# Die Kristallstruktur von *T*-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

VON KATSUO KATO UND SYUZO TAMURA

National Institute for Researches in Inorganic Materials, Kurakake, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki-ken 300–31, Japan

(Eingegangen am 7. Januar 1974; angenommen am 2. Oktober 1974)

This modification of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystallizes in the space group *Pbam* with unit-cell dimensions a = 6.175 (1), b = 29.175 (4) and c = 3.930 (1) Å. The structure was determined and refined by the full-matrix leastsquares method based on 725 X-ray diffraction intensities collected on a four-circle diffractometer. The conventional *R* value is 0.054. The unit cell contains Nb<sub>16.8</sub>O<sub>42</sub>;  $D_x = 5.236$  g cm<sup>-3</sup>. The 16 Nb atoms lie in a sheet parallel to (001) and are surrounded by seven or six oxygen atoms forming pentagonal bipyramidal or distorted octahedral coordination polyhedra respectively. These polyhedra are joined by edge- or corner-sharing within the (001) sheet and exclusively by corner-sharing along [001]. The remaining Nb atoms occupy those interstitial sites at random which lie between the (001) sheets of the other Nb atoms and are surrounded by nine oxygen atoms. The structure is similar to but not identical with that of  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,

#### Einführung

Unter den zahlreichen Modifikationen des Niobpentoxids (Schäfer, Gruehn & Schulte, 1966) ist T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eine der drei, die Brauer (1941) in seiner grundlegenden Arbeit über Nioboxide beschrieb. Andersson & Åström (1964) stellten fest, dass die Pulveraufnahme von Nb<sub>5</sub>O<sub>12</sub>F der des T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> äusserst ähnlich ist. Es blieb damals im unklaren, ob das T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durch F oder OH stabilisiert wird oder aber tatsächlich eine echte Modifikation des Niobpentoxids vorliegt. Nach Tamura (1972) ist das T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eine unter Hochdruck und Hochtemperatur stabile Modifikation des Niobpentoxids.

Strukturell wurde das  $T-Nb_2O_5$  nicht eingehend untersucht. Nach früheren Arbeiten seien das  $T-Nb_2O_5$ ,  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und eine Modifikation von Pa<sub>2</sub>O<sub>5</sub> orthorhombisch und isostrukturell mit U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, das seinerseits homotyp mit  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> und  $\alpha$ -UO<sub>3</sub> sei (Holser, 1956). Die Struktur des  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bzw. des *L*-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurde inzwischen von Stephenson & Roth (1971*a*-*e*) im Rahmen ihrer systematischen Arbeit über das System Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> bestimmt.

Durch das folgende Verfahren gelang es den Verfassern, Einkristalle von T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu züchten, die für röntgenographische Untersuchungen genügend gross waren (Tamura, Kato & Goto, 1973): Mittels einer Hochdruck-Apparatur des Kolben-und-Zylinder-Typs wurde reines Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von Fa. Johnson Matthey Chemicals Ltd zusammen mit ein ganz klein wenig Wasser in einer verschlossenen Platinkapsel bei einem Druck von 20 kb bis zu 1800 K erhitzt. Unter Konstanthaltung des Drucks wurde die Probe in einer Rate von *ca* 2,5 Grad pro Minute agbekühlt.

Die anhand eines Einkristalls gemessenen Gitterkonstanten des T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> stimmen mit den von Nolander & Norin (1972) berichteten Werten gut überein und sind denen von Ta<sub>30</sub>W<sub>2</sub>O<sub>81</sub> und 45Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.4WO<sub>3</sub> (Stephenson & Roth, 1971*b*,*c*) ähnlich. Demnach gehört das T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wahrscheinlich dem gleichen Strukturtypus an wie diese Verbindungen bzw. Mischkristalle. Die vorliegende Untersuchung, die von der Arbeit von Stephenson & Roth vollkommen unabhängig durchgeführt wurde, ergab allerdings eine Struktur, die in Einzelheiten von dem von diesen Autoren vorgeschlagenen Modell stark abweicht.

#### Experimentelles

Zur röntgenographischen Untersuchung wurde ein farbloser rundlicher Kristall der Grösse 0,1 mm herangezogen. Auf den Weissenbergaufnahmen waren die Reflexe 0kl mit  $k \neq 2n$  und h0l mit  $h \neq 2n$  systematisch ausgelöscht. Die möglichen Raumgruppen sind demnach Pbam (Nr. 55) und Pba2 (Nr. 32). Die Gitterkonstanten wurden anhand der Diffraktometerdaten (Mo  $K\alpha_1$ :  $\lambda = 0,70926$  Å) nach der Methode der Kleinsten Quadrate bestimmt. Im Bereich von sin  $\theta/\lambda \le 1,15$ wurden durch  $\omega$ -Abtastung mittels eines Vierkreis-Einkristalldiffraktometers (Fa. Rigaku) 725 von Null verschiedene, symmetrie-unabhängige Intensitätsdaten gesammelt. Sie wurden der üblichen Korrektur unterzogen, auf die Absorptionskorrektur wurde verzichtet  $(\mu = 62 \text{ cm}^{-1} \text{ für Mo } K\alpha)$ . Im Verfeinerungsstadium wurde die Extinktionskorrektur nach Zachariasen (1968) in der folgenden vereinfachten Form durchgeführt, wobei g als ein Parameter betrachtet wurde:

$$F_c = s|F| \cdot [1 + (\cos^4 2\theta) (1 + \cos^2 2\theta)^{-1} \\ \times (\sin 2\theta)^{-1} \cdot g \cdot \overline{T}(\theta) \cdot |F|^2]^{-0.25}.$$

Der Wert von g.  $\overline{T}(\theta)$  betrug in Abhängigheit vom  $\theta$ -Winkel zwischen  $1.08 \times 10^{-6}$  und  $0.88 \times 10^{-6}$ .

### Strukturbestimmung und -verfeinerung

Die Weissenbergaufnahmen der nullten und der höheren Schichten um die *c*-Achse sahen fast identisch aus, was darauf hindeutete, dass der grösste Teil der Atome in einer Ebene parallel (001) liegt. Ferner waren die Reflexe *hkl* mit h=m-n, k=8(m+n) hervorragend stark. Aus diesen beiden Tatsachen geht hervor, dass die Niobatome ungefähr auf den Gitterpunkten eines C-Gitters mit  $\mathbf{a}' = \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}' = \mathbf{b}/8$ ,  $\mathbf{c}' = \mathbf{c}$  liegen. Die Elementarzelle enthält 16 Niobatome. Anhand einer Pattersonsynthese P(u, v, w), die diese Annahme bestätigte, liessen sich die Sauerstoffatome O(1-4) lokalisieren. Ausserdem führte das Fehlen der Maxima ausser in den Ebenen w=0 und  $\frac{1}{2}$  zur Annahme der zentrosymmetrischen Raumgruppe Pbam. Diese Pattersonsynthese erwies sich jedoch wegen der starken Überlagerung der Maxima für weitere Ausdeutung ungeeignet. Die genauere Lokalisierung der Niobatome, die als Ansatz zur Lösung der gesamten Struktur unbedingt nötig war, erfolgte erst durch Superposition der ohne die obengenannten Subzellreflexe berechneten Pattersonsynthese. Eine Differenz-Fouriersynthese, bei der nur die Niobatome zur Berechnung der Strukturfaktoren herangezogen worden waren, ergab 42 Sauerstofflagen in der Elementarzelle, während der Zellinhalt nach der stöchiometrischen Zusammensetzung Nb<sub>16</sub>O<sub>40</sub> sein müsste.

Die Verfeinerung dieses vorläufigen Modells Nb<sub>16</sub>O<sub>42</sub> erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe des Programms ORFLS (Busing, Martin & Levy, 1962), wobei die Summe von  $w(|F_o| - |F_c|)^2$  minimalisiert wurde; das Gewicht w errechnete sich aus der nach der Statistik der Impulszählung ermittelten Standardabweichung der betreffenden Strukturamplitude. Die Niobatome, die zuerst in die spezielle Punktlage  $(x, y, \frac{1}{2})$ , nämlich in die Spiegelebene gelegt worden waren, wurden wegen ihrer unnatürlich grossen  $\beta_{33}$ -Parameter statistisch auf den allgemeinen Punktlagen jeweils mit einem ein wenig von  $\frac{1}{2}$  abweichenden z-Parameter aufgeteilt. Die verfeinerten Werte der z-Parameter sind allerdings wegen der starken Korrelation mit dem  $\beta_{33}$ des gleichen Atoms mit einem grossen Fehler behaftet. Der konventionelle *R*-Faktor betrug 0,068. Die Koordinaten und die Temperaturfaktorkoeffizienten wurden aus technischen Gründen und auch wegen der genannten Korrelation in getrennten Zyklen verfeinert. Der Versuch einer Verfeinerung unter Voraussetzung der Symmetrie von *Pba2* führte zu keinem besseren Ergebnis.

Durch gründliche Überprüfung des Differenz-Fourierdiagramms, das zur Lokalisierung der Sauerstoffatome gedient hatte, stellte sich heraus, dass es noch einige sehr schwache Maxima gab, die bei der ersten Auswertung nicht berücksichtigt worden waren. Da diese Maxima auch in einer neu berechneten Differenz-Fouriersynthese (Fig. 1) sowie in einer normalen Fouriersynthese erschienen, waren sie mit Sicherheit weder Abbrucheffekt noch zufällige Untergrundschwankung. Aus kristallchemischen Überlegungen wurden sie als statistisch besetzte, zusätzliche Nioblagen interpretiert. Die Elektronendichte an den Maxima



Fig. 1. Differenz-Fouriersynthese (Schnitt bei z=0). Die Elektronendichte-Differenz beträgt in diesem Schnitt zwischen -2,0 und 8,1 e Å<sup>-3</sup>. Die Höhenlinien sind für 2, 4, 6 und 8 e Å<sup>-3</sup> gezogen. Das Zeichen + zeigt die Lagen der Sauerstoffatome O(1-4).

### Tabelle 1. Verfeinerte Parameterwerte

Die in Klammern angeführten geschätzten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der betreffenden Parameterwerte. Die  $\beta$ 's sind auf den folgenden Ausdruck bezogen: exp  $[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$ .

	Lage	т	x	y	Z	В
Nb(1)	8( <i>i</i> )	0,50	0.2807 (4)	0.03551 (9)	0.5445 (1	3)
Nb(2)	8(i)	0,50	0,1857 (2)	0.15370 (10)	0.5477 (7	)
Nb(3)	8(i)	0,50	0,2522 (4)	0,27586 (10)	0.5470 (1	ý 4)
Nb(4)	8(i)	0,50	0,2376 (3)	0.40702 (8)	0.5543 (7	)
Nb(5)	4(g)	0,08	0,054 (7)	0.3379 (20)	0.0	6.8 (11)
Nb(6)	4(g)	0,08	0,434 (3)	0,4776 (7)	0.0	1,3 (3)
Nb(7)	4(g)	0,04	0,435	0,213	0,0	-
O(1)	4(g)	1,00	0,2823 (17)	0,03881 (41)	0,0	0,42 (15)
O(2)	4(g)	1,00	0,1900 (16)	0,15621 (69)	0,0	1,07 (16)
O(3)	4(g)	1,00	0,2464 (32)	0,27816 (73)	0.0	1.82 (29)
O(4)	4(g)	1,00	0,2626 (21)	0.41403 (38)	0.0	0.86 (22)
O(5)	$4(\tilde{h})$	1,00	0,0627 (26)	0.08789 (55)	0.5	1.24 (30)
O(6)	4(h)	1,00	0,0700 (22)	0,21991 (48)	0.5	0.79 (24)
O(7)	4(h)	1,00	0,3423 (14)	0,34409 (70)	0.5	0.81 (14)
O(8)	4(h)	1,00	0,1166 (17)	0,46876 (55)	0,5	1,25 (22)
O(9)	4(h)	1,00	0,4360 (19)	0,10596 (47)	0,5	0,72 (20)
O(10)	4(h)	1,00	0,4560 (25)	0,19642 (55)	0.5	2,47 (30)
O(11)	<b>2</b> ( <i>b</i> )	1,00	0,0	0,0	0,5	2,37 (41)
	$\beta_{11}  imes 10^4$	$\beta_{22}  imes 10^5$	$\beta_{33} \times 10^3$	$\beta_{12} \times 10^{5}$	$\beta_{13} \times 10^4$	$\beta_{23} \times 10^4$
Nb(1)	212 (5)	33 (2)	5 (4)	131 (9)	6 (16)	-2(4)
Nb(2)	62 (3)	31 (2)	16 (3)	-75(8)	-10(7)	0 (4)
Nb(3)	155 (5)	59 (3)	16 (5)	-183(9)	21 (18)	-3(4)
Nb(4)	52 (3)	37 (1)	21 (3)	-20(5)	24 (13)	-3(4)

entsprach knapp einem Niobatom pro Elementarzelle. Eine nochmalige Verfeinerung der gesamten Struktur einschliesslich dieser zusätzlichen Nioblagen Nb(5-7) ergab die in Tabelle 1 angeführten Parameterwerte. Für die Nioblage Nb(7), deren Parameter sich wegen der zu geringen Besetzungswahrscheinlichkeit nicht sinnvoll verfeinern liessen, wurden die auf dem Differenz-Fourierdiagramm (Fig. 1) abgelesenen Koordinaten angegeben. Der *R*-Faktor sank auf 0,054.

Es wurden die HFS-Atomformfaktoren von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) benutzt. Die beobachteten und berechneten Strukturamplituden sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

### Diskussion

Die Atomanordnung weist bezüglich einer Ebene parallel (010) annähernd Spiegelsymmetrie auf, die



Fig. 2. Projektion der Struktur des T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> parallel [001]. Die grossen weissen Kreise stellen die Sauerstoffatome, die kleinen schwarzen die Niobatome dar. Die zusätzlichen Nioblagen sind mit den kleinen weissen Kreisen gezeigt (s. Text). Oben: Pbam; unten: Pbmm.

von der Raumgruppe Pbam nicht gefordert wird. Die Struktur lässt sich daher auch in der Raumgruppe Pbmm (Nr. 51) beschreiben. Tatsächlich ergab eine Verfeinerung unter Annahme dieser Raumgruppe einen bis auf den negativen Temperaturfaktorkoeffizienten eines Niobatoms durchaus sinnvollen Parametersatz mit dem R-Faktor von 0,056. Fig. 2 stellt jeweils eine Projektion des Modells in Pbam und desselben in Pbmm dar. Durch Aufeinanderlegen der beiden Zeichnungen lässt sich feststellen, dass es sich um eine praktisch identische Atomanordnung handelt. Somit scheint die Wahl der Raumgruppe in diesem speziellen Fall ziemlich gleichgültig zu sein. Stephenson & Roth berichteten, dass sich beim  $Ta_{30}W_2O_{81}$ , im Gegensatz zur vorliegenden Substanz, die Pattersonfunktion unter Vorraussetzung der aus der Auslöschung sich ergebenden Raumgruppe Pbam bzw. Pba2 nicht interpretieren liess. Sie nahmen für die (001)-Beim Projektion die Ebenengruppe *pm* an. 45Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 4WO<sub>3</sub> probierten sie alle möglichen Raumgruppen und schlossen auf P2, obwohl experimentell keine Abweichung von der Laue-Symmetrie mmm gefunden wurde. Für das T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gab es keinen Grund zur Annahme niedrigerer Symmetrie.

Was die überschüssigen Sauerstofflagen angeht, nahmen Stephenson & Roth an, dass eine definitive Lage unterbesetzt bzw. nicht besetzt sei. Fig. 3 stellt eine Teilprojektion der Struktur des  $45Ta_2O_5$ .  $Al_2O_3$ .  $4WO_3$ (Metall-zu-Sauerstoff-Verhältnis 2:5) dar, so wie diese von ihnen bestimmt wurde. Die leeren Sauerstofflagen, die mit den Perioden von 6,182 Å in [100] und 3,876 Å in [001] wiederholt werden, bilden eine Ebene parallel (010), die die Autoren *distortion plane* nannte; die Elementarzelle enthält zwei *distortion planes*. In Anbetracht der äusserst unnatürlichen Koordinationsverhältnisse in der Umgebung der Leerstellen ist es unplausibel, dass solche Störstellen konzentriert in einer Ebene liegen, die ihrerseits streng periodisch

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturamplituden ( $\times 10$ )

K FO FC	E FO FC	E FO FC	¢ FO FC	K FO FC	K FO FC	s fo fc	K FD FC	E FO FC	L FO FC	E FO FC	1 FO FC	E FO FC	K FO FC	E FO FC
E FO FC H= 0 L= 0 4 484 497 8 61 761 19 921 461 19 921 461 19 921 461 19 921 461 19 921 461 19 921 461 19 921 461 20 376 428 22 1097 1024 22 1097 1024 23 976 428 10 431 10 431 10 431 10 536 537 10 537 10 5 10	E FO FC 14 130 104 15 1149 1373 13 3270 7370 13 2070 7370 14 20 2070 7370 14 20 2070 7370 14 21 142 17 240 254 27 240 254 27 240 254 27 240 254 27 240 254 27 257 27 257 27 257 27 257 27 257 27 257	E F0 FC 3 1637 1647 4 1594 1594 7 284 774 14 177 178 14 177 179 15 962 951 10 1635 1647 17 150 150 18 1645 1647 17 150 150 19 627 951 10 175 1575 10 77 171 10 744 745 10 77 171 10 744 745 10 77 19 75 10 77 19 75 10 744 745 10 75 165 10 77 19 75 10 75 165 10 75 155 10 75 15	c f0 fc + 538 344 + 1017 476 6 1927 1537 + 773 1577 + 773 172 17 73 172 17 73 172 17 73 172 17 73 172 17 73 172 17 20 173 + 73 172 17 20 173 + 73 172 17 47 17 47 18 47 18 47 17 47 18 47	E 70 FC 71 246 174 72 112 174 73 112 174 74 447 551 75 95 97 75 96 177 75 9 12 97 75 91	E FO FC   38 676 626 643   44 571 1601 174   48 571 1601 174   48 571 1601 174   5 316 174 6 61 174   7 378 416 129 197 13 1291 197   18 810 736 416 1291 197 13 1641 165   19 438 416 736 4161 147 164 147   7 378 4161 147 736 416 147   7 378 4161 147 74 148 147   7 378 4161 437 437 148 147   7 378 4161 437 437 1431 147   7 435 437 437 437 437 1431	c Fo Fc 11 044 1010 14 1034 1077 13 104 1077 13 1077 13 1077 13 1077 13 1077 14 1077 15 1077 10	t FD FC   22 200 31 600 467   23 210 200 460 70   24 217 130 213 214 214   25 216 200 214 214 214   26 217 219 30 417 216   36 707 219 30 417 216   36 707 210 31 364 707   30 417 261 311 417 316   30 417 276 310 417 316   40 295 357 575 575 575 575 575 575 512 313 347 1347 1347 313 347 314 347 315 317 313 347 313 347 346 407 313 347 346 407 313 347 346 40	E FO FC 76 966 443 31 347 114 He Q'L* 1 9 Q'L* 1 9 Q'L* 1 9 Q'L* 1 1 345 7453 1 737 193 1	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	L FO FC 25 200 280 25 214 203 24 485 435 16 935 434 16 935 434 16 935 435 18 876 326 17 12 18 13 876 326 13 876 326 14 876 326 15 876 326	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	k F0 FC 77 440 4446 77 307 485 2 78 307 485 2 78 307 485 2 78 307 481 8 407 408 8 407 408 9 183 147 13 315 440 1 13 315 440 1 13 315 440 1 13 315 440 1 14 317 198 2 7 288 116 1 13 317 198 2 7 38 440 405 2 7 38 420 405 2 7 38 400 400 405 400 400 400 400 400 400 400	L FO FC 4 746 752 4 714 756 4 371 356 4 371 357 3 480 103 1 4195 221 7 327 117 3 995 1078 9 91 31 144 9 951 1078 9 91 31 144 1 393 149 1 395
\$ 4336 4323 \$ 209 157 13 1616 1544	2 1062 1027 3 2121 2092 4 440 370	39 137 142 41 293 273 47 600 390	42 274 196 47 489 529 40 7 L= 0	7 333 372 9 389 474 10 563 553	34 200 202 40 721 770 46 214 316	7 232 247 9 223 311 10 613 645	15 784 778 16 553 558 20 416 470	14 265 178 He 12 Le 1 5 317 259	48 350 327 H 3 L 2 1 142 166	8 915 907 9 293 337 17 477 464	He B Le 2 4 307 329 6 678 662	22 278 256 26 274 297 31 456 437	15 458 455 1 16 250 253 22 386 455	3 784 787 7 300 326
14 1345 1337 18 1136 1109 19 368 362 20 83 127	6 185 176 7 1286 1261 8 3989 3991 9 877 841	He 5 (= 0 1 273 206 2 952 905 3 1095 1079	1 486 444 2 1241 1254 3 273 314 7 263 253	11 421 209 25 316 372 26 401 341 27 487 314	62 190 245 He 2 Le 1 0 2496 2471 1 556 482	11 627 634 12 107 81 13 667 609 16 1125 1120	21 421 414 27 882 938 26 577 536 30 216 381	He 0 Le 3 0 5017 4894 6 278 217 10 504 487	2 591 604 3 1396 1421 4 338 323 6 138 146	1% 904 885 14 942 909 15 198 192 18 234 198	7 317 309 9 373 336 10 596 341 21 127 157	17 528 526 38 282 290 H= 3 L= 3 2 334 307 3 440	11 449 411 He 7 Le 3 2 430 415 34 353 353	8 244 254 17 246 217 13 301 318 23 432 373
24 2456 2454 28 438 436 29 648 641 30 1054 1091	13 1559 1595 14 1334 1316 15 180 135 18 170 146	6 212 213 7 1056 1073 8 1460 1296 9 477 461	17 466 443 13 566 549 14 1114 1129 15 546 369	H= 11 L= 0 1 290 409 3 361 262 14 213 261	6 269 270 10 726 718 11 625 624 16 167 251	20 170 141 21 1011 1010 22 1030 1003 27 234 225	37 149 190 38 481 573 48 7 14 1 1 437 434	22 682 640 26 1121 1086 32 1480 1424 38 586 532	8 2652 2868 9 380 366 12 249 248 33 3323 3332	22 219 189 23 910 884 24 647 653 28 231 268	26 41# 387 31 401 319 He 9 1 2 1 398 433	A 270 214 7 A48 461 A 1261 1278 9 275 274	He & Le 3 6 195 216 10 254 230 He 0 Le 4	0 300 277 5 304 310 6 357 357 10 255 256
33 301 262 34 883 905 39 388 312 40 865 900 44 510 504	19 477 893 22 271 277 23 1353 1397 24 1449 1993 25 249 260	12 614 590 13 1254 1197 14 1385 1374 15 268 236	17 113 287 18 897 810 19 222 102 23 553 461 24 653 103	17 293 427 19 400 286 20 207 169 H= 12 L= 0	15 970 1004 16 2443 2405 17 194 148 21 281 303 22 755 494	31 623 637 32 623 629 37 350 406 38 631 664	2 1019 961 3 276 218 8 292 326 12 326 288 13 196 328	47 665 713 Ma 1 La 2 2 140 123 3 479 450	14 859 873 18 188 172 19 640 654 23 1002 1046 24 1443 1447	29 432 471 30 632 693 39 733 688 40 6 Le 2	2 607 635 14 532 549 15 288 359 17 437 458 18 540 506	17 95 68 18 450 475 14 396 472 19 320 321 23 427 530	0 1684 1742 4 153 150 10 271 252 16 1158 1174 26 559 519	15 259 110 20 282 283 22 224 273 He 7 Le 4 2 203 213
43 315 256 46 552 613 50 411 447 He 2 Le 0	79 955 925 50 1012 1056 51 151 91 53 158 168	19 556 533 22 295 276 23 1160 1149 29 903 894	29 366 376 30 717 773 34 460 393 38 209 303	9 279 396 21 293 240 He 13 L= 0 8 217 244	26 453 461 31 800 787 32 1119 1179 36 342 413	He 5 Le 1 1 141 128 2 517 517 1 646 613	14 799 841 17 514 325 18 733 706 23 359 295	7 137 393 8 3171 3174 9 125 109 11 1071 1079	29 683 698 30 733 749 33 183 127 34 366 429	1 294 333 4 445 445 5 761 743 6 1101 1115	13 193 517 H= 10 L= 7 6 354 594 9 799 309	24 761 758 29 352 346 30 386 392 39 388 399	37 503 510 H= 1 L= 4 7 180 157 8 944 899	4 202 184 20 187 200
C 3544 4000 1 775 805 2 55 3 3 90 73	74 463 488 35 274 269 36 165 79 39 840 873	25 214 170 28 307 336 29 364 626 30 890 946	19 476 413 H- 8 L- 0 4 373 385 5 223 207	He 14 Le 0 11 191 117 He 0 Le 1 0 4437 4460	38 373 409 47 486 390 48 441 438 H= 3 L= 1 1 140 213	* 709 221 * 205 250 7 898 895 8 1020 955	78 118 349 30 155 590 He 8 Le 1 4 118 355	14 874 847 18 883 843 19 749 746 73 197 163 74 1781 1781	35 228 204 39 689 617 40 351 511 49 271 224	7 343 379 9 347 325 10 889 867 11 362 361	10 423 404 11 312 222 28 140 157 H= 11 1= 2	He & Le 3 0 658 644 1 261 250 4 216 237	37 391 400 14 174 214 18 417 408 24 526 541	
5 1048 1099 6 870 890 7 92 62 10 1008 953 11 960 965 13 89 38	44 491 578 He 4 Le 0 0 2409 2452 1 708 753 2 75 75 4 514 480	30 218 307 30 207 270 40 382 355 46 406 504 H= 6 L= 0 0 1079 1037 1 419 439	7 402 404 4 404 478 10 880 839 11 301 314 20 451 493 22 799 792	16 3327 3216 20 471 535 22 873 443 26 1007 1006 32 1607 1588 36 361 370	2 913 886 3 1410 1372 4 335 271 7 915 929 8 2679 2713 9 584 580	17 477 492 13 809 751 14 852 804 15 175 179 18 391 366 19 354 360	7 282 285 9 390 400 10 646 629 15 332 288 20 378 406 22 487 537	29 513 402 30 793 804 34 732 732 40 598 446 44 375 372 46 449 471	0 1732 1695 1 409 509 4 401 384 5 1160 1181 6 913 921 7 230 186	14 209 237 15 699 644 16 617 577 20 340 564 21 496 527 22 769 860	17 250 517 19 324 219 H= 0 L= 5 0 2247 2253 6 123 105 16 1604 1549	7 767 787 6 358 357 10 229 243 11 271 286 15 280 253 16 462 477 21 541 521	H 2 L 4 0 852 815 1 167 146 9 205 167 10 390 412 15 301 302	

wiederholt wird. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es trotz des günstigeren Verhältnisses von Sauerstoff zu Niob als zu Tantal nicht möglich, geordnete Unterbesetzung bzw. Nicht-Besetzung irgendwelcher bestimmten Sauerstofflagen nachzuweisen. Vielmehr sind beim T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> alle Sauerstofflagen normal besetzt, so dass als Inhalt der Elementarzelle nicht Nb<sub>16</sub>O<sub>40</sub> sondern Nb<sub>16,8</sub>O<sub>42</sub> angenommen werden muss. Das überschüssige Niobatom besetzt die Lagen Nb(5-7) statistisch. Die Besetzung einer von diesen Nioblagen bewirkt wahrscheinlich eine geringe Verschiebung des benachbarten Sauerstoffatoms O(10) oder O(11). Dies verursacht die statistische Schwankung der Koordinaten dieser Sauerstoffatome, und somit erklärt sich ihre scheinbar grosse Wärmeschwingung. Die aus dem Zellinhalt Nb<sub>16,8</sub>O<sub>42</sub> berechnete Dichte 5,236 g cm<sup>-3</sup> stimmt mit dem von Holtzberg, Reisman, Berry & Berkenblit (1957) gemessenen Wert 5,17 g cm<sup>-3</sup> (25°C) relativ gut überein. Terao (1965) merkte bereits, dass die von Holtzberg et al. beobachtete Dichte des T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bedeutend grösser ist als der unter der Annahme von Nb<sub>16</sub>O<sub>40</sub>, Z = 12 bezüglich seiner Elementarzelle, sich errechnende Wert 4,99 g cm<sup>-3</sup>. Er nahm ferner aufgrund seines eigenen Messwertes 5,818 g  $cm^{-3}$  einen grösseren Z-Wert Z=14 an, der aber im Hinblick auf das Ergebnis der vorliegenden Strukturbestimmung viel zu gross erscheint.

Die Niobatome Nb(1) und Nb(2) sind pentagonaldipyramidal von sieben, Nb(3) und Nb(4) verzerrtoktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Aus Fig. 2 ist jedoch klar ersichtlich, dass sich die Koordinationsverhältnisse nur durch geringe Verschiebung der Sauerstoffatome von [6] zu [7] und umgekehrt verändern lassen. Nb(3) weist eine Koordination auf, die in diesem Sinne etwa zwischen [6] und [7] liegt. Die Koordinationspolyeder sind innerhalb einer Ebene parallel (001) durch eine gemeinsame Kante oder Ecke miteinander verknüpft, in Richtung [001] sind sie ausschliesslich jeweils durch eine gemeinsame Ecke gebunden. Die Niobatome Nb(5-7) sind von neun Sauerstoffatomen umgeben. Die Abstand Nb(3)-O(10) beträgt 2,63 (2) Å; die sonstigen Atomabstände sind in Tabelle 3 angeführt. Sie wurden mittels des Programms ORFFE (Busing, Martin & Levy, 1964) berechnet.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, liegen die Niobatome Nb(1-4) nicht in der Mitte ihrer Koordinationspolyeder, sondern statistisch über oder unter der Spiegelebene, die nur im statistischen Sinne existiert. Da auch die Anordnung der Sauerstoffatome hierdurch beeinflusst wird, hat das einzelne Koordinationspolyeder mit Sicherheit keine echte Spiegelsymmetrie. Der vorliegende Strukturvorschlag stellt in dieser Hinsicht einen Durchschnitt der an sich ungeordneten Atom-

## Tabelle 3. Atomabstände (Å) in der Umgebung einzelner Niobatome

Die in Klammern angeführten geschätzten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der betreffenden Abstände.

Nh O	Nb(1)		Nb(2)			Nb(3)			Nb(4)		
ND-O	O(11) O(5) O(8 <sup>iv</sup> ) O(8 <sup>iii</sup> )	2,027 (3) 2,04 (2) 2,06 (1) 2,09 (1) 2 27 (1)	O(5) O(6) O(9) O(10) O(7 <sup>i1</sup> )	2,07 (2) 2,07 (1) 2,09 (1) 2,09 (2) 2,13 (1)		O(6 <sup>iii</sup> ) O(6) O(10 <sup>ii</sup> ) O(7)	1,98 (1) 1,99 (1) 2,01 (2) 2,08 (2)	O(9 <sup>ii</sup> ) O(7) O(8) O(5 <sup>iii</sup> )	1,91 (2) 1,96 (2) 1,96 (2) 2,02 (2)		
	$O(1^{1})$ O(1)	1,792 (5) 2,142 (5)	$O(2^i)$ O(2)	1,779 (3) 2,154 (3)		O(3 <sup>1</sup> ) O(3)	1,782 (5) 2,151 (6)	O(4 <sup>i</sup> ) O(4)	1,770 (3) 2,193 (3)		
Nb-Nb											
Min. Max. Durchschn.		3,282 (3) 4,039 (6) 3,622		3,286 (3) 4,057 (4) 3,608			3,375 (4) 4,057 (4) 3,620		3,282 (3) 3,841 (3) 3,623		
O(5-11)-O(5-1	1)										
Min. Max. Durchschn.		2,32 (3) 2,59 (2) 2,45		2,34 (2) 2,64 (2) 2,45			2,34 (2) 3,55 (1) 2,77		2,41 (2) 3,21 (2) 2,74		
O(1-4)-O(1-4)											
Min. Max. Durchschn.		2,78 (1) 2,93 (1) 2,87		2,80 (2) 2,91 (2) 2,87			2,76 (2) 2,82 (2) 2,80		2,69 (1) 2,88 (2) 2,79		
		Nb(5)		Nb(6)			Nb(7)				
Nb-O Min		2 11 (6)		2 11 (1)			1.04				
Max. Durchschn.		2,11 (6) 2,66 (4) 2,46		2,11 (1) 2,85 (2) 2,45			1,94 3,00 2,47				
		(i) $x$ (ii) $-\frac{1}{2}+x$	$\frac{y}{\frac{1}{2}-y}$	1+z	(iii) (iv)	$\frac{1}{2} + x$ $\frac{1}{2} - x$	$\begin{array}{ccc} \frac{1}{2} - y & z\\ -\frac{1}{2} + y & z \end{array}$				



Fig. 3. Teilprojektion (parallel [001]) der Struktur des 45Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.4WO<sub>3</sub> nach Stephenson & Roth (1971c). Die grossen weissen Kreise stellen die Sauerstoffatome, die kleinen schwarzen die Metallatome dar. Die Sauerstoffatome über bzw. unter den Metallatomen sind nicht gezeichnet.



Fig. 4. Eine fiktive Struktur für R<sub>4</sub>X<sub>10</sub> (s. Text).

anordnung dar. Auf die Möglichkeit der Überstrukturbildung entlang der *c*-Achse deuten allerdings die sehr schwachen diffusen Reflexe hin, die sich auf einer überbelichteten Drehkristallaufnahme um [001] dicht neben den Schichtlinien beobachten liessen.

In Fig. 4 ist eine fiktive Struktur  $R_4X_{10}$  gezeichnet, die das eine Endglied\* der von Stephenson & Roth (1971e) berichteten Strukturreihe  $R_{6n-2}X_{16n-6}$  (n=1,2,3,...) dargestellt. Nach ihnen ist das andere Endglied  $R_3X_8$  ( $n=\infty$ ). Um einer Struktur dieser Reihe eine Verbindungsklasse  $M_2O_5$  anzupassen, braucht nur 100(n-1)/(16n-6) Prozent, maximal 6,25% bei  $n=\infty$ , der Kationen in den [9]-koordinierten Zwischengitterplätzen untergebracht zu werden, die bei allen Gliedern der Reihe genügend viel vorhanden sind. Für das Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und seine Verwandten sind daher neben der bekannten Reihe mit ReO<sub>3</sub>-ähnlicher Struktur auch verschiedene Modifikationen von diesem Strukturtyp denkbar; die *TT*-Modifikation (Schäfer, Gruehn & Schulte, 1966) scheint eine von solchen zu sein. Jedenfalls besteht aufgrund des Ergebnisses der vorliegenden Strukturbestimmung kein Zweifel darin, dass das T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eine echte Modifikation des Niobpentoxids ist.

Die Rechnungen wurden an der Rechenanlage FACOM 270-20 im Nat. Inst. f. Res. in Inorg. Mat. durchgeführt. Herrn Dr M. Goto danken wir für sein förderndes Interesse. Herrn Dr I. Kawada gilt unser Dank für die Messung der Intensitäten und für die wertvolle Diskussion. Herrn Professor Dr H. G. von Schnering (Anorganisch-chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster) sind wir für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und die wertvollen Bemerkungen zu Dank verpflichtet.

#### Literatur

- ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1964). Acta Chem. Scand. 18, 2233–2236.
- BRAUER, G. (1941). Z. anorg. allgem. Chem. 248, 1–31.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). ORFLS. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). ORFFE. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-306.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). Acta Cryst. 17, 1040–1044.
- HOLSER, W. T. (1956). Acta Cryst. 9, 196.
- HOLTZBERG, F., REISMAN, A., BERRY, M. & BERKENBLIT, M. (1957), J. Amer. Chem. Soc. 79, 2039–2043.
- NOLANDER, B. & NORIN, R. (1972). Acta Chem. Scand. 26, 3814–3816.
- SCHÄFER, H., GRUEHN, R. & SCHULTE, F. (1966). Angew. Chem. 78, 28–40.
- STEPHENSON, N. C. & ROTH, R. S. (1971a). Acta Cryst. B27, 1010-1017.
- STEPHENSON, N. C. & ROTH, R. S. (1971b). Acta Cryst. B27, 1018–1024.
- STEPHENSON, N. C. & ROTH, R. S. (1971c). Acta Cryst. B27, 1025-1031.
- STEPHENSON, N. C. & ROTH, R. S. (1971d). Acta Cryst. B27, 1031-1036.
- STEPHENSON, N. C. & ROTH, R. S. (1971e). Acta Cryst. B27, 1037-1044.
- TAMURA, S. (1972). J. Mater. Sci. 7, 298-302.
- TAMURA, S., KATO, K. & GOTO, M. (1974). Z. anorg. allgem. Chem. Im Druck.
- TERAO, N. (1965). Jap. J. Appl. Phys. 4, 8-15.
- ZACHARIASEN, W. H. (1968). Acta Cryst. A24, 212-216.

<sup>\*</sup> Stephenson & Roth betrachteten  $R_{10}X_{26}$  (n=2) als die kleinste Struktur dieser Reihe.