

# Die Modifikationen des Niobpentoxids<sup>[1]</sup>

VON PROF. DR. HARALD SCHÄFER, DR. R. GRUEHN UND DR. F. SCHULTE  
ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT MÜNSTER

Herrn Professor Wilhelm Klemm mit herzlichen Glückwünschen zum 70. Geburtstag gewidmet.

Niobpentoxid kristallisiert in zahlreichen Modifikationen. Die Arbeit bringt einen Überblick, insbesondere über die Bildungsweisen, die Strukturen und das thermische Verhalten.

## 1. Einleitung

In seiner grundlegenden Arbeit über die Oxide des Niobs<sup>[2]</sup> unterscheidet Brauer drei Modifikationen des Niobpentoxids, die nach ihrem Auftreten bei tieferen, mittleren und hohen Temperaturen durch die Buchstaben T, M und H gekennzeichnet werden. In den letzten Jahren wurden weitere Modifikationen gefunden und Beobachtungen über Bildungsweisen, Bauprinzipien und Stabilitäten dieser Stoffe gemacht. Die Fülle der Erscheinungen macht es wünschenswert, das vorhandene Material kritisch zu überprüfen und zu ordnen und so zugleich eine Basis für weitere Untersuchungen zu schaffen.

## 2. Wann liegt eine Modifikation vor?

Der klassische Polymorphiebegriff und seine Definition der Modifikationen erscheint eindeutig, wenn man etwa an den Schwefel oder den Phosphor denkt. Er verliert jedoch an Klarheit, wenn nahe verwandte Strukturen vorliegen, zwischen denen noch Übergänge möglich sind. In solchen Fällen ist eine Erörterung darüber, ob besondere Modifikationen vorliegen nicht von prinzipieller Bedeutung, da es genügen würde, die Stoffe durch genaue Beschreibung ihres Aufbaus zu kennzeichnen. Jedoch ist eine solche Kennzeichnung heute für viele Stoffe noch nicht möglich; auch wird man nur ungern auf den handlichen Polymorphiebegriff verzichten. Wir müssen uns daher um eine verfeinerte Definition bemühen.

Als Beispiel betrachten wir einen Stoff MX, der – wie ZnS – in kubischer Abfolge ABC ABC ABC... und auch in hexagonaler Abfolge AB AB AB... herstellbar ist. Man wird dann mit Recht von einer kubischen und einer hexagonalen Modifikation sprechen. Nehmen wir nun an, daß es auf irgendeinem Wege gelingen möge, diese beiden Modifikationen durch ein Homogenitätsgebiet mit statistischer Verteilung von ABC- und AB-Folgen zu verbinden. Auch dann erscheint es noch sinnvoll, die rein kubisch oder rein hexagonal aufgebauten Grenzformen als Modifikationen zu bezeichnen, obwohl sie thermodynamisch zur gleichen Phase gehören!

[1] 49. Mitteilung zum Thema „Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal“. – 48. Mitteilung: H. Schäfer u. D. Bauer, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[2] G. Brauer, Z. anorg. allg. Chem. 248, 1 (1941).

Offenbar ist es jedoch nicht mehr sinnvoll, irgendwelche Zusammensetzungen  $(ABC)_x (AB)_y$  innerhalb des Homogenitätsgebiets als Modifikationen anzusehen. Eine regelmäßige Abfolge wie z. B. ABC AB ABC AB... müßte dagegen als weitere Modifikation angesprochen werden.

In diesem Sinne gehört zu einer Modifikation lediglich ein geordneter Aufbau: Für eine Modifikation läßt sich eine zugehörige Idealstruktur angeben. Es ist für diese Definition unwesentlich, daß der Realkristall Baufehler besitzt. Ebenso unwesentlich ist es, wenn Homogenitätsgebiete oder erhebliche Leerstellenkonzentrationen (in ungeordneter Verteilung) auftreten.

Darauf, daß die – häufig zusammenfallenden – Begriffe „Modifikation“ und „thermodynamische Phase“ voneinander unabhängig sind, wird besonders hingewiesen. Die Definition schließt nicht aus, daß – wie erörtert – innerhalb einer Phase mehrere Modifikationen auftreten oder daß mehrere Phasen zur gleichen Modifikation gehören. Freilich wird so etwas normalerweise nicht vorkommen.

Damit ist dargelegt, wie der Modifikationsbegriff im folgenden zu verstehen ist. Häufig ist die strukturell weniger scharfe Bezeichnungweise  $Nb_2O_5$  in der X-Form, z. B. in der M-Form (oder  $M-Nb_2O_5$ ) wegen des Fehlens ausreichender Kenntnisse über den strukturellen Aufbau vorzuziehen.

## 3. Bezeichnung und Charakterisierung der Modifikationen (Formen) des Niobpentoxids

Kennt man alle in einem chemischen System auftretenden Phasen (oder Modifikationen), so ist es sinnvoll, diese mit einer Buchstabenfolge  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  zu bezeichnen, die zugleich eine Reihenfolge in der Stabilität oder in der Zusammensetzung angibt. So weitgehende Kenntnisse fehlen beim Niobpentoxid noch. Deshalb sind derartige Nomenklaturvorschläge verfrüht und verwirrend (Tabelle 1). Wir bevorzugen die in der ersten Spalte der Tabelle 1 genannten neutralen Bezeichnungen. Diese wurden in fast allen Fällen auch von den Autoren verwendet, die die betreffende Modifikation zuerst beobachtet haben.

Die Form  $Nb_2O_5$ -II, die von Shafer und Roy<sup>[3]</sup> beobachtet und mit Brauers  $M-Nb_2O_5$ <sup>[2]</sup> identifiziert wurde, ist bei der M-Form genannt worden.  $Nb_2O_5$ -II ist jedoch nach den mitgeteilten Netzebenenabständen<sup>[3]</sup> von allen bekannten For-

[3] M. W. Shafer u. R. Roy, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 110, 241 (1958).

Tabelle 1. Bezeichnungsweise der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Formen. Am Kopf einer Spalte genannte Autoren verwenden die darunter angegebene Bezeichnung.

Vorliegende Arbeit (Herkunft)	Brauer [2]	Frevel u. Rinn [5]	Holtzberg et al. [4, 6] Laves [7, 8] Zvinchuk [9]	Terao [10, 11]	Gold-schmidt [12]	Nowotny [13]	Shafer u. Roy [3]	Schäfer et al.
TT(tief-tief)		pseudo-hexagon. Modifik. [5]	δ [6] (γ' [6])	δ		diffuse α-Form		TT [14, 15]
T (tief)	T [2]		γ [6]	γ	α [12]	α	III [3]	
B (Blätter)			ζ [7]	γ' [11]				B [15]
M (mittel)	M [2]		β [6] (α' [6])	β	Vorstufe zu β	β	II [3]	
H (hoch)	H [2]		α [6]	α	β [12]	β' [13]	I [3]	
N (Nadeln)								N [15, 16]
P (Prismen)			η [8]					P [15]
ε			ε [4]					
I-high							I-high [3]	
II							II [3]	
ox I bis ox VI (Oxidation)								ox I bis ox VI [18]

men des Niobpentoxids verschieden<sup>[4]</sup> und wurde daher zusätzlich als neue Phase aufgeführt.

Bei der röntgenographischen Charakterisierung der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Präparate ist der Linienreichtum der Pulverdiagramme und der oft geringe Unterschied zwischen den Röntgenbildern verwandter Modifikationen zu berücksichtigen. Guinieraufnahmen mit Cu-Kα<sub>1</sub>-Strahlung sind wegen der hohen Auflösung besonders geeignet (Abb. 1). Die Röntgenbilder der Formen T, B, M, N und P stammen von Präparaten, die durch chemischen Transport (vgl. Abschnitt 4) in mm-großen Kristallen dargestellt wurden. Für die Mehrzahl der beobachteten Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Formen sind in der Literatur Netzebenenabstände (d-Werte) mitgeteilt worden (Tabelle 2). Die

Tabelle 2. Verzeichnis der Literaturangaben über Netzebenenabstände (d-Werte oder θ-Werte) und über Intensitäten von Röntgenreflexen. Die in geschweiften Klammern stehenden Literaturstellen bringen Angaben, die mit unseren eigenen Beobachtungen am besten übereinstimmen. Literaturstellen in runden Klammern bringen keine d-Werte, aber z. B. Strichdiagramme.

TT	{[5]}	[(6, 13)]	[10]
T [19]	{[12]}	[(6, 13, 22)]	[2, 5, 10, 20, 21, 23]
B	{[7, 15]}		[11]
M		([22])	[2, 9, 11]
H	{[10, 12, 24]}	([22])	[2, 6, 9, 21]
N	{[15]}		
P	{[15]}		
I-high			[3] } wurde nicht
II			[3] } nachgearbeitet
oxI-oxIV	noch nicht veröffentlicht [18].		

- [4] A. Reisman u. F. Holtzberg, J. Amer. chem. Soc. 81, 3182 (1959).  
 [5] L. K. Frevel u. H. W. Rinn, Analytic. Chem. 27, 1329 (1955).  
 [6] F. Holtzberg, A. Reisman, M. Berry u. M. Berkenblit, J. Amer. chem. Soc. 79, 2039 (1957).  
 [7] F. Laves, R. Moser u. W. Petter, Naturwissenschaften 51, 356 (1964).  
 [8] F. Laves, W. Petter u. H. Wulf, Naturwissenschaften 51, 633 (1964).  
 [9] R. A. Zvinchuk, Soviet Physics Crystallogr. 3, 750 (1959).  
 [10] N. Terao, Japan J. appl. Physics 2, 156 (1963).  
 [11] N. Terao, Japan J. appl. Physics 4, 8 (1965).  
 [12] H. J. Goldschmidt, J. Inst. Metals 37, 235 (1958/59).  
 [13] H. Nowotny, F. Benesovsky, E. Rudy u. A. Wittmann, Mh. Chem. 91, 975 (1960).  
 [14] F. Schulte, Dissertation, Universität Münster 1962.  
 [15] H. Schäfer, F. Schulte u. R. Gruehn, Angew. Chem. 76, 536 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 511 (1964).

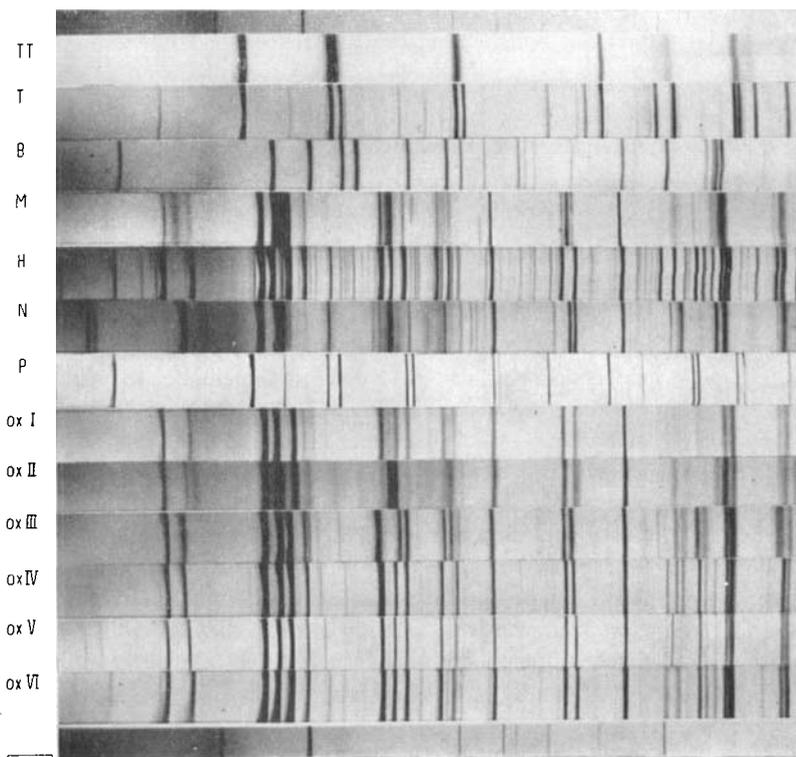


Abb. 1. Guinieraufnahmen der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Formen TT, T, B, M, H, N, P und ox I bis ox VI. — Cu-Kα<sub>1</sub>-Strahlung. Oben und unten: α-Quarz zum Vergleich. Winkelbereich: θ = 5 bis 30°.

- [16] Dieser Bezeichnungsweise schließt sich auch Andersson [17] an.  
 [17] S. Andersson, International Conference on Electron Diffraction and Crystal Defects, Melbourne 1965, II D-2.  
 [18] R. Gruehn u. D. Bergner, unveröffentlicht.  
 [19] Die Daten von R. B. Hahn [20] wurden von Nowotny [13] der TT-Form zugeordnet.  
 [20] R. B. Hahn, J. Amer. chem. Soc. 73, 5091 (1951).  
 [21] H. Inouye, U.S. Atomic Energy Commission Publ. 1953 (ORNL-156).  
 [22] H. Schäfer, A. Dürkop u. M. Jori, Z. anorg. allg. Chem. 275, 289 (1954).  
 [23] D. W. Bridges u. W. M. Fassell, J. electrochem. Soc. 103, 326 (1956).  
 [24] A. Magnéli u. S. Lagergren, A.S.T.M. Index-Card 5-0379/80. Die hier angegebenen Gitterkonstanten sind fehlerhaft (persönliche Mitteilung von R. Norin). Die richtigen Werte sind [52]: a = 21,23 Å; b = 3,824 Å; c = 19,43 Å; β = 120°10'.

Tabelle weist auch auf diejenigen Literaturangaben hin, die mit unseren Beobachtungen besonders gut übereinstimmen. Im folgenden werden daher Zahlenwerte nur für die M-Form mitgeteilt.

Die Auswahl eines Röntgenbildes der M-Form, das als „Standard“ für diese Form geeignet wäre, bereitet Schwierigkeiten: Eigene Präparate<sup>[25-27]</sup> lieferten Guinieraufnahmen, die von Brauers M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Diagramm<sup>[2]</sup> deutlich abweichen.

Weitere Angaben in der Literatur<sup>[9, 11, 22]</sup> weichen von denen Brauers<sup>[2]</sup> und von unseren Werten ebenfalls etwas ab. Um das Röntgenbild der M-Form mit Rücksicht auf seine Variabilität<sup>[11, 13]</sup> (die wir gleichfalls beobachtet haben) beschreiben zu können, ist es zweckmäßig, zwei Gruppen von Reflexen zu unterscheiden (Tabelle 3):

1. Diffuse Reflexe mit d-Werten (z. B. 4,88; 3,57; 2,05 Å), für die keine Linien der H-Form existieren. Diese diffusen Reflexe verschwinden beim Übergang M → H durch Abnahme der Intensität, ohne daß von uns eine Aufspaltung beobachtet werden konnte.

2. Teils scharfe, teils diffuse Reflexe, denen Linien des H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit gleichem oder nahezu gleichem d-Wert zugeordnet werden können.

Brauers M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Diagramm<sup>[2]</sup> enthält alle Linien der Gruppe 1, ferner alle diffusen und einige scharfe Reflexe der Gruppe 2; Guinieraufnahmen unserer Präparate zeigen jedoch weitere scharfe Reflexe der Gruppe 2, die wir in Tabelle 3 mit 2+ gekennzeichnet haben. Berücksichtigt man das unterschiedliche Auflösungsvermögen der Guinier- und der Debyemethode, so wäre denkbar, daß die zusätzlichen Reflexe (2+) auf Debye-aufnahmen<sup>[2]</sup> nicht zu beobachten waren. Es läßt sich jedoch auch nicht ausschließen, daß diese Reflexe von einem teilweisen Übergang M → H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> herrühren, also nicht dem reinen M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zuzuordnen sind. Da unsere Präparate, die auf verschiedenen Wegen (vgl. Abschnitt 4) als Pulver und als nadelförmige Kristalle gewonnen wurden, übereinstimmend die Reflexe (2+) ergeben, halten wir es jedoch für wahrscheinlich, daß

Tabelle 3. Netzebenenabstände (d) und geschätzte Intensitäten (I) der M-Form des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Die diffusen Reflexe (I in eckigen Klammern) sind für den Nachweis von M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entscheidend.

d [Å]	I	Gruppe (vgl. Text)	d [Å]	I	Gruppe (vgl. Text)
5,12	2	2+	2,54	5	2
4,88	[1]	1	2,49	4	2+
4,63	2	2+	2,31	6	2
3,86	1	2	2,07	3	2+
3,75	10	2	2,05	[4]	1
3,64	6	2	2,04	3	2+
3,57	[8]	1	1,91	8	2
3,49	6	2	1,78	[3]	2
3,36	3	2	1,70	1	2
3,16	1	2+	1,69	4	2+
2,83	5	2+	1,68	[5]	2
2,77	[6]	2	1,67	4	2+
2,70	3	2+			

[25] H. Schäfer, R. Gruehn u. M. Hüesker, unveröffentlicht.

[26] H. Schäfer, R. Gruehn u. M. Rönspieß, unveröffentlicht.

[27] R. Gruehn u. M. Görbing, unveröffentlicht.

hinreichend geordnete M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Präparate alle genannten Reflexe liefern (Tabelle 3)<sup>[28]</sup>. Das Intensitätsverhältnis zwischen den diffusen und den scharfen Reflexen ist vom Ordnungsgrad der Präparate abhängig; damit werden abweichende Literaturangaben verständlich.

Die Tabelle 4 bringt Gitterkonstanten, Röntgengichten und aus diesen berechnete Molvolumina sowie pyknometrisch ermittelte Dichten. Darüber hinaus wurden folgende Dichten pyknometrisch gemessen: amorphes,

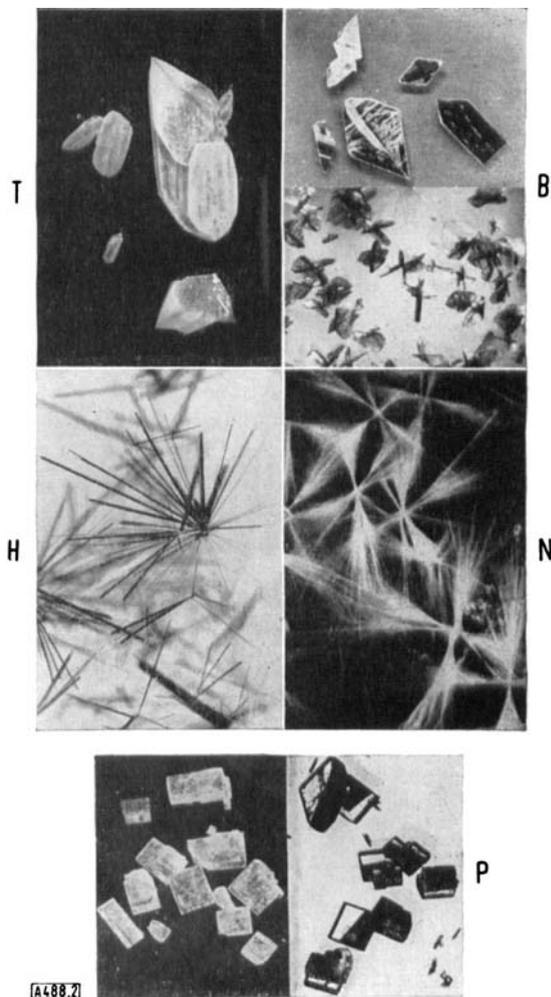


Abb. 2. Kristalle der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Formen T, B, H, N und P. — Die Länge der abgebildeten nadelförmigen Kristalle (H, N) beträgt 4 bis 8 mm, die Größe der Prismen (P) ist 1 bis 2 mm, während T- und B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 5 bis 10 mm große Einkristalle bilden. Die Kristalle der T-Form sind optisch trübe, verhalten sich jedoch röntgenographisch als Einkristalle.

aus „Chlorid-Niobsäure“ gewonnenes Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 4,36 g/cm<sup>3</sup> [6], amorphes Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (aus NbO<sub>2</sub>): 5,12 g/cm<sup>3</sup> [41], N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 4,59 g/cm<sup>3</sup> [30], P-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 4,50 g/cm<sup>3</sup> [30]. Die Abbildung 2 zeigt Kristallphotos der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Formen T, B, H, N und P. Die Kristalle wurden durch chemischen Transport von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dargestellt (siehe unten). Auf die Abbildung der M-Form wurde verzichtet, da sie wie die H-Form in Nadeln kristallisiert.

[28] Einkristalluntersuchungen hierzu sind im Gange (W. Meritin, Münster).

[29] Von uns aus den Gitterkonstanten [5] berechnet.

[30] Diese Messungen verdanken wir Frl. M. Rönspieß.

Tabelle 4. Gitterkonstanten und Dichten einiger Formen des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Form	Gitterkonstanten [Å]	Raumgruppe oder Kristallsystem	Formel-einheiten Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Zelle	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]		Molvol. [cm <sup>3</sup> ] M(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) (aus D <sub>rö.</sub> )	Literatur Bemerkungen
				D <sub>rö.</sub>	D <sub>pyk.</sub>		
TT	a = 3,607; c = 3,925	„pseudohexagonal“	0,5	4,99 [29]	—	53,3	[5], ähnliche Daten f. „hexag.“ Aufstellg. bei [10] [30]
	—	—	—	—	4,86	—	
T	a = 6,19; b = 3,65; c = 3,94	orthorhombisch	—	—	—	—	[31], ähnl. Daten bei [10, 32] [9]
	a = 6,24; b = 43,79; c = 3,92	orthorhombisch	12	4,94	—	53,8	
	a = 7,31; b = 15,72; c = 10,75; β = 120°42′	monoklin	12	4,99 [33]	—	53,3	
	—	—	—	—	5,17	—	
B	—	—	—	—	5,04	—	[6] [30]
	a = 12,73; b = 5,56; c = 4,88; γ = 105°05′	B 2/b	4	5,29	—	50,2	[8], Strukturaufklärung an Einkristallen [11]
	a = 7,348; b = 5,962; c = 13,646; β = 115°30′	monoklin	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	5,19	[14]	
M	a = 20,28; b = 3,83; c = 20,28; β = 120°	monoklin	15	4,84	—	54,8	[9]
	a = 22,10; b = 7,638; c = 19,52; β = 118°15′	monoklin	—	—	—	—	[11]
	—	—	—	—	4,3–4,4	(62–60) [34]	[30]
H	a = 21,50; b = 3,825; c = 20,60; β = 121°45′	monoklin	14	4,29	—	—	[24], Gitterkonstanten entsprechen nicht der angegebenen Indizierg. [6]
	a = 21,34; b = 3,816; c = 19,47; β = 120°20′	monoklin	14	4,52	4,55	58,8	[6], ähnl. Daten bei [10, 32]
	a = 19,63; b = 3,835; c = 20,93; β = 120°	monoklin	14	4,53	4,46	58,7	[3]
	a = 20,39; b = 3,82; c = 19,47; β = 115°39′	monoklin	14	4,51	—	58,9	[9]
	a = 21,16; b = 3,822; c = 19,35; β = 119°50′	P 2	14	4,55	4,55 [6]	58,4	[35] Strukturaufklärung an Einkristallen
	—	—	—	—	—	—	—

#### 4. Bildungsweisen

Niobpentoxid kann auf sehr verschiedenen Wegen gewonnen werden. Wird dabei das feste Oxid einige Zeit auf ca. 1000 bis 1200 °C erhitzt, so entsteht stets die dort stabile H-Form.

Die bei niedrigeren Temperaturen dargestellten Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Formen sind zum großen Teil metastabil (vgl. Abschnitt 7). Es spielt dann auch der präparative Weg eine entscheidende Rolle. Wird Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> z. B. durch Oxidation gewonnen, so kann die entstehende Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Form von der Art des Ausgangsmaterials abhängen. Ferner können kleine Verunreinigungen stabilisierend oder lenkend wirken. Geht man von der aus wäßriger Lösung abgeschiedenen „Niobsäure“ aus, so ist neben der Anwesenheit von Wasser auch das Vorhandensein von Fremdionen von Bedeutung. In diesem Sinne bezeichnen wir die aus einem Pyrosulfataufschluß gefällte Niobsäure als „Sulfat-Niobsäure“. Diese Präparate von „Sulfat-Niobsäure“ (oder „Chlorid-Niobsäure“ usw.) sind sorgfältig ausgewaschen und besitzen nur noch einen kleinen, jedoch merklichen Gehalt an Sulfat

[31] W. T. Holser, Acta crystallogr. 9, 196 (1956).

[32] O. Kubaschewski u. B. E. Hopkins, J. less-common Metals 2, 172 (1960).

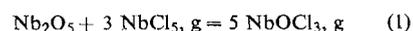
[33] Von [6] aus den Gitterkonstanten von [5] berechnet.

[34] Von uns aus der pyknometrischen Dichte [30] berechnet.

[35] B. M. Gatehouse u. A. D. Wadsley, Acta crystallogr. 17, 1545 (1964).

(bzw. Chlorid usw.), der durch weiteres Auswaschen praktisch nicht mehr herabzusetzen ist.

Besondere Bedeutung besitzt der chemische Transport<sup>[36]</sup> des Niobpentoxids. Hierbei wird die reversible Bildung gasförmiger Oxidhalogenide NbOX<sub>3</sub> (mit X = Cl, Br, J) ausgenutzt<sup>[37]</sup>. Für das vorwiegend benutzte Chloridsystem gilt



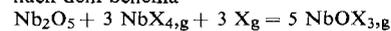
Diese transportierende Reaktion ist endotherm, so daß Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in der heißeren Zone (T<sub>2</sub>) des Reaktionsrohres verbraucht und in der weniger heißen Zone (T<sub>1</sub>) abgeschieden wird<sup>[37a]</sup>. Der Transport wird in Gegenwart von freiem Chlor ausgeführt [P(Cl<sub>2</sub>) = 1 atm, 20 °C], so daß die Entstehung von reduzierten NbO<sub>x</sub>-Phasen (x < 2,50) unterdrückt ist. Die Ausführung der Transportexperimente wird im folgenden am Beispiel des H–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beschrieben. Abbildung 3 zeigt ein Transportrohr vor der Beschickung.

In das Reaktionsrohr wird bei D eine bekannte Menge Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (250–700 mg) von H aus eingeführt und anschließend bei G eine Kapillare gezogen. Nachdem Teil B des Rohres

[36] H. Schäfer: Chemische Transportreaktionen. Verlag Chemie. Weinheim 1962.

[37] H. Schäfer u. M. Hüesker, Z. anorg. allg. Chem. 317, 321 (1962).

[37a] Unter etwas veränderten Bedingungen kann der Transport nach dem Schema



auch exotherm, d. h. in die heißere Zone erfolgen. Dies hat vor allem bei der Darstellung von NbO<sub>x</sub>-Phasen (x < 2,5) Bedeutung.

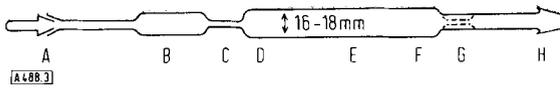


Abb. 3. Beschickung eines Transportrohres (Quarzglas). Länge DEF = 120 bis 130 mm.

mit der berechneten Menge Nb beschickt und A verschlossen wurde, evakuiert man von H aus und heizt Rohrabschnitt C–G mit einer Bunsenflamme aus. Nach dem Erkalten schiebt man einen Strom von gereinigtem Cl<sub>2</sub> von A her durch das Rohr. Wenn die Luft verdrängt ist, wird das Nb bei B gezündet und NbCl<sub>5</sub> bei DEF kondensiert. Das erkalte, mit Cl<sub>2</sub> von 1 atm (Raumtemperatur) gefüllte Rohr wird bei C und G abgeschmolzen. Damit ist das Transportrohr C–G beschickt. Es wird anschließend in waagrecht, gegebenenfalls auch in schräger Lage (Konvektion!) in das vorgesehene Temperaturgefälle gebracht, wo es 3 bis 8 Tage verbleibt. Hierbei geschieht der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Transport von T<sub>2</sub> → T<sub>1</sub> mit Hilfe der reversiblen Einstellung des Gleichgewichtes (1). Soll die Erhitzung abgebrochen werden, so schiebt man zunächst nur den Rohrabschnitt D aus dem Ofen, so daß sich der Inhalt der Gasphase dort niederschlägt und nicht die bei EF abgeschiedenen, transportierten Kristalle verunreinigt.

Abbildung 4 zeigt ein Transportrohr mit H–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Kristallen. Die weiße Substanz auf der linken Seite des Rohres ist der kondensierte Inhalt der Gasphase (im wesentlichen NbOCl<sub>3</sub>).

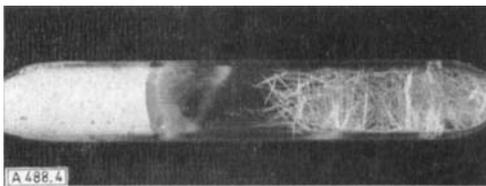


Abb. 4. Transportrohr mit Kristallen von H–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Links: NbOCl<sub>3</sub>-Kondensat.

Das Auftreten sauerstoffärmerer NbO<sub>x</sub>-Phasen, das man z. B. beim chemischen Transport in Abwesenheit von Cl<sub>2</sub> beobachtet, ist ebenfalls studiert worden [26,37–39]. Es ist im Zusammenhang mit den Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Formen oxI bis oxVI bedeutungsvoll, wobei darauf hinzuweisen ist, daß das Verhältnis O:Nb über den Nb<sup>4+</sup>-Gehalt sehr genau bestimmt werden kann.

Zur direkten Bestimmung kleiner Nb<sup>4+</sup>-Gehalte [40] werden unter Vakuum Analysenproben in der Größe von 3–15 mg in eine entgaste KOH-KBr-Schmelze eingetragen, wobei die gesamte Substanzmenge zu Niobat(V) gelöst und eine dem Nb<sup>4+</sup>-Gehalt äquivalente H<sub>2</sub>-Menge freigesetzt wird. Der entwickelte Wasserstoff wird abgepumpt, mit einer Töplerpumpe komprimiert und in einer Hg-Gasbürette gemessen; er kann ferner durch Verbrennung an CuO identifiziert werden. Die Fehlergrenzen können durch die analytischen Zusammensetzungen NbO<sub>2,420</sub> ± 0,004 und NbO<sub>2,480</sub> ± 0,001 gekennzeichnet werden.

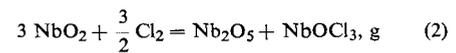
Präparate aller bisher geprüften Modifikationen mit der Zusammensetzung NbO<sub>2,49</sub> besitzen bereits eine deutliche Blaufärbung. Ein Sauerstoffdefizit kann also für das Auftreten der zahlreichen farblosen Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Formen nicht verantwortlich gemacht werden. Gegenteilige Vermutungen [11,13] sind unzutreffend.

[38] R. Gruehn u. H. Schäfer, *Naturwissenschaften* 50, 642 (1963).

[39] R. Gruehn, D. Bergner u. H. Schäfer, Vortrag Clausthal 1965, *Angew. Chem.* 77, 1082 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 1087 (1965).

Diese zuerst von *Frevel* und *Rinn* [5] beschriebene Form wird als erster röntgenographisch kristallisierter Zustand [6] aus „Sulfat-Niobsäure“ und „Chlorid-Niobsäure“ beim Erhitzen auf 500 bis 600 °C gebildet [3,6,14]; bei längerer Erhitzungsdauer geht amorphe Niobsäure auch bei tieferer Temperatur (z. B. 440 °C [6]) in TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> über [41]. Verschiedene Niobsäurepräparate gleichartiger Herstellung können unterschiedliche Umwandlungsgeschwindigkeiten zeigen, so daß stets eine röntgenographische Kontrolle notwendig ist.

Die TT-Form entsteht ebenfalls, wenn NbO<sub>2</sub> bei 320 bis 350 °C an Luft oxidiert wird [41a], wobei man als Zwischenstufe amorphes Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beobachtet [41]. Oxidiert man bei höherer Temperatur (350 bis 500 °C), so erhält man TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nur bei sehr kurzen Reaktionszeiten [41]. Bei der Umsetzung von NbO<sub>2</sub> mit Cl<sub>2</sub> nach der Gleichung



erhielten wir bei Temperaturen von 270 bis 320 °C ebenfalls die TT-Form [41]. Auch durch Oxidation von Nioblegierungen an Luft bei z. B. 800 °C konnte die TT-Form erhalten werden [13], ebenso durch langsame Oxidation von Nb oder von dabei entstandenen niederen Oxiden unter speziellen Bedingungen [10]. Ferner wurde TT–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (neben Nb<sub>3</sub>O<sub>7</sub>Cl) beim chemischen Transport von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nach Gl. (1) beobachtet, wenn z. B. T<sub>1</sub> 350 °C und T<sub>2</sub> 450 °C betrug [15,26].

Als Darstellungsmethode für reines TT–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist die 24-stündige Oxidation von NbO<sub>2</sub> an Luft bei 320 °C zu empfehlen.

#### T–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Diese von *Brauer* [2] beschriebene Form entsteht, wenn „Sulfat-Niobsäure“ oder „Chlorid-Niobsäure“ bei 600 bis 800 °C gegläht werden [3,6,41]. Langes Erhitzen auf z. B. 400 °C (3 Tage) führt ebenfalls zur T-Form [41]. Man erhält sie ferner aus TT–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, das beim Erhitzen auf 600 bis 800 °C nahezu kontinuierlich in T–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> übergeht [41]. Aus TT–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, das durch Oxidation von NbO<sub>2</sub> an der Luft bei 320 bis 350 °C gewonnen wurde, bildet sich bereits oberhalb 400 °C in kurzer Zeit die T-Form [41]. Wird NbO<sub>2</sub> bei 600 bis 800 °C an der Luft oxidiert, so gelangt man bei kurzer Erhitzungsdauer zum T–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [41]. Es entsteht auch bei der Oxidation von Nb oder Nb-Legierungen unterhalb 1000 °C [13]. Unter hydrothermalen Bedingungen (P = 170 atm, T = 330 bis 380 °C) geht amorphe „Niobsäure“ ebenfalls in T–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> über [3]. Wir konnten die T-Form jetzt durch Abschrecken der unterkühlten Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schmelze [42] und auch beim chemischen Transport von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nach Gl. (1) in Einkristallen gewinnen [26,43].

[40] R. Gruehn, unveröffentlicht.

[41] C. Brendel, Münster, unveröffentlicht.

[41a] Auf diesem Wege entstandenes TT–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthält möglicherweise noch etwas amorphes Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

[42] W. Mertin, Münster, unveröffentlicht.

Zur *Kristallzüchtung* durch chemischen Transport hat sich eine Anordnung bewährt, die es gestattet, die Keimbildung und das Wachstum der Kristalle bei der Versuchstemperatur visuell zu beobachten. Ein hierzu konstruierter „Quarzglasofen“ ermöglicht es gleichzeitig, durch Variation von  $T_2 - T_1$  ( $T_1 = \text{konst}$ ) einen günstigen Keimbildungsbereich festzulegen

Im Prinzip wurde folgende Anordnung verwendet<sup>[43]</sup>: Ein Transportrohr aus Quarzglas ist zentrisch in einem waagrecht gehaltenen Quarzrohr von entsprechend größerem Querschnitt befestigt, welches die beiden Heizwicklungen zum Einstellen der Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  trägt. Die äußere Verkleidung dieses Ofens besitzt Öffnungen, die es gestatten, die Keimbildung und das Kristallwachstum – zwischen den Windungen des Heizdrahtes hindurch – zu beobachten. Zur Darstellung von T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist z. B. die Temperatur zunächst so zu steuern, daß  $T_2 = 890^\circ\text{C}$  und  $T_1 = 835^\circ\text{C}$  beträgt. Hierbei können Keime von T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, jedoch auch solche von B- und N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gebildet werden. Erkennt man an der Kristallform und an der allen Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Modifikationen (mit Ausnahme von B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) bei höherer Temperatur eigenen gelblichen Färbung, daß bei  $T_1$  nur T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entstanden ist, so wird  $T_2 - T_1$  durch Herabsetzen von  $T_2$  auf  $875^\circ\text{C}$  verringert. Dadurch wird die Bildung neuer Keime verhindert, während die vorhandenen Kristalle weiter wachsen. Die weitere Transportdauer beträgt z. B. 5 Tage. Waren bereits unerwünschte Kristalle anderer Formen gebildet worden, so kann man alle Keime durch Vertauschen von  $T_1$  und  $T_2$  wieder entfernen.

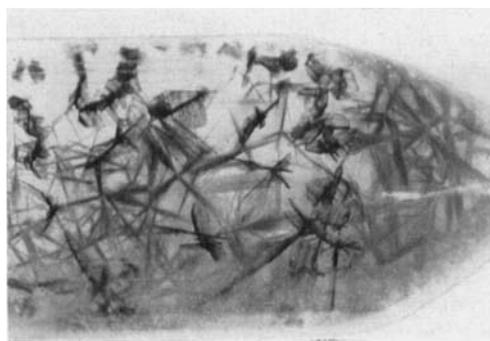
Zur Darstellung von *pulverförmigem* T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird empfohlen:

1. Entwässern weitgehend chloridfrei gewaschener „Chlorid-Niobsäure“ bei  $400^\circ\text{C}$  (2 Std.) und anschließendes Erhitzen auf  $600$  bis  $800^\circ\text{C}$  (10 Std.).
2. Oxidation von NbO<sub>2</sub> bei  $400^\circ\text{C}$  während 4 bis 5 Std. an der Luft.

Bemerkenswert ist, daß nach 1 und 2 dargestellte T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Präparate durch ihre Guinierdiagramme nicht zu unterscheiden sind, jedoch verschiedenes Umwandlungsverhalten bei weiterer Erhitzung zeigen<sup>[41]</sup> (vgl. Abschnitt 5).

## B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Diese Form wurde zuerst beim chemischen Transport von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nach Gl. (1) beobachtet, wenn als Abscheidungs-temperatur  $T_1 = 750$  bis  $850^\circ\text{C}$  und  $T_2 - T_1 = 100^\circ\text{C}$  gewählt wurde<sup>[14, 15]</sup>, vgl. auch<sup>[7]</sup>. Bei diesen



A 488 5

Abb. 5. Transportrohr mit Kristallen von B- und N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, die nebeneinander abgeschieden wurden.

[43] W. Jagusch, Münster, unveröffentlicht.

Bedingungen entstehen außer B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auch N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und P-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, jedoch lassen sich die charakteristischen blätterartigen B-Kristalle leicht auslesen. Abbildung 5 zeigt Kristalle von B- und N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, die im Transportrohr nebeneinander abgeschieden wurden. Das Wachsen unverzwilligter, großer Einkristalle (vgl. Abb. 2) läßt sich in der beim T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beschriebenen Weise im Quarzglasofen erreichen. Hierbei kann auch durch Keimselektion allein B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – ohne Beimengung anderer Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Formen – gewonnen werden<sup>[43]</sup>.

Wird Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nach Gl. (1) (oder mit den analogen Bromid- oder Jodid-Systemen) transportiert, so können alle so erhältlichen Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Formen (T, M, H, N, P, B) mit blauer Farbe, d. h. mit einem geringen Nb<sup>4+</sup>-Gehalt gewonnen werden<sup>[25, 26]</sup>. Man erhält jedoch stöchiometrisch zusammengesetzte, farblose Kristalle, wenn beim Transport nach Gl. (1) durch Einführung von Chlor in das Transportrohr [ $P(\text{Cl}_2) = 1 \text{ atm}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ] eine oxidierende Atmosphäre erzeugt wird. Selbst unter diesen Bedingungen entsteht jedoch die B-Form – und nur diese – in der Regel mit hellblauer Farbe<sup>[15]</sup> (Zusammensetzung z. B. Nb<sub>2</sub>O<sub>4,994</sub>). Durch diese Farbe wird das Auslesen von B-Kristallen aus Kristallgemengen weiter erleichtert. Solche B-Kristalle besitzen bei höherer Temperatur eine grünliche Färbung.

Der Nb<sup>4+</sup>-Gehalt der blauen B-Kristalle verringerte sich bei mehrstündigem Glühen ( $800^\circ\text{C}$ ) an der Luft kaum<sup>[44]</sup>. Nach 80 Std. war die Abnahme der Blaufärbung jedoch merklich; nach 800 Std. waren die Kristalle praktisch farblos<sup>[40]</sup>.

Mit der Transportmethode gewonnene B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Kristalle besaßen einen Gehalt von  $< 0,01\%$  Cl<sup>[44]</sup>. Dieser ist jedoch für die B-Modifikation nicht charakteristisch, denn sie kann durch Oxidation von NbO<sub>2</sub> auch chlorfrei gewonnen werden.

Beim Transport im Temperaturgefälle beeinflußt die Art des bei  $T_2$  eingesetzten Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> die bei  $T_1$  abgeschiedene Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Form nicht. In der Regel diente H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als Ausgangssubstanz.

Bei längerem *isothermem* Erhitzen auf  $750^\circ\text{C}$  in Gegenwart von NbOCl<sub>3</sub> als Transportmittel erhielten wir<sup>[26]</sup> aus T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und P-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> die reine B-Form<sup>[45]</sup>. Sind unter solchen Bedingungen auch H-Keime vorhanden, so geht B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bereits bei  $750^\circ\text{C}$  in H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> über<sup>[26]</sup>; vgl. Abschnitt 7.

TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, die durch Oxidation von NbO<sub>2</sub> mit Luft dargestellt werden, gehen bereits bei weiterem Erhitzen an der Luft (z. B. einige Stunden auf  $800^\circ\text{C}$ ; 180 Std. auf  $500^\circ\text{C}$ )<sup>[41]</sup> in die B-Form über<sup>[11, 41]</sup>. Man kann hierbei, wenn auch weniger zweckmäßig, vom Nb-Metall ausgehen.

Zur Darstellung von reinem, *pulverförmigem* B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist die Oxidation von NbO<sub>2</sub> mit Luft (24 Std. bei  $320^\circ\text{C}$  und zur anschließenden Umwandlung TT  $\rightarrow$  T  $\rightarrow$  B 24 Std. bei  $850^\circ\text{C}$ ) empfehlenswert.

[44] R. Gruehn, F. Schulte u. H. Schäfer, Angew. Chem. 76, 685 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 634 (1964).

[45] Diese Umwandlung T  $\rightarrow$  B erleiden alle T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Präparate unabhängig von ihrer Vorgeschichte.

## M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Diese zuerst von *Brauer*<sup>[2]</sup> beobachtete Form entsteht, wenn „Sulfat-Niobsäure“ oder „Chlorid-Niobsäure“ oder die aus „Sulfat-“ oder „Chlorid-Niobsäure“ gewonnene T-Form einige Stunden bei 900 bis 950 °C (eventuell kürzere Zeit bei noch höherer Temperatur<sup>[2,6]</sup>) gegläht wird<sup>[14,27]</sup>. Die M-Form wurde auch bei der Oxidation von Nb und Nb-Legierungen bei 1000 °C an der Luft<sup>[13]</sup> sowie beim chemischen Transport von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> über NbOCl<sub>3</sub> [Gl. (1)] oder NbOBr<sub>3</sub> beobachtet, wobei T<sub>1</sub> = 850 bis 900 °C und T<sub>2</sub>-T<sub>1</sub> = 100 °C betrug<sup>[14,25,26]</sup>.

Es ist schwierig, M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rein darzustellen, da oft neben der M-Form bereits erhebliche Mengen H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gebildet werden (vgl. Abschnitt 3). Bei Transportexperimenten können auch M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nebeneinander abgeschieden werden. Eine sichere Darstellungsweise für die reine M-Form fehlt noch.

## H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Diese Modifikation des Niobpentoxids ist besonders leicht zugänglich. Soweit bekannt ist, entsteht H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aus jeder anderen Form, wenn diese an der Luft auf ca. 1100 °C erhitzt wird. Das gleiche geschieht, wenn man Niobsäure-Fällungen, z. B. aus sulfat-, chlorid-, bromid-, jodid- oder fluorid-haltiger Lösung, bei 1100 °C glüht oder wenn Niobmetall oder niedere Oxide (NbO, NbO<sub>2</sub>, NbO<sub>x</sub>) bei dieser Temperatur an der Luft zu Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxidiert werden.

Werden Einkristalle der M-Form bei 1100 °C gegläht, so bleibt der Einkristallcharakter bei der Umwandlung in die H-Form erhalten, während Kristalle aller anderen Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Formen in polykristallines H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> übergehen<sup>[44]</sup>.

Die H-Form entsteht ferner unter hydrothermalen Bedingungen, (P = 170 atm, T = 1075 °C)<sup>[3]</sup> sowie aus dem Schmelzfluß, wenn man zur Vermeidung der Abscheidung von T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> impft oder sehr langsam abkühlt<sup>[42]</sup>, vgl. auch<sup>[4]</sup>. Beim chemischen Transport nach Gl. (1) wird die reine H-Form abgeschieden<sup>[14]</sup>, wenn die niedrigere Temperatur T<sub>1</sub> des Transportrohres mindestens 950 °C beträgt<sup>[26]</sup>; vgl. Abbildung 4. Bei Anwesenheit von H-Keimen (vgl. B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) oder mit HCl als Transportmittel [P(HCl) = 1 atm, 20 °C] haben wir die Bildung von H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auch bei 750 °C beobachtet<sup>[26]</sup>.

## N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Diese Form entstand zuerst beim chemischen Transport von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[14,15]</sup> nach Gl. (1), wobei die Abscheidungstemperatur T<sub>1</sub> = 830 bis 840 °C und T<sub>2</sub>-T<sub>1</sub> = 90 bis 100 °C betrug<sup>[26]</sup>. Oft erhielt man hierbei Gemenge von N- mit M- oder H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sowie auch etwas B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Die Nadelbüschel des N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Abb. 2 und 5) sind hiervon jedoch gut zu unterscheiden.

Die Bildung der N-Form wird durch die Gegenwart kleiner Fluoridmengen unterstützt<sup>[17,26]</sup>. So erhielten wir beim chemischen Transport nur die N-Form, wenn die Quarzrohre mit verdünnter Flußsäure gereinigt

wurden (nachgespült mit Wasser und im Vakuum ausgeheizt!) oder wenn das Transportrohr etwas Fluorid, z. B. 5 mg NbO<sub>2</sub>F/500 mg Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zusätzlich enthielt. Das so gewonnene N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthielt < 0,1 % F<sup>[26,46]</sup>. Es gelang jedoch auch bei sorgfältigem Fernhalten von F, Kristalle der N-Form durch chemischen Transport, insbesondere durch Keimselektion im Quarzglasofen (T<sub>1</sub> = 840 °C; T<sub>2</sub> = 900 °C; vgl. T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>[43]</sup>, darzustellen. Auch unter hydrothermalen Bedingungen (2000 atm, 900 °C) konnte die N-Form erhalten werden<sup>[17]</sup>, wobei wahrscheinlich OH die Rolle des F übernimmt.

*Andersson* und *Åström*<sup>[47]</sup> erhielten N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beim thermischen Abbau von NbO<sub>2</sub>F; auf diesem Wege dargestelltes N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthält ca. 0,2 % F<sup>[48]</sup>. Diese Darstellungsweise wurde inzwischen in unserem Laboratorium bestätigt<sup>[49]</sup>.

Die Größenordnung des F-Gehaltes von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Präparaten wurde massenspektrometrisch bestimmt. Die Proben wurden im Graphittiegel bis zur beginnenden Zersetzung aufgeheizt, die auftretenden gasförmigen Fluoride bzw. die ihnen entsprechenden Ionenströme gemessen und über die Zeit integriert<sup>[48]</sup>. Die Nachweisgrenze lag bei 0,05 bis 0,1 % F. Als F-Standard wurde die Verbindung Nb<sub>31</sub>O<sub>77</sub>F<sup>[17,50]</sup> verwendet; damit stützt sich die massenspektrometrische Fluorbestimmung auf den kristallographisch definierten F-Gehalt des Nb<sub>31</sub>O<sub>77</sub>F.

Zur Darstellung von pulverförmigem N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mit ca. 0,2 % F) ist der thermische Abbau von NbO<sub>2</sub>F zu empfehlen: NbO<sub>2</sub>F wird im Hochvakuum (an laufender Pumpe) einige Stunden auf 1000 °C erhitzt<sup>[49]</sup>. NbO<sub>2</sub>F-Präparate können sich in Bezug auf die Zersetzungstemperatur etwas verschieden verhalten (vgl. bei P-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Der Verlauf des Abbaus ist röntgenographisch zu kontrollieren, da bei zu kurzer Erhitzungsdauer Nb<sub>3</sub>O<sub>7</sub>F<sup>[47,70]</sup>, bei zu langem Glühen H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entstehen kann.

## P-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Diese Form entstand zuerst beim chemischen Transport von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Chloridsystem [Gl. (1)], wobei T<sub>1</sub> = 750 °C und T<sub>2</sub>-T<sub>1</sub> = 100 °C betragen<sup>[14,15]</sup>. Nach der Transportmethode wurde sie inzwischen auch von *Laves* et al.<sup>[8]</sup> hergestellt. Auch der analoge Transport im Bromid- und Jodidsystem lieferte bei T<sub>1</sub> = 650 bis 750 °C die P-Form im Gemenge mit T- und B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[25]</sup>. Die Versuchsbedingungen und die spezifische Keimbildung spielen eine entscheidende Rolle. Das geht so weit, daß wir in einem früheren Stadium der Untersuchungen<sup>[14]</sup> der Meinung waren, daß die P-Form in einem bestimmten Temperaturbereich thermodynamisch stabil und aus allen anderen Modifikationen erhältlich sei. Dies hat sich jedoch nicht bestätigt, und es ist jetzt beim Transport in Gegenwart von NbOCl<sub>3</sub> und Cl<sub>2</sub> manchmal sogar ausgesprochen schwierig, P-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu erhalten.

[46] In Gegenwart von Fluoriden kann SiO<sub>2</sub> von der Quarzwand auf die abgeschiedenen N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Kristalle transportiert werden; das oberflächlich anhaftende, röntgenamorphe SiO<sub>2</sub> täuscht einen erheblichen SiO<sub>2</sub>-Gehalt [15] des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vor [27].

[47] *S. Andersson* u. *A. Åström*, Acta chem. scand., im Druck.

[48] *K. Rinke*, Münster, unveröffentlicht.

[49] *D. Giegling*, Münster, unveröffentlicht.

[50] Das Präparat verdanken wir Herrn Dr. *S. Andersson*.

Neue Versuche haben ergeben, daß die Bildung von P-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gefördert wird, wenn die Transportrohre nicht mit NbOCl<sub>3</sub> + Cl<sub>2</sub>, sondern mit Cl<sub>2</sub> (1 atm/20 °C) und kleinen Mengen Wasser, z.B. 0,04–0,12 mg H<sub>2</sub>O/ml Rohrvolumen beschickt werden (T<sub>1</sub> = 600, T<sub>2</sub> = 800 °C). Dies erscheint zur Zeit als günstigste Methode zur Darstellung von P-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [26]. Vielleicht ist die früher beim Transport mit NbOCl<sub>3</sub> + Cl<sub>2</sub> ohne Wasserzusatz beobachtete Bildung von P-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [14] auf den z.T. erheblichen Wassergehalt des Quarzglas zurückzuführen.

Im Gemenge mit T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erhielten wir die P-Form beim Erhitzen von „Chlorid-Niobsäure“ mit hohem (z. B. 8 %) HCl-Gehalt auf 650 bis 800 °C (an der Luft [15] oder im feuchten HCl-Strom) [26]. Entsprechende röntgenkristalline Gemenge von P-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> liefert die Zersetzung von Nb<sub>3</sub>O<sub>7</sub>Cl (an der Luft oder im Vakuum) bei 700 bis 800 °C [42]. Die Anwendung HCl-haltiger Ausgangssubstanzen wirkt offensichtlich fördernd auf die Bildung von P-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Jedoch ergaben Analysen von P-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Kristallen, die durch chemischen Transport gewonnen wurden, und von auf 750 °C erhitzten Fällungen, einen Gehalt von weniger als 0,01 % Cl [14].

P-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entsteht auch bei sehr langsamem thermischem Abbau (Aufheizen von Zimmertemperatur auf 740 °C innerhalb von 5 Tagen) [41] von NbO<sub>2</sub>F, das aus Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Flußsäure leicht zugänglich ist.

#### ε-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Reisman und Holtzberg [4] fanden beim Unterkühlen einer Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schmelze einen Erstarrungspunkt (1435 °C), der einer metastabilen Phase entspricht. Das hier kristallisierende ε-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> blieb oberhalb 1400 °C einige Stunden beständig, wandelte sich jedoch bei weiterer

die für Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-I-high angegebenen d-Werte von denen des H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nur wenig abweichen. Möglicherweise liegt eine NbO<sub>x</sub>-Phase mit x < 2,5 vor. Genauere Untersuchungen sind hier erwünscht.

#### Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-II

Über diese Form berichteten Shafer und Roy [3]. Sie erhielten schlecht kristallisiertes Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-II beim Erhitzen von amorpher „Niobsäure“ auf 880 bis 950 °C an der Luft, während besonders gut kristallisierte Präparate unter hydrothermalen Bedingungen (P = 170 atm, T = 390 bis 1060 °C) gewonnen wurden.

Shafer und Roy hielten ihr Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-II für identisch mit Brauers M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [2]. Ihre für Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-II angegebenen d-Werte lassen sich jedoch weder der M-Form, noch einer anderen Form des Niobpentoxids zuordnen [4]. Das Verhalten des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> unter hydrothermalen Bedingungen müßte noch weiter untersucht werden (vgl. auch die hydrothermale Entstehung von N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

#### Die Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Formen oxI bis oxVI [18]

Durch chemischen Transport unter reduzierenden Bedingungen [26] sowie durch Reduktion von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (oder Oxidation von NbO<sub>2</sub>) in H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Atmosphäre z. B. bei 1300 °C [51] sind eng benachbarte, durch heterogene Gebiete getrennte NbO<sub>x</sub>-Phasen [38, 39] darstellbar. Einige hiervon sind auch durch Tempern von Oxidgemengen gewonnen worden [52–54]. Alle diese tiefblauen Stoffe entsprechen definierten Strukturen (Tabelle 5); vgl. dazu [35, 53–56]. Von der Verbindung NbO<sub>2,417</sub>, entsprechend Nb<sub>12</sub>O<sub>29</sub>, existieren zwei Modifikationen.

Die Oxidation dieser Stoffe bei 1100 °C an der Luft führt zu H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Eine 4-stündige Oxidation bei

Tabelle 5. Die Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Formen oxI bis oxVI [18] und ihre Herkunft.

Zusammensetzung nach chem. Analyse	NbO <sub>2,417</sub> (I) [55a]	NbO <sub>2,417</sub> (II) [55a]	NbO <sub>2,453</sub> [55a]	NbO <sub>2,46</sub> [39]	NbO <sub>2,467 bis 2,480</sub> [38,39]	NbO <sub>2,483</sub> [39]
Formel entsprechend Strukturanalyse	Nb <sub>12</sub> O <sub>29</sub> (I) [53,55]	Nb <sub>12</sub> O <sub>29</sub> (II) [53]	Nb <sub>22</sub> O <sub>54</sub> [52,55]		Nb <sub>25</sub> O <sub>62</sub> (obere Grenze d. Phase) [54]	
Bezeichnung des 650 °C-Oxidationsproduktes	oxI	oxII	oxIII	oxIV	oxV	oxVI

Abkühlung oder beim Impfen mit H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> exotherm in dieses um. Da diese Substanz bisher nicht röntgenographisch untersucht werden konnte, ist nicht auszuschließen, daß eine der bekannten Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Formen aus der Schmelze metastabil auskristallisiert und die beobachtete Erscheinung verursacht.

#### Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-I-high

Diese Modifikation beschrieben Shafer und Roy [3] als stabile Hochtemperaturform. Nach der Differential-Thermoanalyse und Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen der genannten Autoren geht H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 1285 °C endotherm und reversibel in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-I-high über. Das Auftreten dieser neuen, stabilen Form oberhalb 1250 °C wird von Reisman und Holtzberg [4] bezweifelt, zumal

650 °C liefert jedoch andere, farblose Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Präparate, die wir mit oxI bis oxVI bezeichnen. Deren Guinierdiagramme sind mit denen der NbO<sub>x</sub>-Ausgangsphasen verwandt, jedoch unter sich und von dem des H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verschieden (Abb. 1). Bei einer anschließenden Glühung (1100 °C) gehen alle diese Präparate in die H-Form über.

Die Formen oxI bis oxVI sind präparativ und röntgenographisch definiert. Sie sind zweifellos im Aufbau nahe ver-

[51] D. Bergner, Münster, unveröffentlicht.

[52] R. Norin u. A. Magnéli, Naturwissenschaften 47, 354 (1960).

[53] R. Norin, Acta chem. scand. 17, 1391 (1963).

[54] R. Norin, Naturwissenschaften 52, 300 (1965).

[55] R. Norin, persönliche Mitteilung.

[55a] Zur Zuordnung vgl. R. Grueth u. H. Schäfer, J. less-common Metals, im Druck.

[56] S. Andersson, Bull. Soc. chim. France 1965, 1088.

wandt. Alle (oder einige davon) könnten zur gleichen Mischkristallphase gehören. Darüber, ob diese Stoffe im Sinne des Abschnittes 2 als Modifikationen anzusehen sind, können nur Strukturuntersuchungen Auskunft geben.

### Weitere Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Formen

Die Vielgestaltigkeit des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist mit den beschriebenen Formen noch nicht erschöpft. Jedenfalls besitzen wir einige, bisher nicht näher untersuchte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Präparate mit anderem Röntgenmuster [26, 57].

## 5. „Erinnerungsvermögen“ der festen Materie

Für diesen von *Hüttig* geprägten Begriff [58] liefert das Niobpentoxid ein schönes Beispiel:

Man kann T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf drei Wegen herstellen, ohne daß die Präparate röntgenographisch unterscheidbar wären:

a) Durch Oxidation von NbO<sub>2</sub> (4–5 Std., Luft) bei 500 bis 600 °C.

b) Durch Umsetzung von NbO<sub>2</sub> mit Cl<sub>2</sub>; 9–10 Std., 270 bis 300 °C; [vgl. die Bildung von TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nach Gl. (2)]. Weiteres Erhitzen (15 min bei 500 °C) an der Luft.

c) Durch Erhitzen von „Sulfat-“ oder „Chlorid-Niob-säure“ (2 Std., 600 °C) an der Luft.

Dennoch „erinnern“ sich die Präparate an ihre unterschiedliche Herkunft; sie verhalten sich beim weiteren Erhitzen verschieden [41]:

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a) geht bei 817 °C glatt (Differential-Thermoanalyse) in B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> über.

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (b) geht so langsam in B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> über, daß die Umwandlung auch nach 165 Std. bei 850 °C noch nicht ganz vollständig ist.

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (c) ist nach 16-stündigem Erhitzen auf 800 °C in die Formen M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> übergegangen. Die B-Form wird hier also übersprungen.

Es ist noch nicht untersucht worden, worauf das „Erinnerungsvermögen“ der drei Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Präparate beruht. Man wird wohl zunächst an den Einbau von Verunreinigungen oder an das Vorliegen spezifischer Baufehler denken.

## 6. Strukturen

Die Kristallstrukturen der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Formen sind kompliziert. Genauere Untersuchungen sind auch bei länger bekannten Formen erst in letzter Zeit in Angriff genommen worden.

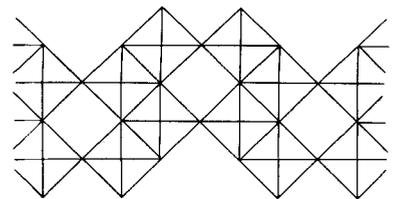
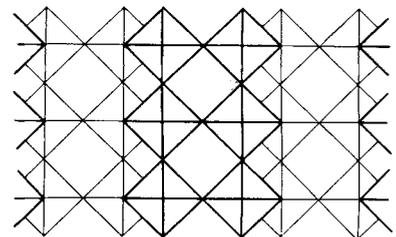
Für den Aufbau der Pentoxide sind oktaedrische Bauelemente entscheidend. Das durch die Stöchiometrie vorgegebene Verhältnis O/Metall = 2,5 kann durch

[57] *L. Zylka*, Münster, unveröffentlicht.

[58] *G. F. Hüttig, E. Zeidler u. E. Franz*, *Z. anorg. allg. Chem.* **231**, 104 (1937).

Kombination verschiedener Oktaederverknüpfungen verwirklicht werden. Hiermit hängt die Mannigfaltigkeit der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Strukturen zusammen.

Die Verhältnisse werden freilich dadurch noch komplizierter, daß neben Kristallstrukturen, bei denen alle Metall-Kationen nahezu gleichartig koordiniert sind (a), auch solche auftreten, in denen Kationen verschiedener (z. B. oktaedrischer und tetraedrischer) Koordination nebeneinander vorkommen (b). Dem Fall (a) entspricht ein Aufbau, bei dem alle Kationen oktaedrisch von O<sup>2-</sup>-Teilchen umgeben werden. Hierbei sind außer einem Aufbau aus gleichartig verknüpften Oktaedern (z. B. ReO<sub>3</sub>-Gitter) auch Varianten denkbar, bei denen sich mehrere Sorten von O<sup>2-</sup>-Oktaedern durch die Verschiedenartigkeit ihrer Verknüpfung im Gitter unterscheiden lassen. Die verschiedene Verknüpfungsart der O<sup>2-</sup>-Oktaeder kommt formal in dem Anteil zum Ausdruck, mit dem die zum Oktaeder zählenden O<sup>2-</sup>-Ionen dem betreffenden Kation zugerechnet werden müssen [59]. In dieser Weise lassen sich z. B. die O<sup>2-</sup>-Oktaeder, aus denen eine hypothetische M<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Struktur [60] aufgebaut sein möge, in zwei Sorten einteilen: Es gibt darin (1.) Oktaeder, die über alle Ecken mit weiteren Oktaedern verknüpft sind, so daß jedes O<sup>2-</sup> zu zwei Oktaedern zu zählen ist. Diese im ReO<sub>3</sub> vorliegende Verknüpfungsart ist durch das Symbol [MO<sub>6/2</sub>] oder MO<sub>3,0</sub> zu kennzeichnen. Daneben werden (2.) solche Oktaeder benötigt, die über 3 Ecken (3 O<sup>2-</sup>) und 2 Kanten (3 O<sup>2-</sup>; hier mit je zwei weiteren Oktaedern) verknüpft sind, so daß sie durch [MO<sub>3/2</sub>O<sub>3/3</sub>] oder MO<sub>2,50</sub> (vgl. Abb. 6) symbolisiert werden können. Aus MO<sub>3,0</sub> + 2 MO<sub>2,50</sub> folgt M<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.



[A 488.6]

Abb. 6. Besonders einfache M<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Struktur: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (stark idealisiert, nach [56]).

Eine solche Kennzeichnung erweist sich für das Verständnis von Strukturen, deren Elementarzelle eine Vielzahl von O<sup>2-</sup>-Oktaedern enthält, als zweckmäßig [40]. In entsprechender Weise ist sie auch bei einem Aufbau aus verschiedenen O<sup>2-</sup>-Koordinationspolyedern (b),

[59] Diese Bezeichnungsweise ist nicht völlig eindeutig, reicht jedoch zur Kennzeichnung der häufiger vorkommenden Verknüpfungsarten aus.

[60] Dieses Bauprinzip entspricht der Nb<sub>3</sub>O<sub>7</sub>F-Struktur [61].

[61] *S. Andersson*, *Acta chem. scand.* **18**, 2339 (1964).

insbesondere aus Oktaedern und Tetraedern, anwendbar. Fordert man für  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ein geometrisch einfaches Bauprinzip aus  $\text{O}^{2-}$ -Koordinationspolyedern, die alle die gleiche Verknüpfungsart besitzen, so müssen jedem Metall-Kation  $5/2 \text{O}^{2-}$  zuzuordnen sein; diese Bedingung läßt sich z. B. durch den Aufbau aus Oktaedern  $[\text{MO}_{3/2}\text{O}_{3/3}]$  verwirklichen. Solche  $\text{MO}_{2,5}$ -Oktaeder existieren mit verschiedenen Knüpfungsarten; eine dieser Möglichkeiten beobachtet man beim B-Nb $_2\text{O}_5$ . Hier bilden  $\text{O}^{2-}$ -Oktaeder über eine gemeinsame Kante Zweiergruppen, die Verknüpfung über  $\text{O}_{3/3}$  entspricht der im Rutilgitter<sup>[8]</sup>, vgl. Abbildung 7b.

Eine andere geometrisch einfache Anordnung (zwei  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ /Zelle) ist diejenige bei der Oktaeder  $[\text{MO}_{3/2}\text{O}_{3/3}]$  über zwei rechtwinklig zusammenstoßende Kanten so mit Nachbaroktaedern verknüpft werden, daß eine Zick-Zack-Kette von Oktaedern entsteht. Diese parallel angeordneten Ketten wären untereinander durch Eckenverknüpfung verbunden. Das entstehende Bauprinzip entspricht der stark idealisierten<sup>[56]</sup> Struktur des  $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>[62]</sup> (Abb. 6). Eine Variation dieses Prinzips stellt die Struktur des P-Nb $_2\text{O}_5$  dar<sup>[62a]</sup>. Bemerkenswert ist, daß die genannten Oktaederketten mit  $\text{O}/\text{Metall} = 2,5$  als *zusätzliches Bauelement* bei mehreren  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Formen und verwandten Verbindungen ( $\text{Nb}_{12}\text{O}_{20}$ <sup>[53]</sup>,  $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ <sup>[54,63]</sup>,  $\text{Nb}_{31}\text{O}_{77}\text{F}$ <sup>[17]</sup>,  $\text{Nb}_{17}\text{O}_{42}\text{F}$ <sup>[17]</sup>,  $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ <sup>[61]</sup>,  $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ <sup>[64]</sup>) recht verbreitet auftreten. In der Mehrzahl solcher Fälle wird (obwohl X:Metall nahe bei 2,5 liegt) ein Aufbau, an dem überwiegend „ $\text{MO}_{2,5}$ -Oktaeder beteiligt sind, vermieden und eine Anordnung bevorzugt, bei der diese  $\text{MO}_{<2,5}$ -Oktaeder in erheblichem Maße durch  $\text{MO}_3$ - und  $\text{MO}_{2,5}$ -Oktaeder „verdünnt“ sind. Das bedeutet, in anderer Betrachtungsweise, daß „Blockstrukturen“<sup>[35]</sup> auftreten. Innerhalb der Blöcke sind  $\text{MO}_3$ -Oktaeder nach Art des  $\text{ReO}_3$  über Ecken verknüpft, während die Blöcke durch kantenverknüpfte Oktaeder ( $\text{MO}_{2,5}$  und  $\text{MO}_{<2,5}$ ) miteinander verbunden sind (vgl. auch Tabelle 6).

Man kann das Auftreten verschiedener Verknüpfungsbereiche gewissermaßen als „innere Disproportionierung“ der Bauelemente (Oktaeder) auffassen, während eine tatsächliche Disproportionierung in getrennte Phasen ausgeschlossen ist, weil das Nb bereits seine maximale Ladung besitzt. Geht man zu ternären Systemen mit einem Verhältnis X/Metall = 2,5 über, so besteht auch die Möglichkeit zu einer tatsächlichen Disproportionierung in Phasen mit einfacheren Strukturen.

Das Prinzip des Aufbaus aus („Mischungen“ von) Oktaedern mit verschiedenen O/M-Werten oberhalb, unterhalb und gleich  $\text{MO}_{2,5}$  und das Ausweichen vor einem alleinigen Aufbau aus  $\text{MO}_{2,5}$ -Oktaedern zumindest mit  $\text{M} = \text{Nb}$  macht deutlich, daß das stöchiometrische Verhältnis  $\text{O}/\text{M} = 2,5$  keine strukturelle Sonder-

stellung einnimmt. Daher sind auch benachbarte O/M-Werte realisierbar, sobald die Ladung der Gitterbausteine solche Abweichungen zuläßt. Hiermit steht im Zusammenhang, daß bei der Reduktion von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zahlreiche von der Stöchiometrie  $\text{O}/\text{Nb} = 2,5$  abweichende Phasen auftreten<sup>[38,39,51-54]</sup> und daß  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Formen (H<sup>[35]</sup>, N<sup>[65]</sup>) zu „strukturverwandten Reihen“<sup>[35,56]</sup> gehören, deren Glieder unterschiedliche O/M-Werte besitzen. Schließlich kann das Verhältnis  $\text{O}/\text{Metall}$  auch dadurch variiert werden, daß man zu  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -reichen, ternären Verbindungen<sup>[38,38,63,66]</sup> übergeht. Auf diese Weise ergibt sich eine unmittelbare Strukturbeziehung zwischen den  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Formen und verwandten ternären Oxiden<sup>[35,56,63,67]</sup>.

Eine Diskussion der  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Strukturen unter diesen idealisierten, geometrischen Gesichtspunkten gibt Aufschluß über mögliche Varianten des Aufbaues und über Verwandtschaftsbeziehungen zwischen diesen, erlaubt jedoch keine Aussagen über die thermodynamische Stabilität der existierenden Anordnungen. Es verdient aber Beachtung, daß die absolute Bildungsenthalpie der  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Modifikation in der Reihe  $\text{B} > \text{T} > \text{H}$  abnimmt, während das Molvolumen in der gleichen Reihenfolge ansteigt (vgl. Abschnitt 7). Ein solcher Zusammenhang ist auch bei anderen Verbindungsklassen häufig beobachtet worden<sup>[68]</sup>.

#### B-Nb $_2\text{O}_5$

Die Kristallstruktur dieser Modifikation wurde von *Laves* und Mitarbeitern<sup>[8]</sup> untersucht. Sie gehört zur Raumgruppe  $\text{B } 2/b$  und besitzt mit  $50,2 \text{ cm}^3$  das kleinste Molvolumen aller bekannten  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Formen. Das Anionengitter besteht aus einer leicht verzerrten, hexagonal dichten  $\text{O}^{2-}$ -Packung; die hexagonalen Schichten laufen parallel  $(2\bar{1}0)$ , mit einer a-Achse in  $(001)$ . Die oktaedrischen Lücken dieser Packung sind zu  $2/5$  mit Nb besetzt. Die monokline Zelle enthält acht mit Nb besetzte Oktaeder  $[\text{MO}_{3/2}\text{O}_{3/3}]$ , wobei je zwei Oktaeder über eine Kante zu einer Zweiergruppe verbunden sind. Beide  $\text{O}^{2-}$ , die einer gemeinsamen Kante angehören, sind gleichzeitig Ecken je eines weiteren Oktaeders (Abb. 7b); die gleiche Verknüpfungsart tritt in der Rutilstruktur (Abb. 7a) auf.

Von den weiteren vier  $\text{O}^{2-}$  des betrachteten Oktaeders sind drei über Ecken (vgl.  $\text{ReO}_3$ , Abb. 7c) mit Nachbar-

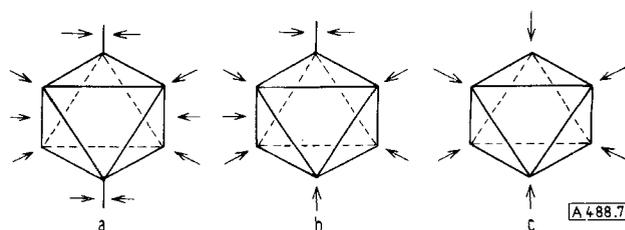


Abb. 7. Verknüpfungsarten von  $\text{O}^{2-}$ -Oktaedern, nach [8].  
a) Rutil  $[\text{MO}_6/3]$ . b) B-Nb $_2\text{O}_5$   $[\text{MO}_{3/3}\text{O}_{3/2}]$ . c)  $\text{ReO}_3$   $[\text{MO}_6/2]$ .

[62] H. G. Bachmann, F. R. Ahmed u. W. H. Barnes, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 115, 110 (1961).

[62a] F. Laves u. W. Petter, 8. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde, Marburg 1965.

[63] Vgl. auch R. S. Roth u. A. D. Wadsley, Acta crystallogr. 18, 724 (1965).

[64] H. G. Schnering u. W. Mertin, Naturwissenschaften 51, 552 (1964).

[65] S. Andersson, persönliche Mitteilung.

[66] A. D. Wadsley, Acta crystallogr. 14, 660 (a), 664 (b) (1961).

[67] R. S. Roth, A. D. Wadsley u. S. Andersson, Acta crystallogr. 18, 643 (1965).

[68] Vgl. H. Biltz: Raumchemie der festen Stoffe. Leopold Voss, Leipzig 1934.

oktaedern verbunden, während eines zugleich der gemeinsamen Kante eines anderen Oktaederpaares angehört.

Die genannten Zweiergruppen sind parallel zu  $(2\bar{1}0)$  angeordnet; sie greifen dabei um eine Oktaederbreite versetzt ineinander und bilden so eine gemeinsame „Schicht“ parallel zu  $(100)$  mit einer Tiefe von etwa  $a/2$  (Abb. 8). Diese Schichten sind miteinander nur durch

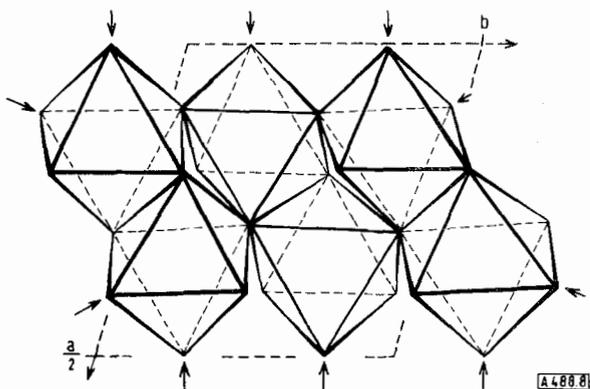


Abb. 8. Struktur des  $B-Nb_2O_5$ . Schematischer Ausschnitt des  $O_2$ -Oktaedergüsters.  $\uparrow$  = Eckenverknüpfung entsprechend  $ReO_3$ .

Eckenverknüpfung ( $O_{1/2}$ ) verbunden. Kantenverknüpfungen, an denen  $O_{1/3}$  beteiligt sind, treten nur innerhalb der Schichten auf.

Die zahlreichen, in der  $B-Nb_2O_5$ -Struktur vorhandenen unbesetzten Oktaederplätze bieten offenbar günstige Möglichkeiten für den Einbau weiterer Nb-Teilchen. Hiermit hängt es wohl zusammen, daß  $B-Nb_2O_5$  auch unter extremen Bedingungen noch zusätzlich Nb einbaut, wie aus der Blaufärbung der Präparate hervorgeht (vgl. Abschnitt 4).

### T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Die Kristallstruktur dieser Modifikation, die nach  $B-Nb_2O_5$  das kleinste Molvolumen (etwa  $53 \text{ cm}^3$ ) besitzt, ist noch nicht bekannt. Pulveraufnahmen nach der Guiniermethode zeigen große Ähnlichkeit mit  $T-Ta_2O_5$ , das jedoch im Gegensatz zu  $T-Nb_2O_5$  in mehreren Varianten auftritt<sup>[40,69]</sup>, ferner besondere Ähnlichkeit mit  $Nb_5O_{12}F$ <sup>[70]</sup>. Weitere Verwandtschaftsbeziehungen bestehen zum  $U_3O_8$  und  $\alpha-UO_3$ . Möglicherweise besitzen die genannten Verbindungen ein nahezu hexagonales Kationengitter<sup>[71]</sup>. Einkristalle von  $T-Nb_2O_5$  sind erst kürzlich dargestellt worden, Untersuchungen damit sind im Gange<sup>[42]</sup>.

Die Kristallstruktur des „pseudohexagonalen“<sup>[5]</sup>  $TT-Nb_2O_5$  dürfte mit der Struktur von  $T-Nb_2O_5$  nahe verwandt sein. Da beim Erhitzen von  $TT-Nb_2O_5$  anscheinend ein stetiger Übergang in die T-Form erfolgt, wobei einige starke Reflexe aufspalten und viele sehr

[69] Y. P. Simanov, A. V. Lapitskii u. E. P. Artemonova, Nachr. Moskauer Univ. Ser. physik.-math. Naturwiss. 6, 109 (1954).

[70] S. Andersson u. A. Åström, Acta chem. scand. 18, 2233 (1964).

[71] A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry. Oxford University Press, Oxford 1962.

schwache hinzukommen, ist die TT-Form wahrscheinlich als weniger geordnete Vorstufe zur T-Form aufzufassen<sup>[3,6]</sup>.

### H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Die Kristallstruktur dieser relativ weiträumigen monoklinen Modifikation (Molvolumen  $58,4 \text{ cm}^3$ ) wurde kürzlich von Gatehouse und Wadsley<sup>[35]</sup> bestimmt. Danach ist der Aufbau der H-Form (Raumgruppe P 2), deren Elementarzelle 28 Nb enthält, durch das Auftreten  $ReO_3$ -verwandter Baugruppen gekennzeichnet. Die idealisierte  $H-Nb_2O_5$ -Struktur enthält zwei verschiedene Bauelemente, die man als verschieden große Abschnitte aus einem  $ReO_3$ -Gitter (daher „ $ReO_3$ -Blöcke“) ansehen kann. Innerhalb jedes dieser Blöcke setzt sich die Eckenverknüpfung der Sauerstoffoktaeder in Richtung des Nadelwachstums (b-Achse<sup>[35]</sup>) ununterbrochen ( $\infty$ ) fort; in beiden Richtungen senkrecht zu b ist die Ausdehnung der Blöcke auf eine typische Zahl von Oktaedern beschränkt. Beide vorkommenden Blocktypen kann man als  $[3 \times 4 \times \infty]$  und  $[3 \times 5 \times \infty]$  formulieren<sup>[35]</sup>, womit die Zahl der Oktaeder in jeder Kantenrichtung wiedergegeben ist. Zur Beschreibung der  $H-Nb_2O_5$ -Struktur (und aller entsprechend aufgebauten Kristallstrukturen, vgl.  $N-Nb_2O_5$ ) genügt demnach ein Ausschnitt in der b-Richtung von der Länge einer Oktaederdiagonale, während die charakteristischen Merkmale des Aufbaus durch eine Darstellung der Ausdehnung der Blöcke in der  $(010)$ -Ebene wiedergegeben werden (Abb. 9). Man erkennt, daß die  $[3 \times 5 \times \infty]$ -Blöcke versetzt zueinander angeordnet und über die Schmalseiten zu „schrägen“ Blockreihen verbunden sind. Die Zwischenräume zwischen je zwei dieser parallel verlaufenden Blockreihen sind durch  $[3 \times 4 \times \infty]$ -Blöcke ausgefüllt, deren Lage gegenüber den  $[3 \times 5 \times \infty]$ -Blöcken um  $b/2$  verschieden ist. Dieses Blockgerüst mit 27 oktaedrisch umgebenen Niobkationen pro Zelle enthält noch  $4/4$  Nb in Tetraederlücken, womit die Hälfte dieser Lücken mit Nb besetzt ist. Es ist bemerkenswert, daß hier Nb außer in oktaedrischer auch in tetraedrischer Umgebung auftritt.

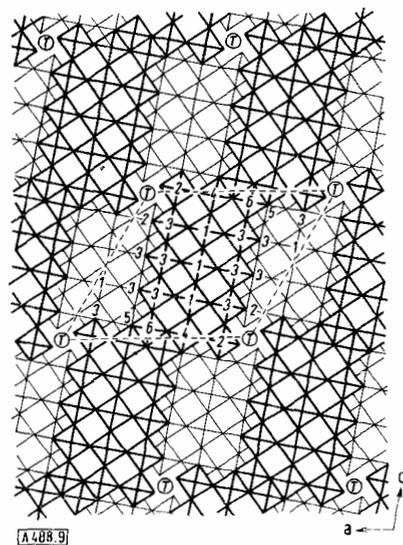


Abb. 9. Struktur des  $H-Nb_2O_5$ , idealisiert<sup>[35]</sup>. Zur Numerierung der Oktaeder vgl. Tabelle 6. Die Elementarzelle ist gestrichelt gezeichnet.

Die gedachten Trennungsebenen (shear planes)<sup>[72]</sup> zwischen den  $\text{ReO}_3$ -Blöcken sind dadurch gekennzeichnet, daß hier die Sauerstoffoktaeder der aneinandergrenzenden Blöcke über Kantenverknüpfungen miteinander verbunden sind. An diesen Stellen besitzen die Oktaeder z.T. ein formales O/M-Verhältnis  $< 2,5$ , so daß aus der Kombination von insgesamt sechs durch ihr O/Metall-Verhältnis unterschiedenen Oktaedertypen die Stöchiometrie  $\text{M}_2\text{O}_5$  entsteht (Tabelle 6).

Tabelle 6. Aufbau der H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Struktur.

Verknüpfungssymbol	O/Nb	Oktaeder pro Zelle	Anteil an der Zelle	Nr. in Abb. 9
NbO <sub>6/2</sub> ]	3,00	5	Nb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	1
NbO <sub>1/1</sub> O <sub>2/2</sub> O <sub>3/3</sub> [73]	3,00 [73]	4	Nb <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	2
NbO <sub>3/2</sub> O <sub>3/3</sub> ]	2,50	12	Nb <sub>12</sub> O <sub>30</sub>	3
NbO <sub>2/2</sub> O <sub>3/3</sub> O <sub>1/4</sub> ]	2,25	2	Nb <sub>2</sub> O <sub>4,5</sub>	4
NbO <sub>2/2</sub> O <sub>2/3</sub> O <sub>2/4</sub> ]	2,167	2	Nb <sub>2</sub> O <sub>4,33</sub>	5
NbO <sub>1/2</sub> O <sub>4/3</sub> O <sub>1/4</sub> ]	2,083	2	Nb <sub>2</sub> O <sub>4,167</sub>	6

- a) An Oktaedern beteiligte Nb + gesamtes O-Gerüst = Nb<sub>27</sub>O<sub>70</sub>.  
 b) In Tetraedern befindliches Nb = Nb  
 umme = Nb<sub>28</sub>O<sub>70</sub>  $\hat{=}$  M<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Die Kristallstruktur dieser Form ist noch nicht bekannt. Die nahe Verwandtschaft der Pulverdiagramme der M- und H-Form, die in vielen Reflexen übereinstimmen, läßt eine erhebliche Ähnlichkeit beider Kristallstrukturen erwarten. Da die M-Form beim Erhitzen anscheinend kontinuierlich in die H-Form übergeht, wobei die für M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> charakteristischen Reflexe allmählich verschwinden, ist die M-Form möglicherweise als weniger geordnete Vorstufe zur H-Form anzusehen. Hierfür spricht auch die Beobachtung, daß Einkristalle von M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beim Glühen in einkristallines H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> übergehen<sup>[44]</sup>. Röntgenographische Untersuchungen mit entsprechenden Einkristallen sind im Gange<sup>[28]</sup>.

Ein Aufbau, bei dem in zwei Dimensionen bereits die Anordnung des H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, in der dritten jedoch eine Fehlordnung existiert, wurde von *Holtzberg* und Mitarbeitern<sup>[6]</sup> in Betracht gezogen.

### N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Die Kristallstruktur dieser Form wurde von *S. Andersson* untersucht<sup>[74]</sup>. Hiernach kann der Aufbau der monoklinen N-Form ähnlich wie bei der H-Form zum  $\text{ReO}_3$ -Gitter in Beziehung gebracht werden. In der N-Struktur tritt nur ein Typ von  $\text{ReO}_3$ -Blöcken auf:  $[4 \times 4 \times \infty]$ ; diese sind (wie die  $[3 \times 5 \times \infty]$ -Blöcke der H-Form) zueinander versetzt angeordnet und zu schräg verlaufenden Blockreihen verbunden (Abb. 10). Die

[72] *A. D. Wadsley*, J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 92, 25 (1958), vgl. [66b].

[73] Da bei der Rechnung (Tabelle 6) formal alle  $\text{O}^{2-}$  zum Oktaedergüst gerechnet wurden (a), ist eine Sorte der  $\text{O}^{2-}$  als nur zum Oktaeder gehörend ( $\text{O}_{1/1}$ ) betrachtet worden, obwohl diese  $\text{O}^{2-}$  gleichzeitig eine Ecke des benachbarten, mit Nb besetzten Tetraeders bilden und somit auch teilweise zu diesem Nb zu zählen wären. Die hier benutzte, vereinfachende Aufteilung ermöglicht es, in Tetraederrücken enthaltenes Nb ohne Rücksicht auf seine Umgebung isoliert in die Rechnung einzusetzen (b).

[74] Diese Angaben wurden uns freundlicherweise von Herrn Dr. *S. Andersson* [65] zur Verfügung gestellt.

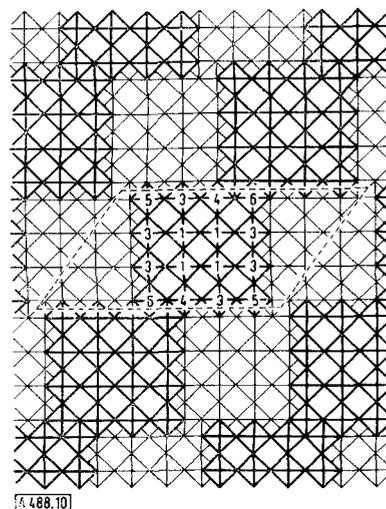


Abb. 10. Struktur des N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, idealisiert gezeichnet. Persönliche Mitteilung von *S. Andersson* [74].

Lage benachbarter Blockreihen unterscheidet sich in Richtung senkrecht zur Zeichenebene um  $1/2$  Oktaederdiagonale, so daß an jeder Berührungsfläche zweier Blöcke Kantenverknüpfungen entstehen können. Die Stöchiometrie ergibt sich hier durch Kombination von fünf durch ihr formales O/Metall-Verhältnis unterschiedenen Oktaedertypen (mit den Nummern 1, 3, 4, 5 und 6 in Abbildung 9, vgl. dazu Tabelle 6). Das Gitter des N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist mit den Kristallstrukturen der Verbindungen  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ <sup>[66a]</sup>,  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ (I) (monoklin)<sup>[66b]</sup> und  $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ (I) (monoklin)<sup>[53,55]</sup> nahe verwandt und besitzt wie diese keine tetraedrisch umgebenen Nb-Kationen.

### P-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Die Struktur dieser Form haben *Laves* und *Petter*<sup>[62a]</sup> aufgeklärt. Das Gitter des P-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> besteht wie beim idealisierten  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Abb. 6) aus Zick-Zack-Ketten von  $\text{MO}_{2,5}$ -Oktaedern, die wie dort parallel zu „Schichten“ verbunden sind. Die Oktaederketten benachbarter Schichten verlaufen jedoch nicht wie bei  $\text{V}_2\text{O}_5$  parallel, sondern senkrecht zueinander. Nach eigenen Messungen (Guinieraufnahmen)<sup>[42]</sup> sind die Gitterkonstanten der tetragonalen P-Form:

$a = 3,90 \text{ \AA}$ ;  $c = 25,5 \text{ \AA}$ ;  $D_{\text{rö}}$ . (mit 4 Formeleinheiten  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Zelle}$ ) =  $4,54 \text{ g/cm}^3$ ; Molvolumen  $58,5 \text{ cm}^3$ .

## 7. Thermisches und thermochemisches Verhalten

Abbildung 11 bringt die bisher beobachteten thermischen Umwandlungen<sup>[76]</sup>. Man erkennt besonders den Einfluß der Vorgeschichte der Präparate. Alle dort genannten Umwandlungen verlaufen monotrop, die Umwandlungstemperaturen sind also kinetisch bedingt. Daher ist die Erhitzungsdauer von großer Bedeutung, wie z. B. aus Abbildung 12 hervorgeht. Für das Vorzeichen der Umwandlungsenthalpien gilt auf Grund von Differential-Thermoanalysen:

[75] Unveröffentlichte Beobachtungen aus dem Anorg.-Chem. Institut in Münster (Westf.).

[76] Nicht erfaßt ist die von *Shafer* und *Roy* [3] beschriebene Umwandlung  $\text{H} \rightarrow \text{I-high}$ , die von *Reisman* und *Holtzberg* [4] angezweifelt wird.

amorph  $\rightarrow$  T, exotherm [6,75,77,78]

T  $\rightarrow$  B, exotherm [75]

T  $\rightarrow$  H, endotherm [75]

B  $\rightarrow$  H, endotherm [75]

P  $\rightarrow$  H, endotherm [75]

$P(\text{Cl}_2) = 3,5 \text{ atm}$ ] Tabletten von Gemengen der P- und B-Form oder der T- und B-Form in die reine B-Form umgewandelt werden [26,45]. Anders als beim Transport im Temperaturgefälle war hierbei eine neue Keimbildung nicht notwendig. Bedeutungsvoll ist

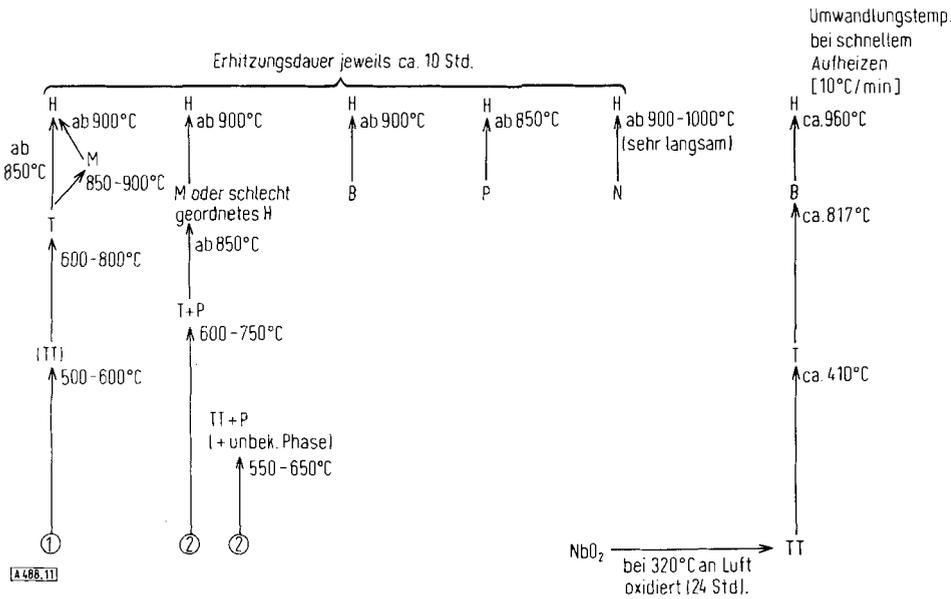


Abb. 11. Umwandlungen der  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Formen beim Erhitzen an der Luft [75]. ① = amorphe „Chlorid-Niobsäure“ oder „Sulfat-Niobsäure“ weitgehend ausgewaschen. ② = amorphe „Chlorid-Niobsäure“ mit hohem HCl-Gehalt.

Abbildung 13 zeigt als Beispiel die bei einer Differential-Thermoanalyse erhaltene Kurve. Die Umwandlungsenthalpien liegen in der Größenordnung von einer bis einigen kcal/Mol [78].

Für thermische Effekte bei den Umwandlungen  $\text{TT} \rightarrow \text{T}$  und  $\text{M} \rightarrow \text{H}$  sind bisher keine Anzeichen gefunden worden.

Für die thermodynamische Stabilität ist wichtig, daß bei isothermer Erhitzung [750 °C,  $P(\text{NbOCl}_3) = 5 \text{ atm}$  und

ferner, daß Gemenge der B- und H-Form bei isothermer Erhitzung [650 °C,  $P(\text{NbOCl}_3) = 5 \text{ atm}$  und  $P(\text{Cl}_2) = 3,1 \text{ atm}$ ] in die B-Form übergehen [26]. Damit

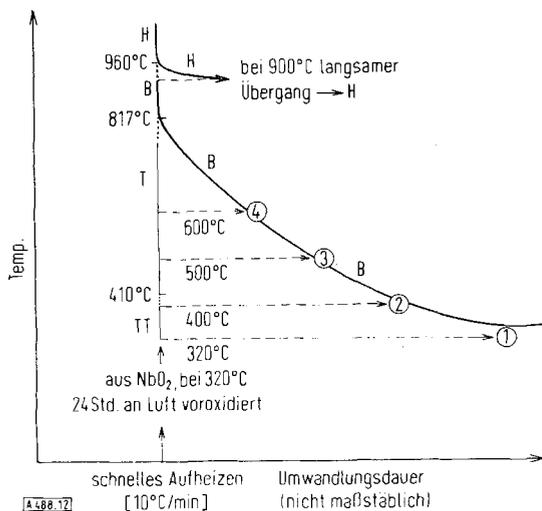


Abb. 12. Einfluß der Zeit auf die Umwandlung der  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Formen  $\text{TT} \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{B}$  [75]. Ausgangspräparat:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , bei 320 °C an der Luft oxidiert.

① = in 46 Tagen keine Umwandlung in  $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ . ② = nach 14 Tagen überwiegend  $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ . ③ = nach 90 Std. überwiegend  $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ , nach 180 Std. reines  $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ . ④ = nach 2 Std. überwiegend  $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ .

[77] J. Böhm, Z. anorg. allg. Chem. 149, 217 (1925).

[78] A. V. Lapitzki, Y. P. Simanov u. E. I. Yarembasch, J. physik. Chem. (russ.) 26, 56 (1952).

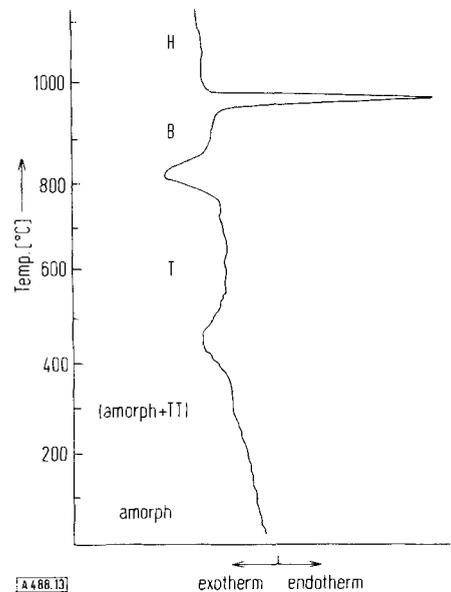


Abb. 13. Differential-Thermoanalyse der Umwandlungen der  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Formen  $\text{amorph} \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{H}$ . Aufheizgeschwindigkeit: 10 °C/min. Ausgangspräparat:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  aus  $\text{NbO}_2$ , das kurze Zeit bei 320 °C an der Luft oxidiert wurde.

wurde erstmals die Reversibilität der B/H-Umwandlung beobachtet.

Die in der Literatur angegebenen thermodynamischen Werte ( $\Delta H^0$  [79];  $S^0$  [80];  $C_p^0$  [81]) gelten für die H-Form.

[79] G. L. Humphrey, J. Amer. chem. Soc. 76, 978 (1954).

[80] E. G. King, J. Amer. chem. Soc. 76, 3289 (1954).

[81] R. L. Orr, J. Amer. chem. Soc. 75, 2808 (1953).

Die bisher vorhandenen Beobachtungen sprechen dafür, daß von allen Formen  $B-Nb_2O_5$  die größte absolute Bildungsenthalpie besitzt.  $B-Nb_2O_5$  ist also bei niedrigerer Temperatur thermodynamisch stabil. Wie beschrieben, konnte die Umwandlung  $B \rightarrow H$  bei  $750^\circ C$  beobachtet werden, während die Rückumwandlung bei  $650^\circ C$  eintrat. Setzt man die mittlere Temperatur ( $700^\circ C$ ) als Gleichgewichtstemperatur ein und nimmt man ferner eine Umwandlungsenthalpie von 2 kcal/Mol an<sup>[41]</sup>, so ergibt sich für die Umwandlung  $B \rightarrow H$  eine Entropiezunahme von 2 cl. Von der Struktur her ist die Zunahme der Entropie verständlich.

*Die Arbeit enthält viele bisher unveröffentlichte Beobachtungen aus unserem Arbeitskreis. Wir haben hierfür zahlreichen Mitarbeitern zu danken, deren Mitwirkung wir besonders anerkennen möchten. Es sind dies die Damen und Herren: D. Bergner, C. Brendel, M. Cibis, M. Fro-rath, D. Giegling, M. Görbing, W. Jagusch, W. Mertin, K. Rinke und M. Rönspieß. Herrn Doz. H. G. von Schne-ring danken wir für viele Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemi-schen Industrie – Fonds der chemischen Industrie – möchten wir für die ständige Unterstützung ebenfalls danken.*

Eingegangen am 14. Oktober 1965 [A 488]

## Zur Kenntnis der Farbzentren in kobalt-, nickel- oder kupferhaltigen Alkaliboratgläsern

VON PROF. DR. R. JUZA, DR. H. SEIDEL UND DIPL.-CHEM. J. TIEDEMANN  
INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT KIEL

*Herrn Professor W. Klemm zum 70. Geburtstag gewidmet*

*Die Absorptionsspektren und die magnetischen Momente von  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  und  $Cu^{2+}$  in Alkaliboratgläsern verschiedener Zusammensetzung, auch in halogenidhaltigen Gläsern, wurden vom Standpunkt der Ligandenfeldtheorie aus gedeutet. Spektren und magnetische Momente hängen stark von der Zusammensetzung des Grundglases ab; dies ist auf die Änderung der Koordination der Übergangsmetallionen zurückzuführen. Es bestehen weitgehende Analogien zu entsprechenden Komplexen in Lösung oder im kristallinen Zustand.*

### 1. Einleitung

Frühere Untersuchungen über Boratgläser, die  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  oder  $Cu^{2+}$  als farbgebendes Übergangsmetallion enthielten, sollten eine nähere Kenntnis der Farbzentren in diesen Gläsern vermitteln<sup>[1,2]</sup>. Gerade diese Übergangsmetallionen erschienen geeignet, weil Gläser mit nur einer Oxidationsstufe des Metalles hergestellt werden konnten, also keine Komplikation durch das Auftreten einer zweiten Oxidationsstufe zu befürchten war. Außerdem sind viele Komplexe dieser Ionen eingehend untersucht worden. Ihr magnetisches Verhalten und insbesondere ihre Spektren sind ausführlich vom Standpunkt der Ligandenfeldtheorie aus gedeutet worden, was die Auswertung der Spektren und der magnetischen Suszeptibilitäten der Farbgeläser erleichterte.

Es ist seit langem bekannt, daß ein Übergangsmetallion, auch wenn es seine Wertigkeit nicht ändert, in verschiedenen Gläsern verschiedene Farben zeigen kann<sup>[3]</sup>. Da die Farbänderungen bei den hier betrachteten Gläsern nicht auf eine Änderung der Oxidationsstufe zu-

rückzuführen sind, muß die Änderung der Umgebung des Übergangsmetallions maßgebend sein. Das magnetische Moment des Übergangsmetallions ändert sich weitgehend parallel mit der Farbe; diese Erscheinung läßt sich durch die unterschiedliche Beteiligung des Bahnmoments bei oktaedrischer und tetraedrischer Koordination des farbgebenden Ions erklären. Es wird in der Folge gezeigt, daß die Gesetzmäßigkeiten, die sich aus der Ligandenfeldtheorie für Übergangsmetallkomplexe in Lösung oder im kristallinen Zustand ergeben, auch für die in den Gläsern vorhandenen Farbzentren gelten.

### 2. Alkaliboratgläser

Als Grundgläser wurden Alkaliboratgläser mit wechselnden Alkalioxidgehalten, ferner Gläser mit verschiedenen Alkalioxiden, verwendet. Die Wahl fiel auf diese Gläser, weil ihre Struktur verhältnismäßig gut bekannt ist.

Nach der von Zachariasen aufgestellten Netzwerktheorie<sup>[4]</sup> ist das  $B_2O_3$ -Glas aus einem zweidimen-

[1] K. Breit u. R. Juza, Glastechn. Ber. 27, 117 (1954).

[2] R. Juza u. K.-H. Schultz, Z. anorg. allg. Chem. 316, 89 (1962).

[3] W. A. Weyl: Coloured Glasses. The Society of Glass Technology, Sheffield 1959.

[4] W. H. Zachariasen, J. Amer. chem. Soc. 54, 3841 (1932).