

Auf der Suche nach neuen Materialien: Kristallzucht von quaternären und höherwertigen Oxiden in Flussmitteln

Daniel E. Bugaris* und Hans-Conrad zur Loya*

Stichwörter:

Festkörperchemie · Flussmittel ·

Hochtemperaturverfahren ·

Kristallzucht · Oxide

MATERIALENTDECKUNG Kristallwachstum in Flussmitteln



Dieser Aufsatz behandelt die explorative Kristallzucht in Hochtemperaturlösungen als eine Methode zur Entdeckung von komplexen Oxidmaterialien. Er gibt eine Übersicht über das Verfahren der Kristallzucht in der Schmelze (Flux- oder Flussmittelzüchtung) und kann als Leitfaden für die Anwendung dieser Technik dienen. Die am häufigsten eingesetzten Schmelzen werden hinsichtlich ihres Lösungsvermögens für spezifische Elemente diskutiert, und typische Reaktionsbedingungen werden zusammengestellt. Um das Leistungsvermögen der Fluxmethode zu demonstrieren, werden verschiedene kürzlich hergestellte quaternäre und höhere Oxide vorgestellt, die für das Züchten von Oxidkristallen aus spezifischen Elementen geeignet sind.

1. Einführung

Es existiert eine Vielzahl von Techniken zur Synthese von Kristallen, aber keine bietet solche Erfolgsaussichten wie die explorative Kristallzucht.^[1–24] Die Synthese einer neuen chemischen Zusammensetzung im Zusammenspiel mit den verfügbaren Techniken der Kristallstrukturbestimmung und der Untersuchung intrinsischer Eigenschaften unter Verwendung von Einkristallcharakterisierungstechniken kann rasch ein ganz neues Feld für chemische Untersuchungen eröffnen. Der Erfolg solcher Bemühungen stellt sich jedoch nicht immer ohne Weiteres ein, und diesbezüglich stellen wir mit diesem Aufsatz einen Leitfaden für einen speziellen Ansatz zur Verfügung, nämlich die Kristallzucht aus Hochtemperaturlösungen. Dabei sollen quaternäre und höhere Oxide (drei oder mehr Elemente plus Sauerstoff) als Beispiele dienen, um die Technik sowie einige grundlegende Feinheiten mittels verschiedener Klassen von Hochtemperaturlösungen oder Schmelzen zu erläutern, wobei die Erfolge der letzten 30 Jahre dokumentiert und klassifiziert werden. Aufgrund der Tatsache, dass eine enorme Anzahl neuer und interessanter Phasen entdeckt wurde, ist es unmöglich, in diesem Aufsatz die gesamte Bandbreite darzustellen, und so wird nur ein kleiner Ausschnitt beschrieben. Obwohl unser Fokus auf der Dokumentation einer umfangreichen Liste neuer Oxidzusammensetzungen inklusive einer detaillierten Aufstellung der jeweiligen Kristallwachstumsbedingungen liegt, beschränken wir uns auf quaternäre und höhere Phasen und lassen dabei viele Borate, Silicate, Phosphate, Arsenate, Sulfate, Selenate, Tellurate und gemischte Oxyanion (Oxypnuktide, Oxychalkogenide, Oxyhalogenide) außen vor.

Die Entdeckung neuer Materialien und damit verbundener wünschenswerter Eigenschaften war jahrhundertelang eine Triebkraft für chemische Innovation.^[25–27] Wenn wir einige der jüngsten technologischen Fortschritte betrachten und Zeuge werden, wie weit verbreitet und beträchtlich deren Auswirkungen sind, ist kaum zu übersehen, wie sehr diese Fortschritte von neuen Materialien abhängen. Zu diesen Entwicklungen gehören die erhöhte Speicherkapazität von Festplatten dank neuer magnetoresistiver Materialien, die immer kleiner werdenden Handys dank neuer Mikrowellen-dielektrika, verbesserte Speicherkapazitäten von Lithium-

Aus dem Inhalt

| | |
|--|------|
| 1. Einführung | 3845 |
| 2. Entdeckung von Materialien aus Hochtemperaturlösungen | 3846 |
| 3. Lösungsmittelsysteme | 3851 |
| 4. Zusammenfassung und Ausblick | 3872 |

batterien dank neuer Interkalationsmaterialien und verbesserte Kondensatoren dank neuer Ferroelektrika.

Das heißt nicht, dass all diese Materialien entdeckt und ohne weitere chemische Optimierung eingesetzt wurden, denn tatsächlich wurden die meisten zunächst sorgfältig modifiziert, bevor es zu einer Anwendung in technischen Geräten kommen konnte. Und dennoch gab es in all diesen Fällen stets ein „Erstes Material“ – einen Archetyp –, an dem das Phänomen als erstes beobachtet wurde und das dann zu weiteren Untersuchungen und zur Herstellung verbesserter Materialien der 2. oder 3. Generation anregte. Es ist diese „Erste Material“, dass entdeckt werden muss. Und wir meinen „entdeckt“! Die Zusammensetzung des „Ersten Materials“, die jene „bislang nie beobachtete Eigenschaft oder jenes unbekannte Phänomen“ zeigen wird, ist schwer vorherzusagen. Wo sollte man anfangen? Das von Jansen und Schön beschriebene Konzept der „Energielandschaft“^[25,28] geht davon aus, dass *alle* Verbindungen, die existieren können, auf einer Energielandschaft vorhanden sind, und dass jede Zusammensetzung, die existieren kann, darüber hinaus mit einem lokalen Minimum auf dieser Landschaft verbunden ist. Ein direktes Ergebnis dieser „Weltanschauung“ ist das Konzept der *Entdeckung* im Gegensatz zur *Erschaffung* eines neuen Materials, woraus folgt, dass diese Landschaft mithilfe von Experimenten zur Auffindung der lokalen Minima erforscht werden kann. Es zeigt sich, dass wir beim Lokalisieren dieser Minima besonders erfolgreich sind, wenn die Zusammensetzungen einfach sind, dass sich die Erfolge aber deutlich schwieriger einstellen, wenn die Zusammensetzungen komplexer werden. Dennoch ist es wahrscheinlich, dass diese komplexeren Strukturen der Schlüssel zur Realisierung einiger der begehrtesten Eigenschaften sind.^[25–28]

Die Vorhersage einer einfachen Struktur für eine einfache Zusammensetzung (oder umgekehrt) ist recht einfach. An-

[*] Dr. D. E. Bugaris, Prof. H.-C. zur Loye
Department of Chemistry and Biochemistry
University of South Carolina
631 Sumter Street, Columbia, SC 29208 (USA)
E-Mail: bugaris@mailbox.sc.edu
zurloye@mailbox.sc.edu

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201102676> zu finden.

dererseits stellt die Vorhersage einer komplexen Struktur bei einer komplexen Zusammensetzung (oder umgekehrt) eine beträchtliche Herausforderung dar, wenn es denn überhaupt derzeit möglich ist. Wenigstens haben wir einen Ausgangspunkt – entweder die Struktur oder die Zusammensetzung. Was aber, wenn wir weder das eine noch das andere hätten? Wo würden wir anfangen? Könnten uns in Anbetracht dessen, was bisher schon präpariert wurde, die Möglichkeiten für neue chemische Kombinationen ausgehen? Obwohl wir auf eine lange Geschichte der Entdeckung von Materialien zurückblicken, ist wichtig zu erkennen, dass wir bisher kaum an der Oberfläche des Machbaren gekratzt haben.^[29] Betrachten wir komplexere Strukturen aus mehreren Komponenten, so sind die kombinatorischen Möglichkeiten fast grenzenlos, und wir können sicher sein, dass uns in der nächsten Zeit die neuen Materialien nicht ausgehen werden – wenn sie das überhaupt jemals tun werden.

Chemiker sind sehr gut darin, Materialien durch sorgfältig geplante chemische Substitutionen zu optimieren, um so neue Zusammensetzungen mit zumeist verbesserten Eigenschaften zu gewinnen. Diese Substitutionen beruhen häufig auf Radiusverhältnisregeln und unserem Verständnis von Oxidationsstufen und den bevorzugten Koordinationsumgebungen der Elemente. Zum Beispiel gibt es für die intensiv untersuchte Familie der Perowskitoxide detaillierte Strukturvorhersagen und Ansätze zur Herstellung neuer Zusammensetzungen basierend auf Größe, bevorzugtem Oxidationszustand und Elektronegativitäten.^[30,31] So kann der geübte Chemiker, sobald eine neue Struktur/Zusammensetzung entdeckt wurde, diese als Ausgangspunkt einer gezielten Untersuchung nutzen, die durchaus zusätzliche chemische Substitutionen zur Strukturoptimierung, zur Veränderung der Oxidationszustände und zur direkten Beeinflussung und Modifizierung der beobachteten physikalischen Eigenschaften umfassen. Wie aber können wir dieses „Erste Material“ entdecken? Dieser Aufsatz beschäftigt sich mit diesem Problem, und wir präsentieren ein Verfahren dafür: Kristallzucht aus Hochtemperaturlösungen. Wir glauben, dass dieser Ansatz am wahrscheinlichsten zur Entdeckung neuer Zusammensetzungen mit komplexen Strukturen und potentiell neuen Eigenschaften führt.



Daniel E. Bugaris studierte Chemie an der University of Notre Dame (B.S. 2005) und promovierte 2009 an der Northwestern University bei Dr. James A. Ibers. Zurzeit ist er Postdoktorand bei Hans-Conrad zur Loya an der University of South Carolina. Seine Forschungsinteressen umfassen das breite Gebiet der anorganischen Materialchemie, einschließlich der Kristallzucht von neuen Zusammensetzungen (Oxide und Chalkogenide), Strukturbestimmungen und Messungen physikalischer Eigenschaften.

2. Entdeckung von Materialien aus Hochtemperaturlösungen

Typischerweise gibt es mehr als ein Lösungsmittel und mehr als eine Reaktionsbedingung, um Kristalle zu züchten. Genauso gilt aber auch, dass es für jedes Material spezifische Wachstumsbedingungen gibt, die einzigartig sind und optimiert werden müssen. Da das Züchten von Kristallen ein zeitintensives Unterfangen ist, muss es einen Grund geben, warum Einkristalle gegenüber polykristallinen Pulvern so bevorzugt werden (oftmals einfach deswegen, weil Kristalle die Möglichkeit bieten, das intrinsische Verhalten eines Materials ohne Korngrenzen zu messen).

Man kann grob zwischen zwei Ansätzen zur Kristallzüchtung unterscheiden: den anwendungsgetriebenen und den explorationsgetriebenen (Abbildung 1). Im ersten Fall ist das Züchten von Kristallen einer bestimmten Zusammensetzung mit einer spezifischen, bekannten Eigenschaft gewünscht, während es im zweiten Fall keine definierte Zielzusammensetzung gibt und das Ziel vielmehr darin besteht, einen Kristall mit einer neuen Zusammensetzung oder Kristallstruktur zu erhalten und seine physikalische Eigenschaften zu untersuchen. Häufig besteht ein Austausch zwischen der Suche nach kleinen, hochwertigen, facettierten Kristallen für kristallographische Untersuchungen und der Herstellung großer Einkristallkörper bekannter Materialien mit bekannten und gewünschten Eigenschaften, von denen für die Anwendung in Bauelementen kleinere Stücke abgeschnitten werden. In diesem Aufsatz liegt der Fokus auf kleinen Kristallen für explorative Arbeiten.

2.1. Allgemeine Überlegungen zur Kristallzüchtung in Flüssmitteln

Bei der Kristallzüchtung in Flüssmitteln wird eine Hochtemperaturschmelze einer anorganischen Verbindung als Lösungsmittel für die Kristallisation eingesetzt.^[1] Diese Hochtemperaturlösungen (Flux) sind einfache anorganische Verbindungen wie BaCl_2 , Bi_2O_3 , B_2O_3 , KOH , PbO oder Na_2CO_3 , die bei geeignet tiefen Temperaturen schmelzen. Häufig werden Kombinationen aus anorganischen Verbindungen genutzt, um ein noch niedriger schmelzendes Eutek-



Hans-Conrad zur Loya ist David W. Robinson Palmetto-Professor am Department of Chemistry and Biochemistry der University of South Carolina. Er studierte Chemie an der Brown University (B.S. 1983) und promovierte 1988 an der University of California, Berkeley, bei Dr. A. Stacy. Nach einem Jahr als Postdoktorand an der Northwestern University bei Dr. D. Shriver trat er 1989 eine Stelle als Assistant Professor am Chemistry Department des MIT an. 1996 wechselte er an die University of South Carolina. Seine Forschungsinteressen gelten der anorganischen Materialchemie, insbesondere der Synthese von organisch-anorganischen Hybridmaterialien und der Kristallzucht von neuen Oxidmaterialien.

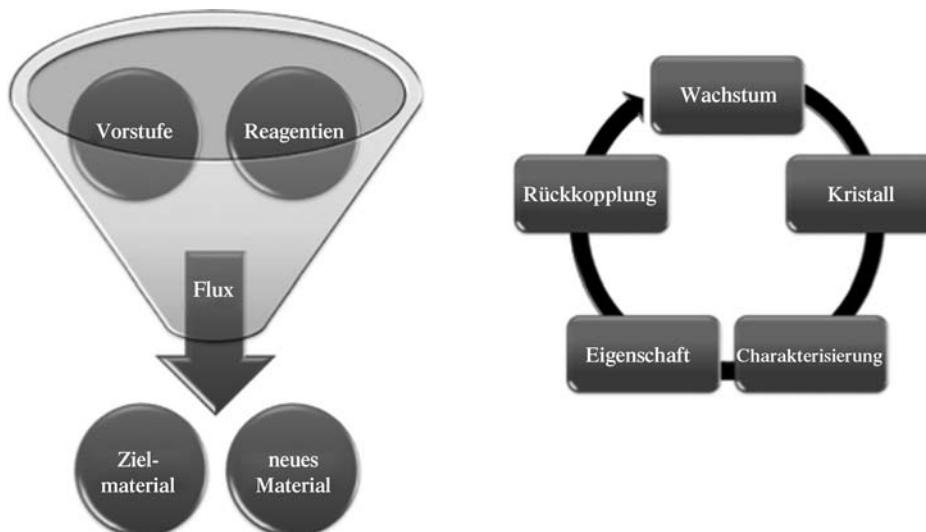


Abbildung 1. Prinzip der explorativen Kristallzüchtung.

tikum zu bilden, das den Schmelzpunkt einer „Hochtemperaturlösung“ auf weniger als 200°C senken kann. Darüber hinaus kann das Vorhandensein von Wasser, entweder als ein beabsichtigtes Additiv oder als Hydratwasser die Schmelzpunkte einiger Flussmittel, wie z.B. von Hydroxiden, beträchtlich senken, indem eine „eutektische“ Schmelze und letztlich eine wässrige Lösung gebildet wird. Für solch eine Kombination aus hydrothermalen und Flussmitteltechniken wurde der Begriff „Hydroflux“ vorgeschlagen, wobei Wasser als Modifikator für die Lösungseigenschaften der Schmelze wirkt. Als eine Arbeitsdefinition für diesen Aufsatz definieren wir Fluxe als Schmelzen und schließen damit rein hydrothermale/solvothermale Methoden aus. Als das Kriterium für die Unterscheidung zwischen einem Flux und einer wässrigen Lösung dient uns die Arbeitstemperatur: Findet die Kristallzucht bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts des Feststoffs statt, haben wir es mit einem Flux zu tun. Liegt die Arbeitstemperatur unterhalb des Schmelzpunkts und ist das System nur aufgrund des Vorhandenseins von Wasser oder einem anderen Lösungsmittel flüssig, betrachten wir dies als eine wässrige oder solvothermale Lösung.

Eine anorganische Verbindung muss bestimmte Kriterien erfüllen, um ein gutes Flussmittel zu sein. Sie sollte 1) eine ausreichende Menge der Reagentien lösen, 2) einen niedrigen Schmelzpunkt aufweisen, 3) eine signifikante Veränderung der Löslichkeit mit der Temperatur zeigen, 4) geringe Flüchtigkeit haben, 5) nicht mit dem Tiegelmaterial reagieren, 6) nach der Kristallzucht einfach entfernt werden können, 7) kommerziell erhältlich sein und 8) eine höchstens geringe Toxizität aufweisen. In einem typischen Experiment werden die Reagentien in einem geeigneten Lösungsmittel (Schmelze) gelöst, und die Kristallisation erfolgt, wenn die Lösung kritisch übersättigt ist. Es existieren verschiedene Wege, um Übersättigung zu erreichen, z.B. das Einengen der Schmelze durch Verdampfung oder das Abkühlen der Schmelze.

Selbstverständlich gibt es eine ganze Reihe von Methoden zur Kristallzüchtung, z.B. das Ziehen von Kristallen, Zo-

nenschmelzen, chemischer Gasphasentransport, Umkristallisation aus der Schmelze unter hydrothermalen/solvothermalen Bedingungen oder hohem Druck und Kristallwachstum in Flussmitteln. Die Vor- und Nachteile der Kristallzüchtung im Flussmittel müssen gegenüber anderen Methoden von Fall zu Fall sorgfältig abgewogen werden. Zum Beispiel werden zahlreiche Oxide kommerziell hergestellt, indem sie aus ihrer eigenen Schmelze gezogen werden (z.B. Saphir); allerdings funktioniert dieser Ansatz bei inkongruent schmelzenden Oxiden zumeist nicht, deren Züchtung im Flussmittel hingegen kein Problem ist.

Auch kann das Schmelzen von Oxiden beträchtlich hohe Temperaturen erfordern (Smp. von Al_2O_3 2044°C) oder beim Abkühlen des Kristalls finden strukturelle Phasenübergänge statt (kubisches zu tetragonalem ZrO_2 bei 2287°C), was eine Kristallzucht aus der Schmelze häufig unpraktisch macht. Einer der Hauptvorteile des Flussmittelverfahrens ist, dass das Kristallwachstum bei sehr viel niedrigeren Temperaturen als bei Kristallzüchtungen aus der Schmelze erreicht werden kann, sodass sich auch Tieftemperaturphasen erhalten lassen, die ansonsten nicht zugänglich wären. Darüber hinaus ermöglicht die Verwendung eines Flussmittels die Kristallzucht in Abwesenheit eines Temperaturgradienten, was Kristalldefekte wie Leerstellen und Versetzungen minimiert und zu äußerst hochwertigen Kristallen für Einkristall-Röntgenstrukturanalysen führen kann. Ein letzter und nicht zu unterschätzender Vorteil ist die Einfachheit der Technik, die ohne teure Geräte wie Kristallziehanlagen oder Hochdruckapparaturen auskommt.

Natürlich werden beim Flussmittelverfahren nicht die hohen Wachstumsgeschwindigkeiten von Kristallziehtechniken erreicht, aber dies ist normalerweise auch gar nicht beabsichtigt. Zu den möglichen Komplikationen des Flussmittelverfahrens, die beim Züchten aus der Schmelze kein Problem darstellen, zählt der Einbau des Flussmittels in den Kristall, entweder als Einschluss oder als Komponente des Kristalls selbst. Im ersten Fall wird die Kristallqualität deutlich verringert, während man im letzteren Fall von einem „reaktiven Flussmittel“ spricht; das Flussmittel nimmt hier die Rolle eines Reagens ein, was zur Bildung von unerwarteten Zusammensetzungen und Strukturen führen kann.

Es gibt eine ganze Bandbreite von Lösungsmitteln, die für eine Kristallzüchtung verwendet werden können, allerdings existiert kein „perfektes“ Lösungsmittel für alle Fälle. Die meisten Kristalle können aus mehr als einem Lösungsmittelsystem gezogen werden, und häufig bieten alle sowohl Vorteile als auch Nachteile. Je nach gewünschtem Ergebnis (Kristallstruktur, optische Eigenschaften, magnetische Messungen) sind einige Flussmittel anderen überlegen, und in einigen Flussmitteln vorhandene Unreinheiten können die

interessierenden Eigenschaften beeinträchtigen, während andere dies nicht tun. Das entscheidendste Kriterium bleibt die Anforderung einer hohen Löslichkeit der Reagentien im Flussmittel und einer signifikanten Veränderung der Löslichkeit mit der Temperatur. Dies wird am besten dadurch erreicht, dass die Bindungsverhältnisse in der geschmolzenen Verbindung (Flussmittel) denen des Endprodukts möglichst entsprechen, d.h. ionisch/ionisch oder kovalent/kovalent. Da die meisten Materialien nicht streng das eine oder andere sind, müssen Kompromisse gefunden werden. Zwar ist es auch möglich, ein Flussmittel zu verwenden, dessen Bindungsverhältnisse sich sehr deutlich von denen des gewünschten Produkts unterscheiden, jedoch ist die Löslichkeit der Reagentien in solchen Systemen häufig recht begrenzt.

Was macht also ein gutes Flussmittel aus? Es gibt mehrere Faktoren, welche zur Fähigkeit eines Flussmittels zum Lösen von Reagentien und zum Begünstigen des Kristallwachstums beitragen. Häufig sind Materialien mit guten Lösungseigenschaften solche, die bei tiefen Temperaturen oder in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen eine Verbindung mit dem gelösten Stoff eingehen. Ein gemeinsames Anion oder Kation ebenso wie ähnliche Polarisierbarkeiten von Lösungsmittel und gelöstem Stoff können günstig für die Löslichkeit sein.

Bei der Kristallzüchtung gibt es mehrere Faktoren, die eine gezielte Abstimmung oder Optimierung erfordern, z.B. die Verwendung von Additiven oder Mineralisatoren (OH^- , F^- , Cl^-), wie sie bei der hydrothermalen Kristallzüchtung eingesetzt werden. Mineralisatoren können eine ganze Reihe von Wirkungen haben: Sie können 1) die Auflösung der Reagentien durch Stabilisierung der Metallkomplexe in der Lösung begünstigen, 2) den metastabilen Bereich, in dem Übersättigung auftritt, vergrößern, 3) die Viskosität der Schmelze verändern und 4) die Kristallnukleation und demzufolge die Kristallgröße beeinflussen. Halogenide wie NaCl , KF oder BaCl_2 können die Bildung von Metallkomplexen in Lösung begünstigen und dadurch die Löslichkeit von Reagentien erhöhen. Die Zugabe von einwertigen Ionen wie Li^+ , Na^+ oder Cl^- kann die Viskosität der Schmelze verringern, indem sie bei bestimmten Materialien die Netzwerkbildung verhindern; z.B. kann das viskose B_2O_3 in das weniger viskose $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ umgewandelt werden. Einige Additive wie B_2O_3 , die zum Vergrößern des metastabilen Übersättigungsbereichs vorteilhaft eingesetzt werden, können an anderer Stelle auch unerwünschte Effekte haben, z.B. durch eine Erhöhung der Viskosität bei zu großen Mengen an Additiv.

Die Frage der „Inertheit“ eines Flussmittels erfordert sorgfältige Überlegungen. Um zu vermeiden, dass ein Flussmittel reaktiv ist (dass also Flussmittel in das Produkt eingebaut wird), müssen Materialien mit chemisch ähnlichen Bindungsverhältnissen, aber unterschiedlicher Koordinationsumgebung, unterschiedlicher Valenz oder beträchtlich unterschiedlicher Größe gesucht werden. Eine Kombination solcher Unterschiede verhindert normalerweise den Einbau von Flussmittel in das Produkt.

Es gibt eine ganze Reihe von Faktoren, welche die Zusammensetzung und Qualität von aus einer Schmelze gezüchteten Kristallen beeinflussen. Zum Beispiel diktiert das in der Schmelze bestehende Redoxgleichgewicht die Oxida-

tionszustände der Metalle. Das Redoxgleichgewicht wird wiederum durch die Atmosphäre über der Schmelze beeinflusst, die über den Sauerstoffpartialdruck ($p\text{O}_2$) gesteuert werden kann (z.B. durch Verwendung einer O_2^- - oder einer N_2^- - oder einer CO/CO_2 -Atmosphäre). Dies gilt insbesondere für Hydroxid-basierte Schmelzen, bei denen die Säure-Base-Eigenschaften am besten durch das Lux-Flood-Konzept der Oxoacidität beschrieben werden.^[32,33] Für die Praxis ergibt sich, dass man damit in der Lage ist, Kristalle von sowohl oxidierten als auch reduzierten Phasen in Flussmitteln zu züchten und dass man gezielt kinetisch kontrollierte gegenüber thermodynamisch kontrollierten Phasen herstellen kann.

Ein Nachteil der Kristallzüchtung aus Flussmitteln ist unser mangelndes Wissen über die exakten Wachstumsmechanismen (obgleich es erste Versuche gibt, die frühen Stadien des Kristallwachstums mittels In-situ-Methoden zu untersuchen).^[34] Wir gehen zwar davon aus, dass Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff wichtig sind und dass die Grenzfläche zwischen Kristall und Lösung den Wachstumsprozess beeinflusst, aber wir haben offenkundig keine guten Methoden für eine routinemäßige Untersuchung dieser Prozesse. Ebenso ist bis heute nicht gut verstanden, in welchem Ausmaß die Präorientierung oder Clusterung der Lösung die resultierende Kristallstruktur oder Zusammensetzung beeinflusst, obwohl dies zweifellos von Bedeutung ist. Folglich muss man sich als Forscher in gewissem Maße an die für das untersuchte System spezifischen Wachstumsbedingungen herantasten und diese dann optimieren.

2.2. Kristallzüchtung in Lösung

Das Wachstum eines Einkristalls beginnt mit der Kristallkeimbildung (Nukleation), die bei Wachstum in Flussmitteln häufig auf heterogene Weise an der Tiegelwand oder der Oberfläche der Schmelze stattfindet.^[35-37] Der Kristallkeim muss eine kritische Größe erreichen, damit er weiter wächst und nicht in der Schmelze reabsorbiert wird. Diese kritische Größe ist eine Funktion der Übersättigung, wobei eine größere Übersättigung kleinere kritische Keime ermöglicht. Daher ist eine wesentliche Anforderung eines guten Flussmittels, große Mengen der Reagentien lösen zu können und in Abhängigkeit von der Temperatur eine signifikante Veränderung der Löslichkeit aufzuweisen, um diese Übersättigung zu erreichen. Die Geschwindigkeit der Kristallkeimbildung ist eine Funktion der Temperatur, und unterhalb einer kritischen Temperatur unterbleibt die Nukleation völlig. Gleichzeitig gibt es einen optimalen Temperaturbereich, in dem die Nukleationsgeschwindigkeit maximal ist. Die Breite dieses metastabilen Temperaturbereichs, der mehr als 50°C überstreichen kann, lässt sich durch den Zusatz von Additiven zum Flussmittel vergrößern. Die Nukleationsgeschwindigkeit wird durch viele weitere Faktoren beeinflusst, z.B. durch das Fehlen oder Vorhandensein von Verunreinigungen, wie z.B. Staubpartikeln in der Schmelze, oder der Rauigkeit der Tiegeloberfläche. Sobald der Kristall die kritische Größe überschritten hat, kann sein Wachstum beginnen. Es ist wichtig, sich klarzumachen, dass der vollständige Prozess des

Kristallwachstums aus diesen beiden getrennten, aufeinander folgenden Prozessen besteht: Nukleation und Wachstum. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist ebenfalls eine Funktion des Übersättigungsgrades und ist typischerweise proportional zur Übersättigung. Man könnte daraus schließen, dass der Prozess umso besser abläuft, je größer der Übersättigungsgrad ist, allerdings ist dies nicht ganz richtig. Ein zu hoher Übersättigungsgrad führt zu dendritischem Wachstum anstelle von sauber facettierten Kristallen, da die Wachstumsgeschwindigkeit zu hoch ist. Andererseits bleibt bei einem zu geringen Übersättigungsgrad (typischerweise weniger als 10% Übersättigung) die Nukleation aus. Daher muss für jedes Flussmittel/Reagens-System der optimale Übersättigungsgrad bestimmt werden, um qualitativ hochwertige Kristalle in guten Ausbeuten erhalten zu können. Dennoch gilt: Ohne einen Nukleationsschritt kann kein Kristallwachstum entstehen, und selbst wenn Nukleation auftritt, muss eine kritische Größe erreicht werden, damit Kristallwachstum möglich ist.

Es gibt viele Faktoren, die das Wachstum von sauber facettierten Kristallen beeinträchtigen können. Ist zum Beispiel der Übersättigungsgrad der Schmelze nicht konstant, kann der Konzentrationsgradient zu einem zunehmend instabilen Wachstum führen, das sich typischerweise in der Form der Kristalle niederschlägt. So kann man rasch von einem Wachstum von ebenen Kristallflächen über den Einschluss von Flussmittel im Kristall und der Bildung von Vertiefungen bis hin zu dendritischem Wachstum gelangen. Umgekehrt kann ein zu geringer Übersättigungsgrad zur Bildung wellenförmiger Flächen führen, was die Kristalle für kristallographische Studien weniger geeignet macht.^[1] Allgemein wird angenommen, dass das Kristallwachstum aus Flussmitteln über den Burton-Cabrera-Frank (BCF)-Prozess nach der Art einer Schraubenversetzung erfolgt,^[38] auch wenn andere Mechanismen vorgeschlagen wurden. Gemäß dem BCF-Prozess lagern sich Adatome an Versetzungen an, die zu einer Schraubenkomponente gekoppelt sind, sodass ein spiralförmiges Wachstumsmuster erzeugt wird. In einer Lösungsumgebung, wie eben einem Flux, wird die Wachstumsgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit, mit der Ionen zu Knickstellen in den Spiralstufen diffundieren, bestimmt. Da aber jeder Kristall seine eigene, einzigartige Wachstumsgeschichte hat, die auf dem verwendeten Flussmittel, der Art der gelösten Reagentien und den experimentellen Parametern (Temperatur, Konzentration, Verunreinigungen) basiert, kann keine strenge Verallgemeinerung des Wachstumsmechanismus und des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts gemacht werden.

In einigen Fällen kann das Rühren des Flussmittels zu höheren Wachstumsgeschwindigkeiten und einer größeren Gesamthomogenität der Übersättigung führen, was wiederum zu höherwertigen Kristallen führt. Da die Wachstumsgeschwindigkeit typischerweise durch die Diffusion der Reagentien zu den Kristallflächen beschränkt ist, kann Rühren die Zuführung der Reagentien beschleunigen und so die Kristallwachstumsgeschwindigkeit erhöhen. Während kleinskalige Flussmittelverfahren zumeist Kristalle unterhalb 1 mm Kantenlänge liefern, besteht (mithilfe großskaliger Kristallzuchtsysteme) die Möglichkeit, Kristallgrößen durch

Rühren zu erhöhen und größere Kristalle von mehreren mm Kantenlänge zu erzeugen.

Das ideale Ergebnis eines Kristallisationsexperiments wären wenige große anstatt vieler kleiner Kristalle. Der Ausgang einer Kristallisation hängt offensichtlich eng mit den relativen Geschwindigkeiten von Nukleation und Wachstum zusammen. Um Wachstumsbedingungen zu erreichen, in denen nur eine begrenzte Zahl an Kristallkeimen weiter wächst, ist eine ausgezeichnete Temperatursteuerung erforderlich. Dies ist dank programmierbarer Steuergeräte, die Abkühlgeschwindigkeiten von 1 °C pro Stunde oder weniger realisieren können, heute nicht weiter schwierig. In der Praxis ist außerdem ein qualitativ hochwertiger Ofen erforderlich. Eine Abkühlung, die langsamer sein soll als es der Ofen erlaubt, wäre Zeitverschwendungen. In der Praxis der Kristallzucht sind Abkühlgeschwindigkeiten zwischen 0,5 und 10 °C pro Stunde ein guter Ausgangspunkt, um eine Übersättigung in Flussmitteln zu erreichen. Angenommen, dass bei der Ausgangstemperatur ausreichend Reagentien gelöst wurden, um beim Abkühlen eine Übersättigung zu erreichen, so kann aus der Kristallmorphologie (dendritisch oder facettiert) auf etwa nötige Modifizierungen der Reaktionsbedingungen geschlossen werden, um dann hochwertigere Kristalle zu gewinnen. Da der metastabile Bereich systemabhängig ist und schmäler als 25 °C sein kann, besteht eine vernünftige Vorgehensweise in der explorativen Phase darin, die maximale Wachstumstemperatur in Schritten von 25–50 °C zu verändern, um den optimalen Temperaturbereich für das Kristallwachstum zu identifizieren.

2.3. Kristallhabitus

Der Kristallhabitus wird nicht nur von der zugrundeliegenden Kristallstruktur beeinflusst (z.B. bilden kubische Strukturen häufig einen kubischen Habitus), sondern häufig auch durch kinetische Faktoren, die lösungskontrolliert sind. Insbesondere führt die Geschwindigkeit, mit der unterschiedliche Flächen eines Kristalls wachsen, zur Bildung unterschiedlicher Kristallhabitus. So kann ein kubischer Kristall in Form eines Würfels oder eines Oktaeders wachsen (Abbildung 2). Im ersten Fall wächst die [100]-Fläche am

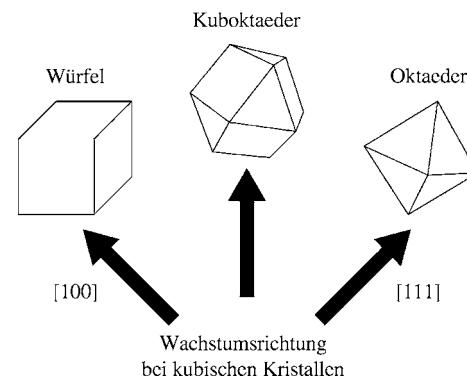


Abbildung 2. Schematische Darstellung des Kristallhabitus von kubischen Kristallen, je nach maximaler Wachstumsgeschwindigkeit entlang [100], [111] oder einer dazwischen liegenden Richtung.

schnellsten, während beim Oktaeder die [111]-Fläche am schnellsten wächst. Intermediäre Wachstumsgeschwindigkeiten führen zu trunzierten Strukturen, z.B. einem Kuboktaeder. Die Wachstumsgeschwindigkeiten der jeweiligen Flächen hängen vorwiegend vom Übersättigungsgrad ab, können aber auch durch Verunreinigungen in der Lösung oder die Temperatur (Abkühlgeschwindigkeit) beeinflusst werden.

2.4. Dotierung während des Kristallwachstums

Es gibt etliche Anwendungen, für die es wünschenswert ist, die Kristallzusammensetzung variieren zu können, um etwa die elektronischen oder optischen Eigenschaften zu steuern. Dies kann durch Dotieren oder Erzeugen einer festen Lösung geschehen. In Fällen, in denen eine isostrukturelle Reihe existiert, z.B. eine Familie von Seltenerdoxiden, können Kristalle mit einem kontrollierten Gehalt an gemischten Seltenerdelementen hergestellt werden. Wenn während des Kristallwachstums zwei Seltenerdelemente im Flussmittel vorhanden sind, wird das Endprodukt eine Zusammensetzung aufweisen, die vom Verteilungskoeffizienten K' abhängt, der folgendermaßen definiert ist ($\text{Ln} = \text{Seltenerdelement}$).

$$K' = \frac{\left[\frac{\text{Mol Ln1}}{\text{Mol} (\text{Ln1} + \text{Ln2})} \right] \text{ im Kristall}}{\left[\frac{\text{Mol Ln1}}{\text{Mol} (\text{Ln1} + \text{Ln2})} \right] \text{ im Flussmittel}} \quad (1)$$

Bei einem Verteilungskoeffizienten größer als eins ist somit die fraktionelle Konzentration von Ln1 im Kristall größer als in der Schmelze. Bei Seltenerdmetallen ist der Verteilungskoeffizient umso näher bei eins, je ähnlicher die Atomgrößen sind. Beim Dotieren und bei der Bildung fester Lösungen durch Zusatz anderer Elemente beeinflussen sowohl die Größe als auch die chemische Ähnlichkeit den Verteilungskoeffizienten. Diese Art von Kristallwachstum ermöglicht die Herstellung von Einkristallen aus z.B. Eu^{3+} -dotierten La^{3+} -Oxiden mit gewünschten Lumineszenzeigenschaften.^[39]

2.5. Praktische Erwägungen bei Kristallzuchtexperimenten

Neben der Wahl des Flussmittels ist außerdem noch zu entscheiden, welche und wie viel Reagentien zugesetzt werden und welche Anfangstemperatur eingestellt wird. Eine Faustregel beim Aufbau eines Kristallzuchtexperiments ist, mit einem 10:1-Verhältnis von Flussmittel zu Reagentien zu starten und dieses gegebenenfalls nach oben oder unten anzupassen, je nach Vorgabe durch die Kristallmorphologie. Als Reagentien können einfache binäre Oxide, Nitrate, Carbonate usw. oder ein vorsynthetisiertes, alle interessierenden Elemente enthaltendes Produkt eingesetzt werden. Die letztere Vorgehensweise ist besonders vorteilhaft, wenn eine spezifische Phase kristallisiert werden soll. Hier bieten polykristalline Pulver der richtigen Zusammensetzung einige Vorteile gegenüber einfachen binären Ausgangsmaterialien. Das komplexe Oxid wird beim Auflösen im Flussmittel seine

konstituierenden Elemente im passenden Verhältnis in die Schmelze freisetzen. Dadurch wird eine bekannte Schwierigkeit mit einfachen binären Verbindungen vermieden, nämlich dass diese sich mit beträchtlich unterschiedlichen Geschwindigkeiten auflösen können. Die Auflösungskinetik hat Auswirkungen auf die Reagenskonzentration in der Schmelze und kann die Schmelze in einen anderen Übersättigungsbereich drängen, aus dem dann die Nukleation stattfindet. Man kann diese unterschiedlichen Geschwindigkeiten natürlich kompensieren, indem man die Menge an Spezies, die sich am langsamsten löst, erhöht. Zuletzt müssen noch die Anfangstemperatur und Abkühlgeschwindigkeit gewählt werden. Typische Abkühlgeschwindigkeiten liegen zwischen 1 und 60°C pro Stunde, wobei 1°C pro Stunde sehr langsam und 60°C pro Stunde recht schnell ist. Für orientierende Versuche wählt man meist Geschwindigkeiten von 5–10°C pro Stunde. Um genügend Zeit für Kristallnukleation und -wachstum zu haben, sollte die Ausgangstemperatur mindestens 100°C über dem Schmelzpunkt des Flussmittels liegen, wobei die „Einwirkdauer“ typischerweise 12–24 h beträgt, damit sich die Reagentien lösen können und eine Sättigung erreicht wird. Wenn die Schmelze bei der Ausgangstemperatur einen merklichen Dampfdruck aufweist, ist ein geschlossenes Reaktionsgefäß zu empfehlen, es sei denn, eine Verdampfung des Flussmittels ist beabsichtigt, um Übersättigung, Kristallnukleation und -wachstum zu erzeugen.

Um die Kristalle zu isolieren, muss typischerweise dass Flussmittel entfernt werden, etwa durch Lösen des Flussmittels in einem geeigneten Lösungsmittel. Dieses Verfahren kann unkompliziert sein, wenn das Flussmittel z.B. wasserlöslich ist und die Kristalle gegenüber Wasser nicht empfindlich sind. In anderen Fällen kann die Auflösung des Flussmittels die Verwendung von Mineralsäure erfordern, die auch den Kristall angreift. Um die Kristalle möglichst nur kurz der Mineralsäure auszusetzen, ist es oft angezeigt, das Flussmittel vor der Isolierung der Kristalle zu dekantieren. Dazu wird der Tiegel vorsichtig mithilfe von Zangen aus dem heißen Ofen entnommen und das noch flüssige Flussmittel behutsam ausgegossen. Der Tiegel wird dann in den heißen Ofen zurückgesetzt und langsam auf Raumtemperatur gekühlt, um thermischen Stress an den Kristallen zu minimieren. Eine alternative Vorgehensweise ist das Punktieren des noch im Ofen befindlichen Tiegels, damit das Flussmittel auslaufen kann. Dies funktioniert typischerweise nur bei Verwendung eines Metalltiegels. Natürlich muss der Tiegel nach diesem Vorgang repariert und der Ofen von Flussmittel gereinigt werden. Ein Verfahren, das für intermetallische Kristalle häufig eingesetzt wird, das aber auch auf Oxide angepasst werden kann, ist die Kristallzucht in einem verschlossenen Rohr, in das oberhalb des Flussmittels etwas Quarzwolle als Filter gegeben wurde. Nach Beendigung der Kristallzucht wird das Rohr umgedreht, in eine Zentrifuge gesetzt und das noch flüssige Flussmittel durch die Quarzwolle geschleudert, wobei die Kristalle zurückbleiben. Wiederum ist es ratsam, das Rohr anschließend in den Ofen zurückzusetzen und langsam auf Raumtemperatur herabzukühlen.

3. Lösungsmittelsysteme

Die Zahl der bisher eingesetzten Lösungsmittelsysteme ist quasi unbegrenzt, und wir werden hier nicht alle diskutieren. Dennoch tauchen einige Systeme in der Literatur häufiger auf als andere, typischerweise weil sie bei der Kristallzucht sehr effizient sind (Abbildung 3). Da die Lösungsmittel an die Produkte angepasst sein müssen, wurden selbstverständlich viele verschiedene Lösungsmittelarten mit vielfältigen intrinsischen Eigenschaften verwendet. Für jedes Flussmittel versuchen wir Lösungsverhalten, Schmelz- und Siedepunkt und geeignete Tiegel (Abbildung 4) anzugeben. Unsere Aufzählung ist nicht vollständig, und viele hier nicht aufgeführte Flussmittel wurden mit gutem Erfolg bei der Herstellung bestimmter Kristallzusammensetzungen eingesetzt. Wir haben für jedes Flussmittel oder Familie von Flussmitteln Beispiele für darin gezüchtete Kristalle komplexer Oxide jeweils zusammen mit den verwendeten Zuchtbedingungen aufgenommen. Anstatt einer erschöpfenden Diskussion wollen wir repräsentative Beispiele von Zusammensetzungen und Strukturtypen geben, die mit einem Flussmittel erhalten werden können. Zu diesem Zweck findet sich eine umfassende Liste mit mehr als 400 Zusammensetzungen in Tabelle 1 zusammen mit Informationen zur Kristallzüchtung, inklusive dem Flussmittel, dem Temperaturbereich und der Abkühlgeschwindigkeit. Zusätzliche Tabellen stehen in den Hintergrundinformationen zur Verfügung: Ta-

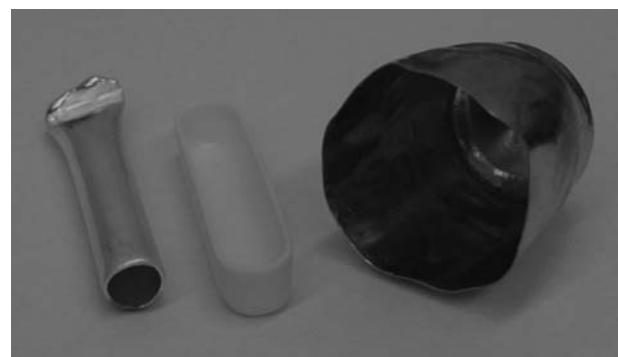


Abbildung 4. Typische Reaktionsgefäße, die zum Züchten von Einkristallen komplexer Oxide aus Flussmitteln eingesetzt werden. Von links: Silberampulle, Aluminiumoxidschiffchen, Platintiegel.

belle S1 führt komplexe Oxide in alphabetischer Reihenfolge nach Zusammensetzung auf. Tabelle S2 fasst komplexe Oxide nach ihrer Elementgruppierung zusammen (Titanate, Niobate, Seltenerdoxide usw.).

3.1. Bleioxid und/oder Bleifluorid

Eines der ältesten und vielseitigsten Flussmittel ist Bleioxid, vor allem wegen der überlegenen Fähigkeit zum Lösen

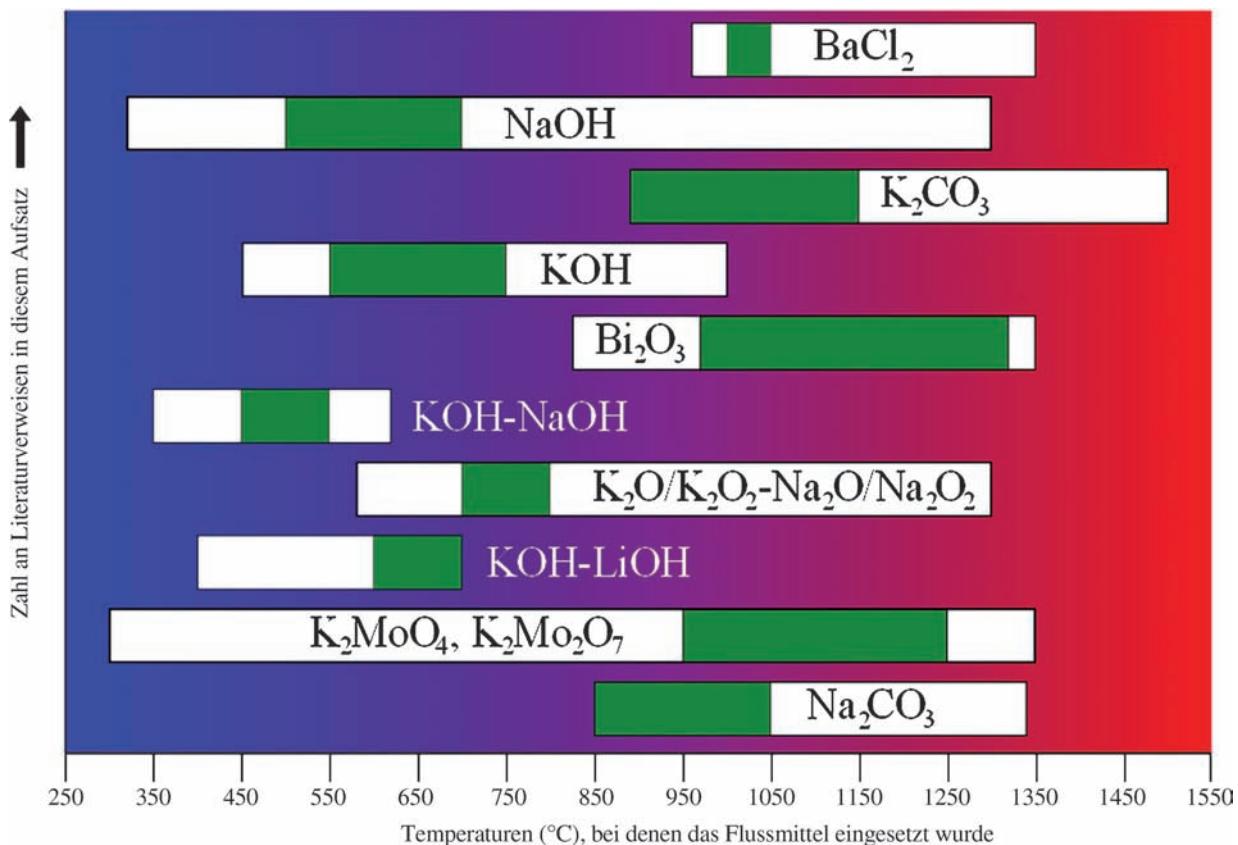


Abbildung 3. Die zehn in diesem Aufsatz am häufigsten zitierten Flussmittelsysteme mit jeweiliger Temperaturzone. Optimale Temperaturzonen sind grün markiert.

Tabelle 1: Informationen zur Kristallzucht quaternärer (und höherwertiger) komplexer Oxide. Die Tabelle ist nach den zur Synthese verwendeten Flussmitteln (mit Angabe des zugehörigen Abschnitts in diesem Aufsatz) und dann alphabetisch nach Elementzusammensetzung sortiert.^[a]

| Zusammensetzung | Flussmittel | Temperaturbereich [°C] | Abkühlgeschwindigkeit [K h ⁻¹] | Literatur |
|--|---|------------------------|--|-----------|
| Bleioxid, Bleifluorid (3.1) | | | | |
| Al ₂ BaMn ₆ Pb _{1.5} O ₁₆ | PbO | 850–200 | 100 | [41] |
| Al ₃ HoPb ₂ O ₈ | PbF ₂ -PbO | 850 | – | [43] |
| Al ₁₀ MnPb ₃ O ₂₀ | PbO | 900–200 | 100 | [42] |
| Al ³ LuPb ₂ O ₈ | PbF ₂ -PbO | 850 | – | [43] |
| Al ₆ Pb _{0.67} Sr _{1.33} O ₁₁ | PbO | 950–800 | 6.25 | [40] |
| BaBi _{0.15} Pb _{0.85} O ₃ | PbO | 1000–800 | 5 | [45] |
| Ca ₂ Nd ₄ Ti ₆ O ₂₀ | PbO | 1280–850 | 2.3 | [46] |
| CoPb ₂ WO ₆ | PbO | 1130–830 | 0.3 | [47] |
| CuGaInO ₄ | PbF ₂ | 1000–800 | 10 | [44] |
| MnNd _{0.75} Pb _{0.25} O ₃ | PbF ₂ -PbO | – | – | [49] |
| PbPt ₄ Sr ₄ O ₁₁ | PbO | 930–850 | 1 | [48] |
| Bismutoxid (3.2) | | | | |
| Al ₁₂ Cr ₂ Sr ₈ O ₃₂ | Bi ₂ O ₃ | – | – | [140] |
| Al _{0.6} Fe _{2.4} LaSr ₃ O _{8.95} | Bi ₂ O ₃ | 1130 | – | [59] |
| Ba ₂ BiGa ₁₁ O ₂₀ | Bi ₂ O ₃ | 1350–500 | 50 | [141] |
| BaBi _{0.5} Sb _{0.5} O ₃ | Bi ₂ O ₃ | 1200–800 | 5 | [55] |
| BaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅ | Bi ₂ O ₃ | 1150–500 | 3 | [142] |
| BaCo _{0.85} Fe _{10.3} Ir _{0.85} O ₁₉ | Bi ₂ O ₃ | 1250–1000 | 2 | [57] |
| BaFe ₁₁ Ir _{0.5} Zn _{0.5} O ₁₉ | Bi ₂ O ₃ | 1250–1000 | 2 | [57] |
| Bi _{0.6} Ca _{0.4} MnO ₃ | Bi ₂ O ₃ | 1094–25 | 4 | [51] |
| Bi _{1.64} Ca ₂ Co _{1.69} O _{7.38} | Bi ₂ O ₃ | 1050–700 | 2 | [143] |
| Bi ₄ CaTi ₄ O ₁₅ | Bi ₂ O ₃ | 1150–500 | 3 | [142] |
| Bi ₂ Fe ₂ Ga ₂ O ₉ | Bi ₂ O ₃ | 950–700 | 5 | [53] |
| Bi ₂ Fe ₂ Mn ₂ O ₁₀ | Bi ₂ O ₃ | 1000–700 | 5 | [52] |
| BiMg ₂ VO ₆ | Bi ₂ O ₃ | 1000–500 | 15 | [54] |
| Bi _{3.04} Mo ₂ Sc _{0.96} O ₁₂ | Bi ₂ O ₃ | 1150–900 | 1.5 | [50] |
| Bi ₇ NbTi ₄ O ₂₁ | Bi ₂ O ₃ | 1200–700 | 5 | [56] |
| CuFeSrY ₂ O _{6.5} | Bi ₂ O ₃ | 1110–1020 | – | [144] |
| CuGe ₄ Yb ₂ O ₁₂ | Bi ₂ O ₃ | 1250–1055 | 4 | [58] |
| Boroxid, Alkali- und Erdalkalimetallborate (3.3) | | | | |
| Al ₂ Ga ₃ La ₃ SnO ₁₄ | LiBO ₂ | 1475–1350 | 10 | [61] |
| Ba ₄ Ce _{0.98} Nb ₁₀ O ₃₀ | B ₂ O ₃ -BaO | 1050–850 | 6 | [63] |
| BaCo _{1.28} Fe _{9.44} Sn _{1.28} O ₁₉ | B ₂ O ₃ -BaO | 1300–1150 | 0.8 | [145] |
| BaCo _{1.32} Fe _{1.44} Sn _{3.32} O ₁₁ | B ₂ O ₃ -BaO | 1300–1000 | 0.8 | [145] |
| Ba ₂ CoFe ₁₀ Sn ₂ O ₂₂ | B ₂ O ₃ -BaO | 1260–1000 | 3 | [146] |
| BaFe _{6.3} Mn _{4.3} Ti _{1.4} O ₁₉ | BaB ₂ O ₄ | 1300–1000 | 1.2 | [64] |
| Ba ₁₂ Fe ₂₈ Ti ₁₅ O ₈₄ | KBO ₂ | 1300–1050 | 3 | [66] |
| Ba _{0.16} Na _{0.84} Nb _{0.84} Ti _{0.16} O ₃ | Na ₂ B ₄ O ₇ | 1100–1000 | 10 | [67] |
| Ba ₂ Nb ₄ Ti ₂ O ₁₈ | B ₂ O ₃ | 1250 | – | [147] |
| Ba ₂ V ₂ ZnO ₈ | B ₂ O ₃ | 880–760 | 3 | [148] |
| BiK ₉ U ₆ O ₂₄ | B ₂ O ₃ -K ₂ CO ₃ | 1200 | – | [65] |
| CoFe ₁₆ SrZnO ₂₇ | B ₂ O ₃ -SrO | 1340–950 | 2.5 | [149] |
| CrLiSrTi ₄ O ₁₁ | LiBO ₂ | – | – | [60] |
| FeLiSrTi ₄ O ₁₁ | LiBO ₂ | – | – | [60] |
| Ga ₅ La ₃ SnO ₁₄ | LiBO ₂ | 1427–1200 | 20 | [61] |
| K ₂ Nb ₅ NdO ₁₅ | B ₂ O ₃ -K ₂ O | 1250–800 | 1.2 | [150] |
| KNb _{1.76} Sb _{3.24} O ₁₃ | H ₃ BO ₃ | 1000–500 | 6 | [151] |
| Nb ₂ Sr ₃ TiO ₁₇ | SrB ₄ O ₇ | 1150–930 | 2 | [152] |
| Nb ₂ Si ₆ TiO ₁₈ | SrB ₄ O ₇ | 1400–1130 | 3 | [62] |
| Alkali- und Erdalkalimetallhalogenide (3.4) | | | | |
| Al ₂ Ba _{5.5} Ca _{0.5} Rh ₂ Y ₂ O ₁₅ | BaCl ₂ | 1050 | – | [153] |
| Al _{1.5} Ba ₆ Co _{2.5} Sm ₂ O ₁₅ | BaCl ₂ | 1000 | – | [154] |
| Al ₄ Ba ₆ Dy ₂ O ₁₅ | BaCl ₂ | 1030 | – | [155] |
| Al ₂ Ba ₆ Ho ₂ Rh ₂ O ₁₅ | BaCl ₂ | 1040–25 | 10 | [68] |
| AlBa ₄ Ir ₂ O ₁₀ | BaCl ₂ | 1000 | – | [156] |
| AlBa ₂ InO ₅ | BaCl ₂ | 1050 | – | [157] |
| AlBa ₅ Ir ₂ O ₁₁ | BaCl ₂ | 1000 | – | [158] |
| Al ₂ Ba ₆ Rh ₄ O ₁₅ | BaCl ₂ | 1050 | – | [153] |
| Al _{1.67} Ba ₆ Rh _{2.33} Yb ₂ O ₁₅ | BaCl ₂ | 1050 | – | [153] |
| Al ₂ Na ₃ Nb ₃₄ O ₆₄ | NaF | 850 | – | [77] |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Zusammensetzung | Flüssmittel | Temperaturbereich [°C] | Abkühlgeschwindigkeit [K h ⁻¹] | Literatur |
|--|---|------------------------|--|-----------|
| Al ₂ Nb ₃₅ Rb ₄ O ₇₀ | RbCl | 1050–700 | 9.72 | [76] |
| Ba ₂ CaPd ₃ O ₆ | BaCl ₂ | 1050 | – | [159] |
| Ba ₃ CaRu ₂ O ₉ | BaCl ₂ | 1025 | – | [69] |
| Ba ₃ Ca _{0.8} Ru ₂ Sr _{0.2} O ₉ | BaCl ₂ | 1040 | – | [160] |
| BaCo _{1.85} Ru _{4.15} O ₁₁ | BaCl ₂ | 1350–25 | – | [161] |
| Ba ₂ EulrO ₆ | BaCl ₂ | 1000 | – | [162] |
| BaFe _{3.39} Ru _{2.61} O ₁₁ | BaCl ₂ | 1350–25 | – | [161] |
| BaGd ₂ PtO ₅ | BaCl ₂ | 1000 | – | [7] |
| Ba ₃ Ir _{3.2} Mn _{5.8} O ₂₇ | BaCl ₂ | 1000 | – | [163] |
| Ba ₁₂ Ir _{9.6} Nb _{2.4} O ₃₆ | BaCl ₂ | 1100 | – | [164] |
| Ba ₂ La ₄ Ti ₅ O ₁₈ | BaCl ₂ | 1200–25 | – | [165] |
| BaMg ₆ Ti ₆ O ₁₉ | BaF ₂ | 1450–1200 | 8 | [166] |
| BaPdPr ₂ O ₅ | BaCl ₂ | 800 | – | [7] |
| BaPdTb ₂ O ₅ | BaCl ₂ | 800 | – | [7] |
| BaPtSm ₂ O ₅ | BaCl ₂ | 1000 | – | [7] |
| Ba ₃ Ru _{0.6} SrTa _{1.4} O ₉ | BaCl ₂ | 1025 | – | [167] |
| Ba ₃ Ru _{1.2} SrTa _{0.8} O ₉ | BaCl ₂ | 1025 | – | [167] |
| BiNdSr ₂ O ₆ | KCl-SrCl ₂ | 900 | – | [168] |
| Ca ₃ CulrO ₆ | CaF ₂ -KF | 1020–25 | 20 | [70] |
| Ca _{3.34} IrMg _{0.66} O ₆ | CaCl ₂ -KCl-NaCl | 925–600 | 15 | [169] |
| Ca _{3.75} IrNi _{0.25} O ₆ | CaCl ₂ -KCl-NaCl | 900 | 12 | [170] |
| Ca _{3.50} IrZn _{0.5} O ₆ | CaCl ₂ -KCl-NaCl | 925–600 | 15 | [169] |
| Co _{1.29} Li _{0.65} Mn _{1.06} O ₄ | LiCl | 750–25 | 50 | [75] |
| Co _{1.89} Ru _{4.11} SrO ₁₁ | SrCl ₂ | 1350–25 | – | [171] |
| Cr _{0.5} LiMn _{1.5} O ₄ | LiCl | 750–25 | 50 | [75] |
| CsLuW ₂ O ₈ | CsCl | 1100–25 | 6 | [172] |
| Cu ₃ Ge ₅ K ₂ O ₁₄ | KCl | 900–850 | 1 | [173] |
| Cu ₃ NaRu ₄ O ₁₂ | NaCl | 820 | – | [174] |
| Fe _{2.54} Ru _{3.46} SrO ₁₁ | SrCl ₂ | 1350–25 | – | [171] |
| Fe _{3.04} Ru _{2.96} SrO ₁₁ | SrCl ₂ | 1350–25 | – | [171] |
| Fe _{3.47} Ru _{2.53} SrO ₁₁ | SrCl ₂ | 1350–25 | – | [171] |
| K ₈ Na ₄ Sb ₁₂ O ₃₆ | KF-NaF | 1100–25 | 3 | [175] |
| K ₆ U ₅ V ₂ O ₂₃ | KCl | 775 | – | [72] |
| LaRu _{1.2} Ir _{2.4} O ₇ | BaCl ₂ | 1250–900 | 10 | [176] |
| Li _{0.92} Mn _{1.62} Ni _{0.46} O ₄ | LiCl | 700–25 | 50 | [75] |
| Li ₃ Mo ₃ ScO ₁₂ | LiF | 1150–900 | 1.5 | [73] |
| NaNb _{7.5} V _{1.5} O ₁₄ | NaF | 900 | – | [177] |
| Na ₇ Nb ₁₅ W ₁₃ O ₈₀ | NaCl | 1170 | 1 | [74] |
| Na _{0.75} Nd _{0.75} Re ₃ O ₁₂ | NaCl | 830–30 | 5 | [178] |
| NiPbSr ₃ O ₆ | NaCl | 1000–750 | 50 | [71] |
| Rb ₆ U ₅ V ₂ O ₂₃ | RbI | 650–25 | 5 | [179] |
| Alkalimetallcarbonate (3.5) | | | | |
| Ba ₈ CoRh ₆ O ₂₁ | K ₂ CO ₃ | 1050–875 | 12 | [82] |
| Ba _{1.2708} Cu _{0.2708} Ir _{0.7292} O ₃ | K ₂ CO ₃ | 1150–880 | 6 | [180] |
| Ba _{1.18} Cu _{0.29} Rh _{0.71} O ₃ | K ₂ CO ₃ | 1150–880 | 6 | [181] |
| BaFe ₁₆ Zn ₂ O ₂₇ | Na ₂ CO ₃ | 1340–1050 | 4 | [90] |
| Ba _{1.06} Ir _{0.56} Ni _{0.44} O ₃ | K ₂ CO ₃ | 1050–880 | 6 | [181] |
| Ba ₁₂ Ir _{1.75} Rh _{9.25} O ₃₃ | K ₂ CO ₃ | 1150–800 | 15 | [182] |
| Ba ₂ Li _{0.67} Ti _{5.33} O ₁₃ | Li ₂ CO ₃ | 1250–25 | 5 | [183] |
| Ba _{1.16} Ni _{0.23} Rh _{0.77} O ₃ | K ₂ CO ₃ | 1150–880 | 6 | [181] |
| BiCa ₂ Na ₃ O ₆ | Na ₂ CO ₃ | 1050–800 | 15 | [184] |
| Ca ₃ Co _{1.34} Rh _{0.66} O ₆ | K ₂ CO ₃ | 1050–850 | 15 | [80] |
| Ca ₃ CuRhO ₆ | K ₂ CO ₃ | 1050–850 | 15 | [80] |
| Ca ₃ FeRhO ₆ | K ₂ CO ₃ | 1050–850 | 15 | [80] |
| Ca ₃ IrNaO ₆ | Na ₂ CO ₃ | 925 | – | [185] |
| Ca ₃ LiRuO ₆ | K ₂ CO ₃ -Li ₂ CO ₃ | 1025–750 | 6 | [83] |
| Ca ₃ NaRuO ₆ | Na ₂ CO ₃ | 925 | – | [185] |
| Ca ₂ Na ₃ TaO ₆ | Na ₂ CO ₃ | 1000–800 | 3 | [85] |
| Ca ₃ Na ₂ Ta ₂ O ₉ | Na ₂ CO ₃ | 1000–800 | 3 | [86] |
| CsNbUO ₆ | Cs ₂ CO ₃ | 1200 | – | [186] |
| Cu _{0.91} Mn _{2.09} Sr ₄ O ₉ | K ₂ CO ₃ | 927–607 | 6 | [92] |
| CuPtSr ₃ O ₆ | K ₂ CO ₃ | 1050–880 | 15 | [78] |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Zusammensetzung | Flüssmittel | Temperaturbereich [°C] | Abkühlgeschwindigkeit [K h ⁻¹] | Literatur |
|--|--|---------------------------|---|-----------|
| $\text{Cu}_{0.38}\text{Rh}_{0.62}\text{Sr}_{1.10}\text{O}_3$ | K_2CO_3 | 1150–880 | 6 | [181] |
| $\text{FeLi}_{1.746}\text{Nd}_{4.494}\text{O}_{9.493}$ | Li_2CO_3 | 760 | – | [93] |
| $\text{Fe}_{0.71}\text{Rh}_{0.29}\text{SrO}_3$ | K_2CO_3 | 1050–800 | 15 | [81] |
| $\text{Fe}_{0.73}\text{Rh}_{2.27}\text{Sr}_4\text{O}_9$ | K_2CO_3 | 1050–800 | 15 | [81] |
| $\text{K}_{1.76}\text{Mg}_{3.25}\text{Sb}_{4.75}\text{O}_{16}$ | K_2CO_3 | 1500–1300 | 10 | [89] |
| $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{U}_2\text{O}_{10}$ | K_2CO_3 | 950–25 | 5 | [87] |
| $\text{K}_8\text{Mo}_3\text{U}_8\text{O}_{37}$ | K_2CO_3 | 950–25 | 5 | [87] |
| KNbUO_6 | K_2CO_3 | 1300 | – | [187] |
| $\text{K}_2\text{U}_2\text{WO}_{10}$ | K_2CO_3 | 950–25 | 5 | [88] |
| $\text{La}_3\text{Li}_7\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ | Li_2CO_3 | 1040 | – | [84] |
| $\text{La}_3\text{NaPtO}_7$ | Na_2CO_3 | 1050–800 | 15 | [188] |
| $\text{Mn}_2\text{NiSr}_4\text{O}_9$ | K_2CO_3 | 1100–880 | 6 | [91] |
| $\text{NaNd}_3\text{PtO}_7$ | Na_2CO_3 | 1050–800 | 15 | [188] |
| $\text{Na}_{1.55}\text{Nd}_{2.45}\text{RhO}_6$ | Na_2CO_3 | 1050–800 | 15 | [79] |
| $\text{Na}_{1.55}\text{Pr}_{2.45}\text{RhO}_6$ | Na_2CO_3 | 1050–800 | 15 | [79] |
| NbRbUO_6 | Rb_2CO_3 | 1300 | – | [187] |
| $\text{Nb}_2\text{TlU}_2\text{O}_{11.5}$ | Tl_2CO_3 | 1150 | – | [187] |
| $\text{NiPtSr}_3\text{O}_6$ | K_2CO_3 | 1050–880 | 12 | [78] |
| $\text{Rb}_2\text{U}_2\text{WO}_{10}$ | Rb_2CO_3 | 950–25 | 5 | [88] |
| Vanadate, Molybdate und Wolframate (3.6) | | | | |
| $\text{Al}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{KMo}_2\text{O}_8$ | MoO_3 | 1000 | 50 | [189] |
| $\text{AlCsMo}_2\text{O}_8$ | $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ | – | 2 | [190] |
| AlGeNaO_4 | $\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ | 1000–600 | 1 | [59] |
| $\text{Al}_{1.6}\text{K}_{1.6}\text{Ti}_{6.4}\text{O}_{16}$ | $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ | – | – | [191] |
| $\text{AlMo}_2\text{NaO}_8$ | $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ | 720–25 | 2 | [192] |
| $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{NaV}_3\text{O}_{12}$ | NaVO_3 | 705–640 | 130 | [97] |
| $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ | $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ | 1250–950 | 3 | [193] |
| $\text{Ca}_3\text{Ge}_5\text{Y}_2\text{O}_{12}$ | K_2MoO_4 | 1250–850 | 3 | [193] |
| $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{NaV}_3\text{O}_{12}$ | NaVO_3 | 735–670 | 130 | [97] |
| $\text{Ca}_2\text{NaNi}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ | NaVO_3 | 756–690 | 132 | [97] |
| $\text{Co}_2\text{Cs}_3\text{LiMo}_4\text{O}_{16}$ | $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ | 600–400 | 3 | [102] |
| $\text{CrLiMo}_2\text{O}_8$ | Li_2MoO_4 | 750 | – | [194] |
| $\text{CrLi}_3\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ | Li_2MoO_4 | 750 | – | [194] |
| $\text{Cr}_{1.2}\text{Li}_{1.8}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ | Li_2MoO_4 | 750 | – | [194] |
| $\text{Cr}_{1.7}\text{Na}_{1.7}\text{Ti}_{6.3}\text{O}_{16}$ | $\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ | 1300–1200 | 4 | [100] |
| $\text{CsGa}_{17}\text{Ti}_{15}\text{O}_{56}$ | $\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{-MoO}_3$ | 1300 | 4 | [195] |
| $\text{Dy}_2\text{Mo}_4\text{Sb}_2\text{O}_{18}$ | MoO_3 | 900–25 | 36.46 | [99] |
| DyNaW_2O_8 | $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$ | 1000–400 | 4 | [196] |
| FeGeKO_4 | $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-KVO}_3$ | 875–725 | 0.6 | [104] |
| FeGe_3KO_8 | $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ | 1050–600 | 2.4 | [197] |
| $\text{FeLiMo}_2\text{O}_8$ | $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ | 700–450 | 2 | [198] |
| GaGeKO_4 | $\text{K}_2\text{O-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ | 1000–600 | 1 | [199] |
| GaGeNaO_4 | $\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ | 1000–600 | 1 | [199] |
| $\text{GaInZn}_2\text{O}_5$ | K_2MoO_4 | 1350–600 | 6 | [101] |
| $\text{Ga}_{4.78}\text{K}_{0.78}\text{Ti}_{2.22}\text{O}_{12}$ | $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-MoO}_3$ | 1300–1000 | 4 | [200] |
| $\text{Ga}_{17}\text{KTi}_{15}\text{O}_{56}$ | $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-MoO}_3$ | 1300 | 4 | [195] |
| $\text{GaLiMo}_2\text{O}_8$ | $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ | 950–600 | 1 | [198] |
| $\text{GaLi}_3\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ | $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ | 950–600 | 1 | [198] |
| $\text{Ga}_{0.81}\text{Na}_{0.81}\text{Ti}_{3.19}\text{O}_8$ | $\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ | 1300–1000 | 5 | [201] |
| $\text{GaNaTi}_5\text{O}_{12}$ | $\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ | 1350–1000 | 4 | [202] |
| $\text{Ga}_{4.8}\text{Na}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_{10}$ | $\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ | 1300–1200 | 4 | [203] |
| $\text{Ga}_{17}\text{RbTi}_{15}\text{O}_{56}$ | $\text{MoO}_3\text{-Rb}_2\text{CO}_3$ | 1300 | 4 | [195] |
| $\text{Gd}_2\text{Mo}_4\text{Sb}_2\text{O}_{18}$ | MoO_3 | 900–25 | 36.46 | [99] |
| GdRbW_2O_8 | $\text{Rb}_2\text{W}_2\text{O}_7$ | – | 2 | [204] |
| $\text{Ge}_3\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{O}_{12}$ | $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ | 1350–1152 | 3 | [193] |
| $\text{Ge}_6\text{Mn}_{5.26}\text{Na}_{2.74}\text{O}_{20}$ | $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-LiVO}_3$ | 1200–700 | 1.8 | [205] |
| $\text{In}_{0.6}\text{Li}_{1.2}\text{VO}_4$ | Li_3VO_4 | 800 | – | [206] |
| $\text{K}_{1.6}\text{Mg}_{0.8}\text{Ti}_{7.2}\text{O}_{16}$ | $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ | – | – | [191] |
| $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{ThO}_{12}$ | K_2MoO_4 | 755 | 6 | [95] |
| $\text{K}_4\text{Mo}_4\text{ThO}_{16}$ | $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ | 600–300 | 3 | [207] |
| $\text{K}_8\text{Mo}_6\text{ThO}_{24}$ | K_2MoO_4 | 707 | 30 | [96] |
| KNbW_2O_6 | $\text{K}_2\text{O-WO}_3$ | 1170–1000 | 2 | [103] |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Zusammensetzung | Flüssmittel | Temperaturbereich [°C] | Abkühlgeschwindigkeit [K h ⁻¹] | Literatur |
|--|---|---------------------------|---|-----------|
| KNb ₂ WO ₉ | K ₂ O-WO ₃ | 1050–700 | 1 | [103] |
| KTaTi ₃ O ₉ | MoO ₃ | 1000 | – | [208] |
| KTa ₅ Ti ₂ O ₁₇ | MoO ₃ | 1000 | – | [209] |
| K ₃ Ta ₇ TiO ₂₁ | V ₂ O ₅ | 1000 | – | [208] |
| La ₂ Mo ₄ Sb ₂ O ₁₈ | MoO ₃ | 900–25 | 36.46 | [99] |
| LiMnVO ₄ | LiVO ₃ | 1297–797 | 1 | [210] |
| LiMo ₄ Rb ₃ Zn ₂ O ₁₆ | Rb ₂ Mo ₂ O ₇ | 520–400 | 3 | [102] |
| LiMo ₂ YbVO ₁₂ | Li ₂ MoO ₄ | 970–860 | 0.5 | [211] |
| MnRbVO ₄ | RbVO ₃ | 950–25 | 5 | [98] |
| Mo ₄ Nd ₂ Sb ₂ O ₁₈ | MoO ₃ | 900–25 | 36.46 | [99] |
| Mo ₄ Sb ₂ Sm ₂ O ₁₈ | MoO ₃ | 900–25 | 36.46 | [99] |
| Mo ₄ Sb ₂ Y ₂ O ₁₈ | MoO ₃ | 900–25 | 36.46 | [99] |
| Na ₆ U ₅ V ₂ O ₂₃ | V ₂ O ₅ | 800–25 | 5 | [72] |
| NbRbWO ₆ | Rb ₂ O-WO ₃ | 1170–1000 | 2 | [103] |
| NbRbW ₂ O ₉ | Rb ₂ O-WO ₃ | 1050–700 | 1 | [103] |
| NbTlWO ₆ | Tl ₂ O-WO ₃ | 1170–1000 | 2 | [103] |
| PbUV ₂ O ₉ | V ₂ O ₅ | 680–25 | 5 | [94] |
| Alkalimetalloxide, -peroxyde und -superoxide (3.7) | | | | |
| AlKLi ₄ O ₄ | K ₂ O | 950 | – | [212] |
| Ba ₂ Cu ₃ NaO ₆ | Na ₂ O ₂ | 750 | – | [213] |
| Ba ₂₅ Cu ₁₈ Zn ₄ O ₄₉ | KO ₂ | 750–25 | 2.5 | [214] |
| Ba ₆ Ga ₇ KZn ₄ O ₂₁ | KO ₂ | 750–25 | 2.5 | [215] |
| Ba ₃ In ₂ Zn ₅ O ₁₁ | KO ₂ | 750–25 | 2.5 | [109] |
| BaMnRbO ₄ | Rb ₂ O | 600 | – | [216] |
| Ba ₃ NaNbO ₆ | Na ₂ O | 1100 | – | [217] |
| Ba ₃ NaTaO ₆ | Na ₂ O | 1100 | – | [217] |
| Be ₂ K ₂ Na ₄ O ₅ | K ₂ O-Na ₂ O | 750 | – | [218] |
| Be ₃ Na ₅ RbO ₁₁ | Na ₂ O-Rb ₂ O | 660 | – | [219] |
| Cd ₃ NaRbO ₄ | Rb ₂ O | 700–400 | 1.5 | [220] |
| Co ₂ K ₂ Na ₄ O ₅ | K ₂ O-Na ₂ O | 600 | – | [221] |
| Co ₂ K ₄ Rb ₂ O ₅ | K ₂ O-Rb ₂ O | 570 | – | [222] |
| CoLi ₃ Na ₂ O ₄ | Li ₂ O-Na ₂ O ₂ | 760 | – | [223] |
| Co ₂ Na ₄ Rb ₂ O ₅ | Na ₂ O-Rb ₂ O | 600 | – | [221] |
| Co ₂ Na ₇ RbO ₆ | Li ₂ O | 600 | – | [224] |
| Cs ₂ Fe ₂ K ₄ O ₅ | Cs ₂ O-K ₂ O | 470 | – | [225] |
| Cs ₂ GaLi ₃ O ₄ | Cs ₂ O | 750 | – | [106] |
| CsGa ₄ O ₄ | Cs ₂ O-K ₂ O | 580 | – | [226] |
| Cs ₂ GeLi ₂ O ₄ | Cs ₂ O-Li ₂ O | 600 | 23.96 | [227] |
| CsGe ₄ Li ₁₂ Na ₃ O ₁₆ | Cs ₂ O-Li ₂ O-Na ₂ O | 600 | – | [228] |
| Cs ₂ InNa ₃ O ₄ | Cs ₂ O | 600 | – | [229] |
| CsK ₅ Ru ₂ O ₉ | Cs ₂ O ₂ -K ₂ O ₂ | 750 | – | [105] |
| CsLaNb ₂ O ₇ | Cs ₂ CO ₃ | 1000 | – | [230] |
| Cs ₂ LiMnO ₄ | Cs ₂ O ₂ | 580 | – | [231] |
| Cs ₂ Li ₂ TiO ₄ | Cs ₂ O-Li ₂ O | 650 | – | [232] |
| Cs ₂ LiVO ₄ | Cs ₂ O-Li ₂ O | 750 | – | [233] |
| Cs ₂ Na ₂ IrO ₄ | Cs ₂ O-Na ₂ O ₂ | 760 | – | [5] |
| CsNaTiO ₃ | Cs ₂ O-Na ₂ O | 600 | 0.83 | [234] |
| CsNa ₃ TiO ₄ | Cs ₂ O-Na ₂ O | 600 | – | [235] |
| Cs ₂ Na ₃ TlO ₄ | Cs ₂ O | 580 | – | [229] |
| Cs ₂ NaVO ₄ | Cs ₂ O-Na ₂ O | 750 | – | [236] |
| CuKNa ₂ O ₂ | K ₂ O-Na ₂ O | 680 | – | [237] |
| Fe ₂ K ₂ Na ₄ O ₆ | Na ₂ O | 500 | – | [238] |
| FeLi ₃ K ₂ O ₄ | K ₂ O-Li ₂ O | 700 | – | [239] |
| FeLi ₃ Na ₂ O ₄ | Li ₂ O-Na ₂ O | 720 | – | [239] |
| GaKNa ₄ O ₄ | K ₂ O-Na ₂ O | 650 | – | [226] |
| GaLi ₃ Na ₂ O ₄ | Li ₂ O | 700 | – | [240] |
| GeKLi ₃ O ₄ | K ₂ O-Li ₂ O | 800 | 50 | [241] |
| Ge ₂ K ₅ LiO ₇ | K ₂ O-Li ₂ O | 600 | – | [242] |
| InNa ₃ Rb ₂ O ₄ | Rb ₂ O | 620 | – | [229] |
| IrKLi ₆ O ₆ | Li ₂ O | 750 | – | [243] |
| IrK ₃ LiO ₄ | K ₂ O | 800–25 | 50 | [244] |
| IrK ₂ Na ₂ O ₄ | K ₂ O-Na ₂ O ₂ | 740 | – | [245] |
| KLiMnO ₂ | K ₂ O-Li ₂ O | 640 | – | [246] |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Zusammensetzung | Flüssmittel | Temperaturbereich [°C] | Abkühlgeschwindigkeit [K h ⁻¹] | Literatur |
|--|---|---------------------------|---|-----------|
| K ₁₁ LiMn ₄ O ₁₆ | K ₂ O ₂ | 580 | – | [247] |
| KLi ₄ NbO ₅ | K ₂ O-Li ₂ O | 1100 | – | [248] |
| KLi ₆ TaO ₆ | K ₂ O-Li ₂ O | 800 | – | [249] |
| K ₂ Li ₄ UO ₆ | K ₂ O | 750 | – | [250] |
| K ₂ LiVO ₄ | K ₂ O-Li ₂ O | 900 | – | [251] |
| KLiZnO ₂ | K ₂ O-Li ₂ O | 800 | – | [252] |
| KMnNaO ₂ | K ₂ O-Na ₂ O | 650 | – | [253] |
| K ₂ MnNaO ₄ | K ₂ O ₂ -Na ₂ O ₂ | 580 | – | [254] |
| K ₃ NaTh ₂ O ₆ | K ₂ O-Na ₂ O | 1300 | 2 | [255] |
| KNaTiO ₃ | K ₂ O-Na ₂ O | 900 | – | [256] |
| K ₂ Na ₃ TiO ₄ | K ₂ O-Na ₂ O | 550 | – | [257] |
| KNa ₃ WO ₅ | K ₂ O | 750 | – | [258] |
| KNaZnO ₂ | K ₂ O-Na ₂ O | 700 | – | [259] |
| Li ₂ Mn ₄ Na ₁₀ O ₁₆ | Na ₂ O ₂ | 580 | – | [260] |
| Li ₅ Mn ₃ Na ₃ O ₉ | Li ₂ O-Na ₂ O | 700 | – | [261] |
| Li ₁₂ Na ₃ RbTi ₄ O ₁₆ | Li ₂ O-Na ₂ O-Rb ₂ O | 780 | – | [262] |
| Li ₂ Na ₄ W ₂ O ₁₀ | Li ₂ O-Na ₂ O | 840 | 5 | [263] |
| Li ₁₄ Rb ₂ Tb ₃ O ₁₄ | Rb ₂ O | 500 | – | [264] |
| LiRb ₂ VO ₄ | Li ₂ O-Rb ₂ O | 750 | – | [233] |
| LiRbZnO ₂ | Li ₂ O-Rb ₂ O | 770 | – | [265] |
| LiRbZn ₂ O ₃ | Li ₂ O-Rb ₂ O | 850 | – | [265] |
| NaNi ₇ Sr ₁₂ O ₂₃ | Na ₂ O ₂ | 750 | – | [108] |
| NaPbRb ₃ O ₄ | Rb ₂ O | 480 | 3 | [107] |
| NaRbTiO ₃ | Na ₂ O-Rb ₂ O | 750 | 2.08 | [234] |
| NaRb ₃ TiO ₄ | Na ₂ O ₂ -Rb ₂ O | 1000 | – | [266] |
| NaRb ₂ Zn ₂ O ₆ | Na ₂ O-Rb ₂ O | 950 | – | [267] |
| Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide (3.8) | | | | |
| Al ₂ Ba ₄ Ti ₁₀ O ₂₇ | NaOH | 1300 | – | [122] |
| Au _{0.5} La ₂ Li _{0.5} O ₄ | LiOH | 750–400 | 5 | [124] |
| Ba ₅ Bi ₂ Li ₂ O ₁₁ | Ba(OH) ₂ -LiOH-RbOH | 550 | entnehmen | [268] |
| Ba ₃ BiNaO ₆ | Ba(OH) ₂ -KOH-NaOH | 550 | entnehmen | [268] |
| Ba _{0.41} BiNaSr _{2.59} O ₆ | Ba(OH) ₂ -NaOH-Sr(OH) ₂ | 600–500 | 100 | [269] |
| Ba ₂ Co _{0.77} Os _{1.23} O ₆ | Ba(OH) ₂ -KOH | 600–400 | 60 | [270] |
| BaFeKO ₃ | Ba(OH) ₂ -KOH | 750–600 | 4.69 | [121] |
| Ba ₂ Fe _{0.92} Os _{1.08} O ₆ | Ba(OH) ₂ -KOH | 600–400 | 60 | [270] |
| Ba ₃ Ir ₂ LiO ₉ | Ba(OH) ₂ -KOH-LiOH | 650 | abschalten | [271] |
| Ba ₃ Ir ₂ NaO ₉ | Ba(OH) ₂ -NaOH | 650 | abschalten | [271] |
| BaKO ₄ | Ba(OH) ₂ -KOH | 700–600 | 100 | [272] |
| Ba ₂ LiOsO ₆ | Ba(OH) ₂ -KOH-LiOH | 600 | abschalten | [115] |
| Ba ₃ LiOs ₂ O ₉ | Ba(OH) ₂ -KOH-LiOH | 600 | abschalten | [273] |
| Ba ₂ LiReO ₆ | Ba(OH) ₂ -LiOH | 750–600 | 5 | [114] |
| Ba ₃ LiRu ₂ O ₉ | Ba(OH) ₂ -KOH-LiOH | 700–600 | 15 | [274] |
| Ba ₇ Li ₃ Ru ₄ O ₂₀ | Ba(OH) ₂ -KOH-LiOH | 700–600 | 15 | [275] |
| Ba ₂ NaNi ₃ O ₆ | Ba(OH) ₂ -NaOH | 750–25 | 30 | [276] |
| Ba ₂ NaOsO ₆ | Ba(OH) ₂ -NaOH | 600 | abschalten | [115] |
| Ba ₃ NaOs ₂ O ₉ | Ba(OH) ₂ -NaOH | 600 | abschalten | [273] |
| Ba ₂ NaReO ₆ | Ba(OH) ₂ -NaOH | 750–600 | 5 | [114] |
| Ba ₃ NaRu ₂ O ₉ | Ba(OH) ₂ -NaOH | 700–600 | 15 | [274] |
| Ba ₄ NaRu ₃ O ₁₂ | Ba(OH) ₂ -NaOH | 700–600 | 15 | [275] |
| BiKLi ₆ O ₆ | KOH-LiOH | 550 | entnehmen | [268] |
| BiLi ₆ RbO ₆ | LiOH-RbOH | 550 | entnehmen | [268] |
| BiLiSr ₃ O ₆ | LiOH-Sr(OH) ₂ | 550 | entnehmen | [268] |
| BiNaSr ₃ O ₆ | KOH-NaOH-Sr(OH) ₂ | 550 | entnehmen | [268] |
| Bi _{4.1} Ru _{1.9} Sr ₁₈ O ₃₃ | KOH-Sr(OH) ₂ | 750–600 | 3.125 | [120] |
| CdPtSr ₃ O ₆ | KOH | 1000–750 | 1 | [277] |
| Co _{0.5} La ₂ Li _{0.5} O ₄ | LiOH | 800 | – | [123] |
| CuK _{0.22} La _{1.78} O ₄ | KOH | 450 | entnehmen | [278] |
| Cu _{0.14} KPd _{0.86} PrO ₃ | KOH | 750–600 | 4.17 | [113] |
| Cu _{0.5} La ₂ Li _{0.5} O ₄ | LiOH | 800 | – | [123] |
| CuLa _{1.88} Na _{0.12} O ₄ | NaOH | 320 | entnehmen | [278] |
| Dy _{0.94} IrNa _{1.06} O ₄ | CsOH-NaOH | 700 | abschalten | [279] |
| DyNaPd ₆ O ₈ | NaOH | 700 | abschalten | [280] |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Zusammensetzung | Flüssmittel | Temperaturbereich [°C] | Abkühlgeschwindigkeit [K h ⁻¹] | Literatur |
|--|------------------------------|------------------------|--|-----------|
| Er _{0,75} IrNa _{1,25} O ₄ | CsOH-NaOH | 700 | abschalten | [279] |
| ErNaPd ₆ O ₈ | NaOH | 700 | abschalten | [280] |
| Eu ₂ IrLiO ₆ | KOH-LiOH | 700 | abschalten | [281] |
| Eu ₂ IrMgO ₆ | KOH | 700–600 | 12 | [282] |
| EuKNaNbO ₅ | KOH-NaOH | 450 | abschalten | [283] |
| Eu ₄ K ₂ Na ₂ Nb ₂ O ₁₃ | KOH-NaOH | 450–350 | 100 | [284] |
| EuKNaTaO ₅ | KOH-NaOH | 600–500 | 2 | [285] |
| Eu ₄ K ₂ Na ₂ Ta ₂ O ₁₃ | KOH-NaOH | 450–350 | 100 | [284] |
| EuKPdO ₃ | KOH | 750–600 | 4.17 | [113] |
| Gd ₂ IrMgO ₆ | KOH | 700–600 | 12 | [282] |
| Gd _{0,96} IrNa _{1,04} O ₄ | CsOH-NaOH | 700 | abschalten | [279] |
| GdKNaNbO ₅ | KOH-NaOH | 450 | abschalten | [283] |
| Gd ₄ K ₂ Na ₂ Nb ₂ O ₁₃ | KOH-NaOH | 450 | 70 | [119] |
| GdKPdO ₃ | KOH | 750–600 | 4.17 | [113] |
| Ge ₄ K _{3,6} Na _{8,4} O ₁₄ | KOH-NaOH | 620 | – | [286] |
| Ho _{0,90} IrNa _{1,10} O ₄ | CsOH-NaOH | 700 | abschalten | [279] |
| HoNaPd ₆ O ₈ | NaOH | 700 | abschalten | [280] |
| IrK _{1,5} La _{2,5} O ₇ | KOH | 650 | abschalten | [287] |
| IrLa ₂ LiO ₆ | KOH-LiOH | 700 | abschalten | [281] |
| IrLa ₂ NaO ₆ | NaOH | 700 | abschalten | [288] |
| Ir ₄ La ₉ RbO ₂₄ | RbOH | 650 | abschalten | [116] |
| IrLiNd ₂ O ₆ | KOH-LiOH | 700 | abschalten | [281] |
| IrLiPr ₂ O ₆ | KOH-LiOH | 700 | abschalten | [281] |
| IrLiSm ₂ O ₆ | KOH-LiOH | 700 | abschalten | [281] |
| IrMgNd ₂ O ₆ | KOH | 700–600 | 12 | [282] |
| IrMgPr ₂ O ₆ | KOH | 700–600 | 12 | [282] |
| IrMgSm ₂ O ₆ | KOH | 700–600 | 12 | [282] |
| IrNaNd ₂ O ₆ | NaOH | 700 | abschalten | [288] |
| IrNaPr ₂ O ₆ | NaOH | 700 | abschalten | [288] |
| IrNaSm ₂ O ₆ | CsOH-NaOH | 650 | abschalten | [117] |
| IrNa _{1,07} Tb _{0,93} O ₄ | CsOH-NaOH | 700 | abschalten | [279] |
| IrNa _{1,08} Y _{0,92} O ₄ | CsOH-NaOH | 700 | abschalten | [279] |
| K ₂ IrNd ₂ O ₇ | KOH | 550 | abschalten | [289] |
| K ₂ IrSm ₂ O ₇ | KOH | 550 | abschalten | [289] |
| KLaNaNbO ₅ | KOH-NaOH | 400 | 60 | [119] |
| KLa ₂ NbO ₆ | KOH | 600 | abschalten | [290] |
| KLaPdO ₃ | KOH | 750–600 | 4.17 | [113] |
| KNaNbNdO ₅ | KOH-NaOH | 600 | abschalten | [283] |
| K ₂ Na ₂ Nb ₂ Nd ₄ O ₁₃ | KOH-NaOH | 450–350 | 2.08 | [284] |
| KNaNbPrO ₅ | KOH-NaOH | 400 | abschalten | [283] |
| KNaNbSmO ₅ | KOH-NaOH | 450 | abschalten | [283] |
| K ₂ Na ₂ Nb ₂ Sm ₄ O ₁₃ | KOH-NaOH | 450–350 | 100 | [284] |
| K ₂ Na ₂ Sm ₄ Ta ₂ O ₁₃ | KOH-NaOH | 450–350 | 100 | [284] |
| KNdPdO ₃ | KOH | 750–600 | 4.17 | [113] |
| KPdPrO ₃ | KOH | 750–600 | 4.17 | [113] |
| KPdSmO ₃ | KOH | 750–600 | 4.17 | [113] |
| La ₂ Li _{0,5} Ni _{0,5} O ₄ | LiOH | 800 | – | [123] |
| La ₂ LiOsO ₆ | KOH-LiOH | 625 | abschalten | [291] |
| La ₃ Li ₅ Ta ₂ O ₁₂ | LiOH | 600 | abschalten | [292] |
| La ₂ NaOsO ₆ | NaOH | 600 | abschalten | [293] |
| La ₂ Na ₂ PtO ₆ | NaOH | 700 | abschalten | [118] |
| La _{2,47} Na _{1,53} RhO ₆ | NaOH | 700 | abschalten | [79] |
| La ₂ NaRuO ₆ | NaOH | 600–500 | 60 | [294] |
| La ₂ NaTaO ₆ | NaOH | 600 | abschalten | [295] |
| Li ₆ Nb ₂ Sr ₃ O ₁₁ | KOH-LiOH-Sr(OH) ₂ | 600–500 | 100 | [296] |
| LiNd ₂ OsO ₆ | KOH-LiOH | 600 | abschalten | [291] |
| Li ₅ Nd ₃ Ta ₂ O ₁₂ | LiOH | 600 | abschalten | [292] |
| LiOsPr ₂ O ₆ | KOH-LiOH | 600–400 | 60 | [291] |
| LiOsSm ₂ O ₆ | KOH-LiOH | 600 | abschalten | [291] |
| Li ₅ Pr ₃ Ta ₂ O ₁₂ | LiOH | 600 | abschalten | [292] |
| LiReSr ₂ O ₆ | LiOH-Sr(OH) ₂ | 750–600 | 5 | [114] |
| LiRhSr ₃ O ₆ | KOH-LiOH-Sr(OH) ₂ | 600 | entnehmen | [297] |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Zusammensetzung | Flüssmittel | Temperaturbereich [°C] | Abkühlgeschwindigkeit [K h ⁻¹] | Literatur |
|--|---|---------------------------|---|-----------|
| LiRuSr ₃ O ₆ | KOH-LiOH-Sr(OH) ₂ | 700–600 | 15 | [83] |
| Li ₆ Ta ₂ Sr ₃ O ₁₁ | KOH-LiOH-Sr(OH) ₂ | 700–600 | 100 | [296] |
| LuNaPd ₆ O ₈ | NaOH | 700 | abschalten | [112] |
| MgPtSr ₃ O ₆ | KOH | 1000–750 | 1 | [298] |
| NaNbSr ₃ O ₆ | NaOH-Sr(OH) ₂ | 700–600 | 10 | [110] |
| NaNd ₂ O ₆ O ₆ | NaOH | 650 | abschalten | [293] |
| Na ₂ Nd ₂ PtO ₆ | NaOH | 700 | abschalten | [79] |
| NaNd ₂ RuO ₆ | NaOH | 600–500 | 60 | [294] |
| Na ₃ Nd _{1.4} Ru ₆ O ₃₆ | NaOH | 600 | abschalten | [111] |
| NaOsPr ₂ O ₆ | NaOH | 600 | abschalten | [293] |
| NaPd ₆ TbO ₈ | NaOH | 700 | abschalten | [280] |
| NaPd ₆ TmO ₈ | NaOH | 700 | abschalten | [280] |
| NaPd ₆ YO ₈ | NaOH | 700 | abschalten | [280] |
| NaPd ₆ YbO ₈ | NaOH | 700 | abschalten | [280] |
| NaPr ₂ RuO ₆ | NaOH | 600–500 | 60 | [294] |
| Na ₃ Pr _{1.4} Ru ₆ O ₃₆ | NaOH | 600–500 | 60 | [111] |
| NaReSr ₂ O ₆ | NaOH-Sr(OH) ₂ | 750–600 | 5 | [114] |
| NaRhSr ₃ O ₆ | NaOH-Sr(OH) ₂ | 600 | entnehmen | [297] |
| NaSr ₃ TaO ₆ | NaOH-Sr(OH) ₂ | 700–600 | 10 | [110] |
| PtSr ₃ ZnO ₆ | KOH | 1000–750 | 1 | [277] |
| Komplexe Schmelzen (3.9) | | | | |
| Al ₆ Ba ₄₆ Cu ₂₄ O ₈₄ | BaCl ₂ -Ba(OH) ₂ | 750–600 | 4.16 | [126] |
| Ba ₃ CaIr _{1.5} Ru _{0.5} O ₉ | BaCl ₂ -Ba(OH) ₂ | 1050 | – | [125] |
| Ba ₃ CaRu _{1.5} Ta _{0.5} O ₉ | BaCl ₂ -Ba(OH) ₂ | 1050 | – | [125] |
| Ba ₄₆ Cu ₂₄ Fe ₆ O ₈₄ | BaCl ₂ -Ba(OH) ₂ | 750–600 | 4.16 | [126] |
| Ba ₄₆ Cu ₂₄ Ga ₆ O ₈₄ | BaCl ₂ -Ba(OH) ₂ | 750–600 | 4.16 | [126] |
| Ba ₄₆ Cu ₂₄ Ge ₆ O ₈₄ | BaCl ₂ -Ba(OH) ₂ | 750–600 | 4.16 | [126] |
| Ba ₄₆ Cu ₂₄ Tl ₆ O ₈₄ | BaCl ₂ -Ba(OH) ₂ | 750–600 | 4.16 | [126] |
| Ba ₄₆ Cu ₂₄ Zr ₆ O ₈₄ | BaCl ₂ -Ba(OH) ₂ | 750–600 | 4.16 | [126] |
| BaFe ₄ Sn ₂ O ₁₁ | B ₂ O ₃ -BaCl ₂ | 1350 | 15 | [134] |
| Ba _{3.44} Ir ₂ K _{1.56} O ₁₀ | Ba(OH) ₂ -KOH-KO ₂ | 700–400 | 10 | [271] |
| Ba ₃ PbV ₄ O ₁₄ | PbO-V ₂ O ₅ | 900–450 | 6 | [299] |
| Be ₂ Bi _{0.68} Rh ₆ O ₁₂ | Bi ₂ O ₃ -V ₂ O ₅ | 1100–700 | 5 | [128] |
| Bi _{1.68} Ca ₂ Co _{1.69} O _{7.38} | Bi ₂ O ₃ -K ₂ CO ₃ -KCl | 900–700 | 2 | [137] |
| Bi _{0.67} Ce _{0.33} Rh ₂ O ₅ | Bi ₂ O ₃ -V ₂ O ₅ | 1100–700 | 3 | [300] |
| Bi _{0.75} Fe _{0.75} Pb _{0.25} Ti _{0.25} O ₃ | Bi ₂ O ₃ -PbO | 1200–800 | 2 | [133] |
| Bi _{0.78} Li ₂ Rh ₆ O ₁₂ | Bi ₂ O ₃ -V ₂ O ₅ | 1100–700 | 5 | [128] |
| Bi ₂ Mn _{1.33} Ni _{0.67} O ₆ | Bi ₂ O ₃ -NaCl | 875–820 | 0.5 | [129] |
| Bi _{0.75} Rh _{4.92} Sc _{2.18} O ₁₂ | Bi ₂ O ₃ -V ₂ O ₅ | 1100–700 | 5 | [128] |
| Ca _{3.15} IrLi _{0.85} O ₆ | K ₂ CO ₃ -KCl | 1050 | abschalten | [83] |
| CrGe ₂ LiO ₆ | LiF-PbO-V ₂ O ₅ | 1100–700 | 2 | [301] |
| CrGe ₂ NaO ₆ | NaF-PbO-V ₂ O ₅ | 1100–700 | 2 | [301] |
| CuLiVO ₄ | LiCl-LiVO ₃ | 560–520 | 1 | [130] |
| EuGe ₂ KO ₆ | KF-MoO ₃ | 900–750 | 2 | [302] |
| Fe _{1.78} Ge _{2.11} Mg _{0.11} Pb ₂ O ₉ | B ₂ O ₃ -PbO | 1050–800 | 1.8 | [303] |
| Fe _{1.45} K _{1.45} Ti _{6.55} O ₁₆ | K ₂ O-SiO ₂ -V ₂ O ₅ | 1450–900 | 6 | [138] |
| Fe _{0.65} Na _{2.65} Ti _{3.35} O ₉ | Na ₂ CO ₃ -NaCl | 1050–700 | 5 | [304] |
| Ga _{1.88} K _{1.88} Sn _{8.12} O ₁₆ | B ₂ O ₃ -K ₂ CO ₃ -MoO ₃ | 1350–1000 | 2 | [305] |
| Ge ₆ La ₂ NaO ₂₆ | B ₂ O ₃ -Na ₂ O-PbO | 950–600 | 5 | [306] |
| In _{0.5} Nb _{0.5} PbO ₃ | B ₂ O ₃ -PbO | 1040–990 | – | [136] |
| In _{0.5} PbTa _{0.5} O ₃ | B ₂ O ₃ -PbO | 1060–1000 | – | [136] |
| IrLiSr ₃ O ₆ | K ₂ CO ₃ -KCl | 1050 | abschalten | [83] |
| K ₄ La ₆ Pt ₂ O ₁₅ | KF-KOH | 650–300 | 4.86 | [127] |
| K ₂ Li ₆ Pb ₂ O ₈ | Li ₂ O-PbO ₂ | 660 | – | [307] |
| K ₂ Li ₁₄ Pb ₃ O ₁₄ | Li ₂ O-PbO ₂ | 595 | – | [308] |
| K _{1.54} Mg _{0.77} Ti _{7.23} O ₁₆ | B ₂ O ₃ -KF-K ₂ O | 1310–1100 | 3 | [309] |
| K ₂ NbNdO ₆ | KF-KOH | 500–200 | 10 | [290] |
| K ₂ Nd ₆ Pt ₂ O ₁₅ | KF-KOH | 650–300 | 4.86 | [127] |
| K ₂ Nd ₂ Ti ₃ O ₁₀ | KF-Na ₂ B ₄ O ₇ | 1100–1000 | 1 | [131] |
| K ₄ Pr ₆ Pt ₂ O ₁₅ | KF-KOH | 650–300 | 4.86 | [127] |
| K ₄ Pt ₂ Sm ₆ O ₁₅ | KF-KOH | 650–300 | 4.86 | [127] |
| Li ₂ Pb _{0.78} Rh ₆ O ₁₂ | PbO-V ₂ O ₅ | 1100–700 | 5 | [128] |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Zusammensetzung | Flussmittel | Temperaturbereich [°C] | Abkühlgeschwindigkeit [K h ⁻¹] | Literatur |
|--|---|------------------------|--|-----------|
| Mg _{0.33} PbTa _{0.67} O ₃ | B ₂ O ₃ -PbO-Pb ₃ O ₄ | 1155–1130 | – | [310] |
| Mg _{0.5} PbW _{0.5} O ₃ | B ₂ O ₃ -PbO-Pb ₃ O ₄ | 1090–1055 | – | [136] |
| Mn ₅ Pb ₃ V ₂ O ₁₆ | PbO-V ₂ O ₅ | 950 | – | [311] |
| MnSbVO ₆ | B ₂ O ₃ -V ₂ O ₅ | 900–700 | 1.5 | [135] |
| Nb _{0.335} PbSc _{0.335} Ti _{0.33} O ₃ | B ₂ O ₃ -PbO | 1200–800 | 3 | [312] |
| Nb _{0.5} PbYb _{0.5} O ₃ | B ₂ O ₃ -PbF ₂ -PbO | 1200–1160 | – | [136] |
| Pb _{1.944} Sc _{0.506} Ta _{1.494} O _{6.438} | B ₂ O ₃ -PbF ₂ -PbO | 1200–950 | 0.5 | [313] |
| PbTa _{0.5} Yb _{0.5} O ₃ | B ₂ O ₃ -PbF ₂ -PbO | 1200–1160 | – | [136] |
| Pb _{0.5} Th _{0.5} VO ₄ | PbO-V ₂ O ₅ | 1000–750 | 5 | [132] |

[a] Die tatsächlichen Zusammensetzungen von Na₂O, K₂O, Rb₂O und Cs₂O variieren als NaO_x ($x = 0.45, 0.46, 0.48, 0.5, 0.52$), KO_x ($x = 0.45, 0.48, 0.5, 0.51, 0.52, 0.55$), RbO_x ($x = 0.45, 0.49, 0.5, 0.58, 0.59, 0.7, 0.84$) und CsO_x ($x = 0.5, 0.52, 0.55, 0.56$). Die tatsächlichen Zusammensetzungen von Na₂O₂, K₂O₂, Cs₂O₂ variieren als NaO_x ($x = 1.0, 1.03$), KO_x ($x = 1.0, 1.1$) und CsO_x ($x = 1.0, 1.2$).

von Oxiden und dem niedrigen Schmelzpunkt (888 °C). Jedoch ist es recht toxisch und zeigt wegen des niedrigen Siedepunkts (1477 °C) eine beträchtliche Flüchtigkeit, was ebenfalls zu berücksichtigen ist. Aus diesen Gründen wird PbO heute nicht mehr so häufig eingesetzt. Es ist ein häufiges Additiv für andere Schmelzen, um binäre und ternäre Flussmittel mit noch niedrigeren Schmelzpunkten zu bereiten. Vermutlich wegen seiner hohen Polarisierbarkeit und ioni-schen Natur ist PbO in der Lage, selbst einige der am höchsten schmelzenden Oxide zu lösen. Aus diesem Grund wird PbO typischerweise in Platintiegeln verwendet, die allerdings unter reduzierenden Bedingungen von PbO angegriffen werden. Eine oxidierende Atmosphäre (Luft) ist daher bevorzugt. Das zweiwertige Pb²⁺-Kation ist recht groß und substituiert andere große zweiwertige Kationen wie Sr²⁺ und Ba²⁺, was berücksichtigt werden muss, wenn Zusammensetzungen mit solchen schwereren Erdalkalimetallkationen gezüchtet werden sollen.

Bleifluorid ist eine „Variante“ von PbO und dient ebenfalls als ein sehr effizientes Flussmittel zum Lösen von Oxiden. Häufig werden beide kombiniert und bilden dann ein PbO-PbF₂-Eutektikum (1:1.17), das bei ca. 500 °C schmilzt. Reines PbF₂ hat einen relativ niedrigen Schmelzpunkt (824 °C) und ist wegen des niedrigen Siedepunkts (1293 °C) sehr flüchtig. Tatsächlich wird der hohe Dampfdruck häufig für das Kristallwachstum genutzt, indem ein Teil des Flussmittels abgedampft wird, was die Übersättigung der gelösten Stoffe erhöht und Nukleation und Kristallwachstum induziert. Der zusätzliche Vorteil von Bleifluorid ist das Vorhandensein von Fluorid-Ionen, die einen mineralisierenden Effekt haben können, was die Auflösung der Reagentien verstärkt und einen Einfluss auf die Art des in der Lösung existierenden Metallkomplexes haben kann. Es wird selten allein verwendet, und meist werden andere Metalloxide zur gezielten Abstimmung der Flüchtigkeit zugesetzt. Wie auch PbO wird es gewöhnlich in Platintiegeln verwendet, und um eine Reaktion mit dem Platin zu vermeiden, sollte PbF₂ nur unter oxidierenden Bedingungen eingesetzt werden. Wegen der F⁻-Ionen kann es bei hohen Temperaturen nicht in Kortiungstiegeln verwendet werden.

PbO- und/oder PbF₂-Flussmittel wurden verwendet, um Einkristalle einer breiten Vielfalt von Oxidzusammenset-

zungen zu erhalten, die häufig, aber nicht immer, Blei als eine Komponente enthalten. Außer Alkalimetallkationen scheinen alle anderen Kationarten in PbO- und/oder PbF₂-Flussmitteln löslich zu sein. Das typische Kristallzuchtexperiment wird zwischen 800 °C und 1000 °C durchgeführt und umfasst entweder langsames Abkühlen oder das Abdampfen von Flussmittel, um Übersättigung und Kristallwachstum zu erreichen. Während in einigen Kristallzuchtexperimenten das Verhältnis von Flussmittel zu Reagens auf bis zu 30 gesetzt wurde, war bei anderen nur ein geringer Überschuss an Flussmittel erforderlich, um eine Schmelze zu erhalten, in der Kristalle wachsen konnten. Meistens findet sich ein 5- bis 10-facher Überschuss von Flussmittel zu Reagens. Festgewordene PbO- und/oder PbF₂-Schmelzen können in heißen Säuren wie Salpeter- oder Essigsäure gelöst werden.

Mehrere komplexe AlPb-Oxide wie Sr_{1.33}Pb_{0.67}Al₆O₁₁,^[40] BaPb_{1.5}Mn₆Al₂O₁₆,^[41] und Pb₃MnAl₁₀O₂₀ (Abbildung 5)^[42] wurden von Müller-Buschbaum und Mitarbeitern erhalten, die hierzu nur einen geringen Überschuss PbO einsetzen, um

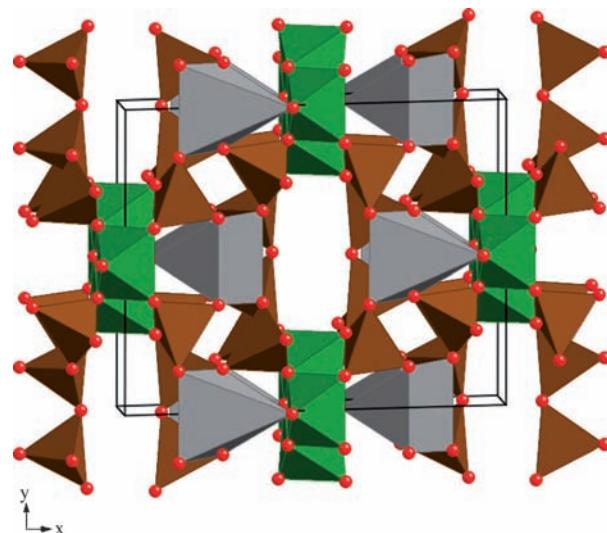


Abbildung 5. Kristallstruktur von Pb₃MnAl₁₀O₂₀ entlang [001]. PbO₅- und PbO₆-Polyeder grau, MnO₆-Oktaeder grün, AlO₄-Tetraeder braun, O²⁻-Ionen rote Kugeln.

den Schmelzpunkt der Mischung zu verringern und einen geschmolzenen Zustand bei der Wachstumstemperatur von 800 °C aufrechtzuerhalten. Mit Abkühlgeschwindigkeiten von 6–7 °C pro Stunde wurden kleine Kristalle erhalten. Bei der Herstellung von $\text{Pb}_2\text{HoAl}_3\text{O}_8$ und $\text{Pb}_2\text{LuAl}_3\text{O}_8$ ^[43] verfolgten die Autoren einen anderen Ansatz zur Isolierung der gebildeten Kristalle, und zwar ließ man das PbO-PbF_2 -Flussmittel bei 850 °C im Verlauf von 7 Tagen wegsublimieren. In einem anderen Ansatz lösten Reinen et al. das zur Züchtung von CuGaInO_4 ^[44] verwendete PbF_2 -Flussmittel in verdünnter, warmer Salpetersäure. Hierfür wurde eine stöchiometrische, reaktive Oxidvorstufe in PbF_2 in einem Platinschiffchen bei 1000 °C gelöst, und Kristalle bildeten sich beim langsamen Abkühlen auf 800 °C. Die trigonal geformten Plättchen wurden leicht isoliert, sobald etwas Flussmittel mittels Salpetersäure entfernt wurde. Kristalle des Supraleiters $\text{BaPb}_{0.85}\text{Bi}_{0.15}\text{O}_3$ ^[45] wurden von Jansen et al. unter Verwendung eines PbO -Flussmittels erhalten. Die Schmelze wurde dabei in einem Platinschiffchen 3 Tage lang auf 1000 °C erhitzt und dann langsam mit einer Geschwindigkeit von 5 °C pro Stunde auf 800 °C und dann mit 50 °C pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Um die Kristalle zu isolieren, wurde der erstarrte Fluss in verdünnte NaOH -Lösung getaucht und mit Ultraschall behandelt. Dieser Vorgang lockerte die feste Reaktionsmischung auf, sodass Kristalle erhalten werden konnten.

$(\text{Nd}_4\text{Ca}_2)\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ ^[46] wurde unter Verwendung eines PbO -Flusses in einem Platintiegel bei langsamem Abkühlen von 1280 °C auf 850 °C erhalten. Als Ausgangsmaterial konnten sowohl die binären Oxide oder polykristallines $(\text{Nd}_4\text{Ca}_2)\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ eingesetzt werden, wobei der Gewichtsanteil des PbO -Flussmittels bei den binären Oxiden von 87 % auf 92 % erhöht wurde. Es wurden bis zu $10 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$ große Kristalle erhalten, und in keinem Fall wurde Blei vollständig in das Produkt eingebaut, obwohl bei Verwendung des polykristallinen Edukts über eine geringe Bleikontamination aufgrund der Substitution von Ca berichtet wurde. Pb_2CoWO_6 -Kristalle^[47] wurden unter Verwendung eines abgeschmolzenen Platintiegels erfolgreich aus einer PbO -Schmelze gezogen. Hierfür wurde polykristallines, in PbO gelöstes Pb_2CoWO_6 langsam von 1130 °C auf 830 °C abgekühlt und das Flussmittel dann durch Punktierung des Tiegels dekantiert. Dies ermöglichte eine einfache Isolierung von $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ großen, quasi-kubischen Kristallen. Platinhaltige Kristalle der Zusammensetzung $\text{Sr}_4\text{PbPt}_4\text{O}_{11}$ ^[48] wurden ausgehend von Pt-Pulver in PbO gezüchtet, was darauf hindeutet, dass selbst Platingefäße möglicherweise nicht wirklich inert gegen einen PbO -Fluss sind (für diese Synthese wurde ein Goldtiegel verwendet). In diesem Fall erleichterte jedoch sehr wahrscheinlich das Vorhandensein von basischem Strontium die Reaktion mit Platin, und die Synthese ergab das erste Pt_2^{6+} -Kation. Die Kristalle wurden beim Abkühlen von 930 °C auf 850 °C mit langsamem 1 °C pro Stunde in Form von dünnen schwarzen Nadeln isoliert, wobei überschüssiges PbO -Flussmittel durch Lösen in heißer Essigsäure entfernt wurde. Kristalle eines gemischten Übergangsmetall-Seltenerdmetall-Plumbats, $\text{Nd}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_{2.72}$,^[49] wurden in einem 6-fachen Überschuss eines PbO-PbF_2 -Flussmittels (1:1.15) erhalten. Die binären Reagenzien wurden bei 1050 °C im

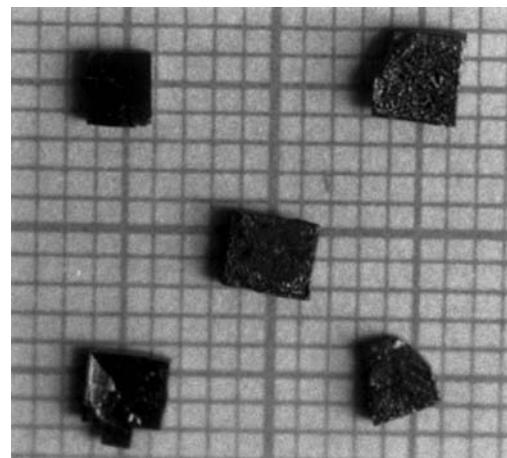


Abbildung 6. Photographie kubischer blockartiger Kristalle von $\text{Nd}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_{2.72}$, die in einem PbO-PbF_2 -Fluss gezüchtet wurden. Wiedergabe nach Lit. [139] mit Genehmigung. Copyright 2003, Elsevier.

Flussmittel gelöst und langsam mit 1.2 °C pro Stunde auf 885 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur ließ man überschüssiges Flussmittel 24 h lang abdampfen, bevor schließlich bis auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Es wurden schwarze würfelförmige, $2 \times 2 \times 3 \text{ mm}^3$ große Kristalle isoliert (Abbildung 6).

3.2. Bismutoxid

Bismutoxid (Bi_2O_3) kann als sicherere Alternative zu PbO oder PbF_2 verwendet werden. In Schmelze (Smp. 817 °C) sind die physikochemischen Eigenschaften ähnlich denen von PbO , auch wenn es etwas weniger effizient beim Lösen von Oxiden ist. Die Flüchtigkeit ist jedoch aufgrund des hohen Siedepunkts (1890 °C) deutlich vermindert, was längere Einwirkzeiten ermöglicht. Wegen seiner Größe und dreifachen Ladung des Bi^{3+} -Kations ist Bi_2O_3 gut für die Züchtung von komplexen Oxidkristallen mit großen zweiwertigen Kationen geeignet. Die Wahrscheinlichkeit einer chemischen Substitution von M^{2+} durch Bi^{3+} ist eher gering, allerdings werden einige der größeren M^{3+} -Kationen wie Antimon oder manche der größeren Sel tenerdelemente leicht substituiert.

Werden Bi_2O_3 -Flüsse zum Züchten von Einkristallen komplexer Oxide verwendet, wird das Bismutkation typischerweise fast immer in das Endprodukt eingebaut, was als ein wichtiger Faktor beim Einsatz von Bi_2O_3 als Flussmittel zu berücksichtigen ist. Ein Vorteil von Bi_2O_3 ist, dass es fast wie PbO und PbF_2 alle Arten von Kationen lösen kann, wobei die einzige Ausnahme wiederum die Alkalimetalle sind, deren Auflösung in Bi_2O_3 eine echte Herausforderung darstellt und die demzufolge selten in aus Bi_2O_3 gezüchteten Kristallen zu finden sind. Reaktionen mit Bi_2O_3 werden zumeist in offenen Platintiegeln durchgeführt, aber auch Korundiegel können verwendet werden. Wegen der geringeren Flüchtigkeit von Bi_2O_3 im Vergleich zu PbO sind nicht nur längere Einwirkzeiten möglich, sondern auch höhere Temperaturen, die im Bereich von 1000–1200 °C liegen können. Da der Überschuss an Bi_2O_3 -Flussmittel nicht verdampfen wird, muss das er-

starrte Flussmittel nach dem Abkühlen mit verdünnter Säure (HCl oder HNO₃) weggewaschen werden, um die Kristalle des Endprodukts zu isolieren. Da Bi₂O₃ eine recht hohe Dichte aufweist (9.8 g cm⁻³), findet sich das Produkt häufig im oberen Bereich der erstarrten Schmelze im Tiegel, was die Isolierung der Kristalle vereinfacht.

Bi₃ScMo₂O₁₂^[50] wurde in Form großer, gelber, transparenter, xenomorpher Kristalle durch Lösen der binären Oxide in einem Bi₂O₃-Fluss erhalten; als Nebenprodukte fielen Al₂O₃ sowie Sc₂(MoO₄)- und Bi₂MoO₆-Kristalle an. Die Schmelze wurde mit einer relativ großen Geschwindigkeit von 90°C pro Stunde von 1150°C auf 900°C abgekühlt, worauf der Ofen ausgeschaltet wurde und bis auf Raumtemperatur abkühlte. Kristalle von Bi_xCa_yMnO₃ ($x = 0.55, y = 0.45$; $x = 0.60, y = 0.40$)^[51] wurden bei 1094°C in einem Bi₂O₃-Fluss gezüchtet, der mit 4°C pro Stunde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Nach Entfernen des Flussmittels mit heißer HNO₃ wurden große kubische Kristalle mit einer Kantenlänge von bis zu 5 mm isoliert. Die Gruppe von zur Loya züchtete Bi₂Fe₂Mn₂O₁₀^[52] und Bi₂Fe₂Ga₂O₉^[53] bei 1000°C bzw. 950°C aus einem 5-fachen Überschuss Flussmittel. In beiden Fällen wurde das Flussmittel mit 5°C pro Stunde bis unter den Schmelzpunkt von Bi₂O₃ und dann rasch auf Raumtemperatur gekühlt. Die Mn-Verbindung bildete sich in Form glänzender schwarzer Prismen mit Kantenlängen von bis zu 1 mm, während die Ga-Verbindung deutlich kleinere braune Prismen bildete. Auch Vanadate können in Bi₂O₃-Flüssen gezüchtet werden. So wurde z. B. BiMg₂VO₆ (Abbildung 7)^[54] in Form klarer gelber Nadeln aus der Lösung von MgO und NH₄VO₃ in Bi₂O₃ erhalten. Die Mischung wurde mit 15°C pro Stunde von 1000°C auf 500°C gebracht und dann im Ofen gekühlt.

Kristalle von BaBi_{0.5}Sb_{0.5}O₃^[55] wurden in einem mit Platinfolie bedeckten Korundtiegel durch Erhitzen auf 1200°C und dann langsames Abkühlen mit 5°C pro Stunde auf 800°C gezüchtet. Dunkelbraune Kristalle wurden mechanisch vom

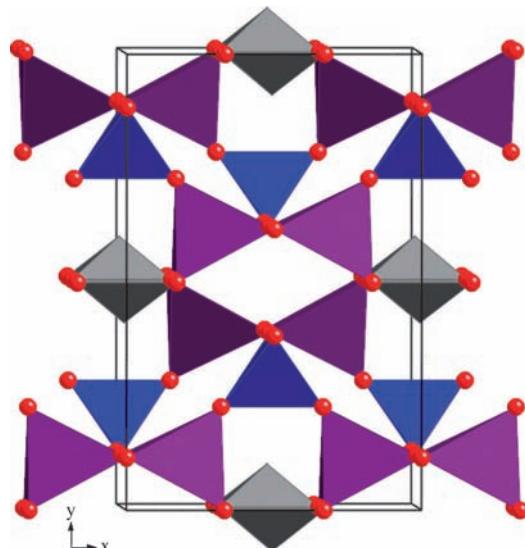


Abbildung 7. Kristallstruktur von BiMg₂VO₆ entlang [001]. Quadratische BiO₅-Pyramiden grau, MgO₄-Tetraeder violett, VO₄-Tetraeder blau, O²⁻-Ionen rote Kugeln.

Flussmittel getrennt. Bi₇Ti₄NbO₂₁^[56] wurde aus dem polykristallinen Material durch Lösen in einem 4-fachen Überschuss von Bi₂O₃ bei 1200°C, gefolgt von einem Abkühlen mit 5°C pro Stunde auf 700°C präpariert. Nach Waschen mit HCl wurden transparente glimmerartige Kristalle mit Kantenlängen von bis zu 2.5 mm isoliert.

Es konnten auch einige Zusammensetzungen ohne Bi-Gehalt aus Bi₂O₃-Flüssen erhalten werden. Zum Beispiel wurden BaFe_{10.25}Ir_{0.85}Co_{0.85}O₁₉ und BaFe_{10.90}Ir_{0.50}Zn_{0.50}O₁₉^[57] in einem Bi₂O₃-Fluss bei 1250°C und anschließendem langsamem Abkühlen mit 2°C pro Stunde auf 1000°C erhalten. Die hexagonalen, plättchenförmigen Kristalle mit einer Diagonale von bis zu 3 mm wurden durch Lösen des Flusses in heißer verdünnter HNO₃ isoliert und wiesen gemäß einer Mikrosondenanalyse weniger als 0.2% Verunreinigung mit Bi auf. Gestreckte, grünblaue Prismen aus CuYb₂Ge₄O₁₂ (Abbildung 8)^[58] wurden durch Lösen der binären Oxide in einem Bi₂O₃-Fluss präpariert. Nebenprodukte dieser Reaktion

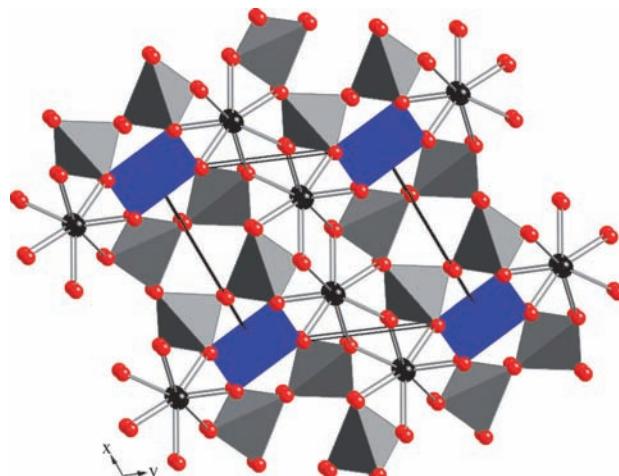


Abbildung 8.

Kristallstruktur von CuYb₂Ge₄O₁₂ entlang c*. Quadratische CuO₄-Ebenen blau, Yb³⁺-Ionen schwarze Kugeln, GeO₄-Tetraeder grau, O²⁻-Ionen rote Kugeln.

waren GeO₂- und CuGeO₃-Kristalle. LaSr₃(Fe_{0.8}Al_{0.2})₃O_{8.95}^[59] wurden durch schrittweises Erhitzen der binären Oxide mit SrCO₃ in einem Korundschiffchen erhalten. Im Anschluss an thermische Behandlungen bei 1130°C, 1125°C und 1110°C ließ man den Ofen auf 600°C abkühlen, worauf die Probe entnommen wurde.

3.3. Boroxid oder Alkali-/Erdalkalimetallborate

Boroxid hat einen günstigen, niedrigen Schmelzpunkt von 450°C und einen hohen Siedepunkt von 1860°C. Dieser große Flüssigkeitsbereich ermöglicht den Einsatz für viele Kristallzuchtanwendungen. Ein weiterer Vorteil ist die fehlende Toxizität im Vergleich zu Systemen auf Bleibasis. Ein Nachteil ist die extrem hohe Viskosität von B₂O₃, sodass es als Flussmittel selten allein genutzt wird. Wie bereits erwähnt wurde, kann die Zugabe von einwertigen Kationen die Netzwerk-

bildung im Flussmittel stören und die Viskosität verringern. Demzufolge sind Kombinationen aus A_2O ($A = Li, Na$ oder K) und B_2O_3 bevorzugt, da diese über geeignete Viskositäten verfügen. Im Allgemeinen ist es für „komplexe“ gemischte Metallschmelzen von Vorteil, wenn eine niedrige Schmelzkurve existiert, die beim Schmelzen den Fluss mit den gewünschten Metallverhältnissen erzeugen kann. Daher sind Verbindungen wie $Na_2B_4O_7$ ($Na_2O + 2B_2O_3$; Smp. $743^\circ C$) oder $K_2B_4O_7$ ($K_2O + 2B_2O_3$; Smp. $799^\circ C$) geeignete Ausgangsmaterialien. Da B_2O_3 auch unter extrem reduzierenden Bedingungen stabil ist, können Flüsse auf Boroxidbasis zum Züchten von Oxidkristallen verwendet werden, die Metalle in hoch reduzierten Oxidationszuständen enthalten.

Es gibt eine ganze Reihe von Boratflussmitteln, und auch wenn ihre Eigenschaften alle recht ähnlich sind, sind manche für bestimmte Kristalle effektiver als andere. Die Wahl von z.B. Natrium oder Kalium als viskositätsenkendes Kation kann den Ausschlag darüber geben, ob eine chemische Substitution des einwertigen Kations während des Kristallwachstums berücksichtigt werden muss oder nicht. Wegen der geringen Größe von Bor ist es unwahrscheinlich, dass es durch Substitution in komplexe Oxide eingebaut wird (wie erwähnt, wollen wir Borate aus der Diskussion der komplexen Oxide ausschließen). Borate sind ebenso vielseitig beim Lösen von Kationen wie Blei- und Bismutflussmittel, können darüber hinaus aber auch Alkalimetallkationen lösen. Wegen des äußerst hohen Siedepunkts von Boroxid werden Borate typischerweise bei Temperaturen von über $1000^\circ C$ eingesetzt. Abschließend sei darauf hingewiesen, dass Boratflüsse eine recht hohe Flüchtigkeit aufweisen können und häufig während des Kristallwachstums abdampfen. Wenn ein Abdampfen nicht erwünscht ist, müssen die Borate in verschlossenen Gefäßen eingesetzt werden; allerdings ist bekannt, dass sie sogar durch Korngrenzen aus verschlossenen Platinkapseln entweichen. Überschüssiges Boratflussmittel kann aus dem Endprodukt durch Waschen entweder in heißem Wasser oder heißer Säure (HCl oder HNO_3) entfernt werden.

Sowohl $SrLiCrTi_4O_{11}$ als auch $SrLiFeTi_4O_{11}$ ^[60] wurden in $LiBO_2$ -Flüssen gezüchtet, wobei der Fluss selber aus Li_2CO_3 und H_3BO_3 hergestellt wurde. Kristalle von $La_3SnGa_5O_{14}$ (Abbildung 9)^[61] wurden ebenfalls in $LiBO_2$ gezüchtet, wobei nur 5 Gew.-% des Flussmittels verwendet wurden. Hierzu wurde ein Pulver der Produktphase eingesetzt, und die Kristalle wurden beim langsamen Abkühlen von $1427^\circ C$ auf $1200^\circ C$ mit $20^\circ C$ pro Stunde erhalten. $Sr_6TiNb_4O_{18}$ -Kristalle^[62] wurden in einem SrB_4O_7 -Fluss erhalten, der durch Erhitzen von $SrCO_3$ und $4H_3BO_3$ hergestellt wurde. $Sr_6TiNb_4O_{18}$ wurde vorsynthetisiert und zusammen mit Flussmittel in eine Platinkapsel eingeschmolzen, auf $1400^\circ C$ erhitzt und mit $3^\circ C$ pro Stunde auf $1130^\circ C$ heruntergekühlt. Das Flussmittel wurde in warmer HCl /Ethanol gelöst, um blockförmige Kristalle zu erhalten. Kristalle von $Ba_4CeNb_{10}O_{30}$ ^[63] wurden in $BaO:B_2O_3$ (1.0:1.79) in einem Korundtiegel synthetisiert. Wiederum wurde Pulver der Produktphase mit dem Flussmittel vermischt und in diesem Fall der Tiegel in eine Quarzampulle eingeschlossen. Die Kristalle wurden beim langsamen Abkühlen von $1050^\circ C$ auf $850^\circ C$ mit $6^\circ C$ pro Stunde erhalten. Auf ähnliche Weise wurde ein BaB_2O_4 -Fluss

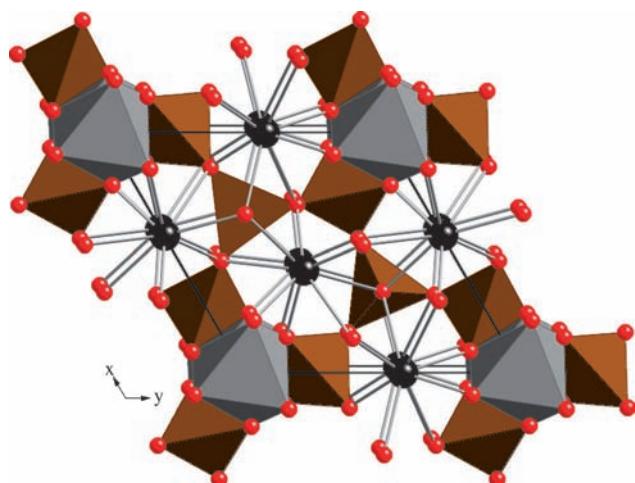


Abbildung 9. Kristallstruktur von $La_3SnGa_5O_{14}$ entlang c^* . La^{3+} -Kationen sind als schwarze Kugeln dargestellt, SnO_6 -Oktaeder sind in grau dargestellt, GaO_4 -Tetraeder sind in braun dargestellt und O^{2-} -Anionen sind als rote Kugeln dargestellt.

zur Bildung von $BaMn_{4.3}Ti_{1.4}Fe_{6.3}O_{19}$ -Kristallen^[64] bei $1300^\circ C$ eingesetzt (Abbildung 10).

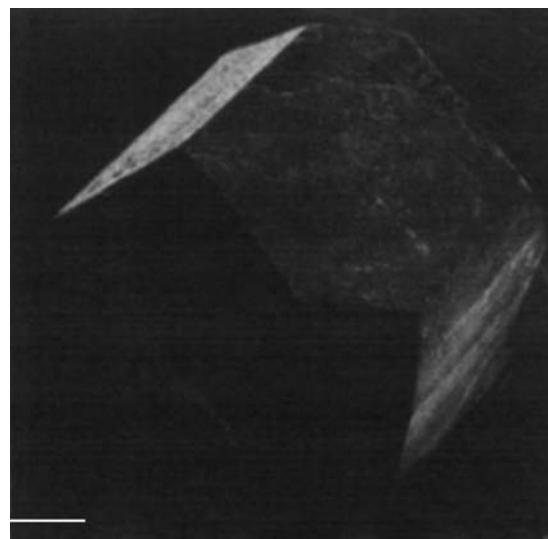


Abbildung 10. Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines großen prismatischen $BaMn_{4.3}Ti_{1.4}Fe_{6.3}O_{19}$ -Kristalls, der in einem BaB_2O_4 -Fluss gezogen wurde. Skalierung: 1 mm. Wiedergabe nach Lit. [64] mit Genehmigung. Copyright 1987, Elsevier.

$K_9BiU_6O_{24}$ ^[65] wurde durch 15 h Erhitzen der binären Oxide in $K_2O:B_2O_3$ (9:100) bei $1200^\circ C$ kristallisiert, und es wurden kleine transparente rote Kristalle nach Auflösen des Flussmittels in siedendem Wasser isoliert. Ein weiteres Beispiel für ein Kaliumborat-Flussmittel ist KBO_2 , das zur Bildung von $Ba_{12}Fe_{28}Ti_{15}O_{84}$ -Kristallen verwendet wurde.^[66] Die binären Oxide und Carbonate wurden bei $1300^\circ C$ im Flussmittel gelöst, 36 h bei dieser Temperatur gehalten und dann langsam mit $3^\circ C$ pro Stunde auf $1050^\circ C$ abgekühlt. Das Flussmittel wurde in heißem Wasser gelöst, um glänzende

schwarze plättchenförmige Kristalle zu isolieren. Einkristalle von $\text{Ba}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{Nb}_{0.84}\text{Ti}_{0.16}\text{O}_3$ ^[67] wurden aus einem $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Fluss in einem Platintiegel erhalten. Die jeweiligen Metallcarbonate und Oxide wurden bei 1100°C im Flussmittel gelöst und dann langsam auf 850°C abgekühlt; durch Waschen in heißer verdünnter Salpetersäure konnten Kristalle mit einer Größe bis zu $1 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ (Abbildung 11) isoliert werden.

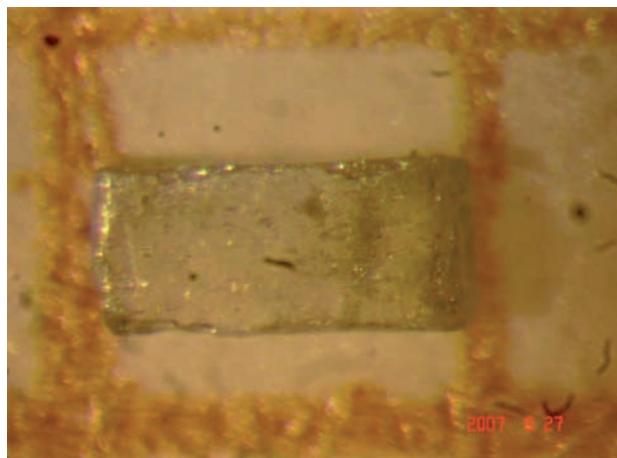


Abbildung 11. Photographie eines in einem $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Fluss gezüchteten, blockförmigen Einkristalls von $\text{Ba}_{0.16}\text{Na}_{0.84}\text{Nb}_{0.84}\text{Ti}_{0.16}\text{O}_3$. Wiedergabe nach Lit. [67] mit Genehmigung. Copyright 2009, Elsevier.

3.4. Alkali- und Erdalkalimetallhalogenide

Alkali- und Erdalkalimetallhalogenide sind sehr erfolgreiche Flussmittel für die Herstellung von oxidischen Kristallen. Ihre Schmelzpunkte (LiCl 605°C, NaCl 801°C, KCl 770°C, NaF 993°C, KF 858°C, SrCl_2 874°C, BaCl_2 962°C) liegen alle im praxistauglichen Bereich, und sie alle können recht gut Oxide lösen. Einige der Fluoride, wie SrF_2 (Smp. 1477°C) und BaF_2 (Smp. 1368°C), haben etwas zu hohe Schmelzpunkte, um sie in Reinform verwenden zu können, und man setzt sie deshalb gewöhnlich in eutektischen Halogenidschmelzen ein. Insbesondere die Fluoride haben ein großes Lösungsvermögen für Oxide, wenn das Fluorid-anion als Mineralisator wirken kann. Einige der komplexeren Halogenide wie Na_3AlF_6 (Smp. 1012°C) sind ganz beachtliche Lösungsmittel, können aber ebenso wie NaF und KF in Oxidtiegeln eingesetzt werden, was die Verwendung von Platintiegel notwendig macht. Die Chloride können hingegen leicht in den billigeren Korundtiegeln verwendet werden, und tatsächlich wurden die meisten Kristallzuchtexperimente mit Alkali- und Erdalkalimetallchloriden als Flussmittel durchgeführt. Ein weiterer wichtiger Vorteil der Halogenidschmelzen ist die einfache Entfernung des Flussmittels nach Beendigung der Kristallzüchtung durch einfaches Lösen in Wasser. In vielen Fällen ist nicht einmal dies nötig, da Halogenidschmelzen bei Temperaturen über 1000°C signifikant verdampfen.

Halogenidschmelzen können einen breiten Bereich von Elementen lösen, einschließlich Übergangsmetalle, Haupt-

gruppenmetalle, Seltene Erden und Actinoide. Alkali- und Erdalkalimetalle werden typischerweise als Carbonate zugesetzt, sofern sie nicht selbst Teil des Halogenidflussmittels sind. Aufgrund ihrer hohen Stabilität können Halogenidschmelzen zur Kristallzucht von Oxiden mit Metallen in reduzierten Oxidationszuständen verwendet werden. Die spezifischen Reaktionsbedingungen variieren je nach Schmelzpunkt des spezifischen Flussmittels und je nach Bedarf an Überschuss von Flussmittel für das spezifische Oxid. Die Temperaturen betragen typischerweise mindestens 900°C und sind selten höher als 1400°C. Meistens liegt die Temperatur in einem Bereich von 1000–1100°C.

Aus Halogenidschmelzen wurde eine breite Vielfalt an Oxidstrukturtypen und -zusammensetzungen kristallisiert. So wurden Einkristalle von verschiedenen Mitgliedern der großen Perowskit-Familie erhalten, wie z. B. $\text{Ba}_6\text{Al}_2\text{Rh}_2\text{Ho}_2\text{O}_{15}$,^[68] das aus einer $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Schmelze in einem Korundschiffchen durch langsames Abkühlen mit 10°C pro Stunde von 1040°C auf Raumtemperatur gezüchtet wurde. Um die schwarzen hexagonalen Plättchen zu erhalten, wurde Rhodium als Metall zugesetzt und während des Kristallwachstumsprozesses oxidiert. Auf ähnliche Weise wurde $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$,^[69] ausgehend von Ru-Pulver, CaCO_3 und $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Flussmittel durch 3-wöchiges Tempern bei 1025°C in Form hellbrauner Plättchen erhalten. Da das Flussmittel in dieser Zeit größtenteils verdampfte, war die Isolierung der großen schwarzen, hexagonalen Plättchen trivial. Die Präparation von $\text{Ca}_3\text{IrCuO}_6$,^[70] einem Oxid der 2H-Perowskit-Familie, erfolgte unter Verwendung einer 1:1-Schmelze von CaF_2 und KF in 10-fachem Überschuss gegenüber $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CuO und Ir-Pulver (1:1:1) in einem Platinenschiffchen durch 8-tägiges Tempern bei 1020°C, gefolgt von Abkühlen auf Raumtemperatur mit 20°C pro Stunde. Kristalle eines weiteren Oxids der 2H-Perowskit-Familie, $\text{Sr}_3\text{NiPbO}_6$,^[71] wurden dagegen ausgehend von vorgebildetem $\text{Sr}_3\text{PbNiO}_6$ in einem 10-fachen NaCl -Überschuss in einem Korundiegel erhalten. 24 h Erhitzen auf 1000°C, gefolgt von einem raschen Abkühlen mit 50°C pro Stunde auf 750°C und anschließendem Abschrecken auf 25°C resultierte in schwarzen facettierten Kristallen (Abbildung 12), die durch Auflösen des Flussmittels in Wasser isoliert wurden.

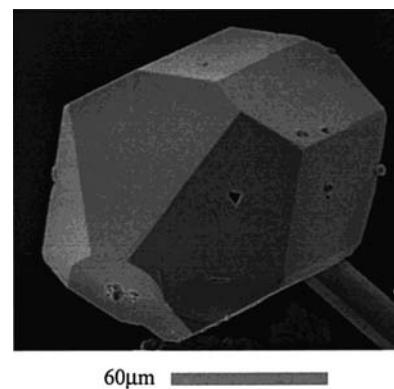


Abbildung 12. Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines großen, in einem NaCl -Fluss gezüchteten, prismatischen $\text{Sr}_3\text{PbNiO}_6$ -Kristalls. Wiedergabe aus Lit. [71] mit Genehmigung. Copyright 1999, American Chemical Society.

Mehrere Vanadate, Molybdate und Wolframate wurden ebenfalls aus Halogenidschmelzen gezüchtet, z. B. $K_6(UO_2)_5(VO_4)_2O_5$ (Abbildung 13),^[72] das in einem 30-fachen KCl-

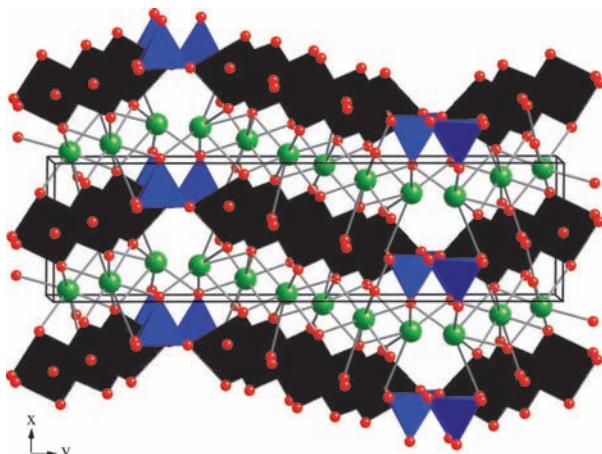


Abbildung 13. Kristallstruktur von $K_6(UO_2)_5(VO_4)_2O_5$ entlang [001]. K^+ -Ionen grüne Kugeln, UO_6 -Oktaeder schwarz, VO_4 -Tetraeder blau, O^{2-} -Ionen rote Kugeln.

Überschuss hergestellt wurde. Die orangefarbenen Kristalle wurden gebildet, indem das Ausgangsmaterial $(UO_2)_3(VO_4)_2$ bei 775°C 3 Tage lang im Flussmittel getempert und dann langsam auf 25°C gekühlt wurde, wobei KCl anschließend durch Waschen mit Wasser entfernt wurde. Kristalle von $Li_3Sc(MoO_4)_3$ ^[73] mit einer Kantenlänge von bis zu 0.5 mm wurden in NaF in einem abgedeckten Platintiegel gezüchtet, indem MoO_3 , Sc_2O_3 , Al_2O_3 und TiO_2 6 h lang bei 1150°C getempert und dann mit 90°C pro Stunde auf 900°C gekühlt und schließlich auf Raumtemperatur abgeschreckt wurden. Weder Aluminium noch Titan wurden in das Hauptprodukt eingebaut, jedoch wurden kleine, farblose Oktaeder aus $LiAl_5O_8$ und $(Al_{1-x}Sc_x)_2TiO_5$ als Nebenprodukt isoliert. Die Kristallisation von $Na_7Nb_{15}W_{13}O_{80}$ ^[74] gelang in einer NaCl-Schmelze bei 897°C, gefolgt vom langsamen Abkühlen mit 1°C pro Stunde unter Bildung von kleinen Plättchen. Der Spinell $Li_{0.65}Co_{1.29}Mn_{1.06}O_4$ ^[75] wurde aus $CoCl_2$ und $MnCl_2$ im 1:1-Verhältnis in einem 60-fachen Überschuss von LiCl-Flussmittel präpariert. Die Mischung wurde 60 h bei 750°C erhitzt und dann auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Das Flussmittel wurde in Wasser gelöst, um schwarze oktaedrische Kristalle zu erhalten (Abbildung 14).

Ein komplexes reduziertes Niobat, $Rb_4Al_2Nb_{35}O_{70}$,^[76] wurde in einem Korundschiffchen kristallisiert, das seinerseits in einer evakuierten Quarzglasampulle eingeschmolzen war. Dazu wurden Na_3NbO_4 und NbO , gelöst in einem 10-fachen Überschuss von $RbCl$, 12 h bei 1050°C getempert, gefolgt vom langsamen Abkühlen mit 10°C pro Stunde auf 700°C. Ein weiteres reduziertes Niobat, das in einem Halogenidflussmittel gezüchtet wurde, ist $Na_3Al_2Nb_{34}O_{64}$,^[77] das im Verlauf einer Woche aus NaF , Al_2O_3 , NbO_2 und NbO in einem 3:1:8:2-Verhältnis bei 850°C kristallisierte und nach Auflösen von unreakiertem Material in konzentrierter HCl in

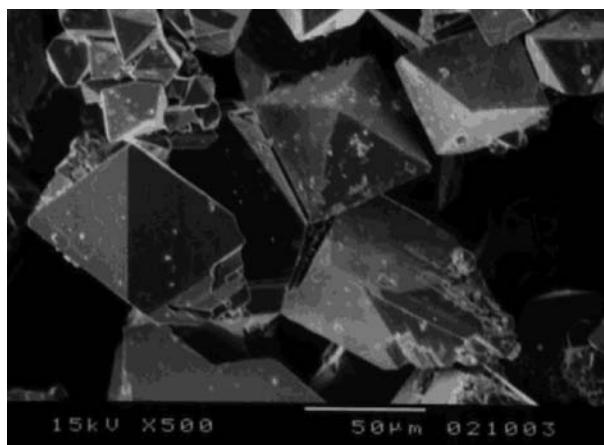


Abbildung 14. Rasterelektronenmikroskopaufnahme von oktaedrischen $Li_{0.65}Co_{1.29}Mn_{1.06}O_4$ -Kristallen, gezüchtet in LiCl-Flussmittel. Wiedergabe aus Lit. [75] mit Genehmigung. Copyright 2003, American Chemical Society.

Form dunkelgoldfarbener metallischer Plättchen isoliert wurde.

3.5. Alkalimetallcarbonate

Alkalimetallcarbonate sind sehr effiziente Schmelzen für Oxide und können auch erfolgreich mit Platinmetallen eingesetzt werden, um Kristalle komplexer Oxide von Platingruppenmetallen zu erhalten. Anders als Erdalkalimetallcarbonate, die sich beim Erhitzen unter CO_2 -Abgabe zersetzen, dissoziieren Alkalimetallcarbonate in das Alkalimetallkation und das Carbonatanion. Die Schmelzpunkte von Na_2CO_3 (Smp. 851°C) und K_2CO_3 (Smp. 891°C) liegen günstig. Die leichteren Lithium- und Natriumcarbonate können eine gewisse Flüchtigkeit aufweisen, die sich oftmals als vorteilhaft erweist, um eine Übersättigung der Reagentien in der Lösung zu induzieren.

Alkalimetallcarbonatflüsse wurden zur Herstellung einer Vielzahl oxidischer Einkristalle eingesetzt. Dabei ist schwer vorauszusagen, ob das Alkalimetallkation in das Endprodukt eingebaut wird oder nicht. Erdalkalimetalle, Hauptgruppenmetalle und Übergangsmetalle scheinen alle eine hohe Löslichkeit in Carbonatschmelzen aufzuweisen. Dagegen sind Seltenerd- und Actinoidelemente in Alkalimetallcarbonatflüssen offenbar weniger löslich, obwohl es einige Beispiele für die Herstellung von Kristallen mit diesen Elementen in Carbonatschmelzen gibt. Alkalimetallcarbonate werden meistens in Korundtiegeln verwendet, da keine Reaktion mit dem Korund erfolgt. Übliche Temperaturen für die Kristallzucht in Alkalimetallcarbonatflüssen liegen im Bereich von 1000–1150°C mit typischen Einwirkzeiten von 24–48 h. Das anschließende Entfernen des Flussmittels ist einfach, da die Carbonate sehr gut in Wasser löslich sind.

Mehrere komplexe einkristalline Oxide von Platinmetallen wurden durch zur Loya et al. in Carbonatschmelzen hergestellt. Sr_3NiPtO_6 und Sr_3CuPtO_6 ^[78] wurden durch Lösen von $SrCO_3$, Pt-Metall und dem entsprechenden binären Oxid in

einer K_2CO_3 -Schmelze präpariert. Bei einer Reaktionstemperatur von $1050^\circ C$ wurden kleinere, aber qualitativ hochwertigere Kristalle erhalten (die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren), während größere Kristalle mit einer Länge von bis zu 5 mm (die für die Messung physikalischer Eigenschaften geeignet waren) bei einer höheren Reaktionstemperatur von $1150^\circ C$ entstanden. Kristalle von $Pr_{2.45}Na_{1.55}RhO_6$ und $Nd_{2.45}Na_{1.55}RhO_6$ ^[79] wurden aus einem Na_2CO_3 -Fluss bei $1050^\circ C$ gezüchtet und nach ultraschallvermitteltem Auflösen des Flussmittels in Wasser in Form kleiner schwarzer Blöcke isoliert. Ca_3CuRhO_6 ^[80] wurde aus $CaCO_3$, Cu und Rh in einer K_2CO_3 -Schmelze bei $1050^\circ C$ erhalten. Hexagonale Kristalle (Abbildung 15) konnten nach

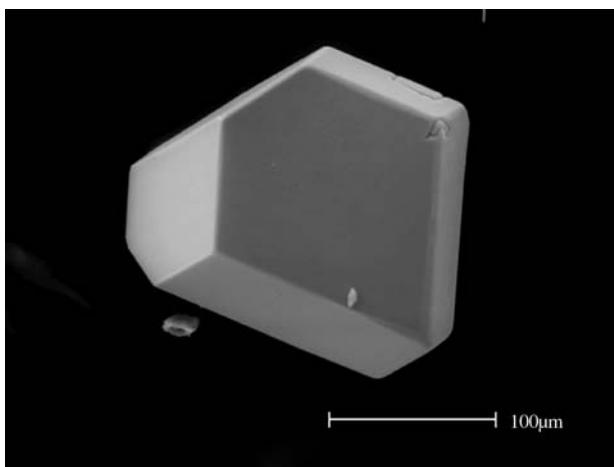


Abbildung 15. Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines hexagonalen Ca_3CuRhO_6 -Kristalls, gezüchtet in einem K_2CO_3 -Fluss. Wiedergabe aus Lit. [80] mit Genehmigung. Copyright 2003, Elsevier.

Wegwaschen des Flussmittels mit Wasser isoliert werden. Unter gleichen Heiz- und Kühlbedingungen wurden die zwei Rhodate $SrFe_{0.71}Rh_{0.29}O_3$ und $Sr_4Fe_{0.73}Rh_{2.27}O_9$ ^[81] aus K_2CO_3 -Schmelzen präpariert. Der einzige experimentelle Unterschied waren die als Sr-Quelle genutzten Reagentien ($SrCO_3$ im ersten und $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ im zweiten Fall), und es wurde postuliert, dass die Cl^- -Ionen die Bildung der Rh-reichen Phase begünstigt haben könnten. Lange hexagonale Stäbe (Abbildung 16) aus $Ba_8CoRh_6O_{21}$ ^[82] wurden durch Lösen von $BaCO_3$, Co_3O_4 und Rh in einer K_2CO_3 -Schmelze bei $1050^\circ C$ hergestellt. Ein weiteres Platinmetalloxid, Ca_3LiRuO_6 ,^[83] wurde in Form dunkelroter hexagonaler Stäbe ausgehend vom polykristallinen Material erhalten, das im 10-fachen Überschuss des Li_2CO_3 - K_2CO_3 -Flussmittels (1:1) gelöst wurde. Die Schmelze wurde mit $6^\circ C$ pro Stunde von $1025^\circ C$ auf $750^\circ C$ abgekühlt, worauf der Ofen ausgeschaltet wurde und bis auf Raumtemperatur abkühlte.

Kristalle von Oxiden der frühen Übergangsmetalle, wie z. B. transparente Kristalle von $Li\text{-}La_3Zr_2O_{12}$,^[84] wurden in einem Li_2CO_3 -Fluss erhalten. Polykristallines Ausgangsmaterial wurde mit dem Flussmittel in einem Goldtiegel vermischt und 48 h lang auf $1040^\circ C$ erhitzt. $Na_3Ca_2TaO_6$ ^[85] und $Na_2Ca_3Ta_2O_9$ ^[86] wurden als farblose transparente Kristalle durch Lösen von $CaCO_3$ und Ta_2O_5 in einem Na_2CO_3 -Fluss

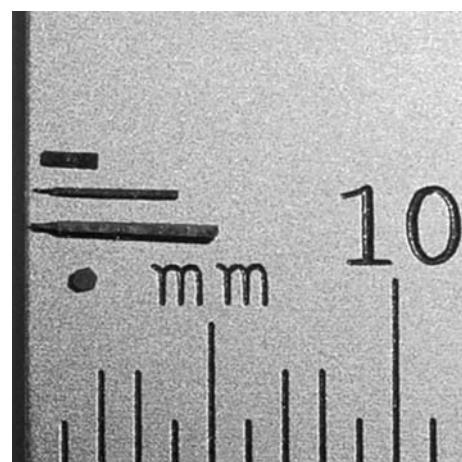


Abbildung 16. Photographie von langen hexagonalen Stäben von $Ba_8CoRh_6O_{21}$, die in einem K_2CO_3 -Fluss gezüchtet wurden. Wiedergabe aus Lit. [82] mit Genehmigung. Copyright 2001, American Chemical Society.

erhalten. Die Ausgangsmaterialien wurden zu einer Tablette gepresst, die auf einer Platinplatte auf $1000^\circ C$ erhitzt und dann mit $3^\circ C$ pro Stunde auf $800^\circ C$ abgekühlt wurde, worauf der Ofen ausgeschaltet wurde. Ein höheres Verhältnis von Flussmittel zu Ta_2O_5 in den Ausgangsmaterialien spiegelte sich im Na/Ta-Verhältnis der Endprodukte wider. In einer auf $950^\circ C$ erhitzten A_2CO_3 -Schmelze in einem Platintiegel stellten Abraham et al. eine Reihe von Uranoxiden her, darunter $A_2(UO_2)_2MO_6$ ($A = K, Rb$; $M = Mo, W$) und $K_8(UO_2)_8 \cdot (MoO_5)_3O_6$.^[87,88] Die Schmelze wurde mit $5^\circ C$ pro Stunde auf $25^\circ C$ heruntergekühlt, und überschüssiges Flussmittel wurde zur Isolierung der Kristalle mit Ethanol weggewaschen.

$K_{1.76}Mg_{3.25}Sb_{4.75}O_{16}$ ^[89] wurde in Form transparenter nadelförmiger Kristalle durch Lösen der binären Oxide in einem K_2CO_3 -Fluss erhalten. Die Ausgangsmaterialien wurden in einem Platinrohr eingeschlossen, das 150 min auf $1500^\circ C$ erhitzt und dann mit $10^\circ C$ pro Stunde auf $1300^\circ C$ abgekühlt und bei dieser Temperatur aus dem Ofen entnommen wurde. Kristalle von $BaZn_2Fe_{16}O_{27}$ ^[90] wurden bei $1340^\circ C$ aus einer Na_2CO_3 -Schmelze erhalten, wobei die Reaktion in einem abgedeckten Platintiegel durchgeführt wurde. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde das überschüssige Flussmittel mit heißer Salpetersäure entfernt. Darriet und Mitarbeiter stellten $Sr_4Mn_2NiO_9$ ^[91] und $Sr_4Mn_2CuO_9$ ^[92] durch Lösen von $SrCO_3$, Mn_2O_3 und dem jeweiligen Metalloxid in einem K_2CO_3 -Flussmittel her. Die Reaktionen erfolgten bei $1100^\circ C$ bzw. $927^\circ C$, und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden kleine blockförmige Kristalle durch Wegwaschen des Flussmittels mit Wasser isoliert. Kristalle von $Li_{1.746}Nd_{4.494}FeO_{9.493}$ (Abbildung 17)^[93] wurden ausgehend von polykristallinem $Li_5Nd_4FeO_{10}$ erhalten, das in einer 70-proz. Li_2CO_3 -Schmelze 2 Wochen auf $760^\circ C$ erhitzt wurde. Das Flussmittel wurde mit einem Gemisch aus Wasser, Alkohol und verdünnter Essigsäure entfernt, und schwarze polyedrische Kristalle wurden isoliert.

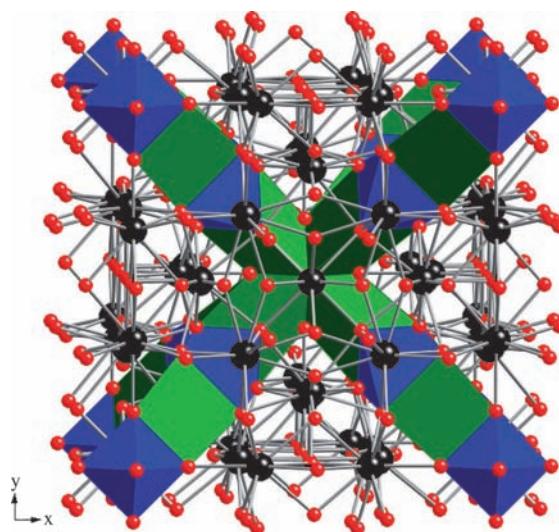


Abbildung 17. Kristallstruktur von $\text{Li}_{1.746}\text{Nd}_{4.494}\text{FeO}_{9.493}$ entlang [001]. Trigonale LiO_6 -Prismen grün, Nd^{3+} -Ionen schwarze Kugeln, FeO_6 -Oktaeder blau, O^{2-} -Ionen rote Kugeln.

3.6. Vanadate, Molybdate und Wolframate

Die binären Oxide V_2O_5 (Smp. 690°C), MoO_3 (Smp. 795°C) und WO_3 (Smp. 1473°C) sind trotz ihrer beträchtlichen Flüchtigkeit als Flussmittel eingesetzt worden, und in der Tat können Kristalle der einfachen Oxide leicht aus der Dampfphase erhalten werden. Weitauß attraktiver für die Kristallzucht von Oxiden sind jedoch die Natriumsalze NaVO_3 (Smp. 630°C), Na_3VO_4 (Smp. 858°C), Na_2MoO_4 (Smp. 687°C), $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (Smp. 876°C), Na_2WO_4 (Smp. 698°C) und $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (Smp. 746°C), die sich durch eine geringere Flüchtigkeit und ein hohes Lösungsvermögen für Oxide auszeichnen. Sie sind außerdem wasserlöslich, was die spätere Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch vereinfacht. Die Lithiumsalze, z.B. Li_2MoO_4 (Smp. 705°C), sowie Li_2MoO_4 enthaltende Eutektika wurden zur Herstellung von Berylliumoxiden eingesetzt. Schmelzen dieser Salze haben offenbar einen deutlich kovalenten Charakter. Aufgrund der hohen Oxidationszustände können Substitutionsprozesse weitgehend außer Acht gelassen werden, da V^{5+} , Mo^{6+} und W^{6+} in den Produktphasen normalerweise ihre eigenen kristallographischen Positionen besetzen.

Flussmittel auf Vanadat-, Molybdat- und Wolframatbasis sind sehr vielseitig in Bezug auf das Lösen von Kationen, lediglich Erdalkalimetalle bereiten offenbar Schwierigkeiten und werden selten in Produktkristallen gefunden. Praktisch jede Art von Reaktionsbehälter ist für diese Flussmittel geeignet. Der optimale Temperaturbereich liegt üblicherweise unterhalb von 800°C, wobei höhere Temperaturen die Verwendung von geschlossenen Behältern erfordern, um ein übermäßiges Verdampfen zu verhindern. Die Alkalimetallvanadate, -molybdate und -wolframate können leicht in Wasser oder heißen alkalischen Lösungen gelöst werden, um verbliebenes Flussmittel vom kristallinen Produkt zu entfernen.

Das Uranoxid $\text{Pb}(\text{UO}_2)(\text{V}_2\text{O}_7)$ ^[94] wurde nach Lösen von PbO und U_3O_8 in V_2O_5 aus dem Vanadatfluss erhalten. Die

Reaktionsmischung wurde in einem Platintiegel 2 h ungefähr am Schmelzpunkt von V_2O_5 erhitzt und dann mit 5°C pro Stunde auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Nach Waschen des Rohprodukts mit Ethanol wurden gelbe Kristalle isoliert. Thoriumoxide sind ebenfalls unter Verwendung dieser Flussmittel zugänglich. So wurden $\text{K}_2\text{Th}(\text{MoO}_4)_3$ ^[95] und $\text{K}_8\text{Th}(\text{MoO}_4)_6$ ^[96] aus $\text{Th}(\text{MoO}_4)_2$ bzw. K_2MoO_4 in Form dreieckiger Prismen und plättchenförmiger Kristalle präpariert. Die Kalium-reichere Phase wurde erhalten, wenn das Verhältnis von Flussmittel zu Reagens von 3:2 zu 3:1 geändert und ein schnellerer Abkühlprozess angewendet wurde.

Die Verbindungen $\text{NaCa}_2\text{MV}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Mg, Co, Ni}$)^[97] wurden durch Reaktion von polykristallinem Material mit NaVO_3 in Verhältnissen zwischen 2:3 und 4:1 hergestellt. Die Mischungen wurden 20 h bei 756°C (Ni), 735°C (Mg) und 705°C (Co) getempert, binnnen 30 min um 65°C heruntergekühlt, bei dieser Temperatur weitere 50 h getempert und dann abgeschreckt (Abbildung 18). RbMnVO_4 ^[98]-Kristalle wurden

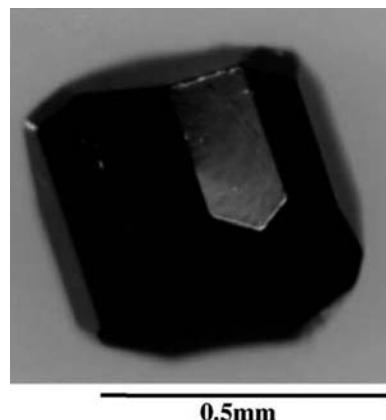


Abbildung 18. Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines großen präzischen $\text{NaCa}_2\text{CoV}_3\text{O}_{12}$ -Kristalls, der in einem NaVO_3 -Fluss gezüchtet wurde. Wiedergabe aus Lit. [97] mit Genehmigung. Copyright 2006, Elsevier.

aus in einer RbVO_3 -Schmelze gelöstem MnO durch Erhitzen auf 950°C in einem in ein Quarzrohr eingeschlossenen Goldrohr erhalten. Neben den gelben hexagonalen blockförmigen Kristallen von RbMnVO_4 fanden sich klare Kristalle von RbVO_3 , dunkelgrüne Kristalle von MnO und gelbgrüne Kristalle von $\text{Rb}_2\text{MnV}_2\text{O}_7$. Rote blockförmige Kristalle von $\text{Ln}_2(\text{Mo}_4\text{Sb}_2\text{O}_{18})$ ($\text{Ln} = \text{Y, La, Nd, Sm, Dy}$) (Abbildung 19)^[99] wurden in evakuierten Quarzampullen gezüchtet. Dazu wurden die binären Oxide Ln_2O_3 und Sb_2O_3 in geschmolzenem MoO_3 bei 900°C 4 d zur Reaktion gebracht. Nach der Reaktion wurde überschüssiges MoO_3 -Flussmittel mit einer 2-proz. Na_2CO_3 -Lösung weggeschwemmt.

Tiefblaue Nadeln von $\text{Na}_{1.7}\text{Cr}_{1.7}\text{Ti}_{6.3}\text{O}_{16}$ ^[100] wurden bei 1300°C aus Na_2CO_3 , Cr_2O_3 und TiO_2 in einem 14-fachen Überschuss von Na_2MoO_4 als Flussmittel erhalten. Na_2MoO_4 wurde *in situ* durch die Reaktion von Na_2CO_3 und MoO_3 erzeugt und konnte nach Beendigung der Reaktion mit Wasser weggeschwemmt werden. Einkristalline hexagonale Plättchen von $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ ^[101] (Abbildung 20) wurden bei 1350°C in einer abgeschmolzenen Platinampulle erhalten. Dabei

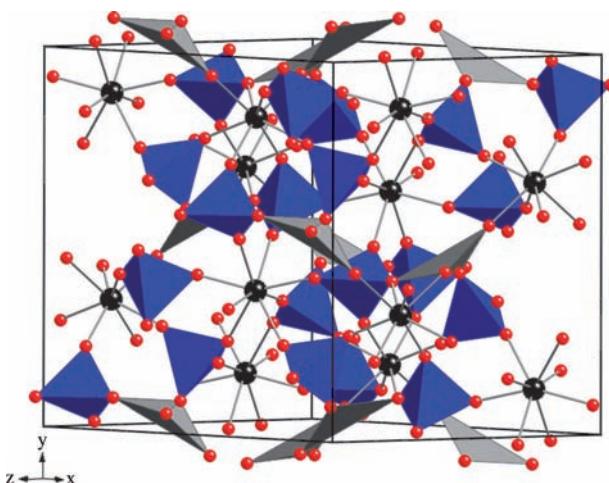


Abbildung 19. Kristallstruktur von $\text{Ln}_2(\text{Mo}_4\text{Sb}_2\text{O}_{18})$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}$). Ln^{3+} -Ionen schwarze Kugeln, MoO_4 -Tetraeder blau, quadratische SbO_5 -Pyramiden grau, O^{2-} -Ionen rote Kugeln.

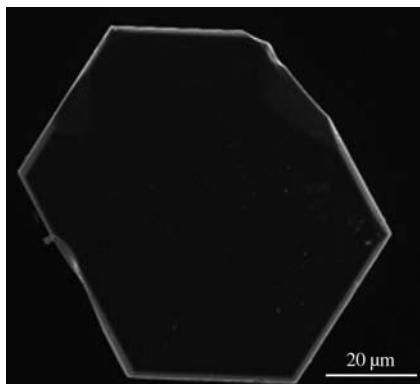


Abbildung 20. Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines in einem K_2MoO_4 -Fluss gezüchteten, hexagonalen $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_2$ -Plättchens. Wiedergabe nach Lit. [101] mit Genehmigung. Copyright 2009, Wiley.

wurden die binären Oxide in geschmolzenem K_2MoO_4 im Verhältnis 1:20 gelöst. Kristalle von $\text{Rb}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ ^[102] wurden aus dem in $\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ gelösten, polykristallinen Material gezüchtet. Nach Abkühlen der Mischung mit 3 °C pro Stunde von 500 °C auf 400 °C wurden farblose Würfel mit bis zu 2 mm Kantenlänge isoliert. Die Verbindungen ANbW_2O_9 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$)^[103] wurden aus Nb_2O_5 erhalten, das in $\text{K}_2\text{O}\text{-WO}_3$ - oder $\text{Rb}_2\text{O}\text{-WO}_3$ -Flussmittel zur Reaktion gebracht wurde. Abkühlen der Mischung mit 1 °C pro Stunde von 1050 °C auf 700 °C ergab große hexagonale, plättchenförmige oder prismatische Kristalle mit Größen zwischen 5 und 10 mm. Hellbraune hexagonale Prismen aus KFeGeO_4 ^[104] wurden in einer 1:1-Mischung aus KVO_3 und K_2MoO_4 als Flussmittel erhalten. Dazu wurde das polykristalline Material in der Schmelze 3 d bei 875 °C erhitzt und dann mit einer extrem langsamen Geschwindigkeit von 0.6 °C pro Stunde auf 725 °C heruntergekühlt. Anschließend wurde bis auf Raumtemperatur abgekühlt und überschüssiges Flussmittel mit heißem Wasser entfernt.

3.7. Alkalimetalloxide, -peroxyde und -superoxide

Alkalimetalloxide, -peroxyde und -superoxide stellen eine umfangreiche Gruppe von Oxiden dar, die als Flussmittel zur Herstellung vieler wasserempfindlicher Verbindungen eingesetzt wurden. Diese Verbindungsgruppe ist äußerst feuchtigkeitsempfindlich und reagiert heftig mit Wasser unter Bildung von Hydroxiden. Die einfachen Oxide Na_2O (Smp. 1132 °C), K_2O (Smp. 707 °C), Rb_2O (Smp. > 500 °C), Cs_2O (Smp. 490 °C), die Peroxide Na_2O_2 (Smp. 675 °C) und K_2O_2 (Smp. 490 °C) sowie die Superoxide KO_2 (Smp. 490–530 °C) und CsO_2 (Smp. 432 °C) wurden als Schmelzen zur Herstellung vieler Alkalimetall-Übergangsmetalloxide genutzt, insbesondere von Hoppe und Mitarbeitern.

Die Alkalimetalloxide, -peroxyde und -superoxide wurden mit sämtlichen Elementfamilien des Periodensystems verwendet. In einer typischen Kristallzüchtung werden die binären Oxide mit weiteren Oxidreagentien vermischt (die vor der Verwendung sorgfältig getrocknet werden müssen), dann auf Temperaturen knapp über dem Schmelzpunkt der binären Oxide erhitzt und über Wochen oder sogar Monate bei dieser Temperatur getempert. Die Reaktion muss in einer Nickel-, Silber-, Gold- oder Platinampulle stattfinden, die ihrerseits typischerweise unter Vakuum in ein Quarzrohr eingeschmolzen wird. Dies gewährleistet die Abwesenheit von Feuchtigkeit während der Reaktion. Dieser Ansatz ist gut geeignet, um alkalimetallreiche Oxidzusammensetzungen herzustellen, die in der Regel äußerst feuchtigkeitsempfindlich sind. Wegen der akuten Feuchtigkeitsempfindlichkeit kann zum Wegwaschen des überschüssigen Flussmittels kein Lösungsmittel verwendet werden, sodass die Kristalle mechanisch isoliert werden müssen. (Nebenbei sei angemerkt, dass wir wegen der raschen Zersetzung unter Umgebungsbedingungen auch keine Photographien von Kristallen finden konnten, die in solchen Flussmitteln gezüchtet wurden.)

Die Synthese von $\text{Cs}_2\text{Na}_2[\text{IrO}_4]$ ^[5] (Abbildung 21) wurde z.B. durch Mischen von $\text{CsO}_{0.52}$, Na_2O_2 , IrO_2 und Iridiummetall im Verhältnis 3.52:1.3:1:1 in einer Silberampulle erreicht, die sich wiederum in einer verschlossenen Quarz-

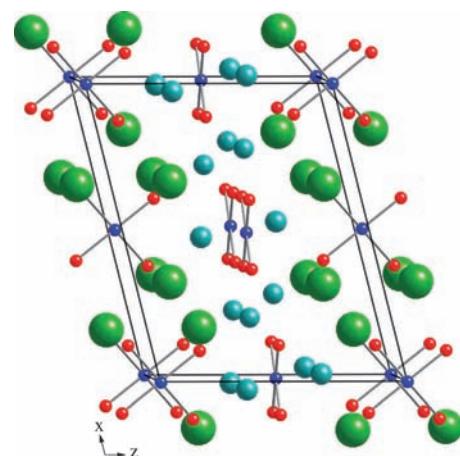


Abbildung 21. Kristallstruktur von $\text{Cs}_2\text{Na}_2[\text{IrO}_4]$ entlang b^* . Cs^+ -Ionen grüne Kugeln, Na^+ -Ionen blaugrüne Kugeln, Ir^{4+} -Ionen blaue Kugeln, O^{2-} -Ionen rote Kugeln.

ampulle befand. Die Mischung wurde rasch auf 400 °C, dann langsam auf 760 °C erhitzt und dort 46 Tage gehalten. Man erhielt sehr wasserempfindliche, schwarze blockförmige Kristalle. Ebenso wurde $\text{CsK}_5[\text{RuO}_5][\text{RuO}_4]$ ^[105] durch 34-tägiges Erhitzen inniger Mischungen der binären Oxide $\text{KO}_{1.1}$, $\text{CsO}_{1.2}$, RuO_2 im Verhältnis $\text{K:Cs:Ru} = 2.2:1:1$ in einer abgeschmolzenen Quarzrohr befindlichen Silberampulle bei 750 °C präpariert. Es konnten dunkelgrüne wasserempfindliche blockartige Kristalle isoliert werden. Die Synthese von $\text{Cs}_2[\text{Li}_3\text{GaO}_4]$ ^[106] wurde durch 8-wöchiges Erhitzen einer Mischung aus Cs_2O und Li_5GaO_4 im Verhältnis 2:1 in einer abgeschmolzenen Platinampulle, die ihrerseits in einer Quarzampulle eingeschmolzen war, bei 750 °C durchgeführt. Dabei bildeten sich farblose, unregelmäßig geformte, luftempfindliche Kristalle. Auf ähnliche Weise wurden Kristalle von $\text{Rb}_3\text{NaPbO}_4$ ^[107] aus der Reaktion von Na_2PbO_3 und $\text{RbO}_{0.84}$ bei einem Rb:Na:Pb -Verhältnis von 4:2:1 in einem Silberschiffchen in einem Quarzrohr erhalten. Die Mischung wurde mit 5 °C pro Stunde 180 Tage lang bei 480 °C getempert und dann mit 3 °C pro Stunde wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, um farblose, wasserempfindliche Kristalle zu ergeben.

Oxide wie $\text{Sr}_{12}\text{NaNi}_7\text{O}_{23}$ ^[108] wurden in Gegenwart großer Überschüsse an Alkalimetall hergestellt, das hier implizit als Flussmittel eingesetzt wurde. Im genannten Beispiel wurde ein Überschuss von Na_2O_2 -Flussmittel zu einer 2:1-Mischung von SrCO_3 und NiO gegeben, die vorab einen Tag bei 1000 °C getempert worden war. Das Reaktionsgemisch wurde in einer Silberampulle abgeschmolzen und sechs Tage bei 750 °C getempert. Schwarze Kristalle von $\text{Sr}_{12}\text{NaNi}_7\text{O}_{23}$ wurden gebildet. Die Herstellung von $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$ -Einkristallen (Abbildung 22)^[109] unter Verwendung von KO_2 -Flussmittel ist eines der seltenen Beispiele, bei dem das Alkalimetall nicht in das Endprodukt eingebaut wird. BaO , ZnO und In_2O_3 wurden zusammen mit dem Flussmittel KO_2 im Verhältnis 2:1:1:2 in eine Silberampulle eingeschmolzen und 12 Tage bei 750 °C getempert. Die Ampulle wurde dann mit 2.5 °C pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt, und man erhielt farblose oktaedrische Kristalle.

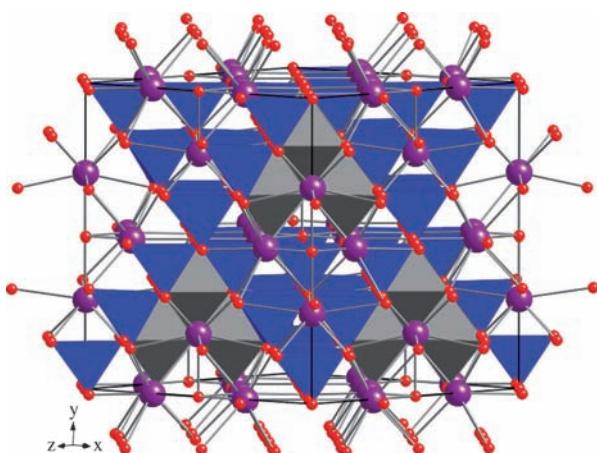


Abbildung 22. Kristallstruktur von $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{Zn}_5\text{O}_{11}$. Ba^{2+} -Ionen violette Kugeln, InO_6 -Oktaeder grau, ZnO_4 -Tetraeder blau, O^{2-} -Ionen rote Kugeln.

3.8. Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide

Hydroxide wurden in großem Umfang zur Herstellung von Oxidkristallen eingesetzt. Sie stellen in vielerlei Hinsicht ein komplexeres Flussmittel dar als andere einfache anorganische Salze, da hier der Wassergehalt einen beträchtlichen Einfluss auf die Oxoacidität (pH_2O -Wert) der Schmelze hat. Die Hydroxide haben niedrige Schmelzpunkte, z. B. LiOH 462 °C, NaOH 318 °C, KOH 420 °C, RbOH 301 °C, CsOH 342 °C, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 375 °C und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 407 °C. Die Schmelzpunkte können durch eutektische Kombinationen weiter bis auf unter 200 °C gesenkt werden. Außerdem beeinflusst der Wassergehalt der Hydroxide (kommerziell verfügbare Hydroxide haben Wassergehalte von 15–20 Gew.-%) den Schmelzpunkt, der mit zunehmendem Wassergehalt bis zur Grenze der Bildung einer wässrigen Lösung abnimmt. Demzufolge kann sich der Schmelzpunkt beim Erhitzen unter Wasserverlust verändern, sofern nicht in einem geschlossenen System gearbeitet wird. Im extremsten Fall wandeln sich die Hydroxide in die einfachen Oxidanhydride um. Der Wassergehalt ist ein bestimmender Faktor für die Lösungchemie, die gemäß dem Lux-Flood-Konzept der Oxoacidität von stark sauer bei hydratisierten Hydroxiden (hoher pH_2O) bis extrem basisch bei Oxidanhydriden (niedriger pH_2O) reichen kann.^[32,33] Bestimmte Metallkationen sind in jeweils spezifischen Aciditätsbereichen löslich, und je nach pH_2O -Wert kann fast jedes Element des Periodensystems in Hydroxidschmelzen gelöst werden. Ein ausführlicher Bericht über die Verwendung von Hydroxidschmelzen zur Herstellung von Platinmetalloxiden wurde erst kürzlich veröffentlicht, wobei der Schwerpunkt auf den vielen Eigenheiten der Kristallzüchtung in Hydroxidflussmitteln lag.^[2]

Metalle werden beim Lösen in Hydroxiden häufig in ungewöhnlich hohen Oxidationszuständen stabilisiert. Typischerweise werden Reaktionen in Hydroxidschmelzen in Korund- oder Silbertiegeln durchgeführt. Korundtiegel sind bei hohen Temperaturen einsetzbar, können aber vom Flussmittel angegriffen werden, was zu Aluminiumkontaminationen der Produktphase führen kann. Dagegen sind Silbertiegel und -ampullen gegenüber Hydroxidflussmitteln inert, ihr Anwendungsbereich ist aber durch den Schmelzpunkt des Silbers (961 °C) begrenzt. In abgeschmolzenen Silberampullen kann der Wassergehalt und damit die Säurestärke, die zum Lösen bestimmter Metallocide (z. B. Seltenerdeoxide) erforderlich ist, über Tage bei hohen Temperaturen aufrechterhalten werden. Im Anschluss an die Reaktion können die erstarnten Hydroxidschmelzen in Wasser oder, bei feuchtigkeitsempfindlichen Zusammensetzungen, in Methanol gelöst werden.

Hydroxidflussmittel wurden von zur Loya und Mitarbeitern zur Herstellung von Einkristallen vieler komplexer Übergangsmetallocide genutzt. So wurden $\text{Sr}_3\text{NaNbO}_6$ und $\text{Sr}_3\text{NaTaO}_6$ ^[110] durch Auflösen von Nb_2O_5 oder Ta_2O_5 in einer $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{-NaOH}$ -Schmelze erhalten. Wurde die Reaktion in abgeschmolzenen Silberampullen durchgeführt, so fanden sich blassgrüne hexagonale Prismen, während in locker abgedeckten Silbertiegeln hellbraune Stäbchen entstanden. Beide Kristalle ergaben die gleiche Strukturlösung, und die Farbdifferenz wurde geringfügigen Sauerstofffehlstellen zu-

geschrieben, die bei der Reaktion im offenen System eingeführt wurden. Schwarze hexagonale blockartige Kristalle der Ruthenate $\text{Ln}_{14}\text{Na}_3\text{Ru}_6\text{O}_{36}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$)^[111] wurden bei 600°C in einem NaOH -Fluss gezüchtet. Die Pr -Verbindung erforderte die Zugabe von Os-Metall als Reduktionsmittel, um den Oxidationszustand +3 bei Pr aufrechtzuerhalten. $\text{LuNaPd}_6\text{O}_8$ (Abbildung 23)^[112] wurde durch Auflösen von Lu_2O_3 und $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ oder Pd-Metall in einer NaOH -

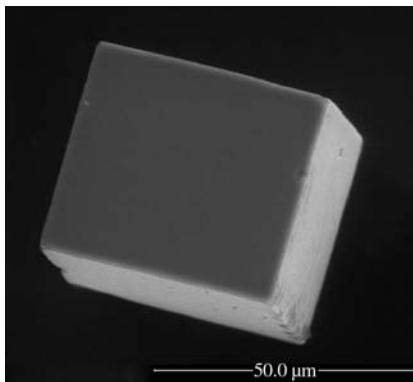


Abbildung 23. Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines kubischen blockförmigen Kristalls von $\text{LuNaPd}_6\text{O}_8$, der in einem NaOH -Fluss gezüchtet wurde. Wiedergabe aus Lit.[112] mit Genehmigung. Copyright 2006, Elsevier.

Schmelze bei 700°C erhalten; die schwarzen kubischen Kristalle wurden nach Auflösen des Flussmittels in Wasser isoliert. Andere Palladate wie LnKPdO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$)^[113] wurden als goldbraune Nadeln ausgehend von frühen Seltenerdoxiden und Pd-Metall in einer KOH -Schmelze bei 750°C hergestellt.

Die Rhenate $\text{Sr}_2\text{LiReO}_6$, $\text{Sr}_2\text{NaReO}_6$, $\text{Ba}_2\text{LiReO}_6$ und $\text{Ba}_2\text{NaReO}_6$ ^[114] wurden aus NH_4ReO_4 oder Re-Metall in den jeweiligen Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden präpariert. Dazu wurden die Reaktionsmischungen 12 h lang entweder auf 700°C oder 750°C erhitzt, wobei die bei 700°C erhaltene Ausbeute höher war, bei 750°C aber die Kristallqualität besser war. Interessanterweise ergab die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\text{Sr}_2\text{LiReO}_6$ eine kubische Symmetrie, während das über eine konventionelle Festkörperroute erhaltene Pulver tetragonale Symmetrie aufwies. Möglicherweise wurde über die Flussmittelroute ein kinetisch kontrolliertes Produkt isoliert, das bei höheren Temperaturen nicht entstehen kann. Glänzende schwarze prismatische Kristalle (Abbildung 24) von $\text{Ba}_2\text{LiOsO}_6$ und $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ ^[115] wurden bei 600°C in Korundtiegeln erhalten. Os-Metall wurde in einer Schmelze aus $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und entweder einem $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -KOH-Eutektikum oder NaOH gelöst. Die Iridate $\text{La}_9\text{RbIr}_4\text{O}_{24}$ ^[116] und $\text{Sm}_2\text{NaIrO}_6$ ^[117] wurden als schwarze Kristalle aus der Lösung von Ir-Metall und dem jeweiligen Seltenerdoxid in einem Hydroxidflussmittel bei 650°C erhalten. Bei $\text{La}_9\text{RbIr}_4\text{O}_{24}$ war das Flussmittel RbOH , während es bei $\text{Sm}_2\text{NaIrO}_6$ eine eutektische NaOH - CsOH -Mischung war. Gelbe prismatische Kristalle von $(\text{NaLa}_2)\text{NaPtO}_6$ ^[118] wurden aus einer NaOH -Schmelze erhalten. Dazu wurden in

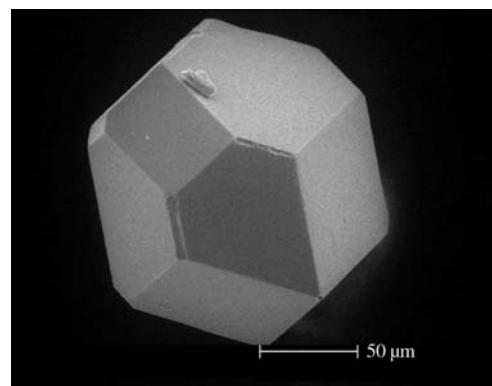


Abbildung 24. Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines in einem $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{-NaOH}$ -Fluss gezüchteten, prismatischen $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ -Kristalls. Wiedergabe aus Lit.[115] mit freundlicher Genehmigung. Copyright 2002, Elsevier.

einem Silbertiegel La_2O_3 und $[(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6]$ sowie 2 g Wasser zu 10 g NaOH -Flussmittel gegeben und 12 h lang auf 700°C erhitzt, anschließend wurde der Ofen ausgeschaltet und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Viele andere Arbeitsgruppen haben ebenfalls Oxid-Einkristalle aus Hydroxidschmelzen hergestellt. So wurden NaKLaNbO_5 und $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Gd}_4\text{Nb}_2\text{O}_{13}$ ^[119] als dünne rechteckige Plättchen durch Lösen von Nb_2O_5 und des jeweiligen Seltenerdoxids in einer eutektischen NaOH - KOH -Mischung erzeugt. Die Reagenzien wurden in einen Platintiegel gegeben und auf 400°C (La) oder 450°C (Gd) erhitzt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und überschüssiges Flussmittel mit Wasser entfernt. Stacy et al. erhielten $\text{Sr}_{18}\text{Ru}_{1.9}\text{Bi}_{4.1}\text{O}_{33}$ ^[120] aus RuO_2 und Bi_2O_3 in einer aus $\text{Sr}(\text{OH})_2$ und KOH bestehenden Schmelze. Nach 6 h Erhitzen auf 750°C wurde die Mischung langsam über 48 h auf 600°C heruntergekühlt und dann auf Raumtemperatur abgeschreckt, was rubinrote Kristalle ergab, die mechanisch isoliert werden konnten. Bernsteinfarbene Prismen aus BaKFeO_3 (Abbildung 25)^[121] wurden durch Lösen von Fe_2O_3

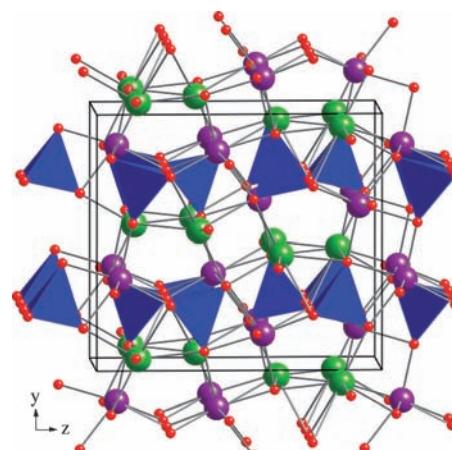


Abbildung 25. Kristallstruktur von BaKFeO_3 entlang [100]. Ba^{2+} -Ionen violette Kugeln, K^+ -Ionen grüne Kugeln, FeO_4 -Tetraeder blau, O^{2-} -Ionen rote Kugeln.

in einem Fluss aus $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und KOH bei 750°C erzeugt. Müller-Buschbaum und Mitarbeiter präparierten klare tafelförmig geformte Kristalle von $\text{Ba}_4\text{Ti}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{27}$,^[122] indem BaCO_3 und TiO_2 mit einem zweifachen Überschuss an NaOH bei 1300°C zur Reaktion gebracht und dann auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die Verbindungen $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co, Ni, Cu, Au}$)^[123, 124] wurden als Einkristalle in einem LiOH -Fluss hergestellt. Im Falle der Au -Verbindung wurden Au -Pulver und $\text{La}(\text{OH})_3$ eingesetzt, ansonsten verwendete man La_2O_3 und das jeweilige binäre Metalloxid. Die Reaktionsmischungen wurden in einem Korundschiffchen bei 750° (Au) bzw. 800°C (Co, Ni, Cu) erhitzt, bis der größte Teil des überschüssigen LiOH -Flussmittels verdampft war. Nach dem Abkühlen wurde verbleibendes, erstarrtes Flussmittel mit siedendem Wasser entfernt.

3.9. Komplexe Schmelzen

Neben den reinen Flussmitteln gibt es eine noch größere Zahl von Flussmittelgemischen, z.B. die bereits erwähnten PbO-PbF_2 - und $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ -Systeme. Häufig existiert eine Produktphase wie z.B. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, aber auch wenn dies nicht der Fall ist, führt die Verwendung von Flussmittelgemischen oft zu Synergien bei der Kristallzucht. So wurden Gemische wie $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{-BaCl}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ oder $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ mit großem Erfolg eingesetzt, wobei die einzelnen Komponenten jeweils spezifische Vorteile einbringen. Wie bereits erwähnt, vergrößert B_2O_3 den Metastabilitätsbereich und verringert zudem den Gesamtdampfdruck. Mineralisatoren wie KF können die Stabilisierung von Metallkationen in Schmelzen erleichtern. Das Auffinden des „besten“ Flussmittels ist schwierig, aber das Auffinden eines „sehr guten“ Flussmittels ist auf jeden Fall machbar, da im Allgemeinen mehr als ein Flussmittel zu qualitativ hochwertigen Kristallen führt. Plant man die Anwendung einer komplexen Schmelze, so können entsprechende Phasendiagramm zu Rate gezogen werden, die für einfache Flussmittel in der Literatur zu finden sind und Auskunft über die Schmelzpunkte unterschiedlicher Zusammensetzungen geben können. Sobald wir allerdings die Reagenzien mit hinzunehmen, wird es zunehmend unwahrscheinlich, dass solch ein komplexes Phasendiagramm (das häufig aus vier oder mehr Komponenten besteht) erarbeitet wurde. Die Unkenntnis des Phasendiagramms sollte uns jedoch nicht davon abhalten, zusätzliche Komponenten zur Optimierung des Kristallwachstumsprozesses einzubinden, da die Zugabe einiger weniger Prozent einer zusätzlichen Komponente, die z.B. die Löslichkeit der Reagenzien im Flussmittel beeinflussen kann, den Schmelzpunkt typischerweise nicht sehr verändert. Ein gewisser Grad an explorativen Studien zur Identifizierung praktischer Kristallwachstumsbedingungen (Temperatur, Zeit, Flussmittel, Konzentration) ist natürlich in jedem Fall erforderlich.

Müller-Buschbaum und Mitarbeiter erzeugten $\text{Ba}_3\text{CaRu}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_9$ und $\text{Ba}_3\text{CaRu}_{0.5}\text{Ir}_{1.5}\text{O}_9$,^[125] in einem Flussmittelgemisch aus $\text{BaCl}_2\text{·}2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{·}8\text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis 5:1. BaCO_3 , CaCO_3 , Ru und Ta_2O_5 oder IrO_2 wurden 9 Tage bei 1050°C in der Schmelze zur Reaktion gebracht, wobei $\text{BaCl}_2\text{·}2\text{H}_2\text{O}$ kontinuierlich neu zugegeben wurde, um

Verdampfungsverluste zu kompensieren. Nach dem Abkühlen wurde überschüssiges Flussmittel mit verdünnter HCl gelöst, und es wurden schwarze hexagonale Plättchen erhalten. Mit dem gleichen Flussmittels stellten Stacy et al. schwarze hexagonale Kristalle der Verbindung $\text{M}_6\text{Ba}_{46}\text{Cu}_{24}\text{O}_{84}$ ($\text{M} = \text{Al, Ti, Fe, Ga, Ge, Zr}$) her (Abbildung 26).^[126] Hier wurde das jeweilige binäre Metalloxid (oder $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ im Falle von Eisen) sowie CuO bei 750°C im

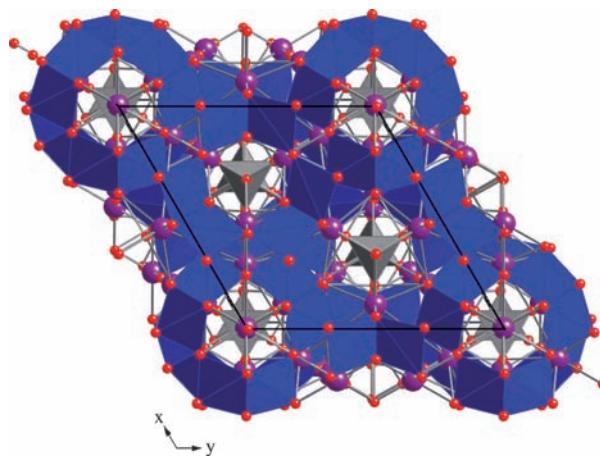


Abbildung 26. Kristallstruktur von $\text{M}_6\text{Ba}_{46}\text{Cu}_{24}\text{O}_{84}$ ($\text{M} = \text{Al, Ti, Fe, Ga, Ge, Zr}$) entlang [001]. MO_4 -Tetraeder grau, Ba^{2+} -Ionen violette Kugeln, CuO_4 -Tetraeder blau, O^{2-} -Ionen rote Kugeln.

Flussmittel gelöst, dann über 36 h auf 600°C abgekühlt, bevor der Ofen ausgeschaltet wurde. Kubische Kristalle (Abbildung 27) von $\text{K}_4[\text{Ln}_6\text{Pt}_2\text{O}_{15}]$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$)^[127] wurden von zur Loya et al. in einer aus KOH und KF bestehenden Schmelze gezüchtet. Die Seltenerdoxide und $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$

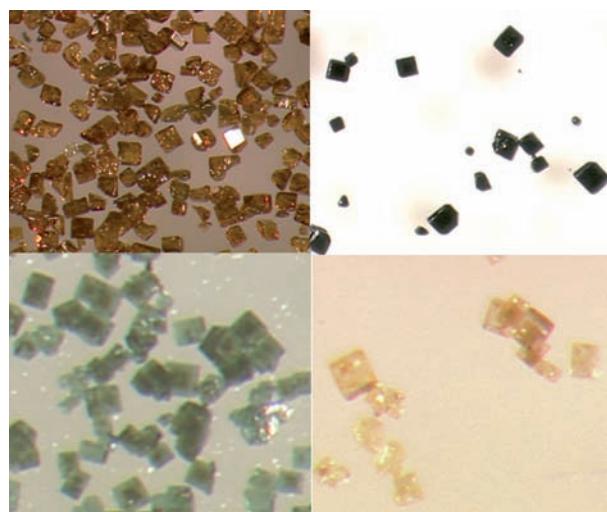


Abbildung 27. Photographien von kubischen blockförmigen Kristallen von $\text{K}_4[\text{Ln}_6\text{Pt}_2\text{O}_{15}]$, die in einem KOH-KF -Fluss gezüchtet wurden. $\text{Ln} = \text{La}$ (oben links), Pr (oben rechts), Nd (unten links), Sm (unten rechts). Wiedergabe aus Lit. [127] mit Genehmigung. Copyright 2009, American Chemical Society.

wurden zwischen 12 und 24 h lang bei 650°C zur Reaktion gebracht und dann langsam abgekühlt; zur Isolierung der Kristalle von überschüssigem Flussmittel wurde mit Ultraschall in Wasser behandelt.

Die komplexen Oxide $\text{Bi}_{0.78}\text{Li}_2\text{Rh}_6\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{0.75}\text{Sc}_{1.10}(\text{Rh}_{4.92}\text{Sc}_{1.08})\text{O}_{12}$ und $\text{Bi}_{0.68}\text{Be}_2\text{Rh}_6\text{O}_{12}$ ^[128] wurden bei 1100°C aus Rh_2O_3 und Li_2CO_3 , Sc_2O_3 oder BeO in einer aus 75% Bi_2O_3 und 25% V_2O_5 bestehenden Schmelze präpariert. Nach dem Abkühlen wurde das Flussmittel bei 87°C in HNO_3 gelöst, um schwarze glänzende Nadeln (Abbildung 28) mit

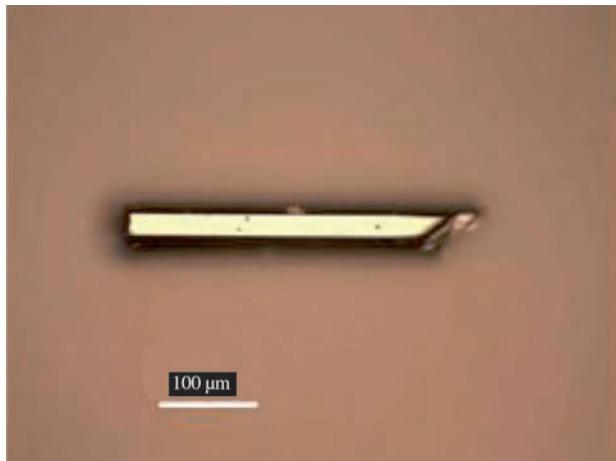


Abbildung 28. Photographie eines in einem $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ -Fluss gezüchteten, metallischen säulenförmigen $\text{Bi}_{0.78}\text{Li}_2\text{Rh}_6\text{O}_{12}$ -Kristalls. Wiedergabe aus Lit. [128] mit Genehmigung. Copyright 2009, American Chemical Society.

einer Länge von bis zu 4 mm zu erhalten. Rosseinsky und Mitarbeiter züchteten kubische Kristalle von $\text{Bi}_2\text{Mn}_{1.33}\text{Ni}_{0.67}\text{O}_6$ ^[129] mit einer Kantenlänge von bis zu 1 mm in einem Flussmittelgemisch aus Bi_2O_3 und NaCl . Dafür wurden die Oxide MnO_2 und NiO in der Schmelze stufenweise auf 800°C, 850°C und 875°C erhitzt, dann mit 0.5°C pro Stunde auf 820°C und anschließend rasch auf Raumtemperatur abgekühlt. LiCuVO_4 ^[130] wurde in Form großer schwarzer Kristalle mit einer Größe bis zu $4 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$ in einem Flussmittelgemisch aus 47 Mol-% LiCl und 53 Mol-% LiVO_3 erhalten. Polykristallines Material wurde in der Schmelze bei 560°C gelöst und dann langsam auf 520°C gekühlt, anschließend wurde der Ofen ausgeschaltet.

Greedan et al. erhielten dünne farblose Tafeln von $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ^[131] in einer $\text{KF-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Schmelze. Die binären Oxide Nd_2O_3 und TiO_2 wurden dazu 2 h im Flussmittel auf 1100°C erhitzt und dann mit 1°C pro Stunde auf 1000°C gekühlt; zu diesem Zeitpunkt wurde die Reaktionsmischung aus dem Ofen genommen und das überschüssige Flussmittel aus dem Platintiegel dekantiert. $\text{Th}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{VO}_4$ ^[132] wurde in $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$ -Flussmittel (2:1) hergestellt, das *in situ* $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ bildet. Dafür wurde ThO_2 in der Schmelze bei 1000°C gelöst und dann auf 750°C gekühlt; dann wurde der Tiegel umgedreht, sodass das geschmolzene Flussmittel in den Deckel des Tiegels fließen konnte. Nach dem vollständigen Abkühlen der Reaktion wurde das erstarrte Flussmittel im Deckel durch

Eintauchen in heiße verdünnte HNO_3 gelöst, und Platten mit einer Kantenlänge bis zu 10 mm konnten isoliert werden. Metallische Kristalle von $(\text{Bi}_{0.75}\text{Pb}_{0.25})(\text{Fe}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})\text{O}_3$ ^[133] wurden bei 1200°C in einer Schmelze aus 70% PbO und 30% Bi_2O_3 gezüchtet; überschüssiges Flussmittel konnte mit Eisessig gelöst werden.

Eine ganze Reihe von Kristallen wurde in Flussmittelgemischen mit B_2O_3 erhalten. Zur Herstellung von $\text{BaSn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ ^[134] wurden die Oxide BaO , Fe_2O_3 und SnO_2 in einer Schmelze aus BaCl_2 und B_2O_3 gelöst. Da die Reaktion auf 1350°C erhitzt wurde, verdampfte ein Teil des Flussmittels, während der Rest mit verdünnter HNO_3 weggeschwemmt wurde, um große, rotbraune, hexagonale Plättchen zu ergeben. Schwarze, glänzende, parallelepipedförmige Kristalle von MnVSb_6 ^[135] wurden aus einem Flussmittel aus 90.4 Gew.-% V_2O_5 und 9.6 Gew.-% B_2O_3 erhalten. Dabei wurden Sb_2O_5 und Mangancarbonat oder Manganacetat-tetrahydrat in der Schmelze 3 h auf 900°C erhitzt und dann mit 1.5°C pro Stunde auf 700°C abgekühlt; zu diesem Zeitpunkt wurde das geschmolzene Flussmittel auf eine Stahlplatte gegossen und mit verdünnter HCl weggeschwemmt. Kristalle von $\text{PbYb}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Nb}$, Ta) und $\text{PbMg}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_3$ ^[136] wurden in einem Flussmittel aus $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ mit einer maximalen Temperatur von 1200°C erhalten. Während des Abkühlens der Reaktionsmischungen wurde geschmolzenes Flussmittel bei 880°C dekantiert, dann wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und verbliebenes, erstarrtes Flussmittel mit heißer Essigsäure und verdünnter Salpetersäure weggeschwemmt. Man erhielt oktaedrische Kristalle (Abbildung 29) mit Größen von bis zu 6 mm. Eine aus Bi_2O_3 , K_2CO_3 und KCl bestehende Schmelze wurde eingesetzt, um hexagonale Plättchen von $[\text{Bi}_{0.84}\text{CaO}_2]_2[\text{CoO}_2]_{1.69}$

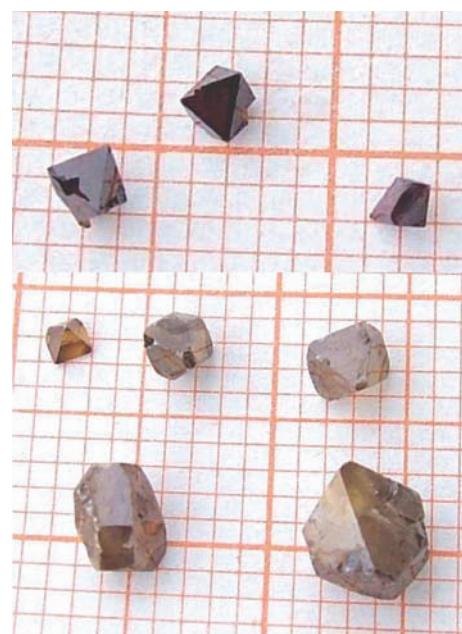


Abbildung 29. Photographie von prismatischen Kristallen von $\text{PbYb}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (oben) und $\text{PbMg}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_3$ (unten), gezüchtet in einem $\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Fluss. Wiedergabe aus Lit. [136] mit Genehmigung. Copyright 2008, Elsevier.

mit Flächen von 5–10 mm² zu züchten.^[137] Dabei wurde ein vorreagiertes Pulver aus Bi₂O₃, CaCO₃ und Co₃O₄ 20 h lang in der Schmelze bei 900°C gelöst und anschließend mit 2°C pro Stunde auf 700°C abgekühlt, bevor der Ofen ausgeschaltet wurde. Dunkelrote prismatische Kristalle aus K_{1.45}Fe_{1.45}Ti_{6.55}O₁₆^[138] wurden bei 1450°C aus einem Flussmittel der Zusammensetzung K₂O-SiO₂-V₂O₅ präpariert. Sobald die Reaktion abgekühlt war, konnte das Flussmittel mit verdünnter HNO₃ entfernt werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Der Gebrauch von Flussmitteln zur Entdeckung von Materialien mittels explorativer Kristallzucht war und ist ein lohnendes Unterfangen. Zahllose Forscher haben über viele Jahre hinweg Flussmittel eingesetzt, um Kristalle aus allen möglichen Materialarten, nicht nur Oxiden, zu züchten. Auf diese Weise hat sich die Kristallzucht aus Flussmitteln als ein wertvolles Werkzeug der Materialchemie etabliert. Selbstverständlich ist das Gebiet viel zu umfangreich, um in einem Aufsatz wie dem vorliegenden umfassend behandelt zu werden, weshalb wir unseren Fokus auf einen kleinen Ausschnitt gelegt haben, nämlich die Kristallzucht quaternärer oder höherwertiger Oxide in Flussmitteln. Unser Ziel war das Illustrieren der Prinzipien anstelle einer erschöpfenden Behandlung. Hierzu haben wir die Wirksamkeit der am häufigsten eingesetzten Flussmittel dargestellt, um so dem Leser einen Leitfaden für die Kristallzucht von Oxiden in Flussmitteln an die Hand zu geben.

Die in diesem Aufsatz diskutierten Flussmittel (Bleioxid und Bleifluorid, Bismutoxid, Boroxid und Alkali-/Erdalkalimetallborate, Alkali- und Erdalkalimetallhalogenide, Alkalimetallcarbonate, Vanadate, Molybdate und Wolframate, Alkalimetallocide, -peroxide und/ -superoxide, Alkali- und Erdalkalihydroxide sowie verschiedene komplexe Schmelzen) wurden dahingehend ausgewählt, dass sie einige der besten Flussmittel für die Kristallzucht von Oxiden sind und dementsprechend häufig eingesetzt werden. Es sind sicherlich nicht die einzigen Flussmittel in der Literatur, und für einige Systeme sind es nicht einmal die besten. Für die meisten Oxide werden sie aber ihren Dienst verrichten.

Um Kristalle zukünftiger Materialien zu züchten, insbesondere Strukturen mit noch mehr Elementen, müssen Flussmittel gefunden werden, die noch diversere Mixturen von Oxidreagentien lösen können. Da einfache Flussmittel dies vermutlich nicht leisten können, wird die Kristallzucht hochkomplexer Oxide auch komplexere Flussmittel erfordern, und es wird Aufgabe der Wissenschaftler sein, existierende Flussmittel diesem Zweck anzupassen und zu modifizieren. Die Kristallzucht in Hochtemperaturlösungen ist ein adaptives Gebiet, und wir erwarten, dass neue Flussmittelkombinationen in Gebrauch kommen und die Herstellung neuer komplexer Oxide ermöglichen werden.

Mit dem Aufkommen neuer Verwendungsmöglichkeiten millimetergroßer Kristalle, z. B. für die Einkristallneutronenstreuung mit hochintensiven Neutronenquellen, wird die Anwendung von Flussmitteln zum Züchten größerer Kristalle zunehmend begehrt werden. Allerdings wird es stets ein

Spannungsfeld zwischen Kristallgröße und Durchsatz geben, und wenn das Züchten großer Kristalle für die Messung von Eigenschaften durchaus lohnend sein kann, so ist es typischerweise auch zeitaufwändiger. Die Kristallzucht aus Hochtemperaturlösungen bleibt eine ausgezeichnete Möglichkeit für exploratives, entdeckungsorientiertes Experimentieren, um sehr rasch eine Vielzahl neuer Materialien in Form submillimetergroßer Kristalle zu erzeugen. Glücklicherweise ist die Anpassung der Verfahren zur Synthese submillimetergroßer Kristalle (für Röntgenstrukturanalysen) an millimetergroße Kristalle (für Eigenschaftsmessungen und Neutronenstreuung) „nur“ eine Frage von Maßstab und Zeit, und wir erwarten in den kommenden Jahren mehr Berichte über die Züchtung größerer Kristalle in Flussmitteln mit dem Ziel der Messung physikalischer Eigenschaften.

Wir danken der National Science Foundation (DMR:0804209) und dem Department of Energy, BES, Center for Heterogeneous Functional Materials for Energy Systems (DE-SC0001061) für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 18. April 2011
Online veröffentlicht am 30. Januar 2012

Übersetzt von Dr. Christiane Feldmann-Leben, Ettlingen

- [1] D. Elwell, H. J. Scheel, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*, Academic Press, New York, **1975**.
- [2] S. J. Mugavero III, W. R. Gemmill, I. P. Roof, H.-C. zur Loya, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 1950–1963.
- [3] M. G. Kanatzidis, R. Pöttgen, W. Jeitschko, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7156–7184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6996–7023.
- [4] D. Fischer, R. Hoppe, K. M. Mogare, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **2005**, *60*, 1113–1117.
- [5] K. Mader, R. Hoppe, *J. Alloys Compd.* **1992**, *183*, 198–209.
- [6] S. Voigt, R. Hoppe, *J. Less-Common Met.* **1989**, *156*, 97–104.
- [7] S. T. Schiffler, H. K. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* **1987**, *128*, 117–123.
- [8] D. E. Bugaris, J. A. Ibers, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5949–5964.
- [9] M. Sofin, E.-M. Peters, M. Jansen, *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 339–344.
- [10] J. A. Campá, M. P. Gutierrez, M. A. Monge, I. Rasines, C. Ruiz-Valero, *J. Solid State Chem.* **1994**, *108*, 230–235.
- [11] D. Arney, B. Porter, B. Greve, P. A. Maggard, *J. Photochem. Photobiol. A* **2005**, *199*, 1113–1117.
- [12] F. R. Cruickshank, D. M. Taylor, F. P. Glasser, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 937–941.
- [13] F. Galasso, L. Katz, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 647–650.
- [14] G. Liu, J. E. Greedan, *J. Solid State Chem.* **1995**, *115*, 174.
- [15] J. L. Luce, A. M. Stacy, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1508–1515.
- [16] J. B. Parise, C. C. Torardi, M.-H. Whangbo, C. J. Rawn, R. S. Roth, B. P. Burton, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 454–458.
- [17] J. Shannon, L. Katz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, *26*, 102–105.
- [18] R. W. Smith, J. L. Luce, D. A. Kesler, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4679–4682.
- [19] G. Svensson, J. Köhler, A. Simon, *Acta Chem. Scand.* **1992**, *46*, 244–248.
- [20] G. Svensson, J. Köhler, A. Simon, *J. Alloys Compd.* **1991**, *176*, 123–132.
- [21] J. T. Vaughan, J. B. Wiley, K. R. Poepelmeier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *598–599*, 327–338.
- [22] S. Wang, S.-J. Hwu, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 166–171.
- [23] A. Wold, K. Dwight, *J. Solid State Chem.* **1990**, *88*, 229–238.
- [24] S. Wang, S.-J. Hwu, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6920–6922.

- [25] M. Jansen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3896–3917; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3746–3766.
- [26] F. J. DiSalvo, *Science* **1990**, *247*, 649–655.
- [27] K. R. Poeppelmeier, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2577–2578.
- [28] M. Jansen, J. C. Schön, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3484–3490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3406–3412.
- [29] J. Hulliger, M. Aslam Awan, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4694–4702.
- [30] V. M. Goldschmidt, *Mater.-Nat. Kl.* **1926**, *2*, 117.
- [31] D. M. Giaquinta, H.-C. zur Loya, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 365–372.
- [32] H. Lux, *Z. Elektrochem.* **1939**, *45*, 303–309.
- [33] H. Flood, T. Forland, *Acta Chem. Scand. B* **1947**, *1*, 592–604.
- [34] N. Pienack, W. Bensch, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2062–2083; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2014–2034.
- [35] D. Kashchiev, *Nucleation*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **2000**.
- [36] I. V. Markov, *Crystal Growth for Beginners*, World Scientific, Singapore, **2003**.
- [37] P. Cubillas, M. W. Anderson in *Zeolites and Catalysis: Synthesis Reactions and Applications* (Hrsg.: J. Čejka, A. Corma, S. Zones), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, Kap. 1.
- [38] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1951**, *243*, 299–358.
- [39] K. Wichmann, I. P. Roof, H.-C. zur Loya, **2011**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [40] K.-B. Plötz, H. K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 253–258.
- [41] A. Teichert, H. K. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compd.* **1993**, *202*, 37–40.
- [42] A. Teichert, H. K. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* **1991**, *170*, 315–320.
- [43] M. Scheikowski, H. K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1755–1758.
- [44] A. Roesler, D. Reinen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *479*, 119–124.
- [45] J. Bredthauer, N. Wagner, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *593*, 193–199.
- [46] J. Ostorero, M. Nanot, F. Queyroux, J. C. Gilles, H. Makram, *J. Cryst. Growth* **1983**, *65*, 576–579.
- [47] B. N. Sun, R. Bouteiller, P. Sciau, E. Burkhardt, V. Rodriguez, H. Schmid, *J. Cryst. Growth* **1991**, *112*, 71–83.
- [48] C. Renard, P. Roussel, A. Rubbens, S. Daviero-Minaud, F. Abraham, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 2101–2110.
- [49] N. Ghosh, S. Elizabeth, H. L. Bhat, G. Nalini, B. Muktha, T. N. Guru Row, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 120–127.
- [50] U. Kolitsch, E. Tillmanns, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2003**, *59*, i43–i46.
- [51] M. Giot, P. Beran, O. Pérez, S. Malo, M. Hervieu, B. Raveau, M. Nevriva, K. Knizek, P. Roussel, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3225–3236.
- [52] D. M. Giaquinta, H.-C. zur Loya, *J. Alloys Compd.* **1992**, *184*, 151–160.
- [53] D. M. Giaquinta, G. C. Papaefthymiou, W. M. Davis, H.-C. zur Loya, *J. Solid State Chem.* **1992**, *99*, 120–133.
- [54] J. Huang, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **1992**, *100*, 170–178.
- [55] W. T. Fu, R. de Gilder, R. A. G. de Graaff, *Mater. Res. Bull.* **1997**, *32*, 657–662.
- [56] D. Mercurio, G. Trolliard, T. Hansen, J. P. Mercurio, *Int. J. Inorg. Mater.* **2000**, *2*, 397–406.
- [57] H. Vincent, E. Brando, B. Sugg, *J. Solid State Chem.* **1995**, *120*, 17–22.
- [58] J. A. Campá, C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, I. Rasines, C. Ruiz Valero, *J. Solid State Chem.* **1996**, *124*, 17–23.
- [59] J. Y. Lee, J. S. Swinnea, H. Steinfink, W. M. Reiff, S. Pei, J. D. Jorgensen, *J. Solid State Chem.* **1993**, *103*, 1–15.
- [60] I. Imaz, S. Péchev, I. Koseva, F. Bourée, P. Gravereau, P. Peshev, J.-P. Chaminade, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2007**, *63*, 26–36.
- [61] S. Park, D. A. Kesler, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 799–802.
- [62] A. R. Drews, W. Wong-Ng, T. A. Vanderah, R. S. Roth, *J. Alloys Compd.* **1997**, *255*, 243–247.
- [63] A. V. Mironov, S. Y. Istomin, O. G. D'yachenko, E. V. Antipov, *J. Solid State Chem.* **2001**, *157*, 1–7.
- [64] F. Licci, T. Besagni, J. Lábár, *Mater. Res. Bull.* **1987**, *22*, 467–476.
- [65] M. Gasperin, J. Rebizant, J. P. Dancausse, D. Meyer, A. Cousson, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 2278–2279.
- [66] I. E. Grey, A. Collomb, X. Obradors, *J. Solid State Chem.* **1991**, *91*, 131–139.
- [67] L. Gacem, D. Ouadjaout, J.-P. Chaminade, M. Maglione, R. Von der Mühl, S. Pechev, *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 2240–2245.
- [68] D. Schlüter, H. K. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compd.* **1993**, *191*, 305–308.
- [69] J. Wilkens, H. K. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compd.* **1991**, *177*, L31L33.
- [70] A. Tomaszewska, H. K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 534–536.
- [71] M. D. Smith, J. K. Stalick, H.-C. zur Loya, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2984–2988.
- [72] C. Dion, S. Obbade, E. Raekelboom, F. Abraham, M. Saadi, *J. Solid State Chem.* **2000**, *155*, 342–353.
- [73] U. Kolitsch, E. Tillmanns, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2003**, *59*, i55–i58.
- [74] B.-O. Marinder, M. Sundber, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 1303–1306.
- [75] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Takahashi, *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 627–629.
- [76] M. J. Geselbracht, A. M. Stacy, *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 1–5.
- [77] J. Köhler, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *553*, 106–122.
- [78] J. B. Claridge, R. C. Layland, W. H. Henley, H.-C. zur Loya, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1376–1380.
- [79] R. B. Macquart, W. R. Gemmill, M. J. Davis, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4391–4395.
- [80] M. J. Davis, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 122–129.
- [81] J. N. Mwamuka, W. R. Gemmill, K. E. Stitzer, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *J. Alloys Compd.* **2004**, *377*, 91–97.
- [82] H.-C. zur Loya, K. E. Stitzer, M. D. Smith, A. El Abed, J. Darriet, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5152–5156.
- [83] M. J. Davis, M. D. Smith, K. E. Stitzer, H.-C. zur Loya, *J. Alloys Compd.* **2003**, *351*, 95–100.
- [84] J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, J. Akimoto, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 2046–2052.
- [85] H. Yamane, H. Takahashi, T. Kajiwara, M. Shimada, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, *56*, 1177–1178.
- [86] H. Yamane, H. Takahashi, T. Kajiwara, M. Shimada, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, *55*, 1978–1980.
- [87] S. Obbade, S. Yagoubi, C. Dion, M. Saadi, F. Abraham, *J. Solid State Chem.* **2003**, *174*, 19–31.
- [88] S. Obbade, C. Dion, E. Bekaert, S. Yagoubi, M. Saadi, F. Abraham, *J. Solid State Chem.* **2003**, *172*, 305–318.
- [89] Y. Michiue, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 1840–1845.
- [90] M. N. Deschizeaux-Cheruy, M. Vallet-Regi, J. C. Joubert, *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 234–239.
- [91] A. El Abed, E. Gaudin, S. Lemaux, J. Darriet, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 887–897.
- [92] A. El Abed, E. Gaudin, J. Darriet, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2002**, *58*, i138–i140.
- [93] M. Drofenik, I. Ban, D. Makovec, D. Hanžel, A. Golobič, L. Golič, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 2–7.

- [94] S. Obbade, C. Dion, M. Saadi, S. Yagoubi, F. Abraham, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3909–3917.
- [95] M. Huyghe, M.-R. Lee, M. Quarton, F. Robert, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 244–246.
- [96] M. Huyghe, M.-R. Lee, S. Jaulmes, M. Quarton, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, *49*, 950–954.
- [97] K. Iishi, J. Utsumi, *J. Cryst. Growth* **2006**, *291*, 436–441.
- [98] H. Ben Yahia, E. Gaudin, J. Darriet, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 3103–3109.
- [99] G. Kalpana, K. Vidyasagar, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 1708–1712.
- [100] Y. Michiue, M. Watanabe, *J. Solid State Chem.* **1995**, *116*, 296–299.
- [101] I. Keller, W. Assenmacher, G. Schnakenburg, W. Mader, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2065–2071.
- [102] Z. A. Solodovnikova, S. F. Solodovnikov, E. S. Zolotova, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2006**, *62*, i6–i8.
- [103] V. K. Yanovsky, V. I. Voronkova, *J. Cryst. Growth* **1981**, *52*, 654–659.
- [104] R. Hammond, J. Barbier, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, *55*, IUC9900074.
- [105] D. Fischer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *617*, 37–44.
- [106] H.-P. Müller, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *581*, 159–172.
- [107] B. Brazel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *499*, 161–168.
- [108] M. Strunk, H. K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1565–1568.
- [109] M. Scheikowski, H. K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 559–562.
- [110] M. Bharathy, V. A. Rassolov, H.-C. zur Loya, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2268–2273.
- [111] W. R. Gemmill, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2132–2138.
- [112] S. J. Mugavero III, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 3586–3589.
- [113] S. J. Mugavero III, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3116–3122.
- [114] M. Bharathy, H.-C. zur Loya, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 2789–2795.
- [115] K. E. Stitzer, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 311–316.
- [116] S. J. Mugavero III, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 946–948.
- [117] S. J. Mugavero III, I. V. Puzdrjakova, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2005**, *61*, i3–i5.
- [118] M. J. Davis, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6980–6982.
- [119] J.-H. Liao, M.-C. Tsai, *Cryst. Growth Des.* **2002**, *2*, 83–85.
- [120] M. S. Martín-González, J. L. Delattre, A. M. Stacy, *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 203–208.
- [121] J. L. Delattre, A. M. Stacy, *J. Solid State Chem.* **2003**, *172*, 261–264.
- [122] J. Schmachtel, H. K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *472*, 89–94.
- [123] S. Abou-Warda, W. Pietzuch, G. Berghöfer, U. Kesper, W. Massa, D. Reinen, *J. Solid State Chem.* **1998**, *138*, 18–31.
- [124] W. Pietzuch, S. A. Warda, W. Massa, D. Reinen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 113–117.
- [125] S. T. Scheske, H. K. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compd.* **1993**, *198*, 173–176.
- [126] P. D. VerNooy, M. A. Dixon, F. J. Hollander, A. M. Stacy, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2837–2841.
- [127] H.-C. zur Loya, T. J. Hansen, Q. Zhao, S. J. Mugavero III, R. L. Withers, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 414–416.
- [128] H. Mizoguchi, L. N. Zakharov, W. J. Marshall, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 994–999.
- [129] H. Hughes, M. M. B. Allix, C. A. Bridges, J. B. Claridge, X. Kuang, H. Niu, S. Taylor, W. Song, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13790–13791.
- [130] A. V. Prokofiev, D. Wichert, W. Assmus, *J. Cryst. Growth* **2000**, *220*, 345–350.
- [131] G. Amow, J. E. Greedan, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, *54*, 1053–1055.
- [132] G. D. Andreotti, G. Calestani, A. Montenero, M. Bettinelli, *J. Cryst. Growth* **1985**, *71*, 289–294.
- [133] T. L. Burnett, T. P. Comyn, A. J. Bell, *J. Cryst. Growth* **2005**, *285*, 156–161.
- [134] M. Drofenik, D. Hanžel, D. Hanžel, M. N. Deschizeaux-Chérui, J. C. Joubert, *J. Solid State Chem.* **1989**, *79*, 119–125.
- [135] L. Rambert, P. Bordet, A. Sulpice, P. Strobel, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 268–273.
- [136] A. Kania, *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 2767–2773.
- [137] H. Muguerra, D. Grebille, E. Guilmeau, R. Cloots, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2464–2471.
- [138] M. Drofenik, D. Hanžel, *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 1457–1460.
- [139] N. Ghosh, S. Elizabeth, H. L. Bhat, G. N. Subanna, M. Sahana, *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, *256*, 286–292.
- [140] W. Depmeier, H. Schmid, N. Setter, M. L. Werk, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 2251–2255.
- [141] T. R. Wagner, T. J. Styrcanec, *J. Solid State Chem.* **1998**, *138*, 313–320.
- [142] J. Tellier, P. Boullay, M. Manier, D. Mercurio, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1829–1837.
- [143] E. Guilmeau, M. Pollet, D. Grebille, M. Hervieu, H. Muguerra, R. Cloots, M. Mikami, R. Funahashi, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2124–2131.
- [144] J. S. Kim, J. Y. Lee, J. S. Swinnea, H. Steinfink, W. M. Reiff, P. Lightfoot, S. Pei, J. D. Jorgensen, *J. Solid State Chem.* **1991**, *90*, 331–343.
- [145] F. Sandiumenge, S. Galí, R. Rodríguez-Clemente, *Mater. Res. Bull.* **1992**, *27*, 417–424.
- [146] F. Sandiumenge, S. Galí, R. Rodríguez-Clemente, *J. Cryst. Growth* **1991**, *110*, 617–622.
- [147] M. Gasperin, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 9–11.
- [148] D.-G. Chen, W.-D. Cheng, D.-S. Wu, H. Zhang, Y.-C. Zhang, Y.-J. Gong, Z.-G. Kan, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3927–3933.
- [149] H. A. Graetsch, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2002**, *58*, i152–i153.
- [150] E. Cavalli, G. Calestani, A. Belletti, E. Bovero, *J. Alloys Compd.* **2008**, *451*, 143–145.
- [151] M. M. Ftini, M. Krifa, H. Amor, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2002**, *58*, 1106–1108.
- [152] A. R. Drews, W. Wong-Ng, R. S. Roth, T. A. Vanderah, *Mater. Res. Bull.* **1996**, *31*, 153–162.
- [153] D. Schüter, H. K. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compd.* **1993**, *197*, 51–55.
- [154] M. Abed, H. K. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compd.* **1993**, *198*, L9–L10.
- [155] I. Rüter, H. K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *573*, 89–94.
- [156] M. Neubacher, H. K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *594*, 133–138.
- [157] H. K. Müller-Buschbaum, M. Abed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *591*, 174–180.
- [158] C. H. Lang, H. K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *568*, 29–34.
- [159] P. Sonne, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1004–1006.
- [160] D. Schüter, H. K. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compd.* **1993**, *190*, L43–L44.
- [161] B. Schüpp-Niewa, L. Shlyk, S. Kryukov, L. E. De Long, R. Niewa, *Z. Naturforsch. B* **2007**, *62*, 753–758.
- [162] C. H. Lang, H. K. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* **1990**, *161*, 1–6.

- [163] C. H. Lang, H. K. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* **1990**, *157*, 301–306.
- [164] J. Wilkens, H. K. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compd.* **1991**, *176*, 141–146.
- [165] N. Harre, D. Mercurio, G. Trolliard, B. Frit, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, *35*, 77–90.
- [166] S. Alablanche, J. Thery, D. Vivien, *Mater. Res. Bull.* **1989**, *24*, 475–482.
- [167] J. Wilkens, H. K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 517–520.
- [168] A. Lenz, H. K. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.* **1990**, *161*, 141–146.
- [169] M. J. Davis, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2001**, *57*, 1234–1236.
- [170] J. B. Claridge, R. C. Layland, W. H. Henley, H.-C. zur Loya, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1951–1955.
- [171] R. Niewa, L. Shlyk, B. Schüpp-Niewa, L. E. De Long, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 331–336.
- [172] C. C. Torardi, C. Page, L. H. Brixner, G. Blasse, G. J. Dirksen, *Solid State Chem.* **1987**, *69*, 171–178.
- [173] M. A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, C. Cascales, J. A. Campa, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1926–1930.
- [174] M. Labeau, B. Bochu, J. C. Joubert, J. Chenavas, *J. Solid State Chem.* **1980**, *33*, 257–261.
- [175] H. Watelet, J.-P. Picard, G. Baud, J.-P. Besse, R. Chevalier, *Mater. Res. Bull.* **1981**, *16*, 877–882.
- [176] S. G. Ebbinghaus, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 817–823.
- [177] J. Köhler, G. Miller, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *568*, 8–21.
- [178] S. Grupe, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 955–958.
- [179] S. Obbade, C. Dion, L. Duvieubourg, M. Saadi, F. Abraham, *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 1–12.
- [180] M. Zakhour-Nakhl, J. Darriet, J. B. Claridge, H.-C. zur Loya, J. M. Perez-Mato, *Int. J. Inorg. Mater.* **2000**, *2*, 503–512.
- [181] W. H. Henley, J. B. Claridge, P. L. Smallwood, H.-C. zur Loya, *J. Cryst. Growth* **1999**, *204*, 122–127.
- [182] K. E. Stitzer, A. El Abed, J. Darriet, H.-C. zur Loya, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1405–1411.
- [183] C. Dussarrat, R. A. Howie, G. C. Mather, L. M. Torres-Martinez, A. R. West, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2103–2106.
- [184] I. V. Puzdrjakova, R. B. Macquart, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, *63*, i95–i96.
- [185] J. B. Claridge, R. C. Layland, R. D. Adams, H.-C. zur Loya, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1131–1134.
- [186] M. Gasperin, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 404–406.
- [187] M. Gasperin, *J. Solid State Chem.* **1987**, *67*, 219–224.
- [188] T. J. Hansen, R. B. Macquart, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 785–791.
- [189] O. Sedello, H. K. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compd.* **1994**, *210*, 331–334.
- [190] P. E. Tomaszewski, A. Pietraszko, M. Mączka, J. Hanuza, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2002**, *58*, i119–i120.
- [191] S. Yoshikado, I. Taniguchi, M. Watanabe, Y. Onoda, Y. Fujiki, *Solid State Ionics* **1995**, *79*, 34–39.
- [192] U. Kolitsch, M. Mackza, J. Hanuza, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2003**, *59*, i10–i13.
- [193] D. Lévy, J. Barbier, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, *55*, 1611–1614.
- [194] A. Sarapulova, D. Mikhailova, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 3262–3268.
- [195] Y. Fujiki, M. Watanabe, T. Sasaki, T. Mitsuhashi, Y. Onoda, S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, *Solid State Ionics* **1990**, *40/41*, 136–138.
- [196] D. Zhao, F. Li, W. Cheng, H. Zhang, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2010**, *66*, i2.
- [197] D. Lévy, J. Barbier, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, *54*, IUC9800043.
- [198] A. van der Lee, M. Beaupain, P. Armand, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2008**, *64*, i1–i4.
- [199] J. Barbier, M. E. Fleet, *J. Solid State Chem.* **1987**, *71*, 361–370.
- [200] M. Watanabe, Y. Fujiki, S. Yoshikado, T. Ohachi, *Solid State Ionics* **1989**, *35*, 369–375.
- [201] Y. Michiue, M. Watanabe, Y. Fujiki, *Mater. Res. Bull.* **1991**, *26*, 597–603.
- [202] Y. Michiue, M. Watanabe, Y. Kitami, Y. Fujiki, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, *48*, 607–610.
- [203] Y. Michiue, M. Watanabe, *Solid State Ionics* **1994**, *70/71*, 186–190.
- [204] K. Wang, J. Zhang, J. Wang, W. Yu, H. Zhang, X. Wang, Z. Wang, M. Ba, *J. Cryst. Growth* **2005**, *281*, 407–410.
- [205] G. J. Redhammer, G. Roth, D. Topa, G. Amthauer, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2008**, *64*, i21–i26.
- [206] M. Touboul, P. Toledano, *J. Solid State Chem.* **1981**, *38*, 386–393.
- [207] M. Huyghe, M. R. Lee, M. Quarton, F. Robert, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 1797–1799.
- [208] B. M. Gatehouse, M. C. Nesbit, *J. Solid State Chem.* **1981**, *39*, 1–6.
- [209] B. M. Gatehouse, M. C. Nesbit, *J. Solid State Chem.* **1980**, *33*, 153–158.
- [210] M. Sugahara, A. Yoshiasa, T. Yamanaka, H. Takei, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2003**, *59*, i61–i63.
- [211] V. Volkov, C. Cascales, A. Kling, C. Zaldo, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 291–300.
- [212] J.-J. Grebe, H. Stoll, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *559*, 17–26.
- [213] G. Tams, H. K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *617*, 19–22.
- [214] M. Scheikowski, H. K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 313–318.
- [215] M. Scheikowski, H. K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 155–159.
- [216] D. Fischer, R. Hoppe, *J. Solid State Chem.* **1992**, *96*, 7–12.
- [217] G. Wehrum, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *617*, 45–52.
- [218] D. Schuldert, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *594*, 87–94.
- [219] D. Schuldert, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *575*, 77–89.
- [220] O. Kerp, A. Möller, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2006**, *62*, i204–i206.
- [221] R. Hoppe, J. Birx, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *557*, 171–181.
- [222] J. Birx, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *591*, 67–76.
- [223] J. Birx, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *597*, 19–26.
- [224] J. Birx, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *588*, 7–18.
- [225] H.-P. Müller, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *569*, 16–30.
- [226] J. Köhler, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *511*, 201–211.
- [227] J. Hofmann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *605*, 43–50.
- [228] R. Brandes, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 713–718.
- [229] H. Glaum, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *595*, 95–114.
- [230] N. Kumada, N. Kinomura, A. W. Sleight, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1996**, *52*, 1063–1065.
- [231] D. Fischer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *618*, 59–62.
- [232] K. Bernet, J. Kissel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *593*, 17–34.
- [233] J. Kissel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *571*, 113–126.
- [234] C. Weiß, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1447–1453.
- [235] C. Weiß, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1715–1720.
- [236] J. Kissel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *587*, 29–38.

- [237] W. Losert, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *515*, 87–94.
- [238] K. Mader, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *602*, 155–167.
- [239] R. Luge, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *520*, 39–50.
- [240] J. Köhler, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *495*, 7–15.
- [241] R. Werthmann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *509*, 7–22.
- [242] J. Hofmann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 811–818.
- [243] P. Kroeschell, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *537*, 106–114.
- [244] K. Mader, R. Hoppe, *J. Alloys Compd.* **1994**, *206*, 271–276.
- [245] K. Mader, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 225–233.
- [246] R. Hoppe, E. Seipp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *522*, 33–38.
- [247] D. Fischer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *586*, 106–114.
- [248] G. Wehrum, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 149–157.
- [249] W. Scheld, G. Wehrum, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 337–342.
- [250] R. Wolf, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *554*, 34–42.
- [251] J. Kissel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *570*, 109–118.
- [252] R. Baier, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *522*, 23–32.
- [253] E. Seipp, R. Hoppe, *J. Less-Common Met.* **1985**, *108*, 279–288.
- [254] D. Fischer, R. Hoppe, *J. Alloys Compd.* **1992**, *183*, 187–197.
- [255] P. Kroeschell, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *509*, 127–137.
- [256] R. Werthmann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *523*, 54–62.
- [257] J. Köhler, R. Hoppe, *J. Less-Common Met.* **1985**, *108*, 269–278.
- [258] R. Hoffmann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *573*, 143–156.
- [259] R. Hoppe, R. Baier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *511*, 161–175.
- [260] D. Fischer, R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 835–836; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 800–801.
- [261] E. Seipp, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *538*, 123–130.
- [262] C. Weiß, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 2064–2069.
- [263] T. Betz, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *522*, 11–22.
- [264] R. Wolf, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *539*, 127–140.
- [265] R. Baier, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *568*, 136–146.
- [266] C. Weiß, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 603–610.
- [267] R. Baier, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *546*, 122–136.
- [268] V. A. Carlson, A. M. Stacy, *J. Solid State Chem.* **1992**, *96*, 332–343.
- [269] M. Bharathy, H. S. Khalsa, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 294–298.
- [270] W. R. Gemmill, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 380–384.
- [271] S.-J. Kim, M. D. Smith, J. Darriet, H.-C. zur Loya, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1493–1500.
- [272] S. J. Mugavero III, M. Bharathy, J. McAlu, H.-C. zur Loya, *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 370–376.
- [273] K. E. Stitzer, A. El Abed, M. D. Smith, M. J. Davis, S.-J. Kim, J. Darriet, H.-C. zur Loya, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 947–949.
- [274] K. E. Stitzer, M. D. Smith, W. R. Gemmill, H.-C. zur Loya, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13877–13885.
- [275] K. E. Stitzer, W. R. Gemmill, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *J. Solid State Chem.* **2003**, *175*, 39–45.
- [276] E. Quarez, M. Huve, P. Roussel, O. Mentré, *J. Solid State Chem.* **2002**, *165*, 214–227.
- [277] M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2001**, *57*, 337–338.
- [278] S. L. Stoll, A. M. Stacy, C. C. Torardi, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2761–2765.
- [279] S. J. Mugavero III, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 555–563.
- [280] S. J. Mugavero III, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 494–500.
- [281] S. J. Mugavero III, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 200–206.
- [282] S. J. Mugavero III, A. H. Fox, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 465–470.
- [283] I. P. Roof, T.-C. Jagau, W. G. Zeier, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1955–1961.
- [284] T.-C. Jagau, I. P. Roof, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8220–8226.
- [285] I. P. Roof, M. D. Smith, S. Park, H.-C. zur Loya, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4202–4203.
- [286] E. Halwax, H. Völlenkle, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 1353–1356.
- [287] S. J. Mugavero III, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3176–3182.
- [288] M. J. Davis, S. J. Mugavero III, K. I. Glab, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 413–417.
- [289] S. J. Mugavero III, M. D. Smith, W.-S. Yoon, H.-C. zur Loya, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 221–224; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 215–218.
- [290] I. P. Roof, S. Park, T. Vogt, V. Rassolov, M. D. Smith, S. Omar, J. Nino, H.-C. zur Loya, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3327–3335.
- [291] W. R. Gemmill, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 1750–1756.
- [292] I. P. Roof, M. D. Smith, E. J. Cussen, H.-C. zur Loya, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 295–300.
- [293] W. R. Gemmill, M. D. Smith, R. Prozorov, H.-C. zur Loya, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2639–2646.
- [294] W. R. Gemmill, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3560–3567.
- [295] I. P. Roof, M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 240–244.
- [296] M. Bharathy, V. A. Rassolov, S. Park, H.-C. zur Loya, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9941–9945.
- [297] B. A. Reisner, A. M. Stacy, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9682–9683.
- [298] M. D. Smith, H.-C. zur Loya, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2003**, *59*, i75–i76.
- [299] T. Sivakumar, H. Y. Chang, P. S. Halasyamani, *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 370–375.
- [300] H. Mizoguchi, A. P. Ramirez, L. N. Zakharov, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 56–60.
- [301] G. J. Redhammer, G. Roth, G. Amthauer, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2008**, *64*, i97–i102.
- [302] P.-L. Chen, P.-Y. Chiang, H.-C. Yeh, B.-C. Chang, K.-H. Lii, *Dalton Trans.* **2008**, 1721–1726.
- [303] J. Barbier, D. Lévy, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, *54*, 2–5.
- [304] J. Akimoto, Y. Takahashi, N. Kijima, Y. Gotoh, *Solid State Ionics* **2004**, *172*, 495–497.
- [305] K. Fujimoto, S. Ito, M. Watanabe, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1901–1904.
- [306] M. Takahashi, K. Uematsu, Z.-G. Ye, M. Sato, *J. Solid State Chem.* **1998**, *139*, 304–309.
- [307] B. Brazel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *497*, 176–184.
- [308] B. Brazel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *493*, 93–103.
- [309] H. U. Beyeler, C. Schüller, *Solid State Ionics* **1980**, *1*, 77–86.
- [310] A. Kania, *J. Cryst. Growth* **2007**, *300*, 343–346.
- [311] N. Henry, L. Burylo-Dhuime, F. Abraham, O. Mentré, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1023–1029.
- [312] Y. Yamashita, S. Shimanuki, *Mater. Res. Bull.* **1996**, *31*, 887–895.
- [313] D. Petrova, S. Dobreva, M. Veleva, J. Macicek, M. Gospodinov, *Mater. Res. Bull.* **1997**, *32*, 1543–1549.