AGARWALA R.P. et al., Crystallographic Data. $ZrO_2 \cdot 3 TeO$. *Analyt.Chem.* 32, 729 (1960)
- AGARWALA R.P. et al., X-Ray Study of $ZrO_2 \cdot 2 TeO$ Formed by Diffusion of Zr and Te in Air. *Z.anorg. u.allgem. Chem.* 307 (3/4), 202-4 (1961)
- AHRENS L.H., The Use of Ionization Potentials. Part I. Ionic Radii of the Elements. *Geochim. et Cosmochim. Acta* (Vol. 2 (3), 155-69 (1952)
- AMARK K., Minerals of the Varutråsk Pegmatite. XXIX. *Medd. Stockholms Högskolas Mineral.Inst. No. 131* (1941)
- BARBLAN F.F., Untersuchungen zur Kristallchemie von Fe_2O_3 und TiO_2 , sowie deren Alkaliverbindungen. *Schweiz.Min.Petr.Mitt.* 23 (2), 295-352 (1943)
- BARBLAN F.F., BRANDENBERGER E. und NIGGLI P., Geordnete und ungeordnete Strukturen von Titanaten und Ferriten, und geordnete Transformationen der TiO_2 -Modifikationen. *Helv.Chim.Acta* Vol.27, 86-96 (1944)
- BAUR W.H., Ueber die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps: TiO_2 , SnO_2 , GeO_2 und MgF_2 . *Acta Cryst.* 9, 515-520 (1956)
- BAYER G., Cr_2WO_6 , a New Rutile Compound. *J.Amer.Ceram.Soc.* 43 (9), 495-96 (1960)
- BAYER G., Double Oxides of Antimony Pentoxide with Spinel Structure. *Naturwissenschaften* 48 (2), 46-47 (1961)
- BERTAUT F. et al., Structure cristallographique et magnétique de niobates et tantalates de métaux de transition bivalents. *Compt.rend.* 251, 1733-35 (1960)
- BRANDT K., X-Ray Studies on ABO_4 Compounds of Rutile Type and AB_2O_6 Compounds of Columbite Type. *Arkiv för Kemi, Min. och Geol.* 17 A (No 15), 1-8 (1943)
- BYSTROEM A. et al., The Crystal Structure of Zinc Metaantimonate and Similar Compounds. *Arkiv för Kemi, Min. och Geol.* 15 B, No 4, 1-8 (1941)
- DAYAL B., The Vibration Spectrum of Rutile. *Proc.Ind.Acad.Sci. A* 32 (2) 304-12 (1950)
- DULAC J. et DURIF A., Etude de deux antimonates spinelles. *Compt. rend.* 251, 747-49 (1960)
- EITEL W., Structural Conversions in Crystalline Systems and their Importance for Geological Problems. *The Geol.Soc. of Amer. Special Paper* 66 (1958)
- FLINTER B.H., Re-Examination of "Struverite" from Salak North, Malaya. *Amer.Min.* 44 (5/6), 620-32 (1959)
- FRONDEL C. and POUGH F.H., Two New Tellurites of Iron: Mackayite and Blakeite. With New Data on Emmonsité and "Durdenite". *Am.Min.* 29 (5/6), 211-15 (1944)
- GATTOW G. und GLEMSER O., Darstellung und Eigenschaften von Braunsteinen. *Z.anorg. u.allgem.Chem.* 309 (1/2), 1-36 (1961), 309 (3/4), 121-50 (1961)
- GLEMSER O. et al., Ueber Chromoxyde zwischen Cr_2O_3 und CrO_3 . *Z.anorg.u.allg.Chem.* 277 (3/4), 113-26 (1954)
- GLEMSER O. und SCHWARZMANN E., Die Polymorphie des Titandioxyds. *Angew.Chem.* 68, 791 (1956)
- GMELINS Handbuch der Anorganischen Chemie. 8.Aufl. TITAN, System Nummer 41 (1951)
- GOLDSCHMIDT H.J., An X-Ray Investigation of Systems Between Niobium Pentoxide and Certain Additional Oxides. *Metallurgia* Vol.62, 211-18, 241-50 (1960)

- GOLDSCHMIDT V.M., *Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente. VI. Ueber die Kristallstrukturen vom Rutiltypus. Skrifter Norske Videnskaps-Akad.Oslo, Mat.-Nat.Kl. No. 1 (1926)*
- GOLDSCHMIDT V.M., *Die Rutilmodifikation des Germaniumdioxids. Z.phys.Chem. B 17 (1932), 172-76*
- GOLDSCHMIDT V.M., *Geochemistry. 1954*
- GORTER E.W., *Some Structural Relationships of Ternary Transition Metal Oxides. XVII. Intern.Kongress für reine und angewandte Chemie, München 1959, Band I: Anorganische Chemie, S. 303-38 (1960)*
- GRANT F.A., *Properties of Rutile (Titanium Dioxide). Rev.of Mod.Phys.Vol. 31 (3), 646-74 (1959)*
- HAFNER S. und LAVES F., *Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption. II. Variation der Lage und Intensität einiger Absorptionen von Feldspäten. Zur Struktur von Orthoklas und Adular. Z.Krist. 109, 204-25 (1957)*
- HAFNER S. und LAVES F., *Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption. III. Die Systeme $MgAl_2O_4$ - Al_2O_3 und $MgAl_2O_4$ - $LiAl_3O_8$. Z.Krist. 115 (5/6), 321-30 (1961)*
- HERZBERG G., *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. 1945*
- HILLER J.E., *Grundriss der Kristallchemie. 1952*
- ITO T. and SAWADA H., *The Crystal Structure of Tellurite. Z.Krist. 102 (1940), 13-25*
- KELLER W.D. and PICKETT E.E., *The Absorption of Infrared Radiation by Clay Minerals. Am.J.Sci. 248 (4), 264-73 (1950)*
- KENDALL N.D., *Identification of Polymorphic Forms of Crystals by Infrared Spectroscopy. Analyt.Chem. 25 (3), 382-89 (1953)*
- KUBOTA B., *Decomposition of Higher Oxides of Chromium under Various Pressures of Oxygen. J.Amer.Ceram.Soc. 44 (5), 239-48 (1961)*
- LANDOLT-BOERNSTEIN. I.Band. *Atom- und Molekularphysik. 4.Teil Kristalle 1955*
- LAVES F. und HAFNER S., *Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption. I. (Al,Si)-Verteilung in Feldspäten. Z.Krist. 108, 52-63 (1956)*
- LECIEJEWICZ J., *The Crystal Structure of Tellurium Dioxide. Redetermination by Neutron Diffraction. Z.Krist. (1961), im Druck*
- LIEBISCH T. und RUBENS H., *Ueber die optischen Eigenschaften einiger Kristalle im langwelligeren ultraroten Spektrum. 3. Mitt.Sitz.Ber. der Preuss.Akad. der Wiss. VIII. 211-20 (1921)*
- MAGNELI A. et al., *Note on the Crystal Structure of NbO_2 . Acta chem. Scand. 9 (No 8), 1402 (1955)*
- MAGNELI A. and ANDERSSON G., *On the MoO_2 -Structure Type. Acta chem. Scand. 9 (No 8), 1378-81 (1955)*
- MASON B. and VITALIANO C.J., *Bystromite, Magnesium Antimonate, a New Mineral. Am. Min. 37 (1/2), 53-57 (1952)*
- NARAYANAN P.S., *Raman Spectrum of Rutile. Proc.Ind.Acad.Sci. A 32 (2), 279-83 (1950)*
- NIELSEN H., *Strukturuntersuchungen am Tantalit. Photographie und Wissenschaft Heft 4, Jg.5 (1956), 3-8*
- PADUROW N.N., *Mischbarkeit im System Rutil-Zinnstein. Naturwissenschaften 43 (17), 395-96 (1956)*

- PAULING L. and STURDIVANT J.H., The Crystal Structure of Brookite. Z.Krist. 68, 239-56 (1928)
- PAULING L., The Nature of the Chemical Bond. 1960
- ROY R., Multiple Ion Substitution in the Perovskite Lattice. J.Amer.Ceram. Soc. 37 (12), 581-88 (1954)
- SARAZIN G., Preparation and Structure of Aluminium Orthotantalate. Compt.rend. 248, 815-17 (1959)/ Chem.Abs. 53, 13855 c (1959)
- SCHOLDER R., Ueber Orthosalze und maximale Sauerstoff-Koordination. Angew. Chem. 70 (19), 583-94 (1958)
- SCHROECKE H., Isomorphiebeziehungen in der Wolframitgruppe. Beitr.Mineral. u.Petr. Bd.7, 166-206 (1960)
- SIEBERT H., Ultrarot-Spektren von Telluraten und Antimonaten. Z.anorg.u.allgem.Chem. 301, 161-70 (1959)
- STEHLIK B. and BALAK L., The Crystal Structure of Tellurium Dioxide. Colect.Czechoslovak.Chem.Comm. 1949, No 14, 595-607./Min.Abs. Vol.XI, 317 (1950-53)
- STRAUMANIS M.E. et al., The TiO_2 Phase Explored by the Lattice Constant and Density Method. Acta Cryst. 14 (5), 493-97 (1961)
- STURDIVANT H.H., The Crystal Structure of Columbite. Z.Krist. 75, 88-108 (1930)
- SCHOENBERG N., X-Ray Studies of the Ta-O System. Acta chem. Scand. 8 (No 2), 240-45 (1954)
- SWITZER G. and SWANSON H.E., Paratellurite, a new mineral from Mexico. Am.Min. Vol.45 (11/12), 1272-1274 (1960)
- VEGARD L., Phil.Mag. 32 (6), 65-96 (1916)
- WARD R. The Structure and Properties of Mixed Metal Oxides. Progress in Inorganic Chemistry Vol. 1, 465-536 (1959)
- WHITE W.B., DACHILLE F. and ROY R., High Pressure - High Temperature Polymorphism of the Oxides of Lead. J.Amer.Ceram.Soc. 44 (4), 170-74 (1961)
- ZACHARIASEN W., Norsk geolog. Tidsskr. 9, 310-16 (1926)

LEBENS LAUF

Als österreichischer Staatsbürger wurde ich, Gerhard Bayer, am 2. September 1923 in Wien geboren. Von 1929-1941 besuchte ich dort die Primar- und die Realschule. Nach erfolgter Maturitätsprüfung im Frühjahr 1941, inskribierte ich an der Techn.Hochschule in Wien, Abteilung für Techn.Chemie. Vor Beendigung des ersten Semesters wurde ich zum Arbeitsdienst und anschliessend zum Militär eingezogen und kehrte im Dezember 1946 aus englischer Kriegsgefangenschaft nach Wien zurück.

Im Sommer 1947 nahm ich mein Chemiestudium an der Techn.Hochschule in Wien wieder auf und beendigte es 1954 mit der 2.Staatsprüfung (Dipl.Ing.). Meine Lehrer waren unter anderem die Herren Professoren H.Hohn, H.Nowotny, F.Lihl, E.Pöll, F.Regler und R.Strebinger. Die Diplomarbeit (Oberflächenveredlung keramischer Massen) führte ich im silikatchemischen Institut bei Herrn Doz. Dr.E.Eipeltauer durch. Nach kurzer Tätigkeit in der Zementindustrie kehrte ich im Sommer 1955 wieder an das gleiche Institut zurück, wo ich bis Ende 1956 als wissenschaftliche Hilfskraft arbeitete. Das folgende Jahr verbrachte ich in den USA, im Forschungslabor der Firma OWENS-ILLINOIS Glass Co. Toledo, Ohio, wo ich ebenfalls mit silikatchemischen und oxydkeramischen Untersuchungen beschäftigt war.

Im Januar 1958 ergab sich die Möglichkeit diese Untersuchungen im Institut für Kristallographie und Petrographie an der Eidg.Technischen Hochschule in Zürich fortzusetzen. Als Fachhörer an der Abteilung für Naturwissenschaften, führte ich hier unter der Leitung von Herrn Prof.Dr. F.Laves die vorliegende Promotionsarbeit durch. Ich besuchte die Vorlesungen und die Kolloquien der Herren Professoren F.Laves, A.Niggli und W.Epprecht und danke ihnen allen für die mir vermittelten Kenntnisse.