

VERGLEICH DES KRISTALLCHEMISCHEN VERHALTENS
VON Nb UND Ta IN CHEMISCH ANALOGEN
OXYDVERBINDUNGEN

VON
ATHANASIOS PANAGOS



ΕΝ ΑΘΗΝΑΙΣ

ΓΡΑΦΕΙΟΝ ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΑΤΩΝ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ

1964

VERGLEICH DES KRISTALLCHEMISCHEN VERHALTENS
VON Nb UND Ta IN CHEMISCH ANALOGEN
OXYDVERBINDUNGEN

VON

ATHANASIOS PANAGOS*

1. EINLEITUNG

Tantal und Niob sind fast immer geochemisch vergesellschaftet. Ihre Trennung ist sehr schwierig, weil die Eigenschaften beider Elemente sehr ähnlich sind. In der Natur treten daher Tantal und Niob meist gemeinsam in Mineralien auf, z.B. in den Pyrochlor-, Columbit-, Mossit-, Stibiotantalit-, Fergusonit- und Samarskit-Gruppen. Das Ta/Nb Verhältnis kann dabei in sehr weiten Grenzen variieren. Auch praktisch «reine» Tantalate bzw. Niobate enthalten immer Spuren von Beimengungen des anderen Elementes.

Die Strukturen von Tantal und Niob sind identisch (kubisch-innenzentriert mit 2 Atomen pro Zelle und $a = 3.30$ bzw. 3.29 \AA). Die bevorzugte Koordinationszahl der fünfwertigen Ionen dieser Elemente gegenüber Sauerstoff ist 6.

Tantal und Niob besitzen praktisch gleichgrosse Ionenradien (Tab. 1). Sie verhalten sich chemisch ähnlich und gehören zur gleichen Gruppe (V) des Periodischen Systems. In Verbindungen aber verhalten sich diese Elemente manchmal kristallchemisch analog, manchmal nicht. Chemisch analoge Verbindungen haben oft verschiedene Kristallstruktur.

Dies sei an einigen Beispielen illustriert: Viele Niobate (MgNb_2O_6 , FeNb_2O_6 etc.) besitzen die Columbit-Struktur, während die entsprechenden Tantalate (MgTa_2O_6 , FeTa_2O_6 etc.) im Trirutil-Typ kristallisieren. Die Tieftemperaturformen der Oxyde des fünfwertigen Tantals und Niobs, d.h. Ta_2O_5 und Nb_2O_5 , scheinen struk-

* ΑΘΑΝ. ΠΑΝΑΓΟΣ, Σύγκρισις τῆς κρυσταλλοχημικῆς συμπεριφορᾶς τοῦ Nb καὶ Ta εἰς χημικῶς ἀναλόγους ὀξειδιακὰς ἐνώσεις. (Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Μαξ. Μητσοπούλου κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 6 Φεβρουαρίου 1964. Βλ. Πρακτικὰ Ἀκαδ. τόμ. 39, 1964, σ. 76).

turell ähnlich zu sein, die Hochtemperaturformen hingegen verschieden (auf Grund der Aehnlichkeit bzw. Verschiedenheit der Pulverdiagramme). Strukturbestimmungen liegen jedoch weder im einen, noch im anderen Falle vor.

Zuweilen existiert auch eine «Verbindung» des Tantal, die entsprechende des Niobs dagegen nicht (oder umgekehrt). So ist z.B. in der Natur das dem Simpsonit ($\text{AlTaO}_4\text{-Al}_8\text{Ta}_6\text{O}_{27}$; siehe Strunz, 1957) entsprechende Niobat nicht bekannt.

Da nur wenig über die Gründe bekannt ist, welche dieses teils ähnliche, teils verschiedene kristallchemische Verhalten beeinflussen, schien es interessant, eine Reihe chemisch einfach und analog zusammengesetzter Verbindungen des Nb und Ta darzustellen und deren Kristallstrukturen auf Isomorphie, Polymorphie, Morphotropie und Fähigkeit zu Mischkristallbildung zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurden 1 : 1 - Verbindungen des Ta_2O_5 und Nb_2O_5 mit Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Rh_2O_3 , In_2O_3 und Bi_2O_3 gewählt, also Verbindungen ABO_4 , in welchen A die dreiwertigen Ionen Al, Ga, Cr, Fe, Rh, In, Bi bedeutet, und B die fünfwertigen Ionen Nb, Ta. Es wurden die Oxydsysteme der Tab. 2 röntgenographisch untersucht. Während die Ionenradien des Nb und Ta praktisch gleich sind (0.69 und 0.68), umspannen diejenigen der dreiwertigen Ionen einen Bereich von 0.51 (Al) bis 0.96 (Bi).

2. EXPERIMENTELLES

Von jedem System wurden Proben hergestellt, deren Zusammensetzung in Stufen von 10 Mol % von einem Endglied zum andern variierte.

Die berechneten Mengen der Oxydpulver (ca. 1 gr pro Probe) wurden eingewogen, in der Achatschale unter Zugabe von reinstem Aceton fein gemischt und mit ca. 2000 kg/cm² in einer Stahlform zu Pillen gepresst.

Die Mischungen wurden im festen Zustand bei höheren Temperaturen auf einer Al_2O_3 -Keramik-Unterlage zur Reaktion gebracht. Falls die Proben mit dem Al_2O_3 reagierten, wurde Pt-Blech als Unterlage verwendet. Es wurde keine Schutzatmosphäre benützt. Die Proben wurden meist nach der Reaktion möglichst rasch in Luft abgekühlt. In einigen Fällen wurde auch in Wasser abgeschreckt.

Die Ausgangsmaterialien waren zumindest röntgenographisch rein. Nb_2O_5 reinst und Ta_2O_5 99,9+ % lieferte uns freundlicherweise die Firma CIBA, Basel.

Zum Glühen dienten folgende Oefen:

1) Für Temperaturen bis ca. 1000°C ein Kanthal-Band Ofen. Das Thermoelement (Chromel-Alumel) war hier unmittelbar oberhalb der Probe angebracht.

2) Für Temperaturen im Bereich von 1000°C bis 1600°C ein Kanthal-Super Ofen (Heizelemente aus Molybdän-Disilizid). Die Temperatur wurde mit einem

Pt–PtRh Thermoelement gemessen und geregelt. Als zusätzliche Kontrolle diente ein Teilstrahlungs-pyrometer.

3) Für Temperaturen bis 2000°C ein Tammann–Ofen.

Nach beendeter Reaktion wurden die Proben röntgenographisch und zum Teil U.R.–spektroskopisch untersucht.

Die röntgenographischen Untersuchungen erfolgten hauptsächlich mit Guinier-Kameras und zwar:

1) Mit der Guinier–De Wolff Kamera (Nonius, Delft) mit Quarzmonochromator (14,6 cm Kamera–Durchmesser).

2) Mit der Jagodzinski–Kamera (A.E.G.), Kamera–Durchmesser 14,6 cm.

Es wurde meist Cu–K α –Strahlung (18 mA, 40 KV) verwendet. Für Aufnahmen zur Gewinnung von d–Werten (bzw. Glanzwinkeln) wurden dem Material 20–30 Gew.% Si als Eichsubstanz beigemischt.

Einkristallaufnahmen wurden meist mit der Buerger–Precession–Camera hergestellt.

Für λ (CuK α_1) wurde der Wert 1,5405 Å gewählt und für die Gitterkonstante des Siliziums der Wert 5,4305 Å.

3. AUSGANGSMATERIAL

Die für die Untersuchungen verwendeten Oxyde wurden bereits erwähnt. Im folgenden werden einige wegen ihrer für die Synthese wichtigen Eigenschaften kurz besprochen. (Für eine vollständige Reaktion ist es zum Beispiel wichtig, dass die betreffenden Oxyde bei den anzuwendenden Reaktionstemperaturen sich nicht zersetzen bzw. verdampfen).

Von den für die Untersuchungen verwendeten Oxyden kristallisieren α -Al₂O₃, α -Ga₂O₃, Rh₂O₃, α -Fe₂O₃ und Cr₂O₃ in der Korund–Struktur (Koordinationszahl 6). Die kubische C–M₂O₃–Struktur ist eng verwandt mit der CaF₂–Struktur, jedoch 6–fach koordiniert. In₂O₃, und wahrscheinlich auch die kubische Phase des Bi₂O₃, kristallisieren in diesem oder einem ähnlichen Typ (Wells, 1962).

Ta₂O₅ und Nb₂O₅

Ta₂O₅ ist weiss. Trotz umfangreicher Literatur ist seine Struktur noch nicht aufgeklärt. Es besitzt nach Literaturangaben zwei Modifikationen (Umwandlungstemperatur bei ca. 1320°C). Als Schmelzpunkt wurden von verschiedenen Autoren Temperaturen zwischen 1620°C und 1880°C angegeben. Die gemessene Dichte

ist abhängig von der Herstellungsmethode und schwankt nach Literaturangaben zwischen 7,35 bis 8,74 gr/cm³.

Nb₂O₅ ist weiss. Seine Struktur ist trotz zahlreicher Untersuchungen noch nicht aufgeklärt. Es ist ebenfalls polymorph (nach Literaturangaben drei Modifikationen). Der Schmelzpunkt wird zwischen 1460°C und 1520°C angegeben. Die gemessene Dichte ist abhängig von der Herstellungsmethode und schwankt nach Literaturangaben zwischen 4,3 bis 5,0 gr/cm³.

Die Sesquioxyde

Al₂O₃ ist weiss. Der hohe Schmelzpunkt (2046°C) erlaubt das Erhitzen Al₂O₃-haltiger Proben auf höhere Temperaturen.

Ga₂O₃ ist ebenfalls weiss. Es tritt ebenfalls in mehreren Strukturen auf. β-Ga₂O₃ ist die stabile Hochtemperaturform des Ga₂O₃. Alle anderen Modifikationen (α-, γ-, δ-, ε-Ga₂O₃) gehen durch Erhitzen in diese (monoklin) über. β-Ga₂O₃ besitzt eine deformierte kubische Kugelpackung der Sauerstoff-Ionen, in der die tetraedrische Koordination vorherrscht, während dem Korund (α-Al₂O₃) eine hexagonale Kugelpackung zugrunde liegt, in der nur oktaedrische Koordination auftritt. Die mit β-Ga₂O₃ isotype θ-Modifikation des Al₂O₃ ist nicht stabil. Der Schmelzpunkt des β-Ga₂O₃ liegt bei 1720°C. Auch hier besteht also die Möglichkeit, die betreffenden Systeme bei höheren Temperaturen reagieren zu lassen.

Rh₂O₃ ist dunkelgrau. Es kristallisiert mit der Korund-Struktur (D₃^h-R $\bar{3}c$). Bei höherer Temperatur ist Rh₂O₃ nicht stabil. Nach Gutbier und Hüttlinger (1916) zersetzt sich das Oxyd des dreiwertigen Rhodiums bei 1100°-1150°C in die Komponenten. Nach Wöhler und Müller (1925) führt diese Zersetzung aber zu niedrigerem Oxyd (Rh₂O₃ $\xrightarrow[1115^\circ\text{C}]{1\text{ atm}}$ 2RhO+O). Deswegen wurden die Systeme, welche Rh₂O₃ enthalten, nur bis 1100°C geblüht. Dies erklärt die oft ungünstigen Resultate, welche in dieser Untersuchung bei Rh₂O₃ enthaltenden Systemen erhalten wurden, weil diese Temperatur für eine vollständige Reaktion nicht genügend hoch war, beziehungsweise, weil die gewählten Reaktionszeiten (bis zu einer Woche) bei diesen Temperaturen nicht ausreichten. Proben, die auf 1200°C erhitzt wurden, liessen bereits Zersetzung des Rh₂O₃ erkennen.

Fe₂O₃ ist rot. Es besitzt zwei Strukturformen: α-Fe₂O₃ kristallisiert mit Korund-Typ Struktur (D₃^h-R $\bar{3}c$) und γ-Fe₂O₃ mit spinellähnlicher Struktur. Wegen des hohen Schmelzpunktes (ca. 1580°C) wäre das Erhitzen auf höhere Temperaturen möglich, jedoch ist Fe₂O₃ bei höheren Temperaturen instabil.

Cr₂O₃ ist grün. Es besitzt die Korundstruktur (D₃^h-R $\bar{3}c$). Sein Schmelzpunkt liegt um 2200°C. Es neigt bei höheren Temperaturen zu Verdampfung. In allen

hier beschriebenen Untersuchungen war eine Verdampfung des Cr_2O_3 bei niedrigen Temperaturen (bis ca. 1100°C) kaum bemerkbar. Falls höhere Temperaturen notwendig waren, erwies sich ein längeres Vorerhitzen bei tieferen Temperaturen zwecks Verminderung von Verdampfungsverlusten als günstig.

In_2O_3 ist gelb. Es besitzt die kubische $\text{C-M}_2\text{O}_3$ Struktur (D_{5_3} -Typ). Es wurde durch Lösen von Indium in Salpetersäure, Eindampfen der Nitratlösung und Zersetzen des Nitrates zum Oxyd durch langsames Erhitzen bei ca. 1000°C hergestellt. Es zersetzt sich oberhalb ca. 1400°C . Deswegen wurden alle In_2O_3 -haltigen Systeme nur bis ca. 1400°C erhitzt.

Bi_2O_3 ist gelb. Es ist polymorph. Der Schmelzpunkt liegt bei 817°C . Der niedrige Schmelzpunkt dieses Oxydes erschwerte die Experimente. Wurde das Bi_2O_3 in den betreffenden Proben schon bei tieferen Temperaturen gebunden, so war ein nachfolgendes Erhitzen bis weit über den Schmelzpunkt – oft über 1200°C – möglich.

Tabelle 1 gibt für die in dieser Arbeit erwähnten Kationen die Ionen-Radien nach Ahrens (1952), Goldschmidt (1926), Pauling (1927) und Zachariasen (1931).

4. DIE STRUKTUREN DER ENDGLIEDER

1) AlTaO_4

a) Hoch-Temperatur-Modifikation.

AlTaO_4 ist dimorph. Oberhalb etwa 1800°C kristallisiert es nach Sarasin (1959) im Rutil-Typ mit

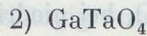
$$a = 4,568 \text{ \AA}, c = 2,946 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 0,645$$

b) Tief-Temperatur-Modifikation.

Bis etwa 1800°C soll AlTaO_4 nach der ASTM-Kartei (B.M.I.) ortho-rhombisch pseudohexagonal kristallisieren. Im Gegensatz dazu wurde hier eine monokline Zelle gefunden mit

$$\begin{aligned} a &= 12,145 \text{ \AA} \\ b &= 3,768 \text{ \AA} \\ c &= 6,458 \text{ \AA} \\ \beta &= 107^\circ 40' \end{aligned}$$

Die Messdaten finden sich in Tabelle 3. Pulver-Aufnahmen von $\text{Al}(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_4$ -Mischgliedern lassen eine kontinuierliche Mischkristallreihe AlTaO_4 - AlNbO_4 erkennen. Tief- AlTaO_4 hat also die Kristallstruktur des AlNbO_4 , welche kürzlich von Pedersen (1962) bestimmt wurde.

a) $\alpha\text{-GaTaO}_4$ (*Rutil-Typ*).

Nach Abschrecken von hohen Temperaturen erhielt Roy (1954) den Rutil-Typ. Bayer (1962) bestimmte den Schmelzpunkt zu $1580 \pm 20^\circ\text{C}$ und fand, dass Abschrecken von Proben oberhalb 1530°C den Rutil-Typ lieferte. Er bestimmte die Gitterkonstanten zu

$$a = 4.636 \text{ \AA} \quad c = 3.026 \text{ \AA}, \quad \text{und } c/a = 0.653$$

b) $\beta\text{-GaTaO}_4$ (*ungeordneter Wolframit-Typ*).

Bayer (1962) fand, dass die Pulverdiagramme von Proben, welche von Temperaturen unterhalb 1530° abgekühlt wurden, sehr ähnlich aussehen wie solche des Columbit, $(\text{Fe, Mn})(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_6$, und dass sie sich orthorhombisch indizieren lassen. Pulverdiagramme von Proben, die von $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ abgeschreckt wurden, liessen sich mit einer orh. Zelle

Bayer (1962)	Panagos
$a = 4.61_4$	$4,61_1 \text{ \AA}$
$b = 5.57_6$	$5,57_5 \text{ \AA}$
$c = 4.96_8$	$4,96_8 \text{ \AA}$

indizieren. Die gefundenen Auslöschungen

hk0 mit h + k = ungerade

Ok1 mit k = ungerade

h0l mit l = ungerade

deuteten auf die Raumgruppe Pbcn-D_{2h}^{14} , also auf die gleiche, welche von Columbit her bekannt ist (Sturdivant, 1930)*. Diese Angaben konnten hier durch Pulverwie Einkristall-Aufnahmen bestätigt werden (Tabelle 4).

Bereits Bayer (1962) wies daraufhin, dass der strukturelle Unterschied zwischen der Struktur dieser $\beta\text{-GaTaO}_4$ -Modifikation und der Struktur des Columbites darin begründet sein dürfte, dass im $\beta\text{-GaTaO}_4$ die Kationen ungeordnet seien im Columbit hingegen geordnet. Als Folge davon unterscheiden sich die a-Achsen der beiden Typen um den Faktor 3.**

c) $\beta'\text{-GaTaO}_4$ (*Wolframit-Typ = geordneter Halbrookit-Typ*).

Bereits Bayer (1962) fand, dass zu den für das $\beta\text{-GaTaO}_4$ charakteristischen Linien zusätzliche Linien im Pulverdiagramm auftraten, wenn das GaTaO_4 nicht abgeschreckt, sondern langsam abgekühlt wird. Er deutete diese Linien als Ueber-

* Sturdivant fand Pnca-D_{2h}^{14} mit $a = 5.08$, $b = 14.24$, $c = 5.73$. Bei der Aufstellung Pbcn-D_{2h}^{14} würden die Achsenlängen lauten: $a = 14.24 = 3 \times 4.75$, $b = 5.73$, $c = 5.08$.

** Über Beziehungen zum Wolframit-Typ siehe Laves, Bayer und Panagos (1963).

struktur-Linien infolge von Kationen-Ordnung. Seine Indizierung des Pulverdiagramms führte zu einer orh. Zelle mit $a=9.19$ ($=2 \times 4.60$), $b=11.125$ ($=2 \times 5.57$) und $c=4.96 \text{ \AA}$.

Da es im Rahmen dieser Arbeit gelang, GaTaO_4 -Material für Einkristall-Aufnahmen genügend grobkristallin zu erhalten, konnten diese Angaben überprüft werden. Es zeigte sich, dass viele der zusätzlichen Linien auch ohne Vielfachung der Zelle indiziert werden konnten, und zwar mit

$$\begin{aligned} a &= 4,60_0 \text{ \AA} \\ b &= 5,57_2 \text{ \AA} \\ c &= 4,96_8 \text{ \AA} \\ \beta &= 89^\circ 40' \text{ (bzw. } 90^\circ 20'). \end{aligned}$$

An Auslöschungen wurde jedoch nur noch

$h0l$ mit $l = \text{ungerade}$

gefunden. Tabelle 4 zeigt die Messwerte. Unter der plausiblen Annahme, dass die Raumgruppe dieses β' - GaTaO_4 eine Untergruppe derjenigen des β - GaTaO_4 sein dürfte, ergibt sich als wahrscheinlichste Raumgruppe $P2/c-C_{2h}^1$, also monokline Symmetrie mit einem $\beta \sim 90^\circ$. Dass tatsächlich monokline, aber pseudoorthorhombische Symmetrie vorliegt, ergibt sich auch durch folgende Beobachtungen: Bei der hier gewählten Orientierung ($\beta \sim 90^\circ$) sind die d -Werte der Netzebenenserien hkl und $\bar{h}kl$, sowie $h0l$ und $\bar{h}0l$ nur «zufällig ungefähr gleich». Dass β von 90° erkennbar abweicht, äussert sich darin, dass in den Pulveraufnahmen die mit hkl und $h0l$ indizierten Linien aufspalten. Dieser Effekt ist in vielen Mischkristallreihen, in welchen GaTaO_4 ein Endglied ist, sogar noch deutlicher zu sehen. Man vergleiche dazu unten die Besprechung der Systeme GaTaO_4 mit GaNbO_4 und $A^{3+}\text{TaO}_4$, wo A^{3+} die Elemente Al, Cr, Fe, Rh, In, Bi bedeutet.

Weiterhin wird beobachtet, dass das Pulverdiagramm dieses β' - GaTaO_4 sehr ähnlich ist demjenigen einer Modifikation des FeNbO_4 (siehe Tab. 11), von welchem Schröcke (1960, 1961) zeigte, dass es die Wolframitstruktur besitzt und eine kontinuierliche Mischkristallreihe mit dem Wolframit, FeWO_4 , bildet.

Es wird daher geschlossen, dass das β' - GaTaO_4 die Wolframit-Struktur besitzt mit den vorgenannten Gitterkonstanten.*

3) CrTaO_4 , FeTaO_4 , RhTaO_4 (Rutil-Typ).

Nach Brandt (1943) haben diese Verbindungen den Rutil-Typ. Dies wurde

* Über weitere strukturelle Beziehungen hierzu siehe Laves, Bayer und Panagos (1963).

durch diese Untersuchungen bestätigt. Es wurden keine anderen Modifikationen gefunden.

	Brandt			Panagos		
	a	c	c/a	a	c	c/a
CrTaO ₄	4.626	3.009 Å	0.650	4,641	3,019 Å	0,650
FeTaO ₄	4.672	3.042 Å	0.651	4,686	3,050 Å	0,651
RhTaO ₄	4.684	3,020 Å	0.644	4,700	3,028 Å	0,644

4) InTaO₄ (Wolframit-Typ).

Angaben über InTaO₄ wurden in der Literatur nicht gefunden. Die Aehnlichkeit seiner Pulveraufnahmen mit derjenigen des β'-GaTaO₄ sowie die kontinuierliche Aenderung der Linienlagen von Mischungsgliedern der Reihe InTaO₄-β'-GaTaO₄ spricht dafür, dass InTaO₄ ebenfalls im Wolframit-Typ kristallisiert. Aus der Pulveraufnahme (Tab. 5) ergab sich.

$$a = 4,82_6 \text{ \AA}$$

$$b = 5,77_6 \text{ \AA}$$

$$c = 5,15_8 \text{ \AA}$$

$$\beta = 88^{\circ}40' \text{ (bzw. } 91^{\circ}20')$$

Im Gegensatz zum GaTaO₄ konnte kein (ungeordneter) Halbbrookit-Typ gefunden werden, trotz mehrfacher Abschreckversuche von etwa 1400°C.

5) BiTaO₄

Auf Grund von Pulverdiagrammen ergaben die Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur (600° bis 1300°C) mindestens drei verschiedene Phasen. Ob alle diese Produkte homogenen Phasen der Zusammensetzung BiTaO₄ entsprechen oder nicht, wurde nicht geprüft. Auch wurde nicht versucht, die Phasenbeziehungen aufzuklären. Ueber die erhaltenen Pulverdiagramme kann folgendes gesagt werden :

Produkt I. Bei ~1300°C wurde ein Material mit charakteristischen Linien (Tab. 6) gefunden.

Produkt II. Bei ~1200°C wurden Materialien mit einem charakteristischen Diagramm erhalten, welches dem von Aurivillius (1951) als triklin beschriebenen (a, b, c, α, β, γ=7.69, 5.60, 7.78, 89°, 77°, 86°) BiTaO₄ nicht entspricht. Tabelle 7 gibt die hier gemessenen d-Werte (bis d=1,1448) im Vergleich mit den von Frenzel (1955) mitgeteilten, welche von Frenzel mit dem Originalmaterial von Aurivillius (1951) erhalten wurden. (Von Aurivillius waren keine Pulver- oder Intensitätsdaten mitgeteilt).

Produkt III. (Synthetischer Bismutotantalit). Bei 800 bis 850°C wurden Produkte erhalten, welche neben einigen schwachen Fremdlinien ein charakteristi-

sches Linienmuster erkennen liessen. Tab. 8 gibt die d -Werte (bis $d=1,993$) im Vergleich zu den d -Werten welche Frenzel (1955) und Hurlbut (1957) dem Mineral Bismutotantalit, $(\text{Bi,Sb})(\text{Ta,Nb})\text{O}_4$, zuordneten. Als wahrscheinlichste Raumgruppen gibt Hurlbut (1957) $Pcmn$ oder Pcn , und für die Zellkanten: $a, b, c=4.97, 11.80, 5.66$ (bzw. $5.00, 11.89, 5.69$) für Bismutotantalit von Uganda (bzw. Acary, Brasilien), mit 4 Formeleinheiten pro Zelle. Ebenfalls für ein Brasilianer Material (von Recife) fand Frenzel (1955) in Anlehnung an Dählström's (1938) Stibiotantalit, SbTaO_4 (C_{2v}^2-Pna ; $a, b, c=4.916, 5.542, 11.78$) die Zellkanten $a, b, c=4.97, 5.57, 11.78$. Letztere Werte stimmen mit den Hurlbut'schen gut überein, wenn man die verschiedene Raumgruppen-Aufstellung berücksichtigt. Die Uebereinstimmung der für die Phase III gemessenen Linienlagen mit denen des Minerals (s. Tab. 8) ist befriedigend.

Produkt IV. (CaF_2 -Typ—ähnlich). Bei etwa 600°C liefern die Reaktionsprodukte Pulverdiagramme, deren Linien nur bei kleinen θ -Werten relativ scharf sind, mit steigenden θ -Werten jedoch kontinuierlich breiter bzw. diffuser werden. Es ist vorgesehen, weitere Aufklärung der Verhältnisse durch systematische Variation der Glühzeiten zu erhalten. Zunächst kann nur gesagt werden, dass die relativ intensivsten Linien des Diagramms einem kubisch flächenzentrierten Gitter $a=5.5$ zugeordnet werden können. Wahrscheinlich bilden sich hier ähnliche Phasen aus, wie sie von Sillén und Lundborg (1943) im System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ gefunden wurden.

Produkt N. (natürliche «kubische» Bismutotantalit-Phase). Im Abschnitt über Phase III wurde bereits auf die Pulverdiagramme des Bismutotantalits hingewiesen, welche in der Literatur beschrieben sind. Eigene Untersuchung von zwei Bismutotantaliten von Uganda (gekauft von Scott Williams, Scottsdale, Arizona, USA) lieferte jedoch abweichende Resultate. Mit Ausnahme einiger schwache Linien entsprechen alle Linien bzgl. Lage und Intensitätsverhältnis einer kubischen «Pyrochlor»-Phase mit $a=10.4$. Wie unten gezeigt wird, wurden im Rahmen dieser Arbeit sieben solcher Phasen synthetisch gefunden bei Einwaagen, welche etwa die Zusammensetzung $(\text{Bi}_{0.7}\text{X}_{0.3})\text{YO}_4$ haben, wo $\text{X}=\text{Al, Ga, Fe, Cr}$ und $\text{Y}=\text{Ta, Nb}$ bedeutet. Weitere Versuche über diese Bismutotantalite sind im Gange.

6) AlNbO_4 (« AlNbO_4 -Typ» nach Pedersen, 1962)

Nachdem Einkristalle dieser Verbindung erhalten wurden, mit welchen eine Strukturbestimmung begonnen wurde, erschien die Strukturbestimmung von Pedersen (1962). Die Indizierung des Pulverdiagrammes (von Pedersen nicht gegeben) gibt Tab. 9. AlNbO_4 kristallisiert in $C2/m-C_{2h}^3$ mit

	Pedersen	Panagos
a =	12.13	12,15 ₂ Å
b =	3.726	3,73 ₄ Å
c =	6.46	6,48 ₈ Å
β =	107.2°	107° 36'

7) GaNbO₄ (AlNbO₄-Typ)

Pulveraufnahmen von Mischgliedern GaNbO₄-AlNbO₄ zeigen kontinuierliche Aenderung der Linienlagen und lassen auf Isomorphie schliessen, was durch Einkristallaufnahmen gestützt werden konnte. Tab. 10 zeigt die Indizierung des Pulverdiagramms (unter Verwendung der aus Einkristallaufnahmen erhaltenen Daten). Es ergibt sich

AlNbO₄-Typ, Raumgruppe C2/m-C_{2h}³

a =	12,47 ₀ Å
b =	3,79 ₀ Å
c =	6,61 ₄ Å
β =	107°52'

8) CrNbO₄ (Rutil-Typ)

Der von Brandt (1943) gefundene Rutil-Typ mit

	Brandt	Panagos
a =	4.635	4,646 Å
c =	3.005	3,013 Å
c/a =	0.648	0,648

konnte bestätigt werden. Andere Modifikationen wurden nicht gefunden.

9) FeNbO₄

a) Brandt (1943) berichtet, FeNbO₄ habe Rutilstruktur mit a = 4.68 und c = 3.05. Obwohl im Rahmen der hier mitgeteilten Untersuchungen sehr viele FeNbO₄-Präparate bei verschiedenen Temperaturen hergestellt wurden, wurde niemals ein FeNbO₄ mit Rutil-Struktur gefunden. Analoge Beobachtungen werden von Schröcke (1960) mitgeteilt, der erstmals für FeNbO₄ die Wolframitstruktur feststellte. Es erscheint daher z.Zt. noch zweifelhaft, ob reines FeNbO₄ tatsächlich im Rutil-Typ existieren kann.*

* Inzwischen ist es auch uns gelungen, FeNbO₄ im Rutil-typ zu erhalten (Laves, Bayer und Panagos, 1963).

b) Wie erwähnt, konnte Schröcke (1960) für FeNbO_4 den Wolframittyp nachweisen. Als Gitterkonstanten gibt er (1960, S. 181):

$$\begin{aligned} a &= 4.6541 \pm 0.0008 \\ b &= 5.6181 \pm 0.0012 \\ c &= 4.9995 \pm 0.0010 \\ \beta &= 90.117^\circ \pm 0.037 \end{aligned}$$

In einer späteren Arbeit (1961, S. 93 und 103) gibt er jedoch die Werte:

$$\begin{aligned} a &= 4.6421 \\ b &= 5.6148 \\ c &= 4.9972 \end{aligned}$$

und schreibt in einem Kapitel über «Die heterotyp mischbaren Systeme»: «dass sich das monokline Gitter von MnWO_4 kontinuierlich in das rhombische von FeNbO_4 verändert». Ob mit dem Worte «rhombisch» nur die Gitter-*geometrie* oder die *Struktursymmetrie* gemeint ist, geht aus dem Text nicht klar hervor.

Eigene Untersuchungen ergaben:

Monokliner Wolframit-Typ mit

$$\begin{aligned} a &= 4,667 \text{ \AA} \\ b &= 5,64_3 \text{ \AA} \\ c &= 5,02_0 \text{ \AA} \\ \beta &= 89^\circ 52' \text{ (bzw. } 90^\circ 08') \end{aligned}$$

Dass die Symmetrie tatsächlich nur monoklin ist, geht deutlich aus dem Auftreten von Linienpaaren $h0l-\bar{h}0l$ sowie $hkl-\bar{h}kl$ hervor. (Siehe z.B. 202- $\bar{2}02$, 113- $\bar{1}13$, 311- $\bar{3}11$, 312- $\bar{3}12$ der Tabelle 11). Der Winkel β ist also in diesem Falle «zufällig» sehr nahe 90° . An der monoklinen Symmetrie dürfte kaum zu zweifeln sein, insbesondere wegen der für die monokline Wolframitstruktur charakteristischen «zusätzlichen» Linien, welche bereits beim β' - GaTaO_4 diskutiert wurden. In Analogie zu den oben besprochenen Modifikationen des GaTaO_4 sei für diese Modifikation des FeNbO_4 mit Wolframitstruktur die Bezeichnung β' - FeNbO_4 eingeführt. (Sollte es tatsächlich auch eine Modifikation mit Rutil-Struktur geben, wie von Brandt (1943) mitgeteilt, so könnte man diese α - FeNbO_4 nennen).

c) Analog zum GaTaO_4 konnte auch das FeNbO_4 ohne die für den Wolframit-Typ charakteristischen Linien erhalten werden, also eine bzgl. Fe/Nb ungeordnete Modifikation mit orthorhombischer Symmetrie. Tab. 12 zeigt die Daten. Als Gitterkonstanten wurden berechnet.

$$\begin{aligned} a &= 4,65_8 \text{ \AA} \\ b &= 5,62_4 \text{ \AA} \\ c &= 5,01_1 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Für diese Modifikation vom «Halbbrookit-Typ» sei die Bezeichnung β - FeNbO_4

vorgeschlagen. Auffällig ist, dass die Gitterkonstanten der ungeordneten Phase etwas kleiner gemessen wurden als diejenigen der geordneten Phase. Dies könnte vielleicht an kleinen Differenzen der chemischen Zusammensetzung liegen.

10) RhNbO_4 (Rutil-Typ)

Der von Brandt (1943) gefundene Rutil-Typ mit

	Brandt	Panagos	
a	4.686	4,704	Å
c	3.014	3,019	Å
a/c	0.643	0,642	

konnte bestätigt werden. Andere Modifikationen wurden nicht gefunden.

11) InNbO_4 (Wolframit-Typ)

Angaben über InNbO_4 wurden in der Literatur nicht gefunden. Die Ähnlichkeit seiner Pulveraufnahmen mit derjenigen des β' - GaTaO_4 sowie die kontinuierliche Änderung der Linienlagen von Mischungsgliedern der Reihe β' GaTaO_4 - InTaO_4 - InNbO_4 spricht dafür, dass InNbO_4 ebenfalls im Wolframit-Typ kristallisiert. Aus den Pulveraufnahmen (Tab. 13) ergab sich

$$\begin{aligned} a &= 4,835 \text{ \AA} \\ b &= 5,776 \text{ \AA} \\ c &= 5,148 \text{ \AA} \\ \beta &= 88^\circ 48' \text{ (bzw. } 91^\circ 12') \end{aligned}$$

Die Intensitätsverteilung der Precession-Aufnahmen mit b als Precessionachse bestätigte deutlich die monokline Symmetrie. Eine bezüglich In/Nb ungeordnete, orthorhombische Modifikation wurde nicht gefunden.

12) BiNbO_4

Es gilt ähnliches wie beim BiTaO_4 gesagt wurde. Ein dem « BiTaO_4 » entsprechendes Produkt I wurde hier nicht gefunden.

Produkt II. (bei etwa 1200° erhalten) entspricht dem beim BiTaO_4 gefundenen Produkt II. Es entspricht nicht dem von Aurivillius (1951) als triklin beschriebenen ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma = 7.71, 5.55, 7.97, 89^\circ, 77^\circ, 87^\circ$) BiNbO_4 . Tabelle 14 gibt die hier gemessenen d-Werte (bis $d = 1,1811$) im Vergleich mit den von Frenzel (1955) mitgeteilten, welche von letzterem mit dem Originalmaterial von Aurivillius (1951) erhalten wurden.

Produkt III. (bei etwa 800 bis 850°C erhalten) entspricht dem beim BiTaO_4 gefundenen Produkt III. Es ist daher das synthetische Nb-Analogon zum natürlichen Bismutotantalit. Tab. 15 gibt die d-Werte, woraus als Zellkanten der orthorhombischen Zelle die Werte $a = 4,985, b = 11,712$ und $c = 5,681 \text{ \AA}$ berechnet wurden.

Produkt IV. (CaF_2 -Typ-ähnlich, bei etwa 650°C erhalten). Das Pulverdiagramm zeigt recht scharfe Linien. Dominierend sind die Linien eines kubisch flächenzentrierten Gitters mit $a = 5.5$. Die diesen Linien entsprechende Phase dürfte ähnlich sein denjenigen, welche von Sillén und Lundborg (1943) im System Bi_2O_3 - WO_3 gefunden wurden. Alle zusätzlichen Linien lassen sich dem Produkt III zuordnen. Interessanterweise zeigte eine Probe, welche nach Glühen bei 1200° das Produkt II geliefert hatte, nach weiterem Glühen bei 600° (48 Stunden) vollständige Umwandlung in Produkt III, also in die Phase mit der Bismutotantalit-Struktur. Es hat daher den Anschein, dass die hier besprochene CaF_2 -Typ-ähnliche Phase nicht einer bei diesen Temperaturen stabilen BiNbO_4 -Phase entspricht.

5. «TERNÄRE» VERBINDUNGEN

Bei den mannigfaltigen Kombinationen von $A'_x A''_{2-x} \text{B}_2 \text{O}_8$ -Reihen mit A' und $A'' = \text{Al, Ga, Cr, Fe, Rh, In, Bi}$, und $B = \text{Nb}$ oder Ta , sowie von $A_2 B'_x B''_{2-x} \text{O}_8$ -Reihen mit $A = \text{Al, Ga, Cr, Fe, Rh, In}$ oder Bi und $B', B'' = \text{Nb, Ta}$, wurde nur eine Kristallart gefunden, die von den jeweiligen Endgliedern abwich: eine kubische Struktur, welche offenbar grosse Aehnlichkeit mit dem E8_1 -Typ (Pyrochlor-Typ) besitzt. Diese Phase wurde nur in den Bi-haltigen Systemen gefunden, und zwar in 7 der 13 Bi-haltigen Systeme, welche untersucht wurden. Tab. 16 gibt die eingewogenen Zusammensetzungen derjenigen Proben, welche die Phase am reinsten erkennen liessen.

Tab. 17 gibt die Indizes und geschätzten Intensitäten einer Ta- und Nb-haltigen Phase, zusammen mit entsprechenden Werten des Koppit (Brandenberger, 1931), auf dessen Strukturbestimmung die Beschreibung des E8_1 -Types im Strukturbericht (II, p. 58) beruht. Weiterhin wurden in die Tabelle mit aufgenommen die Intensitäten des $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, für welches Byström (1944) den E8_1 -Typ nachwies. Schliesslich wurden noch wegen der chemischen Aehnlichkeit mit den hier gefundenen Verbindungen aufgenommen die Intensitätswerte des $\text{BiTa}_2\text{O}_6\text{F}$ und des $\text{Sb}^{\text{III}} \text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_6(\text{OH})$, welche von Dählström und Westgren (1937) publiziert wurden. Nach Dählström und Westgren bestehen zwischen $\text{BiTa}_2\text{O}_6\text{F}$, $\text{Sb}^{\text{III}} \text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_6(\text{OH})$ und dem Pyrochlor-Typ strukturelle Beziehungen, der in Tab. 17 zusammengestellten Art. Die Aehnlichkeit der Pulverdiagramme und der Gitterkonstanten vorgenannter Verbindungen (Tab. 17) mit den entsprechenden Daten der in dieser Arbeit gefundenen kubischen Verbindungen (Tab. 16, 17) spricht für eine nahe Verwandtschaft.

Die genaue chemische Zusammensetzung der in Tab. 16 aufgeführten kubischen Phasen und deren strukturelle Interpretation wurde im Rahmen dieser Ar-

beit noch nicht angestrebt. Immerhin sei folgende Deutung mitgeteilt. Pulverdiagramme verschiedener Proben, welche im Dreistoffsystem Ga_2O_3 , Bi_2O_3 , Ta_2O_5 hergestellt wurden, wobei das Verhältnis Ga/Bi konstant = etwa 1/2 gehalten wurde, erschienen am reinsten bei einer eingewogenen Zusammensetzung $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$, was zu einer Formel



führt, welche grosse Aehnlichkeit mit dem vorerwähnten $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ besitzt. Es scheint also, dass sich in diesen ternären Verbindungen das 5-wertige Ta bzw. Nb und etwa gleich grosse 3-wertige Ionen (Al, Ga, Cr, Fe) strukturell gleichwertig verhalten und in zufälliger Weise die Punktlage 16d des E8_1 -Pyrochlor-Typs besetzen (Vgl. Tab. 18).

6. STRUKTURELLE BEZIEHUNGEN ZWISCHEN DEN TYPEN DES «HALBBROOKIT», WOLFRAMIT UND COLUMBIT.

Die Struktur des *Wolframit* (FeWO_4) wurde von Keeling (1957) mit Einkristallen des NiWO_4 neu bestimmt. Es ergab sich eine Atomanordnung, welche erheblich von der im Strukturbericht II gegebenen (HO_6 -Typ) abweicht. Als Raumgruppe fand er $\text{C}_{2h}^2\text{-P2}/c$. Bei dieser Achsenwahl ergaben sich

$$a = 4.60$$

$$b = 5.66$$

$$c = 4.91$$

$$\beta = 90^\circ 5' \pm 5'$$

Ni besetzt 2f: $\frac{1}{2} y \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2} \bar{y} \frac{3}{4}$ mit $y = 0.65$

W » 2e: $0 y \frac{1}{4}$; $0 \bar{y} \frac{3}{4}$ mit $y = 0.18$

O_I » 4g: $x y z$; $x \bar{y} \frac{1}{2} + z$; $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$; $\bar{x} y \frac{1}{2} - z$ mit $x = 0.22$

$$y = 0.11$$

$$z = 0.96$$

O_{II} » 4g: » » » » mit $x = 0.26$

$$y = 0.38$$

$$z = 0.39$$

Nach Einsatz der Parameterwerte ergibt sich

Ni: $\frac{1}{2} 0.65 \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2} 0.35 \frac{3}{4}$

W: $0 0.18 \frac{1}{4}$; $0 0.82 \frac{3}{4}$

O_I: 0.22 0.11 0.96; 0.22 0.89 0.46; 0.78 0.89 0.04; 0.78 0.11 0.54

O_{II}: 0.26 0.38 0.39; 0.26 0.62 0.89; 0.74 0.62 0.61; 0.74 0.38 0.11

C_{2h}^1 -P2/c ist eine Untergruppe von D_{2h}^1 -Pbcn, in welcher die folgende vierzählige Punktlage existiert:

$$4c: \frac{1}{2} \frac{1}{2} +y \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} -y \frac{1}{2} \\ 0 \ y \frac{1}{2}; \ 0 \ y \frac{1}{2}$$

Setzt man hier $y = 0.165$ (Mittelwert von $(\frac{1}{2}-y_{Ni})$ und y_W), so erhält man die Werte:

$$(Ni, W): \begin{cases} \frac{1}{2} \ 0.665 \ \frac{1}{2}; \ \frac{1}{2} \ 0.335 \ \frac{1}{2} \\ 0 \ 0.165 \ \frac{1}{2}; \ 0 \ 0.835 \ \frac{1}{2} \end{cases}$$

Man vergleiche diese Werte mit den obigen für Ni und W.

Weiterhin existiert eine 8-zählige Punktlage (in anderer Ordnung als in den Internationalen Tabellen aufgeführt):

$$8d: xyz; \ x\bar{y} \ \frac{1}{2}+z; \ \bar{x}y\bar{z}; \ \bar{x}y \ \frac{1}{2}-z; \\ \frac{1}{2}-x \ \frac{1}{2}-y \ \frac{1}{2}+z; \ \frac{1}{2}-x \ \frac{1}{2}+y \ z; \ \frac{1}{2}+x \ \frac{1}{2}+y \ \frac{1}{2}-z; \ \frac{1}{2}+x \ \frac{1}{2}-y \ \bar{z}.$$

Wählt man auch hier für x, y, z geeignete Mittelwerte der O_1 - und O_2 -Parameter, nämlich:

$x = 0.24; y = 0.115; z = -0.075$, dann ergeben sich die speziellen Werte.

$$O: \begin{cases} 0.24 \ 0.12 \ 0.93; \ 0.24 \ 0.89 \ 0.43; \ 0.76 \ 0.89 \ 0.08; \ 0.76 \ 0.12 \ 0.58 \\ 0.26 \ 0.39 \ 0.43; \ 0.26 \ 0.62 \ 0.93; \ 0.74 \ 0.62 \ 0.58; \ 0.74 \ 0.39 \ 0.08 \end{cases}$$

Man beachte die grosse Aehnlichkeit dieser acht Koordinatentripel mit denjenigen oben für O_1 und O_2 angeführten.

Es ist also möglich, den *zwei* in P2/c vorliegenden zweizähligen Punktlagen für geordnetes Ni und W in Pbcn *eine* vierzählige Punktlage für ungeordnetes Ni und W zuzuordnen mit einem mittleren y -Parameter. Gleichzeitig gehen dann die *zwei* vierzähligen Punktlagen für O_1 und O_2 in *eine* 8-zählige Punktlage für den Sauerstoff über mit x, y, z als geeigneten Mittelwerten der O_1 - und O_2 -Lagen in P2/c.

Man darf daher annehmen, dass zwischen Wolframit- und Halbbrookit-Typ Ordnungs-Unordnungs-Beziehungen vorliegen, in dem Sinne, dass der Wolframit-Typ ein geordneter Halbbrookit-Typ ist (wie etwa der Zinkblende-Typ ein geordneter Diamant-Typ ist). Die Beziehungen sind also *nicht* solche von «Überstruktur» und «Struktur» sondern eher solche von «Spaltstruktur» und «Struktur» (siehe Fussnote der Fig. 1), da durch die «Ordnung» keine Vervielfachung der (kleinstmöglichen) Elementarzelle eintritt. Die zusätzlichen Linien sind also keine Ueberstruktur-Linien, sondern «Spaltstruktur-Linien».

Obwohl im Rahmen dieser Untersuchung keine Verbindung mit Columbit-Struktur auftrat (und auch nicht zu erwarten war), sei die Struktur des Columbit aus systematischen Gründen in diese Betrachtung mit einbezogen.

Während beim Uebergang Halbbrookit \rightarrow Wolframit eine Unordnung (A,B) in die Ordnung AB übergeht (ohne Zellvergrösserung) tritt beim (hypothetischen) Ue-

bergang Halbrookit → Columbit eine Unordnung (A,B,B) in die Ordnung ABBABB ... ein, jetzt aber unter Zellvergrößerung, also unter Ueberstrukturbildung (die a-Achse wird verdreifacht). Fig. 1 zeigt die Verhältnisse schematisch.

Wegen der in der Literatur herrschenden Unheitlichkeit (und dadurch bedingter Unübersichtlichkeit der strukturellen Beziehungen) der «Aufstellungen» gibt Tab. 19 einen Ueberblick über einige typische Vertreter und deren «Aufstellungen». Die Aehnlichkeit der Halbrookit-, Wolframit- und Columbit-Typen mit dem Brookit-Typ berücksichtigend, scheint es zweckmässig, alle diese 4 Typen «topologisch analog» aufzustellen, entsprechend der letzten Kolonne, d.h. a (bzw. a/2 im Brookit und a/3 im Columbit) als den kleinsten Wert, b als den grössten und c den mittleren Wert zu wählen.

Unter Berücksichtigung von Literaturdaten, insbesondere von Schröcke (1960, 1961), Bayer (1962) und Andersen (1962) scheinen bei Wolframaten, Niobaten und Tantalaten, in welchen sich das Verhältnis der Kationen zu den Sauerstoffionen wie 1:2 verhält, also bei Verbindungen des Formeltyps $A_m B_n O_{2(m+n)}$ mit $B = W, Nb$ oder Ta , und in welchen alle Kationen oktaedrisch von Sauerstoffionen umgeben sind, die Strukturtypen der Tabelle 20 von besonderer Häufigkeit zu sein. Man erkennt:

eine Wolframitgruppe: $W_u, W_g, 3-W_g$

eine Rutilgruppe: $R_u, 3-R_g$

und den $AlNbO_4$ -Typ

im folgenden wegen seiner deutlich monoklinen Symmetrie und geordneten Kationenverteilung durch die Abkürzung « M_g » charakterisiert.

7. DAS VERHALTEN DER QUASIBINÄREN SCHNITTE

IN DEN OXYD-DREISTOFFSYSTEMEN*

7. 1. $A (B', B'') O_4$ -Schnitte mit $B' = Ta, B'' = Nb$ (Vgl. Tab. 23)

$AlTaO_4 - AlNbO_4$

Die Proben wurden 12 Stunden bei 1400° C geglüht. Die röntgenographische Untersuchung ergab eine lückenlose Mischungsreihe mit M_g -Typ. Die Gitterkonstanten der Endglieder wurden oben mitgeteilt.

* In den folgenden Beschreibungen werden die vorstehend eingeführten Kurzsymbole R_u, W_g, W_u und M_g verwendet. R bedeutet Rutil, W bedeutet Wolframit und M bedeutet den deutlich monoklinen Typ des $AlNbO_4$ (Pedersen, 1962). «g» bedeutet geordnete und «u» ungeordnete Kationenverteilung.

GaTaO₄ - GaNbO₄

Die Proben wurden bei 1400°C 12 Stunden geblüht. Die röntgenographische Untersuchung ergab folgendes: Vom GaTaO₄ (W_g-Typ) geht eine kontinuierliche Mischkristallreihe bis Ta/Nb=7/3. Von dieser Zusammensetzung bis zum reinen GaNbO₄ existiert eine kontinuierliche Mischkristallreihe mit M_g-Typ. Die Gitterkonstanten der reinen Endglieder wurden oben mitgeteilt.

CrTaO₄ - CrNbO₄

Die Proben wurden bei 1300°C 24 Stunden geblüht. Die röntgenographische Untersuchung ergab eine kontinuierliche, lückenlose Mischkristallreihe mit R_u-Struktur. Die Reaktion verlief vollständig. Die Gitterkonstanten der Endglieder wurden oben mitgeteilt.

FeTaO₄ - FeNbO₄

Zwei Glühungen wurden durchgeführt, erstens 24h bei 1200°C, zweitens 24h bei 1300°C. Die röntgenographische Untersuchung ergab folgendes.

a) 1200°-Reihe. Das FeTaO₄ mit R_u-Typ nimmt mindestens etwa 10% FeNbO₄ in fester Lösung auf. FeNbO₄ wurde im W_u-Typ erhalten. In den Mischproben erschien es im W_g-Typ. Einige Fremdlinien deuteten auf unvollständige Reaktion der Produkte.

b) 1300°-Reihe. Das FeTaO₄ mit R_u-Typ nahm bis zu etwa 70% FeNbO₄ in fester Lösung auf. FeNbO₄ erschien als W_g-Typ und nahm bis etwa 10% FeTaO₄ in fester Lösung auf.

Abgesehen von einigen Fremdlinien zeigten die Diagramme aller Proben nur die Linien der Endglieder bzw. deren Mischkristalle. Die Gitterkonstanten der Endglieder wurden oben mitgeteilt.

RhTaO₄ - RhNbO₄

Die Proben wurden bei 1000°C eine Woche und bei 1150°C zwei Tage geblüht. Die röntgenographische Untersuchung ergab eine kontinuierliche, lückenlose Mischkristallreihe mit R_u-Struktur. Unter den angewandten Glühbedingungen verlief die Reaktion nur im Niob-reichen Gebiet vollständig. Im Tantal-reichen Gebiet waren stets noch Interferenzen des Tief-Ta₂O₅ vorhanden, (über die Gitterkonstanten der Endglieder siehe oben).

InTaO₄ - InNbO₄

Die Proben wurden bei 1350°C 24 Stunden geblüht. Die röntgenographische Untersuchung ergab, dass eine kontinuierliche, lückenlose Mischkristallreihe vom W_g-Typ vorhanden ist. Die Reaktion verlief vollständig (über Struktur und Gitterkonstanten der Endglieder siehe oben).

BiTaO₄ - BiNbO₄

Ueber die komplizierten strukturellen Verhältnisse der Endglieder wurde bereits oben gesprochen. Glühungen wurden bei

1300°, 6 Stunden

1200°, 24 - »

800°, und 1000°, jeweils 24 Stunden

650°, 48 Stunden

durchgeführt. An Einzelheiten sei folgendes mitgeteilt :

~ 1300°: Nur auf der Ta-Seite wurden ungeschmolzene Sinterprodukte erhalten mit charakteristischen Pulverdiagrammen (siehe oben). Ueber eventuelle Mischkristallbildungen kann nichts ausgesagt werden.

~ 1200°: «Produkt II», welches auf der Nb-Seite eine reversible Umwandlung in «Produkt III» (eine dem Bismutotantalit entsprechende Phase) zeigte, scheint eine kontinuierliche Mischkristallreihe mit dem «Produkt II» der Ta-Seite zu bilden.

~ 800°: Es besteht eine kontinuierliche Mischkristallreihe zwischen den «Produkten III» der Ta- und Nb-Seite, also des Minerals «Bismutotantalit».

~ 650°: Bei allen Filmen dominierten die Linien eines kub. flz. Gitters mit $a = 5.5$. Dieses scheint eine kontinuierliche Mischkristallreihe von der Ta- zur Nb-Seite zu bilden. Ob es jedoch einer Zusammensetzung $\text{Bi}(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_4$ entspricht, scheint fraglich. Strukturelle Eigentümlichkeiten dieser «Phase» wurden oben in Abschnitt 4 diskutiert.

7,2 (*A', A''*)TaO₄ - *Schnitte mit A' oder A'' = Al, Ga, Cr, Fe, Rh, In, Bi* (Vgl. Tab. 24 bis 30)

AlTaO₄ - GaTaO₄

Proben wurden bei 1300°C/24h, 1350°C/24h, 1400°C/24h, 1450°C/12h, 1500°C/12h, 1580°C/6h, 1700°C/2h gegläht.

Die röntgenographische Untersuchung zeigt das Auftreten von 3 Phasen: M_g-Typ, R_u-Typ und W_g-Typ.

Die Bildung der tetragonalen R_u-Phase findet um ca. 1400°C statt und zwar bei der Zusammensetzung Ta(Al_{0,5}Ga_{0,5})O₄ bis Ta(Al_{0,4}Ga_{0,6})O₄. Unterhalb dieser Temperatur sind im ganzen System nur die M_g- und W_g-Phasen stabil. Ueber das bei den verschiedenen Temperaturen gefundene Mischkristallverhalten siehe Tab. 24.

AlTaO₄ - CrTaO₄

Proben wurden bei 1200°C/24h, 1300°C/24h, 1400°C/12h 1500°C/6h gegläht.

Die röntgenographische Untersuchung zeigte, dass nur die Strukturen der Endglieder (M_g- und R_u-Typ) auftreten, mit von der Temperatur abhängiger

Fähigkeit von Mischkristallbildung. Während der R_u -Typ des $CrTaO_4$ weit in den quasibinären Schnitt hineinreichte, wurde bei dem M_g -Typ des $AlTaO_4$ praktisch keine Mischbarkeit mit $CrTaO_4$ festgestellt (Siehe Tab. 24). Die Reaktion verlief vollständig nur für die Proben, die bei höheren Temperaturen geglüht wurden, wobei aber ein Cr_2O_3 -Verlust in Kauf genommen werden muss. Dies geht aus Interferenzen von frei gebliebenem Ta_2O_5 hervor.

$AlTaO_4 - FeTaO_4$

Proben wurden bei Temperaturen von $1000^\circ/24h$, $1100^\circ/24h$, $1200^\circ/24h$, $1300^\circ/24h$, $1400^\circ/12h$ geglüht.

Die röntgenographische Untersuchung ergab, dass die Reaktion nicht vollständig abläuft. An Phasen wurden lediglich diejenigen der Endglieder gefunden, also M_g - und R_u -Typ mit temperaturabhängiger Fähigkeit zur Mischkristallbildung (s. Tab. 24). Zusätzliche relativ schwache Fremdlinien deuteten auf die Unvollständigkeit der Reaktionen, insbesondere bei den tieferen Glühtemperaturen, bzw. auf Variation des Eisens in Bezug auf seine Wertigkeit.

$AlTaO_4 - RhTaO_4$

Die Proben wurden bei $1000^\circ C$ eine Woche, und bei $1150^\circ C$ zwei Tage geglüht.

Die röntgenographische Untersuchung zeigt, dass im Rh-reichen Feld des Systems die Interferenzen einer R_u -Phase vorherrschen. Zusätzliche Interferenzen von Tief- Ta_2O_5 zeigen, dass unter diesen Glühbedingungen die Reaktion nicht vollständig verlief. Ueber die Ausdehnung der Mischkristallbildung siehe Tab. 24.

$AlTaO_4 - InTaO_4$

Proben wurden bei $1350^\circ C/24h$, $1400^\circ C/24h$ geglüht. Röntgenographische Untersuchung: Keine Mischkristallbildung trat ein. Auf den Pulveraufnahmen wurden nebeneinander die Interferenzen der Endglieder (M_g - und W_g -Typ) beobachtet.

$AlTaO_4 - BiTaO_4$

Proben wurden bei $850^\circ C/24h$, $1000^\circ C/24h$, $1200^\circ C/12h$, $1300^\circ C/12h$ geglüht.

Röntgenographische Untersuchung: Mischbarkeit wurde nicht beobachtet. Im mittleren Gebiet des Systems treten jedoch Interferenzen einer kubischen Pyrochlor-ähnlichen Struktur auf. Diese Phase wurde am reinsten bei der eingewogenen Zusammensetzung $Ta(Al_{0.4}Bi_{0.6})O_4$ erhalten (bei $1200^\circ C$). Auf Grund der obigen Diskussionen in Abschnitt 5. dürfte die ideale Zusammensetzung dieser Phase nicht auf dem hier untersuchten quasibinären Schnitt liegen, sondern etwa die Formel $Bi_2(Al,Ta)_2O_7$ haben.

$GaTaO_4 - AlTaO_4$ siehe unter $AlTaO_4$

$GaTaO_4 - CrTaO_4$

Proben wurden bei 1100°C/24h, 1200°C/24h, 1300°C/12h, 1400°C/12h, 1500°C/6h gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Es wurden nur die Phasen der Endglieder (W_g und R_u) gefunden mit temperaturabhängiger Mischkristallbildung. Siehe Tabelle 25. Bei den tieferen Glühtemperaturen zeigte besonders auf der Cr-Seite das Auftreten einiger Fremdlinien (vorwiegend Ta_2O_5), dass bei den angewendeten Zeiten die Reaktion noch nicht vollständig abgelaufen war.

 $GaTaO_4 - FeTaO_4$

Proben wurden bei 1200°C/24h, 1300°C/24h, 1400°C/12h und 1500°C/6h gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Es wurden nur die Phasen der Endglieder (R_u und W_g einerseits, R_u andererseits) gefunden mit temperaturabhängiger Mischkristallbildung. Siehe Tabelle 25.

 $GaTaO_4 - RhTaO_4$

Die Proben wurden bei 1000°C eine Woche gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Es wurden nur die Phasen der Endglieder (W_g und R_u) gefunden mit temperaturabhängiger Mischkristallbildung. Siehe Tabelle 25.

Bei der tiefen Glüh-Temperatur war die Reaktion nicht vollständig verlaufen, wie aus der Anwesenheit von Interferenzen des Tief- Ta_2O_5 hervorgeht. Bei 1200°C geglähte Proben zeigten, dass das Rh_2O_3 sich zersetzte.

 $GaTaO_4 - InTaO_4$

Proben wurden bei 1200°C/24h, 1400°C/12h gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Bei 1400°C verläuft die Reaktion fast vollständig. Es ist eine lückenlose Mischkristallreihe der W_g -Phase vorhanden.

Während die Endglieder β -Werte haben, die deutlich von 90° abweichen, wird in der Mischkristallreihe bei $Ga/In \sim 8/2$ eine W_g -Phase erreicht, bei welcher $\beta = 90^\circ$ ist.

 $GaTaO_4 - BiTaO_4$

Proben wurden bei Temperaturen von 850°C/24h, 1000°C/24h, 1200°C/24h, 1300°C/12h gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Mischbarkeit wurde nicht beobachtet. Im mittleren Gebiet des Systems treten jedoch Interferenzen einer kubischen Pyrochlor-ähnlichen Struktur auf. Diese Phase wurde am reinsten bei der eingewogenen

Zusammensetzung $Ta(Ga_{0,3}Bi_{0,7})O_4$ erhalten (bei 1200°C). Auf Grund der obigen Diskussion in Abschnitt 5. dürfte die ideale Zusammensetzung dieser Phase nicht auf dem hier untersuchten quasibinären Schnitt liegen, sondern etwa die Formel $Bi_2(Ga,Ta)_2O_7$ haben.

$CrTaO_4 - AlTaO_4$ siehe unter $AlTaO_4$.

$CrTaO_4 - GaTaO_4$ siehe unter $GaTaO_4$.

$CrTaO_4 - FeTaO_4$

Die Proben wurden bei 1300°C/24h gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Es existiert eine kontinuierliche lückenlose Mischkristallreihe mit der Ru -Struktur.

$CrTaO_4 - RhTaO_4$

Die Proben wurden bei 1100°C zwei Tage gegläht.

Die röntgenographische Untersuchung ergab das Auftreten einer kontinuierlichen, lückenlosen Mischkristallreihe mit der R -Struktur. Die Pulveraufnahmen zeigten noch Interferenzen von $Tief-Ta_2O_5$, woraus folgt, dass die Reaktion unter diesen Glühbedingungen nicht vollständig verlief.

$CrTaO_4 - InTaO_4$

Proben wurden bei 1300°C/24h, 1400°C/24h gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Es wurden nur die Interferenzen der Endglieder (Ru und W_g) gefunden. Ueber die nur geringe Fähigkeit zu Mischkristallbildung siehe Tabelle 26.

$CrTaO_4 - BiTaO_4$

Die Proben wurden bei 1150°C/24h gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Mischbarkeit wurde nicht beobachtet. Im mittleren Gebiet des Systems treten jedoch Interferenzen einer kubischen Pyrochlor-ähnlichen Struktur auf. Diese Phase wurde am reinsten erhalten bei der eingewogenen Zusammensetzung $(Cr_{0,2}Bi_{0,8})TaO_4$. Auf Grund der obigen Diskussion in Abschnitt 5. dürfte die ideale Zusammensetzung dieser Phase nicht auf dem hier untersuchten quasibinären Schnitt liegen, sondern etwa die Formel $Bi_2(Cr,Ta)_2O_7$ haben.

$FeTaO_4 - AlTaO_4$ siehe unter $AlTaO_4$

$FeTaO_4 - GaTaO_4$ » » $GaTaO_4$

$FeTaO_4 - CrTaO_4$ » » $CrTaO_4$

FeTaO₄ - RhTaO₄

Die Proben wurden bei 1100°C zwei Tage geglüht

Röntgenographische Untersuchung: Eine kontinuierliche, lückenlose Mischkristallreihe mit R_u -Struktur ist festzustellen.

Beim Fe-reichen Gebiet des Systems sind noch Interferenzen von freigebliebenem Tief-Ta₂O₅ vorhanden.

FeTaO₄ - InTaO₄

Proben wurden bei 1200°C/24h, 1300°C/24h geglüht.

Röntgenographische Untersuchung: Es wurden nur die Strukturtypen der Endglieder (R_u und W_g) gefunden. Bezüglich des Mischkristallverhaltens siehe Tabelle 27.

FeTaO₄ - BiTaO₄

Die Proben wurden bei 1150°C/24h geglüht.

Röntgenographische Untersuchung: Mischbarkeit wurde nicht beobachtet. Im mittleren Gebiet des Systems treten jedoch Interferenzen einer kubischen Pyrochlor-ähnlichen Struktur auf. Diese Phase wurde am reinsten erhalten bei der eingewogenen Zusammensetzung (Fe_{0.2}Bi_{0.8})TaO₄. Auf Grund der obigen Diskussion in Abschnitt 5. dürfte die ideale Zusammensetzung dieser Phase nicht auf dem hier untersuchten quasibinären Schnitt liegen, sondern etwa die Formel Bi₂(Fe,Ta)₂O₇ haben.

RhTaO₄ - AlTaO₄ siehe unter AlTaO₄

RhTaO₄ - GaTaO₄ » » GaTaO₄

RhTaO₄ - CrTaO₄ » » CrTaO₄

RhTaO₄ - FeTaO₄ » » FeTaO₄

RhTaO₄ - InTaO₄

Die Proben wurden bei 1000°C/24h geglüht.

Röntgenographische Untersuchung: Es war keine Mischkristallbildung oder Verbindungsbildung festzustellen.

RhTaO₄ - BiTaO₄

Die Proben wurden bei 1000°C/24h geglüht.

Röntgenographische Untersuchung: Es war keine Mischkristallbildung oder Verbindungsbildung festzustellen.

$InTaO_4 - AlTaO_4$ siehe unter $AlTaO_4$

$InTaO_4 - GaTaO_4$ » » $GaTaO_4$

$InTaO_4 - CrTaO_4$ » » $CrTaO_4$

$InTaO_4 - FeTaO_4$ » » $FeTaO_4$

$InTaO_4 - RhTaO_4$ » » $RhTaO_4$

$InTaO_4 - BiTaO_4$

Die Proben wurden bei 1150°C/24h gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Es war keine Mischkristall- oder Verbindungsbildung festzustellen.

7,3 (A,A'')NbO₄-Schnitte mit A' oder A'' = Al, Ga, Cr, Fe, Rh, In, Bi (Vgl. Tab. 24 bis 30)

$AlNbO_4 - GaNbO_4$

Die Proben wurden bei 1300°C/24h, 1400°C/24h gegläht.

Die Röntgenographische Untersuchung ergab eine kontinuierliche lückenlose Mischkristallreihe mit der M_g-Struktur.

$AlNbO_4 - CrNbO_4$

Proben wurden bei 1000°C/24h, 1150°C/24h, 1300°C/24h, 1400°C/12h gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Es wurden nur die Strukturen der Endglieder (M_g und R_u) gefunden. Ueber das Mischkristallverhalten siehe Tabelle 24.

$AlNbO_4 - FeNbO_4$

Proben wurden bei 1100°C/24h, 1300°C/24h gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Es wurden nur die Strukturen der Endglieder (M_g und W_g) gefunden, sowie verschiedene Fremdlinien, wohl infolge der Wertigkeitsvariabilität des Eisens. Ueber das Mischkristallverhalten siehe Tabelle 24.

$AlNbO_4 - RhNbO_4$

Die Proben wurden bei 1000°C eine Woche gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Es wurden nur die Strukturen der Endglieder (M_g und R_u) gefunden, sowie einige Linien von übrig gebliebenem Nb₂O₅. Ueber das Mischkristallverhalten siehe Tabelle 24.

$AlNbO_4 - InNbO_4$

Proben wurden bei 1200°C/24h, 1400°C/12h, gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Es ist keine Mischkristall- oder Verbindungsbildung festzustellen. Die Interferenzen beider Endglieder erscheinen bei Proben intermediärer Zusammensetzung nebeneinander.

AlNbO₄ - BiNbO₄

Proben wurden bei 850°C/24h, 1000°C/24h, 1150°C/24h, 1200°C/24h geblüht.

Röntgenographische Untersuchung: In diesem System ist keine kubische Phase vorhanden, wie das der Fall war beim entsprechenden System AlTaO₄-BiTaO₄. Es wurde weder Mischkristall- oder sonstige Verbindungsbildung beobachtet.

GaNbO₄ - AlNbO₄ siehe unter AlNbO₄

GaNbO₄ - CrNbO₄

Proben wurden bei 1100°C/24h, 1150°C/24h, 1200°C/24h 1300°C/24h, 1400°C/24h geblüht.

Die röntgenographische Untersuchung ergab, dass ausser den Strukturen der Endglieder (*M_g* und *R_u*), über deren Mischkristallverhalten Tabelle 25 Auskunft gibt, bei etwa (Ga_{0.8}Cr_{0.2})NbO₄ Phasen des Wolframit-Typs (*W_g* oder *W_u*) auftreten. Der *W_g* Typ wurde bei tieferen, der *W_u*-Typ bei höheren Temperaturen erhalten, jedoch niemals ganz sauber. Es waren stets auch noch Linien des *M_g*- oder *R_u*-Typs oder von beiden Typen, je nach Abschreckgeschwindigkeit, sichtbar. Die Auswertung des *W_u*-Linienmusters gibt Tabelle 21.

GaNbO₄ - FeNbO₄

Proben wurden bei 1100°C/24h, 1200°C/24h, 1300°C/24h, 1400°C/12h geblüht.

Die röntgenographische Untersuchung ergab nur das Vorhandensein der Strukturen der Endglieder (*M_g* einerseits, *W_u* oder *W_g* andererseits). Ueber das Mischkristallverhalten gibt Tabelle 25 Auskunft. Ob sich auf der Fe-Seite der *W_u*- oder *W_g*-Typ ausbildete, hing einerseits von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab, andererseits von dem Fe/Ga-Verhältnis. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, dass GaNbO₄ im *M_g*-Typ kristallisiert, in welchem Ga und Nb topologisch verschiedene Positionen einnehmen, was daraufhin deutet, dass sich Ga und Nb strukturell verschieden verhalten als Fe und Nb (FeNbO₄ kristallisiert in *W*-Typen, in denen die Kationenlagen topologisch gleich sind). Die Auswertung eines *W_g*-Diagramms des (Fe_{0.3}Ga_{0.7})NbO₄ zeigt Tabelle 22.

GaNbO₄ - RhNbO₄

Die Proben wurden bei 1000°C eine Woche geblüht, sowie bei 1200°C/24h.

Die röntgenographische Untersuchung zeigte, dass sich nur die Strukturen

der reinen Endglieder (M_g und R_u) ohne Mischkristallbildung einstellen. Infolge der Zersetzung des Rh_2O_3 wurden zusätzlich Fremdlinien beobachtet.

$GaNbO_4 - InNbO_4$

Proben wurden bei 1200°C/24h, 1300°C/24h, 1400°C/12h gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Es wurden nur die Strukturtypen der Endglieder (M_g und W_g) gefunden. Ueber das Mischkristallverhalten siehe Tabelle 25. Bemerkenswert ist dazu noch folgendes: Bei 1380°C ergab sich eine W_g -Mischkristallreihe vom reinen $InNbO_4$ bis etwa $(In_{0.1}Ga_{0.9})NbO_4$ mit scharfen Linien. Bei 1200° reichte diese Mischkristallreihe jedoch nur bis etwa $(In_{0.4}Ga_{0.6})NbO_4$ und die Linien wurden mit zunehmendem Ga-Gehalt deutlich diffuser (eventuelle «trikline» Aufspaltung?). Bei 1100° war dieser Effekt noch erheblich deutlicher wahrnehmbar, sodass beim In/Ga-Verhältnis etwa = 1/1 statt Linien nur noch «Bänder» beobachtet wurden.

$GaNbO_4 - BiNbO_4$

Proben wurden bei 800°C/24h, 1000°C/24h, 1150°C/24h gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Mischbarkeit wurde nicht beobachtet. Im mittleren Gebiet des Systems treten jedoch Interferenzen einer kubischen Pyrochlor-ähnlichen Struktur auf. Diese Phase wurde am reinsten erhalten bei der eingewogenen Zusammensetzung $(Ga_{0.3}Bi_{0.7})NbO_4$. Auf Grund der obigen Diskussion in Abschnitt 5. dürfte die ideale Zusammensetzung dieser Phase nicht auf dem hier untersuchten quasibinären Schnitt liegen, sondern etwa die Formel $Bi_2(Ga,Nb)_2O_7$ haben.

$CrNbO_4 - AlNbO_4$ siehe unter $AlNbO_4$

$CrNbO_4 - GaNbO_4$ » » $GaNbO_4$

$CrNbO_4 - FeNbO_4$

Die Proben wurden bei 1300°C/24h gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Es wurden nur die Strukturen der Endglieder (R_u und W_g bzw. W_u) gefunden. Ueber das Mischkristallverhalten siehe Tabelle 26.

Im Gegensatz zum Ga scheint das Cr auf das $FeNbO_4$ einen Unordnung-be-günstigenden Einfluss zu haben, denn bei der gewählten Abkühlungsgeschwindigkeit erschien das reine $FeNbO_4$ im W_g -Typ, die Probe $(Fe_{0.9}Cr_{0.1})NbO_4$ bestand aber aus $W_u + R_u$.

CrNbO₄ – RhNbO₄

Die Proben wurden bei 1100°C/24h gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Eine lückenlose Mischkristallreihe mit R_u-Struktur ist festzustellen. Die Reaktion verlief wegen der niedrigen Glüh-temperatur nicht ganz vollständig.

CrNbO₄ – InNbO₄

Proben wurden bei 1300°C/24h, 1400°C/24h gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Es wurden nur die Strukturen der End-glieder (R_u und W_g) gefunden. Ueber das Mischkristallverhalten siehe Tabelle 26.

CrNbO₄ – BiNbO₄

Die Proben wurden bei 1150°C/24h gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Mischbarkeit wurde nicht beobachtet. Im mittleren Gebiet des Systems treten jedoch Interferenzen einer kubischen Pyro-chlor-ähnlichen Struktur auf. Diese Phase wurde am reinsten erhalten bei der eingewogenen Zusammensetzung (Cr_{0.3}Bi_{0.7})NbO₄. Auf Grund der obigen Diskussion in Abschnitt 5. dürfte die ideale Zusammensetzung dieser Phase nicht auf dem hier untersuchten quasibinären Schnitt liegen, sondern etwa die Formel Bi₂(Cr,Nb)₂O₇ haben.

FeNbO₄ – AlNbO₄ siehe unter AlNbO₄

FeNbO₄ – GaNbO₄ » » GaNbO₄

FeNbO₄ – CrNbO₄ » » CrNbO₄

FeNbO₄ – RhNbO₄

Die Proben wurden bei 1100°C/24h gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Es wurden nur die Strukturen der End-glieder (W_g, W_u einerseits und R_u andererseits) gefunden. Ueber das Mischkristall-verhalten siehe Tabelle 27. Weiterhin ist bemerkenswert, dass das reine FeNbO₄ im W_g-Typ erschien, hingegen trat in den Rh-haltigen Proben der Wolframit-Typ als W_u-Typ auf.

FeNbO₄ – InNbO₄

Die Proben wurden bei 1300°C/24h gegläht.

Die röntgenographische Untersuchung ergab eine lückenlose Mischkristallreihe mit der W_g-Struktur. Bemerkenswert ist bei dieser Reihe noch folgendes: Der W_g-Typ der Endglieder ist deutlich monoklin. In der Mischkristallreihe wird er

aber bei etwa $(\text{Fe}_{0.8}\text{In}_{0.2})\text{NbO}_4$ «scheinbar» orthorhombisch (keine Aufspaltungen der Reflexe h0l und hkl), d.h. $\beta = 90^\circ$.

FeNbO₄ – BiNbO₄

Die Proben wurden bei 1150°C/24h lang gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Mischbarkeit wurde nicht beobachtet. Im mittleren Gebiet des Systems treten jedoch Interferenzen einer kubischen Pyrochlor-ähnlichen Struktur auf. Diese Phase wurde am reinsten erhalten bei der ein- gewogenen Zusammensetzung $(\text{Fe}_{0.3}\text{Bi}_{0.7})\text{NbO}_4$. Auf Grund der obigen Diskussion in Abschnitt 5. dürfte die ideale Zusammensetzung dieser Phase nicht auf dem hier untersuchten quasibinären Schnitt liegen, sondern etwa die Formel $\text{Bi}_2(\text{Fe,Nb})_2\text{O}_7$ haben.

RhNbO₄ – AlNbO₄ siehe unter *AlNbO₄*

RhNbO₄ – GaNbO₄ » » *GaNbO₄*

RhNbO₄ – CrNbO₄ » » *CrNbO₄*

RhNbO₄ – FeNbO₄ » » *FeNbO₄*

RhNbO₄ – InNbO₄

Die Proben wurden bei 1100°C/24h gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Es wurde weder Mischkristall- noch Ver- bindungsbildung beobachtet.

RhNbO₄ – BiNbO₄

Die Proben wurden bei 1050°C/24h gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Es wurde weder Mischkristall- noch Ver- bindungsbildung beobachtet.

InNbO₄ – AlNbO₄ siehe unter *AlNbO₄*

InNbO₄ – GaNbO₄ » » *GaNbO₄*

InNbO₄ – CrNbO₄ » » *CrNbO₄*

InNbO₄ – FeNbO₄ » » *FeNbO₄*

InNbO₄ – RhNbO₄ » » *RhNbO₄*

InNbO₄ – BiNbO₄

Die Proben wurden bei 1150°C/24h gegläht.

Röntgenographische Untersuchung: Es wurden nur die Linienmuster der Endglieder gefunden. Auf beiden Seiten tritt Mischkristallbildung bis zu etwa 10 Mol. Prozent ein.

8. TABELLARISCHE ZUSAMMENSTELLUNG DER ERGEBNISSE VON ABSCHNITT 7.

Die Tabellen 23 bis 30 geben in gedrängter Form Auskunft über das gefundene Mischkristallverhalten in den 49 untersuchten quasibinären Schnitten. Jedes System ist zweimal aufgeführt worden (einmal bei jedem Endglied), um Vergleiche zu erleichtern. So finden sich z. B. alle Al-haltigen Systeme in Tabelle 24, alle Ga-haltigen in Tabelle 25 u.s.w. Die horizontalen Striche deuten an, bis zu welcher Zusammensetzung und bei welcher Temperatur Mischkristallbildung gefunden wurde. Da jeweils nur Proben in Stufen von 10 zu 10 Mol% hergestellt wurden, ist die Genauigkeit der Grenzen der gefundenen Mischkristallreihen lediglich innerhalb der durch diese Stufen gegebenen Größenordnung (Vgl. dazu die Fussnote zur Tab. 23). Bezüglich zusätzlicher Einzelheiten muss auf die Beschreibungen des vorigen Abschnittes verwiesen werden. Dort finden sich auch in Einzelfällen Auswertungen der Pulverdiagramme von Endgliedern der Mischkristallreihen.

Die Abkürzungen M_g (AlNbO₄-Typ), W_u und W_g (ungeordneter und geordneter Wolframit-Typ) sowie R_u (Rutil-Typ) wurden im Abschnitt 6 eingeführt. Weitere topologisch wichtige Einzelheiten dieser Strukturtypen werden noch im Abschnitt 9 diskutiert. Im Abschnitt 4 war eine Diskussion der Strukturen der Endglieder gegeben.

K bedeutet die im Abschnitt 5 diskutierte Bi-enthaltende kubische Pyrochlor-ähnliche Struktur.

TI, II, III und IV bezieht sich auf die Reaktionsprodukte, welche bei den Bi-haltigen Endgliedern erhalten wurden (in Abschnitt 4 näher beschrieben), wobei T andeutet, dass die bei diesen Temperaturen erhaltene Phase nach Aurivillius triklin sein soll (Struktur noch unbekannt).

9. DISKUSSION

Die Darstellung und strukturelle Untersuchung von Niobaten und Tantalaten des Formeltyps $A^{3+}B^{5+}O_4$, mit $A = Al, Ga, Cr, Fe, Rh, In$ oder Bi (geordnet nach steigendem Ionenradius), und mit $B = Nb$ oder Ta , sowie deren 49 ternäre «quasibinäre» Mischsysteme (d.h. es wurden alle und nur alle Mischsysteme untersucht, an denen maximal drei verschiedene Kationensorten beteiligt waren) zeigte folgendes:

1) *Die Strukturtypen in den Systemen ohne Wismut.* Bei den Al(0.51)-, Ga-, Cr-, Fe-, Rh- und In (0.81)-haltigen Nb- bzw. Ta-Verbindungen wurden nur vier Strukturtypen des Formeltypes ABO_4 oder $(A,B)O_2$ angetroffen, welchen allen gemeinsam ist, dass sowohl A wie B oktaedrisch umgeben ist und dass diese Oktaeder durch gemeinsame Kanten und Ecken dreidimensional verknüpft sind. Es handelt sich um die folgenden Typen:

a) Rutil (TiO_2)-Typ, tetragonal, in welchem die A^{3+} - und B^{5+} -Ionen *ungeordnet* auf den gleichwertigen Plätzen des Ti verteilt sind. *Abkürzung:* R_u

b) Wolframit-Typen (Wolframit hat die chemische Formel $FeWO_4$).

Abkürzung: W

α) Der eigentliche Wolframit-Typ ist monoklin. Die A^{2+} und B^{6+} (Fe^{2+} W^{6+}), oder, wie bei den hier untersuchten Niobaten und Tantalaten, die A^{3+} und B^{5+} sind *geordnet*, d.h. sie besetzen eigene Gitterkomplexe. *Abkürzung:* W_g

β) Wie hier erstmals gefunden wurde, kann dieser Typ aber auch in *ungeordneter* Form (analog dem Rutil-Typ) existieren, d.h. unter Erhöhung der Symmetrie zur orthorhombischen (ohne Zellvergrößerung!) besetzen die A^{3+} und B^{5+} in zufälliger Weise *einen* Gitterkomplex. Der Winkel β , der im geordneten Wolframit-Typ von 90° etwas abweicht, wird im ungeordneten Wolframit-Typ exakt $= 90^\circ$. *Abkürzung:* W_u

c) $AlNbO_4$ -Typ. Im Rahmen dieser Arbeit war gefunden, dass $AlNbO_4$, $AlTaO_4$ und $GaNbO_4$ isomorph sind und einem bis dahin nicht beschriebenen, monoklinen, Strukturtyp zuzuordnen seien. Da inzwischen (Pedersen, 1962) die Strukturbestimmung des $AlNbO_4$, mitgeteilt wurde, kann auf diese verwiesen werden. Der Typ wurde hier mit M_g symbolisiert, weil die Struktur *deutlich monoklin* ist mit *geordneter* Verteilung der A^{3+} - und B^{5+} - Ionen. Im Gegensatz zu den Wolframit-Typen (W_g - W_u) würde die $AlNbO_4$ -Struktur auch dann monoklin bleiben müssen, wenn Al und Nb zufällig auf die Kationenpunktlagen verteilt wären, da die Al- und Nb-Punktlagen «topologisch» verschieden sind. *Abkürzung:* M_g

2) *Zur Struktur der Bi enthaltenden Systeme.* Während sich die unter 1) genannten Ionen Al (0.51), Ga, Cr, Fe, Rh, In (0.81) in den hier untersuchten Systemen kristallchemisch ähnlich verhalten, d.h. sich in mannigfaltiger Weise gegenseitig substituieren können und mit dem Nb(0.69) und Ta (0.68) zusammen gleichwertige Punkte besetzen können, verhalten sich die Systeme $A^{3+}B^{5+}O_4$, in denen für A^{3+} ganz oder teilweise Bi(0.96) eingeführt wurde, völlig anders: Eine gegenseitige Vertretbarkeit von Bi einerseits und einem Element der Gruppe Al, Ga, Cr, Fe, Rh, In andererseits wurde *nicht* beobachtet, was sich zwanglos als Folge des grösseren Ionenradius des Bi^{3+} (0.96) erklären lässt. Statt dessen traten in Mischsysteme-

men vom Typ z. B. $\text{GaTaO}_4\text{-BiTaO}_4$ bei den eingewogenen Zusammensetzungen von etwa $(\text{Ga}_{0.7}\text{Bi}_{0.3})\text{TaO}_4$ «ternäre»-Strukturen des Pyrochlor-Typs auf, welche strukturell besser als $\text{Bi}_2(\text{GaNb})_2\text{O}_7$ zu formulieren sind. Die erhaltenen Produkte lagen also nicht auf den quasibinären Schnitten $\text{A}'\text{BO}_4\text{-A}''\text{BO}_4$ (wobei B Niob oder Tantal bedeutet). Derartige ternäre Pyrochlor-Phasen wurden jedoch nur mit den relativ kleinen Ionen Al, Ga, Cr, Fe gefunden. Bei den Endgliedern BiNbO_4 und BiTaO_4 wurde keine der unter 1) genannten Strukturen gefunden. Ueber die Beziehungen der hier synthetisierten Bi-haltigen Proben zu den Mineralien Bismutotantalit und Pyrochlor siehe oben Abschnitt 4 und 5.

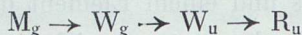
3) Zur Topologie der unter 1) aufgeführten Strukturtypen und zu den sich daraus ergebenden kristallchemischen Konsequenzen. Die unter 1) aufgeführten R-, W- und M-Typen unterscheiden sich strukturell in wichtiger Weise:

Der R_u -Typ ist von den drei Typen topologisch der höchstsymmetrische. (Dass er auch kristallographisch als tetragonaler Typ die höchste Symmetrie hat, spiele bei dieser Betrachtungsweise keine Rolle). Die topologisch relativ hohe Symmetrie erkennt man zum Beispiel daraus, dass die-nur zwei-«gemeinsamen» Kanten in jedem Oktaeder parallel (und so weit wie möglich voneinander entfernt) sind.

Die W -(W_u -und W_g -) Typen sind topologisch weniger symmetrisch als der R-Typ. Die-ebenfalls nur zwei-«gemeinsamen» Kanten eines jeden Oktaeders sind nicht parallel, sondern stehen schief zueinander.

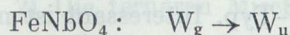
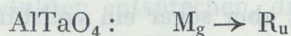
Der M_g -Typ ist topologisch am unsymmetrischsten, z.B. aus folgendem Grunde: Die A- und B- Oktaeder sind topologisch in verschiedener Weise miteinander verknüpft. (In den R- und W-Typen sind die Verknüpfungen der A- und B-Oktaeder jeweils topologisch ununterscheidbar). Weiterhin ist zu bemerken, dass der M_g -Typ in mehreren Punkten die «Pauling-Regeln» nicht erfüllt. Zum Beispiel haben die A-Oktaeder fünf Kanten, die gleichzeitig zu Nachbar-Oktaeder gehören, und die B-Oktaeder haben vier derartige Kanten. (Nach Pauling sollten die Koordinations-Polyeder möglichst wenig gemeinsame Elemente haben; in den R- und W-Typen haben die Oktaeder jeweils nur zwei derartiger Kanten). Die relativ vielen gemeinsamen Kanten im M_g -Typ deuten also darauf, dass dieser Typ seine Existenz stark polarisierenden Einflüssen der Kationen verdankt.

Die hier angetroffenen Typen lassen sich also in eine Reihe steigender topologisch struktureller Symmetrie einordnen:



Bezeichnet man in dieser Reihe die Pfeilrichtung als positive, so ist folgendes zu erwarten:

a) Steigende Temperatur sollte positiven Einfluss haben. Dies ist dort, wo Polymorphie beobachtet wurde, der Fall, wie die folgenden Beispiele zeigen.

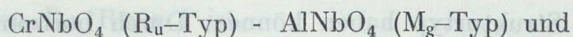


b) Je ähnlicher die A- und B-Ionen einander sind (sei es in Bezug auf Grösse, sei es in Bezug auf Ionen-Symmetrie), desto höher symmetrisch sollte der gewählte Strukturtyp sein. Diese Tendenz ist in der Tat erkennbar, wie Tabelle 31 zeigt, in welcher die Verbindungen nach den Kationen-Radienquotienten R_A/R_B angeordnet sind. Bei Werten in der Nähe von «1» herrscht der R_u -Typ vor.

c) In Systemen, die als Endglieder den M_g - und R_u -Typ haben, kann bei Proben intermediärer Zusammensetzung das Auftreten von W-Typen erwartet werden. Ein derartiges Beispiel wurde in der Tat gefunden im System GaNbO_4 (M_g -Typ)- CrNbO_4 (R_u -Typ). Bei der Zusammensetzung von etwa $\text{Ga}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{NbO}_4$ stellte sich der W-Typ ein (je nach Abkühlungsgeschwindigkeit als W_g - oder W_u -Typ).

4) *Morphotrope Einflüsse des Nb-Ta-Ersatzes.* Tabelle 23 zeigt, dass in vier der untersuchten Systeme die Nb- und Ta-Endglieder gleiche Struktur haben und lückenlos untereinander Mischkristalle bilden. In zwei Fällen ist dies jedoch anders. Es hat GaNbO_4 den M_g -Typ, GaTaO_4 den W_g -Typ; FeNbO_4 den W_g -Typ, FeTaO_4 den R_u -Typ. In beiden Fällen haben also die Niobate, verglichen mit den Tantalaten den relativ weniger symmetrischen Typ, was auf einen stärker polarisierenden Einfluss des Nb gegenüber demjenigen des Ta deutet.

Dieser Unterschied zwischen Nb und Ta beeinflusst auch die Ausdehnung von Mischkristallgebieten. Vergleicht man z. B. die Systeme



so würde man zunächst erwarten, dass ein Ersatz des Cr durch Al in Bezug auf die Ausdehnung der von den Cr-Verbindungen ausgehenden Mischkristallreihen einen etwa gleichen Einfluss haben sollte. Man beobachtet hingegen folgendes: Die R_u -Phase der Tantalate vermag erheblich mehr Cr substituierendes Al aufzunehmen als die R_u -Phase des Niobates. Also auch hier erkennt man den stärker polarisierenden Einfluss des Niob im Vergleich mit dem Ta (siehe dazu Tabelle 26).

5) *Morphotrope Einflüsse des Al-Ga-In-Ersatzes.* Figur 2 zeigt die Strukturtypen der ABO_4 -Verbindungen mit $A = \text{Al, Ga, In}$ und $B = \text{Nb, Ta}$ (ohne die sich erst bei höchsten Temperaturen einstellenden R-Strukturen des AlTaO_4 und GaTaO_4). Offenbar begünstigt das kleine Al-Ion (0.51) den niedersymmetrischen

M_g -Typ, und das grössere In-Ion (0.81) den W_g -Typ. Das Ga-Ion (0.62) nimmt eine Mittelstellung ein. Beim $AlTaO_4$ genügt bereits ein relativ geringer Al-Ga-Ersatz um den W-Typ zu erzeugen, beim $AlNbO_4$ reicht aber sogar ein vollständiger Ersatz des Al durch Ga noch nicht aus, den W-Typ zu erzeugen. Erst ein weiterer Ersatz des Ga durch das grössere In führt zum W-Typ. Interessant ist nun, dass auch bereits ein relativ geringer Ersatz des Nb im $GaNbO_4$ durch Ta zum W-Typ des $GaTaO_4$ führt, woraus sich erkennen lässt, dass ausser den bereits besprochenen Einflüssen der Radien-Differenzen der Kationen und der Differenzen des polarisierenden Einflusses der Kationen die «Verunreinigungen» von Einfluss sind in dem Sinne, dass die «höhersymmetrische» Struktur um so wahrscheinlicher gebildet wird, je mehr Kationen-Sorten sich an der Zusammensetzung beteiligen.

Letzterer Effekt zeigt sich auch deutlich, wenn man die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Produkte des Systems $AlTaO_4$ - $GaTaO_4$ diskutiert: Die hochsymmetrische R_u -Modifikation, welche sich bei den reinen Verbindungen $AlTaO_4$ und $GaTaO_4$ erst oberhalb $1800^\circ C$ und $1550^\circ C$ einstellt, lässt sich «durch ternäre Verunreinigung» bei etwa $Al_{0.5}Ga_{0.5}TaO_4$ bis unter $1400^\circ C$ stabilisieren. (Siehe Tab. 24).

6) *Ueber die Mischkristallbildungen.* Wie zu erwarten, wird weitgehende Mischbarkeit begünstigt durch Aehnlichkeit der sich substituierenden Kationen und durch Gleichheit der Struktur der Endglieder. Aber auch bei Verschiedenheit der Strukturen der Endglieder tritt oft weitgehende Mischbarkeit («heterotype» Mischbarkeit nach Laves, 1944) auf, wobei sich im allgemeinen der höhersymmetrische Strukturtyp als der tolerantere erwies. Im einzelnen sei auf die Tabellen 23 bis 30 verwiesen. Tabelle 32 gibt weiterhin eine Zusammenstellung aller Systeme, in welchen die Endglieder gleichen Strukturtyp haben können. Durch horizontale Linien sind die Ausdehnungen hier gefundener Mischkristallreihen schematisch wiedergegeben. Punktirte Linien bedeuten, dass eine entsprechende Ausdehnung des Mischkristallbereiches vermutet wird, aber experimentell nicht nachgewiesen wurde.

10. ZUSAMMENFASSUNG

1) 49 quasibinäre Mischsysteme der Formel ABO_4 mit $A^{3+} = Al, Ga, Cr, Fe, Rh, In, Bi$ und $B^{5+} = Nb, Ta$ wurden in Bezug auf Isomorphie, Morphotropie und Mischkristallbildung untersucht. Obwohl in den meisten Fällen die Kristallstrukturen der $ANbO_4$ -Produkte gleich waren wie die der chemisch entsprechenden $ATaO_4$ -Produkte, wurde oft auch das Gegenteil gefunden. Auf Grund

einer geometrischen Diskussion der angetroffenen Kristallstrukturtypen kann geschlossen werden, dass wenn die ANbO_4 -Produkte strukturell nicht den ATaO_4 -Produkten entsprechen, dies darauf zurückzuführen ist, dass Nb^{5+} eine stärker polarisierende Wirkung hat als Ta^{5+} .

2) Die ternären Mischsysteme mit $\text{A}^{3+} = \text{Al, Ga, Cr, Fe, Rh, In}$ verhielten sich quasibinär. An Strukturtypen wurden lediglich angetroffen: Rutil-Typ (tetragonal), Wolframit-Typ (monoklin), AlNbO_4 -Typ (monoklin) sowie ein orthorhombischer Strukturtyp* der sich am besten als «ungeordneter» Wolframit-Typ (oder Halb-Brookit-Typ) beschreiben lässt. Topologisch besteht eine Reihenfolge mit ansteigender Symmetrie: AlNbO_4 -Typ (abgekürzt: M_g), Wolframit-Typ (unterteilt in geordneten Wolframit-Typ und ungeordneten Wolframit-Typ, abgekürzt: W_g und W_u), Rutil-Typ (abgekürzt: R_u , weil A und B in der Struktur ungeordnet verteilt sind). Je höher die Temperatur, je mehr Komponenten am Aufbau der Phase beteiligt sind, je ähnlicher die A-Ionen den B-Ionen sind und je grösser das Ta/Nb-Verhältnis ist, desto höhersymmetrisch ist der gewählte Strukturtyp.

3) Wenn A^{3+} als Bi^{3+} vorhanden ist, verhalten sich, infolge des relativ grossen Bi-Ionenradius (0,96) verglichen mit denjenigen des Nb und Ta (0,69 und 0,68), die Mischsysteme völlig anders. Es existieren keine $(\text{A,Bi})\text{NbO}_4$ - oder $(\text{A,Bi})\text{TaO}_4$ -Mischkristalle oder Verbindungen, sondern es werden ternäre Verbindungen des kubischen Pyrochlor-Typs gebildet mit der chemischen bzw. strukturellen Formel etwa gleich $\text{Bi}_2(\text{A,B})_2\text{O}_7$, wobei $\text{A} = \text{Al, Ga, Cr, Fe}$ und $\text{B} = \text{Nb, Ta}$ bedeutet. Analoge Verbindungen mit Rh oder In wurden nicht gefunden. Es scheinen also nur relativ kleine A^{3+} -Ionen (was im Hinblick auf deren polarisierende Einflüsse verständlich ist) die Nb^{5+} - und Ta^{5+} -Ionen im Pyrochlor-Typ substituieren zu können.

4) Der AlNbO_4 -Typ scheint auf Verbindungen beschränkt zu sein, bei denen $\text{R}_A/\text{R}_B \ll 1$ ist.

5) Der Rutil-Typ wird meist dann angetroffen, wenn sich A relativ ähnlich B verhält. Mit steigenden Differenzen stellt sich ein Wolframit- oder der AlNbO_4 -Typ ein.

6) An neuen Verbindungen, bzw. deren Strukturaufklärung, wurde gefunden :

a) AlNbO_4 -Typ

$$\begin{aligned} \text{AlTaO}_4 : a &= 12,145 \text{ \AA} \\ b &= 3,768 \text{ \AA} \\ c &= 6,458 \text{ \AA} \\ \beta &= 107^\circ 40' \end{aligned}$$

* Inzwischen wurde bemerkt, dass dieser Typ von Zaslavskij und Tolkacev (1962) bereits für das $\alpha\text{-PbO}_2$ gefunden wurde.

$$\begin{aligned}\text{GaNbO}_4 : a &= 12,47_0 \text{ \AA} \\ b &= 3,79_0 \text{ \AA} \\ c &= 6,61_4 \text{ \AA} \\ \beta &= 107^\circ 52'\end{aligned}$$

b) *Wolframit-Typ*

$$\begin{aligned}\text{FeNbO}_4 : a &= 4,66_7 \text{ \AA} \\ b &= 5,64_3 \text{ \AA} \\ c &= 5,02_0 \text{ \AA} \\ \beta &= 89^\circ 52' \text{ (bzw. } 90^\circ 08')\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{GaTaO}_4 : a &= 4,60_0 \text{ \AA} \\ b &= 5,57_2 \text{ \AA} \\ c &= 4,96_8 \text{ \AA} \\ \beta &= 89^\circ 40' \text{ (bzw. } 90^\circ 20')\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{InNbO}_4 : a &= 4,83_5 \text{ \AA} \\ b &= 5,77_6 \text{ \AA} \\ c &= 5,14_8 \text{ \AA} \\ \beta &= 88^\circ 48' \text{ (bzw. } 91^\circ 12')\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{InTaO}_4 : a &= 4,82_6 \text{ \AA} \\ b &= 5,77_6 \text{ \AA} \\ c &= 5,15_8 \text{ \AA} \\ \beta &= 88^\circ 40' \text{ (bzw. } 91^\circ 20')\end{aligned}$$

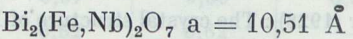
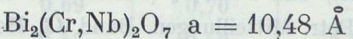
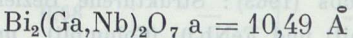
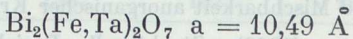
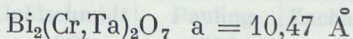
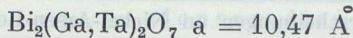
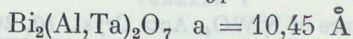
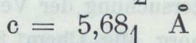
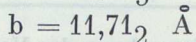
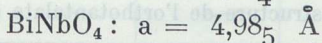
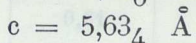
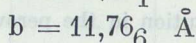
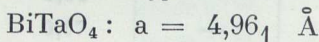
$\text{Ga}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{NbO}_4$: Gitterkonstanten wurden nur für den ungeordneten Wolframit-Typ ermittelt, siehe c)

c) *ungeordneter Wolframit-Typ (=Halbbrookit-Typ) **

$$\begin{aligned}\text{FeNbO}_4 : a &= 4,65_8 \text{ \AA} \\ b &= 5,62_4 \text{ \AA} \\ c &= 5,01_1 \text{ \AA} \\ \text{GaTaO}_4 : a &= 4,61_1 \text{ \AA} \\ b &= 5,57_5 \text{ \AA} \\ c &= 4,96_8 \text{ \AA}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Ga}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{NbO}_4 : a &= 4,60_8 \text{ \AA} \\ b &= 5,57_2 \text{ \AA} \\ c &= 4,96_3 \text{ \AA}\end{aligned}$$

* Inzwischen wurde bemerkt, dass Zaslavskij und Tolkacev (1952) eine solche Struktur für das $\alpha\text{-PbO}_2$ fanden.

d) *Pyrochlor-ähnlicher Typ*

 e) *Bismutotantalit-Typ*


7) Reaktionsprodukte, die sich bei niedrigen (650°) Temperaturen bei Mischungen von BiTaO_4 und BiNbO_4 bildeten, zeigten Pulverdiagramme, in denen die Linien eines kubisch flz. Gitters mit $a = 5,5 \text{ \AA}$ vorherrschten.

8) Es wurden natürliche «Bismutotantalite» angetroffen, welche Pulverdiagramme des unter 6d) genannten Pyrochlor-Typs zeigten.

LITERATURVERZEICHNIS

- B. AURIVILLIUS (1951) : X-Ray Investigations on BiNbO_4 , BiTaO_4 and BiSbO_4 . Arkiv för Kemi, Band 3, 153 - 161.
- G. BAYER : Isomorphie — und Morphotropie—Beziehungen bei Oxyden mit TiO_2 -Typ und verwandten Strukturen. Zürich 1962, sowie Ber. Dtsch. Keram. Ges. 1962, 39, 535-554.
- E. BRANDENBERGER (1934) : Die Kristallstruktur von Koppit. Z. Krist. 76, 322 - 334.
- K. BRANDT (1943) : X-Ray Studies on ABO_4 Compounds of Rutile-Type and AB_2O_6 Compounds of Columbite-Type. Arkiv för Kemi, Min. Geol., Band 17, H. 3, 1 - 8.
- A. BYSTRÖM (1944) : X-Ray analysis of $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ and Compounds of similar composition. Arkiv för Kemi, Min, och Geol. 18 A, Nr. 21 (8 Seiten).
- K. DIHLSTRÖM (1938) : Ueber den Bau des wahren Antimontetroxyds und des damit isomorphen Stibiotantalit, SbTaO_4 . Z. anorg. allg. Chem. 239, 57-64.
- K. DIHLSTRÖM und A. WESTGREN (1937) : Ueber den Bau des vorgenannten Antimontetroxyds und der damit isomorphen Verbindung BiTa_2O_6 . Z. anorg. allg. Chem., 235, 153 - 160.
- G. FRENZEL (1955) : Zur Kenntnis von Bismutotantalit. Neues Jb. Min. 1955, 241 - 251.
- A. GUTBIER (1916) : Die Einwirkung von Sauerstoff auf Rhodium. Z. anorg. allg. Chem. 95, 225 - 246.

- C. HURLBUT (1957) : Bismutotantalite from Brasil. *Am. Min.* **42**, 178.
- R. O. KEELING (1957) : The structure of NiWO_4 . *Acta Cryst.* **10**, 209 - 213.
- F. LAVES (1935) : Ueberstrukturerscheinungen an Nickel-Arsen-Legierungen. *Fortschr. Mineralogie.* **19**, 33 - 37.
- F. LAVES (1944) : Aehnlichkeit und Mischbarkeit anorganischer Kristalle. *Die Chemie.* **57**, 30-33.
- F. LAVES, G. BAYER und A. PANAGOS (1963) : Strukturelle Beziehungen zwischen den Typen α - PbO_2 , FeWO_4 (Wolframit) und FeNb_2O_6 (Columbit), und über die Polymorphie des FeNbO_4 . *Schweiz. Min. u. Petr. Mittheilungen.* Band **43**, Heft 1, 217 - 234.
- L. PAULING und J. H. STURDIVANT (1928) : The crystal structure of Brookite. *Z. Krist.* **68**, 239-256.
- B. PEDERSEN (1962) : The crystal structure of Aluminium Niobium oxide (AlNbO_4). *Acta chem. Scand.* **16**, 421 - 430.
- R. ROY (1954) : Multiple Ion Substitution in the perovskite Lattice. *J. Am. Cer. Soc.* Vol. **37**, (12), 581 - 587.
- G. SARASSIN (1959) : Preparation et structure de l'orthotantalate d'aluminium. *C.R. de l'Acad. de sc. Paris*, **248**, 817.
- N. SCHREVELIUS (1938) : Röntgenuntersuchung der Verbindungen NaSb(OH)_6 , NaSbF_6 , NaSbO_3 und gleichartiger Stoffe. *Z. anorg. allg. Chem.* **238**, 241.
- H. SCHRÖCKE (1961) : Heterotype Mischbarkeit zwischen Wolframit- und Columbit-Gruppe. *Beitr. zur Min. und Petr.* **8**, 92 - 110.
- L. G. SILLÉN and K. LUNDBORG (1943) : X-Ray studies on the systems Bi_2O_3 - WO_3 , Bi_2O_3 - MoO_3 , PbO - WO_3 and PbO - MoO_3 . *Arkiv Kemi, Min. Geol.* **17**, A, No 24.
- H. STRUNZ (1957) : Mineralogische Tabellen, 3. Ausgabe, Leipzig.
- H. STURDIVANT (1930) : The crystal structure of Columbite. *Z. Krist.* **75**, 88 - 108.
- A. WELLS (1962) : Structural Inorganic Chemistry. Oxford Press.
- L. WÖHLER und W. MÜLLER (1925) : Die Chloride und Oxyde des Rhodiums. *Z. anorg. allg. Chem.* **149**, 125 - 138.
- A. I. ZASLAVSKIJ und S. S. TOLKACEV (1952) : The structure of α - PbO_2 . *Z. Fiz. Khim., S.S.S.R.*, **26**, 743 - 752. *Structure Reports* **16** (1959), S. 224 - 225.

TABELLE 1

Oxyde	Kation	Ionenradien				Häufigste K.Z. des Kations
		Goldschmidt 1962	Pauling 1927	Zachariasen 1931	Ahrens 1952	
Ta ₂ O ₅	Ta ⁵⁺	0,68	—	—	0,68	6
Nb ₂ O ₅	Nb ⁵⁺	0,69	0,70	—	0,69	6
Al ₂ O ₃	Al ³⁺	0,57	0,50	0,55	0,51	6
Ga ₂ O ₃	Ga ³⁺	0,62	0,62	—	0,62	6
Cr ₂ O ₃	Cr ³⁺	0,64	—	—	0,63	6
Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺	0,67	—	—	0,64	6
Rh ₂ O ₃	Rh ³⁺	0,68	—	—	0,68	6
In ₂ O ₃	In ³⁺	0,92	0,81	—	0,81	6
Bi ₂ O ₃	Bi ³⁺	—	—	—	0,96	8(6)

TABELLE 2

Untersuchte Mischsysteme

Tantalat - Niobat Mischsysteme	Tantalate	Niobate
AlTaO ₄ — AlNbO ₄	AlTaO ₄ — GaTaO ₄	AlNbO ₄ — GaNbO ₄
GaTaO ₄ — GaNbO ₄	AlTaO ₄ — CrTaO ₄	AlNbO ₄ — CrNbO ₄
CrTaO ₄ — CrNbO ₄	AlTaO ₄ — FeTaO ₄	AlNbO ₄ — FeNbO ₄
FeTaO ₄ — FeNbO ₄	AlTaO ₄ — RhTaO ₄	AlNbO ₄ — RhNbO ₄
RhTaO ₄ — RhNbO ₄	AlTaO ₄ — InTaO ₄	AlNbO ₄ — InNbO ₄
InTaO ₄ — InNbO ₄	AlTaO ₄ — BiTaO ₄	AlNbO ₄ — BiNbO ₄
BiTaO ₄ — BiNbO ₄	GaTaO ₄ — CrTaO ₄	GaNbO ₄ — CrNbO ₄
	GaTaO ₄ — FeTaO ₄	GaNbO ₄ — FeNbO ₄
	GaTaO ₄ — RhTaO ₄	GaNbO ₄ — RhNbO ₄
	GaTaO ₄ — InTaO ₄	GaNbO ₄ — InNbO ₄
	GaTaO ₄ — BiTaO ₄	GaNbO ₄ — BiNbO ₄
	CrTaO ₄ — FeTaO ₄	CrNbO ₄ — FeNbO ₄
	CrTaO ₄ — RhTaO ₄	CrNbO ₄ — RhNbO ₄
	CrTaO ₄ — InTaO ₄	CrNbO ₄ — InNbO ₄
	CrTaO ₄ — BiTaO ₄	CrNbO ₄ — BiNbO ₄
	FeTaO ₄ — RhTaO ₄	FeNbO ₄ — RhNbO ₄
	FeTaO ₄ — InTaO ₄	FeNbO ₄ — InNbO ₄
	FeTaO ₄ — BiTaO ₄	FeNbO ₄ — BiNbO ₄
	RhTaO ₄ — InTaO ₄	RhNbO ₄ — InNbO ₄
	RhTaO ₄ — BiTaO ₄	RhNbO ₄ — BiNbO ₄
	InTaO ₄ — BiTaO ₄	InNbO ₄ — BiNbO ₄

TABELLE 3

Pulverdiagramm von AlTaO₄

d	Int.	sin ² θ gem.	sin ² θ ber.	hkl
6,1456	14	0,01570	0,01567	001
5,0518	82	0,02325	0,02327	$\bar{2}$ 01
3,6956	51	0,04348	0,04350	201
3,5813	100	0,04624	0,04622	110
3,2314	21	0,05686	0,05683	$\bar{1}$ 11
3,0784	54	0,06265	0,06266	002
2,9916	15	0,06632	0,06632	$\bar{4}$ 01
2,9779	—	0,06692	—	—
2,8932	27	0,07088	0,07088	400
2,6945	43	0,08169	0,08166	310
2,6851	—	0,08224	—	$\bar{3}$ 11
2,5251	16	0,09307	0,09309	$\bar{4}$ 02
2,4505	28	0,09875	0,09877	$\bar{1}$ 12
2,3575	4	0,10675	0,10677	401
2,2961	16	0,11250	0,11250	311
2,2816	7	0,11385	0,11398	$\bar{3}$ 12
2,2328	17	0,11904	0,11901	112
2,1503	10	0,12831	0,12838	$\bar{2}$ 03
2,0517	8	0,14099	0,14100	003
2,0247	18	0,14476	0,14480	601
1,9721	12	0,15254	0,15254	510
1,9285	7	0,15948	0,15948	600
1,8982	9	0,16459	0,16464	$\bar{5}$ 12
1,8834	18	0,16719	0,16717	020
1,8566	11	0,17207	0,17205	$\bar{1}$ 13
1,8468	5	0,17402	0,17400	402
1,8301	9	0,17714	0,17710	$\bar{3}$ 13
1,8010	5	0,18288	0,18284	021
1,7716	9	0,18906	0,18906	203
1,7653	13	0,19039	0,19044	$\bar{2}$ 21
1,6995	3	0,20545	0,20549	601
1,6828	9	0,20947	0,20946	$\bar{6}$ 03
1,6782	11	0,21068	0,21066	221
1,6065	10	0,22988	0,22983	022
1,5943	3	0,23350	0,23348	$\bar{4}$ 21
1,5788	9	0,23806	0,23805	420
1,5749	18	0,23916	0,23913	$\bar{7}$ 11
1,5705	5	0,24058	0,24064	$\bar{4}$ 04

FORTSETZUNG TABELLE 3

d	Int.	$\sin^2 \theta$ gem.	$\sin^2 \theta$ ber.	hkl
1,5386	3	0,25064	0,25067	004
1,5140	7	0,25883	0,25873	801
			0,25886	710
1,5100		0,26027	0,26026	422
1,4942	3	0,26577		
1,4873	9	0,26816	0,26817	313
1,4779	4	0,27165	0,27256	403
1,4716	4	0,27402	0,27394	421
1,4645	3	0,27667	0,27667	114
1,4482	4	0,28294	0,28283	602
1,4215	6	0,29357	0,29366	713
1,4169	7	0,29556	0,29555	223
1,4014	5	0,30207	0,30208	514
1,3875	3	0,30822	0,30817	023
1,3831	7	0,31003	0,30993	711
1,3792	8	0,31193	0,31197	621
1,3678	2	0,31708		
1,3476	1	0,32662	0,32665	620

TABELLE 4

Pulverdiagramm von

β' -GaTaO₄

β -GaTaO₄

Jagodzinski-Kamera, Cu-K α -Strahlung

$\sin^2 \theta$					$\sin^2 \theta$				
d	Int.	gem.	ber.	hkl	d	Int.	gem.	ber.	hkl
5,5740	m	0,01911	0,01911	010					
4,6044		0,02800	0,02804	100					
3,7077	s	0,04311	0,04315	011					
3,5475	st.	0,04709	0,04715	110	3,5531	st.	0,04697	0,04699	110
2,8932	s.st.	0,07082	0,07088	111					
					2,8895	s.st.	0,07097	0,07103	111
2,8822	st.	0,07142	0,07150	111					
2,7859	s	0,07644	0,07643	020	2,7876	s	0,07628	0,07636	020
2,4832	s	0,09618	0,09616	002	2,4845	s	0,09618	0,09616	002
2,4300	st.	0,10051	0,10047	021	2,4312	st.	0,10033	0,10040	021
2,3827	ss	0,10439	0,10447	120					

FORTSETZUNG TABELLE 4

d	Int.	gem.	ber.	hkl	d	Int.	gem.	ber.	hkl
2,3006	s	0,11216	0,11216	200	2,3040	s	0,11161	0,11160	200
					2,1861	ss	0,12398	0,12406	102
2,1801	ss	0,12475	0,12482	102					
2,1512	s	0,12823	0,12820	121					
					2,1503	ss	0,12823	0,12830	121
2,0385	ss	0,14276	0,14269	112					
					2,0359	s	0,14317	0,14315	112
2,0298	ss	0,14399	0,14393	112					
1,9576	ss	0,15477	0,15469	211					
1,9512	ss	0,15582	0,15593	211					
1,8538	s	0,17263	0,17259	022	1,8545	s	0,17241	0,17252	022
1,7736	ss	0,18852	0,18859	220	1,7755	s	0,18806	0,18796	220
1,7220	m	0,20002	0,20000	130	1,7232	s	0,19971	0,19979	130
1,6919	ss	0,20729	0,20708	202					
					1,6896	s	0,20776	0,20776	202
1,6828	ss	0,20944	0,20956	202					
1,6726	s	0,21202	0,21201	221					
					1,6720	m	0,21226	0,21200	221
1,6681	s	0,21321	0,21325	221					
1,5025	ss	0,26270	0,26258	113					
					1,5007	s	0,26347	0,26335	113
1,4977	ss	0,26449	0,26444	113					
					1,4813	ss	0,27042	0,27019	310
1,4458	ss	0,28369	0,28351	222					
					1,4446	ss	0,28422	0,28412	222
1,4402	ss	0,28606	0,28599	222					
1,4230	ss	0,29292	0,29280	023	1,4238	s	0,29265	0,29272	023
					1,4192	s	0,29451	0,29423	311
1,4146	s	0,29637	0,29644	311					
					1,4161	s	0,29583	0,29587	132
					1,3937	ss	0,30544	0,30544	040
1,3412	s	0,32981	0,32975	041	1,3418	ss	0,32954	0,32948	041
1,2946	ss	0,35409	0,35376	321					
1,2873	ss	0,35799	0,35810	141					
1,2734	ss	0,36582	0,36577	312					
					1,2722	ss	0,36666	0,36635	312
1,2667	ss	0,36975	0,36949	312					
1,2416	ss	0,38469	0,38464	004	1,2419	ss	0,38469	0,38464	004

TABELLE 5

Pulverdiagramm von InTaO₄
 Jagodzinski-Kamera, Cu-K α -Strahlung

d	Int.	sin ² θ gem.	sin ² θ ber.	hkl
5,9011	—	0,01704	0,01778	010
4,8280	8	0,02547	0,02548	100
3,8901	7	0,03918		
3,8469	8	0,04009	0,04009	011
3,7047	52	0,04323	0,04326	110
3,0353	100	0,06439	0,06446	111
2,9838	86	0,06670	0,06668	$\bar{1}11$
2,8895	21	0,07112	0,07112	020
2,5771	31	0,08926	0,08924	002
2,5196	38	0,09345	0,09343	021
2,4479	3	0,09894		
2,4136	20	0,10191	0,10192	200
2,2972	4	0,11253	0,11250	102
2,2243	7	0,11999	0,12002	$\bar{1}21$
2,1347	9	0,13018	0,13028	112
2,0988	10	0,13472	0,13472	$\bar{1}12$
2,0290	2	0,14419	0,14423	$\bar{2}11$
1,9224	15	0,16049	0,16036	022
1,8517	14	0,17307	0,17304	220
1,7885	29	0,18534	0,18550	130
1,7826	31	0,18670	0,18672	202
1,7526	21	0,19309	0,19313	221
1,7409	16	0,19562	0,19560	$\bar{2}02$
1,7329	21	0,19747	0,19757	$\bar{2}21$
1,5700	15	0,24074	0,24072	113
1,5480	13	0,24749	0,24738	$\bar{1}13$
1,5171	6	0,25785	0,25784	222
1,4933	3	0,26604	0,26608	311
1,4907	12	0,26681	0,26672	$\bar{2}22$
1,4767	10	0,27223	0,27274	311
1,4750	27	0,27275	0,27252	132
1,4637	13	0,27690	0,27696	$\bar{1}32$
1,3907	10	0,30678	0,30679	041
1,3415	3	0,32954	0,32968	312
1,3151	3	0,34300	0,34300	$\bar{3}12$
1,2888	3	0,35716	0,35696	004

TABELLE 6

Pulverdiagramm von BiTaO₄-I (1300°)
 Jagodzinski - Kamera, Cu-K α -Strahlung

Int.	θ	d	Int.	θ	d
sss	6,8601	6,4486	st	24,5020	1,8574
sss	7,2215	6,1287	s	25,1481	1,8124
sss	8,9765	4,9346	sss	26,2929	1,7390
s	11,4269	3,8868	m	27,2458	1,6828
sss	12,8777	3,4554	sss	27,9267	1,6444
st	13,5408	3,2899	m	28,4411	1,6173
s st	14,0393	3,1750	s	28,7183	1,6029
st	14,5902	3,0577	ss	29,0304	1,5872
sss	14,6924	3,0374	s	29,4425	1,5671
sss	14,8644	3,0034	s	30,2492	1,5289
sss	15,0439	2,9683	s	31,1458	1,4890
sss	15,2184	2,9340	sss	31,2706	1,4839
sss	15,3281	2,9134	sss	33,4684	1,3966
sss	15,4602	2,8895	sss	34,7093	1,3526
sss	16,1233	2,7741	sss	34,8588	1,3476
sss	16,1956	2,7625	sss	36,4254	1,2973
st	16,6119	2,6945	ss	38,7233	1,2313
ss	17,3448	2,5843	sss	39,2404	1,2176
st	17,9904	2,4939	ss	39,4045	1,2135
sss	17,9330	2,5020	ss	39,6754	1,2066
sss	18,7707	2,3938	ss	40,0260	1,1978
sss	18,8928	2,3791	ss	40,7320	1,1804
sss	19,1869	2,3433	ss	41,5274	1,1617
m	21,3008	2,1204	sss	41,9674	1,1517
ss	22,9685	1,9737	sss	43,3049	1,1231
s	23,1605	1,9584	sss	43,6181	1,1165
ss	23,3200	1,9457			

TABELLE 7

Pulverdiagramm von $BiTaO_4$ — II (1200°C)

Jagodzinski—Kamera, Cu—K α —Strahlung

Int.	θ	d	Frenzel'sche		Int.	θ	d	Frenzel'sche	
			Werte					Werte	
			1955					1955	
sss	5,8959	7,5059			s	27,6623	1,6592		
sss	7,2897	6,0701			s	27,7671	1,6531		
s	11,7204	3,7919			s	27,9666	1,6423	1,638	st
s	11,9274	3,7261	3,67	s	s	28,3357	1,6231		
st	13,9595	3,1928	3,36	ss	sss	28,4728	1,6158	1,614	ss
st	14,1141	3,1595			m	28,8641	1,5958	1,589	ss
st	14,3210	3,1141	3,12	s st	sss	29,1957	1,5793		
m	14,4831	3,0805			sss	29,5048	1,5642		
sss	14,7299	3,0293			sss	29,6568	1,5565	1,558	ss
s	14,7848	3,0193			sss	30,5941	1,5135		
m	14,8197	3,0113	2,96	st	sss	30,7087	1,5082	1,504	m
m	16,0390	2,7876	2,75	m	sss	30,8832	1,5007		
sss	16,5825	2,6992	2,68	s	sss	31,2945	1,4830	1,481	ss
ss	17,1485	2,6121	2,57	s	ss	31,7582	1,4635	1,462	ss
s	18,7044	2,4024	2,38	m	ss	32,4810	1,4343	1,432	s
ss	19,2854	2,3327	2,31	ss	ss	33,5429	1,3940	1,394	ss
sss	20,2104	2,2296			sss	34,2982	1,3668	1,360	m
sss	20,3226	2,2180	2,20	ss	sss	35,5326	1,3254		
ss	20,8138	2,1680			sss	36,2260	1,3032		
sss	21,1928	2,1309			sss	36,4779	1,2955	1,296	ss
ss	21,3324	2,1176			sss	36,6175	1,2912		
ss	21,6317	2,0896	2,09	s	sss	37,2810	1,2716	1,277	s
ss	22,5418	2,0093	2,00	s	sss	37,5753	1,2632		
s	23,3247	1,9457	1,932	st	sss	37,6626	1,2606	1,258	ss
sss	23,9583	1,8967	1,898	ss	sss	38,3233	1,2422	1,247	st
s	24,3624	1,8674	1,850	st	sss	38,4802	1,2378		
ss	24,4172	1,8631			sss	38,6520	1,2332	1,220	st
sss	24,6891	1,8440			sss	39,8299	1,2025		
sss	25,2977	1,8023			sss	39,8946	1,2010	1,200	m
sss	25,5272	1,7872			sss	40,7587	1,1797	1,185	ss
s	25,7068	1,7755	1,776	m	sss	41,1396	1,1707		
ss	26,1732	1,7464			sss	41,8867	1,1535	1,151	ss
sss	26,3628	1,7347	1,732	s	sss	42,3150	1,1442		
ss	26,8242	1,7071			sss	42,8379	1,1328		
sss	26,8891	1,7030	1,700	ss	sss	43,2537	1,1241	1,129	ss
s	27,2857	1,6805	1,671	ss	ss	43,7045	1,1148	1,112	m

TABELLE 8

Pulverdiagramm von BiTaO₄—III (1000°C)
 Jagodzinski—Kamera, Cu—K α —Strahlung

d	Int.	sin ² θ			Bismutotantalite (Brasil) (nach Hurlbut, 1957)			Bismutotantalite (Recife) (nach Frenzel, 1955)		
		gem.	ber.	hkl	d	Int.	hkl	d ber.	d gem.	Int.
4,5715	sss	0,02839	0,02839	110	4,575	10	110			
3,7951	sss									
3,7261	sss	0,04276	0,04280	101	3,723	10	101			
3,5503	m	0,04709	0,04708	111	3,555	30	111	3,54	3,50	m
3,1950	s									
3,1486	s st	0,05990	0,05994	121	3,148	100	121	3,14	3,10	s st
3,1184	ss									
3,0805	ss	0,06255	0,06268	130						
3,0153	ss									
2,9415	st	0,06860	0,06857	040	2,945	60	040	2,94	2,90	st
2,8184	s	0,07475	0,07475	002	2,819	20	002			
2,7876	s							2,79	2,76	ss
2,7411	s	0,07909	0,07903	012	2,743	20	012			
2,7008	s	0,08130	0,08137	131	2,700	20	131	2,70	2,67	s
2,5417	s	0,09176	0,09189	022	2,543	20	022	2,52	2,51	ss
2,4792	s	0,09652	0,09644	200	2,481	10	200	2,48	2,45	s
2,4036	sss	0,10279	0,10314	112						
2,3074	sss	0,11143	0,11137	141						
			0,11332	032						
2,2883	sss	0,11326								
			0,11358	220	2,308	5	220	2,27	2,26	s
2,2629	sss	0,11586	0,11600	122						
2,2296	sss	0,11923	0,11941	211						
2,1690	sss									
2,1166	sss	0,13254	0,13227	221						
2,0896	sss	0,13591	0,13743	132	2,080	10	132			
2,0350	s	0,14337	0,14332	042				2,02	2,02	s
2,0093	sss	0,14686								
1,9893	ss	0,14996	0,14995	151						
1,9648	sss	0,15372	0,15370	231	1,987	10	231	1,965	1,963	ss
1,9449	sss									
			0,16501	240						
1,8959	m	0,16522								
			0,16743	142	1,897	20	142	1,900	1,883	st
1,8609	ss	0,17131	0,17119	202	1,861	20	202			
1,8384	ss	0,17550	0,17547	212				1,832	1,831	m
1,8063	sss	0,18174	0,18190	052				1,797	1,770	ss

FORTSETZUNG TABELLE 8

					(Hurlbut, 1957)			(Frenzel, 1955)		
sin ² θ					d	Int.	hkl	d ber.	d gem.	Int.
d	Int.	gem.	ber.	hkl						
1,7748	ss	1,18829	0,18833	222	1,774	20	222			
1,7570	ss	0,19217	0,19230	103						
1,7353	m	0,19701	0,19658	113	1,735	30	113	1,735	1,720	s st
								1,740		
1,6822	s	0,20965	0,20944	123	1,681	10	123	1,676	1,670	m
								1,668		
1,6095	sss	0,22890	0,22904	062				1,610	1,617	ss
1,6034	sss	0,23086	0,23087	133				1,605	1,599	ss
			0,23412	170				1,591		
1,5948	sss	0,23332								
			0,23568	301	1,604	20	301			
1,5729	ss	0,23974	0,23976	242	1,574	10	242	1,569	1,567	s
1,5312	s	0,25303	0,25282	321						
					1,537	20	330	1,526	1,526	st
1,5082	ss	0,26065	0,26087	143				1,497	1,500	ss
1,4708	ss	0,27430	0,27430	080	1,473	20	080	1,471	1,468	s
1,4600	ss	0,27820	0,27834	252						
1,4438	sss	0,28474	0,28476	072				1,442	1,440	ss
1,4146	sss	0,29637	0,29602	312				1,414	1,410	s
1,4078	sss	0,29929	0,29901	004	1,415	10	004	1,390	1,370	s
1,3700	s	0,31594	0,31615	024	1,370	10	024			
1,3506	sss	0,32517	0,32548	262				1,351	1,347	ss
					1,350	10	332			
1,3151	sss	0,34300	0,34283	351						
					1,308	10	124			
1,3082	sss	0,34660	0,34659	163				1,307	1,307	s
								1,301		
1,3038	sss	0,34882	0,34905	082						
			0,37074	280						
1,2649	s	0,37087						1,268	1,265	m
			0,36758	044	1,270	30	044			
			0,38576	400	1,234	20	400			
1,2335	s	0,38979						1,234	1,235	m
			0,38997	361				1,236		
1,2192	sss	0,39918	0,39889	352				1,220	1,216	ss
								1,218		
1,2145	sss	0,40231	0,40232	323				1,214		
1,1993	s	0,41232	0,41259	224				1,206	1,200	m

TABELLE 9

Pulverdiagramm von $AlNbO_4$
Jagodzinski-Kamera, Cu- $K\alpha$ - Strahlung

d	Int.	$\sin^2 \theta$ gem.	$\sin^2 \theta$ ber.	hkl
6,1798	73	0,01553	0,01552	001
5,7861	10	0,01771	0,01769	200
5,0576	49	0,02321	0,02319	$\bar{2}01$
3,7047	34	0,04323	0,04323	201
3,5337	37	0,04746	0,04698	110
3,2131	2	0,05748	0,05748	$\bar{1}11$
3,0909	100	0,06208	0,06208	002
2,9935	34	0,06625	0,06623	$\bar{4}01$
2,8950	20	0,07074	0,07075	400
2,6835	9	0,08239	0,08235	310
2,6773	16	0,08280	0,08280	$\bar{3}11$
2,5293	17	0,09272	0,09274	$\bar{4}02$
2,4479	12	0,09900	0,09903	$\bar{1}12$
2,3622	5	0,10637	0,10631	401
2,2928	4	0,11288	0,11290	311
2,2794	2	0,11422	0,11436	$\bar{3}12$
2,2328	5	0,11904	0,11907	112
2,1591	10	0,12726	0,12729	$\bar{2}03$
2,0615	38	0,13967	0,13967	003
2,0255	21	0,14461	0,14464	$\bar{6}01$
1,9876	4	0,15016	0,15030	$\bar{4}03$
1,9688	3	0,15308	0,15310	510
1,9301	2	0,15926	0,15919	600
1,8959	4	0,16495	0,16507	$\bar{5}12$
1,8667	7	0,17023	0,17022	020
1,8595	8	0,17161	0,17161	$\bar{1}13$
1,8524	3	0,17296	0,17291	402
1,8440	2	0,17448	0,17449	312
1,8308	6	0,17701	0,17693	$\bar{3}13$
1,7872	2	0,18574	0,18574	021
1,7787	13	0,18745	0,18742	203
1,7508	1	0,19348	0,19341	$\bar{2}21$
1,7018	6	0,20480	0,20477	601
1,6868	5	0,20856	0,20867	$\bar{6}03$
1,6670	1	0,21345	0,21345	221
1,5983	4	0,23228	0,23229	022
1,5842	3	0,23635	0,23645	$\bar{4}21$
1,5754	20	0,23900	0,23889	$\bar{4}04$
1,5734	22	0,23967	0,23968	$\bar{7}11$

FORTSETZUNG TABELLE 9

d	Int.	$\sin^2 \theta$ gem.	$\sin^2 \theta$ ber.	hkl
1,5695	10	0,24091	0,24097	420
1,5461	7	0,24830	0,24830	004
1,5149	3	0,25856	0,25844	801
1,5131	2	0,25915	0,25923	710
1,5020	1	0,26288	0,26296	422
1,4907	10	0,26706	0,26711	313
1,4809	11	0,27049	0,27054	403
1,4679	6	0,27528	0,27523	114
1,4650	3	0,27648	0,27653	421
1,4523	4	0,28140	0,28139	602
1,4215	7	0,29358	0,29369	713
1,4127	1	0,29736	0,29752	223
1,4037	4	0,30103	0,30120	514
			0,30982	711
1,3838	7	0,30987		
			0,30989	023
1,3728	6	0,31480	0,31487	621
1,3422	2	0,32926	0,32941	620

TABELLE 10

Pulverdiagramm von GaNbO₄

 Jagodzinski—Kamera, Cu—K α —Strahlung

d	Int.	$\sin^2 \theta$ gem.	$\sin^2 \theta$ ber.	hkl
6,2934	71	0,01498	0,01497	001
5,9326	19	0,01686	0,01685	200
5,1748	21	0,02215	0,02210	201
3,7824	17	0,04153	0,04156	201
3,6157	16	0,04542	0,04552	110
3,1486	100	0,05987	0,05988	002
3,0721	0	0,06286	0,06288	401
3,0133	30	0,06538	0,06536	111
2,9683	12	0,06738	0,06739	400
2,7362	8	0,07924	0,07922	310
2,7297	11	0,07963	0,07958	311
2,5916	22	0,08833	0,08831	402
2,4899	8	0,09572	0,09566	112
2,4149	5	0,10176	0,10185	401
2,3351	5	0,10886	0,10880	311
2,3235	3	0,10995	0,10987	312

FORTSETZUNG TABELLE 10

d	Int.	$\sin^2 \theta$ gem.	$\sin^2 \theta$ ber.	hkl
2,2694	1	0,11523	0,11515	112
2,2025	3	0,12236	0,12236	203
2,0988	47	0,13474	0,13474	003
2,0786	13	0,13734	0,13737	601
2,0316	2	0,14371	0,14368	403
2,0119	0	0,14660	0,14661	510
1,9786	2	0,15254		
1,9696	1	0,15299		
1,9386	1	0,15786	0,15778	512
1,8937	11	0,16540	0,16524	020
1,8775	0	0,16837	0,16833	312
1,8674	1	0,17016	0,17012	313
			0,18021	021
1,8124	12	0,18055		
			0,18081	203
1,7787	0	0,18755	0,18732	221
1,7409	4	0,19580	0,19583	601
1,7280	5	0,19868	0,19869	603
1,6931	1	0,20696	0,20680	221
1,6226	3	0,22538	0,22512	022
1,6111	2	0,22852	0,22857	711
1,5963	21	0,23287	0,23263	420
1,5739	5	0,23949	0,23953	004
1,5546	1	0,24544	0,24557	801
1,5475	1,5	0,24774	0,24770	710
1,5289	1,5	0,25378	0,25355	422
1,5171	5	0,25783	0,25780	313
1,5095	5	0,26039	0,26058	403
1,4946	3	0,26566	0,26557	114
1,4899	1,5	0,26732	0,26709	421
1,4830	4	0,26971	0,26996	602
1,4547	4	0,28030	0,28015	713
1,4359	1,5	0,28783	0,28760	223
1,4335	2	0,28873	0,28873	514
1,4138	3	0,29684	0,29677	711
1,4059	2	0,30023	0,29998	023
1,3996	1,5	0,30292	0,30262	621
1,3853	0	0,30918		
1,3678	0	0,31704	0,31687	620

TABELLE 11

Pulverdiagramm von β -FeNbO₄
 Jagodzinski—Kamera, Cu—K α —Strahlung

d	Int.	sin θ ² gem.	sin θ ² ber.	hkl
4,6668	2	0,02724	0,02724	100
3,7478	3	0,04229	0,04217	011
3,5955	34	0,04587	0,04587	110
3,0536	2	0,06354		
2,9227	100	0,06948	0,06953	$\bar{1}11$
2,8202	20	0,07459	0,07452	020
2,5101	1	0,09413	0,09416	002
2,4595	9	0,09807	0,09806	021
2,4161	15	0,10174	0,10176	120
2,3339	5	0,10906	0,10896	200
2,2087	4	0,12169	0,12165	102
2,1770	9	0,12514	0,12518	121
2,0588	6	0,13993	0,13978	112
1,9827	1	0,15100	0,15088	211
1,8753	6	0,16869	0,16868	022
1,7983	5	0,18331	0,18348	220
1,7446	22	0,19493	0,19491	130
1,7113	—	0,20259	0,20262	202
1,7071	12	0,20352	0,20362	$\bar{2}02$
1,6931	22	0,20705	0,20677	221
1,5180		0,25734	0,25736	113
1,5158	9	0,25810	0,25811	$\bar{1}13$
1,4617	4	0,27768	0,27714	222
1,4386		0,28658	0,28696	311
1,4365	11			
1,4367		0,28737	0,28771	$\bar{3}11$
1,4323	11	0,28922	0,28932	$\bar{1}32$
1,4112	2	0,29796	0,29808	040
1,3578	6	0,32190	0,32162	041
1,2882	2	0,35743	0,35720	312
1,2861	1	0,35883	0,35870	$\bar{3}12$
1,2550	1	0,37678	0,37664	004
1,2412	1			
1,2174	1			
1,2055	1			

TABELLE 12

*Pulverdiagramm von β -FeNbO₄*Jagodzinski—Kamera, Cu—K α —Strahlung

d	Int.	sin ² θ gem.	sin ² θ ber.	hkl
3,5869	32	0,04611	0,04611	110
2,9171	100	0,06978	0,06974	111
2,8115	11	0,07505	0,07504	020
2,5060	9	0,09447	0,09452	002
2,4518	13	0,09859	0,09867	021
2,3281	4	0,10942	0,10940	200
2,2066	4	0,12188	0,12187	102
2,1700	9	0,12591	0,12602	121
2,0535	8	0,14073	0,14063	112
1,8703	8	0,16956	0,16956	022
1,7931	6	0,18444	0,18444	220
1,7390	14	0,19608	0,19619	130
1,7054	13	0,20399	0,20392	202
1,6885	21	0,20823	0,20807	221
1,5140	11	0,25885	0,25878	113
1,4584	4	0,27899	0,27896	222
1,4359		0,28764	0,28771	023
	12			
1,4335		0,28869	0,28854	311
1,4284	13	0,29080	0,29071	132
1,3537	5	0,32381	0,32379	041
1,2846	2	0,35939	0,35943	312
1,2525	1	0,37819	0,37808	004

TABELLE 13

Pulverdiagramm von InNbO₄

Jagodzinski—Kamera, Cu—K α —Strahlung

d	Int.	sin ² θ gem.	sin ² θ ber.	hkl
4,8437	2	0,02529	0,02539	100
3,8404	1	0,04020	0,04018	011
3,7077	35	0,04311	0,04317	110
3,0313	45	0,06454	0,06457	111
2,9857	42	0,06655	0,06657	$\bar{1}11$
2,8877	100	0,07112	0,07112	020
2,5728	12	0,08959	0,08960	002
2,5169	16	0,09362	0,09362	021
2,4174	31	0,10156	0,10156	200
2,2905	1	0,11308	0,11299	102
2,2809	2	0,11698	0,11699	$\bar{1}02$
2,2424	6	0,11791	0,11791	121
2,2233	1	0,11999	0,11991	$\bar{1}21$
2,1290	2	0,13097	0,13077	112
2,0969	4	0,13492	0,13477	$\bar{1}12$
2,0615	1	0,13952	0,13974	211
1,9201	7	0,16092	0,16072	022
1,8538	13	0,17263	0,17268	220
1,7878	27	0,18557	0,18541	130
1,7800	5	0,18715	0,18716	202
1,7526	10	0,19309	0,19308	221
1,7433	5	0,19516	0,19516	$\bar{2}02$
1,7353	10	0,19701	0,19708	$\bar{2}21$
1,5656	6	0,24198	0,24177	113
1,5465	3	0,24799	0,24777	$\bar{1}13$
1,5153	3	0,25836	0,25828	222
1,4946	2	0,26552	0,26569	311
1,4924	5	0,26629	0,26628	$\bar{2}22$
1,4783	4	0,27145	0,27169	$\bar{3}11$
1,4737	10	0,27326	0,27301	132
1,4629	7	0,27716	0,27701	$\bar{1}32$
1,3896	11	0,30732	0,30688	041
1,3412	1	0,32981	0,32989	312
1,3174	1	0,34190	0,34189	$\bar{3}12$
1,2855	1	0,35883	0,35840	004

TABELLE 14

*Pulverdiagramm von BiNbO₆—II (1150°C)*Jagodzinski—Kamera, Cu—K α —Strahlung

Frenzel'sche			Frenzel'sche				
Int.	θ	d	Werte 1955	Int.	θ	d	Werte 1955
ss	5,9206	7,4680		ss	25,0349	1,8205	
sss	9,7287	4,5575		m	25,5069	1,7891	1,779 m
sss	10,2084	4,3454		sss	25,8440	1,7672	
sss	11,4678	3,8734		ss	26,1437	1,7483	
sss	11,7201	3,7919		ss	26,3535	1,7353	
sss	11,9500	3,7199		sss	26,5832	1,7214	
st	13,9590	3,1928		ss	26,8004	1,7083	1,705 s
st	14,1089	3,1595		s	27,1825	1,6862	
st	14,1339	3,1551		s	27,4023	1,6737	
s	14,3537	3,1078		s	27,7144	1,6564	
s	14,7360	3,0273	3,04 s st	s	27,8218	1,6504	
m	14,8085	3,0153		sss	28,2114	1,6294	1,627 s st
m	16,1628	2,7675		s	28,3988	1,6194	
ss	16,6275	2,6914	2,70 st	s	28,5637	1,6111	
ss	17,0748	2,6240		ss	28,6786	1,6049	
ss	17,5596	2,5530	2,55 m	ss	28,8435	1,5968	
ss	18,1242	2,4766	2,47 ss	sss	29,2757	1,5754	
m	18,4816	2,4300		sss	29,3507	1,5714	1,564 s
sss	18,9288	2,3743	2,39 ss	s	30,1426	1,5340	1,524 ss
sss	19,3111	2,3293		m	30,7173	1,5078	1,500 ss
sss	19,7859	2,2761		m	31,5318	1,4729	1,466 ss
ss	20,2981	2,2201	2,25 ss	s	32,2263	1,4442	
ss	20,8153	2,1680		s	33,8478	1,3828	1,385 ss
m	21,3451	2,1166	2,10 ss	s	34,5548	1,3581	1,360 m
s	21,7948	2,0750		sss	34,8538	1,3479	
s	22,5095	2,0119	2,04 ss	sss	36,4229	1,2973	
s	22,8893	1,9802		ss	36,8165	1,2855	
s	23,4515	1,9355	1,916 st	ss	36,8837	1,2834	1,276 m
sss	24,0061	1,8937		ss	38,8973	1,2268	1,243 st
s	24,4007	1,8645		ss	39,3488	1,2148	1,217 st
ss	24,5030	1,8574	1,843 st	s	40,6958	1,1811	1,200 ss
sss	24,7802	1,8377					

TABELLE 15

Pulverdiagramm von BiNbO_4 —(800° C)
 Jagodzinski—Kamera, Cu— $K\alpha$ —Strahlung

d	Int.	$\sin^2\theta$ gem.	$\sin^2\theta$ ber.	hkl	d	Int.	$\sin^2\theta$ gem.	$\sin^2\theta$ ber.	hkl
5,8700	m	0,01726	0,01730	020	1,6943	s	0,20658	0,20663	123
4,5855	s	0,02820	0,02820	110	1,6891	ss	0,20799	0,20796	232
3,7478	m	0,04229	0,04227	101	1,6444	ss	0,21920	0,21919	310
3,5699	s	0,04660	0,04658	111	1,6116	sss	0,22841	0,22825	133
3,1573	s st	0,05949	0,05955	121	1,6090	sss	0,22915	0,22924	062
3,0721	ss	0,06283	0,06279	130	1,5778	s	0,23825	0,23824	242
3,0313	ss	0,06454			1,5386	m	0,25050	0,25055	321
2,9283	st	0,06919	0,06920	040	1,5280	sss	0,25404	0,25417	171
2,8411	m	0,07353	0,07354	002	1,5149	m	0,25861	0,25853	143
2,7608	ss	0,07784	0,07786	012	1,4955	sss	0,26526	0,26528	213
2,7040	ss	0,08114	0,08117	131	1,4760	sss	0,27223	0,27217	334
2,6240	sss	0,08613			1,4641	s	0,27664	0,27680	080
2,5558	m	0,09076	0,09084	022	1,4418	sss	0,28553	0,28546	072
2,4925	m	0,09549	0,09550	200	1,4230	sss	0,29292	0,29273	312
2,3074	m	0,11143	0,11145	141	1,4119	sss	0,29743	0,29745	153
			0,11280	220	1,4003	sss	0,30249	0,30245	344
2,2939	s	0,11271							
			0,11246	032	1,3799	s	0,31162	0,31146	024
2,2749	sss	0,11474	0,11471	122	1,3637	ss	0,31892	0,31905	181
2,2402	ss	0,11829	0,11820	211	1,3550	sss	0,32326	0,32299	350
2,0859	sss	0,13631	0,13633	132	1,3516	sss	0,32462	0,32474	262
2,0385	m	0,14276	0,14274	042	1,3459	sss	0,32762	0,32733	332
1,9860	sss	0,15038	0,15037	151	1,3110	s	0,34521	0,34503	163
1,9705	ss	0,15288	0,15280	231	1,3013	s	0,35020	0,35034	082
1,8974	m	0,16479	0,16470	240	1,2781	sss	0,36330	0,36336	044
1,8732	s	0,16913	0,16904	202	1,2624	m	0,37228	0,37230	280
1,8496	ss	0,17351	0,17336	212	1,2348	m	0,38894	0,38895	361
1,8077	sss	0,18151	0,18166	052	1,2226	sss	0,39690	0,39653	352
1,7845	s	0,18624	0,18634	222	1,2213	sss	0,39775	0,39763	323
1,7704	s	0,18920	0,18933	103	1,2104	sss	0,40517	0,40470	411
1,7501	ss	0,19378	0,19365	113	1,2073	s	0,40717	0,40696	224
1,7311	m	0,19793	0,19795	161					

TABELLE 16

Ternäre Verbindungen (kubischer Pyrochlor-Typ)

Eingewogene Zusammensetzung	Gitterkonstante	Vermutete Strukturformel
$\text{Ta}(\text{Al}_{0,4}\text{Bi}_{0,6})\text{O}_4$	10,45 Å	$\text{Bi}_2(\text{Ta},\text{Al})_2\text{O}_7$
$\text{Ta}(\text{Ga}_{0,3}\text{Bi}_{0,7})\text{O}_4$	10,47 Å	$\text{Bi}_2(\text{Ta},\text{Ga})_2\text{O}_7$
$\text{Ta}(\text{Cr}_{0,2}\text{Bi}_{0,8})\text{O}_4$	10,47 Å	$\text{Bi}_2(\text{Ta},\text{Cr})_2\text{O}_7$
$\text{Ta}(\text{Fe}_{0,2}\text{Bi}_{0,8})\text{O}_4$	10,49 Å	$\text{Bi}_2(\text{Ta},\text{Fe})_2\text{O}_7$
$\text{Nb}(\text{Ga}_{0,3}\text{Bi}_{0,7})\text{O}_4$	10,49 Å	$\text{Bi}_2(\text{Nb},\text{Ga})_2\text{O}_7$
$\text{Nb}(\text{Cr}_{0,3}\text{Bi}_{0,7})\text{O}_4$	10,48 Å	$\text{Bi}_2(\text{Nb},\text{Cr})_2\text{O}_7$
$\text{Nb}(\text{Fe}_{0,3}\text{Bi}_{0,7})\text{O}_4$	10,51 Å	$\text{Bi}_2(\text{Nb},\text{Fe})_2\text{O}_7$

TABELLE 17

1	2	3	4	5	6	7
A ₂	(Ca,Ce,Na,K) ₂	Wahrscheinlich		Cd ₂	Bi	Sb ^{III}
B ₂	(Nb,Fe) ₂			Ta ₂	Ta ₂	Sb ₂ ^v
O _n X	O _n (O,OH,F)	Bi ₂	Bi ₂	O ₇	O ₆ F	O ₆ (OH)
	Koppit-Pyrochlor (Brandenberger, 1931)	(Ga Ta)	(Ga Nb)	(Byström 1944)	(Dihlström und Westgren, 1937)	
	beob.	O ₇	O ₇			
a =	ber.	(diese Arbeit)				
	10,37	10,48	10,49	10,36	10,46	10,28
111	m st	14	8	0	nicht ber.	nicht ber.
220	—	0,0	—	—	1	<1
311	m	12	4	2	6	4
222	s st	100	100	100	100	100
400	m st	20	33	28	34	38
331	—	0,2	—	3	<1	<1
422	—	1	—	—	<1	<1
333,511	m s	10	3	2	1,4	1,2
440	st	48	33	28	40	45
531	s	2	2	—	1,5	1,2
620	—	1	—	—	<1	<1
533	s s	3	~0	—	0,8	<1
622	st	41	27	21	39	39
444	m	11	7	6	10	10
551,711	s s	3	2	~0	1,2	1,3
642	—	0,1	—	—	<1	<1
553,731	s s	3	2	~0	1,7	1,0
800	s	6	3	3	6	7
733	—	0,1	—	—	<1	<1
822,660	s s	1	—	—	<1	<1
555,751	—	1	—	—	<1	<1
662	m	16	8	4	15	16
840	m	12	7	3	8	15
						n. ber.

Relative Intensitäten, wobei die Intensität von (222) = 100 gewählt wurde

Kolonne 1: «Ideale» Pyrochlor-Formel. In O_n mögliche hkl-Werte

» 2: Geschätzte und berechnete Intensitäten (Cu-Str.)

» 3-4: Gemessene Intensitäten (Diffraktometer, Cu-Str.)

» 5-7: Die in den Originalen für Cr-Strahlung berechneten Werte wurden für Cu-Strahlung umgerechnet

TABELLE 18

Punktlagen in der Raum- gruppe Fd $\bar{3}m-O_h^h$	Pyrochlor- «Typ»	Pyrochlor (Strukturbericht II, S. 58 u. 340)	Cd $_2$ Ta $_2$ O $_7$ (Byström, 1944)	Sb $_2$ O $_6$ OH (Dihlström und West- gren, 1937)	NaSbO $_3$ (Wells, 1962; Schrevelius 1938)	Kub. Verbin- dungen dieser Ar- beit z. B. Bi $_2$ GaTaO $_7$
16 c	16 A	16 (Na, Ca, Y, Ce, Th, U)	16 Cd	8 Sb III	16 Na	16 Bi
16 d	16 B	16 (Ti, Ta, Nb)	16 Ta	16 Sb V	16 Sb	8 Ta + 8 Ga
48 f	48 O	48 O	48 O	48 O	48 O	48 O
8 a	8(O, OH, F)	8(O, OH, F)	8 O	8 OH 8 F	—	8 O

TABELLE 19

Uebersicht* über verschiedene Orientierungen bei verschiedenen Autoren

Typ	Sturdivant (1930), Pauling u.St. (1928)	Strunz (1957)	Shröcke (1961)	Struktur- Bericht	Panagos (diese Ar- beit)
Halbbrookit**					
R. Gr.					β -GaTaO ₄
a					Pb c n-D _{2h} ¹⁴ 4.62
b					5.58
c					4.97
Wolframit					
FeWO ₄		(Mn,Fe)WO ₄	FeWO ₄	HO ₆ -Typ MgWO ₄	β' -GaTaO ₄
R.Gr.		P2/c-C _{2h} ¹⁴	?	P2/c-C _{2h} ¹⁴	P2/c-C _{2h} ¹⁴
a		4.79	4.73	4.68	4.60
b		5,74	5.71	5.66	5.58
c		4.99	4.97	4.92	4.97
β		90°26'	—	89°40'	89°40'
Columbit					
(Fe,Mn)Nb ₂ O ₆				E5 ₁ -Typ	
R.Gr.	Pnca-D _{2h} ¹⁴	Pcan-4 _{2h} ¹⁴	Pnca-D _{2h} ¹⁴	Pbcn-D _{2h} ¹⁴	Pbcn-D _{2h} ¹⁴
a	5.08	5.74	5.08	3 × 4.75	3 × 4.75
b	3 × 4.75	3 × 4.76	3. × 4.75	5.73	5.73
c	5.73	5.09	5.73	5.08	5.08
Brookit					
TiO ₂				C 21-Typ	
R.Gr.	Pbca-D _{2h} ¹⁵	Pcab-D _{2h} ¹⁵		Pbca-D _{2h} ¹⁵	Pbca-D _{2h} ¹⁵
a	2 × 4.58	5.45		2 × 4.58	2 × 4.58
b	5.44	2 × 4.59		5.44	5.44
c	5.14	5.15		5.14	5.14

* In dieser Arbeit wurde sich streng an die Orientierungen der Strukturberichte gehalten. Dies hat den Vorteil, dass die strukturellen Beziehungen zwischen den verschiedenen Strukturtypen logisch dargestellt werden können (vgl. Figur 1). In allen Fällen laufen dann die durch gemeinsame Kanten verknüpften unendlichen Oktaeder-Ketten parallel der c-Achse, und a (bzw. a/3 im Falle des Columbit, oder a/2 im Falle des Brookit) hat immer den kleinsten Wert, b den grössten und c einen mittleren.

** Inzwischen wurde bemerkt, dass der hier als «Halbbrookit» bezeichnete Typ bereits 1952 von Zaslavskij und Tolkacev beim α -PbO₂ gefunden wurde, also eigentlich als α -PbO₂-Typ zu bezeichnen wäre (Vgl. Laves, Bayer und Panagos, 1963).

TABELLE 20*

A/B	Geordnete Strukturen	Ungeordnete Strukturen		Geordnete Strukturen
1 : 1	Geordneter Wolframit-Typ (Wolframit-Typ) W _g	Ungeordneter Wolframit-Typ («Halbbrookit»)-Typ W _u	Ungeordneter Rutil-Typ (Rutil-Typ) R _u	Geordneter (monokliner) AlNbO ₄ -Typ M _g
1/2 oder 2/1	Geordnete Ueberstruktur des Wolframit-Typs «Tri-Wolframit» (Columbit-Typ) 3-W _g			Geordnete Ueberstruktur des Rutil-Typs «Tri-Rutil» (Tapiolit-Typ) 3-R _g

* Die Abkürzungen W_g, W_u u.s.w. wurden wegen der leichteren Darstellung der folgenden Tabellen eingeführt (vgl. Abschnitt 6).

TABELLE 21

Nb(Ga_{0,8}Cr_{0,2})

 Jagodzinski—Kamera. Cu—K α —Strahlung

d	Int.	sin ² θ gem.	sin ² θ ber.	Rutil-Typ-Linien (Nb/Ga,Cr/O ₄ Phase)	hkl
3,5503	m	0,04709	0,04706		110
3,2828	s	0,05503		110	
2,8877	st	0,07112	0,07114		111
2,7859	s	0,07644	0,07644		020
2,5306	s	0,09260		101	
2,4806	s	0,09635	0,09635		002
2,4287	s	0,10051	0,10052		021
3,3223	sss	0,10997		200	
2,3040	s	0,11179	0,11179		200
2,1841	ss	0,12437	0,12430		102
2,1493	s	0,12843	0,12847		121
2,0342	s	0,14337	0,14340		112
1,7226	ss	0,19979	0,19993		130
1,7113	ss	0,20259		211	
1,6885	s	0,20823	0,20814		202
1,6720	s	0,21226	0,21232		221
1,4994	s	0,26372	0,26383		113
1,4442	sss	0,28448	0,28458		222
1,4222	s	0,29318	0,29322		023
1,4192	s	0,29451	0,29472		311
1,4150	s	0,29610	0,29628		132
1,3777	ssss	0,31243		301	
1,3717	ssss	0,31513		112	
1,3412	s	0,32981	0,32984		041

a = 4,608 Å
 b = 5,572 Å
 c = 4,963 Å

TABELLE 22

Pulverdiagramm von Nb(Ga_{0,7}Fe_{0,3})O₄
Jagodzinski—Kamera, Cu—K α —Strahlung

d	Int.	sin ² θ gem.	sin ² θ ber.	hkl
3,7108	s	0,04311	0,04303	011
3,5587	m.s	0,04685	0,04680	110
2,9005	m	0,07052	0,07044	111
2,8859	s. st	0,07127	0,07124	111
2,7944	st	0,07598	0,07596	020
2,4832	ss	0,09618	0,09616	002
2,4351	ss	0,09998	0,10000	021
2,3901	ss	0,10386	0,10377	120
2,3097	s	0,11124	0,11124	200
2,1801	ss	0,12475	0,12477	102
2,1581	ss	0,12746	0,12741	121
2,0429	ss	0,14215	0,14216	112
2,0316	ss	0,14378	0,14376	112
1,8566	ss	0,17219	0,17212	022
1,7800	ss	0,18715	0,18720	220
1,7280	st	0,19872	0,19872	130
1,6977	ss	0,20587	0,20580	202
1,6845	s	0,20918	0,20900	202
1,6793	m	0,21036	0,21044	221
1,6731	ss	0,21202	0,21204	221
1,5051	ss	0,26193	0,26196	113
1,4981	ss	0,26424	0,26436	113
1,4511	ss	0,28186	0,28176	222
1,4430	ss	0,28505	0,28496	222
1,4249	m	0,29212	0,29232	023
1,4211	ss	0,29371	0,29452	311
1,4169	ss	0,29557	0,29568	132
1,3452	ss	0,32790	0,32788	041
1,2458	ss	0,38215	0,38464	004

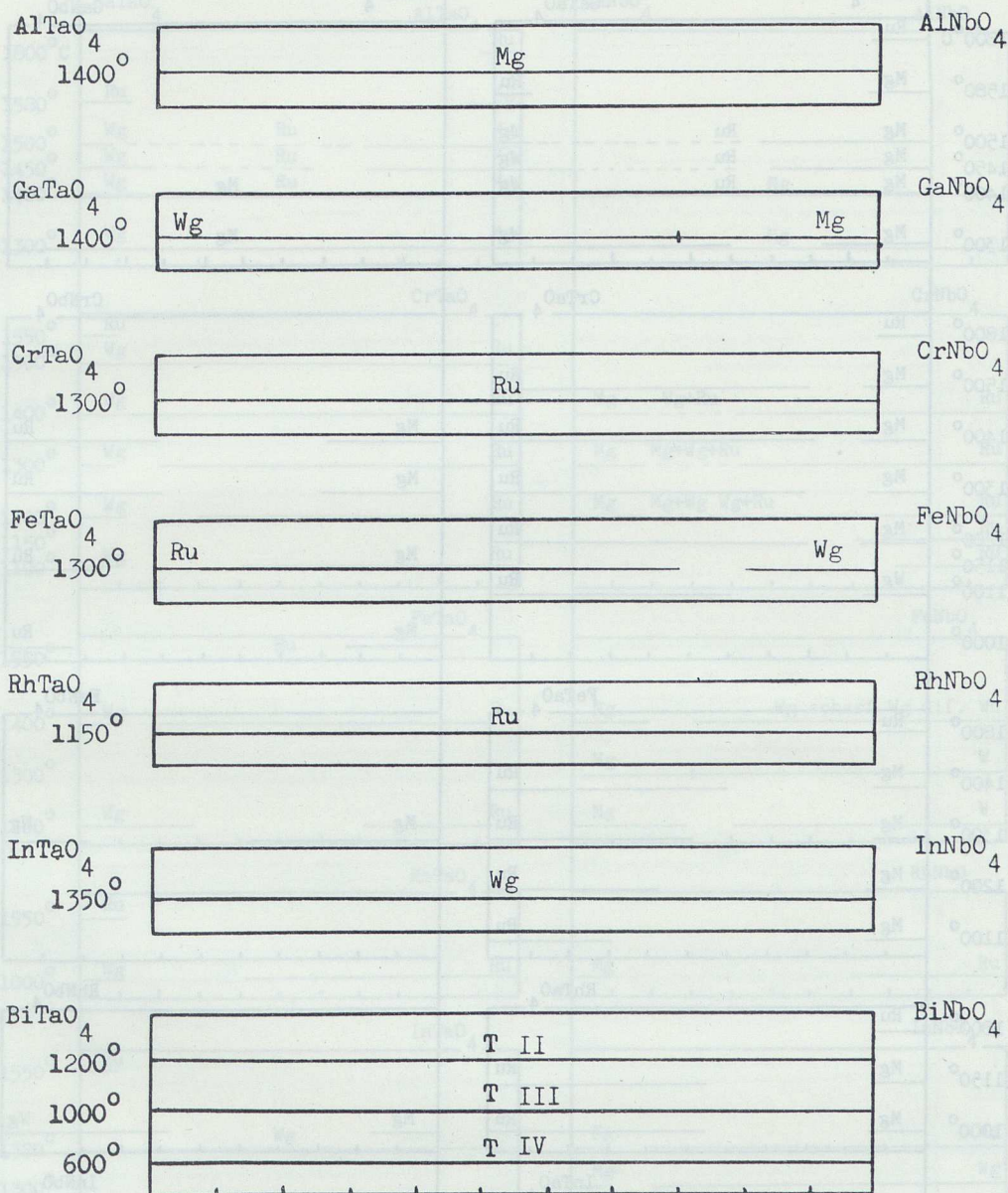
$$a = 4,619 \text{ \AA}$$

$$b = 5,590 \text{ \AA}$$

$$c = 4,968 \text{ \AA}$$

$$\beta = 89^{\circ}33' \text{ bzw. } 90^{\circ}27'$$

TABELLE 23*



* Kurz vor dem Druck wurde bemerkt, dass bei dieser und den folgenden analogen Tabellen der Abszissenmasstab in 110 statt in 100 Teile geteilt wurde. Dieser Irrtum ist zwar bedauerlich aber nicht schwerwiegend, da die tabellierten Werte sowieso nur qualitativen aber nicht quantitativen charakter haben sollen.

TABELLE 24

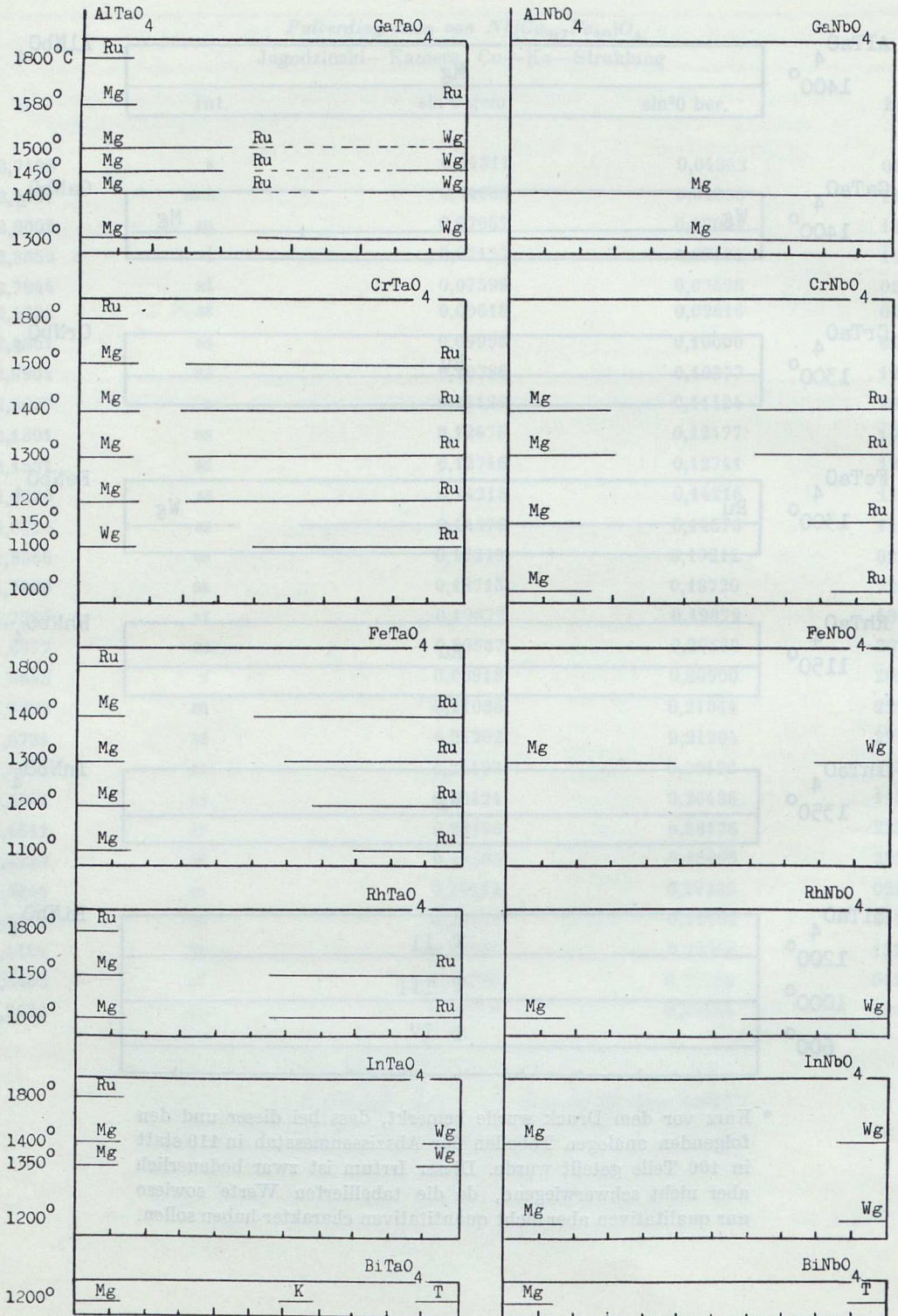


TABELLE 25

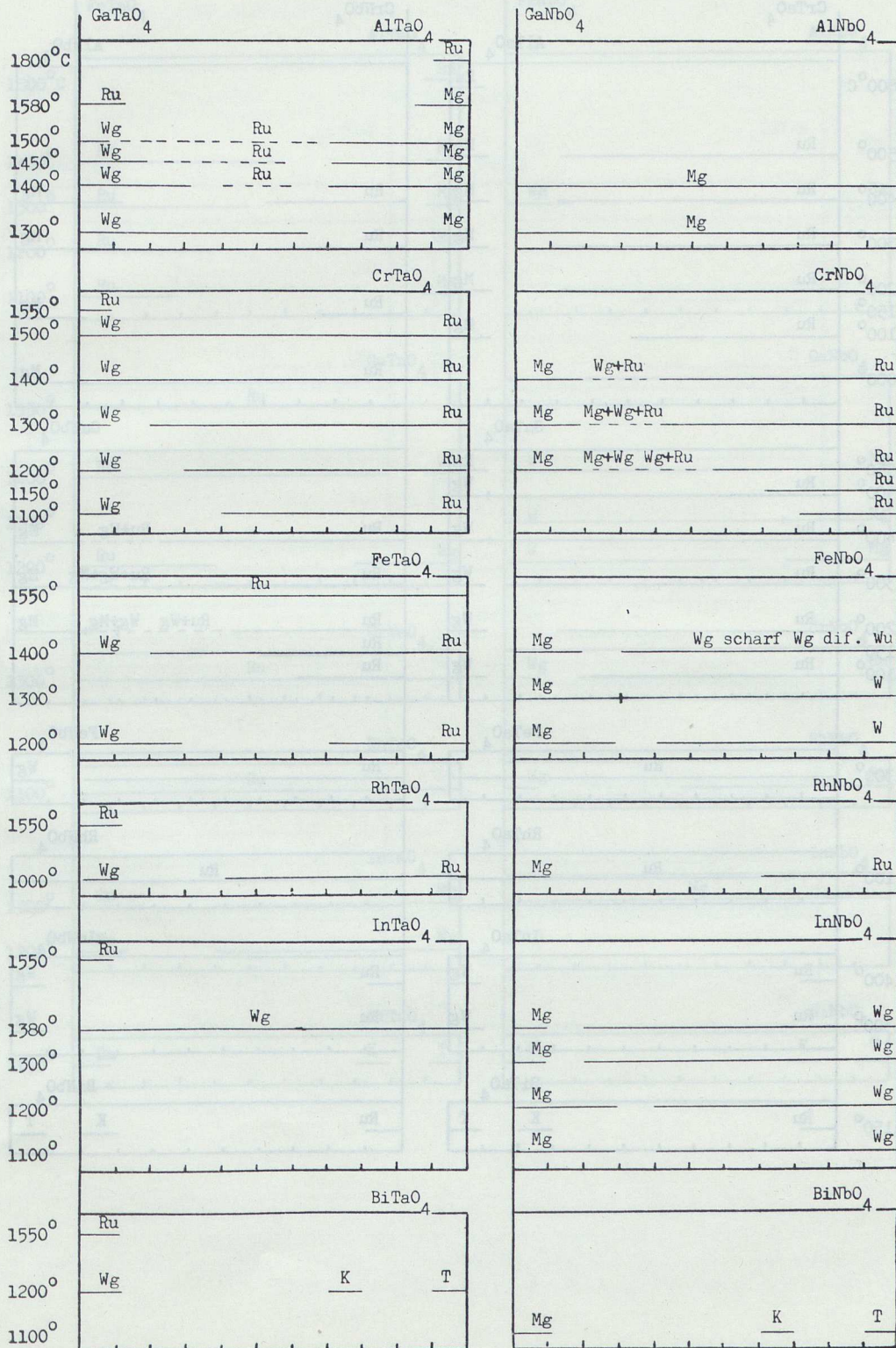


TABELLE 26

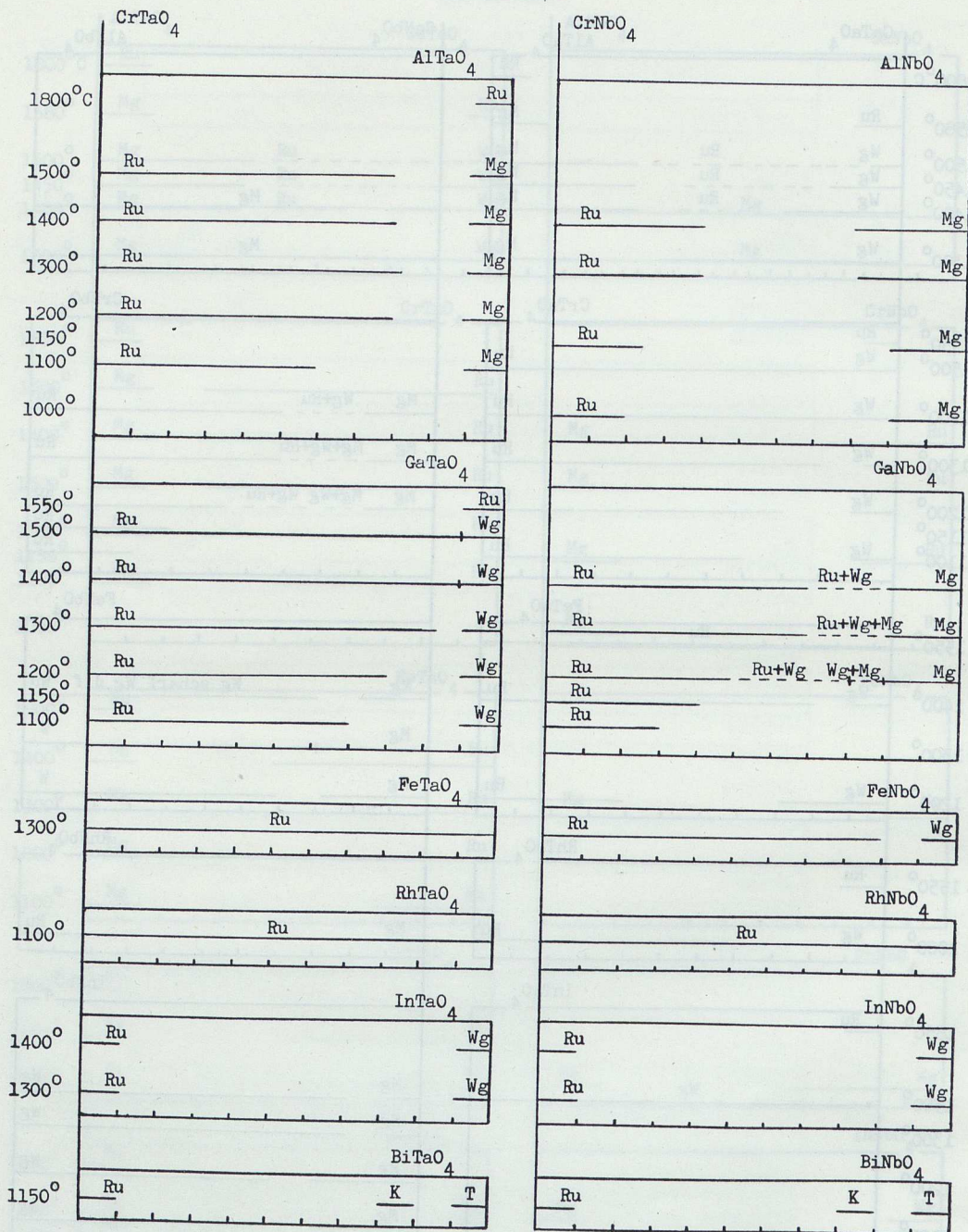


TABELLE 27

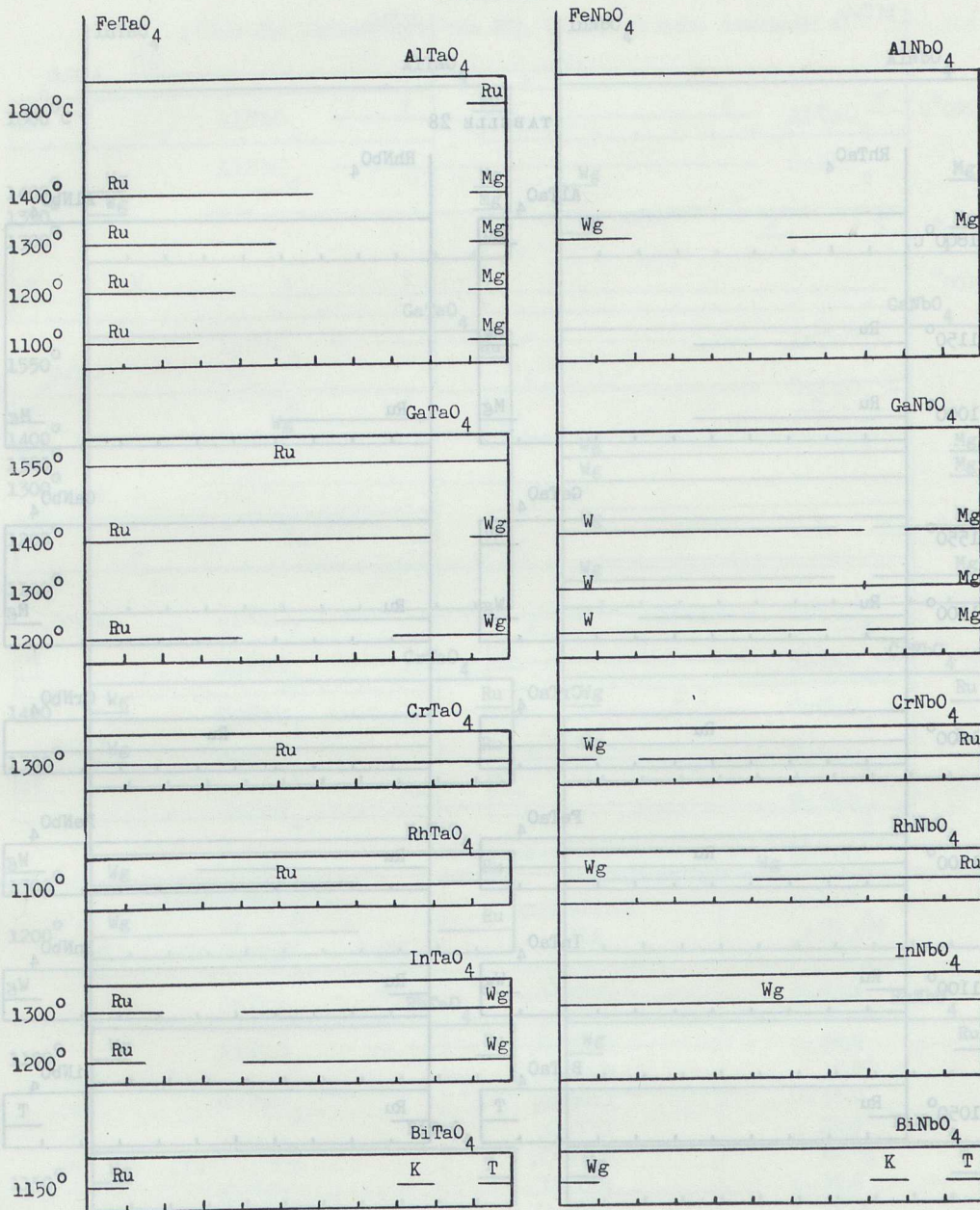


TABELLE 28

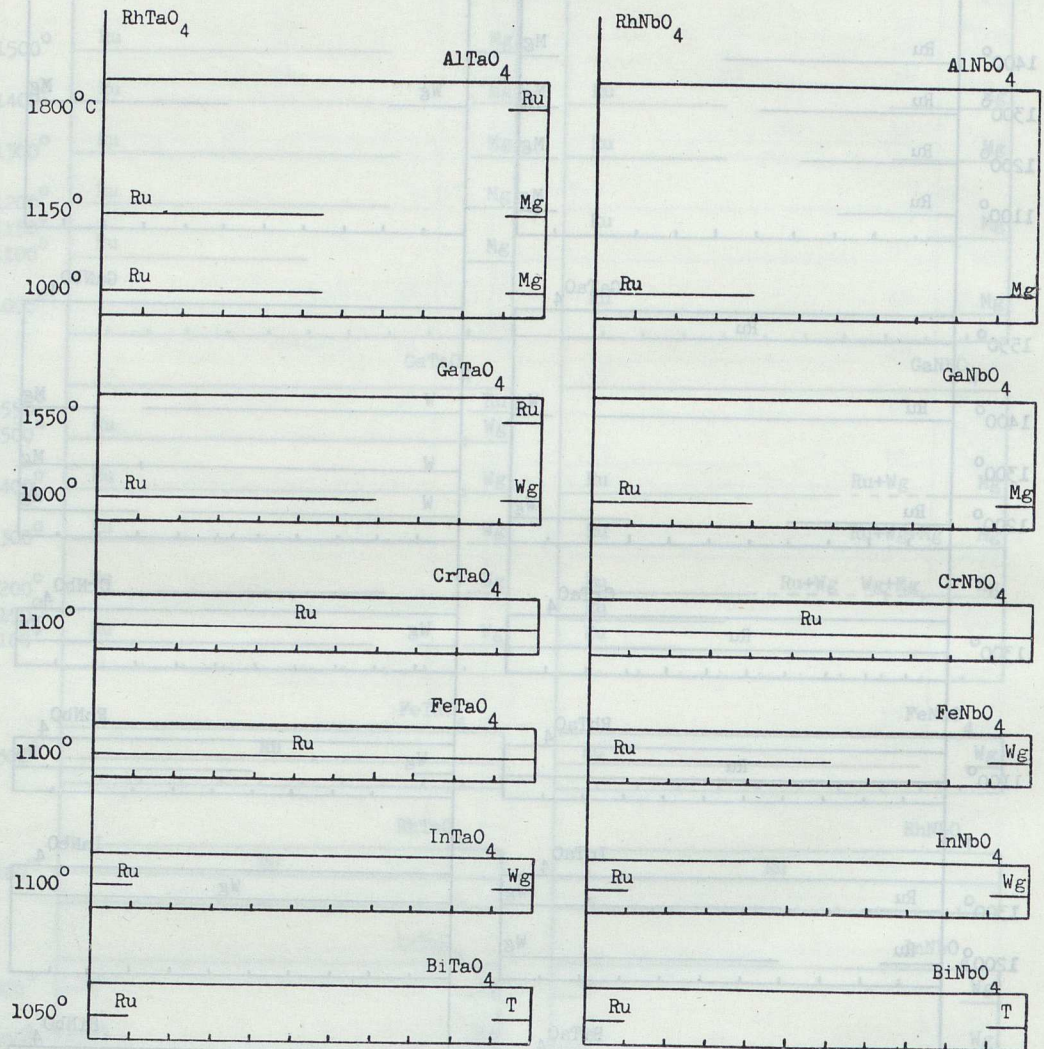
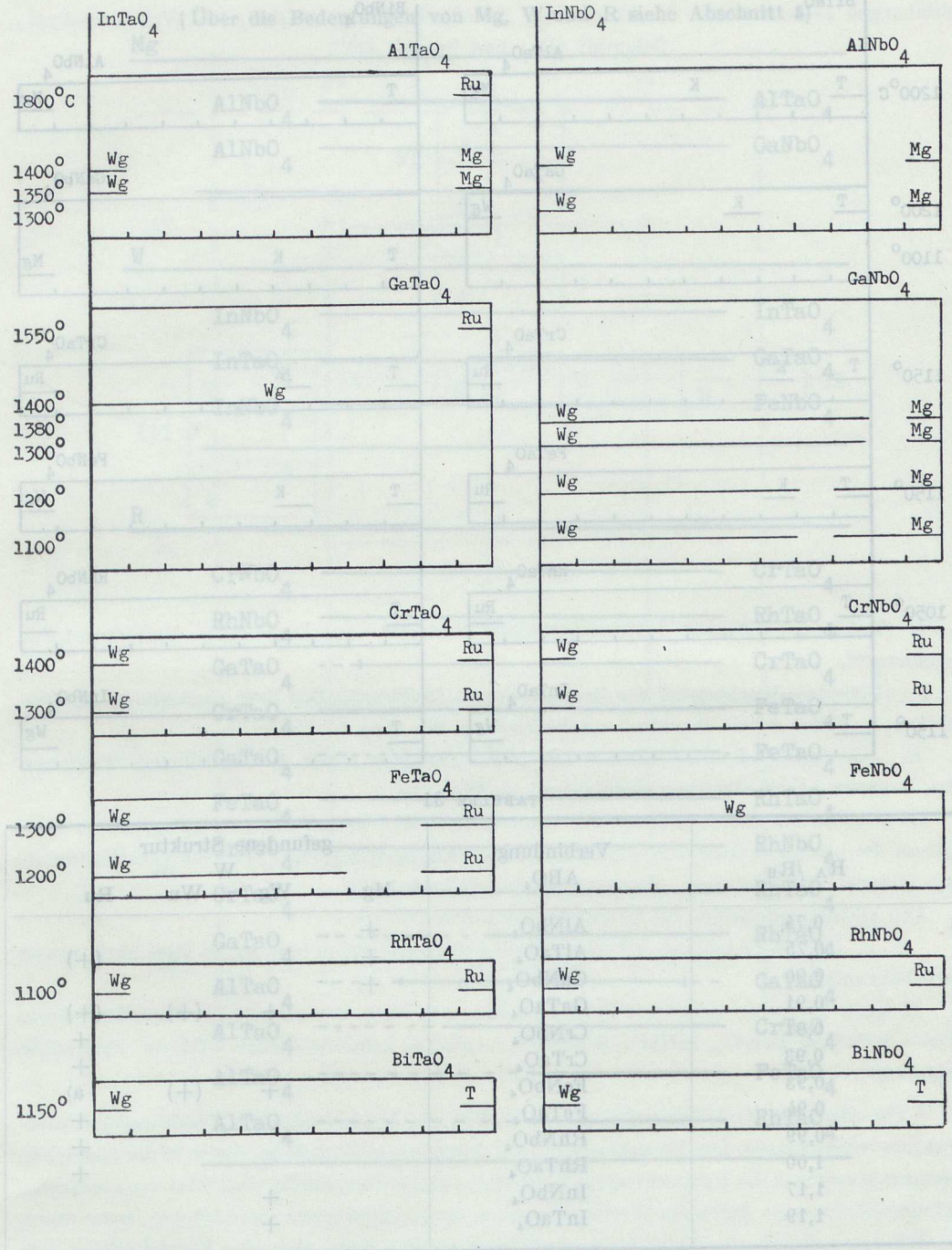


TABELLE 29



+ bedeutet, dass der entsprechende Strukturtyp als dominant vorliegt.
 (+) gibt den nahe dem Schmelzpunkt statt werdenden Struktur-Typ an.
 a) Inzwischen wurde auch hier nach schwachem Abschrecken von hohen Temperaturen der Feil-Typ gefunden (Vgl. Javes, Hoyer und Panagos, 1968).

TABELLE 30

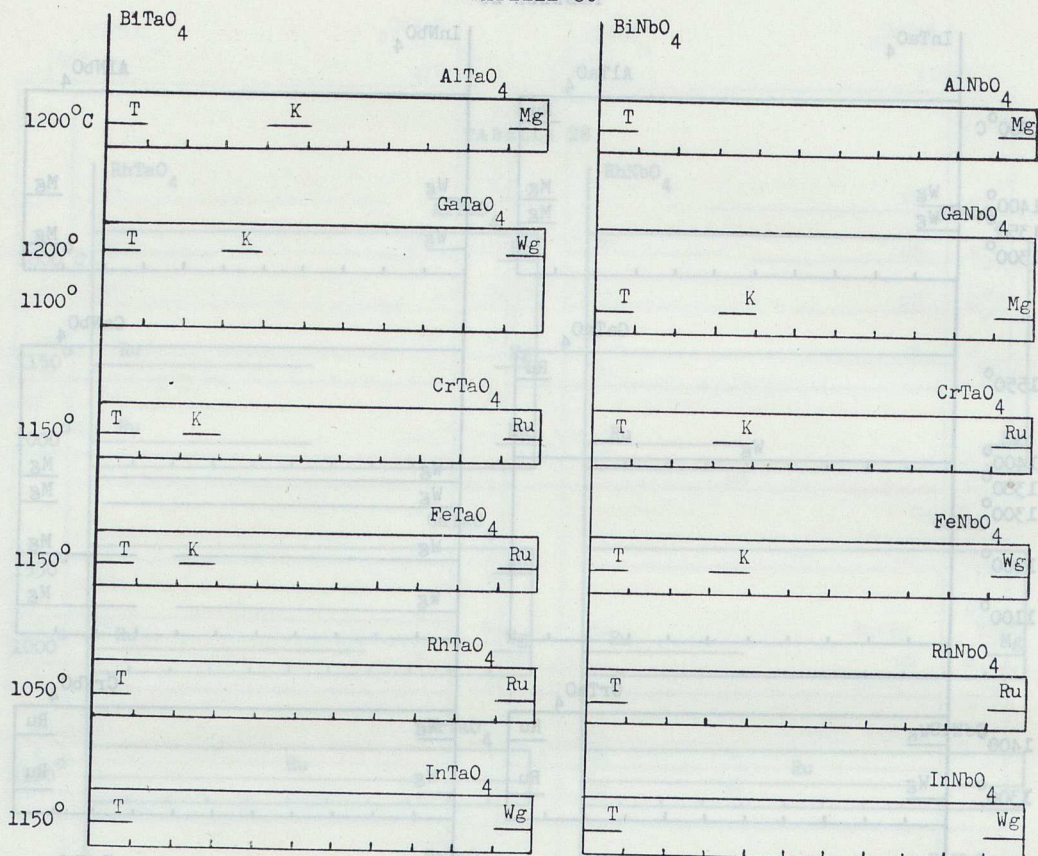


TABELLE 31

R_A / R_B	Verbindung ABO_4	gefundene Struktur			
		Mg	Wg	Wu	Ru
0,74	$AlNbO_4$	+			
0,75	$AlTaO_4$	+			(+)
0,90	$GaNbO_4$	+			
0,91	$GaTaO_4$		+	(+)	(+)
0,91	$CrNbO_4$				+
0,93	$CrTaO_4$				+
0,93	$FeNbO_4$		+	(+)	a)
0,94	$FeTaO_4$				+
0,99	$RhNbO_4$				+
1,00	$RhTaO_4$				+
1,17	$InNbO_4$		+		
1,19	$InTaO_4$		+		

+ bedeutet, dass der entsprechende Strukturtyp als dominierend vorliegt.

(+) gibt den nahe dem Schmelzpunkt stabil werdenden Struktur-Typ an.

a) Inzwischen wurde auch hier nach schnellem Abschrecken von hohen Temperaturen der Rutil-Typ gefunden (Vgl. Laves, Bayer und Panagos, 1963).

TABELLE 32

(Über die Bedeutungen von Mg, W und R siehe Abschnitt 6)

Mg

$AlNbO_4$	—————	$AlTaO_4$
$AlNbO_4$	—————	$GaNbO_4$

W

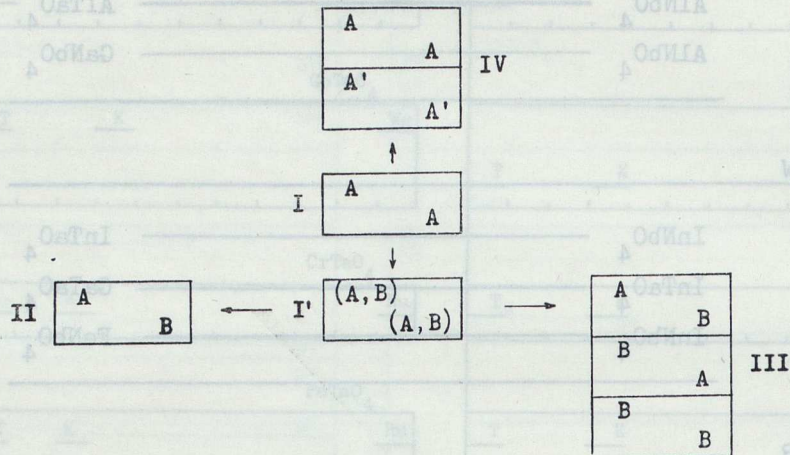
$InNbO_4$	—————	$InTaO_4$
$InTaO_4$	—————	$GaTaO_4$
$InNbO_4$	—————	$FeNbO_4$

R

$CrNbO_4$	—————	$CrTaO_4$
$RhNbO_4$	—————	$RhTaO_4$
$GaTaO_4$	-----	$CrTaO_4$
$CrTaO_4$	—————	$FeTaO_4$
$GaTaO_4$	-----	$FeTaO_4$
$FeTaO_4$	—————	$RhTaO_4$
$CrNbO_4$	—————	$RhNbO_4$
$CrTaO_4$	—————	$RhTaO_4$
$GaTaO_4$	-----	$RhTaO_4$
$AlTaO_4$	-----	$GaTaO_4$
$AlTaO_4$	—————	$CrTaO_4$
$AlTaO_4$	-----	$FeTaO_4$
$AlTaO_4$	-----	$RhTaO_4$

FIGUR 1

Beziehungen zwischen den Strukturen des β -GaTaO₄ (I'), β -GaTaO₄ (II, Wolframit-Typ), Columbit (III) und Brookit (IV)



I: *Halbrookit - Einheit* («Grundstruktur»); Vertreter mit nur einer Kationenart sind unbekannt**.

I': «Divisions»-Mischkristall der Grundstruktur: *Halbrookit-Typ* bzw. *ungeordneter Wolframit-Typ*, in dieser Arbeit abgekürzt symbolisiert als Wu -Typ.

II: (Geordnete) «Spaltstruktur» * der Grundstrukturen I bzw. I': (Geordneter) *Wolframit-Typ*, in dieser Arbeit abgekürzt symbolisiert als Wg -Typ.

III (Geordnete) «Ueberstruktur» der Grundstrukturen I bzw. I': *Columbit-Typ*, der in Analogie zu der bereits in Gebrauch befindlichen Bezeichnung «Tri-Rutil-Typ» auch «Tri-Wolframit-Typ» genannt werden könnte, abgekürzt symbolisiert als 3-Wg.

IV: «Zwillingsstruktur» der Grundstruktur: *Brookit-Typ*.

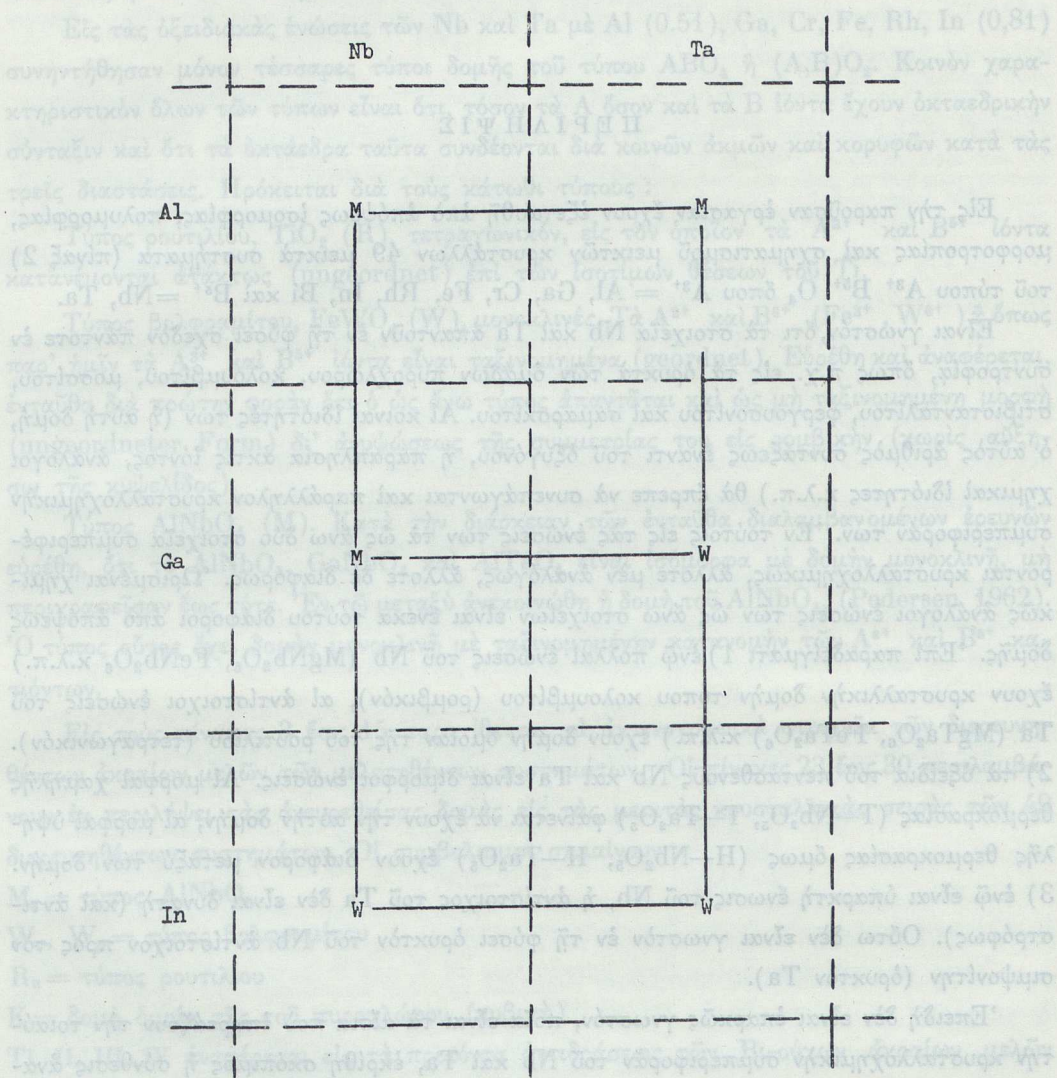
I, I', III und IV können orthorhombische Symmetrie haben (und haben diese auch, soweit heute bekannt).

II kann höchstens monokline Symmetrie haben (bei den hier gefundenen Vertretern dieses Typs — β -GaTaO₄, InTaO₄, InNbO₄, β -FeNbO₄ — wurden keine Anzeichen trikliner Symmetrie festgestellt).

* Für diese Art «Ordnungsstruktur» war früher von Laves (1935) die Bezeichnung «Unterstruktur» vorgeschlagen. Um Verwechslungen mit Begriffen zu vermeiden, denen in der englischen Literatur inzwischen die Bezeichnung «sub-structure» zugeordnet wurde, wird jetzt vorgeschlagen, Ordnungsbeziehungen durch die Worte «Grundstruktur-Spaltstruktur» auszudrücken, wenn durch die Ordnung lediglich eine Symmetrierniedrigung eintritt, nicht aber eine Vervielfachung von Translationsperioden (wie sie im Fall der Ueber-Struktur beobachtet wird).

** Inzwischen wurde bemerkt, dass Zaslavskij und Tolkacev (1952) eine solche Struktur für das α -PbO₂ fanden.

FIGUR 2



Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἔχουν ἐξετασθῆ ἀπὸ ἀπόψεως ἰσομορφίας, πολυμορφίας, μορφοτροπίας καὶ σχηματισμοῦ μεικτῶν κρυστάλλων 49 μεικτὰ συστήματα (πίναξ 2) τοῦ τύπου $A^{3+} B^{5+} O_4$ ὅπου $A^{3+} = Al, Ga, Cr, Fe, Rh, In, Bi$ καὶ $B^{5+} = Nb, Ta$.

Εἶναι γνωστὸν, ὅτι τὰ στοιχεῖα Nb καὶ Ta ἀπαντοῦν ἐν τῇ φύσει σχεδὸν πάντοτε ἐν συντροφίᾳ, ὅπως π.χ. εἰς τὰ ὄρυκτὰ τῶν ομάδων πυροχλώρου, κολουμβίτου, μοσσίτου, στιβιστανταλίτου, φεργουσονίτου καὶ σαμαρσκίτου. Αἱ κοιναὶ ιδιότητές των (ἡ αὐτὴ δομὴ, ὁ αὐτὸς ἀριθμὸς συντάξεως ἔναντι τοῦ ὄξυγόνου, ἡ παραπλησία ἀκτῖς ἰόντος, ἀνάλογοι χημικαὶ ιδιότητες κ.λ.π.) θὰ ἔπρεπε νὰ συνεπάγονται καὶ παράλληλον κρυσταλλοχημικὴν συμπεριφορὰν των. Ἐν τούτοις εἰς τὰς ἐνώσεις των τὰ ὡς ἄνω δύο στοιχεῖα συμπεριφέρονται κρυσταλλοχημικῶς, ἄλλοτε μὲν ἀναλόγως, ἄλλοτε δὲ διαφόρως. Ὁρισμένοι χημικῶς ἀνάλογοι ἐνώσεις τῶν ὡς ἄνω στοιχείων εἶναι ἔνεκα τούτου διάφοροι ἀπὸ ἀπόψεως δομῆς. Ἐπὶ παραδείγματι 1) ἐνῶ πολλαὶ ἐνώσεις τοῦ Nb ($MgNb_2O_6, FeNb_2O_6$ κ.λ.π.) ἔχουν κρυσταλλικὴν δομὴν τύπου κολουμβίτου (ρομβικόν), αἱ ἀντίστοιχοι ἐνώσεις τοῦ Ta ($MgTa_2O_6, FeTa_2O_6$) κ.λ.π.) ἔχουν δομὴν ὁμοίαν τῆς τοῦ ρουτιλίου (τετραγωνικόν). 2) τὰ ὀξειδία τοῦ πεντασθενοῦς Nb καὶ Ta εἶναι δίμορφοι ἐνώσεις. Αἱ μορφαὶ χαμηλῆς θερμοκρασίας ($T-Nb_2O_5, T-Ta_2O_5$) φαίνεται νὰ ἔχουν τὴν αὐτὴν δομὴν, αἱ μορφαὶ ὑψηλῆς θερμοκρασίας ὅμως ($H-Nb_2O_5, H-Ta_2O_5$) ἔχουν διάφορον μεταξὺ των δομὴν. 3) ἐνῶ εἶναι ὑπαρκτὴ ἐνωσις τοῦ Nb, ἡ ἀντίστοιχος τοῦ Ta δὲν εἶναι δυνατὴ (καὶ ἀντιστρόφως). Οὕτω δὲν εἶναι γνωστὸν ἐν τῇ φύσει ὄρυκτὸν τοῦ Nb ἀντίστοιχον πρὸς τὸν σιμφονίτην (ὄρυκτὸν Ta).

Ἐπειδὴ δὲν εἶναι ἐπαρκῶς γνωστὸν, ποῖα εἶναι τὰ αἷτια ποὺ ἐπηρεάζουν τὴν τοιαύτην κρυσταλλοχημικὴν συμπεριφορὰν τοῦ Nb καὶ Ta, ἐκρίθη σκόπιμος ἡ σύνθεσις ἀναλόγων σειρῶν ἀπλῶν ἐνώσεων αὐτῶν καὶ ἡ διερεύνησις τῶν δομῶν των ἀπὸ ἀπόψεως ἰσομορφίας, πολυμορφίας, μορφοτροπίας καὶ ἱκανότητος σχηματισμοῦ μεικτῶν κρυστάλλων. Πρὸς τὸν σκοπὸν τοῦτον παρεσκευάσθησαν ἐξ ἑκάστου τῶν εἰς τὰ ἄνωτέρω ἀναφερθέντων 49 συστημάτων δείγματα πρὸς ἀντίδρασιν ἐξ ὑλικῶν, τουλάχιστον ἀκτινογραφικῶς καθαρῶν. Ἡ σύνθεσις τῶν ἐνώσεων ἐγένετο δι' ἀντιδράσεως ἐν «στερεῇ καταστάσει» εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας (μέχρι $1800^\circ C$). Τὰ προϊόντα ἀντιδράσεως ἠρυνήθησαν ἀκτινογραφικῶς καὶ ἐν μέρει διὰ τοῦ U.R.—σπεκτρομέτρου.

Ἡ διερεύνησις ἀπὸ ἀπόψεως δομῆς, ἀφ' ἐνὸς μὲν τῶν ἀκραίων μελῶν τῶν ὡς ἄνω συστημάτων (δυσωδικαὶ ἐνώσεις τοῦ τύπου $A^{3+} B^{5+} O_4$ μὲ $A^{3+} = Al, Ga, Cr, Fe, Rh, In,$

Bi και $B^{5+} = Nb, Ta$), ἀφ' ἑτέρου δὲ τῶν 49 τριαδικῶν (μὲ συμπεριφορὰν δυαδικῶν ἐνώσεων) μεικτῶν συστημάτων, ἀπέδειξε τὰ ἑξῆς :

Εἰς τὰς ὀξειδιακὰς ἐνώσεις τῶν Nb και Ta μὲ Al (0.51), Ga, Cr, Fe, Rh, In (0.81) συνητήθησαν μόνον τέσσαρες τύποι δομῆς τοῦ τύπου ABO_4 ἢ $(A,B)O_2$. Κοινὸν χαρακτηριστικὸν ὄλων τῶν τύπων εἶναι ὅτι, τόσον τὰ A ὅσον και τὰ B ἰόντα ἔχουν ὀκταεδρικὴν σύνταξιν και ὅτι τὰ ὀκτάεδρα ταῦτα συνδέονται διὰ κοινῶν ἀκμῶν και κορυφῶν κατὰ τὰς τρεῖς διαστάσεις. Πρόκειται διὰ τοὺς κάτωθι τύπους :

Τύπος ρουτιλίου, TiO_2 (R), τετραγωνικόν, εἰς τὸν ὁποῖον τὰ A^{3+} και B^{5+} ἰόντα κατανέμονται ἀτάκτως (ungeordnet) ἐπὶ τῶν ἰσοτίμων θέσεων τοῦ Ti.

Τύπος βολφραμίτου, $FeWO_4$ (W), μονοκλινές. Τὰ A^{2+} και B^{6+} (Fe^{2+} , W^{6+}) ἢ ὅπως παρ' ἡμῶν τὰ A^{3+} και B^{5+} ἰόντα εἶναι ταξινομημένα (geordnet). Εὐρέθη και ἀναφέρεται, ἐνταῦθα διὰ πρώτην φορὰν ὅτι ὁ ὡς ἄνω τύπος ἀπαντᾶται και ὡς μὴ ταξινομημένη μορφή (ungeordneter Form) δι' ἀνυψώσεως τῆς συμμετρίας του εἰς ρομβικὴν (χωρὶς αὐξήσιν τῆς κυψελίδος).

Τύπος $AlNbO_4$ (M). Κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν ἐνταῦθα διαλαμβανομένων ἐρευνῶν εὐρέθη, ὅτι τὸ $AlNbO_4$, $GaNbO_4$ και $AlTaO_4$ εἶναι ἰσόμορφα μὲ δομὴν μονοκλινῆ, μὴ περιγραφεῖσαν ἕως τότε. Ἐν τῷ μεταξύ ἀνεκοινώθη ἡ δομὴ τοῦ $AlNbO_4$, (Pedersen 1962). Ὁ τύπος οὗτος ἔχει δομὴν μονοκλινῆ μὲ ταξινομημένην κατανομήν τῶν A^{3+} και B^{5+} κατιόντων.

Εἰς τοὺς πίνακας 3 ἕως 15 παρατίθενται τὰ ἀκτινογραφικὰ στοιχεῖα τῶν διερευνηθέντων ἀκραίων μελῶν τῶν μελετηθέντων συστημάτων. Οἱ πίνακες 23 ἕως 30 περιλαμβάνουν ἐν περιλήψει τὰς ἀνευρεθείσας δομὰς εἰς τὰς μεικτὰς κρυσταλλικὰς σειρὰς τῶν 49 διερευνηθέντων συστημάτων. Οἱ συμβολισμοὶ σημαίνουν :

M_g = τύπος $AlNbO_4$

W_u, W_g = τύπος βολφραμίτου

R_u = τύπος ρουτιλίου

K = δομὴ ὁμοία τῆς τοῦ πυροχλῶρου (κυβικῆ)

TI, II, III, IV ἀναφέρεται εἰς τὰ προϊόντα ἀντιδράσεως τῶν Bi-ούχων ἀκραίων μελῶν (κεφ. 4).

Τὰ ἰόντα Al (0.51), Ga, Cr, Fe, Rh, In (0.81) συμπεριφέρονται κρυσταλλοχημικῶς ἀναλόγως και δύνανται νὰ ὑποκαθιστοῦν ἄλληλα, ἀκόμη δὲ νὰ κατέχουν μὲ τὸ Nb και Ta ἰσοτίμους θέσεις (σημεῖα).

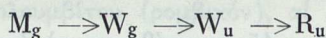
Ἐὰν τὸ A^{3+} εἶναι Bi, τὰ μεικτὰ συστήματα λόγῳ τῆς μεγάλης ἀκτίνος ἰόντος τοῦ Bi (0.96) συμπεριφέρονται διαφοροτρόπως. Δὲν ὑπάρχουν εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην $(A, Bi)NbO_4$ ἢ $(A, Bi)TaO_4$ μεικτοὶ κρυσταλλοὶ ἢ ἐνώσεις ἀλλὰ τριαδικαὶ ἐνώσεις κυβικῆς συμμετρίας (τύπου πυροχλῶρου) συνθέσεως $Bi_2(AB)_2O_7$ ὅπου $A = Al, Ga, Cr, Fe$ και $B = Nb, Ta$. Αἱ τοιαῦται τριαδικαὶ φάσεις εὐρέθησαν μόνον μὲ τὰ μὲ μικρὰν σχε-

τικῶς ἀκτίνα ἰόντα Al, Ga, Cr, Fe. Διηρηνήθησαν ἐν συνεχείᾳ σχέσεις τῶν ὡς ἄνω συντεθέντων Bi—ούχων ἐνώσεων πρὸς τὰ ὀρυκτὰ βισμούθοτανταλίτης καὶ πυρόχλωρον (κεφ. 4,5). Τὸ συνθετικὸν προῖόν BiTaO₄—III ἀπεδείχθη ἀκτινογραφικῶς ὅτι εἶναι ὅμοιον πρὸς τὸν βισμούθοτανταλίτην (πίναξ 8).

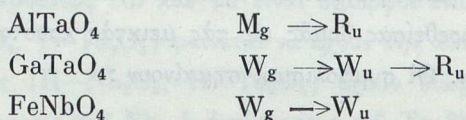
Περαιτέρω ἔρουναι ἀπέδειξαν ὅτι δύο δείγματα βισμούθοτανταλίτου προελεύσεως Uganda (προμηθευτῆς ὁ Οἶκος Scott Williams, Scottsdale Arisona, U.S.A.) ἔδωσαν ἀκτινογραφήματα μιᾶς φάσεως κυβικῆς συμμετρίας μὲ $a = 10,4 \text{ \AA}$. Ὡς ἀνεφέρθη τοιαῦται φάσεις εὑρέθησαν διὰ συνθέσεως εἰς ἐνώσεις τοῦ τύπου (Bi_{0.7} X_{0.3}) YO₄ ὅπου X = Al, Ga, Fe, Cr καὶ Y = Nb, Ta. Εἰς τοὺς πίνακας 16, 17 καὶ 18 δίδονται στοιχεῖα διὰ τὰς Bi—ούχους φάσεις ταύτας.

Οἱ ἀναφερθέντες R, W καὶ M τύποι διαφέρουν οὐσιωδῶς μεταξὺ των ὡς πρὸς τὴν δομὴν. Ὁ R τύπος (R_u) κέκτηται, μεταξὺ τῶν τριῶν, «τοπολογικῶς» ἀνωτέραν συμμετρίαν (ὅτι καὶ κρυσταλλογραφικῶς ὡς τετραγωνικὸς τύπος ἔχει τὴν ἀνωτέραν συμμετρίαν δὲν ἔχει σημασίαν). Ἡ τοπολογικῶς ἀνωτέρα συμμετρία του ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι αἱ δύο κοιναὶ ἀκμαὶ ἐκάστου ὀκταέδρου εἶναι παράλληλοι. Ὁ τύπος W (W_u καὶ W_g) εἶναι τοπολογικῶς ὀλιγώτερον συμμετρικὸς τοῦ τύπου R. Εἰς τοῦτον αἱ ἐπίσης δύο κοιναὶ ἀκμαὶ ἐκάστου ὀκταέδρου δὲν εἶναι παράλληλοι (λοξαὶ μεταξὺ των). Ὁ τύπος M (M_g) εἶναι τοπολογικῶς ὁ ὀλιγώτερον συμμετρικός.

Οἱ ὡς ἄνω τύποι τάσσονται ὡς κάτωθι κατ' αὔξουσιν τοπολογικῶς συμμετρίαν :



Εἰς περίπτωσιν πολυμορφίας, αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας, ἔχομεν :



δηλαδὴ μετάβασιν πρὸς δομὴν ἀνωτέρας συμμετρίας.

Ὅσον περισσότερον ὅμοια εἶναι μεταξὺ των τὰ A καὶ B ἰόντα, τόσον ἀνωτέρα εἶναι ἡ συμμετρία τοῦ τύπου δομῆς (πίναξ 31).

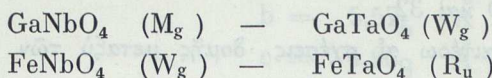
Εἰς συστήματα μὲ ἀκραῖα μέλη τύπου M_g καὶ R_u (π.χ. GaNbO₄—CrNbO₄) ἐνετοπίσθη ἐνδιάμεσος τύπος W.

Γενικῶς, ὑψηλότερα θερμοκρασία, μεγαλυτέρα ὁμοιότης τῶν A καὶ B ἰόντων, μεγαλυτέρα ἀναλογία Ta/Nb, περισσότερα συστατικὰ κατιόντα, συνεπάγονται ἀνωτέραν συμμετρίαν τῶν ἐνώσεων. Ὁ τύπος AlNbO₄ φαίνεται, ὅτι περιορίζεται εἰς ἐνώσεις ὅπου RA/RB <. 1 Ὁ τύπος ρουτιλίου συνηντήθη ἐκεῖ ὅπου τὰ A καὶ B ἰόντα ἦσαν σχετικῶς ὅμοια. Αὐξανομένης τῆς διαφορᾶς ἀναφαίνεται ὁ τύπος βολφραμίτου ἢ ὁ τύπος AlNbO₄.

Παρατηρήθησαν περαιτέρω μορφοτρόποι ἐπιδράσεις :

α) κατὰ τὴν ὑποκατάστασιν Nb ὑπὸ Ta. Ὁ πίναξ 23 δεικνύει, ὅτι εἰς τέσσαρα διερευνηθέντα συστήματα τὰ ἀκραῖα μέλη ἔχουν τὴν αὐτὴν δομὴν καὶ σχηματίζουν συνεχεῖς

μεικτὰς κρυσταλλικὰς σειράς. Εἰς δύο ὁμως περιπτώσεις παρατηρήθησαν τὰ ἐξῆς :



Εἰς ἀμφοτέρας δηλαδὴ τὰς περιπτώσεις ἔχουν αἱ ἐνώσεις τοῦ Nb ἐν συγκρίσει πρὸς τὰς ἐνώσεις τοῦ Ta τὸν σχετικῶς ὀλιγώτερον συμμετρικὸν τύπον, γεγονόςδες ὅπερ σημαίνει ἰσχυροτέραν πολωτικὴν ἐπίδρασιν τοῦ Nb ἔναντι τοῦ Ta. Ἡ τοιαύτη συμπεριφορὰ τοῦ Nb καὶ Ta ἐπηρεάζει συχνὰ τὴν ἐπέκτασιν τῆς μεικτῆς κρυσταλλικῆς φάσεως τῶν συστημάτων. Παραδείγματος χάριν εἰς τὰ συστήματα



θὰ ἀνέμενέ τις παράλληλον συμπεριφορὰν. Ἐν τούτοις δὲν συμβαίνει τοιοῦτόν τι ὡς τοῦτο φαίνεται εἰς τὸν πίνακα 26 ὅπου διαπιστοῦται ὅτι εἰς τὰ συστήματα Ta ἔχομεν εἰς μεγαλύτεραν ἀναλογίαν ὑποκατάστασιν τοῦ Cr ὑπὸ Al καὶ μεγαλύτεραν ἐπέκτασιν τῆς R_u φάσεως.

β) κατὰ τὴν ὑποκατάστασιν Al, Ga καὶ In.

Ἡ εἰκὼν 2 δεικνύει τοὺς τύπους δομῆς τῶν ἐνώσεων τύπου $A^{3+} B^{5+} O_4$ ὅπου $A^{3+} = Al, Ga, In$ καὶ $B^{5+} = Nb, Ta$ ((ἄνευ τῶν εἰς ὑψηλότερας θερμοκρασίας ἀναφαινομένων R -δομῶν τοῦ $AlTaO_4$ καὶ $GaTaO_4$). Προφανῶς εὐνοεῖ τὸ μικρὸν ἰὸν Al (0.51) τὸν κατωτέρας συμμετρίας M_g -τύπον καὶ τὸ μεγαλύτερον ἰὸν In (0.81) τὸν W_g -τύπον. Τὸ ἰὸν Ga (0.62) κατέχει μίαν ἐνδιάμεσον θέσιν. Εἰς τὸ $AlTaO_4$ ἀρκεῖ σχετικῶς μικρὰ ὑποκατάστασις Al ὑπὸ Ga πρὸς ἐπίτευξιν τοῦ W -τύπου, εἰς τὸ $AlNbO_4$ ὁμως καὶ πλήρη ὑποκατάστασις τοῦ Al ὑπὸ τοῦ Ga δὲν εἶναι ἱκανὴ πρὸς ἐπίτευξιν τοῦ W -τύπου. Ὑποκατάστασις ὁμως τοῦ Ga διὰ τοῦ μεγαλύτερου ἰόντος In ὀδηγεῖ εἰς τὸν W -τύπον. Εἶναι ἄξιον προσοχῆς ὅτι σχετικῶς μικρὰ ὑποκατάστασις Nb εἰς τὸ $GaNbO_4$ διὰ τοῦ Ta ὀδηγεῖ εἰς τὸν W -τύπον, γεγονόςδες ὅπερ σημαίνει ὅτι ἐκτὸς τῆς ἐπιδράσεως τῆς διαφορᾶς ἀκτίνος ἰόντων τῶν κατιόντων καὶ τῆς διαφορᾶς πολωτικῆς ἐπιδράσεώς των, ρόλον παίζει καὶ ἡ «ξένη πρόσμειξις» (Verunreinigung) ὑπὸ τὴν ἔννοιαν, ὅτι ἀναφαίνεται ὡς πιθανωτέρα «ἀνωτέρα συμμετρία», ὅταν περισσότερα εἶδη κατιόντων μετέχουν εἰς τὴν σύνθεσιν. Καθίσταται τοῦτο σαφές π.χ. εἰς τὸ σύστημα $AlTaO_4$ - $GaTaO_4$ ὅπου ἡ ἀνωτέρας συμμετρίας μορφή (R_u), ἐνῶ ἀναφαίνεται διὰ τὰ καθαρὰ ἀκραῖα μέλη $AlTaO_4$ καὶ $GaTaO_4$ μόλις εἰς τοὺς 1800°C καὶ 1550°C ἀντιστοίχως διὰ «τριαδικῆς μείξεως» (ternäre Verunreinigung) εἰς τὴν ἀναλογίαν $Al_{0.5}Ga_{0.5}TaO_4$ εἶναι δυνατὸν νὰ ἐπιτευχθῇ καὶ κάτω τῶν 1400°C (Πίναξ 24).

Εἶναι λογικὸν ν' ἀναμένῃ τις, ὅτι ὁ σχηματισμὸς μεικτῶν κρυστάλλων εὐνοεῖται ἀπὸ τὴν ὁμοιότητα τῶν ὑποκαθιστάντων κατιόντων καὶ ἀπὸ τὸ ὅμοιον τῆς δομῆς τῶν ἀκραίων μελῶν. Ἀλλὰ καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν διαφορᾶς δομῆς τῶν ἀκρων μελῶν εἶναι δυνατὴ μείξις (Heterotype Mischbarkeit κατὰ Laves 1944), ὁπότε γενικῶς ὁ ὑψηλότερας συμ-

μετρίας τύπος δομής αποδεικνύεται ως ο άνεκτικώτερος. Λεπτομερείας βλέπει τις εις τούς πίνακας 23 έως 30 και 32.

Διηρευνήθησαν περαιτέρω αἱ σχέσεις δομῆς μεταξύ τῶν τύπων Ἡμιβρουκίτου, Βολφραμίτου καὶ Κολουμβίτου (εἰκῶν 1).

Ἄπεμονώθησαν νέαι ἐνώσεις καὶ διηρευνήθησαν αἱ δομαὶ των. Αἱ ἐνώσεις αὗται εἶναι αἱ ἀκόλουθοι :

α) Τύπου AlNbO_4

$$\begin{aligned}\text{AlTaO}_4 : a &= 12,14_5 \text{ \AA} \\ b &= 3,76_8 \text{ \AA} \\ c &= 6,45_8 \text{ \AA} \\ \beta &= 107^\circ 40'\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{CaNbO}_4 : a &= 12,47_0 \text{ \AA} \\ b &= 3,79_0 \text{ \AA} \\ c &= 6,61_4 \text{ \AA} \\ \beta &= 107^\circ 52'\end{aligned}$$

β) Τύπου βολφραμίτου

$$\begin{aligned}\text{FeNbO}_4 : a &= 4,66_7 \text{ \AA} \\ b &= 5,64_3 \text{ \AA} \\ c &= 5,02_0 \text{ \AA} \\ \beta &= 89^\circ 52' \text{ (bzw. } 90^\circ 08')\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{CaTaO}_4 : a &= 4,60_0 \text{ \AA} \\ b &= 5,57_2 \text{ \AA} \\ c &= 4,96_8 \text{ \AA} \\ \beta &= 89^\circ 40' \text{ (bzw. } 90^\circ 20')\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{InNbO}_4 : a &= 4,83_5 \text{ \AA} \\ b &= 5,77_6 \text{ \AA} \\ c &= 5,14_8 \text{ \AA} \\ \beta &= 88^\circ 48' \text{ (bzw. } 91^\circ 12')\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{InTaO}_4 : a &= 4,82_6 \text{ \AA} \\ b &= 5,77_6 \text{ \AA} \\ c &= 5,15_8 \text{ \AA} \\ \beta &= 88^\circ 40' \text{ (bzw. } 91^\circ 20')\end{aligned}$$

γ) Τύπου ἡμιβρουκίτου

$$\begin{aligned}\text{FeNbO}_4 : a &= 4,65_8 \text{ \AA} \\ b &= 5,62_4 \text{ \AA} \\ c &= 5,01_1 \text{ \AA}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CaTaO}_4 : a &= 4,61_1 \text{ \AA} \\ b &= 5,57_5 \text{ \AA} \\ c &= 4,96_8 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ga}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{NbO}_4 : a &= 4,60_8 \text{ \AA} \\ b &= 5,57_2 \text{ \AA} \\ c &= 4,93_3 \text{ \AA} \end{aligned}$$

δ) Τύπου πυροχλώρου

$$\text{Bi}_2(\text{AlTa})_2\text{O}_7 \quad a = 10,45 \text{ \AA}$$

$$\text{Bi}_2(\text{Ga,Ta})_2\text{O}_7 \quad a = 10,47 \text{ \AA}$$

$$\text{Bi}_2(\text{Cr,Ta})_2\text{O}_7 \quad a = 10,47 \text{ \AA}$$

$$\text{Bi}_2(\text{Fe,Ta})_2\text{O}_7 \quad a = 10,49 \text{ \AA}$$

$$\text{Bi}_2(\text{Ga,Nb})_2\text{O}_7 \quad a = 10,49 \text{ \AA}$$

$$\text{Bi}_2(\text{Cr,Nb})_2\text{O}_7 \quad a = 10,48 \text{ \AA}$$

$$\text{Bi}_2(\text{Fe,Nb})_2\text{O}_7 \quad a = 10,51 \text{ \AA}$$

ε) Τύπου βισμούθοταανταλίτου

$$\text{BiTaO}_4 : a = 4,96_1 \text{ \AA}$$

$$b = 11,76_6 \text{ \AA}$$

$$c = 5,6^3_4 \text{ \AA}$$

$$\text{BiNbO}_4 : a = 4,98_5 \text{ \AA}$$

$$b = 11,71_2 \text{ \AA}$$

$$c = 5,68_1 \text{ \AA}$$