

Chemischer Transport fester Lösungen. 3 [1]

Der Chemische Transport von Mischkristallen in den Systemen MnO/ZnO, FeO/ZnO und CoO/ZnO

S. Locmelis und M. Binnewies*

Hannover, Universität, Institut für Anorganische Chemie

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1999 bzw. 22. April 1999.

Inhaltsübersicht. Durch Chemischen Transport mit NH_4Cl bzw. HCl ($900 \rightarrow 750^\circ\text{C}$) gelingt es, feste Lösungen von MnO , FeO und CoO im Wurtzitgitter des ZnO darzustellen. Die Präparation der Lösungen von ZnO in MnO , FeO bzw. CoO hingegen gelang nur im Falle des FeO . Die Mischpha-

sen fallen in Form von bis zu 10 mm großen Einkristallen an. Gitterkonstanten wurden bestimmt. UV-Vis-Spektren wurden aufgenommen und diskutiert. Die FeO -haltige Phase wurde mössbauerspektroskopisch untersucht.

Chemical Vapor Transport of Solid Solutions. 3 Chemical Transport of MnO/ZnO, FeO/ZnO, and CoO/ZnO Mixed Crystals

Abstract. By means of chemical vapor transport using HCl as transport agent ($950 \rightarrow 750^\circ\text{C}$) it is possible to prepare solid solutions of MnO , FeO , and CoO in the lattice of ZnO (wurtzite type). Preparation of solutions of ZnO in MnO , FeO resp. CoO however was possible only in the case of FeO . Single crystals up to 10 mm length could be prepared by this way. Lattice parameters have been determined. UV-

Vis spectra have been measured and been discussed. Mössbauer spectra of the FeO containing compound have been recorded.

Keywords: MnO/ZnO -mixed crystals; FeO/ZnO -mixed crystals; CoO/ZnO -mixed crystals; Chemical vapor transport

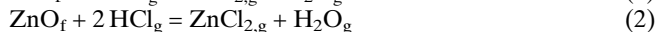
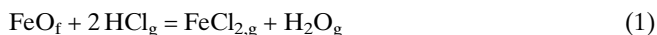
1 Einleitung

Kürzlich haben wir zeigen können [1], daß es mit Hilfe des Chemischen Transports gelingt, die im System ZnO/NiO miteinander koexistierenden ZnO - und NiO -reichen Mischkristalle nebeneinander abzuscheiden und das Reaktionsgeschehen thermodynamisch zu verstehen. Wir haben inzwischen weitere Experimente an anderen Systemen durchgeführt und berichten hier über den Transport von MnO/ZnO -, FeO/ZnO - und CoO/ZnO -Mischkristallen.

ZnO kristallisiert bei Normaldruck im Wurtzit-Typ mit tetraedrischer Zn -Koordinatation, Wüstit (der Einfachheit halber trotz der Nichtstöchiometrie im folgenden als FeO bezeichnet) hingegen im Kochsalztyp mit oktaedrischer Fe -Koordinatation. Gleiches gilt für MnO und CoO . Dementsprechend weisen die Phasendiagramme, soweit bekannt, breite Mischungslücken [3] auf. Die Systeme entsprechen bezüglich der thermodynamischen Aspekte bei geringfügig anderen thermodynamischen Daten dem System NiO/ZnO [1]. Thermodynamische Diskussionen sollen aus diesem

Grund hier nicht vorgestellt werden, es wird statt dessen auf [1] und [2] verwiesen.

MnO , FeO , CoO wie ZnO sind mit HCl bzw. NH_4Cl endotherm transportierbar [4–8]. Eine Übersicht befindet sich in [9]. Als Transportgleichungen (hier für FeO/ZnO formuliert) kommen im wesentlichen die Gln. (1) und (2) in Betracht:



Daneben muß auch die Bildung von Fe_2Cl_4 , Zn_2Cl_4 und FeZnCl_4 in Betracht gezogen werden. Desweiteren kann bei Verwendung von NH_4Cl durch den durch Dissoziation entstehenden Wasserstoff eine Reduktion zu metallischem Mn , Fe , Co auftreten. Für die Präparation der Mischphasen kommen also auch die beiden genannten Transportmittel in Frage.

2 Ergebnisse

2.1 Präparation

Die Transportexperimente wurden in Quarzglasampullen (Innendurchmesser 15 mm, Länge 200 mm) im Temperaturgradienten $900 \rightarrow 750^\circ\text{C}$ mit Versuchsdauern von 6 d durchgeführt. Die experimentellen Bedingungen ausgewählter, typischer Experimente (Bodenkörperzusammensetzungen,

* Prof Dr. M. Binnewies
Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover
Callinstraße 9
D-30167 Hannover

Analysenwerte, Gitterkonstanten der Produkte, Transportraten) sind in den Tabellen 1–3 zusammengestellt. Olivgrünes MnO wurde durch thermischen Abbau von $\text{MnCO}_3 \cdot (\text{Riedel de Haen AG, chem. rein})$ in H_2 -Atmosphäre bei 550°C hergestellt. Schwarzes FeO wurde erhalten, indem $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck AG, chem. rein) so im N_2 -Strom erhitzt wurde, daß die Temperatur in 4 h von Raumtemperatur auf 400°C und dann in 1 h auf 900°C stieg. Anschließend wurde abgekühlt.

Dunkelolivgrünes CoO wurde durch Reduktion von Co_3O_4 (E. Merck AG) mit Wasserstoff bei 300°C hergestellt.

ZnO (Riedel de Haen AG, 99,5%) wurde zur Entfernung von Wasseranteilen bei 300°C 24 h getempert. NH_4Cl wurde zur Trocknung mehrere Tage im Trockenschrank bei 90°C aufbewahrt. Bei Verwendung von NH_4Cl als Transportmittel wurde starker Quarzangriff beobachtet.

2.1.1 System MnO/ZnO

Das Phasendiagramm des Systems MnO/ZnO [3] weist bei 1100 K eine maximale Löslichkeit von 20 mol% MnO in ZnO (weinrot) und von 15 mol% ZnO in MnO (tiefgrün) auf. Wir haben Transportexperimente mit NH_4Cl als Transportmittel durchgeführt (Anfangsdruck 0,6 bar bei der mittleren Transporttemperatur, $T_1 = 750^\circ\text{C}$, $T_2 = 900^\circ\text{C}$). In einer Versuchsreihe, in der wir die Zusammensetzung des Quellenbodenkörpers (QBK) systematisch variiert haben, erhielten wir stets ausschließlich die ZnO -reiche Phase $\text{ZnO}(\text{MnO})$ als Senkenbodenkörper (SBK). Diese fällt in Form von wasserklaren, weinroten, bis zu 10 mm langen, hexagonalen Nadeln in besonders schöner Ausprägung an. Der Transport der grünen $\text{MnO}(\text{ZnO})$ -Phase gelingt nicht, sie bleibt in rekristallisierter Form in der Quelle zurück. Verringert man den MnO -Gehalt in der Quelle innerhalb des ZnO -

reichen Homogenitätsgebietes, scheiden sich in der Senke ZnO -reiche Mischkristalle mit geringerem, reproduzierbar steuerbarem MnO -Gehalt ab, deren Farbintensität einen geringeren MnO -Gehalt anzeigt, was analytisch bestätigt wird. Es kommt zu einer Änderung der Farbtiefe, nicht jedoch zu einer Änderung der Farbe. Der Einbau von MnO in ZnO führt zu einer Aufweitung des ZnO -Gitters in Richtung der a- und der c-Achse. Das Volumen der Elementarzelle vergrößert sich durch den Einbau des MnO um wenig mehr als 1%. Ein deutlicher Einfluß der Mangengehalte auf die Gitterkonstanten ist bemerkenswerterweise nicht erkennbar. Den Grund hierfür kennen wir nicht. Die experimentellen Randbedingungen und Ergebnisse ausgewählter Experimente sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

2.1.2 System FeO/ZnO

Das Phasendiagramm FeO/ZnO ist nicht bekannt. Nach unseren Untersuchungen treten bei ca. 1100 K eine ZnO -reiche Phase mit 11 mol% FeO und eine FeO -reiche Phase mit 12 mol% ZnO (bei 1000 K) auf. Wir haben NH_4Cl als Transportmittel verwendet und bei unseren Experimenten ($p^0 = 0,6$ bar, $T_1 = 750^\circ\text{C}$, $T_2 = 900^\circ\text{C}$, Tabelle 2) Mischphasen dieser Zusammensetzungen gemeinsam mit metallischem Eisen erhalten. Bei allen Experimenten (2–6, Tabelle 2) entstand stets deutlich mehr von der ZnO -reichen als von der FeO -reichen Phase. Beide Mischphasen sind tiefschwarz. Die $\text{FeO}(\text{ZnO})$ -Kristalle bilden Oktaeder, die $\text{ZnO}(\text{FeO})$ -Phase hexagonale Nadeln. Der Einbau von FeO in ZnO führt zu einer signifikanten Vergrößerung der Gitterkonstanten a , nicht jedoch der von c . Das Zellvolumen vergrößert sich um ca.

Tabelle 1 Experimentelle Daten für die Experimente im System MnO/ZnO (QBK: Quellenbodenkörper, SBK: Senkenbodenkörper, TR: Transportrate)

Nr.	QBK Mol $\cdot 10^{-3}$ ZnO	MnO	SBK (Phase) ³⁾	TR mg h^{-1}	Gitterkonstanten pm	V_{Zelle} $\text{pm}^3 \cdot 10^{-6}$	ΔV %
1	0	28,20	MnO	0,11	$a = 444,32$	87,72	
2	5,74	22,56	kein Transport				
3	11,28	16,92	$\text{ZnO}(\text{MnO})$	2,63	$a = 326,59$ (3); $c = 522,32$ (9)	48,25	1,4
4	14,10	14,10	$\text{ZnO}(\text{MnO})$	2,87	$a = 325,95$ (4); $c = 521,95$ (10)	48,02	0,9
5	16,92	11,28	$\text{ZnO}(\text{MnO})$	2,81	$a = 326,22$ (1); $c = 521,99$ (2)	48,11	1,1
6	22,56	5,74	$\text{ZnO}(\text{MnO})$	5,14	$a = 326,47$ (2); $c = 521,99$ (4)	48,18	1,2
7	25,33	2,87	$\text{Mn}_{0,07}\text{Zn}_{0,93}\text{O}$	5,27	$a = 326,52$ (6); $c = 522,08$ (9)	48,20	1,3
8	26,76	1,44	$\text{Mn}_{0,04}\text{Zn}_{0,96}\text{O}$	5,27	$a = 326,34$ (2); $c = 521,94$ (4)	48,14	1,2
9	28,10	0	ZnO	5,34	$a = 324,92$ (1); $c = 520,54$ (2)	47,59	

³⁾ $\text{ZnO}(\text{MnO}) \equiv \text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$

0,6%. Die experimentellen Randbedingungen und Ergebnisse ausgewählter Experimente sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

2.1.3 System CoO/ZnO

Das Phasendiagramm des CoO/ZnO-Systems weist bei ca. 1100 K maximale Löslichkeiten von 5 mol% CoO in ZnO und 19 mol% ZnO in CoO aus. Verwendet man, wie bei den Systemen MnO/ZnO und FeO/ZnO beschrieben, NH₄Cl als Transportmittel, erhält man erhebliche Mengen metallisches Cobalt. Aus diesem Grunde haben wir statt dessen HCl verwendet (Anfangsdruck 0,6 bar bei der mittleren Versuchstemperatur, $T_1 = 650^\circ\text{C}$, $T_2 = 800^\circ\text{C}$). Die röntgenogra-

phische Analyse des SBK (Versuche 2–6, Tabelle 3) zeigt nur die ZnO-reiche Phase $\text{Co}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}\text{O}$, die in Form von tiefblauen, hexagonalen Nadeln anfällt. Eine signifikante Veränderung der Gitterkonstanten durch den Einbau des CoO tritt nicht ein.

2.2 Charakterisierung der erhaltenen Phasen

2.2.1 Experimentelles

Die Gitterkonstanten (siehe Tab. 1–3) wurden mittels Pulverdiffraktometrie (25°C , Cu-K α_1 -Strahlung, Stoe STADI P) bestimmt. Die Analysendaten wurden mit EDX-Methoden (Philips PSEM 500; Leica Link Systems AN10/53091) an Oberflächen ausgewählter Kristalle ermittelt. Analysen an Anschliffen von Kristallen zeigen innerhalb der Meßge-

Tabelle 2 Experimentelle Daten für die Experimente im System FeO/ZnO

Nr.	QBK Mol · 10 ⁻³ ZnO	FeO	SBK (Phase) ²⁾	TR mg h ⁻¹	Gitterkonstanten pm	V _{Zelle} pm ³ · 10 ⁻⁶	ΔV %
1	0	27,84	FeO	0,09	a = 430,15 (1)	79,59	
2	5,57	22,27	ZnO(FeO) FeO(ZnO) Fe	2,27	a = 325,88 (1); c = 520,61 (3) a = 431,20 (4)	47,88 80,17	0,6 0,7
3	11,13	16,70	ZnO(FeO) FeO(ZnO) Fe	3,74	a = 325,86 (3); c = 520,42 (7) a = 431,27 (3)	47,86 80,21	0,6 0,7
4	13,92	13,92	ZnO(FeO) FeO(ZnO) Fe	5,20	a = 326,01 (6); c = 520,41 (15) a = 431,22 (18)	47,90 80,19	0,7 0,7
5	16,70	11,13	ZnO(FeO) FeO(ZnO) Fe	5,69	a = 326,03 (6); c = 520,41 (12) a = 431,20 (8)	47,91 80,17	0,7 0,7
6	22,27	5,57	ZnO(FeO) FeO(ZnO) Fe	4,36	a = 326,04 (2); c = 520,41 (7) a = 431,20 (4)	47,91 80,17	0,7 0,7
7	26,70	0	ZnO	5,34	a = 324,92 (1); c = 520,54 (2)	47,59	

²⁾ ZnO(FeO)≡Fe_{0,11}Zn_{0,89}O; FeO(ZnO)≡Fe_{0,88}Zn_{0,12}O

Tabelle 3 Experimentelle Daten für die Experimente im System CoO/ZnO

Nr.	QBK Mol 10 ⁻³ ZnO	CoO	SBK (Phase) ¹⁾	TR mg h ⁻¹	Gitterkonstanten pm	V _{Zelle} pm ³ · 10 ⁻⁶	ΔV %
1	0	26,70	CoO	0,17	a = 426,78 (1)	77,73	
2	5,34	21,35	kein Transport				
3	10,68	16,01	ZnO(CoO)	0,19	a = 325,07 (2); c = 520,73 (5)	47,65	0,1
4	13,35	13,35	ZnO(CoO)	0,15	a = 325,08 (2); c = 520,69 (4)	47,65	0,1
5	16,01	10,68	ZnO(CoO)	0,13	a = 325,04 (2); c = 520,58(4)	47,63	0,1
6	21,35	5,34	ZnO(CoO)	0,10	a = 325,01 (2); c = 520,32 (5)	47,57	0,0
7	26,70	0	ZnO	2,56	a = 324,92 (1); c = 520,54 (2)	47,59	

¹⁾ ZnO(CoO)≡Co_{0,05}Zn_{0,95}O

naugigkeit eine homogene Verteilung der Metalle. Wir haben zusätzlich ICP-MS-Analysen (VG Plasmaquad PQII Turbo und Quadrupol ICP-MS, Fisons Instruments, Vinsford Cheshire) der abgeschiedenen Bodenkörper durchgeführt. Bei zweiphasigen Bodenkörpern wurden vor den ICP-MS-Analysen (an 3 bis 4 Kristallen) die Proben zuvor EDX-analytisch untersucht, um Phasenreinheit sicherzustellen. Die Ergebnisse waren in guter Übereinstimmung mit den EDX-Analysen. Die in den Tabellen angegebenen Zusammensetzungen der Mischphasen entsprechen den Analysendaten der ICP-MS-Messungen.

Die UV-Vis-Spektren wurden mit einem Cary-5E-Spektrometer der Fa. Varian in diffuser Reflexion aufgenommen. Die Proben wurden hierzu mit BaSO_4 als Weiß-Standard vermahlen. Mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion wurden Reflektivitätswerte umgerechnet. $F(R)$ ist proportional zur Absorption. Der Sprung bei ca. 280 nm ist apparatebedingt.

Die Mössbauer-Spektren wurden unter folgenden experimentellen Randbedingungen aufgenommen: Fe-Spektrometer in konventionellem Aufbau mit Transmissionsgeometrie. Quelle: ^{57}Co in Rh-Matrix, derzeitige Aktivität 25 mCi, Detektor: Proportionalzählrohr mit Kr/CO_2 -Füllung. Probe: $0,25 \text{ mg cm}^{-3}$, Messung bei Raumtemperatur.

2.2.2 UV-Vis-Spektroskopie

Von einer pulverisierten $\text{ZnO}(\text{MnO})$ -Probe und von entsprechend vorbehandeltem ZnO wurden UV-Vis-Spektren aufgenommen. In Abbildung 1 sind diese gegenübergestellt. Im Gegensatz zu reinem ZnO tritt in der Mischphase $\text{ZnO}(\text{MnO})$ eine starke Absorptionsbande im sichtbaren Bereich mit einem Maximum bei ca. 480 nm auf, die im Einklang mit der roten Farbe der Verbindung ist. Nicht ohne weiteres verständlich ist die sehr intensive rote Farbe auch schon bei sehr geringem MnO -Gehalt von nur wenigen Prozent. Dies steht im Gegensatz zu der sonst bei Mn^{II} -Verbindungen beobachteten sehr blassen Farben.

2.2.3 Mössbauer-Spektroskopie

Eine $\text{ZnO}(\text{FeO})$ -Probe (11 mol% FeO) wurde mössbauer-spektroskopisch untersucht. Das gemessene Spektrum ist gemeinsam mit der besten Simulation in Abb. 2 dargestellt. Erkennbar sind zwei Dubletts im Intensitätsverhältnis von ca. 62 zu 38 zueinander, die bei einer Isomerieverschiebung von 0,91 mm/s (korrigiert) eindeutig Fe^{2+} zuzuordnen sind [10]. Zusätzlich tritt ein weiteres intensitätsschwaches Dublett auf, das bei einer Isomerieverschiebung von 0,49 mm/s (korrigiert) Fe^{3+} zuzuordnen ist. Die Quadrupolaufspaltungen der beiden Fe^{2+} zuzuordnenden Dubletts betragen 0,4 bzw. 0,35 mm/s, die des zu Fe^{3+} gehörigen Dubletts 0,23 mm/s. Aus den Peakflächen ergibt sich ein Fe^{3+} -Gehalt von ca. 2 at.% bezogen auf die Gesamtmenge an Eisen. Röntgenographische Untersuchungen an Pulvern und Einkristallen hingegen lassen keine unterschiedlichen Fe-Positionen erkennen.

3 Diskussion

Die präparativen Ergebnisse haben, qualitativ im Einklang mit der thermodynamischen Erwartung (siehe [1]), gezeigt, daß durch Chemischen Transport die Mischphasen $\text{ZnO}(\text{MnO})$, $\text{ZnO}(\text{FeO})$, $\text{FeO}(\text{ZnO})$ und

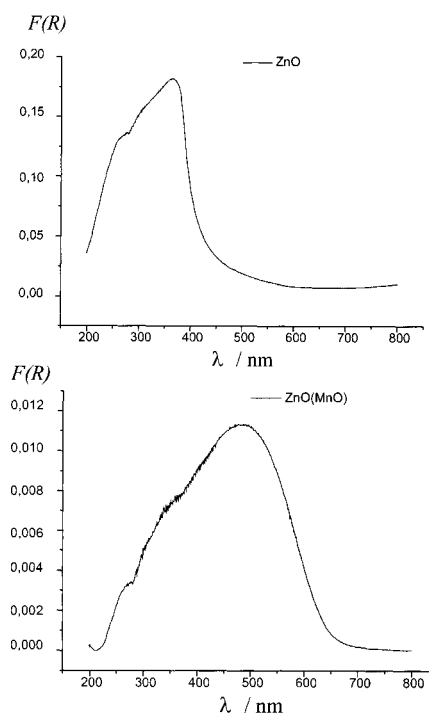


Abb. 1 UV-Vis-Spektren (Remission) von ZnO (a) und der $\text{ZnO}(\text{MnO})$ -Mischphase mit 20 mol% MnO im ZnO (Der Sprung bei ca. 280 nm ist apparatebedingt)

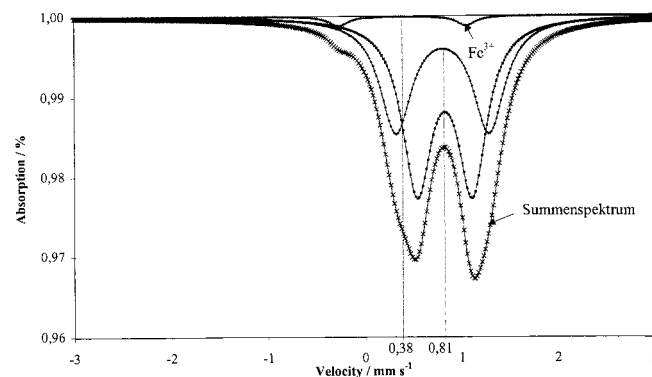


Abb. 2 Mössbauer-Spektrum von $\text{Zn}_{0,89}\text{Fe}_{0,11}\text{O}$ (Wurtzit-Struktur)

$\text{ZnO}(\text{CoO})$ erhalten werden konnten. Nicht erhalten haben wir hingegen $\text{MnO}(\text{ZnO})$ und $\text{CoO}(\text{ZnO})$. Im Falle des Systems MnO/ZnO gelang es durch Variation der Zusammensetzung des Quellenbodenkörpers, Mischphasen mit verschiedenen MnO -Gehalten darzustellen. Die $\text{ZnO}(\text{MnO})$ -Phase erwies sich als besonders interessant. Hier fällt neben dem Wachstum besonders gut ausgebildeter, großer Einkristalle die intensive rote Farbe auf, die nicht ohne weiteres verständlich ist. Eine mögliche Erklärung ist die, daß kleine Anteile an Mn^{3+} im Gitter vorhanden sind. Zwar lassen die präparativen Randbedingungen (es wurde stets unter reduzierenden Bedingungen gear-

beitet), keine Erklärung auf der Basis des üblichen Redox-Verhaltens $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ zu, wir gehen aber auch davon aus, daß dieses Redoxverhalten in der Mischphase ZnO(MnO) deutlich verändert sein könnte: Der Einbau von MnO in ZnO führt aufgrund des im Vergleich zu Zn^{2+} deutlich größeren Ionenradius des Mn^{2+} zu einer Aufweitung des Wurtzit-Gitters. Die Mn^{2+} -Ionen stehen gewissermaßen in einer zu kleinen Tetraederlücke unter dem „Druck“ der sie umgebenden vier Sauerstoff-Ionen. Dieser „Druck“ wäre geringer bei den kleineren Mn^{3+} -Ionen. Man könnte also erwarten, daß eine Oxidation $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ in dieser Mischphase leichter erfolgen kann als im reinen MnO, gegebenenfalls auch unter unseren präparativen Bedingungen. Eine andere, einfachere Erklärung für die Absorptionsbande bei 480 nm könnte ein charge-transfer vom Sauerstoff zum Mangan sein. Dieser hingegen führt zu einer Erniedrigung der Oxidationsstufe des Mangans und damit zu einer weiteren Vergrößerung des Mn-Radius. Experimentelle, eindeutige Beweise für diese oder ggf. auch andere Ursachen der tiefen Farbe zu finden, dürfte nicht ganz einfach sein, so daß wir uns zur Zeit mit diesem Stand der Diskussion begnügen. Besonders reizvoll erscheinen die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der ZnO(MnO)-Phase, die wir in Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen ins Auge gefaßt haben. Reines MnO zeigt unterhalb der Néel-Temperatur von 122 K antiferromagnetisches Verhalten, oberhalb dieser Temperatur den erwarteten Paramagnetismus. Löst man MnO in der diamagnetischen Matrix ZnO, sollte es mit zunehmender MnO-Konzentration zu Übergängen zwischen dem magnetischen Verhalten isolierter Mn^{2+} -Ionen und den kooperativen Phänomenen des Antiferromagnetismus kommen, ggf. zu Paar- oder Clusterbildungen sowie zu Überstrukturen. Erste, orientierende magnetochemische Untersuchungen deuten in diese Richtung, eine eingehendere Studie ist geplant.

Bei den mössbauer-spektroskopischen Untersuchungen ist zunächst überraschend, daß zwei bezüglich ihrer Umgebung nicht äquivalente Fe^{2+} -Ionen gefunden werden. Dies ist bei einer statistischen Verteilung der Kationen kristallographisch unerwar-

tet. Bezüglich der Nahordnung um die Fe^{2+} -Ionen müssen bei dem gemessenen FeO-Gehalt von 11 mol% im wesentlichen zwei Situationen auftreten: 1. Ein Fe^{2+} -Ion ist in erster Sphäre von 4 O^{2-} -Ionen und in zweiter Sphäre von 12 Zn^{2+} -Ionen umgeben. Auf diese Weise kann also nur jedes dreizehnte Zn^{2+} -Ion durch Fe^{2+} Ionen ersetzt werden (7,6%). Wird mehr FeO im ZnO gelöst, muß es zu der Situation kommen, daß in der zweiten Sphäre um ein Fe^{2+} -Ion zumindest eines der Zn^{2+} -Ionen durch Fe^{2+} ersetzt wird. Dieses wiederum sollte zu einer geringfügigen Verzerrung des FeO_4 -Tetraeders führen, die mössbauerspektroskopisch beobachtet werden könnte. Diese Überlegung würde zwei nicht äquivalente Fe^{2+} -Ionen im Verhältnis 7,6/3,4 = 69/31 erwarten lassen, was grob mit den Intensitäten im Mössbauerspektrum (62/38) übereinstimmt. Denkbar sind jedoch auch andere Erklärungen, wie z. B. die partielle Besetzung von Zwischengitterplätzen. Auch diese Mischphase enthält, wie reiner Wüstit, deutliche Mengen an Fe^{3+} -Ionen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Wir danken den Arbeitsgruppen P. Behrens und W. Urland (beide Hannover) sowie K. Becker und D. Niemeier (Braunschweig) für unterstützende Messungen und Diskussionen. Weiterhin gebührt besonderer Dank der Fa. Heraeus, Hanau, für großzügige Spenden von Quarzglas.

Literatur

- [1] Mitteilung 2: S. Locmelis, R. Wartchow, G. Patzke, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 661.
- [2] S. Locmelis, *Dissertation*, Univ. Hannover 1999.
- [3] C. H. Bates, W. B. White, R. Roy, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 387.
- [4] F. Emmenegger, A. Petermann, *J. Crystal Growth* **1968**, 2, 33.
- [5] F. Emmenegger, *J. Crystal Growth* **1968**, 3, 135.
- [6] P. Kleinert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 387, 11.
- [7] H. Oppermann, G. Stöver, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 511, 57.
- [8] C. van de Stolpe, *J. Phys. Chem. Solids* **1966**, 27, 1952.
- [9] K.-T. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main (1988).
- [10] F. Menil, *J. Phys. Chem. Sol.* **1985**, 46, 763.