

## Neue Phasen in den Systemen $\text{Nb}_2\text{O}_5$ — $\text{WO}_3$ und $\text{Ta}_2\text{O}_5$ — $\text{WO}_3$

50. Mitt. über „Beiträge zur Chemie der Elemente  
Niob und Tantal“\*

Von

**R. Gruehn**

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Münster (Westfalen)

(Eingegangen am 2. August 1965)

Bei Untersuchungen im  $\text{WO}_3$ -ärmeren Bereich der Systeme  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ — $\text{WO}_3$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ — $\text{WO}_3$  bis zum Molverhältnis  $\text{Me}_2\text{O}_5:\text{WO}_3 = 1:2$  wurden folgende Phasen neu gefunden:  $40 \text{ Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{WO}_3$ — $20 \text{ Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{WO}_3$  (Phasenbreite),  $13 \text{ Nb}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{ WO}_3$ ,  $9 \text{ Nb}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{ WO}_3$  („Tieftemperaturphase“),  $9 \text{ Ta}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{ WO}_3$ ; ferner eine Mischphase des T- $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , die bis zur Zusammensetzung  $13 \text{ Ta}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{ WO}_3$  (bei  $1300^\circ \text{C}$ ) reicht. Weitere Phasen wurden im System  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ — $\text{WO}_3$  bei den Molverhältnissen 8:1—6:1, 7:3, 8:5 und 9:8 („Hochtemperaturphase“) beobachtet.

Über den  $\text{WO}_3$ -ärmeren Bereich der Systeme lagen bis Ende 1964 wenige Literaturangaben vor. *Goldschmidt*<sup>1</sup> beschreibt eine homogene Mischphase vom reinen H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  bis zu einer Zusammensetzung mit etwa 50 Mol%  $\text{WO}_3$ . Dagegen fanden *Fiegel*, *Mohanty* und *Healy*<sup>2</sup> die Phasengrenze bei 33 Mol%  $\text{WO}_3$ . Sie berichteten ferner von den zusätzlichen Phasen  $3 \text{ Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{ WO}_3$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{WO}_3$ <sup>3</sup>, die sie jedoch nicht isolieren konnten. *Kovba*, *Trunov* und *Simanov*<sup>4</sup> beobachteten die Grenze der H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Mischphase bereits mit 5—10 Mol%  $\text{WO}_3$ ; außerdem

\* 49. Mitt.: *H. Schäfer*, *R. Gruehn* und *F. Schulte*, *Angew. Chemie*, im Druck.

<sup>1</sup> *H. J. Goldschmidt*, *Metallurgia* [Manchester] **62**, 241 (1960).

<sup>2</sup> *L. J. Fiegel*, *G. P. Mohanty* und *J. H. Healy*, *J. chem. Engng. Data* **9**, 365 (1964).

<sup>3</sup> Bei diesen Zusammensetzungen sowie bei  $3 \text{ Ta}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{ WO}_3$ <sup>12</sup> haben wir keine Verbindungen gefunden.  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{WO}_3$ <sup>2</sup> ist möglicherweise als  $(\text{Nb}_2\text{W})\text{O}_{2,653} \pm 0,005$  zu präzisieren.

<sup>4</sup> *L. M. Kovba*, *V. K. Trunov* und *Yu. P. Simanov*, *J. Neorg. Chim.* **9**, 1043 (1964).

beschreiben sie die Phasen  $4 \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{WO}_3^3$ ;  $2 \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{WO}_3^3$  und  $4 \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 7 \text{WO}_3$ .

Vor dem Abschluß unserer Versuche erhielten wir Kenntnis von einer umfangreichen Kristallstrukturuntersuchung im System  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ — $\text{WO}_3$  durch *Roth* und *Wadsley*<sup>5, 6</sup>. Diese bestimmten die verwandten *Strukturen* der Verbindungen mit den Molverhältnissen  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{WO}_3$  wie 6:1, 7:3, 8:5 und 9:8. Weitere Phasen wurden mit 15:1<sup>3</sup>, 1:1<sup>3</sup>, 13:24 und noch höheren  $\text{WO}_3$ -Gehalten beobachtet.

Im Rahmen von Untersuchungen über Verbindungen, die in ihrer Zusammensetzung nur wenig von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>7, 8</sup> und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ <sup>9</sup> abweichen, interessierten uns die *Phasenverhältnisse* im  $\text{WO}_3$ -armen Bereich der Systeme  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ — $\text{WO}_3$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ — $\text{WO}_3$  bis zum Molverhältnis  $\text{Me}_2\text{O}_5:\text{WO}_3 = 1:2$ . Tablettierte Gemenge der reinen Oxide<sup>10</sup> wurden bei 1000° C an Luft und anschließend in zugeschmolzenen Quarzröhren (200—500 mg Substanz in 0,4—0,8 cm<sup>3</sup> Vol) 15—150 Stdn. bei 1300° C erhitzt. Parallelversuche erfolgten bei 1100, 1200 und, mit kürzerer Dauer, bei 1400—1420° C. Nach dem Abschrecken (in Wasser) wurden die Preßlinge auf Gewichtskonstanz geprüft und mit der *Guiniermethode* ( $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung) untersucht. Reine Phasen konnten bei folgenden Bedingungen (Tab. 1) erhalten werden:

Tabelle 1

Bezeichnung der Phasen	Zusammensetzung		Genauigkeit von O/Me	Darstellung bei °C	Röntgenogr. Befund (R) Strukturbestimm. (S)
	Mol—Verh. $\text{Me}_2\text{O}_5:\text{WO}_3$	O/Me			
[1]	$40 \text{Nb}_2\text{O}_5:1 \text{WO}_3$	2,506	$\pm 0,001$	1300	R: deutliche Phasenbreite, vgl. auch <sup>8</sup> S: fehlt noch
	bis 20:1	2,512	$\pm 0,001$		
[2]	8:1	2,529	$\pm 0,002$	1300—1400	R: Phasengrenze temperaturabhängig S: ergab für Molverh. 6:1 W ( $\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$ ) <sup>6</sup>
	bis 6:1	2,538	$\pm 0,002$		
[3]	13:4	2,567	$\pm 0,003$	1200—1400	R: mit [4] verwandt <sup>8</sup> S: 6a

<sup>5</sup> R. S. Roth und A. D. Wadsley, CSIRO Annual Report, Melbourne 1964.

<sup>6</sup> R. S. Roth und A. D. Wadsley, Acta Cryst. **19**, 26, 32, 38, 42 (1965) sowie (a) im Druck (Anmerkung bei der Korrektur).

<sup>7</sup> R. Gruehn und H. Schäfer, Naturwiss. **50**, 642 (1963).

<sup>8</sup> R. Gruehn, D. Bergner und H. Schäfer, Vortrag Clausthal 1965 — im Druck.

<sup>9</sup> H. Schäfer, R. Gruehn, F. Schulte und W. Mertin, Bull. soc. chim. France **1965**, 1161.

<sup>10</sup>  $\text{Me}_2\text{O}_5 = \text{H-Nb}_2\text{O}_5, \text{T-Nb}_2\text{O}_5, \text{T-Ta}_2\text{O}_5$  sowie  $\text{H-Ta}_2\text{O}_5$ .

Fortsetzung (Tabelle 1)

Bezeichnung der Phasen	Zusammensetzung Mol—Verh. Me <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : WO <sub>3</sub>	O/Me	Genauigkeit von O/Me	Darstellung bei °C	Röntgenogr. Befund (R) Strukturbestimm. (S)
[4]	7:3	2,589	± 0,003	1000—1400	S: ergab W(Nb <sub>14</sub> W <sub>2</sub> O <sub>44</sub> ) <sup>6</sup>
[5]	8:5	2,619	± 0,003	1250—1350	S: ergab W(Nb <sub>16</sub> W <sub>4</sub> O <sub>55</sub> ) <sup>6</sup>
[6 a]	9:8	2,635	± 0,005	1000—1100	R: verwandt mit [6 b] S: fehlt noch
[6]	9:8	2,635	± 0,005	1250—1350	S: ergab W(Nb <sub>18</sub> W <sub>7</sub> O <sub>69</sub> ) <sup>6</sup>
[7 a]	5:9	2,737	± 0,005	1200—1300	R: entspricht „4:7“ <sup>4</sup> vgl. auch „13:24“ <sup>6</sup> S: vgl. <sup>13</sup>
[8]	10 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :1 WO <sub>3</sub>	2,524	± 0,002	1400	R: homogene Phase ähnlich T-Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; Grenze temperaturabhängig S: fehlt noch
	6:1	2,538	± 0,002	1300	
	13:4	2,567	± 0,003	1300	
[6 b]	9:8	2,653	± 0,004	1300—1400	R: verwandt mit [6 a] S: fehlt noch
[7 b]	1:2	2,750	± 0,005	1300	R: verwandt mit [7 a] S: vgl. <sup>13</sup>

Bei 1000° C ist die Umsetzung im Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-reichen Gebiet (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: WO<sub>3</sub> > 3:1) sowie im System Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—WO<sub>3</sub> noch stark gehemmt. Bemerkenswert ist, daß bei dieser Temperatur im System Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—WO<sub>3</sub> auch die Verbindung [5] noch nicht entsteht, obwohl die Nachbarphasen [4] und [6a] röntgenographisch gut kristallisiert auftreten. Ab 1100° C geht [6a] in [6] über: die Rückwandlung von [6] in [6a] war bei 1000° C nach 5 Tagen noch nicht zu beobachten, trat jedoch bei gleicher Temperatur in Gegenwart von NbOCl<sub>3</sub> als Mineralisator (Transportmittel)<sup>11</sup> ein. Dabei wurde [6a] in nadelförmigen Kristallen erhalten.

Im System Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—WO<sub>3</sub> zeigen Guinieraufnahmen von [8], daß Linienverschiebungen mit der Variation der Zusammensetzung auftreten. Wie der Übergang zum nahe verwandten T-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erfolgt, ist noch unbekannt.

Besonders ist hervorzuheben, daß die strukturverwandten Phasen [2], [4], [5] und [6] im System Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—WO<sub>3</sub> fehlen: Beziehungen zwischen beiden Systemen bestehen offenbar nur hinsichtlich der Verbindunge

<sup>11</sup> H. Schäfer, Chemische Transportreaktionen, Weinheim 1962.

[6b] und [6a] und im  $\text{WO}_3$ -reichen Gebiet, wo weitere verwandte Phasen auftreten<sup>12–14</sup>.

Die gelbliche Farbe der Stoffe, die nach Erhitzung unter hinreichendem Sauerstoffdruck beobachtet wird, entspricht den maximalen Oxydationsstufen der Komponenten. Bei geringerem  $\text{O}_2$ -Druck treten blaue oder grüne (z. B. [4], [5], [6]) Färbungen auf. Strukturbestimmend ist das Verhältnis  $\text{O}/\text{Me}$ ; daher kann man diese Stoffe z. T. auch dann gewinnen, wenn W (und Nb) nicht nur in ihrer maximalen Wertigkeit vorliegen. So wurde z. B. der Verbindungstyp [4] =  $\text{W}(\text{Nb}_{14}\text{W}_2\text{O}_{44})$  aus  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NbO}_2$  und  $\text{WO}_3$  auch mit den Zusammensetzungen  $\text{W}(\text{Nb}_{12}\text{W}_4\text{O}_{44})$  und  $\text{W}(\text{Nb}_{10}\text{W}_6\text{O}_{44})$  dargestellt und damit das W/Nb-Verhältnis der Phasen [5] und [6] überschritten.

Herrn Professor Dr. *H. Schäfer* möchte ich an dieser Stelle für sein stetes Interesse herzlich danken. Fräulein *M. Görbing* bin ich für ihre experimentelle Mitarbeit Dank schuldig.

---

<sup>12</sup> *L. M. Kovba* und *V. K. Trunov*, Dokl. Akad. Nauk SSSR. **147**, 622 (1962).

<sup>13</sup> *A. Sleight* und *A. Magnéli*, Acta Chem. Scand. **18**, 2007 (1964).

<sup>14</sup> *G. P. Mohanty* und *L. J. Fiegel*, Acta Cryst. **17**, 454 (1964).