



Article scientifique

Article

1965

Published version

Open Access

This is the published version of the publication, made available in accordance with the publisher's policy.

Die Synthese von Boraziten mit Hilfe Chemischer Transportreaktionen

Schmid, Hans

How to cite

SCHMID, Hans. Die Synthese von Boraziten mit Hilfe Chemischer Transportreaktionen. In: Journal of physics and chemistry of solids, 1965, vol. 26, n° 6, p. 973–988. doi: 10.1016/0022-3697(65)90185-x

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:32488>

Publication DOI: [10.1016/0022-3697\(65\)90185-x](https://doi.org/10.1016/0022-3697(65)90185-x)

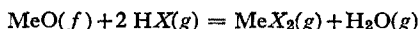
DIE SYNTHESE VON BORAZITEN MIT HILFE CHEMISCHER TRANSPORTREAKTIONEN

HANS SCHMID

Institut Battelle, Centre de Recherche, 7, route de Drize, Genève, Switzerland

(Received 26 June 1964)

Zusammenfassung—Es wird ein in Quarzampullen arbeitendes Transportreaktionsverfahren beschrieben, mit dem eine grosse Anzahl von Boraziten ($\text{Me}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$, Me = ein zweiwertiges Metall, X = Cl, Br oder J) hergestellt wurde; darunter waren die Cr–Br, Cr–J-, Cu–Cl-, und Cu–Br–Borazite bis jetzt nicht bekannt. Die Verbindungen werden meist in Einkristallform erhalten. MeO lässt sich am besten mit Hilfe der reversiblen Reaktion



oder



und CuO über die Kupfer(I)halogenide transportieren. B_2O_3 lässt man vorzugsweise als flüssigen Film zum wachsenden Kristall diffundieren. Bei hohen HX- und H_2O -Druck bildet sich Borazit unter Beteiligung von B_2O_3 -Transport über die Gasphase.

Es werden thermodynamische Abschätzungen der Lage einer Reihe von Reaktionsgleichgewichten für den Transport von MeO und B_2O_3 vorgenommen. Die Ergebnisse werden in bezug auf die beobachteten Kristallisationseigenschaften der Borazite besprochen.

Auf Grund von MeO- und B_2O_3 -Transport über die Gasphase wurden mehrere bekannte und einige neue Uebergangsmetallborate als Borazitnebenprodukt erhalten. In einem orientierenden Versuch konnte Mg–Cl–Borazit bei etwa 150 bis 180°C mittels Transportreaktionen in wässriger Lösung dargestellt werden.

Die Gitterkonstanten und α - β -Umwandlungstemperaturen der dargestellten Borazite wurden bestimmt.

Co–J–Borazit zeigt einen Alexandriteffekt. Die Fe–Cl-, Fe–Br-, Ni–Cl-, Ni–Br-, Ni–J- und Cu–Br–Borazite zeigen Thermochroismus.

Abstract—A new method of preparing boracites ($\text{Me}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$, Me = a bivalent metal, X = Cl, Br or I) is described. The process takes place in sealed quartz tubes with the aid of chemical transport reactions and permitted the preparation of a large number of boracites, among which the Cr–Br-, Cr–I-, Cu–Cl- and Cu–Br-boracites were not reported before. In most cases, single crystals were obtained. The transport of MeO to the growing boracite crystal can be achieved by the reaction



or



and that of CuO via the cuprous halides. B_2O_3 is preferably transported via a liquid film to the growing crystal. At high HX- and H_2O pressure, we observed the formation of boracite, based on transport of B_2O_3 via the gas phase.

Thermodynamical estimations of the situation of the transport reaction equilibria of MeO and B_2O_3 are made. The results are discussed with respect to the observed crystallization properties of the different boracites.

By means of transport of MeO and B_2O_3 via the gas phase, several known and some new transition metal borates were obtained.

In an orienting experiment, Mg–Cl-boracite was prepared at about 150 to 180°C by transport reactions in aqueous solution.

The lattice parameters and α - β -transition temperatures of all prepared boracites were determined.

On Co–J-boracite, an alexandrite-effect is observed. The Fe–Cl-, Fe–Br-, Ni–Cl-, Ni–Br-, Ni–J-, and Cu–Br-boracites show thermochroism.

1. EINLEITUNG

WIR HABEN kürzlich über einige interessante dielektrische Eigenschaften von Boraziten berichtet.⁽¹⁾

Unter Borazit versteht man normalerweise das in Salzlagerstätten vorkommende Mineral der Zusammensetzung $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$, im weiteren Sinne jedoch alle Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{Me}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$. Darin bedeutet Me ein zweiwertiges Metall, dessen Ionenradius etwa zwischen dem von Cd^{2+} ($0.97 \text{ \AA}$) und dem von Mg^{2+} ($0.66 \text{ \AA}$) liegt, und $\text{X} = \text{Cl}$, Br , oder Iod , zum Teil auch OH .

In den natürlichen Boraziten findet man nur EISEN⁽²⁾ und MANGAN,⁽²⁻⁴⁾ die das Magnesium isomorph ersetzen. Dabei ist der kürzlich entdeckte CHAMBERSIT⁽⁴⁾ allerdings ein fast reiner Mn-Cl-Borazit. Brom und OH finden sich nur in sehr kleinen MENGEN.⁽⁵⁾

Künstliche Synthesen von feinkristallinen Boraziten sind seit mehr als hundert Jahren bekannt:

1860: HEINTZ und RICHTER⁽⁶⁾ gelingt die erste künstliche Synthese von Mg-Cl-Borazit durch Schmelzen von MgCl_2 , NaCl , basischem Magnesiumborat und B_2O_3 im Platintiegel.

1881: PRECHT und WITTJEN⁽⁷⁾ misslingt die Synthese von Magnesiumchlorborazit aus wässriger Lösung.

1890: DE GRAMONT⁽⁸⁾ beweist, dass Borazit in Gegenwart von Wasser entstehen kann (Reaktion einer Mischung von Borax und Magnesiumchlorid mit einem bisschen Wasser bei $275\text{--}280^\circ\text{C}$ im geschlossenen Glasrohr).

1912: VAN'T HOFF⁽⁹⁾ erwähnt, dass sich Borazit aus den magnesiumchloridreichsten Lösungen bei der Ascharit- $(\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$ -Synthese bildet.

1893–1898: Durch ROUSSEAU und ALLAIRE⁽¹⁰⁻¹³⁾ erfährt der zunächst nur auf die Mg-Cl-Verbindung beschränkte Begriff Borazit eine beachtliche Erweiterung. Es gelingt ihnen die Darstellung der Cl-, Br- und J-Borazite von Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn und Cd. Die Cl-Borazite werden durch Ueberleiten des Metallchloriddampfes über Boronatroncalcit, $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, die Br- und J-Borazite durch Ueberleiten von Brom bzw. Jod-Dampf über Mischungen von Boronatroncalcit mit dem jeweiligen Metall dargestellt.

1949: LEONHARDT und BERDESINSKI⁽¹⁴⁾ gewinnen Mg-Cl-Borazit hydrothermal etwas unterhalb des orthorhombisch-kubischen Umwandlungspunktes von 265°C .

1957: D'ANS und BEHRENDT⁽⁵⁾ erhalten Mg-Cl-Borazit aus hochkonzentrierten Lösungen (Schmelzen von Borax und Bischofit mit etwas Wasser) und die kubische Modifikation schon bei 150°C in einer metastabilen Form, in der offenbar etwas Chlor durch OH

ersetzt war. Gansau⁽⁵⁾ gewinnt auf ähnliche Weise Mg-Br-Borazit.

1957: DEISS und BLUM⁽¹⁵⁾ erhalten in unerwarteter Weise die Cl-Borazite von Mg, Fe und Cr, als sie ein Gemisch aus BCl_3 und H_2 mit den Oxiden MgO , Fe_2O_3 bzw. Cr_2O_3 zwecks Boridherstellung zur Reaktion bringen.

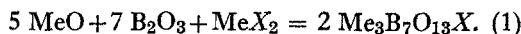
1959: JONA⁽¹⁶⁾ stellt die Chlorborazite von Mg, Zn, Ni und Cd durch direkte Reaktion von Mischungen aus Metalloxid, Boroxid und Metallchlorid in bedeckten Tieglern dar.

1961: HEIDE, WALTER und URLAU⁽¹⁷⁾ gewinnen die Mg-, Fe-, Mn-, Zn-, Ni- und Co-Chlorborazite sowie binäre Chlorborazitmischkristalle mit den Kombinationen Mg-Mn, Mg-Fe und Fe-Mn aus dem Schmelzfluss.

Alle erwähnten Methoden liefern nur feinkristalline Borazite, die meist mit Borat und Oxid durchsetzt sind. Aus folgenden Gründen drängt sich jedoch das Problem der Einkristallherstellung auf: Für das Auftreten von Ferroelektrizität ist das Vorhandensein von Pyroelektrizität eine notwendige Bedingung. Nach ITO und Mitarb.⁽¹⁸⁾ besitzt der Borazit $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ oberhalb 265°C eine kubische, piezoelektrische Phase (Raumgruppe T_d^5) und unterhalb 265°C eine orthorhombische, pyroelektrische Phase (Raumgruppe C_{2v}^5). Der Uebergang von einer pyroelektrischen zu einer nicht pyroelektrischen Phase im Borazit liess zuerst CADY⁽¹⁹⁾ Ferroelektrizität vermuten. Seine diesbezüglichen Versuche sowie jene von LE CORRE⁽²⁰⁾ und SONIN und ZHELUDEV⁽²¹⁾ wurden an natürlichen Kristallen vorgenommen, erbrachten jedoch keinen eindeutigen Beweis für die Existenz oder das Fehlen von Ferroelektrizität, ebenso wenig die Versuche von JONA⁽¹⁶⁾ an gesinterten, synthetischen Mg-, Zn-, Ni- und Cd-Boraziten. Es verblieb somit die Hoffnung mit reinen synthetischen Einkristallen eindeutigere Antworten zu erhalten. Ausserdem schien es lohnend, das Magnesium im Borazit vollkommen durch paramagnetische Ionen Me^{2+} zu ersetzen, um eventuell interessante magnetoelektrische Wechselwirkungen bei tiefen Temperaturen zu finden.

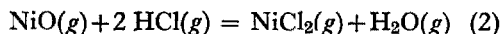
An Nickelchlorborazitkristallen, die nach dem im folgenden beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, gelang es, Domänenbewegungen mit Hysteresiserscheinungen im elektrischen Feld zu beobachten,⁽¹⁾ andererseits lassen die magnetischen Suszeptibilitätskurven der meisten paramagnetischen Borazite auf ein antiferromagnetisches Verhalten bei tiefen Temperaturen schliessen.⁽²²⁾

Um Einkristalle zu gewinnen, versuchten wir zunächst, das Flussmittelverfahren von HEINTZ und RICHTER⁽⁶⁾ hierzu abzuwandeln. Bei einem derartigen, zwecks Wasserausschluss in einer evakuierten Quarzampulle bei 900°C gefahrenen Versuch entdeckten wir, dass Ni-Cl-Borazit vollkommen über die Gasphase entstehen kann. Die schematische Grundreaktion aller Borazitsynthesen lautet:



Wir vermuteten, dass Spuren Wassers in der

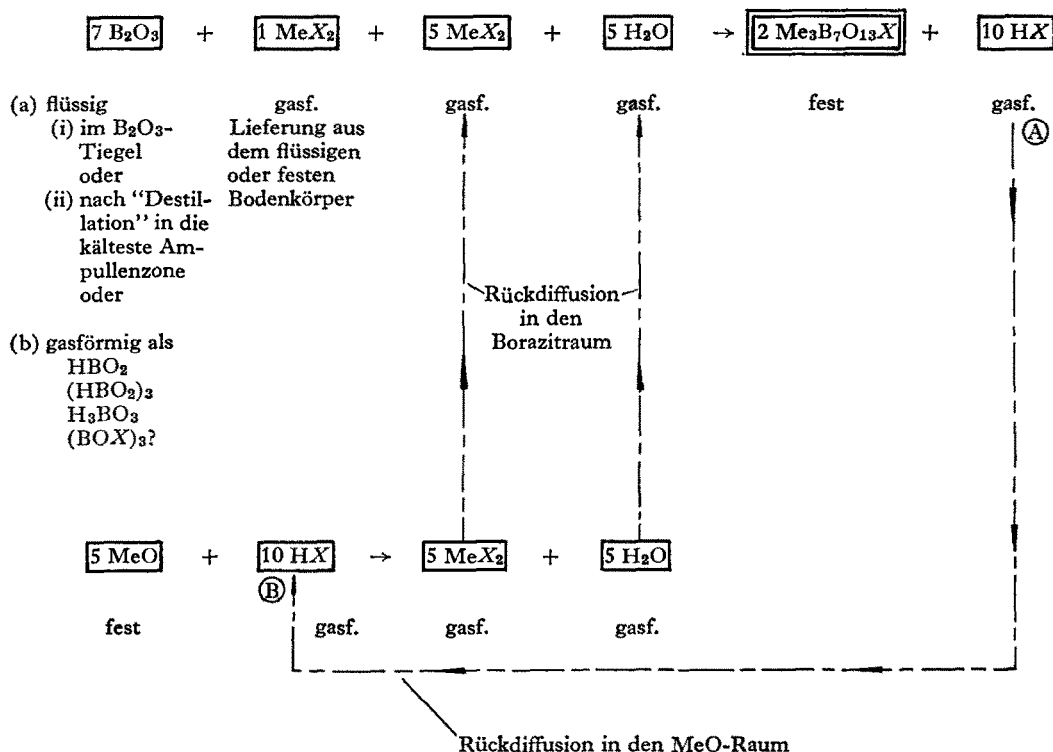
Ampulle eingeschlossen waren und über die reversible Reaktion



den Nickeloxidtransport bewerkstelligten. Die weiteren Versuche bestätigten die Richtigkeit dieser Annahme und zeigten ausserdem, dass auch B_2O_3 auf Grund von Transportreaktionen wandern kann. Das Halogenid hat einen genügend hohen Dampfdruck und transportiert sich selbst. Wir konnten schliesslich ein in geschlossenen Quarzampullen arbeitendes Transportreaktionsverfahren (vgl. Tab. 1 und Abb. 1) entwickeln, mit

Tabelle 1. Allgemeines Reaktionsschema für vollkommen oder teilweise aus der Gasphase kristallisierende Borazite

Die bei vollkommener Kristallisation über die Gasphase mitwirkenden B_2O_3 -Transportreaktionen wurden der Uebersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet, sondern nur ihre B_2O_3 -Transportmittel erwähnt. Das vorliegende Schema zeigt den Reaktionszyklus in einem geschlossenen System (Ampulle). Denkt man sich den Zyklus zwischen (A) und (B) unterbrochen, so gelangt man zu einem Trägergasverfahren mit MeO als MeX_2 - und MeO-Quelle. Denkt man sich weiter die MeO-Transportreaktion weg, so bleibt in der oberen Zeile das Reaktionsschema für ein Trägergasverfahren mit MeX_2 als MeO-Quelle stehen.



dem es gelang, eine grosse Anzahl verschieden zusammengesetzter Borazite—meist in Einkristallform (vgl. Abb. 3, 4)—herzustellen. Es stellt das Hauptthema vorliegender Arbeit dar.

Parallel gefahrene Versuche, das Gasphasensyntheseprinzip sinngemäss auf wässrige Lösung zu übertragen, d.h. um Borazit mittels eines Thermokonvektion-Kreisprozesses zu erhalten, verliefen positiv (vgl. Abb. 2). Infolge der erfolgreichen Entwicklung der Gasphasenmethode wurde das Verfahren jedoch nicht zur Einkristallzucht weiterentwickelt.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1. Das Drei-Tiegel-Verfahren

2.1.1. Beschickung der Quarzampullen

In einer Quarzampulle (Innendurchmesser etwa 30 mm, Länge etwa 150 mm) werden drei Quarztiegel mit Hilfe von Haltern aus Quarz so übereinander angeordnet, dass z.B. zwischen je zweien ein

Abstand von 1 cm besteht (Abb. 1). In den untersten Tiegel bringt man ein bei etwa 1100°C vorentwässertes B_2O_3 . Man schweisst nun die Deckelkappe der Ampulle auf [Abb 1(b)] und hängt die Ampulle solange unter Vakuum in einen auf 1100°C geheizten Röhrenofen, bis sich im B_2O_3 keine Blasen mehr bilden. Man kühlt unter Vakuum ab, steckt dabei den untersten Teil der Ampulle, der den B_2O_3 -Tiegel enthält, in einen auf etwa 200°C geheizten Tiegelofen, um das bei Abkühlung bis auf Zimmertemperatur eintretende Springen des B_2O_3 -haltigen Tiegels zu verhindern. Unter Stickstoff beschickt man nun den mittleren Tiegel mit MeO oder Me_2O_3 (usw.) + Me und den obersten Tiegel mit MeX_2 , 2 MeX_3 + Me oder $Me + X_2$ [Abb. 1(b)]. Die für den Oxidtransport nötige H_2O/HX -Menge kann man mittels eines Hydrats (z.B. $MeCl_2 \cdot 6 H_2O$, H_3BO_3 usw.) dosieren und bringt dasselbe in einen der oberen Tiegel. Nach neuerlichem Evakuieren bei $\sim 20^\circ C$ wird zugeschweisst.

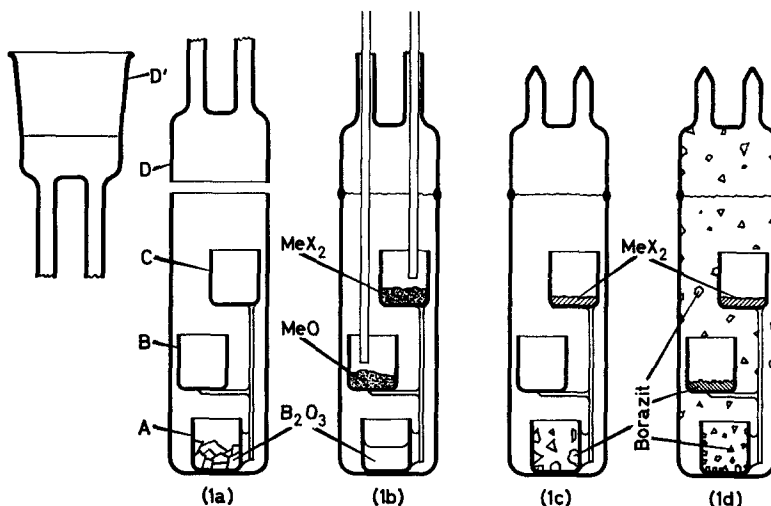


ABB. 1. Einzelne Stadien beim isothermen Drei-Tiegel-Verfahren. In Tiegel A wird vorentwässertes B_2O_3 eingefüllt (1a); nach dem Aufschweißen der Deckelkappe D mit Vakuumstutzen D' wird bei 1100°C das B_2O_3 entwässert. Nach Abkühlung im Vakuum wird in trockenem N_2 trockenes Oxid in Tiegel B, trockenes Halogenid in Tiegel C und ein H_2O/HX -Dosierungsmittel (z.B. H_3BO_3) in Tiegel B oder C eingefüllt (1b); nach dem Zuschweißen der Einfüllrohre unter Vakuum bei 20°C folgt die Reaktionszeit. Ist der B_2O_3 -Transport über die Gasphase völlig zu vernachlässigen, so wird Tiegel B nach Reaktionsende MeO-frei und Borazit wächst nur in Tiegel A (1c); bei bedeutendem B_2O_3 -Transport entsteht wenig Borazit in Tiegel A, in Tiegel B ein Borazitkuchen und manchmal überall in der Ampulle verstreut, grössere und kleiner Kristalle (1d).

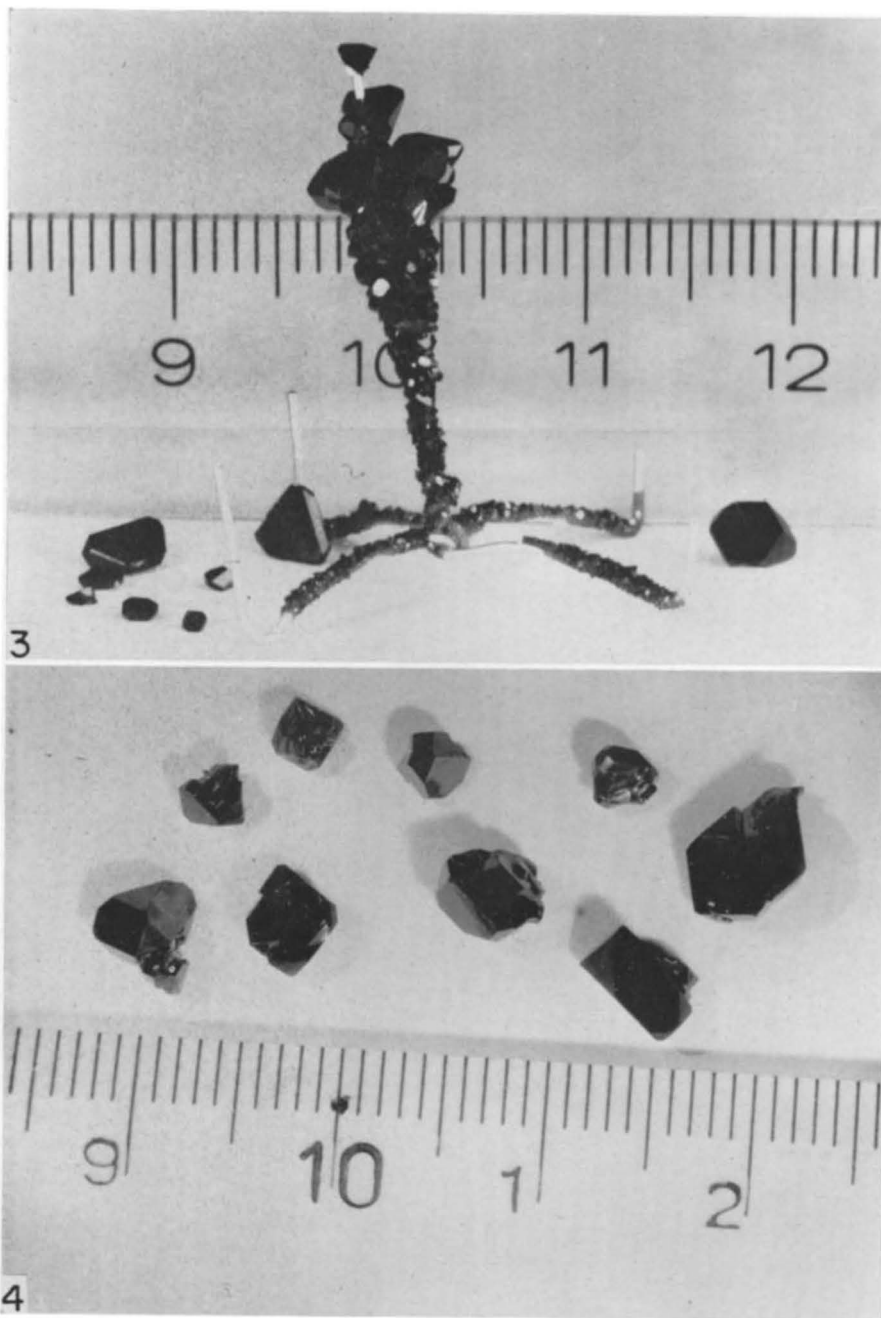


ABB. 3. Auf Platindraht aufgewachsene Nickel-Chlor-Borazitkristalle (Masstab in cm).
Der Draht tauchte in die flüssige Borsäure ein.

ABB. 4. Im Quarztiegel gewachsene Nickel-Jod-Borazitkristalle (Masstab in cm).

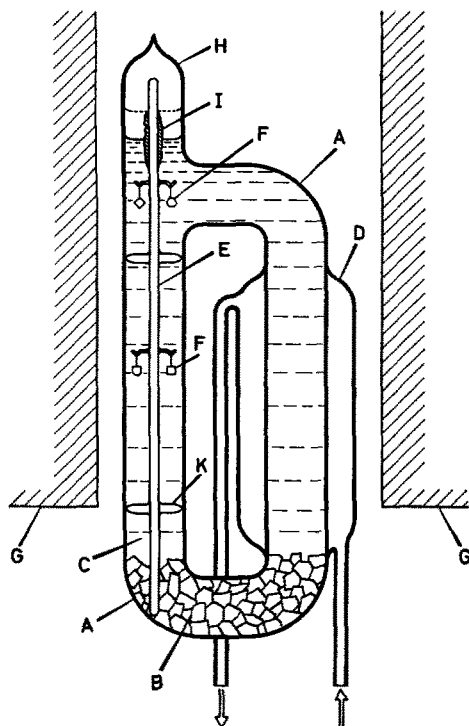


ABB. 2. Synthese von Mg-Cl-Borazit durch Transportreaktionen in wässriger Lösung (Temperatur bei B $\sim 30^\circ\text{C}$, bei I $150\text{--}180^\circ\text{C}$, Laufzeit 25 h).

- A ringförmiges Quarzgefäß
- B vorgeschmolzene Brocken der Nährsubstanzen: $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und basisches Mg-Borat (1 Mol MgO : 5 Mol B_2O_3)
- C mit den Nährsubstanzen gesättigte Lösung
- D Kühler
- E Quarzstäbchen mit Zentrierspitzen und Keimhaltern
- F Keime (nicht gewachsen)
- G Röhrenofen
- H Dampfdom
- I feinkristalline Borazitkruste
- K Zentrierspitzen

Dosiert man die $\text{H}_2\text{O}/\text{HX}$ -Menge mittels HX, so lässt man das Gas mit einem bestimmten Druck in die evakuierte Ampulle und schweisst zu. Will man MeO mittels O_2/X_2 transportieren (s. 3.2.2.), so lässt man O_2 , oder X_2 mit einem bestimmten Druck ein. Die Ampulle wird nun in einem senkrechtstehenden Röhrenofen erhitzt.

Einzelheiten :

Ampullenvolumen: $\sim 0.08 \text{ l}$, Wandstärke: 2 mm.

MeO-Einsatz: Zwischen 0.5 und 1.5 g ; bei den Fe-

und Cr-Boraziten eine äquivalente Mischung aus $\text{Me}_2\text{O}_3 + \text{Me}$.

B_2O_3 -Einsatz: Entsprechend der Borazitformel auf die eingesetzte MeO-Menge bezogen, + 5 bis 10 Gew. % Ueberschuss.

MeX_2 -Einsatz: Jeweils soviel, dass bei der Arbeitstemperatur MeX_2 -Sättigungsdruck herrscht, bei den Kupferboraziten Kupfer(I)halogenidsättigungsdruck (vgl. hierzu Tab. 2). Nur bei den Zinkboraziten wurde zwangsweise bei kleineren Drucken gearbeitet (Zn-Cl-B.: 2.7 g ZnCl_2 , Zn-Br-B.: 3.0 g ZnBr_2 , Zn-J-B.: 3.5 g ZnJ_2 -Einsatz bei 20°C). Die nötige MeX_2 -Menge setzt sich zusammen aus: MeX_2 für Borazit, MeX_2 zur Gleichgewichtseinstellung (HX- oder X_2 -Bildung) und MeX_2 -Dampf. Man rechnet sicherheitshalber so, als ob das gesamte H_2O bzw. O_2 zu HX bzw. X_2 umgesetzt würde und fügt noch 5 gew. % MeX_2 zu.

H_2O -Dosis: Meist 80 bis 175 mg, jedoch bei Cr-Cl-B. 44, Zn-Cl-B. 44, Zn-Br-B. 22 Cd-Cl-B. 90, Cu-J-B. 85 (keine Borazitbildung) und Zn-J-B. 44 mg.

Aufheizzeit: 3 Stunden.

Arbeitstemperatur: 900°C , jedoch bei Cr-Cl-B. 1000° , Cu-Cl-B. 800° , Zn-Cl-B. 780° , Mg-Br-B. 700° , Mn-Br-B. 800° , Cr-J-B. 950° , Zn-J-B. 700°C . Es wurde fast immer isotherm gearbeitet bzw. der Gradient war nie stärker als $5^\circ/20\text{cm}$; bei einem Cr-Cl-B.-Versuch jedoch $T_1 = 940^\circ\text{C}$, $T_2 = 1000^\circ\text{C}$ (Bildung von Chromborat in der kälteren Zone.) Reaktionszeit bei Arbeitstemperatur: 12 bis 90 Stunden.

Abkühlzeit auf Raumtemperatur: 4 bis 5 Stunden.

MeX_2 -Synthese: CrCl_2 , FeBr_2 , CrBr_2 , FeBr_2 nach⁽²³⁾; TiCl_2 nach⁽²⁴⁾; MnCl_2 nach⁽²⁵⁾; ZnCl_2 , CuBr_2 , ZnBr_2 gekauft; CoCl_2 durch Zersetzung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bei 600°C im N_2 -Strom, CoO-Spuren stören nicht. Uebrigere Synthesen nach⁽²⁶⁾

Chemikalienreinheitsgrad: p.a.

2.1.2. Die Reaktionsatmosphäre

Zur Vermeidung von Boratbildung soll man mit MeX_2 - und B_2O_3 -Ueberschuss gegenüber der Borazitformel (vgl. 3.5) arbeiten. Wählt man die Ueberschüsse derart, dass bei der Reaktionstemperatur nach Aufbrauch der letzten Oxidspuren zur Borazitbildung noch MeX_2 und B_2O_3 als Bodenkörper vorhanden sind, so hält man dadurch ausserdem fast während des gesamten Kristallisationsablaufes, den MeX_2 -Sättigungsdruck sowie die Partialdrucke der weiteren MeO- und B_2O_3 -Transportmittel bzw. deren Druckgefälle weitgehend konstant*; dies kommt einer für die gleichmässige Kristallisation erwünschten

* Dies gilt jedoch nur dann streng, wenn sich die Transportmittel verlustlos regenerieren lassen (vgl. daher 4.3.).

Tabelle 2. Sättigungsdampfdrucke bei der Arbeitstemperatur von 900°C und Schmelzpunkte von einigen Halogeniden MeX_2 und CuX

	Mg	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	CuX	
Chlor	F.P.[°C]	714 ⁽⁴⁸⁾	820 ⁽²³⁾	650 ⁽⁴⁸⁾	677 ⁽²³⁾	740 ⁽⁴⁹⁾	1030 ⁽⁵⁰⁾ 1001 ⁽⁵¹⁾	498 ⁽⁵²⁾	275 ⁽⁴⁸⁾	568 ⁽⁴⁸⁾	430 ⁽⁵³⁾
	P[Torr]	7 ⁽⁵⁴⁾	3 ⁽⁵⁵⁾	23 ⁽⁵⁶⁾	243 ⁽⁵⁶⁾	133 ⁽⁵⁶⁾	205 ⁽⁵⁶⁾	(b)	(8·7 atm) ^{(c)(54)}	380 ^(54,55)	73 ^{(53)(e)}
Brom	F.P.[°C]	711 ⁽⁴⁸⁾	844 ⁽²³⁾	698 ⁽⁴⁸⁾	684 ⁽²³⁾	687 ⁽⁴⁸⁾	963 ⁽⁵¹⁾	498 ⁽⁵²⁾	394 ⁽⁴⁸⁾	568 ⁽⁴⁸⁾	504 ⁽⁴⁸⁾
	P[Torr]	(a)	(a)	(a)	361 ⁽⁶²⁾	(a)	526 ⁽⁶³⁾	(b)	≥1 atm ⁽⁵⁵⁾	200(756°C) ⁽⁵⁴⁾	80 ^{(53)(f)}
Jod	F.P.[°C]	654 ⁽⁴⁸⁾	793 ⁽⁴⁸⁾	638 ⁽⁴⁸⁾	594 ⁽⁵⁷⁾	520 ⁽⁴⁸⁾	787 ⁽⁴⁸⁾	446 ⁽⁴⁸⁾	393 ⁽⁴⁸⁾	(d)	
	P[Torr]	(a)	14 ⁽⁵⁵⁾	(a)	543 ⁽⁴⁴⁾	(a)	>760 ⁽⁵⁵⁾	(b)	≥1 atm ⁽⁵⁵⁾	(2032) ^{(c)(55)}	(d)

(a) nicht bekannt

(b) bei 900°C nicht existent

(c) extrapoliert

(d) nicht existent

(e) bei 900°C hauptsächlich Cu_3Cl_3 ⁽³⁴⁾

(f) bei 900°C hauptsächlich CuBr ⁽³⁵⁾

Konstanthaltung der MeX_2 -, MeO - und B_2O_3 -Übersättigungen gleich. Das Prinzip, bei Halogenidsättigungsdruck zu arbeiten, wurde fast immer, Zinkborazite ausgenommen, angewandt (vgl. Tab. 2). Bei hohen Halogeniddrucken entstanden meist grosse Einkristalle, bei niedrigen (Mg, Cr, Mn) viele Keime und Dendriten.

2.1.3. Bildungsweisen von Borazit in der Ampulle

(1) MeO -Transport über die Gasphase überwiegt, B_2O_3 reagiert im flüssigen Zustand (und mit Hilfe eines lokalen Transportzyklus). Im innern des B_2O_3 -haltigen Tiegels oder an einem Platindraht, den man in diesen Tiegel eintauchen lässt (Abb. 3 und 4), findet man meist verhältnismässig wenige, aber grosse und störungsarme Kristalle. Die Borsäure dürfte hauptsächlich im flüssigen Zustand reagieren; zusätzlicher lokaler Transport über die Gasphase ist jedoch auch denkbar (Kristallgrösse: bis 15 mm; Abb. 1(c) und Abb. 4).

(2) B_2O_3 -Transport über die Gasphase überwiegt, MeO reagiert im festen Zustand oder (und) mit Hilfe eines lokalen Transportes. Bei höheren $\text{H}_2\text{O}/\text{HX}$ -Drucken (z.B. $p_{\text{HCl}} \sim 0.05$ atm.) tritt bei 900°C starker B_2O_3 -Transport über die Gasphase ein, der zur Bildung eines polykristallinen Borazitkuchens im Oxidtiegel führt [Abb. 1(d)]. Man kann sich sowohl direkte Reaktion der ankommenden Borsäureverbindung mit dem

Metall-Oxidpulver als auch die Beteiligung einer mineralisierenden Reaktion für den Metalloxydeinbau vorstellen.

(3) Gleichwertiger MeO - und B_2O_3 -Transport über die Gasphase. An der unteren Aussenseite des sich über dem Boroxidtiegel befindenden Tiegels, an den dem Boroxidtiegel benachbarten Ampullenwänden und verstreut in der ganzen Ampulle, findet man zuweilen kleine Kristalle, die völlig über die Gasphase entstanden sind [Abb. 1(d)]. Wendet man einen Temperaturgradienten (bei Ni-Cl-Borazit genügen bei $\sim 900^\circ\text{C}$ 5°/20 cm) z.B. in der Weise an, dass das obere Ende der Ampulle in der kälteren Zone liegt, so kann es dort zur Bildung von sehr grossen (bis 10 mm), meist tetraedrischen, jedoch sehr versetzungsreichen Kristallen kommen. Diese Bildung tritt besonders bei hohen $\text{H}_2\text{O}/\text{HX}$ -Drucken ($p_{\text{H}_2\text{O}} > \sim 0.5$ atm.) auf.

2.1.4. Optimale Bedingungen für Einkristallzucht

Um möglichst grosse und störungsfreie Kristalle im B_2O_3 -Tiegel zu erhalten, muss auf folgende Punkte geachtet werden:

(1) Vermeidung eines Temperaturgradienten*

Wir beobachteten immer, dass die isotherm gezüchteten Einkristalle versetzungsärmer waren als die im Gradienten entstandenen. Möglicherweise hängt dies mit der Verminderung von

* Vgl. An.m. bei der Korrektur.

mechanischen Spannungen und Wiederverdampfungen (vgl. hierzu⁽²⁷⁾) zusammen.

(2) Wahl des optimalen HX/H_2O -Druckes

Der günstigste HX/H_2O -Druck kann nur empirisch gefunden werden; wir können jedoch schematisch unterscheiden :

- (a) *unteroptimaler Druck*: nur Borazitbildung im B_2O_3 -Tiegel, kleine Kristalle, zu kleine MeO-Transportleistung, kein B_2O_3 -Transport;
- (b) *optimaler Druck*: hauptsächlich Bildung grosser, störungsarmer Kristalle im B_2O_3 -Tiegel, noch kein B_2O_3 -Transport in den MeO-Tiegel [Abb. 1(c)];
- (c) *überoptimaler Druck*: starker B_2O_3 -Transport in den MeO-Tiegel, ebendort Borazitkuchenbildung [Abb. 1(d)], fast kein MeO-Transport in den B_2O_3 -Tiegel, daher dort nur sehr kleine Einkristalle.

Beispiel: bei Ni-Cl- und Ni-J-Borazit wurden zur Abschätzung optimaler Bedingungen Versuche mit verschiedenem H_2O -Einsatz (bei 20°C) bei 900°C und Halogenid-Sättigungsdruck gefahren: 175, 90, 45 und 20 mg H_2O . Bei 175 und 90 mg trat starker B_2O_3 -Transport in den NiO-Tiegel auf (Kuchenbildung), bei 45 mg weniger und bei 20 mg überhaupt nicht mehr. 50 mg H_2O waren etwa optimal.

2.1.5 Quarz als Ampullen- und Tiegelmaterial

Bei Verwendung von Platintiegeln für das flüssige B_2O_3 beobachteten wir Platineinbau im Borazit. Daher gingen wir zu Quarztiegeln über. B_2O_3 löst nach FoEx⁽²⁸⁾ bei 1 200°C pro 100 Mole B_2O_3 39 Mole SiO_2 . Bei 900°C, unserer meist angewandten Arbeitstemperatur, ist diese starke Löslichkeit natürlich schon kleiner, jedoch noch bedeutend. Ein Quarztiegel, der flüssiges B_2O_3 enthält, gibt daher merkliche Mengen SiO_2 an dasselbe ab. Die Ionenradien von Si^{4+} , B^{3+} und Me^{2+} (z.B. Ni^{2+}) betragen 0.42, 0.23 bzw. 0.69 Å. Die Unterschiede sind so gross, dass ein Einbau von Si^{4+} auf B^{3+} - und Me^{2+} -Plätzen unwahrscheinlich ist. Das meist beobachtete sehr versetzungsarme Wachstum unterstützt diese Ueberlegung.

Die in einem Film von B_2O_3 - SiO_2 -Glas haftenden Borazitkristalle isoliert man durch Kochen in

Wasser; B_2O_3 löst sich, SiO_2 bildet nicht weiter störende Kieseläureflocken.

Die Quarzampulle wird bei isothermem Arbeiten nicht von B_2O_3 angegriffen. Beim Arbeiten im Temperaturgradienten ist darauf zu achten, dass der B_2O_3 -hältige Tiegel in der kältesten Zone liegt, da sonst B_2O_3 -Transport stattfinden kann und durch Bildung eines beim Abkühlen spannungserzeugenden SiO_2/B_2O_3 -Filmes die Ampulle springen kann. Einen Angriff der Ampulle durch B_2O_3 kann man also vermeiden, hingegen trat bei den Fe- und Mn-Boraziten starke Korrosion auf, die offenbar auf Reaktion mit den Metalloxiden beruht. Hoher HX/H_2O -Druck (Einsatz von 175 mg H_2O) verhinderte die Korrosion† bei den Eisenboraziten. Der Effekt ist noch nicht geklärt.

2.1.6. Hergestellte Borazite

(1) *Einfache Borazite*. Alle in Tab. 5 angeführten Borazite (ausgenommen die Mg-Cl, Mg-Br, Mg-J und Cd-Cl-Borazite), wurden mit dem Drei-Tiegel-Verfahren dargestellt. Infolge der Vielzahl der synthetisierten Borazite wurde zunächst nur wenig auf optimale Einkristallzuchtbedingungen hingearbeitet. Die Synthese der Vanadin-, Titan-, Cu-J- und Mg-J-Borazite misslang bis jetzt.

(2) *Mischkristalle*. Wollen wir homogene Borazitmischkristalle, d.h. Metall-, Halogen- oder Metall- und Halogenionen ideal gemischt, durch das Ampullenverfahren herstellen, so sind wir grundsätzlich in der Auswahl der herstellbaren Zusammensetzungen auf ganz wenige Verhältniszahlen $Me_1/Me_2/\dots/Me_n$ und $X_1/X_2/\dots/X_n$ beschränkt. Dieselben ergeben sich zwangsläufig durch das Zusammenspiel der Verhältniszahlen der Halogenidsättigungsdrucke bei der Arbeitstemperatur und der Gleichgewichtslage parallel ablaufender Transportreaktionen. Wir haben nur homogene‡ Ni-Cl-Br- und Ni-Br-J- Borazitmischkristalle hergestellt (vgl. Tab. 5).

* Nur Fe-Borazite korrodieren in siedendem Wasser und müssen in lauem isoliert werden, oder man löst die Korrosionsschicht mit kalter Salzsäure.

† Bei Einsetzen von nur 8 mg H_2O führt die Korrosion bei 900°C zur totalen Zerstörung der Ampulle (reproduzierbar!).

‡ Die α - β -Umwandlungstemperatur war im gesamten synthetisierten Material konstant.

Bei anfänglicher Verwendung von Platin als B_2O_3 -Tiegelmaterial wurde Platin, wahrscheinlich als Pt^{2+} in die Borazite eingebaut. So wird z.B. Zn-Cl-Borazit durch wenig Platin hellgelb und mehr Platin zitronengelb gefärbt. Platineinbau erhöht die α - β -Umwandlungstemperatur aller Borazite. Bezüglich OH-Einbau siehe 4.3.

2.2 Das Ein-Tiegel-Verfahren

Um grosse Einkristalle zu erhalten ist es wesentlich, die Ausgangssubstanzen MeO , B_2O_3 und MeX_2 in der Ampulle voneinander räumlich zu trennen. Man hält dadurch die spontane Keimbildungszahl im B_2O_3 -haltigen Tiegel klein (Drei-Tiegel-Verfahren). Bei Mg-Br-Borazit gelang es jedoch infolge ungünstiger Transportgleichgewichtslage nicht, einen MeO -Transport von Tiegel zu Tiegel zu realisieren. Um in diesem Falle den Diffusionsweg der MeO -Transportmittel zu verkürzen, gaben wir eine Mischung von MeO , B_2O_3 und MeX_2 , in einen Tiegel, wodurch ein sehr lokaler Transport (= Mineralisierung) möglich wurde und zu kleinen Kristalliten führte.

3. DISKUSSION

3.1. Allgemeines

Will man normalerweise einen Bodenkörper mit Hilfe einer chemischen Transportreaktion (z.B. Reaktion (2)) in einer Ampulle transportieren (vgl.⁽²⁹⁾), so muss man im Temperaturgradienten arbeiten, um den für die Gasbewegung der Transportmittel (hier: MeX_2 , H_2O , HX) nötigen Druckgradienten zu erzeugen. Im Falle der oben beschriebenen Borazit-Synthese lassen sich jedoch sowohl MeO als auch B_2O_3 bei entsprechenden Bedingungen isotherm transportieren, da sich ihre freie Bildungsenthalpie von der des Borazits unterscheidet, anders ausgedrückt, weil die Transport- mit der Synthesereaktion gekoppelt ist. Eine derartige Arbeitsweise ist für die Zucht guter Einkristalle von Bedeutung.

Mangels bekannter thermodynamischer Daten der Borazite lassen sich gegenwärtig noch keine Oxidtransportleistungen für das Ampullenverfahren berechnen. Hingegen ist es möglich, die Gleichgewichtslage einer Reihe reiner Transportreaktionen der Metalloxide und von B_2O_3 nach Schäfer (Lit. 29, S.50) abzuschätzen. Wir sehen daraus, ob prinzipiell ein Transport und

damit Borazitbildung möglich ist, oder ob die Gleichgewichtslage so extrem liegt, dass mit keiner Beförderung zu rechnen ist. Eine günstige Lage der Oxidtransportgleichgewichte ist eine notwendige, jedoch nicht hinreichende Bedingung für die Borazitbildung über die Gasphase. Die günstigsten Bedingungen für den Oxidtransport werden dann vorliegen, wenn der Zahlenwert der Freien Standardenthalpie, ΔG_T° , der Transportreaktion nicht weit von Null entfernt ist. Bei grossem Absolutwert der Reaktionsenthalpie ΔH° wird hingegen kein Transport möglich sein, es sei denn, die Reaktionsentropie ΔS° wäre auch sehr gross und von gleichem Vorzeichen wie ΔH° . Dies folgt aus der Näherungsgleichung

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - \Delta S_{298}^\circ \cdot T,$$

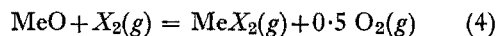
die für die Abschätzungen verwendet wurde. Den Einfluss der Kopplung der Transportreaktionen mit der Synthesereaktion wollen wir für diese Betrachtungen vernachlässigen, da er, wie das Experiment zeigt, nur einem Temperaturgradienten beim Transport ohne Kopplung entspricht.

3.2. Der MeO -Transport

Schäfer hat eine Reihe von Reaktionstypen für den Transport von Metalloxiden zusammengestellt (Lit. 29, S.50). Wir haben am Beispiel von NiO^* die Freien Standardenthalpien ΔG_T° für 1 173 und 1 000°K für alle jene angegebenen Reaktionen in erster Näherung ausgerechnet (Tab. 3): die beiden Gleichgewichte



und



versprechen bei etwa 900°C die besten Transporteigenschaften, wie aus den wenig von Null verschiedenen Freien Standardenthalpien ersichtlich ist. Dieses Ergebnis steht mit unseren Experimenten in gutem Einklang. Es ist ein glücklicher Umstand, dass gerade diese beiden MeO -Transportreaktionen günstige Gleichgewichtslagen besitzen. Die Reaktionen sind leicht zu handhaben,

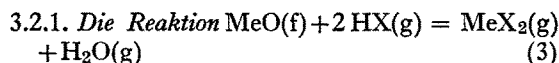
* Die Lage der Gleichgewichte der verschiedenen Reaktionen von Tab. 3 ändert sich nur unwesentlich, wenn man zu anderen Uebergangsmetall-oxiden MeO übergeht.

Tabelle 3. Freie Standardenthalpien einiger Transportreaktionen für NiO (berechnet mit der Näherungsgleichung ($\Delta G_T^\circ \cong \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ$))

Transportgleichgewichte für NiO		$\Delta G^\circ(1\ 000)$ [kcal]	$\Delta G^\circ(1\ 173)$ [kcal]
(a)	$\text{NiO} + \text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{NiCl}_2(\text{g}) + \text{CO}_2$	-23	-44
(b)	$\text{NiO} + 2\ \text{HCl} = \text{NiCl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	+5	0
(c)	$\text{NiO} + \text{Cl}_2 = \text{NiCl}_2(\text{g}) + 0.5\ \text{O}_2$	+5	0
(d)	$\text{NiO} + 0.5\ \text{CrCl}_4(\text{g}) + 0.5\ \text{Cl}_2 = \text{NiCl}_2(\text{g}) + 0.5\ \text{CrO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$	-8	-12
(e)	$\text{NiO} + \text{VCl}_4(\text{g}) + 0.5\ \text{Cl}_2 = \text{NiCl}_2(\text{g}) + \text{VOCl}_3(\text{g})$	-33	-38
(f)	$\text{NiO} + \text{SOCl}_2(\text{g}) = \text{NiCl}_2(\text{g}) + \text{SO}_2$	-42	-49
(g)	$\text{NiO} + \text{PCl}_5(\text{g}) = \text{NiCl}_2(\text{g}) + \text{POCl}_3(\text{g})$	-64	-72
(h)	$\text{NiO} + \text{NbCl}_5(\text{g}) = \text{NiCl}_2(\text{g}) + \text{NbOCl}_3(\text{g})$	-28	-35
(i)	$\text{NiO} + \text{TaCl}_5(\text{g}) = \text{NiCl}_2(\text{g}) + \text{TaOCl}_3(\text{g})$	-16	-23

Herkunft der thermodyn. Daten: NiO⁽⁴⁸⁾; NiCl₂(g): Kombination der Daten aus⁽⁴⁸⁾ und⁽⁵⁰⁾; übrige Daten aus⁽²⁹⁾ S. 50.

ihre Transportmittel enthalten kein zu Verunreinigungen des Borazits führendes Fremdmittel und das Halogen kann je nach Borazit angepasst werden. Um die Unterschiede in den Syntheseigenschaften der verschiedenen Borazite besser zu verstehen, haben wir für die Reaktionen (3) und (4) Reaktionsenthalpie (298°K), Reaktionsentropie (298°K) und die Freie Standardenthalpie (1 000°K, in erster Näherung) für eine Reihe von Uebergangsmetallen für die Fälle mit Cl, Br und J (s. Tab. 4) ausgerechnet :



Die in dieser Arbeit beschriebenen Borazitsynthesen wurden fast alle mit Hilfe der Transportreaktion (3) realisiert. Aus den Berechnungen (Tab. 4) entnimmt man folgendes :

(i) Das Transportgleichgewicht (3) liegt für CrO, MnO, FeO, CoO und NiO nicht extrem, wie die niedrigsten Absolutwerte von ΔH° und ΔG° zeigen. Die guten Kristallisationseigenschaften der Borazite der fünf Metalle stehen damit im Einklang; für den Chromoxidtransport sind allerdings noch weitere parallel ablaufende Reaktionen zu erwarten [vgl. hierzu (Lit. 29, S.76)].

(ii) Im Falle von Magnesium liegen die Gleichgewichte (3) stark auf der MgO/HX-Seite, aber noch nicht extrem. Damit steht im Einklang, dass uns die Mg-Br-Borazitsynthese nur bei sehr kleiner Diffusionsstrecke der Transportmittel gelang

(siehe 2.2.). Die Mg-Cl-Borazitsynthese wurde nicht versucht, die Mg-J-Borazitsynthese misslang bis jetzt, obwohl ALLAIRE⁽¹³⁾ die Verbindung erhielt.

(iii) Der VO-Transport mittels HCl/VCl₂ ist der Berechnung nach möglich, bei Verwendung von HBr/VBr₂ und HJ/VJ₂ jedoch nur bei starker Temperaturerhöhung, welcher—wie bei den Mg-Boraziten—die zunehmende Korrosion des Quarzes und die Beschränkung durch die Borazitschmelztemperatur entgegenstehen. Möglicherweise lässt sich der VO-Transport über andere Reaktionen verwirklichen [vgl. hierzu (Lit. 29, S.76, Lit. 30) und Tab. 3].

(iv) Der TiO-Transport mittels Reaktion (3) ist der Rechnung nach ausgeschlossen : entgegengesetztes Vorzeichen von ΔH° und ΔS° und hoher Absolutwert von ΔG° zeigen dies an. Unsere Versuche scheinen diesen Befund zu bestätigen : es gelang bis jetzt noch nicht, Ti-Borazit über die Gasphase zu erhalten.

(v) Die Lage des Transportgleichgewichtes (3) mit ZnO/ZnCl₂/HCl ist der Berechnung nach günstig. Dies stimmt mit der guten Zn-Cl-Borazitkristallisation überein. Die Gleichgewichte für ZnO mit ZnBr₂/HBr und ZnJ₂/HJ liegen etwas auf der Halogenid-Seite; wir erhielten jedoch die beiden Borazite, wenn auch in schlecht kristallisierter Form.

(vi) Für den CdO-Transport liegt Gleichgewicht (3) mit HBr/CdBr₂ und HJ/CdJ₂ relativ ungünstig. Da wir aber trotzdem bei 900°C Borazit-

Tabelle 4. Reaktionsenthalpien, Reaktionsentropien und Freie Standardenthalpien einiger Transportreaktionen der Oxide MeO und B₂O₃*

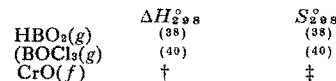
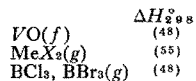
Reaktion	MeO(f) + 2 HX(g) = MeX ₂ (g) + H ₂ O(g)																							
Me	Mg		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Zn		Cd					
X	Cl	Br	J	Cl	Br	J	Cl	Br	J	Cl	Br	J	Cl	Br	J	Cl	Br	J	Cl	Br	J	Cl	Br	J
ΔH_{298}°	+30	+31	+34	-12	-11	-12	+39	+66	+79	+33	+30	+31	+17	+14	+12	+20	+13	+1	+22	+17	+15	+30	+22	+19
ΔS_{298}°	+11	+11	+11	+23	+22	+22	+22	+21	+21	+21	+21	+20	+15	+14	+14	+17	+17	+16	+19	+19	+18	+20	+20	+19
ΔG_{1000}°	+19	+20	+23	-35	-33	-34	+17	+45	+58	+12	+9	+11	+2	0	-2	+3	-4	-17	+3	-2	-3	+10	+2	0

Reaktion	MeO(f) + X ₂ (g) = MeX ₂ (g) + 0.5 O ₂ (g)												CuO(f) + 2 HX(g) = CuX(g) + H ₂ O(g) + 0.5 X ₂			CuO(f) + 0.5 X ₂ (g) = CuX(g) + 0.5 O ₂ (g)		
Me	Mg		Co		Ni		Zn		Cd				Cu			Cu		
X	Cl	Br	J	Cl	Br	J	Cl	Br	J	Cl	Br	J	Cl	Br	J	Cl	Br	J
ΔH_{298}°	+44	+64	+89	+36	+50	+70	+44	+55	+75	+15	+28	+40	+11	+17	+33	+55	+38	+36
ΔS_{298}°	+26	+27	+27	+35	+35	+35	+36	+36	+36	+23	+23	+24	+26	+27	+26	+29	+28	+28
ΔG_{1000}°	+18	+37	+62	+1	+15	+35	+9	+29	+39	-8	+5	+16	-15	-10	+6	+27	+10	+8

Reaktion	B ₂ O ₃ (f) + 6 HX(g) = 2 BX ₃ (g) + 3 H ₂ O(g)			B ₂ O ₃ (f) + 3 X ₂ (g) = 2 BX ₃ (g) + 1.5 O ₂			B ₂ O ₃ (f) + 2 HX(g) = 0.67 (BOX) ₃ (g) + H ₂ O(g)			B ₂ O ₃ (f) + X ₂ (g) = 0.67 (BOX) ₃ (g) + 0.5 O ₂ (g)		
X	Cl			Cl			Cl			Cl		
ΔH_{298}°	+68			+33			+95			+33		
ΔS_{298}°	-12			+14			+51			+14		
ΔG_{1000}°	+80			+19			+44			+19		

Reaktion	B ₂ O ₃ (f) + H ₂ O(g) = 2 HBO ₂ (g)	
ΔH_{298}°	+95	
ΔS_{298}°	+51	
ΔG_{1000}°	+44	

* Die G_T° -Werte wurden mit der Näherungsformel $\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S_{298}^\circ$ berechnet.
Herkunft der thermochemischen Zahlenwerte: sofern nicht im folgenden besonders angegeben, so stammen die ΔH_{298}° - und S_{298}° -Werte aller in den Rechnungen vorkommenden Verbindungen aus.⁽⁴⁸⁾



† -77 kcal, angenähert mit Hilfe des Born-Haber-Zyklus $\text{FeO} + \text{CrCl}_2 = \text{CrO} + \text{FeCl}_2$ (vgl. z.B.⁽⁶⁰⁾).

‡ geschätzt, 10 cl ± 2.

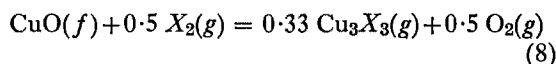
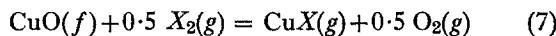
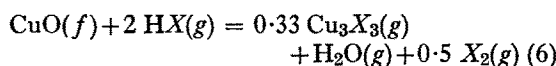
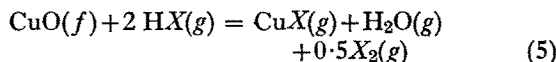
bildung im B_2O_3 -Tiegel beobachteten, nehmen wir an, dass CdO , zumindest teilweise, mittels Eigenverdampfung transportiert wurde ($p_{CdO} \approx 0.1$ Torr bei $900^\circ C$, Mittelwert aus⁽³¹⁾ und⁽³²⁾).

3.2.2. Die Reaktion $MeO(f) + X_2(g) = MeX_2(g) + 0.5 O_2(g)$ (4)

In Tab. 4 haben wir auch einige Daten von Transportgleichgewichten des Typs (4) zusammengestellt, da uns diese Reaktion wichtig erscheint, wenn man OH^- -freie Borazite züchten will. Bei den Oxiden CoO , NiO , ZnO und CdO finden wir z.T. günstige Transporteigenschaften der Gleichgewichte (4) (vgl. 4.4).

3.2.3. Der Transport von CuO^*

Der von uns bei den Kupferborazit- und Kupferboratsynthesen bei $900^\circ C$ beobachtete CuO -Transport konnte nicht wie der der anderen Oxide MeO über die Halogenide MeX_2 verlaufen, da dieselben bei dieser Temperatur völlig in die Kupfer(I)halogenide und Halogen zerfallen.⁽³³⁾ Es stehen daher die Reaktionen



zur Diskussion. Nach BREWER und LOFGREN⁽³⁴⁾ ist die Existenz von Cu_3Br_3 und Cu_3J_3 sehr wahrscheinlich. FEDOROV und SHAKHOVA⁽³⁵⁾ finden jedoch, dass Cu_3Br_3 oberhalb $450^\circ C$ im gesättigten Dampf abwesend ist. Dies dürfte auch für Cu_3J_3 gelten. Wenn also $X = Br$ oder J , so kann der CuO -Transport bei $900^\circ C$ im gesättigten Halogeniddampf offenbar nur über CuX ablaufen und wie aus Tab. 4 ersichtlich, wohl leichter mittels Reaktion (5) als (6). Gesättigter Kupfer(I)-chloriddampf (s. Tab. 2) besteht nach Brewer und Lofgren bei $900^\circ C$ fast ausschliesslich aus Cu_3Cl_3 . Deswegen dürfen wir annehmen, dass

bei der $Cu-Cl$ -Borazitsynthese der CuO -Transport hauptsächlich über Cu_3Cl_3 erfolgte (der von SCHÄFER und ETZEL^(29,36) zwischen 900 und $1100^\circ C$ beobachtete Cu_2O -Transport über $CuCl$ betraf nämlich Kupfer(I)halogeniddrucke von nur etwa 10^{-2} Torr!).

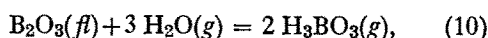
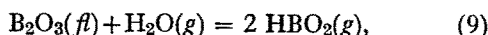
3.3. Der Transport von B_2O_3

Gelegentlich einer Versuchsreihe zum Studium des Wachstums von Boraziten in Abhängigkeit vom H_2O -bzw. HX -Druck machten wir die Feststellung, dass B_2O_3 bei höheren H_2O/HX -Drucken mit Hilfe einer Transportreaktion wanderte (vgl. 2.1.3.). Es war zunächst nicht ersichtlich, welche Reaktionen dafür verantwortlich waren. Wir wollen daher verschiedene B_2O_3 -Transportreaktionsmöglichkeiten diskutieren:

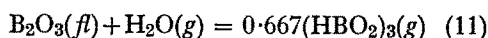
3.3.1. Verdampfung von B_2O_3

Auf Grund neuerer Arbeiten⁽³⁷⁾ kann man den B_2O_3 -Dampfdruck bei $900^\circ C$ mit etwa 10^{-9} atm. völlig vernachlässigen.

3.3.2. Die Reaktionen



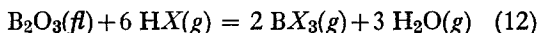
und



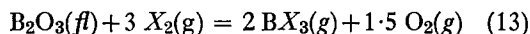
Durch die Arbeiten von WHITE und Mitarb.⁽³⁸⁾ (Infrarotspektrometrie) und MESCHI und Mitarb.⁽³⁹⁾ (Massenspektrometrie) ist das System B_2O_3 (fl., gs.)– H_2O (gs.) zwischen 1060 und $1450^\circ K$ recht gut bekannt: im genannten Temperaturbereich treten im Massenspektrograph die Ionen H_2O^+ , HBO_2^+ , $H_3BO_3^+$ und $(HBO_2)_3^+$ auf. Der HBO_2 -Partialdruck überwiegt im gesamten Temperaturbereich und ist bei $1435^\circ K$ mit 14 Torr H_2O etwa hundert mal grösser als der von H_3BO_3 bzw. $(HBO_2)_3$.⁽³⁸⁾ Bei unseren Versuchen, welche starken B_2O_3 -Transport zeigten, herrschte sowohl tiefere Temperatur ($1173^\circ K$) als auch höherer H_2O -Druck (etwa 0.1 – 1 atm.). Daher dürften die Anteile von H_3BO_3 und $(HBO_2)_3$ bedeutender gewesen sein und sich auch am B_2O_3 -Transport nach Gleichung (10) und (11) beteiligt haben, zumal das Gleichgewicht (9) bei $1173^\circ K$ noch nicht sehr günstig liegt (p_{HBO_2} ($1124^\circ K$) $\approx 5 \times 10^{-2}$ Torr bei $p_{H_2O} = 1$ atm.⁽³⁹⁾; vgl. Tab. 4).

* Wenn bei $20^\circ C$ CuO eingesetzt wird, erhält man bei $900^\circ C$ auch kleine Mengen Cu_2O als Bodenkörper, da der O_2 -Partialdruck von $CuO_{(900^\circ C)} = 12.6$ Torr.⁽⁴⁷⁾

3.3.3. Die Reaktionen

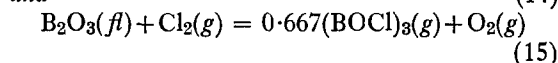
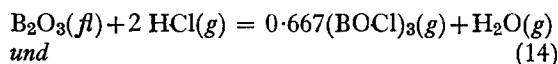


und

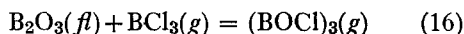


Die Gleichgewichte der Reaktionen (12) und (13) liegen extrem (auf der B_2O_3 -Seite) und brauchen für einen B_2O_3 -Transport nicht berücksichtigt zu werden (vgl. Tab. 4).

3.3.4 Die Reaktionen



Gleichgewichtsstudien (bis 825°K)⁽⁴⁰⁾ an der Reaktion



ergaben thermodynamische Daten für $(\text{BOCl})_3(\text{g})$ und erlaubten uns daher die Abschätzung der Gleichgewichtslage von Reaktion (14) und (15): unter der Voraussetzung, dass $(\text{BOCl})_3$ bei 900°C noch stabil ist, sollte man bei dieser Temperatur B_2O_3 -Transport erzielen (vgl. Tab. 4). Um dies zu prüfen, synthetisierten wir Ni-Cl-Borazit nach dem Drei-Tiegel-Verfahren unter vollkommenem H_2O -Ausschluss, d.h. mit Hilfe von Reaktion (4) und Einsatz von 660 Torr Cl_2 bei 20°C . Es trat kein B_2O_3 -Transport in den NiO-Tiegel auf, woraus geschlossen werden kann, dass der $(\text{BOCl})_3$ -Gehalt (bei 900°C) äussert klein war.

Reaktion (16) fiel für einen B_2O_3 -Transport bei unseren Versuchsbedingungen ausser Acht, da die Gleichgewichte (12) und (13) völlig auf der B_2O_3 -Seite liegen.

Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass der bei unseren Versuchen beobachtete B_2O_3 -Transport offenbar ausschliesslich über die B_2O_3 -Hydrate verlief.

3.4. Umgehen der Herstellung von MeO und MeX_2

Die Herstellung mehrerer Metalloxide MeO und Halogenide MeX_2 ist umständlich. Viele dieser Verbindungen sind oxidationsempfindlich und (oder) hygroskopisch. Wir haben daher teilweise

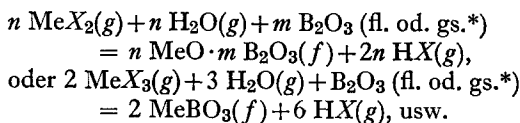
versucht, sie in derselben Reaktionsampulle herzustellen, in der die Borazitkristallisation vor sich ging:

- (a) Einsatz von $\text{Me}_2\text{O}_3 + \text{Me}$ anstelle von MeO (erprobt für $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$ und $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}$)
- (b) Einsatz von $\text{Me} + \text{J}_2$ anstelle von MeJ_2 (erprobt für $\text{Cr} + \text{J}_2$, $\text{Mn} + \text{J}_2$ und $\text{Fe} + \text{J}_2$)
- (c) Einsatz von $\text{MeX}_3 + \text{Me}$ (erprobt für $\text{CrBr}_3 + \text{Cr}$)

Mit Hilfe einer Vielzahl von mineralisierenden Hilfsreaktionen wird der Umsatz dieser Komponenten erleichtert. Sehr gute Ergebnisse erzielten wir bei den Kombinationen $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$, FeBr_2 und $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}$, $\text{Cr} + \text{J}_2$. Ansonsten lohnt es sich jedoch meist, MeO und MeX_2 herzustellen um gute Einkristalle zu erhalten. Die grosse Zahl von parallel ablaufenden Transportreaktionen scheint nämlich die Keimzahl zu erhöhen.

3.5 Boratbildung als Konkurrenzreaktion für die Borazitbildung

Analog zur Borazitbildung (s. Transportschema Tab. 1) kann die Synthese von Boraten vollkommen oder teilweise über die Gasphase verlaufen: z.B.



Wir erhielten auf diese Weise eine Reihe von Boraten als Nebenprodukte des Borazits: $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (bei 900°C), $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (bei 900°C), $\text{ZnO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ (bei 600°C), $\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (von 600 bis 900°C), CrBO_3 (940 – 1000°C)⁽⁴¹⁾ VBO_3 (900°C ,⁽⁴¹⁾ TiBO_3 (900°C)⁽⁴¹⁾ und ein Ni-Al-Borat (Synthese bei 900°C im Korundtiegel). Soll das Auftreten von Borat jedoch vermieden werden, so muss vor allem mit einem B_2O_3 - und MeX_2 -Ueberschuss (gegenüber der Borazitstöchiometrie) gearbeitet werden. Aus technischen Gründen soll der B_2O_3 -Ueberschuss jedoch möglichst klein sein (vgl. hierzu 2.1.2).

4. EIGENSCHAFTEN DER KRISTALLE

Ueber die magnetischen, dielektrischen⁽¹⁾ und optischen Eigenschaften, sowie über Zwillingsbildung und Wachstumsmechanismen wird an

* gs. = gasförmige Bor-Verbindung.

Tabelle 5. Farbe, Thermochoismus, Gitterkonstanten und α - β -Umwandlungstemperaturen der Borazite*

Borazit	Farbe	Thermochoismus	Kubische Gitterkonstante a_0 (Kub.) bei 20°C [Å]	Optisch bestimmte ortho- rhombisch-kubische Umwandlungstemperatur [°K]	Maximale Einkristallgröße (mm)
Mg-Cl	farblos		$12.070 \pm 0.004^{(17)}$, $12.09^{(15)}$	$538^{(17)}$	
Cr-Cl	grünblau		12.121 ± 0.005 , $12.15^{(16)}$	251–257	4
Mn-Cl	blass rosa		$12.248 \pm 0.005^{(17)}$	$680^{(17)}$	1
Fe-Cl	blass violettrosa	{ violettrosa $\langle \sim 115^\circ\text{C} \langle \text{grün}^{(25)}$ violettrosa $\langle \sim 115^\circ\text{--}150^\circ$ grau $\langle 150^\circ\text{C} \text{ grün}\dagger$	$12.177 \pm 0.007^{(17)}$, $12.19^{(15)}$	607, 603, ⁽¹⁷⁾	8
Co-Cl	dunkelrotviolett		{ $12.123 \pm 0.005^{(17)}$ 12.120 ± 0.004 $12.019 \pm 0.002^{(17)}$ 12.019 ± 0.003	$623^{(17)}$	8
Ni-Cl	braungelb	grün $\langle \sim -190^\circ\text{C} \langle \text{braungelb}$	11.935 ± 0.003	610, 610 ⁽¹⁷⁾	13
Cu-Cl	blass grüngrau		$12.140 \pm 0.004^{(17)}$	365	5
Zn-Cl	farblos		12.065 ± 0.005	$723^{(17)}$	3
Cd-Cl	farblos		$12.49^{(15)}$	$798^{(16)}$	—
Mg-Br	farblos		12.079 ± 0.004	291–294	0.2
Cr-Br	blaugrün		12.153 ± 0.002	$< 10(?)$	1
Mn-Br	blass rosa		12.301 ± 0.002	564–569	1
Fe-Br	fleischfarben	{ fleischfarben $\langle \sim +190^\circ\text{C} \langle \text{graubraun}\dagger$ fleischfarben $\langle \sim +135^\circ\text{C} \langle \text{graubraun}\dagger$	12.190 ± 0.002	499	8
Co-Br	dunkelblauviolett		12.108 ± 0.005	458	10
Ni-Br	gelbbraun	grün $\langle \sim -190^\circ\text{C} \langle \text{gelbbraun}$	12.035 ± 0.004	398	15
Cu-Br	grünblau	{ grünblau $\langle \sim +300^\circ$ bis $\sim 350^\circ\text{C} \langle \text{grün}\dagger$ grünblau $\langle \sim +270^\circ$ bis $\sim 350^\circ\text{C} \langle \text{grün}\dagger$	11.955 ± 0.009	222–226	5
Zn-Br	farblos		12.104 ± 0.003	{ 574 (vgl. 4.3) 584–587	0.2
Cd-Br	farblos		12.501 ± 0.003	732–737	1
Mg-J	farblos ⁽¹³⁾				—
Cr-J	blaugrün		12.171 ± 0.005	$< 10(?)$	3
Mn-J	blass rosa		12.32 ± 0.03	411–413	0.5
Fe-J	violettrosa		12.225 ± 0.004	345	5
Co-J	grün bei Tageslicht violettrot bei Kunstlicht§		12.119 ± 0.005	193–201	8
Ni-J	dunkelbraungrün	grün $\langle \sim -190^\circ\text{C} \langle \text{dunkelbraungrün}$	12.046 ± 0.005	60–62	13
Zn-J	farblos		12.091 ± 0.003	681–693	0.2
Cd-J	farblos		12.56 ± 0.02	611–623	3
NiCl ~ 0.5 – Br ~ 0.5	braungelb	grün $\langle \sim -190^\circ\text{C} \langle \text{braungelb}$	12.031 ± 0.005	498	12
Ni-Br ~ 0.9 – J ~ 0.1	gelbbraun	grün $\langle \sim -190^\circ\text{C} \langle \text{gelbbraun}$	12.028 ± 0.005	368	10

* sofern nicht anders angegeben, entstammen die Daten und Beobachtungen dieser Arbeit

† bei Kunstlicht

‡ bei Tageslicht

§ Alexandriteffekt

|| bei den Boraziten die bei zimmertemperatur die Tieftemperaturphase besitzen sowie bei Ni-J-Borazit handelt es sich um die pseudo-kubische Gitterkonstante

anderer Stelle berichtet. Wir beschränken uns daher hier nur auf wenige Punkte :

4.1 Form und Güte

Alle dargestellten Borazite wiesen nur die Flächenarten (100), (110) und (111) auf, wobei je nach Borazit und Herstellung die einzelnen Flächen verschieden stark dominierten. Die grössten Kristalle wurden bei den Ni-, Co-, Fe- und Cu-Boraziten erhalten (vgl. Tab. 5). Es handelte sich stets um verzwilligte Pseudoeinkristalle. Ausserlich wohlgeformte Kristalle zeigten im Innern oft Hohlräume, die auf ein anfänglich dendritisches Wachstum deuteten. Jene Borazite, deren α - β -Umwandlungstemperatur (vgl. Tab. 5) oberhalb Raumtemperatur liegt, springen oft beim Abkühlen, was auf Volumsänderungen beim Umwandlungspunkt deutet.

4.2. Farbe, Thermochroismus und Alexandriteffekt

Die Farben aller Borazite wurden in Tab. 5 zusammengestellt. An den Ni-Cl-, Ni-Br-, Ni-J-, Ni-Cl-Br-, Ni-Br-J- und Cu-Br-Boraziten beobachteten wir bis jetzt noch unbekannt gewesene Farbwechsel bei Temperaturänderung. Den von HEIDE^(2,17,42) gefundenen rot-grün-Wechsel bei Fe-Cl-Borazit konnten wir bestätigen, beim fleischfarbenen Fe-Br-Borazit fanden wir jedoch nur eine Braun- und keine Grünfärbung beim Erhitzen, wie Heide.

Die in Tab. 5 angegebenen Umschlagtemperaturen gelten nur ganz annähernd, da der Farbwechsel bei allen Boraziten ein allmählicher ist, wie schon RINNE⁽⁴³⁾ für eisenhaltigen Mg-Cl-Borazit feststellte. Es besteht übrigens kein mit dem Auge sichtbarer Zusammenhang zwischen Farbwechsel und der α - β -Umwandlung.

Die Temperaturen der Farbänderungen oberhalb 20°C wurden in einem Dewarrohr an dünnen Kristallplättchen gemessen, die in direktem Kontakt mit einem Thermoelement standen. Für die Ni-Borazite wurde die Farbe nur nach Abkühlung mit flüssigem Stickstoff angegeben.

Am Co-J-Borazit beobachteten wir eine prächtige Farbänderung-Tageslicht dunkelblaugrün, Glühbirnenlicht violett-, also einen "Alexandriteffekt"; HEIDE⁽⁴²⁾ fand an eisenhaltigem Mg-Cl-Borazit einen "Antialexandriteffekt", d.h. bei Tageslicht rot und bei Kunstlicht grün.

4.3 Temperatur der Phasenumwandlung

Fast alle Borazite besitzen eine Hoch (α)- und eine Tieftemperatur (β)-Phase. Ito und Mitarb.⁽¹⁸⁾ bestimmten an Mg-Cl-Borazit die Raumgruppe der kubischen α -Phase zu T_d^5 und die der orthorhombischen β -Phase zu C_{2v}^5 . Die Temperaturen der Umwandlungen unterscheiden sich jedoch stark je nach Metall und Halogen. Die meisten Umwandlungstemperaturen der Cl-Borazite waren bereits bekannt,^(16,17) wir bestimmten die restlichen und die der Br- und J-Borazite (vgl. Tab. 5) im polarisierten Licht unter dem Mikroskop. Für die Bestimmungen oberhalb 20°C diente ein Heiztisch, unterhalb dagegen ein Dewarrohr mit einem Stickstoffstrom von regelbarer Temperatur. Zur Beobachtung eigneten sich am besten dünne Kristallplättchen. Die Umwandlung beginnt bzw. endet stets in reproduzierbarer Weise an ganz bestimmten Stellen eines gegebenen Kristalls. Die Temperaturdifferenz zwischen jenen verschiedenen Stellen betrug je nach Borazit 0.2 bis mehrere Grade. Die in Tab. 5 angegebenen beiden Werte bezeichnen jene Differenzen, nicht jedoch eine Hysterese. Für einen gegebenen Punkt im Kristall konnten wir bei einer relativen Genauigkeit von ± 0.1 Grad und einer Temperaturänderung von 1°/min. nie eine Hysterese feststellen. Die Unterschiede der Umwandlungstemperaturen in ein- und demselben Kristall lassen sich durch mechanische Spannungen, die von Wachstumszentren ausgehen und durch Sektorwachstum bedingte leichte chemische Unterschiede erklären. (Wir werden demnächst hierüber näher berichten.) Bei den Cd-Br-, Cd-J- und Zn-J-Boraziten war die genaue Beobachtung der Umwandlung sehr erschwert, da sich die Aenderung der Doppelbrechung fast kontinuierlich in dem angegebenen Temperaturintervall vollzog.

Als Regeln für die Umwandlungstemperaturen finden wir :

- die Umwandlungstemperatur steigt mit abnehmendem Halogenionenradius
- die Umwandlungstemperatur steigt im Durchschnitt mit zunehmendem Metallionenradius und
- die Umwandlungstemperaturen von Mischkristallen liegen zwischen denen der Randverbindungen.

Bei Zn-J-Borazit fiel auf, dass er sich bei einer höheren Temperatur umwandelte und seine Gitterkonstante kleiner war (vgl. Tab. 5) als es Regel (a) bzw. der Systematik der Gitterkonstanten entsprochen hätte. Beide Anzeichen deuteten auf OH⁻-Einbau. Kürzlich begonnene Versuche scheinen die Richtigkeit dieser Annahme zu beweisen: ein unter peinlichem Wasserausschluss mit Hilfe von Reaktion (4) dargestellter Zn-Br-Borazit (3 g ZnO, 165 g ZnBr₂, 190 Torr O₂ bei 20°C) zeigte einen α - β -Umwandlungspunkt von 301°C, gegenüber 311°C als mit Reaktion (3) gearbeitet wurde. Dies kann zur Folge haben, dass noch einige der bestimmten Umwandlungstemperaturen und Gitterkonstanten in der Zukunft mehr oder minder grosse Korrekturen erfahren werden.

4.4 Die Gitterkonstanten

Die Identifizierung der Borazite erfolgte durch Cr-K _{α} -Pulver-Aufnahmen. Die kubischen bzw. pseudokubischen Gitterkonstanten (Tab. 5) wurden durch Mitteln aus den Rückwärtsreflexen bestimmt. Die Gitterkonstanten steigen im Durchschnitt mit zunehmendem Metallionen- und Halogenionenradius. Der Einfluss des Halogenions ist jedoch viel geringer als der des Metallions.

5. ERWÄGUNG VON BIS JETZT NOCH UNBEKANNTEN BORAZITBILDENDEN IONEN

Prüft man das Periodensystem der Elemente auf die Existenz von borazitbildenden bzw. in Borazit einbaufähigen zweiwertigen Ionen, und zieht hierzu als Kriterien den passenden Ionenradius und die Existenz des zweiwertigen Zustandes heran, so findet man, dass vor allem die Konfigurationen 3d² bis 3d¹⁰, 4d² bis 4d¹⁰ und 5d² bis 5d¹⁰ in Frage kommen. In der 3d-Reihe sind bis jetzt nur die Ti- und V-Borazite nicht bekannt, in der 4d-Reihe kennen wir nur die Cd-Borazite und in der 5d-Reihe haben wir nur den experimentellen Befund (s.o.), dass Platin eingebaut werden kann. Der zweiwertige Zustand ist bei allen genannten Konfigurationen bekannt ausser bei Ir und Au (vgl. (44,45,46)). Da auch die Ionenradien fast aller Ionen innerhalb passender Grenzen liegen, besteht also noch die Möglichkeit der Auffindung einer Reihe neuer Borazite oder zumindest von neuen Mischkristallen. Da nach den bisherigen Erfahrungen die Borazitstruktur die ausgesprochene

Tendenz zeigt, im wesentlichen nur zweiwertige Ionen zum Einbau zuzulassen, scheint es reizvoll zu versuchen, bisher wenig bekannte und oxidationsempfindliche zweiwertige Zustände, vielleicht auch Ir²⁺ und Au²⁺, in Boraziten zu stabilisieren. Ob die grossen Erdalkalitionen Borazite bilden ist unsicher; sie dürften sich jedoch gut in die stark aufgeweiteten Mn- und Cd-Borazite einbauen lassen. JONA⁽¹⁶⁾ versuchte, die Ba- und Pb-Borazite darzustellen und erhielt Substanzen mit den kubischen Gitterkonstanten $a = 11.55 \text{ \AA}$ bzw. $a = 11.37 \text{ \AA}$, die kleiner als jene von Cu-Cl-Borazit ($a = 11.94 \text{ \AA}$) sind und doch grösser als die von Cd-Cl-Borazit ($a = 12.49 \text{ \AA}$)⁽¹⁵⁾ sein sollten, wenn es sich um Borazite handeln würde (vgl. Tab. 5). Da sich die Halogene der Borazite z.T. durch OH⁻ ersetzen lassen, darf man auch damit rechnen, dass sich Fluor in kleinen Mengen einbauen lässt.

Anerkennungen—Die vorliegende Arbeit wurde grösstenteils vom Centre National d'Etudes des Télécommunications, Paris, Issy-les-Moulineaux, unterstützt, wofür wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

Die Herren Dr. E. ASCHER und Prof. A. JANNER spielten eine entscheidende Rolle in der Vorgeschichte zu dieser Arbeit. Herr Prof. B. ELSCHNER lenkte sodann im speziellen unsere Aufmerksamkeit auf die Verbindungsklasse Borazit. Ihnen allen gebührt besonderer Dank.

Herrn Dr. R. FUNK danken wir für fruchtbare Diskussionen und Herrn Doz. Dr. Kühn, Giessen, für die freundliche Darstellung und Ueberlassung einer Reihe wasserfreier Halogenide.

Den Herren G. KLIEGL und W. KOHLI sowie Frau V. ZEGA gebührt besonderer Dank für die Durchführung aller präparativen Arbeiten und Herrn H. RIEDER für die der röntgenographischen und optischen Messungen.

LITERATUR

1. ASCHER E., SCHMID H. und TAR D., *Solid State Comm.* **2**, 45 (1964).
2. HEIDE F., *Chem. Erde*, **17**, 211 (1955).
3. KÜHN R. und SCHAAKKE I., *Kali und Steinsalz*, Heft 11, Okt. 1955, S. 33.
4. HONEA R. M. und BECK F. R., *Amer. Mineralogist* **47**, 665 (1962).
5. D'ANS J. und BEHRENDT K. H., *Kali und Steinsalz* **2**, 121 (1957).
6. HEINTZ W. und RICHTER G. E. (Pogg.), *Ann. Phys.* **110**, 613 (1860).
7. PRECHT H. und WITTJEN B., *Ber.* **14**, 2 134 (1881).
8. De Grammont A., *Bull. Soc. Min.* **13**, 252 (1890); *C.R. Acad. Sci.* **111**, 43 (1890).

9. VAN'T HOFF J. H., Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, Hrsg. von H. Precht und E. Cohen, Leipzig, Akad. Verl. ges. 1912.
10. ROUSSEAU G. und ALLAIRE H., *C.R. Acad. Sci.* **116**, 1 195 (1893).
11. ROUSSEAU G. und ALLAIRE H., *C.R. Acad. Sci.* **116**, 1 445 (1893).
12. ROUSSEAU G. und ALLAIRE H., *C.R. Acad. Sci.* **119**, 71 (1894).
13. ALLAIRE H., *C.R. Acad. Sci.* **127**, 555 (1898).
14. LEONHARDT J. und BERDESINSKI W., *Fortschr. Min.* **28**, 35 (1949).
15. DEISS W.-J. und BLUM P., *C.R. Acad. Sci.* **244**, 464 (1957).
16. JONA F., *J. phys. Chem.* **63**, 1 750 (1959).
17. HEIDE F., WALTER G. und URLAU R., *Naturwissenschaften* **48**, 97 (1961).
18. ITO T., MORIMOTO N. und SADANAGA R., *Acta Cryst.* **4**, 310 (1951).
19. CADY W. G., *Piezoelectricity*, S230/31. McGraw-Hill (1946).
20. LE CORRE Y., *J. Phys. Radium* **18**, 629 (1957).
21. SONIN A. S. und ZHELUDEV I. S., *Kristallografiya* **8**, 183 (1963).
22. Demnächst.
23. KÜHNH. und ERNST W., *Z. anorg. allg. Chem.* **317**, 84 (1962).
24. EHRLICH P., HEIN H. S. und KÜHNH. H., *Z. anorg. allg. Chem.* **292**, 139 (1957).
25. SCHMID H., Notiz zur Darstellung von wasserfreiem MnCl_2 , demnächst.
26. BRAUER G., *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Stuttgart, 1962.
27. NITSCHER R., BÖLSTERLI H. U. und LICHTENSTEIGER M., *J. Phys. Chem. Solids* **21**, 199 (1961).
28. FOËX M., *Ann. Chim. (Paris)*, **11**, 384 (1939).
29. SCHÄFER H., *Chemische Transportreaktionen*. Verlag Chemie Weinheim (1962).
30. GLEMSE O. und MÜLLER A., *Z. anorg. allg. Chem.* **325**, 220 (1963).
31. HINCKE W. B., *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 1 751 (1933).
32. UENO H., *J. Chem. Soc. Jap.* **62**, 990 (1941).
33. *Gmelins Handbuch d. Anorg. Chemie*. Bd. Kupfer, Tl. B. Lief. 1 (1958).
34. BREWER L. und LOFGREN N. L., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3 038 (1950).
35. FEDOROV P. I. und SHAKHOVA M. N., *M. Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii Khim. ikhim. Tekhnol.* **4**, 550 (1961).
36. SCHÄFER H. und ETZEL K., *Z. anorg. allg. Chem.* **291**, 294 (1957).
37. HILDENBRAND D. L., HALL W. F. und POTTER N. D., *J. chem. Phys.* **39**, 296 (1963).
38. WHITE D., MANN D. E., WALSH P. N. und SOMMER A., *J. chem. Phys.* **32**, 488 (1960).
39. MESCHI D. J., CHUPKA W. A. und BERKOWITZ J., *J. chem. Phys.* **33**, 530 (1960).
40. BLAUER J. und FARBER M., *J. chem. Phys.* **39**, 158 (1963).
41. SCHMID H., *Acta Cryst.* **17**, 1080 (1964).
42. HEIDE F., *Naturwissenschaften* **48**, 401 (1961).
43. RINNE F., *Jahrb. f. Min.* **2**, 108 (1900).
44. REMY H., *Lehrbuch der Anorg. Chemie*. Leipzig 1959.
45. FERGUSSON J. E., ROBINSON H. B. und ROPER W. R., *J. Chem. Soc.* **2**, 113 (1962).
46. FERGUSSON J. E. und NYHOLM R. S., *Nature* **183**, 1 039 (1959).
47. ROBERTS H. S. und SMITH F. H., *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1 061 (1921).
48. ROSSINI F. D., etc., 'Selected values of chemical thermodyn. properties', *Circular Nat. Bur. Stand.*, No. 500 (1952).
49. SCHÄFER H. und KREHL K., *Z. anorg. allg. Chem.* **268**, 25 (1952).
50. COUGHLIN J. P., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5 314 (1951).
51. FISCHER W. und GEWEHR R., *Z. anorg. Chem.* **222**, 303 (1935).
52. *Handbook of Chemistry and Physics*. The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1960.
53. WARTENBERG H. v. und BASSE O., *Z. Elektrochem.* **28**, 384 (1922).
54. KELLEY K. K., *Bull. Bur. Mines*, No. 383 (1935).
55. BREWER L., SOMAYAJULU G. R. und BRACKETT E., *Chem. Rev.* **63**, 111 (1963).
56. SCHÄFER H., BAYER L., BREIL G., ETZEL K. und KREHL K., *Z. anorg. allg. Chem.* **278**, 300 (1955).
57. SCHÄFER H. und HÖNES W. J., *Z. anorg. allg. Chem.* **288**, 62 (1956).
58. KELLEY K. K. und KING E. G., *Bull.* **592**, Bur. of Mines. Washington, 1961.
59. SPENCER H. M., *J. chem. Phys.* **14**, 729 (1946).
60. SCHÄFER H. und WARTENPUHL F., *J. Less-Common Metals* **3**, 29 (1961).
61. HU J.-H. und JOHNSTON H. L., *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 4 550 (1951).
62. MACLAREN R. O. und GREGORY N. W., *J. Phys. Chem.* **59**, 541 (1955).
63. SCHÄFER H. und JACOB H., *Z. anorg. allg. Chem.* **286**, 56 (1956).

Anmerkung bei der Korrektur—Temperaturgradienten: die unter 2.1.4 erwähnte Vermeidung von Temperaturgradienten betrifft nur solche von 10 bis 100 °/10 cm und mehr; hingegen können ganz schwache, von 2 bis 5 °/10 cm, nützlich sein, wenn man den BaO_3 -Tiegel in die kältere Zone bringt. Man verhindert dadurch, dass die Reaktionen (9), (10) und (11) Borsäure aus ihrem Tiegel heraustransportieren. Für derartiges Arbeiten muss sich der Halogenidtiegel auf gleichem Temperaturniveau wie der BaO_3 -Tiegel befinden, um Halogenid-Sublimation zu verhindern.

Chemische Analysen: innerhalb der Genauigkeit der nach dem Aufschluss (für die Metallbestimmung $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, für der Halogenbestimmung NaOH) angewandten komplexometrischen Titrationsmethoden war bei allen Boraziten keine Abweichung von der Stöchiometrie festzustellen (z.B.: Ni-J-Borazit: Gew % theor.: Ni 30.01, J 21.63, Gew % exper.: Ni 29.75, J 21.48). Silizium konnte qualitativ-spektralanalytisch nur in Spuren nachgewiesen werden.