

Die Modifikationen des Niobpentoxids^[1]

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^[2] 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 Bezeichnungsweise Nb₂O₅ in der X-Form, z. B. in der M-Form (oder M-Nb₂O₅) 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 Nb₂O₅-II, die von *Shafer* und *Roy*^[3] beobachtet und mit *Brauers* M-Nb₂O₅^[2] identifiziert wurde, ist bei der M-Form genannt worden. Nb₂O₅-II ist jedoch nach den mitgeteilten Netzebenenabständen^[3] von allen bekannten For-

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

Tabelle 1. Bezeichnungsweise der Nb₂O₅-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]	Goldschmidt [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^[4] und wurde daher zusätzlich als neue Phase aufgeführt.

Bei der röntgenographischen Charakterisierung der Nb₂O₅-Präparate ist der Linienreichtum der Pulverdiagramme und der oft geringe Unterschied zwischen den Röntgenbildern verwandter Modifikationen zu berücksichtigen. Guinieraufnahmen mit Cu-Kα₁-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 Nb₂O₅-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 87, 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. Gruhn, Angew. Chem. 76, 536 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 511 (1964).

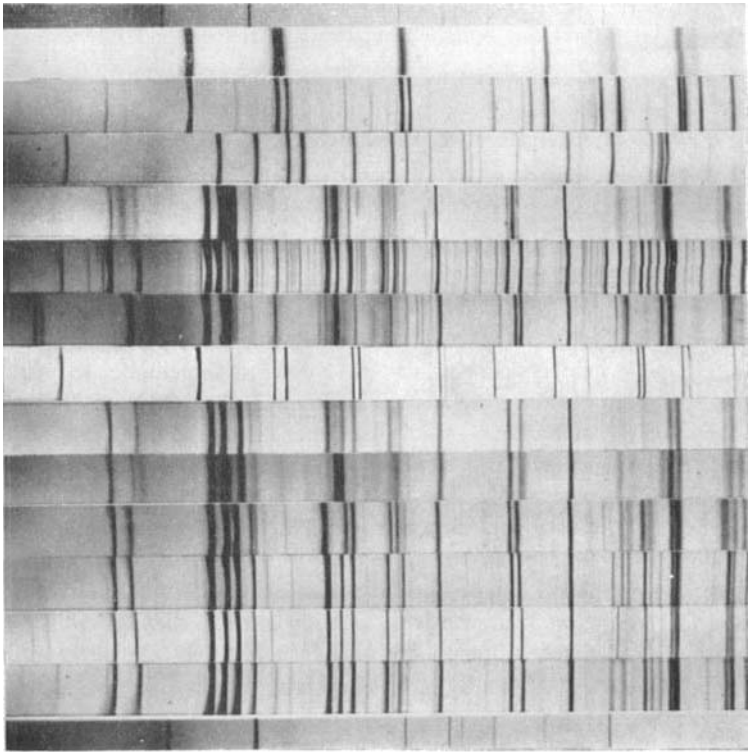


Abb. 1. Guinieraufnahmen der Nb₂O₅-Formen TT, T, B, M, H, N, P und oxI bis oxVI. — Cu-Kα₁-Strahlung. Oben und unten: α-Quarz zum Vergleich. Winkelbereich: θ = 5 bis 30°.

[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. Gruhn 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^[25–27] lieferten Guinieraufnahmen, die von Brauers M-Nb₂O₅-Diagramm^[2] deutlich abweichen.

Weitere Angaben in der Literatur^[9, 11, 22] weichen von denen Brauers^[2] und von unseren Werten ebenfalls etwas ab. Um das Röntgenbild der M-Form mit Rücksicht auf seine Variabilität^[11, 13] (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-Nb₂O₅ mit gleichem oder nahezu gleichem d-Wert zugeordnet werden können.

Brauers M-Nb₂O₅-Diagramm^[2] 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^[2] nicht zu beobachten waren. Es läßt sich jedoch auch nicht ausschließen, daß diese Reflexe von einem teilweisen Übergang M → H-Nb₂O₅ herrühren, also nicht dem reinen M-Nb₂O₅ 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 Nb₂O₅. Die diffusen Reflexe (I in eckigen Klammern) sind für den Nachweis von M-Nb₂O₅ 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-Nb₂O₅-Präparate alle genannten Reflexe liefern (Tabelle 3)^[28]. 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, Röntgendichten und aus diesen berechnete Molvolumina sowie pyknometrisch ermittelte Dichten. Darüber hinaus wurden folgende Dichten pyknometrisch gemessen: amorphes,

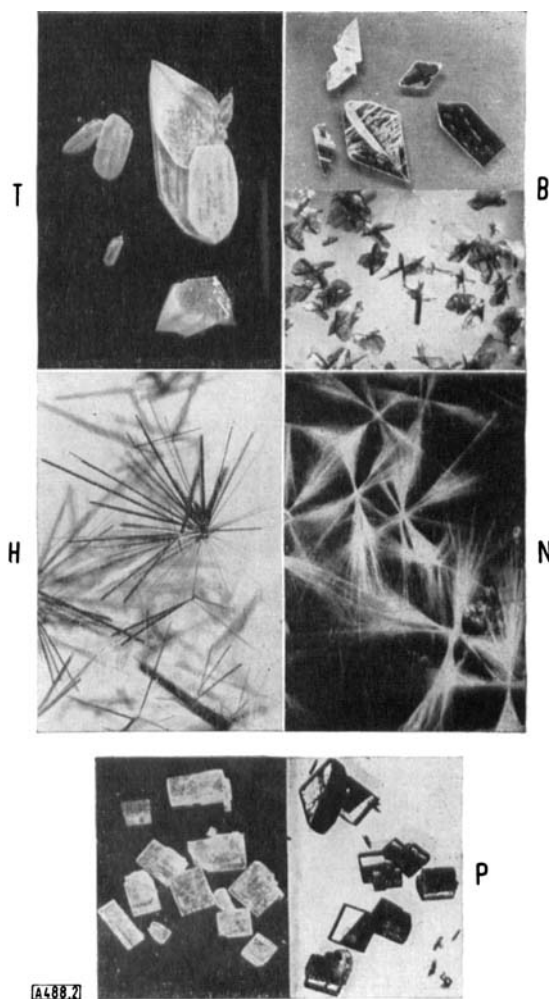


Abb. 2. Kristalle der Nb₂O₅-Formen T, B, H, N und P. — Die Länge der abgebildeten nadelförmigen Kristalle (H, N) beträgt 4 bis 8 mm, die Größe der Prismen (P) ist 1 bis 2 mm, während die Kristalle der T- und B-Nb₂O₅ 5 bis 10 mm große Einkristalle bilden. Die Kristalle der T-Form sind optisch trübe, verhalten sich jedoch röntgenographisch als Einkristalle.

aus „Chlorid-Niobsäure“ gewonnenes Nb₂O₅: 4,36 g/cm³ [6], amorphes Nb₂O₅ (aus NbO₂): 5,12 g/cm³ [41], N-Nb₂O₅: 4,59 g/cm³ [30], P-Nb₂O₅: 4,50 g/cm³ [30]. Die Abbildung 2 zeigt Kristallphotos der Nb₂O₅-Formen T, B, H, N und P. Die Kristalle wurden durch chemischen Transport von Nb₂O₅ 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 Nb₂O₅.

Nb ₂ O ₅ -Form	Gitterkonstanten [Å]	Raumgruppe oder Kristallsystem	Formel-einheiten Nb ₂ O ₅ /Zelle	Dichte [g/cm ³]		Molvol. [cm ³] M(Nb ₂ O ₅) (aus D _{Rö.})	Literatur Bemerkungen
				D _{Rö.}	D _{pyk.}		
TT	a = 3,607; c = 3,925	„pseudohexagonal“	0,5	4,99 [29]	—	53,3	[5], ähnliche Daten f. „hexag.“ Aufstellg. bei [10]
	—	—	—	—	4,86	—	[30]
T	a = 6,19; b = 3,65; c = 3,94	orthorhombisch	—	—	—	—	[31], ähnl. Daten bei [10, 32]
	a = 6,24; b = 43,79; c = 3,92	orthorhombisch	12	4,94	—	53,8	[9]
	a = 7,31; b = 15,72; c = 10,75; β = 120°42′	monoklin	12	4,99 [33]	—	53,3	[5], ähnl. Daten für monokline Aufstellg. bei [10]
	—	—	—	—	5,17	—	[6]
	—	—	—	—	5,04	—	[30]
B	a = 12,73; b = 5,56; c = 4,88; γ = 105°05′	B 2/b	4	5,29	—	50,2	[8], Strukturaufklärung an Einkristallen
	a = 7,348; b = 5,962; c = 13,646; β = 115°30′	monoklin	—	—	—	—	[11]
	—	—	—	—	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

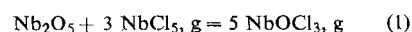
4. Bildungsweisen

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 Nb₂O₅-Formen sind zum großen Teil metastabil (vgl. Abschnitt 7). Es spielt dann auch der präparative Weg eine entscheidende Rolle. Wird Nb₂O₅ z. B. durch Oxidation gewonnen, so kann die entstehende Nb₂O₅-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

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

Besondere Bedeutung besitzt der chemische Transport^[36] des Niobpentoxids. Hierbei wird die reversible Bildung gasförmiger Oxidhalogenide NbOX₃ (mit X = Cl, Br, J) ausgenutzt^[37]. Für das vorwiegend benutzte Chloridsystem gilt



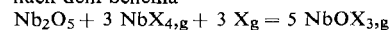
Diese transportierende Reaktion ist endotherm, so daß Nb₂O₅ in der heißeren Zone (T₂) des Reaktionsrohres verbraucht und in der weniger heißen Zone (T₁) abgeschieden wird^[37a]. Der Transport wird in Gegenwart von freiem Chlor ausgeführt [P(Cl₂) = 1 atm, 20 °C], so daß die Entstehung von reduzierten NbO_x-Phasen (x < 2,50) unterdrückt ist. Die Ausführung der Transportexperimente wird im folgenden am Beispiel des H-Nb₂O₅ beschrieben. Abbildung 3 zeigt ein Transportrohr vor der Beschickung.

In das Reaktionsrohr wird bei D eine bekannte Menge Nb₂O₅ (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. Huesker, 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_x-Phasen (x < 2,5) Bedeutung.

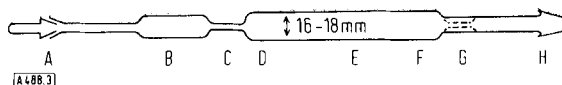


Abb. 3. Beschickung eines Transportrohrs (Quarzglas). Länge DEF = 120 bis 130 mm.

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 schickt man einen Strom von gereinigtem Cl₂ von A her durch das Rohr. Wenn die Luft verdrängt ist, wird das Nb bei B gezündet und NbCl₅ bei DEF kondensiert. Das erhaltene, mit Cl₂ 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 Nb₂O₅-Transport von T₂ → T₁ 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–Nb₂O₅-Kristallen. Die weiße Substanz auf der linken Seite des Rohres ist der kondensierte Inhalt der Gasphase (im wesentlichen NbOCl₃).

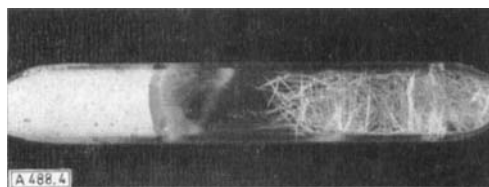


Abb. 4. Transportrohr mit Kristallen von H–Nb₂O₅. Links: NbOCl₃-Kondensat.

Das Auftreten sauerstoffärmerer NbO_x-Phasen, das man z. B. beim chemischen Transport in Abwesenheit von Cl₂ beobachtet, ist ebenfalls studiert worden [26,37–39]. Es ist im Zusammenhang mit den Nb₂O₅-Formen oxI bis oxVI bedeutungsvoll, wobei darauf hinzuweisen ist, daß das Verhältnis O:Nb über den Nb⁴⁺-Gehalt sehr genau bestimmt werden kann.

Zur direkten Bestimmung kleiner Nb⁴⁺-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 Nb⁴⁺-Gehalt äquivalente H₂-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_{2,420} ± 0,004 und NbO_{2,480} ± 0,001 gekennzeichnet werden.

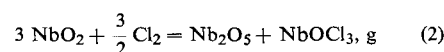
Präparate aller bisher geprüften Modifikationen mit der Zusammensetzung NbO_{2,49} besitzen bereits eine deutliche Blaufärbung. Ein Sauerstoffdefizit kann also für das Auftreten der zahlreichen farblosen Nb₂O₅-Formen nicht verantwortlich gemacht werden. Gegenteilige Vermutungen [11,13] sind unzutreffend.

[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-Nb₂O₅ über [41]. Verschiedene Niobsäurepräparate gleichartiger Herstellung können unterschiedliche Umwandlungsgeschwindigkeiten zeigen, so daß stets eine röntgenographische Kontrolle notwendig ist.

Die TT-Form entsteht ebenfalls, wenn NbO₂ bei 320 bis 350 °C an Luft oxidiert wird [41a], wobei man als Zwischenstufe amorphes Nb₂O₅ beobachtet [41]. Oxidiert man bei höherer Temperatur (350 bis 500 °C), so erhält man TT-Nb₂O₅ nur bei sehr kurzen Reaktionszeiten [41]. Bei der Umsetzung von NbO₂ mit Cl₂ 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-Nb₂O₅ (neben Nb₃O₇Cl) beim chemischen Transport von Nb₂O₅ nach Gl. (1) beobachtet, wenn z. B. T₁ 350 °C und T₂ 450 °C betrug [15,26].

Als Darstellungsmethode für reines TT-Nb₂O₅ ist die 24-stündige Oxidation von NbO₂ an Luft bei 320 °C zu empfehlen.

T–Nb₂O₅

Diese von Brauer [2] beschriebene Form entsteht, wenn „Sulfat-Niobsäure“ oder „Chlorid-Niobsäure“ bei 600 bis 800 °C gegläut 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-Nb₂O₅, das beim Erhitzen auf 600 bis 800 °C nahezu kontinuierlich in T-Nb₂O₅ übergeht [41]. Aus TT-Nb₂O₅, das durch Oxidation von NbO₂ an der Luft bei 320 bis 350 °C gewonnen wurde, bildet sich bereits oberhalb 400 °C in kurzer Zeit die T-Form [41]. Wird NbO₂ bei 600 bis 800 °C an der Luft oxidiert, so gelangt man bei kurzer Erhitzungsdauer zum T-Nb₂O₅ [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-Nb₂O₅ über [3]. Wir konnten die T-Form jetzt durch Abschrecken der unterkühlten Nb₂O₅-Schmelze [42] und auch beim chemischen Transport von Nb₂O₅ nach Gl. (1) in Einkristallen gewinnen [26,43].

[40] R. Gruehn, unveröffentlicht.

[41] C. Brendel, Münster, unveröffentlicht.

[41a] Auf diesem Wege entstandenes TT-Nb₂O₅ enthält möglicherweise noch etwas amorphes Nb₂O₅.

[42] W. Martin, 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^[43]: 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 $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 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 $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$, jedoch auch solche von $B\text{-}$ und $N\text{-Nb}_2\text{O}_5$ gebildet werden. Erkennt man an der Kristallform und an der allen Nb_2O_5 -Modifikationen (mit Ausnahme von $B\text{-Nb}_2\text{O}_5$) bei höherer Temperatur eigenen gelblichen Färbung, daß bei T_1 nur $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ entstanden ist, so wird $T_2 - T_1$ durch Herabsetzen von T_2 auf 875°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.

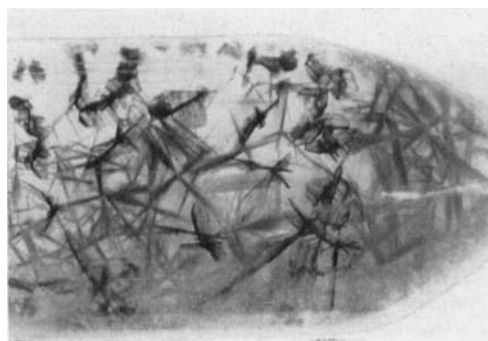
Zur Darstellung von *pulverförmigem* $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ wird empfohlen:

1. Entwässern weitgehend chloridfrei gewaschener „Chlorid-Niobsäure“ bei 400°C (2 Std.) und anschließendes Erhitzen auf 600 bis 800°C (10 Std.).
2. Oxidation von NbO_2 bei 400°C während 4 bis 5 Std. an der Luft.

Bemerkenswert ist, daß nach 1 und 2 dargestellte $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -Präparate durch ihre Guinierdiagramme nicht zu unterscheiden sind, jedoch verschiedenes Umwandungsverhalten bei weiterer Erhitzung zeigen^[41] (vgl. Abschnitt 5).

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

Diese Form wurde zuerst beim chemischen Transport von Nb_2O_5 nach Gl. (1) beobachtet, wenn als Abscheidungstemperatur $T_1 = 750$ bis 850°C und $T_2 - T_1 = 100^\circ\text{C}$ gewählt wurde^[14,15], vgl. auch^[7]. Bei diesen



A 488 5

Abb. 5. Transportrohr mit Kristallen von $B\text{-}$ und $N\text{-Nb}_2\text{O}_5$, die nebeneinander abgeschieden wurden.

[43] W. Jagusch, Münster, unveröffentlicht.

Bedingungen entstehen außer $B\text{-Nb}_2\text{O}_5$ auch $N\text{-Nb}_2\text{O}_5$ und $P\text{-Nb}_2\text{O}_5$, jedoch lassen sich die charakteristischen blätterartigen B -Kristalle leicht auslesen. Abbildung 5 zeigt Kristalle von $B\text{-}$ und $N\text{-Nb}_2\text{O}_5$, die im Transportrohr nebeneinander abgeschieden wurden. Das Wachsen unverzwilligter, großer Einkristalle (vgl. Abb. 2) läßt sich in der beim $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ beschriebenen Weise im Quarzglasofen erreichen. Hierbei kann auch durch Keimselektion allein $B\text{-Nb}_2\text{O}_5$ – ohne Beimengung anderer Nb_2O_5 -Formen – gewonnen werden^[43].

Wird Nb_2O_5 nach Gl. (1) (oder mit den analogen Bromid- oder Jodid-Systemen) transportiert, so können alle so erhältlichen Nb_2O_5 -Formen (T, M, H, N, P, B) mit blauer Farbe, d. h. mit einem geringen Nb^{4+} -Gehalt gewonnen werden^[25,26]. Man erhält jedoch stöchiometrisch zusammengesetzte, farblose Kristalle, wenn beim Transport nach Gl. (1) durch Einführung von Chlor in das Transportrohr [$\text{P}(\text{Cl}_2) = 1 \text{ atm}$, 20°C] eine oxidierende Atmosphäre erzeugt wird. Selbst unter diesen Bedingungen entsteht jedoch die B -Form – und nur diese – in der Regel mit hellblauer Farbe^[15] (Zusammensetzung z. B. $\text{Nb}_2\text{O}_{4,994}$). 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^{4+} -Gehalt der blauen B -Kristalle verringerte sich bei mehrstündigem Glühen (800°C) an der Luft kaum^[44]. Nach 80 Std. war die Abnahme der Blaufärbung jedoch merklich; nach 800 Std. waren die Kristalle praktisch farblos^[40].

Mit der Transportmethode gewonnene $B\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -Kristalle besaßen einen Gehalt von $< 0,01\%$ Cl ^[14]. Dieser ist jedoch für die B -Modifikation nicht charakteristisch, denn sie kann durch Oxidation von NbO_2 auch chlorfrei gewonnen werden.

Beim Transport im Temperaturgefälle beeinflusst die Art des bei T_2 eingesetzten Nb_2O_5 die bei T_1 abgeschiedene Nb_2O_5 -Form nicht. In der Regel diente $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$ als Ausgangssubstanz.

Bei längerem *isothermem* Erhitzen auf 750°C in Gegenwart von NbOCl_3 als Transportmittel erhielten wir^[26] aus $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ und $P\text{-Nb}_2\text{O}_5$ die reine B -Form^[45]. Sind unter solchen Bedingungen auch H -Keime vorhanden, so geht $B\text{-Nb}_2\text{O}_5$ bereits bei 750°C in $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$ über^[26]; vgl. Abschnitt 7.

$TT\text{-Nb}_2\text{O}_5$ und $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$, die durch Oxidation von NbO_2 mit Luft dargestellt werden, gehen bereits bei weiterem Erhitzen an der Luft (z. B. einige Stunden auf 800°C ; 180 Std. auf 500°C)^[41] in die B -Form über^[11,41]. Man kann hierbei, wenn auch weniger zweckmäßig, vom Nb -Metall ausgehen.

Zur Darstellung von reinem, *pulverförmigem* $B\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ist die Oxidation von NbO_2 mit Luft (24 Std. bei 320°C und zur anschließenden Umwandlung $TT \rightarrow T \rightarrow B$ 24 Std. bei 850°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 $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -Präparate unabhängig von ihrer Vorgeschichte.

M-Nb₂O₅

Diese zuerst von *Brauer*^[2] 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^[2,6]) gegläht wird^[14,27]. Die M-Form wurde auch bei der Oxidation von Nb und Nb-Legierungen bei 1000 °C an der Luft^[13] sowie beim chemischen Transport von Nb₂O₅ über NbOCl₃ [Gl. (1)] oder NbOBr₃ beobachtet, wobei T₁ = 850 bis 900 °C und T₂-T₁ = 100 °C betrug^[14,25,26].

Es ist schwierig, M-Nb₂O₅ rein darzustellen, da oft neben der M-Form bereits erhebliche Mengen H-Nb₂O₅ gebildet werden (vgl. Abschnitt 3). Bei Transportexperimenten können auch M-Nb₂O₅ und N-Nb₂O₅ nebeneinander abgeschieden werden. Eine sichere Darstellungsweise für die reine M-Form fehlt noch.

H-Nb₂O₅

Diese Modifikation des Niobpentoxids ist besonders leicht zugänglich. Soweit bekannt ist, entsteht H-Nb₂O₅ 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, NbO₂, NbO_x) bei dieser Temperatur an der Luft zu Nb₂O₅ 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 Nb₂O₅-Formen in polykristallines H-Nb₂O₅ übergehen^[44].

Die H-Form entsteht ferner unter hydrothermalen Bedingungen, (P = 170 atm, T = 1075 °C)^[3] sowie aus dem Schmelzfluß, wenn man zur Vermeidung der Abscheidung von T-Nb₂O₅ mit H-Nb₂O₅ impft oder sehr langsam abkühlt^[42], vgl. auch^[4]. Beim chemischen Transport nach Gl. (1) wird die reine H-Form abgeschieden^[14], wenn die niedrigere Temperatur T₁ des Transportrohres mindestens 950 °C beträgt^[26]; vgl. Abbildung 4. Bei Anwesenheit von H-Keimen (vgl. B-Nb₂O₅) oder mit HCl als Transportmittel [P(HCl) = 1 atm, 20 °C] haben wir die Bildung von H-Nb₂O₅ auch bei 750 °C beobachtet^[26].

N-Nb₂O₅

Diese Form entstand zuerst beim chemischen Transport von Nb₂O₅^[14,15] nach Gl. (1), wobei die Abscheidungstemperatur T₁ = 830 bis 840 °C und T₂-T₁ = 90 bis 100 °C betrug^[26]. Oft erhielt man hierbei Gemenge von N- mit M- oder H-Nb₂O₅ sowie auch etwas B-Nb₂O₅. Die Nadelbüschel des N-Nb₂O₅ (Abb. 2 und 5) sind hiervon jedoch gut zu unterscheiden.

Die Bildung der N-Form wird durch die Gegenwart kleiner Fluoridmengen unterstützt^[17,26]. 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 NbO₂F/500 mg Nb₂O₅ zusätzlich enthielt. Das so gewonnene N-Nb₂O₅ enthielt < 0,1 % F^[26,46]. Es gelang jedoch auch bei sorgfältigem Fernhalten von F, Kristalle der N-Form durch chemischen Transport, insbesondere durch Keimselektion im Quarzglasofen (T₁ = 840 °C; T₂ = 900 °C; vgl. T-Nb₂O₅)^[43], darzustellen. Auch unter hydrothermalen Bedingungen (2000 atm, 900 °C) konnte die N-Form erhalten werden^[17], wobei wahrscheinlich OH die Rolle des F übernimmt.

Andersson und *Åström*^[47] erhielten N-Nb₂O₅ beim thermischen Abbau von NbO₂F; auf diesem Wege dargestelltes N-Nb₂O₅ enthält ca. 0,2 % F^[48]. Diese Darstellungsweise wurde inzwischen in unserem Laboratorium bestätigt^[49].

Die Größenordnung des F-Gehaltes von Nb₂O₅-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^[48]. Die Nachweisgrenze lag bei 0,05 bis 0,1 % F. Als F-Standard wurde die Verbindung Nb₃₁O₇₇F^[17,50] verwendet; damit stützt sich die massenspektrometrische Fluorbestimmung auf den kristallographisch definierten F-Gehalt des Nb₃₁O₇₇F.

Zur Darstellung von pulverförmigem N-Nb₂O₅ (mit ca. 0,2 % F) ist der thermische Abbau von NbO₂F zu empfehlen: NbO₂F wird im Hochvakuum (an laufender Pumpe) einige Stunden auf 1000 °C erhitzt^[49]. NbO₂F-Präparate können sich in Bezug auf die Zersetzungstemperatur etwas verschieden verhalten (vgl. bei P-Nb₂O₅). Der Verlauf des Abbaus ist röntgenographisch zu kontrollieren, da bei zu kurzer Erhitzungsdauer Nb₃O₇F^[47,70], bei zu langem Glühen H-Nb₂O₅ entstehen kann.

P-Nb₂O₅

Diese Form entstand zuerst beim chemischen Transport von Nb₂O₅ im Chloridsystem [Gl. (1)], wobei T₁ = 750 °C und T₂-T₁ = 100 °C betragen^[14,15]. Nach der Transportmethode wurde sie inzwischen auch von *Laves* et al.^[8] hergestellt. Auch der analoge Transport im Bromid- und Jodidsystem lieferte bei T₁ = 650 bis 750 °C die P-Form im Gemenge mit T- und B-Nb₂O₅^[25]. Die Versuchsbedingungen und die spezifische Keimbildung spielen eine entscheidende Rolle. Das geht so weit, daß wir in einem früheren Stadium der Untersuchungen^[14] 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 NbOCl₃ und Cl₂ manchmal sogar ausgesprochen schwierig, P-Nb₂O₅ zu erhalten.

[46] In Gegenwart von Fluoriden kann SiO₂ von der Quarzwand auf die abgeschiedenen N-Nb₂O₅-Kristalle transportiert werden; das oberflächlich anhaftende, röntgenamorphe SiO₂ täuscht einen erheblichen SiO₂-Gehalt [15] des Nb₂O₅ 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 $P\text{-Nb}_2\text{O}_5$ gefördert wird, wenn die Transportrohre nicht mit $\text{NbOCl}_3 + \text{Cl}_2$, sondern mit Cl_2 (1 atm/20 °C) und kleinen Mengen Wasser, z.B. 0,04–0,12 mg $\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$ Rohrvolumen beschickt werden ($T_1 = 600$, $T_2 = 800$ °C). Dies erscheint zur Zeit als günstigste Methode zur Darstellung von $P\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [26]. Vielleicht ist die früher beim Transport mit $\text{NbOCl}_3 + \text{Cl}_2$ ohne Wasserzusatz beobachtete Bildung von $P\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [14] auf den z.T. erheblichen Wassergehalt des Quarzglases zurückzuführen.

Im Gemenge mit $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 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 $P\text{-Nb}_2\text{O}_5$ und $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ liefert die Zersetzung von $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ (an der Luft oder im Vakuum) bei 700 bis 800 °C [42]. Die Anwendung HCl-haltiger Ausgangssubstanzen wirkt offensichtlich fördernd auf die Bildung von $P\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Jedoch ergaben Analysen von $P\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -Kristallen, die durch chemischen Transport gewonnen wurden, und von auf 750 °C erhitzten Fällungen, einen Gehalt von weniger als 0,01 % Cl [14].

$P\text{-Nb}_2\text{O}_5$ entsteht auch bei sehr langsamem thermischem Abbau (Aufheizen von Zimmertemperatur auf 740 °C innerhalb von 5 Tagen) [41] von NbO_2F , das aus Nb_2O_5 und Flußsäure leicht zugänglich ist.

$\epsilon\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Reisman und *Holtzberg* [4] fanden beim Unterkühlen einer Nb_2O_5 -Schmelze einen Erstarrungspunkt (1435 °C), der einer metastabilen Phase entspricht. Das hier kristallisierende $\epsilon\text{-Nb}_2\text{O}_5$ blieb oberhalb 1400 °C einige Stunden beständig, wandelte sich jedoch bei weiterer

die für $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-I-high}$ angegebenen d-Werte von denen des $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ nur wenig abweichen. Möglicherweise liegt eine NbO_x -Phase mit $x < 2,5$ vor. Genauere Untersuchungen sind hier erwünscht.

$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-II}$

Über diese Form berichteten *Shafer* und *Roy* [3]. Sie erhielten schlecht kristallisiertes $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-II}$ 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 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-II}$ für identisch mit *Brauers* $M\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [2]. Ihre für $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-II}$ angegebenen d-Werte lassen sich jedoch weder der M-Form, noch einer anderen Form des Niobpentoxids zuordnen [4]. Das Verhalten des Nb_2O_5 unter hydrothermalen Bedingungen müßte noch weiter untersucht werden (vgl. auch die hydrothermale Entstehung von $N\text{-Nb}_2\text{O}_5$).

Die Nb_2O_5 -Formen oxI bis oxVI [18]

Durch chemischen Transport unter reduzierenden Bedingungen [26] sowie durch Reduktion von Nb_2O_5 (oder Oxidation von NbO_2) in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre z. B. bei 1300 °C [51] sind eng benachbarte, durch heterogene Gebiete getrennte NbO_x -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 $\text{NbO}_{2,417}$, entsprechend $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$, existieren zwei Modifikationen.

Die Oxidation dieser Stoffe bei 1100 °C an der Luft führt zu $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$. Eine 4-stündige Oxidation bei

Tabelle 5. Die Nb_2O_5 -Formen oxI bis oxVI [18] und ihre Herkunft.

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

Abkühlung oder beim Impfen mit $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ exotherm in dieses um. Da diese Substanz bisher nicht röntgenographisch untersucht werden konnte, ist nicht auszuschließen, daß eine der bekannten Nb_2O_5 -Formen aus der Schmelze metastabil auskristallisiert und die beobachtete Erscheinung verursacht.

$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-I-high}$

Diese Modifikation beschrieben *Shafer* und *Roy* [3] als stabile Hochtemperaturform. Nach der Differential-Thermoanalyse und Hochtemperatur-Röntgenaufnahmen der genannten Autoren geht $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ bei 1285 °C endotherm und reversibel in $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-I-high}$ 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_2O_5 -Präparate, die wir mit oxI bis oxVI bezeichnen. Deren Guinierdiagramme sind mit denen der NbO_x -Ausgangsphasen verwandt, jedoch unter sich und von dem des $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ 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. Gruhn* 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 Nb₂O₅-Formen

Die Vielgestaltigkeit des Nb₂O₅ ist mit den beschriebenen Formen noch nicht erschöpft. Jedenfalls besitzen wir einige, bisher nicht näher untersuchte Nb₂O₅-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-Nb₂O₅ auf drei Wegen herstellen, ohne daß die Präparate röntgenographisch unterscheidbar wären:

a) Durch Oxidation von NbO₂ (4–5 Std., Luft) bei 500 bis 600 °C.

b) Durch Umsetzung von NbO₂ mit Cl₂; 9–10 Std., 270 bis 300 °C; [vgl. die Bildung von TT-Nb₂O₅ 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]:

Nb₂O₅ (a) geht bei 817 °C glatt (Differential-Thermoanalyse) in B-Nb₂O₅ über.

Nb₂O₅ (b) geht so langsam in B-Nb₂O₅ über, daß die Umwandlung auch nach 165 Std. bei 850 °C noch nicht ganz vollständig ist.

Nb₂O₅ (c) ist nach 16-stündigem Erhitzen auf 800 °C in die Formen M-Nb₂O₅ + H-Nb₂O₅ übergegangen. Die B-Form wird hier also übersprungen.

Es ist noch nicht untersucht worden, worauf das „Erinnerungsvermögen“ der drei Nb₂O₅-Präparate beruht. Man wird wohl zunächst an den Einbau von Verunreinigungen oder an das Vorliegen spezifischer Baufehler denken.

6. Strukturen

Die Kristallstrukturen der Nb₂O₅-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 Nb₂O₅-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 O²⁻-Teilchen umgeben werden. Hierbei sind außer einem Aufbau aus gleichartig verknüpften Oktaedern (z. B. ReO₃-Gitter) auch Varianten denkbar, bei denen sich mehrere Sorten von O²⁻-Oktaedern durch die Verschiedenartigkeit ihrer Verknüpfung im Gitter unterscheiden lassen. Die verschiedene Verknüpfungsart der O²⁻-Oktaeder kommt formal in dem Anteil zum Ausdruck, mit dem die zum Oktaeder zählenden O²⁻-Ionen dem betreffenden Kation zugerechnet werden müssen [59]. In dieser Weise lassen sich z. B. die O²⁻-Oktaeder, aus denen eine hypothetische M₃O₈-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 O²⁻ zu zwei Oktaedern zu zählen ist. Diese im ReO₃ vorliegende Verknüpfungsart ist durch das Symbol [MO_{6/2}] oder MO_{3,0} zu kennzeichnen. Daneben werden (2.) solche Oktaeder benötigt, die über 3 Ecken (3 O²⁻) und 2 Kanten (3 O²⁻; hier mit je zwei weiteren Oktaedern) verknüpft sind, so daß sie durch [MO_{3/2}O_{3/3}] oder MO_{2,50} (vgl. Abb. 6) symbolisiert werden können. Aus MO_{3,0} + 2 MO_{2,50} folgt M₃O₈.

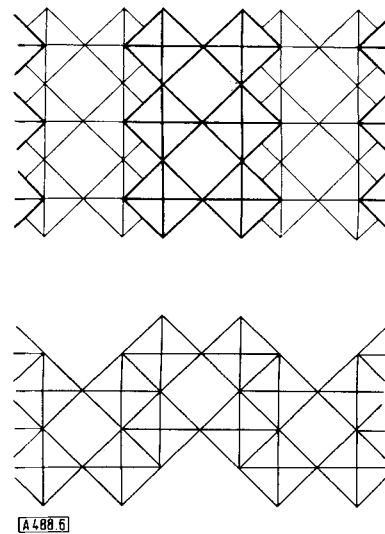


Abb. 6. Besonders einfache M₂O₅-Struktur: V₂O₅ (stark idealisiert, nach [56]).

Eine solche Kennzeichnung erweist sich für das Verständnis von Strukturen, deren Elementarzelle eine Vielzahl von O²⁻-Oktaedern enthält, als zweckmäßig [40]. In entsprechender Weise ist sie auch bei einem Aufbau aus verschiedenen O²⁻-Koordinationspolyedern (b),

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

[60] Dieses Bauprinzip entspricht der Nb₃O₇F-Struktur [61].

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

insbesondere aus Oktaedern und Tetraedern, anwendbar. Fordert man für Nb_2O_5 ein geometrisch einfaches Bauprinzip aus 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 $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$. Hier bilden O^{2-} -Oktaeder über eine gemeinsame Kante Zweiergruppen, die Verknüpfung über $\text{O}_{3/3}$ entspricht der im Rutilgitter^[8], vgl. Abbildung 7b.

Eine andere geometrisch einfache Anordnung (zwei Nb_2O_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^[56] Struktur des V_2O_5 ^[62] (Abb. 6). Eine Variation dieses Prinzips stellt die Struktur des $\text{P-Nb}_2\text{O}_5$ dar^[62a]. Bemerkenswert ist, daß die genannten Oktaederketten mit $\text{O}/\text{Metall} = 2,5$ als *zusätzliches Bauelement* bei mehreren Nb_2O_5 -Formen und verwandten Verbindungen ($\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ ^[53], $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ ^[54,63], $\text{Nb}_3\text{O}_{77}\text{F}$ ^[17], $\text{Nb}_{17}\text{O}_{42}\text{F}$ ^[17], $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ ^[61], $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ ^[64]) recht verbreitet auftreten. In der Mehrzahl solcher Fälle wird (obwohl $\text{X}:\text{Metall}$ 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 MO_3 - und $\text{MO}_{2,5}$ -Oktaeder „verdünnt“ sind. Das bedeutet, in anderer Betrachtungsweise, daß „Blockstrukturen“^[35] auftreten. Innerhalb der Blöcke sind MO_3 -Oktaeder nach Art des 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 $\text{X}/\text{Metall} \approx 2,5$ 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 $\text{O}/\text{M} \approx 2,5$ 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 Nb_2O_5 zahlreiche von der Stöchiometrie $\text{O}/\text{Nb} = 2,5$ abweichende Phasen auftreten^[38,39,51–54] und daß Nb_2O_5 -Formen (H ^[35], N ^[65]) zu „strukturverwandten Reihen“^[35,56] gehören, deren Glieder unterschiedliche O/M -Werte besitzen. Schließlich kann das Verhältnis O/Metall auch dadurch variiert werden, daß man zu Nb_2O_5 -reichen, ternären Verbindungen^[38,38,63,66] übergeht. Auf diese Weise ergibt sich eine unmittelbare Strukturbeziehung zwischen den Nb_2O_5 -Formen und verwandten ternären Oxiden^[35,56,63,67].

Eine Diskussion der Nb_2O_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 Nb_2O_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^[68].

B-Nb₂O₅

Die Kristallstruktur dieser Modifikation wurde von *Laves* und Mitarbeitern^[8] untersucht. Sie gehört zur Raumgruppe $\text{B } 2/b$ und besitzt mit $50,2 \text{ cm}^3$ das kleinste Molvolumen aller bekannten Nb_2O_5 -Formen. Das Anionengitter besteht aus einer leicht verzerrten, hexagonal dichten O^{2-} -Packing; 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 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 O^{2-} des betrachteten Oktaeders sind drei über Ecken (vgl. ReO_3 , Abb. 7c) mit Nachbar-

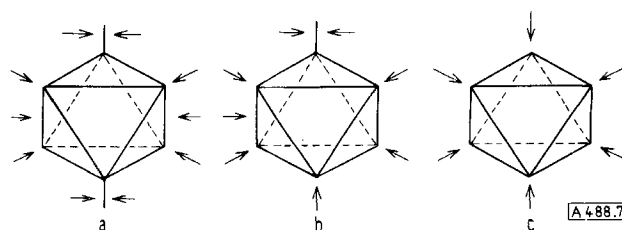


Abb. 7. Verknüpfungsarten von O^{2-} -Oktaedern, nach [8].

a) Rutil $[\text{MO}_6/3]$. b) $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ $[\text{MO}_{3/3}\text{O}_{3/2}]$. c) 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

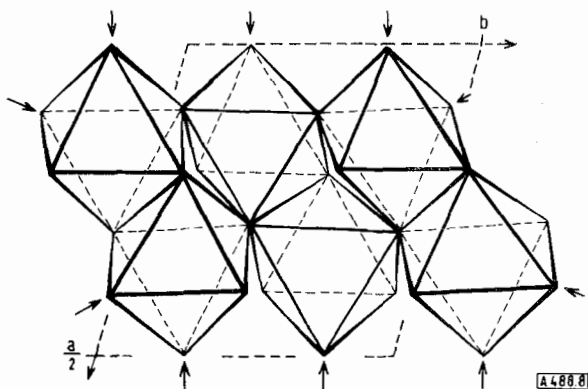


Abb. 8. Struktur des $B-Nb_2O_5$. Schematischer Ausschnitt des O^{2-} -Oktaedergerüsts. \uparrow = Eckenverknüpfung entsprechend ReO_3 .

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-Nb₂O₅

Die Kristallstruktur dieser Modifikation, die nach $B-Nb_2O_5$ das kleinste Molvolumen (etwa 53 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^[40,69], ferner besondere Ähnlichkeit mit $Nb_5O_{12}F$ ^[70]. Weitere Verwandtschaftsbeziehungen bestehen zum U_3O_8 und $\alpha-UO_3$. Möglicherweise besitzen die genannten Verbindungen ein nahezu hexagonales Kationengitter^[71]. Einkristalle von $T-Nb_2O_5$ sind erst kürzlich dargestellt worden, Untersuchungen damit sind im Gange^[42].

Die Kristallstruktur des „pseudohexagonalen“^[5] $TT-Nb_2O_5$ 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^[3,6].

H-Nb₂O₅

Die Kristallstruktur dieser relativ weiträumigen monoklinen Modifikation (Molvolumen $58,4 \text{ cm}^3$) wurde kürzlich von Gatehouse und Wadsley^[35] 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 Ausschnitte 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^[35]) ununterbrochen (∞) 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^[35], 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.

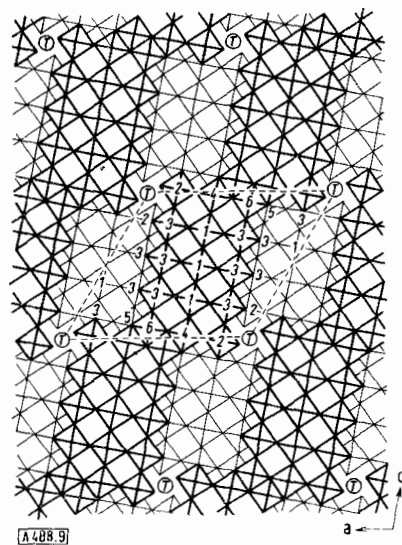


Abb. 9. Struktur des $H-Nb_2O_5$, idealisiert^[35]. Zur Numerierung der Oktaeder vgl. Tabelle 6. Die Elementarzelle ist gestrichelt gezeichnet.

Die gedachten Trennungsebenen (shear planes)^[72] zwischen den 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 M_2O_5 entsteht (Tabelle 6).

Tabelle 6. Aufbau der H- Nb_2O_5 -Struktur.

Verknüpfungssymbol	O/Nb	Oktaeder pro Zelle	Anteil an der Zelle	Nr. in Abb. 9
$\text{NbO}_{6/2}$	3,00	5	Nb_5O_{15}	1
$\text{NbO}_{1/1} \text{O}_{2/2} \text{O}_{3/3}$ [73]	3,00 [73]	4	Nb_4O_{12}	2
$\text{NbO}_{3/2} \text{O}_{3/3}$	2,50	12	$\text{Nb}_{12}\text{O}_{30}$	3
$\text{NbO}_{2/2} \text{O}_{3/3} \text{O}_{1/4}$	2,25	2	$\text{Nb}_2\text{O}_{4,5}$	4
$\text{NbO}_{2/2} \text{O}_{2/3} \text{O}_{2/4}$	2,167	2	$\text{Nb}_2\text{O}_{4,33}$	5
$\text{NbO}_{1/2} \text{O}_{4/3} \text{O}_{1/4}$	2,083	2	$\text{Nb}_2\text{O}_{4,167}$	6

- a) An Oktaedern beteiligte Nb + gesamtes O-Gerüst = $\text{Nb}_{27}\text{O}_{70}$.
b) In Tetraedern befindliches Nb = Nb
umme = $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70} \triangleq \text{M}_2\text{O}_5$.

M- Nb_2O_5

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_2O_5 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_2O_5 beim Glühen in einkristallines H- Nb_2O_5 übergehen^[44]. Röntgenographische Untersuchungen mit entsprechenden Einkristallen sind im Gange^[28].

Ein Aufbau, bei dem in zwei Dimensionen bereits die Anordnung des H- Nb_2O_5 , in der dritten jedoch eine Fehlordnung existiert, wurde von *Holtzberg* und Mitarbeitern^[6] in Betracht gezogen.

N- Nb_2O_5

Die Kristallstruktur dieser Form wurde von *S. Andersson* untersucht^[74]. Hiernach kann der Aufbau der monoklinen N-Form ähnlich wie bei der H-Form zum ReO_3 -Gitter in Beziehung gebracht werden. In der N-Struktur tritt nur ein Typ von 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 O^{2-} zum Oktaedergüst gerechnet wurden (a), ist eine Sorte der O^{2-} als nur zum Oktaeder gehörend ($\text{O}_{1/1}$) betrachtet worden, obwohl diese 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 Tetraederlücken 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.

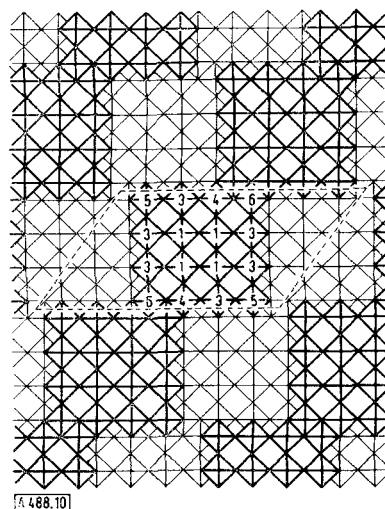


Abb. 10. Struktur des N- Nb_2O_5 , idealisiert gezeichnet. Persönliche Mitteilung von *S. Andersson* [74].

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_2O_5 ist mit den Kristallstrukturen der Verbindungen TiNb_2O_7 ^[66a], $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ (I) (monoklin)^[66b] und $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ (I) (monoklin)^[53,55] nahe verwandt und besitzt wie diese keine tetraedrisch umgebenen Nb-Kationen.

P- Nb_2O_5

Die Struktur dieser Form haben *Laves* und *Petter*^[62a] aufgeklärt. Das Gitter des P- Nb_2O_5 besteht wie beim idealisierten V_2O_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 V_2O_5 parallel, sondern senkrecht zueinander. Nach eigenen Messungen (Guinieraufnahmen)^[42] 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^[76]. 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

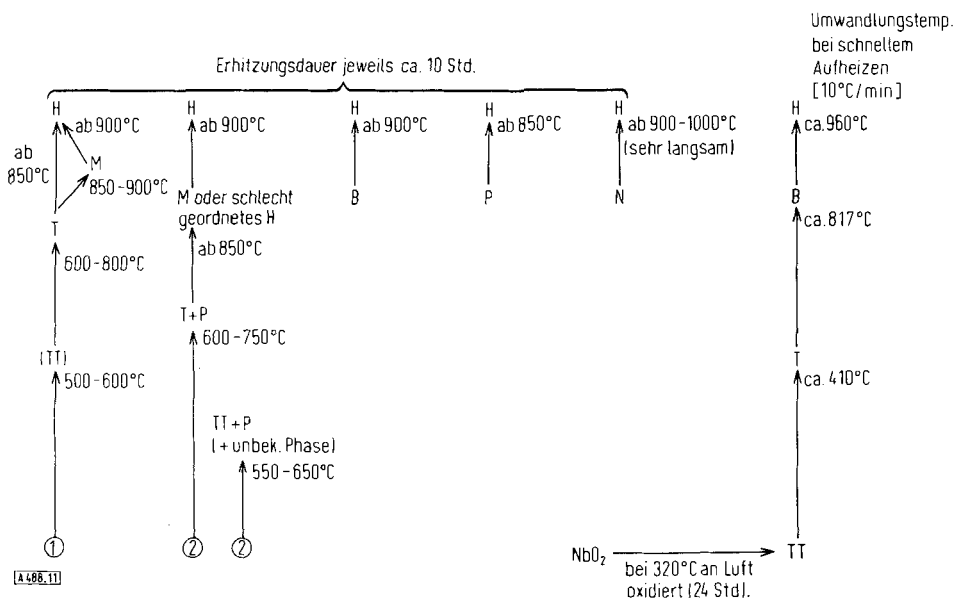


Abb. 11. Umwandlungen der Nb₂O₅-Formen beim Erhitzen an der Luft [75]. ① = amorphe „Chlorid-Niobsäure“ oder „Sulfat-Niobsäure“ weitgehend ausgewaschen. ② = amorphe „Chlorid-Niobsäure“ mit hohem HCl-Gehalt.

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 TT \rightarrow T und M \rightarrow 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

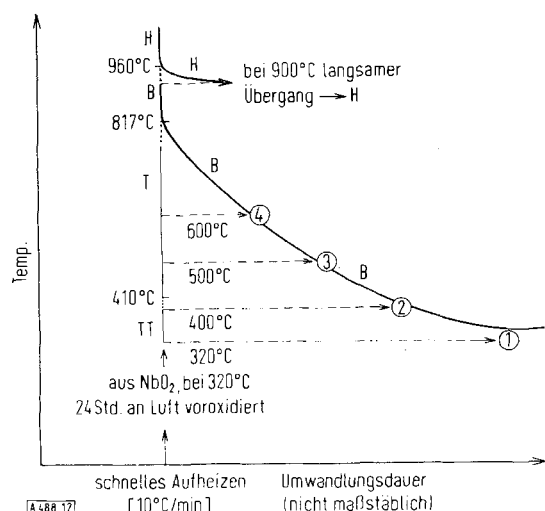


Abb. 12. Einfluß der Zeit auf die Umwandlung der Nb₂O₅-Formen TT \rightarrow T \rightarrow B [75]. Ausgangspräparat: NbO₂, bei 320 °C an der Luft oxidiert.

① = in 46 Tagen keine Umwandlung in B-Nb₂O₅. ② = nach 14 Tagen überwiegend B-Nb₂O₅. ③ = nach 90 Std. überwiegend B-Nb₂O₅, nach 180 Std. reines B-Nb₂O₅. ④ = nach 2 Std. überwiegend B-Nb₂O₅.

[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).

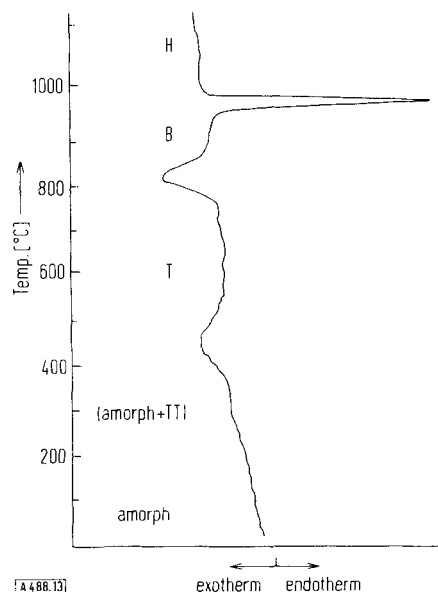


Abb. 13. Differential-Thermoanalyse der Umwandlungen der Nb₂O₅-Formen amorph \rightarrow T \rightarrow B \rightarrow H. Aufheizgeschwindigkeit: 10 °C/min. Ausgangspräparat: Nb₂O₅ aus NbO₂, das kurze Zeit bei 320 °C an der Luft oxidiert wurde.

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

Die in der Literatur angegebenen thermodynamischen Werte (ΔH^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^[41], 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. Martin, 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^[1,2]. 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^[3]. 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^[4] ist das B_2O_3 -Glas aus einem zweidimen-

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

[2] R. Jusa 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).