

Neue Beobachtungen zum System $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ †‡

WILHELM MERTIN §, REGINALD GRUEHN UND HARALD SCHÄFER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Germany

Received August 30, 1969

Im System $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ beobachtet man bei hoher Temperatur (1400–1500°C) und mit steigendem $O/\Sigma\text{Me}$ (mit $\Sigma\text{Me} = \text{Ti} + \text{Ta}$) eine Rutilmischphase, danach die Verbindung TiTa_2O_7 und schließlich die mit $\text{H-Ta}_2\text{O}_5$ verwandten Phasen H2 und H1. Die Rutilmischphase enthält z.B. nach Erhitzung an der Luft bei 1500°C 16–17 at. % Ta ($\text{Ti} + \text{Ta} = 100\%$); unter diesen Bedingungen liegt ein Rutilgitter mit $O/\Sigma\text{Me} = 2.05$ vor. TiTa_2O_7 , das mit TiNb_2O_7 wahrscheinlich isotyp ist, hat die Gitterkonstanten $a = 11.847$; $b = 3.806$; $c = 20.39$ Å; $\beta = 120.26^\circ$. In den Verbindungen $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ und $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ ist eine partielle Substitution von Nb durch Ta möglich. Die Phase H2 tritt im Bereich $2.467 \leq O/\Sigma\text{Me} \leq 2.484$ auf und besitzt die Gitterkonstanten (2.467 O/Me): $a = 5.38$; $b = 5.35$; $c = 35.71$ Å; $\beta = 91.66^\circ$. Die Phase H1 (2.489–2.492 $O/\Sigma\text{Me}$) hat die Gitterkonstanten $a = 3.79$; $b = 3.81$; $c = 35.73$ Å; $\beta = 90.79^\circ$. Für $\text{H-Ta}_2\text{O}_5$, das TiO_2 bis zur Zusammensetzung 2.494 $O/\Sigma\text{Me}$ aufnehmen kann, ist $a = 3.78$; $b = 3.80$; $c = 35.74$ Å; $\alpha = 90.20^\circ$; $\beta = 90.96^\circ$; $\gamma = 89.97^\circ$.

In the $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ -System at high temperatures and with increasing ratio $O/\Sigma\text{Me}$ ($\Sigma\text{Me} = \text{Ti} + \text{Ta}$) a solid solution of the rutile type, a compound TiTa_2O_7 and phases H2 and H1 related to $\text{H-Ta}_2\text{O}_5$ are observed. After heating in air at 1500°C, the rutile phase can accommodate up to 16–17 at. % Ta ($\text{Ti} + \text{Ta} = 100\%$) at which composition the $O/\Sigma\text{Me}$ ratio has reached 2.05. The next higher phase which is probably isotypic to TiNb_2O_7 has the lattice constants $a = 11.847$; $b = 3.806$; $c = 20.39$ Å; $\beta = 120.26^\circ$. In both compounds $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ and $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ partial substitution of Nb with Ta was realized. The H2 phase occurs in the region $2.467 \leq O/\Sigma\text{Me} \leq 2.484$ and has the lattice constants $a = 5.38$; $b = 5.35$; $c = 35.71$ Å; $\beta = 91.66^\circ$ (2.467 = $O/\Sigma\text{Me}$). The H1 phase (2.489–2.492 = $O/\Sigma\text{Me}$) has the lattice constants $a = 3.79$; $b = 3.81$; $c = 35.73$ Å; $\beta = 90.79^\circ$. The lattice constants of $\text{H-Ta}_2\text{O}_5$ were determined to be $a = 3.78$; $b = 3.80$; $c = 35.74$ Å; $\alpha = 90.20^\circ$; $\beta = 90.96^\circ$; $\gamma = 89.97^\circ$. TiO_2 can dissolve in $\text{H-Ta}_2\text{O}_5$ down to an oxygen/metal ratio of 2.494.

1. Einführung

Die bei den Systemen $\text{MeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Me}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{MeO-Nb}_2\text{O}_5$ sowie $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MeO}_3$ und $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-NbO}_2\text{F}$ (1) auftretenden komplizierten Phasenverhältnisse und die damit zusammenhängenden Strukturprinzipien führten zu der Frage, ob mit Ta_2O_5 ähnliche Verhältnisse auftreten (2), (3).

Wie Wadsley und Andersson (4) zeigten, können nahezu alle Verbindungstypen Nb_2O_5 -reicher Systeme, die im Bereich $2.33 \leq X/\Sigma\text{Me} \leq 2.65$ ($X = \text{O}$ oder $X = \text{O}, \text{F}$) beobachtet werden, als Varianten eines charakteristischen Bauprinzips (*MeO₃-Blöcke*; *shear planes*) angesehen werden. Diese

† Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal LXXVII. 76. Mitteilung vgl. W. Mertin, S. Andersson und R. Gruehn, *J. Solid State Chemistry*, 1, 419 (1970).

‡ Diese Arbeit ist dem Gedächtnis unseres verstorbenen Kollegen Dr. A. D. Wadsley gewidmet.

§ Neue Anschrift: Department of Chemistry, University of Kansas, Lawrence, Kansas.

Verbindungen erfordern in der Regel hohe Darstellungstemperaturen (1), (5), (6). Die mit ihnen verwandte Niobpentoxidmodifikation $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ ist nur oberhalb $\sim 700^\circ\text{C}$ stabil (7).

Modifikationen des Tantalpentoxids mit analogen *Blockstrukturen* sind bisher nicht bekannt. Die Hochtemperaturmodifikation $\text{H-Ta}_2\text{O}_5$, die reversibel oberhalb von etwa 1360°C entsteht, schließt im Bauprinzip (8) an die wahrscheinlich metastabilen Niobpentoxidmodifikationen $\text{P-Nb}_2\text{O}_5$ (7), (9) und $\text{R-Nb}_2\text{O}_5$ (10) an. Als weitere Ta_2O_5 -Modifikationen waren bisher außer $\text{H-Ta}_2\text{O}_5$ und seinen metastabilen Varianten (8) nur noch das unterhalb von 1360°C stabile $\text{T-Ta}_2\text{O}_5$ und eine weniger geordnete Vorstufe "TT- Ta_2O_5 " (11) zu beobachten. $\text{T-Ta}_2\text{O}_5$ ist mit $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$, einer wahrscheinlich metastabilen Form des Niobpentoxids, nahe verwandt; beide sind weitgehend mischbar (11), (12). Darüber hinausgehend zeigt Ta_2O_5 keine weitere Analogie zum Formenreichtum des Niobpentoxids, der im

Temperaturbereich bis etwa 900°C zu beobachten ist und weitere Modifikationen (*Formen*) mit Blockstrukturen [N-Nb₂O₅ (13), M-Nb₂O₅ (14), und wahrscheinlich auch die Formen "ox I" bis "ox VI" (7)] einschließt.

Aus dem Aufbau [vgl. PNB₉O₂₅ (15)] der ternären Oxide PTa₉O₂₅, AsTa₉O₂₅, VTa₉O₂₅, und 2Nb₂O₅·Ta₂O₅ (16) geht hervor, daß Ta₂O₅-reiche Stoffe ein Bauprinzip mit MeO₃-Blöcken ebenfalls realisieren können. Wie die analogen Verbindungstypen in Nb₂O₅-reichen Systemen entstehen diese Strukturen im allgemeinen erst bei sehr hoher Temperatur. Daher war für uns von besonderem Interesse, im Anschluß an die Untersuchung der Systeme NbO₂-Nb₂O₅ (17) und TiO₂-Nb₂O₅ (1), (18) die Verhältnisse im Gebiet TiO₂-Ta₂O₅ bei hoher Temperatur ebenfalls näher kennen zu lernen. Auf die Verhältnisse bei weniger hohen Temperaturen, insbesondere auf die in diesem Bereich beobachteten T-Ta₂O₅-verwandten Phasen, konnten wir in dieser Arbeit nicht eingehen.†

Die MeO₂-Grenzphase in Systemen MeO₂-Me₂O₅ besitzt oftmals ein Rutilgitter. Wie schon länger bekannt ist (21), läßt dieses Bauprinzip einen gewissen Sauerstoffunterschub zu. Die Frage, ob eine Rutilstruktur mit einem Sauerstoffüberschub (O/ΣMe > 2.0) realisierbar ist, führte zu einer quantitativen Untersuchung der Zusammensetzung O/ΣMe im Mischkristallgebiet (Ti, Ta)O_{2±m}.

2. Arbeitstechnik

2.1. Darstellung der Präparate

Alle Experimente mit hoher Reaktionstemperatur (1500°C), die eine vollständige Umsetzung der Komponenten erwarten liess, wurden mit mechanischen Gemengen von TiO₂ und Ta₂O₅ durchgeführt. Hierzu dienten Oxide möglichst hoher Reinheit: TiO₂ (Rutilform) >99.9% (nach Abgabe von ~0.2% H₂O), Ta₂O₅ (*T-Form*);‡ das Präparat enthielt maximal die folgenden Verunreinigungen in ppm: je 1 Fe₂O₃, Al₂O₃, Cr₂O₃, MnO, NiO, CuO, MgO, SnO₂; je 3 U₂O₅, TiO₂; 6 CaO; je 10 ZrO₂, MoO₃; je 30 Nb₂O₅, WO₃; 40 SiO₂.

Ansätze von ~1 g wurden von Hand innig vermengt und zu Tabletten (0.6 cm φ) gepreßt. Die Erhitzung erfolgte bei dieser Temperatur auf Unterlagen gleicher Zusammensetzung. Die Präparate und ihre Unterlagen§ befanden sich während

† Untersuchungen hierzu sind im Gange, vgl. (12), (19) und (20).

‡ Das Tantalpentoxid mit Analysenangaben verdanken wir der Fa. Ciba, Basel.

der Erhitzung in Schiffchen aus Korund innerhalb eines elektrisch beheizten Korundrohres (Röhrenofen). Die Prüfung auf eine Abgabe von Verunreinigungen aus der Korundwandung (z.B. von Alkali) verlief negativ: Ta₂O₅ zeigte nach dreitägiger Erhitzung auf 1500°C ein unverändertes Guinierdiagramm.

Präparate mit sehr geringem TiO₂-Zusatz (2.4–0.4 at. % Ti; Ti + Ta = 100%) wurden außer durch unmittelbare Einwaage der Komponenten (Tabelle VII) zum Vergleich auch in 2 Stufen dargestellt: Zunächst wurde ein Gemenge mit 6.7 at. % Ti bei 1500°C in die homogene H₂-Phase übergeführt (Tabelle VI). Erneutes Vermengen von H₂ mit Ta₂O₅ ergab Vergleichspräparate (Tabelle VII).

Durch eine Erhitzung auf weniger hohe Temperatur (1200–1400°C) lassen sich mechanische Gemenge z.T. nicht vollständig umsetzen (vgl. Abschnitt 7.1.3). Daher wurden Experimente mit Mischfällungen ebenfalls durchgeführt. TiO₂ wurde mit (NH₄)₂SO₄-H₂SO₄ aufgeschlossen. TaCl₅ mit CH₃OH zu einer Lösung mit bekanntem Gehalt umgesetzt. Berechnete Mischungen beider Lösungen wurden mit NH₃ gefällt und nach dem Auswaschen stufenweise erhitzt (Pt-Unterlage). Ergebnisse dieser Experimente sind in Abb. 1 (1200 bis 1450°C) und Tabelle VI wiedergegeben.

Alle Präparate wurden nach einer Erhitzung möglichst schnell (~20 sec) auf Raumtemperatur abgeschreckt, vgl. Abschnitt 7.1.4.

2.2. Röntgenographische Untersuchung

Die Phasenverhältnisse wurden an abgeschreckten Präparaten bei Raumtemperatur untersucht. Alle Röntgenaufnahmen erfolgten in einer Guinierkammer von 360-mm Umfang (Jagodzinsky-Prinzip) mit Cu-Kα₁-Strahlung.

3. Die (Ti, Ta)O_{2±m}-Phase mit Rutilstruktur

Erhitzt man TiO₂ an der Luft oder in O₂ (z.B. 1 atm), so erhält man normalerweise (z.B. T = 1100 bis 1450°C) farbloses oder hellgelbes Dioxid in der Rutilform. Mit niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken oder bei noch höherer Temperatur (T ≥ 1500°C) entstehen dunkel gefärbte, Ti³⁺-haltige Präparate (22). Die Rutilphase kann in diesem Fall, wie schon länger bekannt ist, mit einem gewissen Sauerstoffunterschub auftreten (19). Bei weiterer Sauerstoff-

§ In einigen Fällen, insbesondere bei weniger hoher Temperatur, wurden die Präparate auf einer Pt-Unterlage erhitzt. Dies gilt z.B. für Experimente der Tabelle V, ferner für Tabelle VI und VII bei Erhitzung auf 1300 und 1400°C. Weitere Angaben vgl. Text.

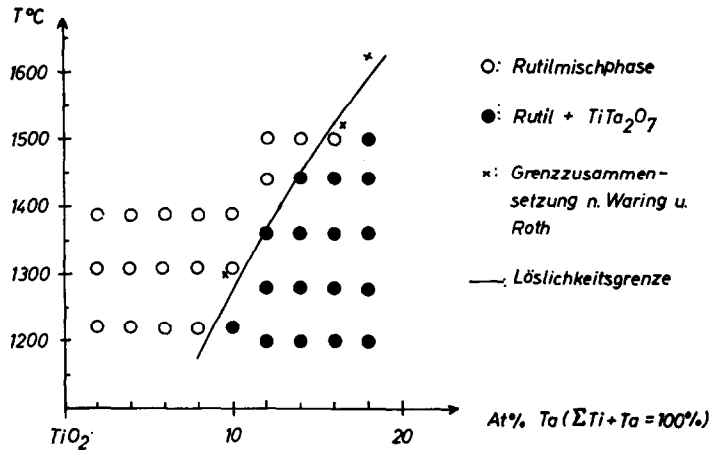


ABB. 1. Ausdehnung der Rutilmischphase bei Erhitzung an Luft [$P(\text{O}_2) = 0.2 \text{ atm}$]. Angaben nach Waring und Roth (25) sind eingezeichnet.

abspaltung beobachtet man eine Serie sauerstoffärmerer rutilverwandter "Hägg-Magnéli-Phasen" ($\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$ bis Ti_5O_9) (23). In der Ta-haltigen Rutilphase kann der Sauerstoffgehalt den Wert $\text{O}/\Sigma\text{Me} = 2.0$ sowohl über- wie auch unterschreiten. Alle Präparate sind ihrem $\text{O}/\Sigma\text{Me}$ -Verhältnis entsprechend dunkel gefärbt. Quantitativ ergab sich $\text{O}/\Sigma\text{Me}$ aus der Gewichtsabnahme beim Glühprozeß.

3.1. Experimentelle Angaben

Mechanische Gemenge der reinen, zuvor an der Luft (1000°C) geblühten Oxide TiO_2 und Ta_2O_5 wurden zu Preßlingen ($\phi = 6 \text{ mm}$) von 0.5–0.8 g geformt, die auf einer Pt-Unterlage durch Erhitzung auf $1000\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ (3–5 std an der Luft) verfestigt wurden. Der hierbei gemessene Gewichtsverlust setzt sich zusammen aus einem geringen Anteil Restfeuchtigkeit ($\sim 0.1\%$ des Ausgangsgewichts), dessen Größe gesondert an den reinen Oxiden bestimmt wurde, und einem Anteil A . A ist auf eine bereits bei dieser Temperatur einsetzende Sauerstoffabspaltung (grauschwarze Färbung!) zurückzuführen. Alle Gewichtsänderungen wurden mit einer Mikrowaage ($\pm 5 \mu\text{g}$) gemessen. Zur weiteren Handhabung der vorverfestigten Preßlinge konnte auf eine Pt-Unterlage verzichtet werden, da mechanische Verluste nicht mehr zu befürchten waren. Die gilt in erhöhtem Maße, wenn die Preßlinge auf 1500°C erhitzt worden sind. Gewichtsverfälschungen durch chemischen Transport (24) von Pt, wie er in Gegenwart von O_2 bei hoher Temperatur zu beobachten ist, waren so gleichfalls auszuschließen.

Zur Gleichgewichtseinstellung mit der Gasphase bei 1500°C diente ein elektrisch beheizter Röhrenofen mit einem Arbeitsrohr aus Sinterkorund ("Purox" der Fa. Morgan Refractories). Die $(\text{Ti}, \text{Ta})\text{O}_{2\pm m}$ -Preßlinge befanden sich hierbei jeweils auf einer Unterlage aus $(\text{Ti}, \text{Ta})\text{O}_{2\pm m}$ von gleicher Ausgangszusammensetzung. Als Unterlage dienende Preßlinge wurden bereits vorher bei 1500°C in N_2 -Atmosphäre verfestigt; damit konnte ein Verschweissen der Tantaloxid enthaltenden Preßlinge ausgeschlossen werden. Die Erhitzungsdauer zur Bestimmung der Gewichtsänderung (B) betrug im allgemeinen 15 bis 48 Stunden bei 1500°C . Danach wurden die Proben, die sich mit ihren Unterlagen in einem Korundschiffchen befanden, schnell mit diesem aus der heißen Zone des Ofens geschoben. Bereits nach 5–10 sec waren die Proben so weit abgekühlt, daß mit einer weiteren Reaktion nicht zu rechnen war.

Die Summe der Gewichtsänderungen $A + B$ (A bei 1100°C , B bei 1500°C) in der Größe von 3–12 mg liefert den Verlust oder die Aufnahme von Sauerstoff. Die daraus mit Hilfe des bekannten Anfangs-Formelgewichts $\text{Ti}_{1-2y}\text{Ta}_{2y}\text{O}_{2+y}$ berechneten Werte $\text{O}/\Sigma\text{Me}$ bringt Tabelle I.

Das Ausmaß der Sauerstoffabspaltung wurde bei 2 verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken bestimmt:

(a) Erhitzung an der Luft; $P(\text{O}_2) \sim 0.2 \text{ atm}$ (L in Tabelle I).

(b) Erhitzung in gereinigtem N_2 ; $P(\text{O}_2) \sim 10^{-4}\text{--}10^{-5} \text{ atm}$ (N) oder Erhitzung in gereinigtem Argon; $P(\text{O}_2) \sim 10^{-4}\text{--}10^{-5} \text{ atm}$ (Ar.) Alle Experimente wurden im Gasstrom (2–3 l/std) durchgeführt. Alle Gase wurden durch Abkühlung mit fl. O_2 getrocknet. N_2 und Ar wurden anschließend zur Entfernung

TABELLE I

SAUERSTOFF-METALL-VERHÄLTNIS VON RUTILMISCHKRYSTALLEN NACH ERHITZUNG AUF 1500°C^a

Zusammensetzung vor der Erhitzung		Ergebnis der Erhitzung auf 1500°C		
at. % Ta	O/ΣMe (Anf.)	Zusammensetzung O/ΣMe (Ende)		Sauerstoffabspaltung
(ΣMe = 100%)	(ΣMe = Ti + Ta)	Einzelexperimente	mittl. Werte	s/2 (mittl. Werte)
8	2.04	L 2.013; 2.021; N, L 1.997; 2.016	2.012	0.028
		N 1.978; 1.979; 1.980;	1.979	0.061
10	2.05	L 2.016; 2.034; N, L 2.017; 2.022	2.022	0.028
		N (1.910); 1.975; 1.980; 1.990	1.982	0.068
12	2.06	L 2.030; 2.044; 2.048; N, L 2.028; 2.036	2.037	0.023
		N 1.986; 1.988; 1.988; 1.992; 2.000; 2.015	1.995	0.065
14	2.07	L 2.054; 2.059; N, L 2.036; 2.040	2.047	0.023
		N 1.958; 1.976; 1.987; 1.990; 1.991; 1.994		
16	2.08	Ar 1.969; 1.981	1.981	0.089
		L 2.051; 2.072; N, L 2.058	2.060	0.020
18	2.09	N 1.964; 1.972; 1.980; 1.989; 1.989;		
		2.007; (2.045)		
20	2.10	Ar 1.977; 1.982; 1.982	1.982	0.098
		[L] 2.054; 2.079; [N, L] 2.056; 2.072	2.065	0.025
		N 1.997; 2.003; 2.005	2.002(?)	0.088
		[L] 2.085; 2.089; [N, L] 2.050; 2.076	2.075	0.025
		N 1.946; 1.953; 1.990; 2.000		
		Ar (1.898); N, Ar 1.961	1.970	0.13

^a L = Erhitzung an der Luft, N = in N₂, Ar = in Argonatmosphäre. In Präparaten in [] war bereits die Nachbarphase TiTa₂O₇ röntgenographisch nachweisbar. Werte in () wurden bei einer Mittelwertbildung nicht berücksichtigt. s/2 = beobachtete Abnahme O/ΣMe (Anf.)—O/ΣMe (Ende).

von O₂ über Fe-Pulver (750°C) sowie durch eine weitere Kühlfalle (fl. O₂) geleitet.

Experimente, bei denen die Erhitzung an der Luft stattfand (L), dürften Gleichgewichtsverhältnissen am nächsten kommen. Um eine Gleichgewichtseinstellung von der Seite des geringeren Sauerstoffgehalts kommend ebenfalls zu realisieren, wurden Proben in parallelen Experimenten zunächst in N₂ erhitzt und anschließend an der Luft oxydiert (N, L). Auf diesen beiden Wegen (L und N, L) gewonnene Ergebnisse stimmen, wie Tabelle I zeigt, innerhalb der Fehlergrenzen überein.

In einer Atmosphäre mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck (N, Ar) ist die *Pufferkapazität* der Gasphase gering. Wie die stärker streuenden Meßwerte zeigen, wurde hier eine Gleichgewichtseinstellung wahrscheinlich z.T. noch nicht erreicht. Unter N₂ oder Ar gewonnene Ergebnisse sind daher hinsichtlich der O-Abspaltung als Minimalwerte (Maximalwerte für O/ΣMe) anzusehen.

3.2. Existenzbereich der Rutilphase

Gemenge von TiO₂ und Ta₂O₅ (z.B. 0.5 bis 20 at. % Ta; ΣTi + Ta = 100%) zeigen bereits nach dem Erhitzen an der Luft (z.B. T = 1100–1450°C)

eine graue bis schwarze Färbung. Mit zunehmendem Ta-Gehalt vertieft sich die Dunkelfärbung; man beobachtet ferner einen Gang der Gitterkonstanten mit der Zusammensetzung der Rutilphase. Das Ausmaß der Ta-Aufnahme ist von P(O₂), von der Temperatur und der Art der Nachbarphasen abhängig.

Wir betrachten zunächst den *Einfluß der Temperatur* bei P(O₂) = 0.2 atm (Luft). Die Grenzzusammensetzung der Rutilphase ließ sich im Bereich T = 1200 bis 1500°C röntgenographisch am Auftreten der Nachbarphase TiTa₂O₇ erkennen; vgl. Abb. 1. Die Löslichkeit nimmt erwartungsgemäß mit steigender Temperatur zu; bei 1500°C beträgt sie 16–17 at. % Ta. Die gleiche Phasengrenze ergibt sich aus dem Gang der Gitterkonstanten und der c/a Werte mit der Zusammensetzung (Tabelle II, L und Abb. 2). So erhielten wir nach der Erhitzung auf 1500°C (an Luft) mit 16, 18 und 20 at. % Ta die Werte a = 4.6297, 4.6301, 4.6300 und c = 2.9725, 2.9728, 2.9725 Å (19); sie stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Einer unabhängigen Untersuchung von Waring und Roth (25) läßt sich als Maximalwert der Gitterkonstanten (nach Erhitzung auf 1523°C) a = 4.628 Å entnehmen.

TABELLE II
GITTERKONSTANTEN VON RUTILMISCHKRYSTALLEN NACH ERHITZUNG AUF 1500°C (AUS GUTNIERAUFNAHMEN)^a

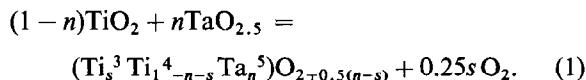
at. % Ta (ΣMe = 100 %)	Zusammensetzung O/ΣMe (ΣMe = Ti + Ta)		Erhitzung in	Gitterkonstanten (Å)			Zellvol. a ² · c (Å ³)
	vorher	nachher		a	c	c/a	
0	2.00(TiO ₂)	2.00	L	4.5929	2.9591	0.6443	62.421
8	2.04	2.013	L	4.6120	2.9667	0.6433	63.103
		1.979	N	4.6156	2.9710	0.6437	63.293
10	2.05	2.016	L	4.6166	2.9681	0.6429	63.259
		2.017	N, L	4.6169	2.9687	0.6430	63.280
		1.910	N	4.6194	2.9734	0.6437	63.449
12	2.06	2.048	L	4.6195	2.9691	0.6427	63.360
		1.992	N	4.6247	2.9774	0.6438	63.680
		1.988	N	4.6252	2.9782	0.6439	63.711
14	2.07	2.054	L	4.6254	2.9699	0.6421	63.539
		1.994	N	4.6335	2.9821	0.6436	64.024
		1.976	N	4.6303	2.9809	0.6438	63.910
16	2.08	2.058	N, L	4.6297	2.9725	0.6421	63.713
		1.989	N	4.6354	2.9852	0.6440	64.143
18	2.09	2.054	[L]	4.6301	2.9728	0.6421	63.730
		1.990	N	4.6444	2.9890	0.6436	64.474
20	2.10	2.085	[L]	4.6300	2.9725	0.6420	63.721
		1.898	Ar	4.6440	2.9891	0.6436	64.465

^a Zur Bedeutung von L, N, Ar vgl. Tabelle I.

Der Einfluß des Sauerstoffdruckes geht daraus hervor, daß beim Erhitzen in N₂ bzw. Argon bei den hier verwendeten Ti/Ta-Verhältnissen die Grenze der Rutilphase nicht erreicht wurde. Rüdorff und Luginsland (26) haben gezeigt, daß unter reduzierenden Bedingungen schon bei 1100°C die Hälfte des Ti durch Ta ersetzt werden kann. In diesem Fall beobachtete man (26) als Nachbarphase nicht TiTa₂O₇, sondern Ta₂O₅ (und nicht vollständig umgesetztes Ta).

3.3. Überlegungen zur Sauerstoffbilanz

Wenn eine Sauerstoffabspaltung zu einer Rutilstruktur (Ti, Ta)O_{2±m} führt, so kann man für die Sauerstoffbilanz Gleichung (1) schreiben:



Hierbei ist $\pm m = 0.5(n-s)$, womit Werte $s \geq n$ prinzipiell möglich sind. Die Formulierung von Ti³ statt Ta⁴ wird dadurch gestützt, daß eine Mischkristallreihe (Ti, Ta)O₂ beim Überschreiten von 50 at. % Ta abbricht (26). Ferner sind TaO₂ und andere niedere Oxide des Tantal unter Gleichgewichtsbedingungen als feste Stoffe nicht bekannt (27), (28).

Betrachten wir zunächst den Fall, daß eine Sauerstoffabspaltung zu einem idealen Rutilgitter mit O/ΣMe = 2.00 führt, so ist in Gleichung (1) $s = n$. Experimente unter den hier verwendeten Bedingungen (Abschnitt 3.1.) lieferten im allgemeinen Werte $s \neq n$; d.h. das Verhältnis O/ΣMe = 2.00 wurde sowohl über- wie auch unterschritten (Tabelle I).

Experimente, in denen eine Erhitzung Ta-haltiger Präparate an der Luft erfolgte (L, Tabelle I), führten zu Zusammensetzungen O/ΣMe (Ende) oberhalb 2.00 O/ΣMe. Wie man erkennt, ist die O-Abspaltung $s/2 = \text{O}/\Sigma\text{Me}(\text{Anf.}) - \text{O}/\Sigma\text{Me}(\text{Ende})$ im untersuchten Bereich von 8–20 at. % Ta (1500°C) mit $s/2 = 0.025 \pm 0.003$ O/ΣMe annähernd konstant. Der beobachtete Sauerstoffüberschuß $m = 0.5(n-s)$ der Rutilphase liegt mit 0.012 O/ΣMe (8 at. % Ta) bis 0.065 O/ΣMe (18 at. % Ta) außerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Es ist zu erwarten, daß die Größe s , die im Bereich $0.08 \leq n \leq 0.18$ nahezu konstant gefunden wurde, mit kleineren Werten für n ebenfalls abnimmt.

Es war nicht möglich, die beobachtete Gewichtsänderung darauf zurückzuführen, daß im Gitter O²⁻ durch N³⁻ ersetzt wird. Mikroanalysen (modifizierte Kjeldahl-Methode) an einer bei 1500°C

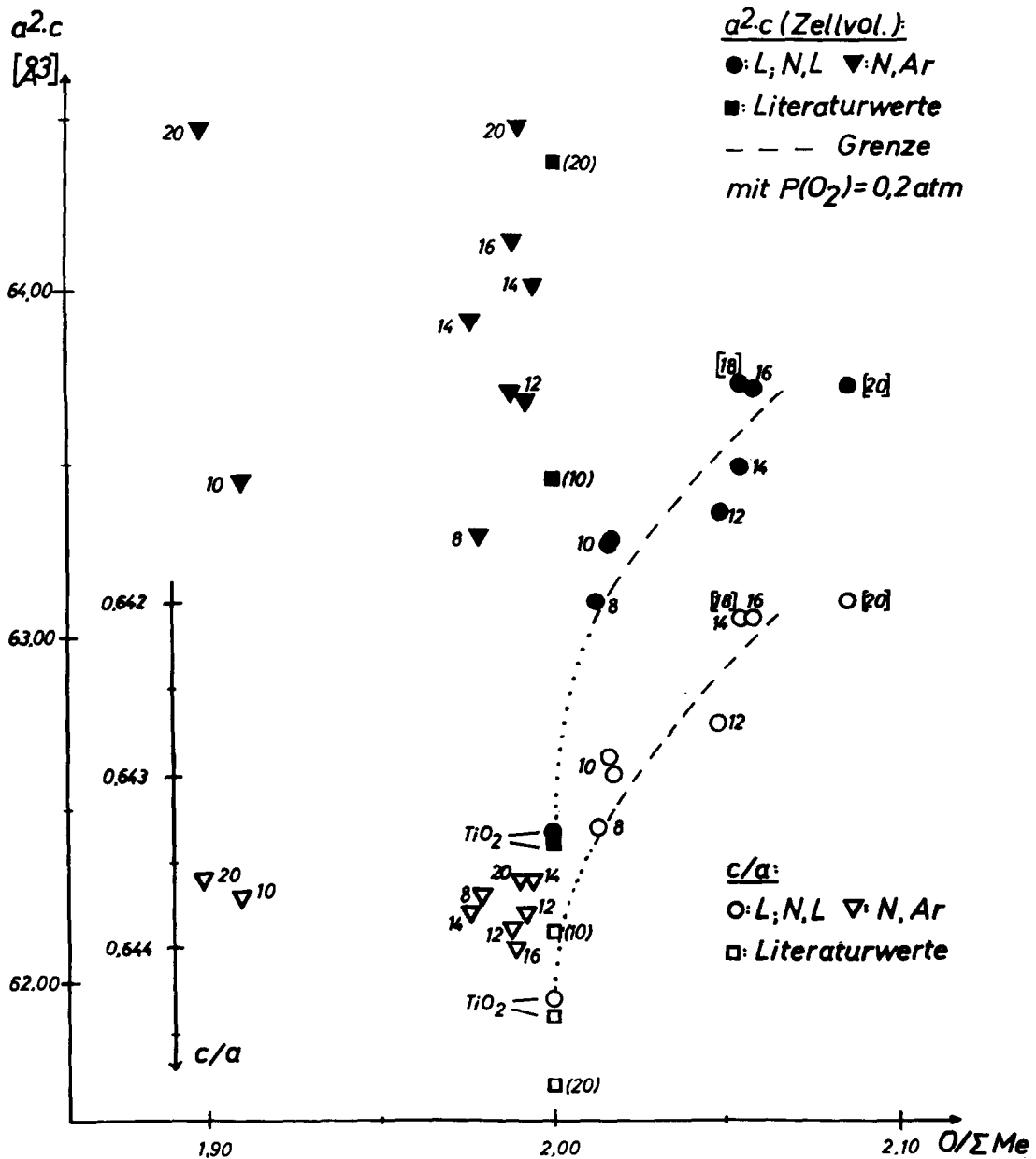


Abb. 2. Zellvolumen und c/a -Verhältnisse der Rutilphase $(\text{Ti, Ta})\text{O}_{2+m}$ (Werte aus Tabelle II). Ziffern an den Meßpunkten geben den Ta-Gehalt (at. % Ta; $\Sigma\text{Ti} + \text{Ta} = 100\%$) an. Werte von Rüdorff und Luginsland (26) in (). Mit [] gekennzeichnete Präparate enthalten die Nachbarphase TiTa_2O_7 . Zur Bedeutung von L; N; L usw. vgl. Tabelle I.

geglühten Probe ergaben, daß ein N-Gehalt unterhalb der Nachweisgrenze liegt, d.h. es ist

$$N/\Sigma\text{Me} < 0.0002.$$

Als Rutiltyp mit Sauerstoffüberschuß ist bisher nur die Rutilmischphase $(\text{Ti, Nb})\text{O}_{2+m}$, die sich in analoger Weise aus TiO_2 und Nb_2O_5 beim Erhitzen an der Luft bildet, von Goldschmidt (29) beschrieben

worden. Angaben zur Sauerstoffbilanz liegen jedoch nicht vor. Eigene Untersuchungen hierzu sind im Gange (1), (20). NbO_2 , das ein deformiertes Rutilgitter besitzt, wurde ebenfalls mit einem Sauerstoffüberschuß beobachtet (17).

Bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck (N; Ar) wird $s > n$ und damit $O/\Sigma\text{Me} < 2.00$ (Tabelle I; N, Ar). Die O-Abspaltung ($s/2$) nimmt mit

steigendem Ta-Gehalt von 0.06 O/ Σ Me (8 at. % Ta) bis 0.13 O/ Σ Me (20 at. % Ta) zu; sie läßt sich nach Gleichung (1) mit dem Wert $m = -0.02$ annähernd beschreiben. Wie die Streuung der Werte (vgl. z.B. N; 18 at. % Ta) zeigt, wurden Gleichgewichtszusammensetzungen hier z.T. noch nicht erreicht. Man erkennt jedoch aus den Röntgenaufnahmen, daß unter diesen Bedingungen (N) auch Präparate mit 20 at. % Ta noch im homogenen Mischkristallgebiet liegen. Dies ist mit der Beobachtung eines Mischkristallbereiches $\text{TiO}_2 - (\text{Ti}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_2$ (26) im Einklang. Es ist ferner hervorzuheben, daß bei abnehmendem Sauerstoffgehalt noch mit 1.91 O/ Σ Me (10 at. % Ta) bzw. 1.898 O/ Σ Me (20 at. % Ta) röntgenographisch einphasige Rutilmischkristalle vorlagen. Eine Phase $\text{Me}_{10}\text{O}_{19}$, die analog zur bekannten Verbindung $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$ (23) denkbar wäre, trat hier nicht auf.

3.4. Strukturelle Angaben

Über den strukturellen Einfluß der Mischkristallbildung ist wenig bekannt. Gitterkonstanten einiger Mischkristalle, die bei Raumtemperatur gemessen wurden,† bringt Tabelle II. In allen Fällen ist eine mit dem Ta-Gehalt zunehmende Gitteraufweitung (a und c) gegenüber reinem Rutil [$a = 4.5920$; $c = 2.9591$ Å; $c/a = 0.6444$; $a^2 \cdot c = 62.397$ Å³ (30)] zu beobachten. Dies zeigt der Gang des Zellvolumens (Abb. 2) besonders deutlich.‡ Nach Erhitzung an der Luft (L; N, L) ist die Gitteraufweitung geringer als bei weitergehender O-Abspaltung (N; Ar); bei Präparaten mit O/ Σ Me < 2.00 ist ein Zusammenhang zwischen dem Zellvolumen und dem Verhältnis O/ Σ Me nicht mehr nachzuweisen. Bemerkenswert ist, daß das Verhältnis c/a in der Reihe der sauerstoffreichsten Mischkristalle (L; N, L) bei zunehmendem Ta-Gehalt und O/ Σ Me-Verhältnis bis zum Wert $c/a = 0.642$ (16–17 at. % Ta) abfällt (Abb. 2). Bei stärkerer O-Abspaltung (O/ Σ Me < 2.0) ist ein Einfluß des Ta-Gehalts auf die c/a -Werte ($c/a = 0.6436$ bis 0.6440) nahezu verschwunden; ob eine Variation von O/ Σ Me das Verhältnis c/a beeinflusst, ist hier nicht mehr zu erkennen. Messungen von Rüdorff und Luginsland (26) an (Ti, Ta) O_2 -Mischkristallen ergaben Gitterkonstanten, die zwischen unseren Werten für O/ Σ Me > 2 und

† Die Gitterkonstanten wurden mit einer von Andersson (23) übernommenen (tetragonalen) Indizierung berechnet.

‡ Die beobachtete Streuung der Meßwerte (8–18 at. % Ta) gegenüber einer ausgleichenden Kurve ($a^2 \cdot c$ und c/a in Abb. 2) wird weitgehend herabgesetzt, wenn man die Zelldimensionen (von Präparaten mit O/ Σ Me > 2.0) mit gemittelten O/ Σ Me-Werten der Tabelle I kombiniert.

O/ Σ Me < 2 liegen. Dies ist zu erwarten, da die Präparate nach den Arbeitsbedingungen der Autoren eine Zusammensetzung O/ Σ Me ~ 2 haben. Aus den Gitterkonstanten (26) berechnete Werte für das Zellvolumen (10 bzw. 20 at. % Ta) und c/a -Verhältnis (10 at. % Ta) fügen sich in unser Beobachtungsmaterial gut ein (Abb. 2).§

Ein Sauerstoffüberschuß kann prinzipiell zu einer Struktur führen, bei welcher Kationenleerstellen auftreten oder Sauerstoff auf Zwischengitterplätze geht. Aufgrund der Raumerfüllung erscheinen O-Teilchen auf Zwischengitterplätzen wenig wahrscheinlich. Für Rutil mit Sauerstoffunterschluß wird u.a. eine Überlagerung einer Kationen- und Anionenfehlordnung diskutiert (31). Ferner ist analog zur Ti_5O_9 -Struktur (32) eine Besetzung von Zwischengitterplätzen mit Me-Teilchen denkbar. Für Zusammensetzungen mit O/ Σ Me < 2.0 erscheint eine stärkere Gitteraufweitung (bei zunehmendem Ta-Zusatz) mit einem Einbau von Me-Teilchen auf Zwischengitterplätzen plausibel, während eine geringere Änderung der Gitterkonstanten im Bereich O/ Σ Me > 2.0 mit dem Auftreten von Kationenleerstellen vereinbar sein dürfte. Zur Aufklärung der strukturellen Verhältnisse sind weitere Untersuchungen physikalischer Eigenschaften notwendig.

4. Die Verbindung TiTa_2O_7

4.1. Darstellung und Phasengrenzen

Alle Glühbehandlungen geschahen an Luft (Pt-Unterlage); Experimente mit Variation des Sauerstoffdrucks wurden nicht ausgeführt. Nur dieser Fall wird auch in den folgenden Erörterungen betrachtet.

Neben der mit Ta gesättigten Rutilmischphase (Abb. 1) ist TiTa_2O_7 als Nachbarphase stabil. Das Röntgenbild dieser Verbindung liegt bei der Zusammensetzung $\text{Ti}_{0.333}\text{Ta}_{0.667}\text{O}_{2.333}$ Δ TiTa_2O_7 nach Erhitzung auf 1500°C (an der Luft, 10 std) rein vor (Abb. 3a). Die TiTa_2O_7 -Phase besitzt keine merkliche Breite: Unter den genannten Bedingungen ist in Präparaten $\text{Ti}_{0.35}\text{Ta}_{0.65}\text{O}_{2.325}$ die Rutilphase noch erkennbar, während andererseits mit einer Zusammensetzung $\text{Ti}_{0.326}\text{Ta}_{0.674}\text{O}_{2.337}$ schon H₂ (vgl. Abschnitt 7) als höhere Nachbarphase röntgenographisch nachzuweisen ist. Auf Guinieraufnahmen zweiphasiger Präparate TiTa_2O_7 + Rutil und TiTa_2O_7 + H₂ ist für die Linienlagen des TiTa_2O_7 ein Gang mit der Zusammensetzung nicht nachweisbar. Mit niedrigerer Erhitzungstemperatur (1100–1200°C) ist auf der Ta₂O₅-reichen Seite eine

§ Ein Experiment mit 20 at. % Ta (26) ergab den hohen Wert $c/a = 0.6447$ (Abb. 2); die Ursache hierfür ist noch unbekannt.

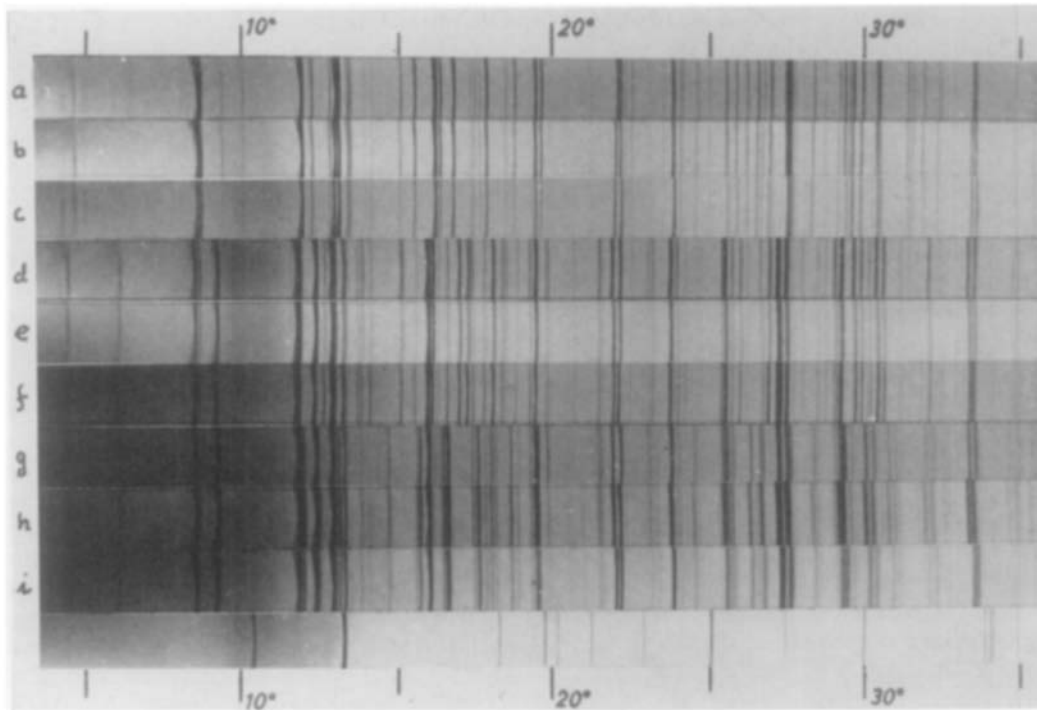


ABB. 3. Guinieraufnahmen ($\text{CuK}\alpha_1$) von Phasen des Typs Me_3O_7 und $\text{Me}_{12}\text{O}_{29}$. Winkelbereich $\theta = 3\text{--}36^\circ$. Als Vergleich α -Quarz (unten). $a = \text{TiTa}_2\text{O}_7$; $c = \text{TiNb}_2\text{O}_7$; $b =$ Mischkristall $\text{Ta}:\text{Nb} = 1:1$; $d = \text{Ti}_2\text{Ta}_5\text{Nb}_5\text{O}_{29}$; $f = \text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$; $e =$ Mischkristall $\text{Ta}:\text{Nb} = 1:3$ (d, e, f orthorhombisch); $g = \text{Ti}_2\text{Ta}_5\text{Nb}_5\text{O}_{29}$; $i = \text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$; $h =$ Mischkristall $\text{Ta}:\text{Nb} = 1:3$ (g, h, i monoklin).

(TiO_2 -haltige) $\text{T-Ta}_2\text{O}_5$ -Variante anstelle von H2 als Nachbarphase zu beobachten. Geht man von einem stöchiometrischen Gemenge $\text{TiO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ aus, so erhält man nach der Erhitzung auf 1100° bis $< 1500^\circ\text{C}$ ebenfalls TiTa_2O_7 , man erkennt auf der Guinieraufnahme jedoch noch Anteile der nicht umgesetzten Komponenten (Ta_2O_5 in der T -Form!). Bei Gleichgewichtsverhältnissen ist bereits bei dieser Temperatur die (TiO_2 -haltige!) H2-Phase zu erwarten (Abschnitt 7).

Eine Dunkelfärbung der Präparate, die man im Zweiphasengebiet auf der TiO_2 -reicheren Seite beobachtet, ist auf den Rutilanteil zurückzuführen. Die reine Phase TiTa_2O_7 sowie zweiphasige, Ta_2O_5 -reichere Präparate sind farblos.

4.2. Die $\text{Ti}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_7$ -Mischphase

Guinieraufnahmen von TiTa_2O_7 und von der analogen Verbindung TiNb_2O_7 † sind sehr nahe verwandt, aber klar unterscheidbar. Ausgehend von Gemengen $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{TiTa}_2\text{O}_7 = 3:1$; $1:1$ und $1:3$ erhielten wir nach 12-stündiger Erhitzung bei 1400°C ($3:1$) bzw. 1450°C ($1:1$; $1:3$) homogene Präparate; die Guinieraufnahmen vom gleichen Typ zeigen

einen Gang mit der Zusammensetzung (Abb. 3 a–c). TiTa_2O_7 und TiNb_2O_7 sind demnach durch eine Mischkristallreihe verbunden.

Überträgt man die von Wadsley für TiNb_2O_7 mitgeteilte Indizierung (34) auf Guinieraufnahmen von TiTa_2O_7 (Tabelle III), so ergibt sich eine nahe Übereinstimmung der Zelldimensionen (Tabelle IV). Aufgrund der genannten Beobachtungen ist wahrscheinlich, daß das von Wadsley aufgeklärte Bauprinzip von TiNb_2O_7 (34) für TiTa_2O_7 ebenfalls zutrifft.

5. Das Mischkristallgebiet $\text{Ti}_2(\text{Nb}, \text{Ta})_{10}\text{O}_{29}$

Im System $\text{TiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$ existiert die Phase $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ (18), (34). Im analogen System mit Ta_2O_5 war eine Phase $\text{Ti}_2\text{Ta}_{10}\text{O}_{29}$ bisher nicht zu beobachten. Erhitzte man Gemenge mit $1 < \text{Ta}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2 < 7$ auf hohe Temperatur ($1200\text{--}1500^\circ\text{C}$), so war neben der Verbindung TiTa_2O_7 nur

† Die Möglichkeit einer Analogie führte uns zur Darstellung von TiTa_2O_7 (2). Gleichzeitig und unabhängig von uns fanden Hoch und Butrymowicz (33) und später Waring und Roth (25) diese Verbindung.

TABELLE III
PULVERAUFNAHME VON TiTa₂O₇; CuK α_1 -Strahlung;
 $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$

<i>I</i> (geschätzt)	<i>h k l</i>	$\sin^2 \theta \cdot 10^5$ (gemessen)	$\sin^2 \theta \cdot 10^5$ (berechnet)	<i>d</i> (Å) (gemessen)
10	1 0 0	561	567	10.28
25	1 0 2	662	668	9.467
10	0 0 2	761	765	8.829
80	2 0 0	2260	2266	5.124
75	1 0 4	2299	2299	5.080
15	2 0 4	2668	2672	4.715
15	0 0 4	3059	3059	4.404
100	0 1 1	4290	4287	3.719
	2 0 2		4357	
35	1 1 1	4519	4522	3.623
20	1 0 4	4955	4952	3.460
90	3 0 0	5089	5099	3.415
80	2 0 6	5158	5169	3.391
20	1 1 3	5381	5388	3.321
20	1 0 6	5452	5459	3.299
15	0 1 3	5813	5817	3.195
15	3 0 6	6004	6011	3.143
30	4 0 4	6804	6817	2.953
50	2 1 1	7210	7217	2.869
75	1 1 5	7776	7784	2.762
75	2 1 5	7826	7825	2.753
	3 0 2		7853	
10	3 1 3	7922	7931	2.737
40	4 0 6	7991	7987	2.725
70	3 1 1	8388	8391	2.659
15	3 1 5	8999	8999	2.568
15	4 0 0	9052	9065	2.560
15	2 0 8	9193	9195	2.541
65	1 0 6	9436	9439	2.507
20	2 1 3	10066	10073	2.428

TABELLE IV
ELEMENTARZELLE VON TiTa₂O₇ UND TiNb₂O₇^a

TiTa ₂ O ₇ (19)	TiTa ₂ O ₇ (25)	TiNb ₂ O ₇ (34)
<i>a</i> = 11.847 Å	<i>c</i> = 11.831 Å	<i>a</i> = 11.93 Å
<i>b</i> = 3.806 Å	<i>b</i> = 3.804 Å	<i>b</i> = 3.81 Å
<i>c</i> = 20.39 Å	<i>a</i> = 20.397 Å	<i>c</i> = 20.44 Å
$\beta = 120^\circ 16'$	$\beta = 120^\circ 14'$	$\beta = 120^\circ 10'$

^a Aufgrund der Aufstellung vergleichbare Werte sind in einer Zeile angegeben.

die Phase H2 (Abschnitt 7) nachzuweisen. Wir versuchten daher, die denkbare Phase Ti₂Ta₁₀O₂₉ durch Mischkristallbildung mit Ti₂Nb₁₀O₂₉ zu

15

stabilisieren. Experimente, in denen Ti₂Nb₁₀O₂₉ zusammen mit einem Gemenge 2TiO₂ + 5Ta₂O₅ auf 1200–1500°C erhitzt wurde (Tabelle V), führten im Bereich Ta:Nb = 1:3 bis 1:1 zu einphasigen Präparaten. Die Mischkristallreihe bricht ungefähr bei Ta:Nb = 1 ab. Dies geht aus Experimenten mit den Zusammensetzungen Ta:Nb = 3:2 bis 3:1 hervor, in denen als zusätzliche Phase vorwiegend Ti(Nb,Ta)₂O₇ zu beobachten war.

Der Verbindungstyp (Me,Nb)₁₂O₂₉ tritt in einer monoklinen und in einer orthorhombischen Modifikation auf (34). In allen Fällen, in denen beide Modifikationen gefunden wurden [mit Me = Nb(IV), Ti, Fe, Co, Ni, Zn, Mg] geht die monokline Form mit steigender Temperatur (bei ~ 1100–1400°C) irreversibel in die orthorhombische Form über (1). Mischkristalle Ti₂(Nb,Ta)₁₀O₂₉ verhalten sich analog; hierbei nimmt die Temperatur, die für eine vollständige Umwandlung in die orthorhombische Form benötigt wird, mit dem Verhältnis Ta:Nb zu. Mit Ta:Nb = 1:3 ist der Übergang wie mit der reinen Komponente Ti₂Nb₁₀O₂₉ bereits nach einer Erhitzung auf 1400°C (z.B. 15 std) vollständig. Präparate mit Ta:Nb = 2:3 und 1:1, die sich bei 1400°C auch nach längerer Erhitzungsdauer nicht vollständig umwandeln lassen, gehen bei 1500°C (2 std) glatt in die orthorhombische Form über.

6. Das Mischkristallgebiet Ti(Nb, Ta)₂₄O₆₂

Experimente mit der Phase TiNb₂₄O₆₂, die im System TiO₂-Nb₂O₅ als Nachbarphase von Ti₂Nb₁₀O₂₉ auftritt, zeigten, daß eine begrenzte Substitution von Nb durch Ta möglich ist. Wir gingen hierbei von Präparaten (Ti,Nb)₂O_{2.467} entsprechend TiO₂ + 7Nb₂O₅ aus. Diese Zusammensetzung stellt die untere Grenze eines Homogenitätsgebietes dar, das von der genannten Phase [ideale Zusammensetzung TiNb₂₄O₆₂ Δ 2.48 O/ Σ Me (35)] realisiert wird (1), (5). (Ti,Nb)₂O_{2.467} wurde zusammen mit einem Gemenge TiO₂ + 7Ta₂O₅ erhitzt; hierbei erhielten wir mit Ta:Nb = 1:3 und 2:3 einphasige Präparate von (Ti,Nb,Ta)₂O_{2.467}. Mit Ta:Nb = 1:1 waren die Präparate nach dem Erhitzen heterogen; eine vollständige Umsetzung war bei Verhältnissen Ta:Nb \geq 1 nicht mehr zu erzwingen. Die Grenze der Mischbarkeit lag damit bei ~ 40 at. % Ta (Σ Nb + Ta = 100%). Die Glühungen (an Luft; Pt-Unterlage) erfolgten in allen Fällen bei 1200°C (20 std) und in parallelen Experimenten bei 1400°C (15 std).

TABELLE V
DARSTELLUNG VON MISCHKRISTALLEN $Ti_2(Nb, Ta)_{10}O_{29}$ ^a

Zusammensetzung Ta:Nb	Ergebnis nach der Erhitzung (Guinieraufnahmen)	
	45 std 1300°C	2 std 1500°C
1:3	MK (monokline + orthorhombische Form)	1500°C: Schmelze 1400°C: MK (orthorhombisch)
2:3	MK (monokline + wenig orthorhombische Form)	MK (orthorhombisch)
1:1	MK (monoklin)	MK (orthorhombisch)
3:2	$Ti_2(Nb, Ta)_{10}O_{29}$ (monoklin) + Sp	$Ti_2(Nb, Ta)_{10}O_{29}$ (orthorhombisch) + $Ti(Nb, Ta)_2O_7$
2:1	—	wie 3:2 + Sp
3:1	$Ti_2(Nb, Ta)_{10}O_{29}$ (monoklin) + $Ti(Nb, Ta)_2O_7$ + Sp	wie 3:2 + Sp

^a MK = es liegt vollständige Umsetzung zum Mischkristall vor. Sp = Spur einer weiteren Phase ist vorhanden.

7. Phasen der H-Ta₂O₅-Familie

7.1. Thermisches Verhalten im Bereich $2.467 \leq O/\Sigma Me \leq 2.50$

7.1.1. Phasenverhältnisse bei hoher Temperatur.

Geht man von der Zusammensetzung $TiTa_2O_7$ zu höherem Ta₂O₅-Gehalt über, so beobachtet man nach einer Erhitzung auf hohe Temperatur (z.B. 1400–1500°C) ein Zweiphasengebiet bis ~ 2.467 O/ ΣMe (6.7 at. % Ti; $\Sigma Me = 100\%$). In diesem Bereich tritt eine mit H-Ta₂O₅ nahe verwandte Phase H2 auf, die mit Zusammensetzungen $2.467 \leq O/\Sigma Me \leq 2.484$ rein erhalten wird (Tabelle VI). Das Gebiet der H2-Phase läßt sich mit der Genauigkeit 2.467 ± 0.002 und 2.485 ± 0.0015 O/ ΣMe abgrenzen; innerhalb der Grenzen zeigen die Röntgenbilder eine geringe Linienverschiebung mit der Zusammensetzung.

Mit weiterer Zunahme des Ta₂O₅-Gehalts werden die Röntgenbilder komplizierter; es treten die untereinander und auch mit H2 verwandten Phasen H1 und H-Ta₂O₅ auf. Aus der Tabelle VII geht hervor, in welchem Bereich der Zusammensetzung die Phasen H1 und H zu beobachten sind; hierbei wurde das Mischkristallgebiet der Hochtemperaturmodifikation H-Ta₂O₅ mit "H" bezeichnet.†

Wie man erkennt, liegen Präparate der H1-Phase an ein Zweiphasengebiet H2 + H1 anschließend mit

† Es ist besonders darauf hinzuweisen, daß zwischen den Hochtemperaturmodifikationen H-Ta₂O₅ und H-Nb₂O₅ (7) keine nähere Strukturverwandtschaft besteht; vgl. Abschnitt 8.

2.4885 bis ~ 2.492 O/ ΣMe homogen vor. In einem weiteren, an H1 angrenzenden Zweiphasengebiet (H1 + H) treten in gewissem Umfang Reaktionsverzögerungen auf (vgl. Abschnitt 7.1.3), insbesondere an der Grenze des H1-Gebiets. Die Breite des sehr schmalen Zweiphasengebiets H1 + H ist daher nur grob mit $2.492 \leq O/\Sigma Me \leq 2.494$ anzugeben. Mit O/ $\Sigma Me = 2.494$ sind die Präparate nach einer Erhitzung auf 1400°C homogen; die Röntgenbilder zeigen im Bereich der H-Phase einen Gang mit der Zusammensetzung, wobei sie in das Diagramm von H-Ta₂O₅ übergehen. Im H-Bereich wird offenbar TiO₂ in das H-Ta₂O₅-Gitter aufgenommen. Das Mischkristallgebiet wurde nach Erhitzung auf 1500°C bis 2.495 O/ ΣMe , nach Erhitzung auf 1400°C bis 2.494 O/ ΣMe beobachtet.

7.1.2. Abgrenzung zu weniger hohen Temperaturen.

Mit niedrigeren Temperaturen gelangt man in das Existenzgebiet von T-Ta₂O₅. Reines Ta₂O₅ liegt unterhalb von 1360°C in der T-Form, oberhalb dieser Temperatur in der H-Form vor (36), (37). Die reversible Umwandlung verläuft in beiden Richtungen langsam.

Ein Zusatz von TiO₂ beeinflusst die Umwandlungstemperatur; daneben beobachtet man auch Reaktionsverzögerungen (Abschnitt 7.1.3). In solchen Fällen ist auch nach längerer Erhitzung oberhalb der Umwandlungstemperatur ein geringer Anteil der Ausgangskomponente T-Ta₂O₅ nachweisbar (Tabelle VII, Präparat 15, 18, 23).

Die Umwandlungstemperatur, bei der T-Ta₂O₅

TABELLE VI
DARSTELLUNG DER PHASE H2^a

Präparat Nr.	Ausgangs-Zusammensetzung		Erhitzung an der Luft		Phasenverhältnisse nach Guinieraufnahmen
	at. % Ti ($\Sigma\text{Me} = 100\%$)	O/ ΣMe ($\Sigma\text{Me} = \text{Ti} + \text{Ta}$)	°C	Std	
1	8	2.460	1430	36	H2 + wenig TiTa ₂ O ₇
2	7.4	2.463	1430	36	H2 + Spur TiTa ₂ O ₇
3	6.7	2.467	1350	44	H2
3a	6.7	2.467	1500	48	H2
4	4	2.480	1300	60	H2
4a	4	2.480	1400	50	H2
5	3.6	2.482	1300	60	H2
5a	3.6	2.482	1400	50	H2
6	3.2	2.484	1300	60	H2 (wie Nr.9a)
6a	3.2	3.484	1400	50	H2
7	3.2	2.484	1400	70	H2 + Spur H1
8	2.9	2.4855	1400	70	H2 + wenig H1
9	2.8	2.4860	1300	60	H2 + H1
9a	2.8	2.4860	1400	50	H2 (wie Nr 6)
10	2.8	2.4860	1400	70	H2 + H1
11	2.7	2.4865	1400	70	H1 + H2 (wie Nr. 12a)
12	2.4	2.4880	1300	60	H1 + Spur H2
12a	2.4	2.4880	1400	50	H1 + H2 (wie Nr. 11)
13	2.4	2.4880	1400	70	H1 + H2 (wie Nr. 12a)

^a Präparat Nr. 1-3 aus Mischfällungen, Nr. 3a-13 aus Gemengen der Oxide TiO₂ + Ta₂O₅. Im Gebiet der reinen Phase H2 zeigen die *d*-Werte einen Gang mit der Zusammensetzung.

in H-Ta₂O₅ oder in die verwandten Phasen H1 oder H2 übergeht, nimmt in Richtung steigenden TiO₂-Gehalts, d.h. also mit dem Wert O/ ΣMe ab. Die Verhältnisse für $2.492 < \text{O}/\Sigma\text{Me} < 2.498$ bei 1300°C zeigt Tabelle VIII; Reaktionsverzögerungen konnten hier durch vorherige Erhitzung auf höhere Temperatur (1400°C) zurückgedrängt werden. Danach liegt bei 2.494 O/ ΣMe reine H-Phase vor, während sie in heterogenen Präparaten mit 2.496 und 2.498 O/ ΣMe neben T-Ta₂O₅ auftritt. Bei 1300°C existiert offenbar zwischen der Phase H mit einer Grenzzusammensetzung 2.494 O/ ΣMe und T-Ta₂O₅ ein Zweiphasengebiet; dies ist mit Beobachtungen von Waring und Roth (25) im Einklang.

Die größte Ausdehnung in Richtung niedrigerer Temperatur (bis zum Auftreten von T-Ta₂O₅† und TiTa₂O₇) zeigt das Gebiet der H2-Phase. In eigenen orientierenden Experimenten mit Mischfällungen gingen Präparate der Zusammensetzung 2.467 O/ ΣMe nach hinreichender Erhitzungsdauer (39 Tage) bei 1190°C noch nahezu vollständig in H2 über. Bei 1100°C (18 Tage) gelang eine Umwandlung † Hier tritt eine TiO₂-haltige T-Ta₂O₅-Phase auf (19), (25); unterhalb von ~ 2.48 O/ ΣMe (19) liegt daneben TiTa₂O₇ vor.

in H2 nicht mehr. Es wäre denkbar, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit der Präparate bei der niedrigeren Temperatur schon zu langsam ist. Darauf deuten Experimente hin, in denen die H2-Phase zunächst bei hoher Temperatur (1380°C) gewonnen und anschließend bei niedrigerer Temperatur weiter erhitzt wurde. In diesem Fall blieb H2 bei 1100°C oder 1000°C (66 std) unverändert; nach einer Erhitzung bei 950°C von gleicher Dauer lag jedoch ein Gemenge von TiTa₂O₇ und T-Ta₂O₅ vor. Damit läßt sich für die Umwandlung von Präparaten mit ~ 2.467 O/ ΣMe eine Temperatur $1000 > T > 950^\circ\text{C}$ abschätzen. Nach Beobachtungen von Waring und Roth (25) ist die Umwandlung bei dieser Temperatur nicht mehr nachweisbar; die Autoren finden eine höhere Umwandlungstemperatur von etwa 1150°C. Möglicherweise verhalten sich Präparate aus Mischfällungen hier anders als Oxidgemenge.

7.1.3. *Reaktionsverzögerungen.* Mechanische Gemenge hochschmelzender Oxide lassen sich über eine Festkörperreaktion oft nur schwierig vollständig umsetzen. Mischfällungen, die im System TiO₂-Nb₂O₅ zur Gewinnung einphasiger

TABELLE VII

BILDUNG DER PHASEN H1 UND H-Ta₂O₅ (H = TiO₂-ENTHALTENDES MISCHKRYSTALLGEBIET VON H-Ta₂O₅)^a

Präparat Nr.	Ausgangs-Zusammensetzung		Erhitzung an der Luft		Phasenverhältnisse nach Guinieraufnahmen
	at. % Ti (Σ Me = 100%)	O/ Σ Me (Σ Me = Ti + Ta)	°C	Std	
12-13	2.4	2.4880	1300-1400	50-70	H1 + H2, vgl. Tabelle VI
14	2.3	2.4885	1400	70	H1
15	2.0	2.4900	1300	60	H1 ^b
15a	2.0	2.4900	1400	46	H1
16	1.8	2.4910	1400	22	H1
17	1.7	2.4915	1400	22	H1
18	1.6	2.4920	1300	60	H1 ^b
18a	1.6	2.4920	1400	46	H1
18b	1.6	2.4920	1400	72	H1
19	1.6	2.4920	1400	22	H1 + Sp H
19a	1.6	2.4920	1500	10	H1 + Sp H
20	1.5	2.4925	1400	22	H1 + Sp H
20a	1.5	2.4925	1500	10	H1 + H
21	1.4	2.4930	1400	22	H + Sp H1
21a	1.4	2.4930	1400	96	H1 (wie Nr 18a)
21b	1.4	2.4930	1500	10	H + wenig H1
22	1.3	2.4935	1400	22	H + Sp H1 (?)
22a	1.3	2.4935	1400	96	H1 + Sp H (?)
22b	1.3	2.4935	1500	10	H + H1
23	1.2	2.4940	1300	60	H (wie Nr. 25) ^{b,c}
23a	1.2	2.4940	1400	46	H
24	1.2	2.4940	1400	22	H + Sp H1 (?)
24a	1.2	2.4940	1500	10	H + Sp H1
25	1.1	2.4945	1400	22	H
25a	1.1	2.4945	1400	96	H
25b	1.1	2.4945	1500	10	H + Sp H1
26	1.0	2.4950	1500	10	H
27	0.9	2.4955	1500	10	H
28	0.8	2.4960	1300	60	H (wie Nr. 23) ^c
28a	0.8	2.4960	1400	40	H
29	0.4	2.4980	1300	60	H (wie Nr. 23) ^c
29a	0.4	2.4980	1400	46	H ^b
30	0.0	2.5000	1450	10	H-Ta ₂ O ₅

^a Alle Präparate aus mech. Gemengen der Oxide (TiO₂ + Ta₂O₅), jedoch Nr. 16, 17, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26, und 27 Gemenge von H2 mit Ta₂O₅.

^b Enthält sehr geringe Spur T-Ta₂O₅ (Reaktionsverzögerungen).

^c Enthält T-Ta₂O₅-Anteil, der mit O/ Σ Me von 2.494 bis 2.498 zunimmt.

Präparate dienten (1), (18), wurden im vorliegenden System ebenfalls herangezogen (Abschnitt 2). Präparate aus Mischfällungen, die zur Umwandlung in H-Ta₂O₅-Varianten auf hohe Temperatur erhitzt werden, erleiden im allgemeinen bei beginnender Erhitzung eine Entmischung in T-Ta₂O₅ und z.B. TiTa₂O₇. Ein T-Ta₂O₅-Anteil führt wie bei mechanischen Gemengen zu Reaktionsverzögerungen;

eine vollständige Umsetzung ist hier nur durch hinreichende Erhitzungsdauer und hohe Temperatur (z.B. 1500°C) zu erreichen. Analoge Verhältnisse sind bei der Darstellung einphasiger TiTa₂O₇-Präparate zu beobachten (Abschnitt 4.1).

Tabelle VIII bringt Experimente (B), in denen einphasige, bei höherer Temperatur gewonnene Präparate auf eine bei weniger hoher Temperatur

TABELLE VIII
EXPERIMENTE ZUR GLEICHGEWICHTSEINSTELLUNG^a

Erhitzungsart	Ausgangszusammensetzung $\text{O}/\Sigma\text{Me}$ ($\Sigma\text{Me} = \text{Ti} + \text{Ta}$)			
	2.492	2.494	2.496	2.498
<i>A</i>	H1-Phase + Spur T-Ta ₂ O ₅	H-Phase + Spur T-Ta ₂ O ₅	H-Phase + wenig T-Ta ₂ O ₅	H-Phase + T-Ta ₂ O ₅
<i>B</i>	H1-Phase, kein T-Ta ₂ O ₅	H-Phase, kein T-Ta ₂ O ₅	H-Phase + weniger T-Ta ₂ O ₅ als bei <i>A</i> (Spur)	H-Phase + weniger T-Ta ₂ O ₅ als bei <i>A</i>

^a Ergebnisse nach Guinieraufnahmen: *A* = Gemenge von $\text{TiO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$, nach Erhitzung 60 std bei 1300°C . *B* = Gemenge von $\text{TiO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$, 1. Erhitzung 70 std auf 1400°C , 2. Erhitzung 60 std auf 1300°C .

(1300°C) eintretende Entmischung untersucht wurden. Ein Vergleich mit Präparaten (*A*), die nur auf die niedrigere Temperatur von 1300°C erhitzt worden waren, zeigt, daß diese Temperatur zum Erreichen von Gleichgewichtszuständen noch nicht ausreicht. Danach ist der Anteil an T-Ta₂O₅ in den Präparaten (*A*)[†] noch zu groß. Das Auftreten von T-Ta₂O₅ in Präparaten mit 2.492 und 2.494 $\text{O}/\Sigma\text{Me}$ und die Größe des T-Ta₂O₅-Anteils bei 2.496 und 2.498 $\text{O}/\Sigma\text{Me}$ (*A*) läßt sich damit wahrscheinlich auf Reaktionsverzögerungen zurückführen.

Die Röntgenbilder der H-Ta₂O₅-verwandten Phasen lassen ebenfalls z.T. Reaktionsverzögerungen erkennen. Eine Erhitzungsdauer von 22 std bei 1400°C (Tabelle VII, Präparat Nr. 16, 17, 19, 20, 21, 22, 24, und 25) führte zu weniger scharfen Röntgenbildern als die längere Zeit von z.B. 46 oder 96 std bei gleicher Temperatur. Ein Einfluß der Erhitzungsdauer auf die beobachteten Phasenverhältnisse liegt offenbar bei Präparat Nr. 21 und 21 a (Tabelle VII) vor: entsprechende Verhältnisse bei Präparaten verschiedener Herkunft zeigen Nr. 7, 8, und 9a (Tabelle VI) sowie Nr. 18a und 19 (Tabelle VII). Reaktionsverzögerungen bei der Ausbildung der Phasen H2 und H1 treten bevorzugt dort auf, wo ein Zweiphasengebiet mit höherem $\text{O}/\Sigma\text{Me}$ -Wert angrenzt. Offenbar nimmt die Ordnungsgeschwindigkeit mit steigendem $\text{O}/\Sigma\text{Me}$ -Verhältnis ab. Ein analoges Verhalten beobachtet man in Nb₂O₅-enthaltenden Systemen (*I*).

7.1.4. Verhalten während des Abschreckvorganges.

Alle Beobachtungen an zahlreichen Nb₂O₅-enthaltenden Verbindungen (*I*), (7), (17) sprechen dafür, [†] Diese Experimente sind auch in der Tabelle VII (Nr. 18, 23, 28, und 29) enthalten.

daß der Aufbau einer neuen Struktur während des Abschreckens nicht stattfindet. Auch im Ta-System findet offenbar beim Abschrecken keine Phasenneubildung statt, so daß die Phasenverhältnisse auch nach dem Abschrecken richtig erfaßt werden.[‡]

Vorgänge, die eine Diffusion der Komponenten erfordern, sind bei Temperaturen $T < 1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ bereits recht langsam. So setzen sich Gemenge von TiO_2 mit Ta_2O_5 (Smp. 1872°C) bei gleicher Temperatur schlechter um als solche von TiO_2 mit Nb_2O_5 [Smp. 1491°C (37)]. Ta₂O₅-Präparate, die über eine chemische Transportreaktion (24) gewonnen wurden, behielten auch nach längerer Erhitzung ($500\text{--}600^\circ\text{C}$) in Gegenwart eines Transportmittels einen äußerst schlechten Ordnungsgrad bei. Gleichgewichte im festen Zustand stellen sich selbst bei $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$ erst nach Stunden ein; ferner läuft die reversible Umwandlung der Modifikationen T- und H-Ta₂O₅ ebenfalls nur langsam ab, vgl. Abschnitt 7.1.3. Daher ist anzunehmen, daß z.B. Zweiphasengebiete während des Abschreckvorganges erhalten bleiben und daß Präparate, die bei hoher Temperatur homogen waren, sich im Verlauf der Abkühlung nicht entmischen.

Das Fehlen einer Phasenneubildung beim Abschreckvorgang schließt nicht aus, daß auch bei niedriger Temperatur noch ein diffusionsloser Übergang in eine andere nahe verwandte Struktur erfolgt. Eine solche (*displazive*) Umwandlung, die bei 320°C reversibel auftritt, wurde von Laves und Petter für H-Ta₂O₅ beschrieben (8). Waring und Roth (25), die diese Beobachtung bestätigten, fanden eine weitere Umwandlung bei $\sim 950^\circ\text{C}$.

[‡] Dies wird z.B. dadurch gestützt, daß ein Zusammenhang zwischen der Erhitzungsdauer bei hoher Temperatur und der *Schärfe* der Röntgenbilder klar erkennbar ist.

Danach ist H-Ta₂O₅ bei hoher Temperatur tetragonal; beim Abkühlen liegt unterhalb von 950°C eine monokline und unterhalb von 320°C eine triklin H-Ta₂O₅-Variante vor (vgl. Tabelle IX). Hierbei ist hervorzuheben, daß H-Ta₂O₅ bei Temperaturen $T < 1360^\circ\text{C}$ metastabil ist. Eine Umwandlung in die thermodynamisch stabile T-Form ist im Temperaturgebiet von 1360° bis ~1000°C durch schnelles Abkühlen einzufrieren.

Waring und Roth (25) führen die bei Raumtemperatur vorliegenden Phasenverhältnisse,

insbesondere die Zweiphasengebiete auf Entmischungs- und Lösungsvorgänge beim Durchlaufen eines Temperaturgebiets von 500–200°C zurück. Die mit Hochtemperaturröntgenaufnahmen beobachteten Verhältnisse werden von den Autoren mit der H-Ta₂O₅-Umwandlung bei 320°C in Zusammenhang gebracht. Diese Vorgänge müßten mit Änderungen der Zusammensetzung verbunden sein. Nach unseren Beobachtungen ist nicht zu erwarten, daß Diffusionsvorgänge bei so niedriger Temperatur das Verhältnis TiO₂/Ta₂O₅ merklich

TABELLE IX
PHASEN DER H-Ta₂O₅-FAMILIE^a

Erhitzungs- Temperatur °C	Literaturzitat	H-Ta ₂ O ₅ -Formen (reines Ta ₂ O ₅ ^b)	TiO ₂ -haltige H-Ta ₂ O ₅ -Varianten (steigender TiO ₂ -Zusatz→)
A 1320 R 20	Lagergren u. Magnéli (39)	orthorhombisch $c = 3.735; b = 3.79; a = 35.6 \text{ \AA}$	} → ? (Reinheitsgrad?) H tet (Fremdstoffzusatz; nicht TiO ₂) $a = ? \quad c = ?$
A 1500–1700? R 20	Zaslavskij, Zvinchuk, u. Tutov (40)	tetragonal $a = 3.801; c = 35.67 \text{ \AA}$	
A(l) 1450 R 20	Laves u. Petter (8)	α $a = 3.795; c = 35.54 \text{ \AA}$	
A > 1360 R 20	Waring u. Roth unveröfftl., vgl. (25)		
R 20			
A 1640 R 950	Waring u. Roth (25)	H tet..... $a = 3.81; c = 36.09 \text{ \AA}$	H tet ss (R 1100°C bei 5 at. % Ti)
A(k) 1450 R 400	Laves u. Petter (8)	α' $a = 5.365; b = a; c = 35.85 \text{ \AA}$ $\beta = 91.00^\circ$	
A 1640 R 350 (bis 925)	Waring u. Roth (25)	H mon ^c $a = \sqrt{2} \cdot a \text{ tri}; b = \sqrt{2} \cdot b \text{ tri}; c \sim c \text{ tri}$ $\beta \sim 92^\circ$	H mon ss
A 1640 R 20 (bis 500)	(25)		H' mon ss ^d $a = 5.367; b = 5.368; c = 35.70 \text{ \AA}$ $\beta = 91^\circ 42'$
A 1500 R 20	diese Arbeit		H2 ^e $a = 5.38; b = 5.35; c = 35.71 \text{ \AA}$ $\beta = 91.66^\circ$
A(k) 1450 R 20	Laves u. Petter (8)	α'' $a = 3.784; b = 3.802; c = 35.82 \text{ \AA}$ $\beta = 91.00^\circ$? (Reinheitsgrad?)
A 1640 R 20	Waring u. Roth (25)		"30;1" ^f $a = 3.794; b = 3.807; c = 35.70 \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ 51'$
A 1400 R 20	diese Arbeit		H1 ^f $a = 3.79; b = 3.81; c = 35.73 \text{ \AA}$ $\beta = 90.79^\circ$
A 1775 R 20	Waring u. Roth (25)	H tri..... $b = 3.785; a = 3.801; c = 35.74 \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ 11.5'; \alpha = 90^\circ 54.5'; \gamma = 89^\circ 59.9'$	H tri ss
A > 1360 R 20	Franklin u. Wu, vgl. (25)	α $a = 7.58; b = 7.59; c = 35.71 \text{ \AA}$ (= 2·3.75) (= 2·3.795) $\alpha = 90.23^\circ; \beta = 91.14^\circ; \gamma = 90.12^\circ$	
A 1450 R 20	diese Arbeit	H-Ta ₂ O ₅ $a = 3.78; b = 3.80; c = 35.74 \text{ \AA}$ $\alpha = 90.20^\circ; \beta = 90.96^\circ; \gamma = 89.97^\circ$	H

^a Gitterkonstanten nach Literaturangaben. A = Temperatur, von welcher auf Raumtemperatur abgeschreckt wurde (A(k) = kurze, A(l) = lange Erhitzungsdauer), R = Temperatur, bei der die Röntgenaufnahme durchgeführt wurde.

^b Präparate, die von den Autoren (vgl. Zitat) als reines Ta₂O₅ angesehen wurden. Zur Frage des Reinheitsgrades vgl. Text. Einander entsprechende Gitterkonstanten stehen übereinander.

^c Die Gitterkonstanten sind auf H tri bezogen.

^d Präparate mit 5.5 at. % Ti; ^e mit 6,7 at. % Ti; ^f mit 1.6 at. % Ti. In allen Fällen $\Sigma \text{Ti} + \text{Ta} = 100\%$.

ändern. Wir nehmen daher an, daß die bei Raumtemperatur beobachteten Phasenverhältnisse dem stabilen System bei hoher Temperatur entsprechen. Eine unmittelbare Untersuchung ist nur durch Hochtemperaturröntgenaufnahmen möglich; solche sind vorgesehen.

7.2. Strukturelle Zuordnung der $\text{H-Ta}_2\text{O}_5$ -Varianten

7.2.1. Röntgenographische Charakterisierung. Die Röntgenbilder der Hochtemperaturmodifikation $\text{H-Ta}_2\text{O}_5$ und der mit zunehmendem TiO_2 -Zusatz daraus hervorgehenden Mischphase (H) sowie der Varianten H1 und H2 sind außerordentlich nahe verwandt (Abb. 4). Für eine sichere Identifizierung benötigt man Vergleichsaufnahmen der reinen Phasen mit einem guten Auflösungsvermögen. Zur weiteren Charakterisierung und zur Untersuchung gewisser struktureller Beziehungen lassen sich die Gitterkonstanten der Phasen heranziehen. Damit wird die Auffassung gestützt, daß hier 3 selbständige Phasen vorliegen.

$\text{H-Ta}_2\text{O}_5$. Reines Ta_2O_5 wurde 10 std auf 1450°C erhitzt. Die Meßwerte der Guinieraufnahmen (Raumtemperatur) bringt Tabelle X. Die Indizierung erfolgte nach der Methode von P. M. De Wolff (38). Es wurde eine geringe Aufspaltung gewisser Reflexe erkannt, die zu einer triklinen Anordnung führt. Aufgrund einer Ausgleichsrechnung ergeben sich als Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a &= 3.78, & b &= 3.80, & c &= 35.74 \text{ \AA}, \\ \alpha &= 90.20^\circ, & \beta &= 90.96^\circ, & \gamma &= 89.97^\circ. \end{aligned}$$

Die Guinierdiagramme zeigen bei der Aufnahme von TiO_2 eine geringe kontinuierliche Änderung der Linienlagen bis zur Zusammensetzung $\sim 2.494 \text{ O}/\Sigma\text{Me}$. Für diesen, als H-Phase bezeichneten Bereich, in dem die Indizierung ebenfalls gilt, wurden die Guinieraufnahmen nicht vermessen.

H1-Phase. Für eine Zusammensetzung $\text{O}/\Sigma\text{Me} = 2.492$ (Präparat 18b, Tabelle VII) bringt Tabelle XI Meßwerte aus Guinieraufnahmen. Die Indizierung erfolgte im Anschluß an $\text{H-Ta}_2\text{O}_5$; durch Fortfallen der dort beobachteten Aufspaltung gelangt man zu einer monoklinen Anordnung des reziproken Gitters. Die Gitterkonstanten sind $a = 3.79$; $b = 3.81$; $c = 35.73 \text{ \AA}$; $\beta = 90.79^\circ$.

Wie ein Vergleich der Gitterkonstanten von $\text{H-Ta}_2\text{O}_5$ und H1 zeigt, besitzen die Elementarzellen analoge Abmessungen, die sich im wesentlichen durch die triklinen Deformation beim Übergang von H1 nach H ($\text{H-Ta}_2\text{O}_5$) unterscheiden.

H2-Phase. Ein Präparat (Nr. 3a, Tabelle VI) der Zusammensetzung 2.467 $\text{O}/\Sigma\text{Me}$ (6.7 at. % Ti) wurde nach einer Erhitzung auf 1500°C (48 std) untersucht. Die Meßwerte der Guinieraufnahme bringt Tabelle XII. Die Indizierung erfolgte in Anlehnung an die H1-Phase mit der Annahme, daß die beiden kurzen Achsen den Diagonalen bei H1 ungefähr entsprechen. Man erhält so die Gitterkonstanten: $a = 5.38$; $b = 5.35$; $c = 35.71 \text{ \AA}$; $\beta = 91.66^\circ$. Eine geringe Unsicherheit besteht in der Indizierung der Reflexe (200) und (020), möglicherweise ist hier (400) und (040) vorzuziehen. Eine Vorstellung von der Verwandtschaft der Phasen

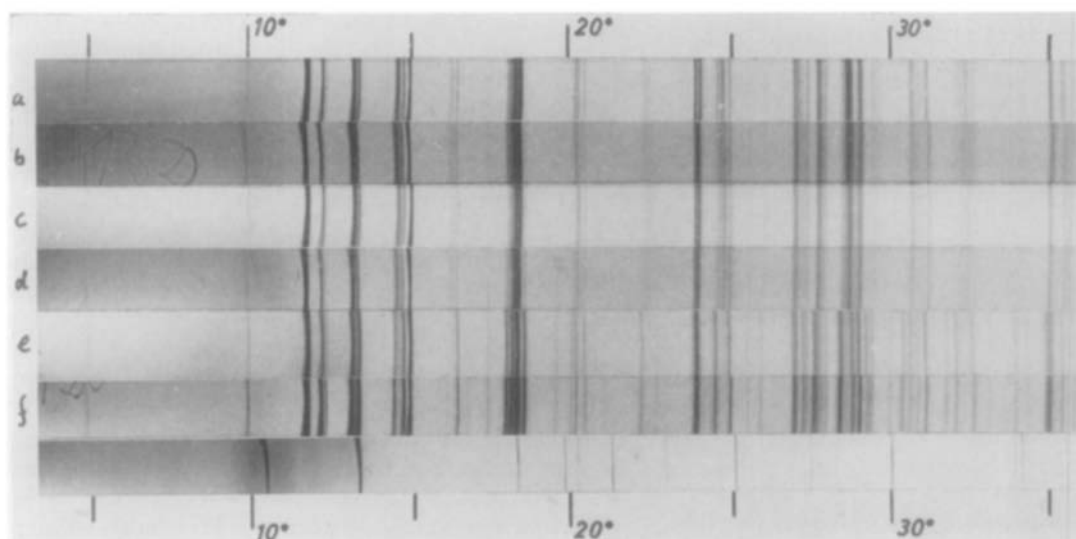


ABB. 4. Guinieraufnahmen ($\text{CuK}\alpha_1$) von Phasen der $\text{H-Ta}_2\text{O}_5$ -Familie. Winkelbereich $\theta = 3\text{-}36^\circ$. Als Vergleich α -Quarz (unten). a = $\text{H-Ta}_2\text{O}_5$; b = H-Phase ($\text{H-Ta}_2\text{O}_5$ -Mischkristall mit 1.2 at. % Ti); c = H1 (1.6 at. % Ti); d = H1 (2.3 at. % Ti); e = H2 (3.2 at. % Ti); f = H2 (6.7 at. % Ti).

TABELLE X

PULVERAUFNAHME VON H-Ta₂O₅ (PRÄPARAT 30)
CuK_{α1}-STRAHLUNG, λ = 1.5405 Å

<i>I</i> (geschätzt)	<i>h k l</i>	sin ² θ · 10 ⁵ (gemessen)	sin ² θ · 10 ⁵ (berechnet)	<i>d</i> (Å) (gemessen)
20	0 0 4	741	743	8.948
20	0 0 8	2976	2973	4.465
100	0 1 1	4151	4151	3.780
	0 1 1		4157	
10	1 0 1	4186	4184	3.765
100	1 0 1	4221	4214	3.749
80	1 0 3	4529	4527	3.619
	0 1 3		4535	
20	1 0 3	4619	4615	3.584
1	1 0 4	4867	4837	3.492
	0 1 4		4863	
1	1 0 4	4959	4955	3.459
90	1 0 5	5246	5240	3.363
	0 1 5		5254	
80	0 1 5	5291	5284	3.349
60	1 0 5	5391	5388	3.317
50	1 0 7	6328	6326	3.062
60	0 1 7	6370	6363	3.052
60	0 1 7	6415	6405	3.041
60	1 0 7	6533	6532	3.014
100	0 0 12	6695	6689	2.977
10	1 0 8	7274	7243	2.856
5	1 0 9	7788	7783	2.760
15	0 1 9	7846	7843	2.750
25	0 1 9	7898	7898	2.741
40	1 0 9	8048	8048	2.715
2	1 1 1	8282	8286	2.677
	1 1 1		8298	
5	1 1 2	8499	8473	2.642
	1 1 2		8478	
10	1 0 10	8951	8945	2.575
	1 1 4		8960	
15	1 1 4	9055	9053	2.560
	1 1 4		9071	
3	1 1 5	9344	9330	2.520
	1 1 5		9366	

wird jedoch bereits durch das vorliegende Bild vermittelt.

7.2.2. *Vergleich mit Literaturangaben.* Für die Elementarzelle von H-Ta₂O₅ und seinen Varianten werden im Prinzip 4 Anordnungen mit verschiedener Symmetrie angegeben; vgl. Tabelle IX. Alle vorliegenden Beobachtungen erfolgten im metastabilen Existenzgebiet der H-Ta₂O₅-Familie; vgl. Abschnitt 7.1.2.

Eine *orthorhombische* Zelle ist bisher nur von Lagergren und Magnéli (39) beschrieben worden,

TABELLE XI

PULVERAUFNAHME DER H1-PHASE (PRÄPARAT 18b; 1.6 at. % Ti)
CuK_{α1}-STRAHLUNG, λ = 1.5405 Å

<i>I</i> (geschätzt)	<i>h k l</i>	sin ² θ · 10 ⁵ (gemessen)	sin ² θ · 10 ⁵ (berechnet)	<i>d</i> (Å) (gemessen)
20	0 0 4	747	744	8.915
30	0 0 8	2971	2974	4.469
90	0 1 1	4123	4128	3.793
10	1 0 1	4149	4155	3.781
80	1 0 1	4181	4179	3.767
75	0 1 3	4499	4500	3.631
	1 0 3		4503	
10	1 0 3	4574	4575	3.602
10	1 0 5	5215	5222	3.373
70	0 1 5	5246	5243	3.363
50	1 0 5	5342	5342	3.333
40	1 0 7	6308	6314	3.067
60	0 1 7	6359	6359	3.055
50	1 0 7	6481	6482	3.026
100	0 0 12	6686	6692	2.979
5	1 0 9	7766	7777	2.764
25	0 1 9	7841	7816	2.751
25	1 0 9	7991	7993	2.725
8	1 1 4	8918	8898	2.579
8	1 1 4	8998	8993	2.568

andere Autoren konnten diese Zelle bisher nicht bestätigen.

Eine *tetragonale* Zelle haben Zaslavskij, Zvinchuk und Tutov (40) beobachtet. Nach längerer Erhitzungsdauer der Präparate erhielten Laves und Petter (8) ebenfalls eine bei Raumtemperatur tetragonale H-Ta₂O₅-Variante [α -Ta₂O₅ bei (8)]. Waring und Roth (25) konnten von reinem Ta₂O₅ (in der triklinen H-Form) ausgehend ein tetragonales Gitter oberhalb eines reversiblen metastabilen Umwandlungspunktes (~950°C) nachweisen. Eine tetragonale H-Ta₂O₅-Phase war nur dann auf Raumtemperatur abzuschrecken, wenn man den Präparaten gezielt *Verunreinigungen* zugesetzt hatte (25). Eigene Experimente an reinem Ta₂O₅ und an Präparaten mit TiO₂-Zusatz führten in Übereinstimmung mit den Angaben von Waring und Roth in keinem Fall zu einer tetragonalen H-Ta₂O₅-Phase (röntgenograph. Untersuchung bei Raumtemperatur). Entgegenstehende Beobachtungen sind möglicherweise darauf zurückzuführen, daß eine tetragonale H-Ta₂O₅-Phase wie in den genannten Experimenten von Waring und Roth bei Raumtemperatur stabilisiert wurde. Hierbei ist an einem unzureichenden Reinheitsgrad der Ta₂O₅-Präparate, z.B. durch eine Aufnahme von Fremdstoffen während langdauernder Erhitzungen zu denken.

TABELLE XII
PULVERAUFNAHME DER H2-PHASE (PRÄPARAT 3a: 6.7 At. % Ti)
CuK α_1 - STRAHLUNG, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$

<i>I</i> (geschätzt)	<i>h k l</i>	$\sin^2 \theta \cdot 10^5$ (gemessen)	$\sin^2 \theta \cdot 10^5$ (berechnet)	<i>d</i> (Å) (gemessen)
10	0 0 4	745	745	8.922
1 ^a	1 0 3	2440	2415	4.951
1 ^a	0 1 3	2500	2489	4.870
	1 0 3		2523	
25	0 0 8	2979	2980	4.462
1 ^a	1 0 3	3130	3125	4.360
1 ^a	0 1 5	3250	3234	4.267
	1 0 5		3304	
100	1 1 0	4136	4120	3.787
	1 1 1		4149	
100	1 1 1	4176	4185	3.769
	1 0 7		4207	
1 ^a	1 1 2	4320	4342	3.705
	0 1 7		4352	
70	1 0 7	4468	4458	3.644
	1 1 3		4485	
25	1 1 3	4578	4593	3.600
80	1 0 8	5174	5174	3.386
	1 1 5		5195	
80	1 1 5	5370	5374	3.324
1 ^{a,b}	—	5523	—	3.270
1 ^a	0 0 11	5630	5635	3.241
	1 0 9		5661	
1 ^a	0 1 9	5850	5842	3.184
1 ^a	1 0 9	5940	5984	3.167
50	1 1 7	6262	6277	3.078
60	1 1 7	6529	6528	3.014
	1 0 10		6528	
100	0 0 12	6705	6706	2.975
1 ^a	1 1 8	6960	6957	2.914
1 ^a	1 1 8	7230	7244	2.869
1 ^a	1 0 11	7410	7488	2.825
3	0 1 11	7726	7705	2.771
3	1 1 9	7759	7731	2.765
1	0 0 13	7866	7870	2.746
1	1 0 11	7932	7882	2.735
45	1 1 9	8060	8054	2.713
5	2 0 1	8228	8211	2.685
10	2 0 2	8360	8315	2.664
	0 2 1		8327	
20	1 1 10	8972	8956	2.572
	1 0 12		8971	

^a Dieser Reflex war nur auf stark überbelichteten Aufnahmen erkennbar.

^b Die Zugehörigkeit dieses Reflexes ist unsicher.

Eine bei Raumtemperatur *monokline* H-Ta₂O₅-Variante (α'' -Ta₂O₅) beobachteten Laves und Petter (8), wenn die Glühbehandlung der Präparate nur von geringer Dauer (vgl. tetragonales α -Ta₂O₅) war.

Gitterkonstanten gleicher Größenordnung waren von anderen Autoren mit reinen Ta₂O₅-Präparaten nicht zu erhalten. Einen Übergang der α' -Form† in Präparate mit geringerer (monokliner) Linienaufspaltung (α^* -Ta₂O₅) beobachtete Moser (41) nach längerer Erhitzungsdauer (z.B. 65 std bei 1550°C).‡ Eine monokline Zelle, deren Metrik mit α'' -Ta₂O₅ vergleichbar ist, erhielten Waring und Roth (25) mit der Zusammensetzung Ta₂O₅:TiO₂ = 30:1 (1.6 at. % Ti) nach Abkühlung auf Raumtemperatur. Entsprechendes gilt für die analoge von uns beobachtete H1-Phase. Die Übereinstimmung der Elementarzellen von α'' -Ta₂O₅, "30:1" und H1 ist nur dann verständlich, wenn Präparate der α'' -Phase TiO₂ oder andere, sich ähnlich verhaltende Fremdstoffe enthielten. Ob diese monokline Phase auch bei der Aufnahme anderer Stoffe als TiO₂ entstehen kann, müßte noch geklärt werden.

Eine andere *monokline* Form (α') entsteht nach Untersuchungen von Laves und Petter (8) aus α'' -Ta₂O₅ oberhalb eines reversiblen Umwandelungspunktes bei 320°C. Diese Beobachtung wurde durch Waring und Roth (25) bestätigt. Die von ihnen beschriebene Ta₂O₅-Phase (H mon) erstreckt sich bei hinreichend hoher Temperatur (z.B. ~600°C) über die gesamte Breite des Mischkristallbereichs der H-Ta₂O₅-Varianten (25). Bei hohem TiO₂-Gehalt und niedrigerer Temperatur ging diese Phase (H mon ss) in eine andere (H' mon ss) über, die auch bei Raumtemperatur zu erhalten war. Gitterkonstanten von H' mon ss (25) und von unserer H2-Phase stimmen recht gut überein.

Eine bei Raumtemperatur *trikline* Elementarzelle beobachteten Waring und Roth (25) sowie Franklin und Wu [vgl. (25)]; die Autoren gingen hierbei von reinem Ta₂O₅ aus. Eigene Präparate von reinem Ta₂O₅ zeigten bei Raumtemperatur ebenfalls eine trikline Zelle. Bei vergleichbarer Aufstellung stimmen unsere Gitterkonstanten mit den Beobachtungen der genannten Autoren gut überein; Franklin und Wu geben jedoch *a* und *b* um den Faktor 2 größer an.

8. Bauprinzipien

Die bei hoher Temperatur im System auftretenden Phasen lassen sich 3 verschiedenen Bauprinzipien zuordnen.

† Bei Moser (41) wird diese Form α -Ta₂O₅ genannt.

‡ Möglicherweise wurden von diesen Präparaten (α^*) im Laufe der Glühbehandlung ebenfalls Fremdstoffen aufgenommen, wie es für tetragonales (α -)Ta₂O₅ in Betracht zu ziehen ist.

8.1. Rutilphase

Die Rutilphase $(\text{Ti}, \text{Ta})\text{O}_{2\pm m}$ ist im hier untersuchten Bereich mit der einfachen tetragonalen Elementarzelle des Rutiltyps (30) zu beobachten. Dies schließt nicht aus, daß Fehlordnungen (insbesondere mit $m \neq 0$) auftreten; vgl. Abschnitt 3.4. Ein Einfluß der Zusammensetzung (Ta-Gehalt) auf die Gitterdimensionen (Zellvolumen) ist nachzuweisen.

8.2. TiTa_2O_7 und strukturverwandte, durch Niob stabilisierte Phasen

8.2.1. *Glieder der Reihe $\text{Me}_{3n}\text{O}_{8n-3}$.* Die Verbindung TiTa_2O_7 , die offenbar mit TiNb_2O_7 isotyp ist, realisiert ein in Nb_2O_5 -Systemen (vgl. Abschnitt 1) häufig anzutreffendes Bauprinzip (4). Wie Wadsley erstmals mit einer Untersuchung der Struktur von TiNb_2O_7 zeigen konnte (34), sind diese Stoffe aus Me-O-Oktaedern aufgebaut, die innerhalb definierter Bereiche (MeO_3 -Blöcke) über Spitzen verknüpft sind. In der Wachstumsrichtung der Kristalle (b -Achse) setzt sich die Spitzenverknüpfung der Me-O-Oktaeder unbegrenzt fort; in den beiden anderen Richtungen treten in charakteristischen Intervallen Kantenverknüpfungen (shear planes) auf. Senkrecht zur b -Achse lassen sich damit durch shear planes begrenzte MeO_3 -Blöcke als quadratische oder rechteckige Bauelemente der Idealstrukturen erkennen.

TiNb_2O_7 und die Nachbarphase $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ sind nach ihrem Aufbau Glieder (mit $n = 3$ und 4) der Wadsley'schen Reihe $\text{Me}_{3n}\text{O}_{8n-3}$ (34). In den Strukturen dieser Verbindungen erkennt man MeO_3 -Blöcke mit einer Ausdehnung von 3×3 ($n = 3$) und 3×4 ($n = 4$) Oktaedern. Bemerkenswert ist, daß TiTa_2O_7 das bisher einzige Beispiel einer Verbindung darstellt, die mit TiNb_2O_7 (3×3 -Blöcke) wahrscheinlich isostrukturell ist (Abschnitt 4.2). In der benachbarten Struktur $(\text{Me}, \text{Nb})_{12}\text{O}_{29}$ lassen sich die Me-Teilchen weitgehend variieren (1), (5). Bisher kennen wir jedoch keine Hinweise auf die Existenz weiterer analoger Phasen $(\text{Me}, \text{Nb})_3\text{O}_7$ oder $(\text{Me}, \text{Ta})_3\text{O}_7$ ($\text{Me} \neq \text{Ti}$) mit einem Aufbau aus 3×3 -Blöcken, obgleich zahlreiche Systeme daraufhin untersucht wurden (1), (5). Blockstrukturen wurden in Ta_2O_5 -reichen Systemen bisher nur noch für den Verbindungstyp $\text{MeTa}_9\text{O}_{25}$ ($\text{Me} = \text{P}, \text{As}, \text{V}$) und $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ beobachtet (16), (37). Wie eine Strukturuntersuchung an der isostrukturellen Verbindung $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ gezeigt hat (15), sind diese Stoffe ebenfalls aus 3×3 -Blöcken aufgebaut; die Verknüpfung (Reihenformel $\text{Me}_{3n+1}\text{O}_{8n+1}$) ist jedoch von TiNb_2O_7 (TiTa_2O_7) verschieden. Andere als

3×3 -Blöcke sind für überwiegend Ta_2O_5 -enthaltende Strukturen bisher nicht bekannt.

Die strukturverwandte Verbindung $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, die aus 3×4 -Blöcken aufgebaut ist, läßt einen Ersatz von Nb nur bis zu einem Verhältnis $\text{Ta}:\text{Nb} Z \leq 1$ zu (Abschnitt 5). Dies gilt für beide Modifikationen, die sich im Prinzip nur in der Anordnung der Blöcke unterscheiden (34). Der $(\text{Me}, \text{Me}')_{12}\text{O}_{29}$ -Typ, der hier mit ~ 50 at. % Ta ($\Sigma \text{Me}' = \text{Nb} + \text{Ta} = 100\%$) einen geringeren Ersatz von Nb toleriert als der Typ $(\text{Me}, \text{Me}')_3\text{O}_7$, erlaubt mit $\text{Me}' = \text{Nb}$ eine weitgehende Variation der Me-Teilchen. So wurde z.B. die monokline Variante dieser Struktur mit $\text{Me} = \text{Nb}(\text{IV}), \text{V}(\text{IV}), \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mg}$ beobachtet (1), (5); analoge Beobachtungen liegen für die orthorhombische Form vor. Die größere Toleranz dieses Verbindungstyps gegenüber einem Austausch von Me-Teilchen ist nicht nur darauf zurückzuführen, daß der Me-Anteil an der Gesamtzusammensetzung mit einem Übergang vom $(\text{Me}, \text{Me}')_3\text{O}_7$ zum $(\text{Me}, \text{Me}')_{12}\text{O}_{29}$ beträchtlich abnimmt.† Daß nicht mehr als 50% der Me'-Teilchen durch Ta ersetzbar ist, könnte durch eine große Stabilität der Ta-reicheren Nachbarphase bedingt sein.

8.2.2. *Glieder der Reihe $\text{Me}_{3n+1}\text{O}_{8n-2}$.* Die Beobachtung, daß z.B. 3×4 -Blöcke bis zu einem gewissen Ta-Gehalt der Phase $\text{Ti}_2(\text{Nb}, \text{Ta})_{10}\text{O}_{29}$ zu realisieren sind, erlaubt noch keine Aussage über die thermodynamische Stabilität dieser Blöcke. In solchen Fällen müssen die Stabilitätsverhältnisse der Nachbarphasen mit berücksichtigt werden. Es war jedoch von prinzipiellem Interesse, ob andere Verbindungstypen, die aus 3×4 -Blöcken aufgebaut sind, ebenfalls Ta aufnehmen. Experimente mit der Phase $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ (25) bestätigen eine begrenzte Mischkristallbildung, die sich bis etwa 40 at. % Ta ($\Sigma \text{Nb} + \text{Ta} = 100\%$) erstreckt (Abschnitt 6). $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ ist als Glied ($n = 8$) der Reihe $\text{Me}_{3n+1}\text{O}_{8n-2}$ aus 3×4 -Blöcken aufgebaut, die jedoch in anderer Weise als in der Reihe $\text{Me}_{3n}\text{O}_{8n-3}$ verknüpft sind. Strukturen dieses Typs enthalten Me-Teilchen auf Tetraederplätzen (35), (43).

Die genannten Beobachtungen mit den Verbindungstypen $(\text{Ti}, \text{Me})_{12}\text{O}_{29}$ und $(\text{Ti}, \text{Me})_{25}\text{O}_{62}$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}$) zeigen übereinstimmend, daß Strukturen mit 3×4 -Blöcken in Ta_2O_5 -enthaltenden Systemen ebenfalls auftreten können. Hierbei ließ sich der Ta_2O_5 -Anteil nicht über den Wert † Die Verbindungstypen $(\text{Me}, \text{Me}')_{22}\text{O}_{54}$ und $(\text{Me}, \text{Me}')_{47}\text{O}_{116}$, die im System mit Ti nicht auftreten, ließen sich bisher nur mit $(\text{Me}, \text{Me}') = \text{Nb}$ darstellen (5). Ein Glied mit $n = 5$ der Reihe $\text{Me}_{3n}\text{O}_{8n-3}$ war bisher nur durch gleichzeitigen Ersatz von O durch F als $\text{MgNb}_{14}\text{O}_{35}\text{F}_2$ zu erhalten (42).

$Ta:Nb \sim 0.7$ bis 1 erhöhen. Geht man zu Strukturen über, die neben 3×4 -Blöcken auch noch 3×5 -Blöcke enthalten, so nimmt die Löslichkeit für Ta_2O_5 ab. $H-Nb_2O_5$, das als Glied ($n=9$) der Reihe $Me_{3n+1}O_{8n-2}$ (43) Blöcke beider Größen enthält, vermag bis zur Zusammensetzung $Ta:Nb \sim 0.15$ ($1420^\circ C$) Ta_2O_5 aufzunehmen (12).† Bei höherem Ta_2O_5 -Zusatz beobachtet man die Verbindung $2Nb_2O_5 \cdot Ta_2O_5$, die aus 3×3 -Blöcken aufgebaut ist (15), (16), die anders verknüpft sind.

8.3. Phasen der $H-Ta_2O_5$ -Familie

Das Bauprinzip dieser Phasen ist nach Laves, Moser und Petter (9), (44) mit $P-Nb_2O_5$ nahe verwandt. Die Autoren untersuchten die Verwandtschaftsbeziehungen zwischen tetragonalem " α - Ta_2O_5 " (vgl. auch Abschnitt 7.2.2) und $P-Nb_2O_5$. Idealisierte Bauelemente beider Strukturen sind wahrscheinlich *Zick-Zack-Ketten* aus $Me-O$ -Oktaedern mit einem formalen Verhältnis $O/\Sigma Me = 2.5$ (7), die (innerhalb der Ketten) über Kanten verknüpft sind. Durch Spitzenverknüpfung der $Me-O$ -Oktaeder fügen sich parallel verlaufende *Zick-Zack-Ketten* zu *Schichten* zusammen, die ebenfalls über Oktaederspitzen miteinander verbunden sind. Die räumlichen Verhältnisse erlauben, daß die Oktaederketten benachbarter Schichten entweder parallel oder senkrecht zueinander verlaufen; dies führt zu verschiedenen Schichten-Abfolgen (*AA*; *AB*). Wie aus der Länge der *c*-Achse hervorgeht, liegt in der $R-Nb_2O_5$ -Struktur (10) die einfache Abfolge *AA* vor (alle "*Ketten*" parallel). $P-Nb_2O_5$ besitzt die Abfolge *ABAB*, α - Ta_2O_5 eine kompliziertere Anordnung [$c(R-Nb_2O_5) = 12.79$; $c(P-Nb_2O_5) = 25.5$; $c(\alpha-Ta_2O_5) = 35.5 \text{ \AA}$]. Aufgrund der analogen Ausdehnung in der *c*-Richtung ist wahrscheinlich, daß die triklinen und die monoklinen Formen von $H-Ta_2O_5$ einen prinzipiell ähnlichen Aufbau wie die tetragonale Phase besitzen. Dies wird auch durch die beobachteten diffusionslosen Umwandlungen (8), (25) gestützt. Es ist ferner hervorzuheben, daß der monokline Winkel entsprechender (monokliner) $H-Ta_2O_5$ -Varianten von gleicher Größenordnung ist wie bei $R-Nb_2O_5$ ($\sim 91^\circ$). Zur Kenntnis näherer Einzelheiten ist eine Bestimmung der $H-Ta_2O_5$ -Strukturen mit Hilfe von Einkristallen notwendig.

Anerkennung

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

† Holtzberg und Reisman (37) fanden den höheren Wert $Ta:Nb = 0.3$.

Literaturverzeichnis

1. R. GRUEHN, "Habilitationsschrift," Münster, 1968.
2. H. SCHÄFER, R. GRUEHN, F. SCHULTE UND W. MERTIN, *Bull. Soc. Chim. France* 1161 (1965).
3. R. GRUEHN, *Mh. Chem.* 96, 1789 (1965).
4. A. D. WADSLEY UND S. ANDERSSON, erscheint in "Perspectives in Structural Chemistry," Bd. 3.
5. R. GRUEHN UND R. NORIN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 367, 209 (1969).
6. R. GRUEHN, *Naturwissenschaften* 54, 645 (1967).
7. H. SCHÄFER, R. GRUEHN UND F. SCHULTE, *Angew. Chem.* 78, 28 (1966).
8. F. LAVES UND W. PETTER, *Helv. Phys. Acta* 37, 617 (1964).
9. W. PETTER UND F. LAVES, *Naturwissenschaften* 52, 617 (1965).
10. R. GRUEHN, *J. Less-Common Metals* 11, 119 (1966).
11. F. SCHULTE, Dissertation, Münster, 1962.
12. W. MERTIN, Diplomarbeit, Münster, 1964.
13. S. ANDERSSON, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 351, 106 (1967).
14. W. MERTIN, S. ANDERSSON UND R. GRUEHN, *J. Solid State Chem.*, 1, 419 (1970).
15. R. S. ROTH, A. D. WADSLEY UND S. ANDERSSON, *Acta Cryst.* 18, 643 (1965).
16. J. L. WARING UND R. S. ROTH, *Acta Cryst.* 17, 455 (1963).
17. H. SCHÄFER, D. BERGNER UND R. GRUEHN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 365, 31 (1969).
18. R. GRUEHN UND H. SCHÄFER, *Naturwissenschaften* 50, 642 (1963).
19. W. MERTIN, Dissertation, Münster, 1967.
20. R. GRUEHN, unveröffentlicht.
21. P. EHRLICH, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* 45, 362 (1939).
22. G. BRAUER UND W. LITKE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 16, 67 (1960).
23. S. ANDERSSON, B. COLLEN, U. KUYLENSTIERNA UND A. MAGNÉLI, *Acta Chem. Scand.* 11, 1641, 1653 (1957).
24. H. SCHÄFER, "Chemische Transportreaktionen," Weinheim 1962, New York, London, 1964.
25. J. L. WARING UND R. S. ROTH, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 72A, 175 (1968).
26. W. RÜDORFF UND H. W. LUGINSLAND, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 334, 125 (1964).
27. H. MORAWIETZ, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28, 941 (1966).
28. D. R. KUDRAK UND M. J. SIENKO, *Inorg. Chem.* 6, 880 (1967).
29. J. GOLDSCHMIDT, *Metallurgia* 62, 211, 241 (1960).
30. H. W. BAUR, *Naturwissenschaften* 42, 295 (1955).
31. R. HAUL UND G. DÜMBGEN, *J. Phys. Chem. Solids* 26, 1 (1965).
32. S. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.* 14, 1161 (1960).
33. M. HOCH UND D. B. BUTRYMOVICZ, *Trans. Met. Soc. AIME* 230, 186 (1964).
34. A. D. WADSLEY, *Acta Cryst.* 14, 660, 664 (1961).
35. R. S. ROTH UND D. WADSLEY, *Acta Cryst.* 18, 725 (1965).
36. A. REISMAN, F. HOLTZBERG, M. BERKENBLIT UND M. BERRY, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 4514 (1956).
37. F. HOLTZBERG UND A. REISMAN, *J. phys. Chem.* 65, 1192 (1961).
38. P. M. DE WOLFF, *Acta Cryst.* 10, 590 (1957).

39. S. LAGERGREN UND A. MAGNÉLI, *Acta Chem. Scand.* **6**, 444 (1952); ASTM Kartei Nr. 5-0258
40. A. I. ZASLAVSKIJ, R. A. ZVINCHUK UND A. G. TUTOV, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **104**, 409 (1955).
41. R. MOSER, *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* **45**, 35 (1965).
42. M. LUNDBERG, *J. Solid State Chem.* **1**, 463 (1970).
43. B. M. GATEHOUSE UND A. D. WADSLEY, *Acta cryst.* **17**, 1545 (1964).
44. F. LAVES, R. MOSER UND W. PETTER, *Naturwissenschaften* **52**, 617 (1965).