

Thermischer Zerfall von AlPO_4 — SiO_2 -Mischkristallen

Von

O. W. Flörke*

Aus dem Institut für Mineralogie, Ruhr-Universität, D-463 Bochum, BRD

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 6. April 1971)

Thermal Decomposition of AlPO_4 — SiO_2 Mixed Crystals

AlPO_4 -10 mole% SiO_2 solid solutions, representing the stacking-disordered cristobalite-tridymite structure, in contrast to pure AlPO_4 show a remarkable reduction of rate of thermal decomposition. This is brought into connection with the formation of molten surface layers of SiO_2 — P_2O_5 . Simple mixtures of AlPO_4 with SiO_2 in the form of quartz powder or amorphous silica gel show this effect only scarcely. Additions of GeO_2 , SnO_2 or TiO_2 do not show this effect at all. In contrast to melts of the composition SiP_2O_7 , melts of GeP_2O_7 , SnP_2O_7 and TiP_2O_7 decompose quickly at 1400°C . AlAsO_4 even with the addition of SiO_2 decomposes very rapidly above 1000°C .

AlPO_4 —10 Mol% SiO_2 -Mischkristalle mit stapelfehlgeordneter Cristobalit—Tridymit-Struktur zeigen gegenüber reinem AlPO_4 mit Cristobalit-Struktur eine auffällige Hemmung der thermischen Zersetzung. Dies wird auf die Bildung thermisch stabiler diffusionshemmender SiO_2 — P_2O_5 -Schmelzhäute zurückgeführt. Zusätze von GeO_2 , SnO_2 oder TiO_2 zu AlPO_4 bewirken diesen Hemmungseffekt nicht. Schmelzen von GeP_2O_7 , SnP_2O_7 und TiP_2O_7 zerfallen bei 1400°C schnell. Mechanische Gemenge von AlPO_4 und SiO_2 zeigen den Hemmungseffekt nur schwach. AlAsO_4 zerfällt mit und ohne SiO_2 -Zusatz rasch oberhalb 1000°C .

1. Einleitung

Bei früheren Untersuchungen über die Mischbarkeit von AlPO_4 und SiO_2 war aufgefallen, daß SiO_2 den thermischen Zerfall von AlPO_4 hemmt¹. Während SiO_2 -freie Proben beim Glühen an Luft schon nach 6 Tagen bei 1200°C freien Korund enthalten können (s. a. Stone, Egan und Lehr² und Robinson und McCartney³), müssen SiO_2 -haltige Proben

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

wesentlich länger und höher geglüht werden, ehe Korund oder Mullit auftreten.

Im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5$ sind die Verbindungen $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ und AlPO_4 bekannt. Im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ ist unter normalen Arbeitsbedingungen nur Mullit, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ zu erwarten. Er besitzt infolge Substitution von Si durch Al einen Homogenitätsbereich nach der Al_2O_3 -reichen Seite hin (*Aramaki* und *Roy*⁴). Im System $\text{P}_2\text{O}_5\text{—SiO}_2$ ist die Verbindung SiP_2O_7 mit mindestens 7 polymorphen Formen bekannt (*Liebau*, *Bissert* und *Köppen*⁵), die auf zwei Grundstrukturen zurückgeführt werden können. In der kubischen Grundstruktur liegt Si in oktaedrischer Koordination mit Sauerstoff vor, in der hexagonalen Grundstruktur dagegen wahrscheinlich in tetraedrischer Koordination. Durch gegenseitige Substitution von Si und P gibt es im Bereich der Zusammensetzung $\text{Si}_{1+5x}\text{P}_{4(7-x)}\text{O}_{72}$ einen breiten Mischkristallbereich mit $2,5 < x < 3,5$.

Ternäre Verbindungen sind bisher nicht bekanntgeworden. Mischkristallbildung zwischen AlPO_4 und SiO_2 , die auf Grund der engen strukturellen Beziehungen nicht unwahrscheinlich ist, wird entweder verneint (*Robinson* und *McCartney*³) oder in der Cristobalit-Form als lückenlos angenommen (*Kobayashi*⁶) oder für die Quarzform verneint und für die Cristobalit- und Tridymitform begrenzt (mit beidseitig etwa 10 Mol%) angegeben (*Rey*⁷ und *Flörke*¹). In Abb. 1 sind diese Verhältnisse in einem Diagramm dargestellt.

Im folgenden Text werden für die verschiedenen AlPO_4 -Modifikationen die folgenden Abkürzungen verwendet:

Quarzform (Berlinit):	<i>Q-AP</i>
Tridymitform:	<i>T-AP</i>
Cristobalitform:	<i>C-AP</i>
stapelfehlgeordnete	
Cristobalit—Tridymitform:	<i>CT-AP</i>

2. Präparation der Substanzen

Weil P_2O_5 in wäbr. Lösungen Porzellan und Silikatglas stark angreift (*Hüttner*⁸), wurde in Plattingefäßen gearbeitet.

2.1 AlPO_4

$\text{Al}(\text{OH})_3$ wurde in Wasser aufgeschlämmt und mit etwas mehr H_3PO_4 versetzt als zur vollständigen Umsetzung zu AlPO_4 nötig ist; dazu kamen einige Tropfen HCl . Der Brei wurde unter Rühren mit einem Pt-Stab eingedampft und das überschüss. P_2O_5 abgeraucht. 2mal wurde mit Wasser wieder aufgenommen, eingedampft und anschließend 8 Tage bei 400°C getempert. Die Hauptmenge des Produktes bestand danach aus *Q-AP*, daneben lag noch etwas Hydrat vor (Röntgenergebnisse s. Tab. 1).

2.2 AlPO_4 —10 Mol% SiO_2 -Mischungen

AlPO_4 nach 2.1 wurde mit Quarzmehl oder mit amorphem SiO_2 (Aerosil) in einer Achatkugelmühle homogenisiert. Außerdem wurde in eine Aufschlammung nach 2.1. unter ständigem Rühren eine abgemessene Menge SiCl_4 eingetropt und anschließend, wie in 2.1. beschrieben, weitergearbeitet. Danach bestand dieses Präparat aus *Q-AP* mit wenig *CT-AP* und etwas Hydrat (s. Tab. 1).

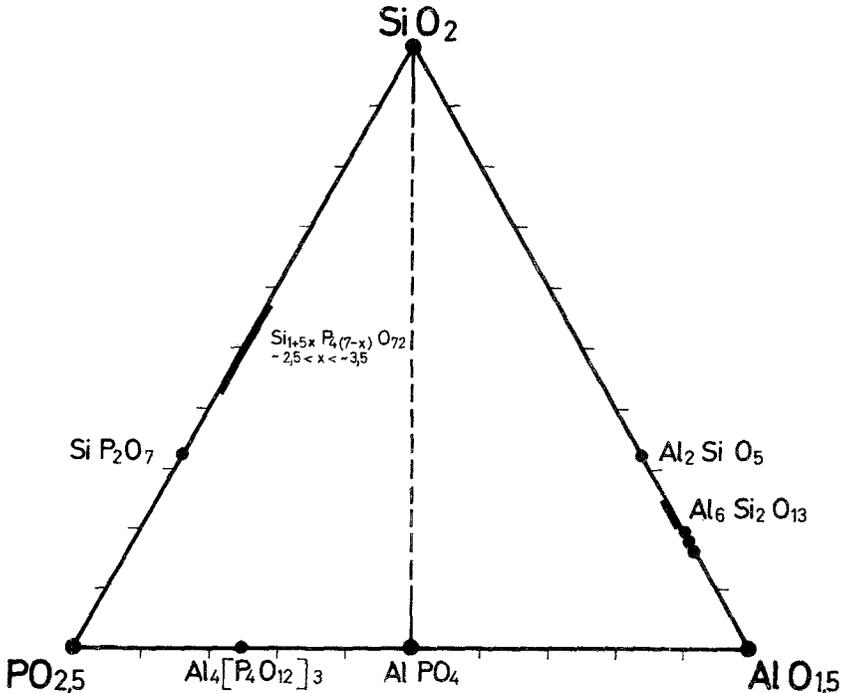


Abb. 1. Schematische Darstellung des ternären Systems Al_2O_3 — P_2O_5 — SiO_2 . Auf der Konode AlPO_4 — SiO_2 bedeutet durchgezogene Linie Mischbarkeit in der Cristobalit- und Tridymitform, unterbrochene Linie Mischungslücke

2.3. Mischungen von AlPO_4 mit je 10 Mol% GeO_2 , SnO_2 und TiO_2

Zu Aufschlämmungen gemäß 2.1. wurden in entsprechenden Mengen GeCl_4 , SnCl_4 oder TiCl_4 eingetropt und wie in 2.1. weiterverfahen (s. Tab. 1).

2.4. AlAsO_4

Zu einer wäßr. Aufschlammung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ wurde H_3AsO_4 gegeben und wie in 2.1. weiterverfahen, jedoch nur 1 Tag bei 400°C getempert. Dieses Präparat zeigte die Röntgeninterferenzen der Quarzform und der Cristobalitform (Kirsch, Pollmann und Ottemann⁹ und Ronis und D'Yvoire¹⁰).

2.5. AlAsO_4 —10 Mol% SiO_2 -Mischungen

In eine Aufschlammung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit H_3AsO_4 wurde SiCl_4 eingetropt und dann wie in 2.4. weiterverfahen. Das so erhaltene Präparat

Tabelle 1. Ausgangspräparate für Zersetzungsversuche

Proben Nr.	Chemische Zusammensetzung	Temperatur an Luft		Röntgenbefund
		Zeit (Tage)	Temp. (°C)	
1	AlPO ₄	8	400	Q-AP + wenig AP-Hydrat
2	AlPO ₄ + 10 Mol% SiO ₂ (als SiCl ₄)	8	400	Q-AP + T-AP + wenig AP-Hydrat
3	AlPO ₄ + 10 Mol% SiO ₂ (als Aerosil)	8	400	Q-AP + wenig AP-Hydrat + Spur T-AP
4	AlPO ₄ + 10 Mol% SiO ₂ (als Quarz)	8	400	Q-AP + wenig AP-Hydrat + Spur T-AP + Quarz
5	AlPO ₄ + 10 Mol% GeO ₂	8	400	Q-AP + CT-AP (sehr diffus) + Quarzform GeO ₂
6	AlPO ₄ + 10 Mol% SnO ₂	8	400	CT-AP (sehr diffus)
7	AlPO ₄ + 10 Mol% TiO ₂	8	400	CT-AP (sehr diffus) + Q-AP
8	AlAsO ₄	1	400	Quarzform + Cristobalitform
9	AlAsO ₄ + 10 Mol% SiO ₂ (als SiCl ₄)	1	400	Quarzform + Cristobalitform (beide diffus)
10	SiP ₂ O ₇	3	400	BI-Typ + wenig 2C-Typ
11	GeP ₂ O ₇	3	400	
12	SnP ₂ O ₇	3	400	
13	TiP ₂ O ₇	3	400	

zeigte dieselben, jedoch stark diffus verbreiterten Röntgeninterferenzen wie reines AlAsO₄ (s. Tab. 1).

2.6. SiP₂O₇, GeP₂O₇, SnP₂O₇, TiP₂O₇

Mit Wasser verdünnte H₃PO₄ wurde unter Rühren mit Si-, Ge-, Sn- oder TiCl₄ versetzt, eingedampft, 2mal mit Wasser aufgenommen und anschließend 3 Tage bei 400° C getempert. Die Ge-, Sn- und TiP₂O₇-Präparate zeigten die von *Völlenke*, *Wittmann* und *Nowotny*¹¹ angegebenen Röntgendaten. Das SiP₂O₇ lag als hexagonaler BI-Typ nach *Liebau*, *Bissert* und *Köppen*⁵ vor, daneben war noch ein wenig der nichtstöchiometrischen 2C-Phase (Si_{1+5x}P_{4(7-x)}O₇₂) im 2C-Typ nach⁵ vorhanden (s. Tab. 1).

3. Zersetzungsversuche

Um möglichst einheitliche Bedingungen herzustellen, wurden die Substanzen zu Tabletten gepreßt (Durchmesser 20 mm, Dicke 3 mm, Preßdruck 2 t/cm²). Während der thermischen Zersetzung lagen die Tabletten an Luft auf Platinblech in einem MoSi₂-Ofen. Bei der gravimetrischen Verfolgung der Zersetzung im Thermoanalysator wurden die Substanzpulver in die Probenbecher gefüllt und dort leicht angedrückt.

3.1. AlPO₄ und AlPO₄—10 Mol% SiO₂-Mischungen

Weil erst oberhalb 1300° C die Zersetzung von AlPO₄ innerhalb von Tagen stattfindet, wurde bei 1400° C gearbeitet. In Gegenwart von SiO₂ ist die Zersetzung deutlich gehemmt. In Abb. 2 und Tab. 2 sind die Resultate

der Zersetzungsversuche dargestellt. Am geringsten ist der Hemmungseffekt in der mechanischen Mischung von AlPO_4 mit Quarz, am stärksten im

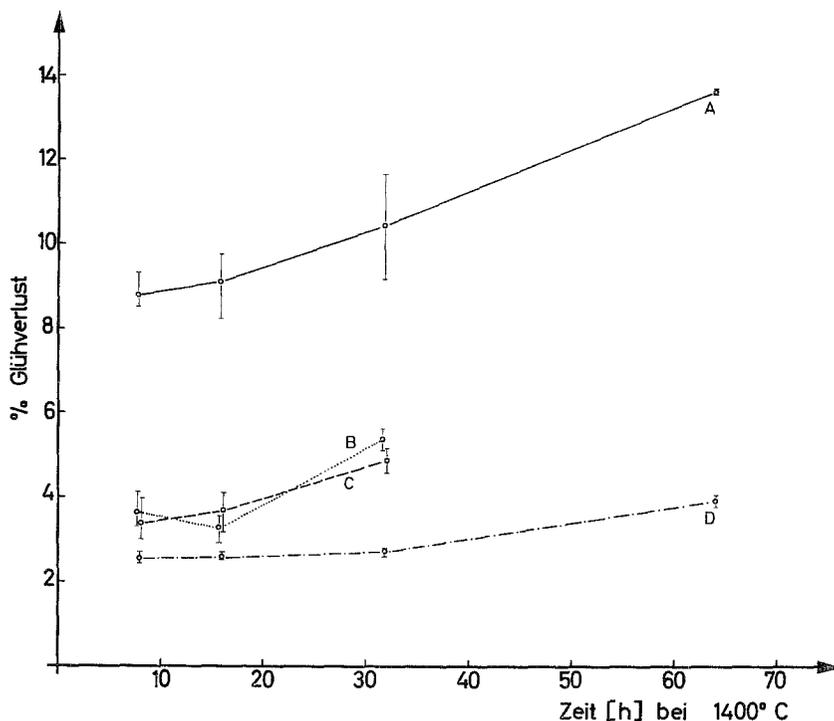


Abb. 2. P_2O_5 -Verlust von AlPO_4 mit und ohne Zusatz von 10 Mol% SiO_2 bei 1400°C in Abhängigkeit von der Glühzeit an Luft. Die Punkte stellen die Mittelwerte von jeweils 4 Versuchen dar, der Schwankungsbereich ist eingezeichnet. A = AlPO_4 , Ppt. 1, Tab. 1; B = $\text{AlPO}_4 + 10$ Mol% SiO_2 in Form von Quarz, Ppt. 4, Tab. 1; C = $\text{AlPO}_4 + 10$ Mol% SiO_2 in Form von Aerosil, Ppt. 3, Tab. 1; D = $\text{AlPO}_4 + 10$ Mol% SiO_2 in Form von SiCl_4 , Ppt. 2, Tab. 1

Tabelle 2. Zersetzungsversuche an AlPO_4 - und AlPO_4 -10 Mol% SiO_2 -Preßtablettchen bei 1400°C an Luft

Zusammen- setzung (Mol % SiO_2)	Art der Zu- mischung	Röntgenbefund nach			
		8 Stdn.	16 Stdn.	32 Stdn.	64 Stdn.
0	—	<i>C-AP</i>	<i>C-AP, k</i>	<i>C-AP, K</i>	<i>C-AP, K</i>
10	SiCl_4	<i>Ct-AP</i> (diff.)	<i>Ct-AP</i> (diff.)	<i>Ct-AP</i> (diff.)	<i>Ct-AP, k</i>
10	Aerosil	<i>C-AP</i>	<i>C-AP, k</i>	<i>C-AP, k</i>	—
10	Quarz	<i>C-AP</i>	<i>C-AP, k</i>	<i>C-AP, K</i>	—

Mischkristall, der mit SiCl_4 hergestellt wurde. Der starke Gewichtsverlust zu Beginn der Glühung geht einerseits auf die Zersetzung der im Ausgangsmaterial noch vorhandenen *AP*-Hydrate und andererseits auf die durch die

polymorphe Transformation der Quarzform in die Cristobalitform verursachte Aktivierung der Zersetzung (*Hedvalleffekt*) zurück. Nach spätestens 8 Stdn. bei 1400° C liegen jedoch in beiderlei Hinsicht stabilisierte Verhältnisse vor. Röntgenuntersuchungen zeigen (Tab. 2), daß dann in dem Präparat mit

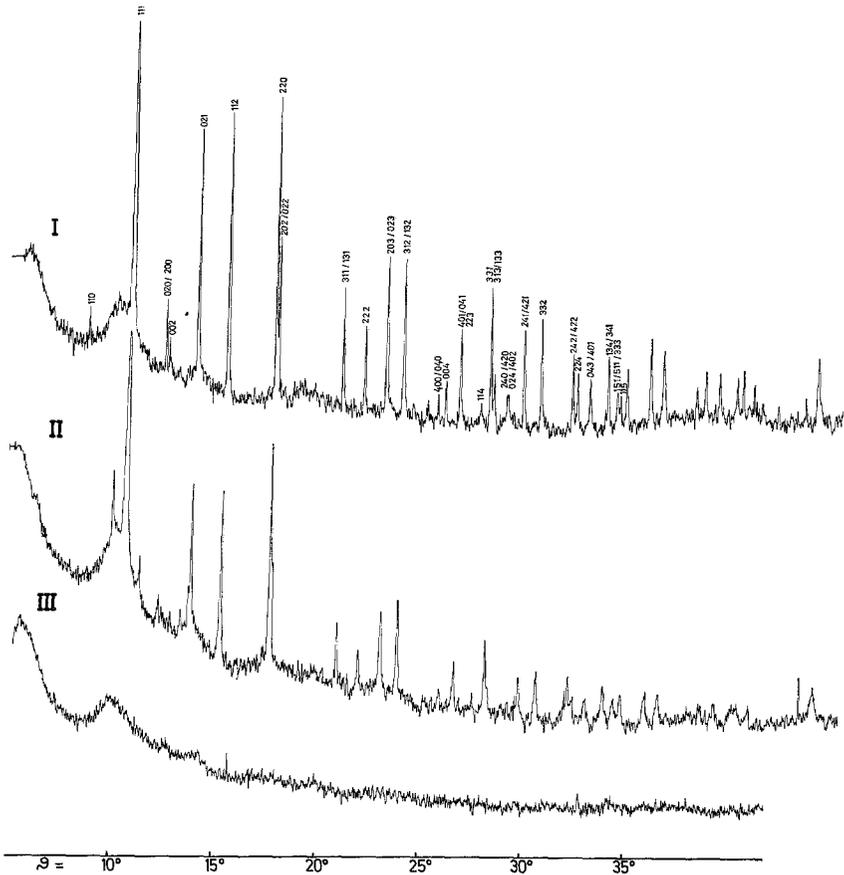


Abb. 3. Photometerkurven von AEG-Guinieraufnahmen mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung. I = AlPO_4 , 8 Stdn. 1400° C; II = $\text{AlPO}_4 = 10 \text{ Mol}\% \text{ SiO}_2$ (SiCl_4), 8 Stdn. 1400° C; III = Leeraufnahme mit dem zur Präparation verwendeten Vakuumfett und der Zellophan-Trägerfolie

SiCl_4 -Zusatz die stapel-fehlgeordnete Cristobalit—Tridymit-Form mit überwiegendem Cristobalitanteil vorliegt, die auch bei fortgesetzter Glühung nicht die Tendenz zeigt, in die geordnete Cristobalitform überzugehen. Lediglich die anfangs diffusen Interferenzen werden mit der Glühzeit schärfer. Diese fehlgeordneten Formen (s. Abb. 3) sind typisch für hocherhitzte AlPO_4 — SiO_2 -Mischkristalle auf der AlPO_4 -reichen Seite. Mischungen von AlPO_4 mit SiO_2 in Form von Aerosil oder Quarz bilden beim Glühen weitgehend die geordnete Cristobalitform aus. Das zugemischte SiO_2 reagiert in diesen Fällen nur geringfügig mit AlPO_4 . Dementsprechend ist auch die

Zersetzung weniger stark gehemmt. Die Differenzthermoanalyse bestätigt die Röntgenresultate. In Abb. 4 ist das displazive Umwandlungsverhalten der Proben Nr. 1—4 von Tab. 1 dargestellt. Das Maximum des thermischen Effektes der displaziven Transformation liegt im SiO_2 -freien Präparat, der guten strukturellen Ordnung entsprechend, am höchsten, in den Präparaten mit Aerosil- oder Quarzzusatz liegt es kaum niedriger, während es im Präpa-

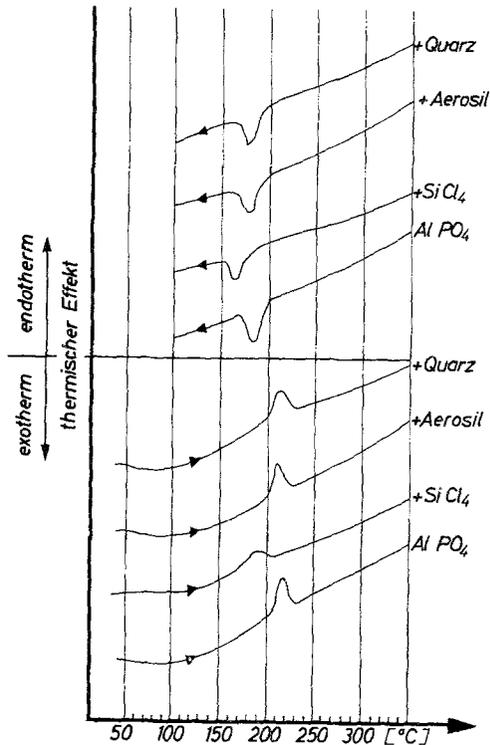


Abb. 4. Differenz-Thermoanalyse (Mettler-Thermoanalysator) von AlPO_4 und AlPO_4 —10 Mol% SiO_2 -Mischungen, zuvor 32 Stdn. bei 1400°C an Luft geglüht. Probenmenge 120 mg, Referenzsubstanz 100 mg α - Al_2O_3 , Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit $4^\circ\text{C}/\text{Min}$.

rat mit SiCl_4 -Zusatz wesentlich niedriger liegt und verschmiert ist, was auf Stapelfehlordnung und Mischkristallbildung hindeutet (Flörke und Lachenmayr¹²).

In Abb. 5 ist der Verlauf der Gewichtsabnahme im Thermoanalysator ab 1050°C dargestellt für Präparate, die zuvor zur „Beruhigung“ (Abbau von Hydraten und Umwandlung in die Hochtemperaturmodifikation) 1 Tag bei 1200°C geglüht worden waren. Hier zeigt sich die Hemmung der AlPO_4 -Zersetzung im 10% SiO_2 -Mischkristall besonders eindrucksvoll, während mechanisch zugemischtes amorphes SiO_2 keine Wirkung zeigt.

Röntgenographisch konnte sonderbarerweise in den AlPO_4 — SiO_2 -Mischungen nach dem Glühen nur Korund, nicht aber Mullit nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze der verwendeten Guinierkamera für Korund

neben Cristobalit und *CT-AP* lag bei 1 Gew%, die für Mullit und SiP_2O_7 (in der kubischen Al-Struktur und der monoklinen AlIII-Struktur) lag bei 2–3%.

3.2. AlAsO_4 und AlAsO_4 —10 Mol% SiO_2 -Mischungen

AlAsO_4 ist thermisch viel weniger stabil als AlPO_4 . Bereits nach 4 Stdn. bei 1300°C liegt nur noch Korund oder in Mischungen mit SiO_2 Korund und

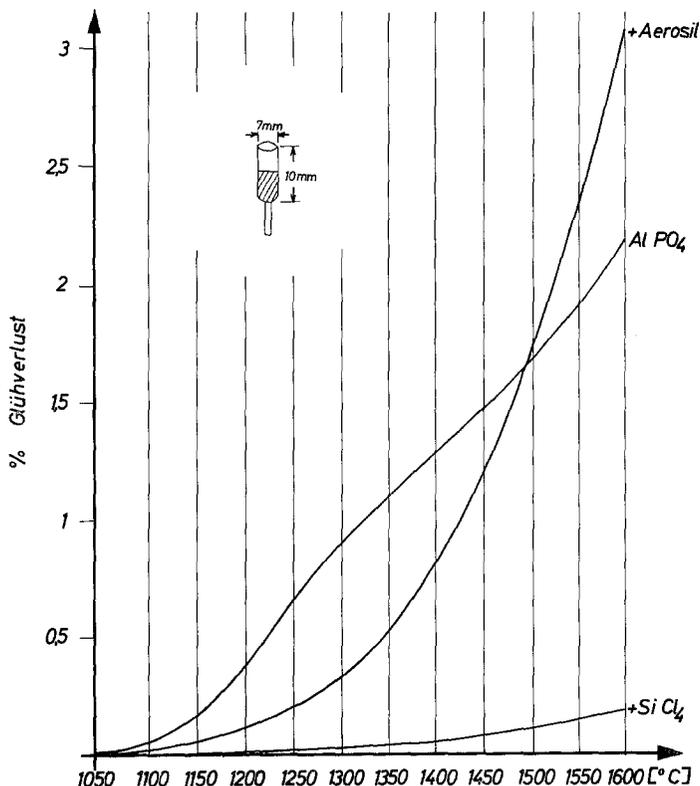


Abb. 5. Thermogravimetrie der Zersetzung von AlPO_4 und AlPO_4 —10 Mol% SiO_2 -Mischungen, zuvor 1 Tag bei 1200°C geglüht. Einwaage 300 mg, Oberfläche im Probenbecher 50 mm^2 , Probenraum mit getrockneter Luft gespült, Aufheizgeschwindigkeit $4^\circ\text{C}/\text{Min}$.

Mullit vor (s. Tab. 2). Bei 1100°C läuft die Zersetzung innerhalb von etwa 12 Stdn. vollständig ab. SiO_2 -Zusatz verringert, wie gravimetrische Messungen zeigen, die Zersetzungsgeschwindigkeit nicht. Daß die SiO_2 -haltige Probe in der ersten Spalte von Tab. 3 noch keinen Mullit zeigt, liegt an der geringeren Empfindlichkeit seines Nachweises. Bemerkenswert ist, daß hier im Gegensatz zum AlPO_4 in den SiO_2 -haltigen Proben in den Frühstadien der Zersetzung nur Mullit auftritt, d. h. daß sich das freiwerdende Al_2O_3 — man es auch erwarten sollte — sofort mit dem anwesenden SiO_2 umsetzt.

Tabelle 3. Zersetzungsversuche an AlAsO_4 - und AlAsO_4 —10 Mol% SiO_2 -Preßtabletten bei 1100 und 1300° C an Luft

Zusammen- setzung (Mol % SiO_2)	Art der Zu- mischung	Röntgenbefund nach			
		4 Stdn. 1100° C	8 Stdn. 1100° C	12 Stdn. 1100° C	4 Stdn. 1300° C
0	—	AlAsO_4 , <i>k</i>	AlAsO_4 , <i>K</i>	<i>K</i> , AlAsO_4	<i>K</i>
10	SiCl_4	AlAsO_4 (diff.)	AlAsO_4 (diff.)	<i>m</i> , <i>M</i> , wenig AlAsO_4	<i>M</i> , <i>K</i>

Abkürzungen: *AP* = AlPO_4 , *C* = viel Cristobalitform, *c* = wenig Cristobalitform, *T* = viel Tridymitform, *t* = wenig Tridymitform, *K* = viel Korund, *k* = wenig Korund, *M* = viel Mullit, *m* = wenig Mullit, diff. = diffus verbreiterte Interferenzen.

4. Diskussion

Aus den experimentellen Befunden kann geschlossen werden, daß sich bei der Zersetzung von AlPO_4 in Gegenwart von SiO_2 auf der Oberfläche der AlPO_4 -Kristallite eine dichte, die Diffusion von Phosphor aus der Oberfläche hemmende Schmelzhaut bildet, die im wesentlichen aus SiO_2 und P_2O_5 besteht. Präparate, in denen das SiO_2 nicht im Mischkristall in die Struktur eingebaut vorliegt, sondern im wesentlichen nur mechanisch beigemischt, können diese Schmelzhäute nur an den Kontaktstellen zwischen SiO_2 - und AlPO_4 -Partikeln ausbilden. Dementsprechend ist die Hemmung der Zersetzung wesentlich geringer. Für die hier vorliegenden Verhältnisse gibt das folgende Experiment einige Hinweise. Gesinterte Preßtabletten von Cristobalit (SiO_2) und *C-AP* wurden plangeschliffen und unter einem Anpreßdruck von 1 kp/cm² 64 Stdn. bei 1400° C an Luft getempert. Dazu wurde eine Anordnung verwendet, die zur Hochtemperaturelektrolyse von Festkörpertabletten benutzt worden war (*Flörke*¹³, Abb. 7) — hier allerdings ohne angelegtes elektrisches Feld. Anschließend wurden die Tabletten mit der Mikrosonde auf die Verteilung von Al, P und Si untersucht.

Obwohl in der Grenzfläche keine röntgenographisch erkennbare Reaktion zwischen den Tabletten stattgefunden hatte, war die SiO_2 -Tablette durchgehend und gleichmäßig mit etwa 2 Gew% P kontaminiert, sie enthielt jedoch kein Al. Offenbar war der Phosphor über den Gasraum sehr rasch in die SiO_2 -Tablette eingedrungen. Die AlPO_4 -Tablette war, von der Kontaktfläche her von 4 auf 0 Gew% abnehmend, etwa 50 μm tief mit Si kontaminiert. D. h., es ist Si in die Tablette hineindiffundiert. Sehr wahrscheinlich erfolgte diese Diffusion über die allmähliche Ausbreitung von SiO_2 — P_2O_5 -Schmelzhäutchen entlang Korngrenzen.

SiO_2 bildet bereits mit wenigen Prozent P_2O_5 niedrig schmelzende Gemische (*Tien* und *Hummel*¹⁴), die, wie eigene Versuche zeigen, nach

3täg. Schmelzen bei 1400° C an Luft im Platinschiffchen noch 4 Gew% P₂O₅ enthalten und nicht die Tendenz zeigen zu kristallisieren, während unter diesen Bedingungen reines Kieselglas restlos zu Cristobalit entglast. Das P₂O₅ entweicht selbst bei dieser hohen Temperatur nur sehr langsam aus der Schmelze. Erst nach 10 Tagen bei 1400° C ist der Rückstand frei von P₂O₅ und restlos zu Cristobalit kristallisiert (s. a. *Hutter*¹⁵ und *Boullé* und *Jary*¹⁶). *Eldridge* und *Balk*¹⁷ haben die Bildung von Phosphor-Silikatglasfilmen auf SiO₂ eingehend untersucht und gezeigt, daß die P₂O₅-Konzentration zur SiO₂-Schicht hin abnimmt.

Geht der Hemmungsmechanismus der Zersetzung vorwiegend auf thermisch sehr stabile Siliciumphosphoroxid-Schmelzhäute zurück, dann ist zu prüfen, ob Zusätze von GeO₂, SnO₂ oder TiO₂, die mit P₂O₅ bei hohen Temperaturen ebenfalls viskose Schmelzen bilden, ähnliche Wirkung haben. Schmilzt man GeP₂O₇, SnP₂O₇ oder TiP₂O₇ bei 1400° C im Platinschiffchen, dann verdampft im ersten Falle innerhalb von 1 Tag die gesamte Substanz, im zweiten Falle bleiben nach 10 Tagen einige SnO₂-Kristalle übrig, und im letzten Falle bleiben neben sehr wenig Phosphat schöne große Rutilkristalle zurück. Diese Erfahrung ließ keine nennenswerte hemmende Wirkung auf die thermische Zersetzung von AlPO₄ erwarten, was durch quantitative Versuche auch bestätigt wurde. Sie führte jedoch zur Entwicklung eines erfolgreichen Kristallzuchtverfahrens für „schwierig“ zu züchtende Kristallarten wie z. B. TiZrO₄. Beim Schmelzen von SiP₂O₇ geht Si aus der nicht über gemeinsame Sauerstoffe verknüpften oktaedrischen Sauerstoffkoordination wieder in die tetraedrische, allseitig verknüpfte Koordination über, was sicher die Unordnung erhöht und Kristallisation erschwert. Bei SnP₂O₇ und TiP₂O₇ bleibt dagegen die 6er-Koordination erhalten.

Frau *Doris Skopp*, Witten, bin ich für die Darstellung der Präparate und die Durchführung der zeitraubenden Zersetzungsexperimente und der Röntgenaufnahmen zu Dank verpflichtet. Herr *Horst Rettmar*, Münster, führte die Mikrosondenanalysen durch, wofür ich ihm ebenfalls danke.

Literatur

- ¹ O. W. Flörke, Z. Krist. **125**, 134 (1967).
- ² P. E. Stone, E. P. Egan und J. R. Lehr, J. Amer. Ceram. Soc. **39**, 89 (1956).
- ³ P. Robinson und E. R. McCartney, J. Amer. Ceram. Soc. **47**, 587 (1964).
- ⁴ S. Aramaki und R. Roy, J. Amer. Ceram. Soc. **45**, 239 (1962).
- ⁵ F. Liebau, G. Bissert und N. Köppen, Z. Anorg. Allgem. Chem. **359**, 113 (1968).
- ⁶ T. Kobayashi, J. Ceram. Ass. Japan **72** (5), 66 (1964).
- ⁷ T. Rey, Z. Krist. **123**, 263 (1966).

- ⁸ K. Hüttner, Z. Anorg. Chem. **59**, 216 (1908).
- ⁹ H. Kirsch, S. Pollmann und J. Ottemann, N. Jb. Miner. Mh. **1968**, 129.
- ¹⁰ M. Ronis und F. D'Yvoire, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. C **269**, 1388 (1969).
- ¹¹ H. Völlenkne, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **94**, 440 (1963); Mh. Chem. **94**, 956 (1963).
- ¹² O. W. Flörke und H. Lachenmayr, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **39**, 55 (1962).
- ¹³ O. W. Flörke, Fortschr. Mineral. **44**, 181 (1967).
- ¹⁴ T. Y. Tien und F. A. Hummel, J. Amer. Ceram. Soc. **45**, 422 (1962).
- ¹⁵ J. C. Hutter, Thèse, Faculté des Sciences de l'Université de Paris, 1953.
- ¹⁶ A. Boullé und R. Jary, IUPAC-Colloquium, Münster 1954, S. 224. Weinheim: Verlag Chemie. 1955.
- ¹⁷ J. M. Eldridge und P. Balk, Trans. Metallurg. Soc. AIME, **242**, 539 (1969).