Beiträge zur Untersuchung anorganischer nichtstöchiometrischer Verbindungen, V*

Präparative und elektronenoptische Untersuchungen an $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$, $\text{FeNb}_{29}\text{O}_{74}$ und $\text{TiNb}_{14}\text{O}_{37}$

Contributions to the Study of Inorganic Non-Stoichiometric Compounds, V*
Preparation and Electron Optical Investigation of $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$, $\text{FeNb}_{29}\text{O}_{74}$ and $\text{TiNb}_{14}\text{O}_{37}$

HERBERT BRUNNER¹, REGINALD GRUEHN und WILHELM MERTIN
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **31b**, 549–553 [1976]; eingegangen am 5. Januar 1976)

Iron-niobium-oxides, Titan-niobium-oxides, Chemical Transport, Crystal Structures,
High Resolution Electron Microscopy

$\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}(\text{m})$, $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}(\text{o})$ and two mixed oxides with the composition limits $\text{FeNb}_{29}\text{O}_{74}$ and $\text{TiNb}_{14}\text{O}_{37}$ were prepared by chemical transport. The crystal structures of the compounds have been examined by two-dimensional high resolution electron-microscopy. They are composed of 'blocks' of $(n \times 3)$ corner shared octahedra and belong to a series of structure related compounds with the general formula $\text{Me}_{3n}\text{O}_{8n-3}$. Crystallographic defects and the thermic behavior of the materials are discussed.

1. Einleitung

Die bisher bekannten ternären Oxide im niobreichen Teilsystem FeNbO_4 – Nb_2O_5 sind isotyp³ mit entsprechenden Oxiden des Systems TiO_2 – Nb_2O_5 , deren Kristallstrukturen durch röntgenographische Untersuchungen von A. D. WADSLEY^{4,5} und R. S. ROTH⁶ aufgeklärt wurden. Ebenso wie die im System NbO_2 – Nb_2O_5 und in zahlreichen anderen Nb_2O_5 -reichen Systemen⁷ auftretenden Verbindungen sind sie aus $(n \times 3)$ -Blöcken¹ spitzenverknüpfter $\text{MeO}_{6/2}$ -Oktaeder aufgebaut, die Ausschnitte des ReO_3 -Gitters mit einer Ausdehnung von $(n \times 3 \times \infty)$ Oktaedern darstellen. Die Blöcke sind miteinander in zwei Richtungen über gemeinsame Oktaederkanten verbunden. Durch die Variation von Blockgrößen $(n \times 3)$ und Blockverknüpfungen entstehen verwandte Strukturen unterschiedlicher Stöchiometrie. So führt eine besondere dichte Verknüpfung von $(n \times 3)$ -Blöcken zu Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Me}_{3n}\text{O}_{8n-3}$ (Beispiele für $n = 3, 4, 5$ vgl. Tab. I).

* Mitteilung 4: Z. Anorg. Allg. Chem. **395**, 181 [1973].

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. GRUEHN, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen.

Tab. I. Verbindungen der strukturverwandten Reihe $\text{Me}_{3n}\text{O}_{8n-3}$.

n	Blockgröße	Formeltyp	$\text{O}/\Sigma \text{Me}^*$	Verbindungen	Lit.
3	(3×3)	Me_9O_{21}	2,333	TiNb_2O_7	4
4	(4×3)	$\text{Me}_{12}\text{O}_{29}$	2,417	$\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}(\text{m})$	5
				$\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}(\text{m})$	1, 3
				$\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}(\text{o})$	5
				$\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}(\text{o})$	1, 3
5	(5×3)	$\text{Me}_{15}\text{O}_{37}$	2,467	$\text{TiNb}_{14}\text{O}_{37}$	8**
				$\text{FeNb}_{29}\text{O}_{74}$	**
				$\text{MgNb}_{14}\text{O}_{35}\text{F}_2$	15

* Zusammensetzung entsprechend Idealstruktur,

** diese Arbeit,

(o) = orthorhombisch, (m) = monoklin.

TiNb_2O_7 ($n = 3$) sowie $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ und $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$ ($n = 4$, jeweils in zwei Modifikationen, vgl. Tab. I) lassen sich nach verschiedenen Methoden (u. a. Erhitzung der binären Komponenten, chemischer Transport über die Gasphase)⁷ phasenrein darstellen. Strukturverwandte ternäre Oxide mit der Zusammensetzung $\text{Me}_{15}\text{O}_{37}$ ($n = 5$) konnten bisher nicht als einphasige Präparate gewonnen werden. In abgeschreckten Präparaten der Zusammensetzung $\text{TiO}_2 \cdot 7 \text{Nb}_2\text{O}_5$ wurden jedoch durch die Anwendung elektronenoptischer Methoden neben $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ und $\text{TiNb}_{14}\text{O}_{37}$ kleine homogene Bereiche von

TiNb₁₄O₃₇ nachgewiesen⁸. Davon unabhängig lieferten chemische Transportexperimente⁹ in den Systemen TiO₂-Nb₂O₅¹⁰ und Fe₂O₃-Nb₂O₅^{11,12*} neue ternäre Oxide, die auf Grund analytischer und röntgenographischer Untersuchungen aus (5 × 3)-Blöcken aufgebaut sein konnten.

2. Darstellung durch chemischen Transport

2.1. System Fe₂O₃-Nb₂O₅

Gemenge von Fe₂O₃ (zur Analyse, Merck) und Nb₂O₅ (puriss., Fluka) im Verhältnis 1:7, 1:3 und 1:2 wurden in das 'heißere Ende' (bei T₂) von Transportrohren aus Quarzglas eingeführt. Als Transportmittel dienten Cl₂ (1 atm, 20 °C) und NbCl₅ (0,2–0,3 m Mol/20 ml Rohrvolumen). Im Temperaturgradienten T₂ → T₁ (T₂-T₁ = 60 °C) wurde bei T₁ = 940 °C FeNb₁₁O₂₉(m) in Form dunkelgrüner, flacher, oft rechtwinklig verwachsener Kristallstäbchen abgeschieden. Bei Zusatz von Fe-Pulver (Merck, durch Reduktion hergestellt zur Analyse) entstand mit niedrigerer Abscheidungs-temperatur (T₁ = 760 °C, T₂-T₁ = 210 °C) FeNb₁₁O₂₉(o) in mehr plattenförmigen, tief dunkelgrünen Kristallen. Ausgehend vom Verhältnis Fe₂O₃ : Nb₂O₅ = 1:2 wurden bei T₁ = 500 °C heterogene Gemenge abgeschieden, die neben B-Nb₂O₅ und T-Nb₂O₅ hellgrüne, büschelförmig verwachsene, plattenförmige Kristalle einer neuen Substanz mit der Grenzzusammensetzung FeNb₂₉O₇₄ enthielten.

2.2. System TiO₂-Nb₂O₅

Nb₂O₅, Cl₂ (1 atm, 20 °C), NbCl₅ (0,9 m Mol/25 ml Rohrvolumen) und TiCl₄ (0,4 m Mol/25 ml Rohrvolumen) wurden wie in 2.1. angegeben in Transportrohren überführt und im Temperaturgradienten T₂ → T₁ (T₂-T₁ = 100 °C) erhitzt¹³. Bei T₁ = 750 °C erfolgte die Abscheidung farbloser, außerordentlich dünner, in einer Richtung flächig ausgedehnter, nadelförmiger Kristalle. Die neue Substanz war röntgenographisch von allen bisher bekannten Phasen des Systems TiO₂-Nb₂O₅ verschieden und ließ die analytische Grenzzusammensetzung TiNb₁₄O₃₇ erkennen¹⁰.

* Bei Transportexperimenten zur Darstellung von Niobaten¹² wurden von F. P. EMMENEGGER auch die hier genannten Nb₂O₅-reichen Phasen des Systems Fe₂O₃-Nb₂O₅ erhalten und uns zur Identifizierung zur Verfügung gestellt.

3. Röntgenographische und analytische Untersuchung

3.1. FeNb₁₁O₂₉-Modifikationen

Die durch chemischen Transport dargestellten FeNb₁₁O₂₉-Modifikationen wurden durch Guinier-Aufnahmen (CuKα₁) identifiziert. Sie sind ebenso wie die durch Erhitzen der binären Komponenten Fe₂O₃ und Nb₂O₅ hergestellten FeNb₁₁O₂₉-Präparate³ mit den beiden TiNb₁₀O₂₉-Modifikationen isotyp (vgl. Tab. I).

Fe-Analysen einphasiger Präparate nach der Bathophenanthrolin-Methode¹⁴ ergaben für FeNb₁₁O₂₉(m) einen Mittelwert von 2,424 O/Σ Me, während für FeNb₁₁O₂₉(o) 2,408 O/Σ Me resultierte (Auswertung mit Σ Me = Fe³⁺ + Nb⁵⁺). Aus den Guinier-Aufnahmen ließ sich eine Ursache für das Abweichen beider Ergebnisse von dem erwarteten Wert 2,417 O/Σ Me nicht erkennen.

3.2. FeNb₂₉O₇₄ und TiNb₁₄O₃₇

Die bei tiefen Versuchstemperaturen (T₁ = 500 °C, vgl. 2.1.) im System Fe₂O₃-Nb₂O₅ abgeschiedenen hellgrünen Kristalle ergaben ein Guinier-Diagramm ähnlich dem von MgNb₁₄O₃₅F₂¹⁵. Die Aufnahme stimmt mit dem Diagramm der ebenfalls neu gefundenen Ti-Verbindung (vgl. 2.2.) überein. Die analytische Bestimmung von Fe¹⁴ und Ti¹⁶ (Annahme maximaler Oxidationsstufen Fe³⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺) ergab Werte, die zwischen 2,467 O/Σ Me und 2,489 O/Σ Me schwankten. Für eine Verbindung Me₁₅O₃₇ ist ein Wert von 2,467 O/Σ Me zu erwarten. Der analytische Befund weist daher ebenso wie eine gewisse Verbreiterung der Reflexe auf den Guinier-Aufnahmen auf Baufehler oder mikroheterogene Bereiche in beiden Substanzen hin. In diesem Fall könnte ein zusätzlicher Einbau von Nb⁵⁺ das strukturell zu erwartende Verhältnis O/Σ Me vergrößern.

4. Thermisches Verhalten

Monoklines Me₁₂O₂₉ bildet sich nach unserer bisherigen Kenntnis anderer Nb₂O₅-reicher Systeme (z. B. mit NbO₂, TiO₂, Ga₂O₃ als weiterer Komponente)⁷ bei niedrigeren Temperaturen als die orthorhombische Modifikation und geht bei höheren Temperaturen in letztere über. FeNb₁₁O₂₉(m) wandelt sich dementsprechend oberhalb 1150 °C in die orthorhombische Form um^{3,10}. Es ist daher überraschend, daß FeNb₁₁O₂₉ durch chemischen Trans-

port bei nicht so hoher Temperatur auch in der orthorhombischen Modifikation erhalten werden kann, wenn Fe hinzugefügt wird. Ob hierbei Fe²⁺ eingebaut wird und so diese Modifikation stabilisiert, soll durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

Die Präparate von TiNb₁₄O₃₇ und FeNb₂₉O₇₄ sind bei höherer Temperatur, z. B. bei $T = 1250^\circ\text{C}$, nicht mehr beständig. Eine Probe von 'TiNb₁₄O₃₇' mit einem mittleren analytischen Wert von 2,478 O/Σ Me wandelte sich nach 15-stündigem Erhitzen (1250 °C) in einphasiges TiNb₂₄O₆₂ um. Aus 'FeNb₂₉O₇₄' entstand unter gleichen Bedingungen ein Gemenge von H-Nb₂O₅ und FeNb₁₁O₂₉.

5. Elektronenoptische Untersuchung

5.1. Hochauflösende Durchstrahlungselektronenmikroskopie

Die Methode der hochauflösenden Durchstrahlungselektronenmikroskopie hat sich in den letzten Jahren als außerordentlich nützliches Hilfsmittel zur Untersuchung geeigneter Oxidstrukturen, insbesondere von Blockstrukturen, bewährt^{2, 8, 17, 18}. So ergeben monokline und orthorhombische Ti₂Nb₁₀O₂₉-Kristalle bei Durchstrahlungsaufnahmen unter Verwendung ausgeblendeter 00*l*-Reflexe des Elektronenbeugungsdiagramms 'fringes' im Abstand von 14,2 Å, die die Länge der (4 × 3)-Blöcke unmittelbar erkennen lassen^{17, 18}.

Bei geeigneter Orientierung der Präparate (Elektronenstrahl parallel zur kurzen *b*-Achse) ist auch die Verwendung von *h*0*l*-Reflexen zur Abbildung möglich. Man erhält dann zweidimensionale Bilder der Kristallstruktur, die deutlich Umrisse von Oktaederblöcken, ihre Feinstruktur und Verknüpfungsart, sowie die durch einen starken Kontrast sich hervorhebenden Tetraederlücken zeigen⁸.

5.2. Arbeitsmethode

Kristalle der zu untersuchenden Probe wurden sorgfältig gemörsert, mit dest. H₂O aufgeschlämmt und auf ein mit einer Kohle-Folie bedampftes Cu-Netzchen gebracht. Nach dem Trocknen wurde das Netzchen in das Elektronenmikroskop (Philips EM 300) überführt. Geeignet orientierte Kristallbruchstücke mit dünnen, keilförmigen Kanten, deren Beugungsdiagramme eine möglichst symmetrische Verteilung der *h*0*l*-Reflexe um den Primärstrahl zeigten, wurden ausgesucht. Die Beugungsaufnahmen besaßen zumeist eine sichelförmige Intensitätsverteilung, die darauf hinwies, daß die durchstrahlten Proben um einen geringen Betrag

aus der *h*0*l*-Orientierung gekippt waren (ein Nachjustieren der Proben war in der verwendeten Hochauflösungsstufe des Elektronenmikroskops nicht möglich). Zur Abbildung wurden alle Beugungspunkte bis auf den Primärstrahl und etwa 40 *h*0*l*-Reflexe durch eine 30 μ-Blende ausgeblendet. Besonders kontrastreiche und scharfe Abbildungen ließen sich mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV bei 900 Å Unterfocus erhalten.

5.3. Ergebnisse

5.3.1. FeNb₁₁O₂₉-Modifikationen

Die Durchstrahlungsaufnahmen beider FeNb₁₁O₂₉-Modifikationen (Abb. 4 und 5) zeigen einen schwarzen Kontrast, der deutlich den Umrissen von (4 × 3)-Oktaederblöcken zugeordnet werden kann. Für die Abmessungen der Blöcke ergeben sich die Werte 14,3 Å und 10,2 Å, die mit den berechneten Daten (Abb. 1) übereinstimmen. Ihre gleichsinnige stufenförmige Anordnung (Abb. 1) oder wechselnde Anordnung (Abb. 2) zu einem Zick-Zack-Band entspricht einem Aufbau von monokliner oder orthorhombischer Symmetrie.

Die Aufnahme des monoklinen Präparats (Abb. 4) zeigt ferner einen Defekt parallel (20*l*), der als eine Versetzung von (4 × 3)-Blöcken um eine Oktaederdiagonale (4 Å) erkennbar ist. Längs dieser Versetzung treten punktförmige, dunkle Kontraste auf, wie sie für besetzte Tetraederlücken zu erwarten sind. Der Defekt läßt sich durch den Einbau einer

Abb. 1. Me₁₂O₂₉(m), Projektion parallel [010], eine Elementarzelle ist umrandet.

Abb. 2. Me₁₂O₂₉(o), Projektion parallel [010], eine Elementarzelle ist umrandet.

Abb. 3. Idealisiertes Modell für beobachtete Defekte in $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}(\text{m})$, vgl. Durchstrahlungsaufnahme 4.

Doppelreihe von (4×3) -Blöcken mit je zwei Tetraederlücken beschreiben (Abb. 3). Doppelreihen dieser Art sind das Bauelement der $\text{Me}_{25}\text{O}_{62}$ -Struktur⁶, die z. B. im System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ als $\text{FeNb}_{49}\text{O}_{124}$ ³ bei hoher Temperatur (1300°C) entsteht.

Der Baufehler parallel $(20\bar{1})$ wird in seinem Verlauf durch weitere Defekte parallel zu a unterbrochen. Hierbei sind statt (4×3) -Blöcken (5×3) -Oktaederblöcke von $\text{FeNb}_{29}\text{O}_{74}$ in die $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$ -Matrix eingebaut (Pfeile in Abb. 3 und 4).

Die Defekte, Bereiche von $\text{FeNb}_{49}\text{O}_{124}$ ($\text{O}/\Sigma \text{Me} = 2,480$) und $\text{FeNb}_{29}\text{O}_{74}$ ($\text{O}/\Sigma \text{Me} = 2,467$) erhöhen das mittlere Verhältnis $\text{O}/\Sigma \text{Me}$ gegenüber ungestörtem $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$ ($\text{O}/\Sigma \text{Me} = 2,417$). Dies macht das analytische Ergebnis ($\text{O}/\Sigma \text{Me} = 2,424$) für das untersuchte $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}(\text{m})$ -Präparat verständlich. In Kristallen von $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}(\text{o})$ (Abb. 5) wurden bisher keine Defekte gefunden, die die Abweichung der Analyse ($\text{O}/\Sigma \text{Me} = 2,408$) von dem zu erwartenden Wert $2,417 \text{ O}/\Sigma \text{Me}$ erklären könnten.

5.3.2. $\text{TiNb}_{14}\text{O}_{37}$ und $\text{FeNb}_{29}\text{O}_{74}$

Die Durchstrahlungsaufnahme (Abb. 6) eines Kristalls aus einer Probe mit der mittleren Zusammensetzung $(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_{2,478}$ zeigt Reihen von (4×3) - und (5×3) -Blöcken parallel zu a , die Mikrodomänen von $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}(\text{m})$ und $\text{TiNb}_{14}\text{O}_{37}(\text{m})$ entsprechen. Am rechten unteren Rand der Abbildung sind zusätzlich abweichende Blockverknüpfungen und ein (4×4) -Oktaederblock zu beobachten (vgl. Abb. 8). Trotz einer geringen Kippung des Kristalls aus der zur Durchstrahlung erforderlichen Orientierung (vgl. 5.2.) können die Lücken zwischen den Me-Atomen in den Oktaederblöcken deutlich erkannt werden.

Eine nahezu ungestörte Abfolge von (5×3) -Blöcken, entsprechend $\text{FeNb}_{29}\text{O}_{74}(\text{m})$, zeigt Abb. 7. Die Abmessungen der Blöcke betragen $18,4 \text{ \AA}$ bzw. $10,2 \text{ \AA}$. Die monokline Anordnung wird durch Mikroverzerrungen längs Ebenen parallel zu a unterbrochen. Hierdurch entstehen Schichten von orthorhombischem $\text{FeNb}_{29}\text{O}_{74}$ in der monoklinen Matrix (Pfeile in Abb. 7 und 9).

Das analytisch gefundene mittlere Verhältnis von $2,478 \text{ O}/\Sigma \text{Me}$ für die Ti-Verbindung und ein Wert $> 2,467 \text{ O}/\Sigma \text{Me}$ für die Fe-Verbindung lassen sich aufgrund der Abbildungen 6 und 7 nicht erklären. Weitere Durchstrahlungsaufnahmen von $\text{FeNb}_{29}\text{O}_{74}$ -Präparaten, die in einer folgenden Publikation interpretiert werden, zeigen jedoch zahlreiche Defekte, die durch den Einbau Nb_2O_5 -reicher Strukturelemente hervorgerufen werden.

Abb. 8. Modell für die Verknüpfung der Oktaederblöcke der Abb. 6.

Abb. 9. $\text{FeNb}_{29}\text{O}_{74}$, Defekte parallel zu a (vgl. Abb. 7).

Abb. 4. Durchstrahlungsaufnahme von $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}(\text{m})$, Defekte parallel (20T) und parallel a.

Abb. 6. Durchstrahlungsaufnahme eines Kristalls von einem Präparat mit der Zusammensetzung (Ti,Nb)- $\text{O}_{2,478}$.

Abb. 5. Durchstrahlungsaufnahme von $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}(\text{o})$.

Abb. 7. Durchstrahlungsaufnahme von $\text{FeNb}_{29}\text{O}_{74}$.

6. Diskussion

Chemische Transportreaktionen ermöglichen die Darstellung kristalliner, ternärer Oxide der Systeme Fe₂O₃-Nb₂O₅ und TiO₂-Nb₂O₅ auch bei niedrigen Versuchstemperaturen. Die aus der Gasphase abgetrennten Kristalle sind zum Teil strukturell nicht einheitlich aufgebaut und lassen Abweichungen der analytischen Zusammensetzung von der durch die Idealstruktur gegebenen Stöchiometrie erkennen. Zur Ergänzung röntgenographischer Methoden, die bei diesen Stoffen keine hinreichenden Informationen über die Art und Konzentration aperiodisch auftretender Defekte liefern, wurden elektronenoptische Untersuchungen durchgeführt. Damit war es möglich, die durch unterschiedliche Blockgrößen und Blockverknüpfungen resultierenden Baufehler direkt festzustellen.

Ein Vergleich der mit der Methode der hochauflösenden, zweidimensionalen Durchstrahlungselektronenmikroskopie erhaltenen Abbildungen der Kristallstrukturen von FeNb₁₁O₂₉, FeNb₂₉O₇₄ und TiNb₁₄O₃₇ zeigt, daß beim Übergang zu niedrigeren Darstellungstemperaturen die Tendenz zur Bildung längerer Blocksorten zunimmt. Im Blockmuster (4 × 3) von FeNb₁₁O₂₉(m) ($T_1 = 940^\circ\text{C}$) treten Defekte mit 5 × 3-Blöcken auf; Präparate von TiNb₁₄O₃₇ ($T_1 = 750^\circ\text{C}$) und FeNb₂₉O₇₄ ($T_1 = 500^\circ\text{C}$) sind überwiegend aus 5 × 3-Blöcken aufgebaut. Beim Erhitzen der Proben auf höhere Versuchstemperaturen erfolgt dementsprechend eine teilweise oder vollständige Umwandlung in Ver-

bindungen mit kürzeren Blocksorten (4 × 3), die offenbar thermisch stabiler sind. Damit wird verständlich, weshalb bisher in dieser Weise keine einphasigen Präparate ternärer Oxide mit der Zusammensetzung Me₁₅O₃₇ dargestellt werden konnten. Bei hoher Temperatur sind (5 × 3)-Blöcke der vorliegenden Verknüpfungsart offenbar nur dann thermodynamisch stabil, wenn wie in MgNb₁₄O₃₅F₂ (vgl. Tab. I) O²⁻ in gewissem Umfang durch F⁻ ersetzt wird.

Die Abweichung der analytischen mittleren Zusammensetzung von der strukturell zu erwartenden Stöchiometrie läßt sich bisher nur für FeNb₁₁O₂₉(m) aufgrund der beobachteten Defekte befriedigend erklären. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß jeweils nur 2–3 von einigen hundert auf dem Cu-Netzchen befindlichen Kristallen zur Durchstrahlung im Elektronenmikroskop geeignet waren. Dies gilt ebenfalls für den Anteil der untersuchten Kristalle von FeNb₁₁O₂₉(o), FeNb₂₉O₇₄ und TiNb₁₄O₃₇. Es muß deshalb noch geklärt werden, ob die vorliegenden Beobachtungen für die gesamten Substanzmengen repräsentativ sind. Dazu ist die Überprüfung einer Vielzahl von Kristallen erforderlich. Diese weiteren Untersuchungen über Art und Konzentration elektronenoptisch erfaßbarer Baufehler sind vorgesehen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – danken wir für ihre Unterstützung.

¹ Teil der Dissertation H. BRUNNER, Gießen 1975.

² H. BRUNNER und R. GRUEHN, Z. Naturforsch. **31b**, 318 [1976].

³ V. K. TRUNOV, L. M. KOVBA und Z. YA. POL'SHCHIKOVA, Russ. J. Inorg. Chem. **13** (6), 786 [1968].

⁴ A. D. WADSLEY, Acta Crystallogr. **14**, 660 [1961].

⁵ A. D. WADSLEY, Acta Crystallogr. **14**, 664 [1961].

⁶ R. S. ROTH und A. D. WADSLEY, Acta Crystallogr. **18**, 724 [1965].

⁷ R. GRUEHN, NBS Spec. Publ. 364, Solid State Chem. **1972**, 63.

⁸ S. IJIMA und J. G. ALLPRESS, J. Solid State Chem. **7**, 94 [1973].

⁹ H. SCHÄFER, Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

¹⁰ R. GRUEHN, Habilitationsschrift, Münster 1968.

¹¹ H. BRUNNER, Diplomarbeit, Gießen 1972.

¹² F. P. EMMENEGGER und A. PETERMANN, J. Crystal Growth **2**, 33 [1968].

¹³ Diese Experimente verdanken wir Frau M. TRENKEL, Münster.

¹⁴ A. R. GAHLER, R. M. HAMNER und R. C. SHUBERT, Anal. Chem. **33**, 1937 [1961].

¹⁵ M. LUNDBERG, J. Solid State Chem. **1**, 463 [1970].

¹⁶ H. SCHÄFER, L. BAYER und C. PIETRUCK, Z. Anorg. Allg. Chem. **266**, 140 [1951].

¹⁷ J. G. ALLPRESS, J. Solid State Chem. **1**, 66 [1969].

¹⁸ J. G. ALLPRESS, J. Solid State Chem. **2**, 78 [1970].