

Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen =
Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 45 (1965)

Heft: 1

Artikel: Einkristall-Züchtung und Polymorphie von Nb₂O₅ und Ta₂O₅

Autor: Moser, René

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-35185>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 26.04.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Einkristall-Züchtung und Polymorphie von Nb_2O_5 und Ta_2O_5

Von *René Moser* (Zürich)

Mit 16 Textfiguren und 16 Tabellen

Zusammenfassung

Die Einkristallzüchtung von Nb_2O_5 und Ta_2O_5 wurde mit Verneuil- und Hydrothermalverfahren sowie mit chemischen Transportreaktionen versucht. Dabei konnten Kristalle folgender Phasen erzeugt werden: α - und γ - Ta_2O_5 , α -, β -, γ -, ζ -, η - Nb_2O_5 sowie einiger Nb_2O_5 -Suboxide. ζ und η sind zwei neue Nb_2O_5 -Phasen. Einkristalle von β - und γ - Nb_2O_5 waren bisher noch nicht bekannt. In Vorversuchen mit einem Plasma-Brenner wurde das Verhalten von Nb_2O_5 - und Ta_2O_5 -Pulvern nach dem Durchgang durch das Plasma untersucht; dabei gemachte Beobachtungen scheinen darauf hinzuweisen, dass die bisher als irreversibel betrachtete Tief-Hoch-Umwandlung des Nb_2O_5 unter erhöhten Drucken reversibel sein könnte. Pyknometrische Dichtemessungen an Verneuil-Birnen ergaben Werte von 8,58 g/cm³ für α - Ta_2O_5 und 4,48 g/cm³ für α - Nb_2O_5 .

Röntgenographische Untersuchungen ergaben, dass die Tieftemperaturmodifikation von Ta_2O_5 (hier γ genannt) in mehreren „Zuständen“ auftreten kann (γ_1 , γ_2 , γ_3 und γ_4 genannt), die sich in der Lage schwacher Röntgeninterferenzen unterscheiden und von denen nur die eine (γ_1 genannt) mit γ - Nb_2O_5 wahrscheinlich isomorph ist. Bei Heizdiffraktometer-Untersuchungen konnte beobachtet werden, dass sich bei hoher Temperatur ein vom Sauerstoffdruck abhängiges Gleichgewicht zwischen γ - und α - Ta_2O_5 einstellt, wobei γ durch Erhöhen des O_2 -Druckes stabilisiert wird. Daraus wird die Vermutung hergeleitet, dass γ die einzige bis zum Schmelzpunkt stabile stöchiometrische Ta_2O_5 -Modifikation ist, während α als Suboxid entsteht. Durch längeres Tempern in Luft über 1400°C wandelt sich das bei Raumtemperatur monokline α - Ta_2O_5 in eine bei Raumtemperatur etwas weniger geordnete (aber immer noch monokline) Phase α^* um.

Farbloses, wahrscheinlich stöchiometrisches Nb_2O_5 kann ein Pulverdiagramm ergeben, das einer Nb_2O_5 -Suboxid-Phase entspricht, wenn es durch Tempern bei relativ niedriger Temperatur aus einem Suboxid hervorging. Es liegen Anzeichen dafür vor, dass δ - Nb_2O_5 (von TERAÖ als mutmassliches Suboxid bezeichnet) einen breiten Homogenitätsbereich haben könnte. β - Nb_2O_5 tritt meist gemeinsam mit α - Nb_2O_5 auf; α -freies β scheint durch Fremdatome oder Leerstellen stabilisiert zu sein; Einkristallaufnahmen weisen auf zweidimensionale Fehlordnung des Gitters.

Abstract

It has been attempted to grow single crystals of Nb_2O_5 and Ta_2O_5 using Verneuil and hydrothermal methods as well as chemical transport reactions. Crystals belonging to the following phases have been obtained: α - and γ - Ta_2O_5 , α -, β -, γ -, ζ -, η - Nb_2O_5 , and also some suboxides of Nb_2O_5 . ζ and η are two new phases of Nb_2O_5 . Monocrystals of β - and γ - Nb_2O_5 are described here for the first time. In a series of preliminary experiments with a plasma torch, the constitution of Nb_2O_5 - and Ta_2O_5 -powders having passed through the plasma was investigated. Observations on these materials seem to indicate that the transformation from the low temperature to the high temperature modification of Nb_2O_5 may be reversible under high pressure. Pycnometric densities of crystals made by the Verneuil method gave values of 8.58 g/cm^3 for α - Ta_2O_5 and 4.48 g/cm^3 for α - Nb_2O_5 .

X-ray analysis showed that the low temperature modification of Ta_2O_5 (here called γ) may occur in several "states" (called γ_1 , γ_2 , γ_3 , γ_4) which differ in the position of weak powder lines. One of these (called γ_1) is probably isostructural with γ - Nb_2O_5 . X-ray investigations at high temperatures showed that at high temperatures an equilibrium dependent in O_2 -pressure between γ - and α - Ta_2O_5 is attained, whereby γ is stabilized by increasing O_2 -pressure. From this it is assumed that γ is the only modification of stoichiometric Ta_2O_5 , which is stable up to the melting point, while α is formed as a suboxide. When heated for long periods in air at temperatures higher than 1400°C , α - Ta_2O_5 (monoclinic at room temperatures) is converted into a phase α^* , which at room temperatures is slightly less ordered, but still monoclinic.

Colourless, probably stoichiometric Nb_2O_5 may show a powder pattern corresponding to a Nb_2O_5 suboxide phase, if it is produced from a suboxide by heating at relatively low temperatures. There are indications that δ - Nb_2O_5 (described by TERAO as probable suboxide) could have a broad range of homogeneity. β - Nb_2O_5 normally occurs together with α - Nb_2O_5 ; materials free of α appear to be stabilized by impurities or vacancies; single crystal photographs indicate a two dimensional disorder of the lattice.

Inhalt

Vorwort	37
1. Einleitung	38
2. Züchtungsversuche nach verschiedenen Methoden.	41
2.1. Das Flammenschmelzverfahren.	41
2.1.1. Allgemeines	41
2.1.2. Experimentelles	44
2.1.3. Versuche mit Nb_2O_5 und Ta_2O_5	44
2.2. Chemische Transportreaktionen	47
2.2.1. Allgemeines	47
2.2.2. Anwendungen	48

2.2.3. Experimentelles	49
2.2.4. Transport von Niobpentoxid	49
2.2.5. Transport von Tantalpentoxid	57
2.3. Zur Hydrothermalzüchtung	60
2.3.1. Allgemeines	60
2.3.2. Experimentelles	61
2.3.3. Versuche mit Nb_2O_5 und Ta_2O_5	61
2.4. Vorversuche mit dem Plasma-Brenner	64
2.4.1. Allgemeines	64
2.4.2. Der Induktions-Plasmabrenner	65
2.4.3. Experimentelles	66
2.4.4. Versuche mit Nb_2O_5 und Ta_2O_5	69
3. Zur Polymorphie von Nb_2O_5 und Ta_2O_5	74
3.1. Die Phasen des Nb_2O_5	74
3.1.1. Rückblick auf frühere Arbeiten	74
3.1.2. Die Tieftemperaturmodifikationen δ - und γ - Nb_2O_5	76
3.1.3. Die Hochtemperaturmodifikationen β - und α - Nb_2O_5	79
3.1.4. Die neuen Nb_2O_5 -Phasen ζ und η	81
3.1.5. Suboxide des Nb_2O_5	81
3.2. Die Phasen des Ta_2O_5	88
3.2.1. Rückblick auf frühere Arbeiten	88
3.2.2. Die Tieftemperaturmodifikationen des Ta_2O_5 (δ , γ)	90
3.2.3. Die Hochtemperaturmodifikationen des Ta_2O_5 (α , α^*)	95
3.2.4. Suboxide des Ta_2O_5	97
4. Literatur	98

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung meines verehrten Lehrers, Prof. Dr. F. Laves. Für sein stetes, entgegenkommendes Interesse und seine zahlreichen wertvollen Anregungen möchte ich ihm an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Manche anregende Gespräche durfte ich mit den Herren Prof. Dr. O. W. Flörke, Dr. R. Nitsche, Dr. O. Vogt, mit meinem Kollegen W. Petter, der mir freundlicherweise Einblick in seine Einkristallaufnahmen gewährte, sowie mit Herrn Direktor E. Sandmeier der Swiss Jewel Co., Locarno, führen. Diesen Herren sei an dieser Stelle ebenfalls herzlich gedankt.

Danken möchte ich auch allen meinen Institutskollegen sowie unseren Laboranten und Mechanikern, die mit ihrer Kameradschaft und steten Hilfsbereitschaft viel dazu beitrugen, dass diese Arbeit in einer vorzüglichen Atmosphäre entstehen konnte.

Ein besonderer Dank gilt der Firma CIBA, Basel, von der diese Arbeit in grosszügiger Weise unterstützt wurde.

1. Einleitung

Wie es in den letzten Jahren gelang, sehr reines Niob- und Tantal-Pentoxid in technischen Mengen herzustellen, wurde auch ein vermehrtes Interesse an der Erzeugung von Einkristallen dieser Verbindung wach. Dies einerseits um näheren Aufschluss über die physikalischen Eigenschaften zu erhalten, anderseits weil bezüglich der Struktur und der Phasenverhältnisse noch manche Frage offen ist, zu deren Klärung Einkristall-Untersuchungen wertvolle Beiträge liefern können. So sind heute noch von keiner der rund 10 Modifikationen von Niob- und Tantal-Pentoxid genauere Angaben über die Struktur bekannt*). Die meisten bisherigen Angaben basierten auf Pulver-Röntgenaufnahmen. Von wenigen Autoren wurden auch für Röntgenaufnahmen sich eignende Einkristalle hergestellt und untersucht: z. B. stellten ZASLAVSKIJ et al. (1955) solche durch Zersetzen von Nb- oder Ta-Chlorid an einem glühenden Platindraht her, während HOLTZBERG et al. (1957) Nb₂O₅-Kristalle beim Abkühlen von Schmelzen erhielten. Die von NORIN und MAGNELI (1960) untersuchten Kristalle von Nb₂O₅-Suboxiden stammten aus einer rekristallisierten Lichtbogen-Schmelze, während SCHÄFER (1962) und Mitarbeiter Nb₂O₅- und Ta₂O₅-Einkristalle mit chemischen Transportreaktionen erzeugten.

Wir haben versucht, mit einigen teils alten, teils modernen Methoden Einkristalle herzustellen. Die grössten Kristalle konnten nach dem Flammenschmelzverfahren gezüchtet werden (α -Ta₂O₅, 8 g, polysynthetisch verzwilligt; α -Nb₂O₅, 0,02 g, Kristallit aus einer polykristallinen Birne von 1,6 g). Chemische Transportreaktionen lieferten die grösste Zahl verschiedener Modifikationen als Einkristalle. Mit Hydrothermalbomben und Plasmabrenner wurde eine Reihe von Vorversuchen durchgeführt.

In Fig. 1 sind die Haupttypen der von uns beobachteten Pentoxid-Modifikationen zusammengestellt. Die Namengebung lehnt sich bezüglich Nb₂O₅ an die Vorschläge von HOLTZBERG et al. (1957). Vom Ta₂O₅ haben wir jene Phasen, die röntgenographisch dem δ - und γ -Nb₂O₅ sehr ähnlich sind, ebenfalls mit δ und γ bezeichnet. Einen Vergleich mit den Nomenklaturen früherer Autoren zeigt Tab. 1.

Neben diesen „Haupttypen“ wurden mehrere sich meist nur durch geringe Linienverschiebungen von ihnen unterscheidende diskrete Phasen- und Übergangs-„Zustände“ beobachtet. Auf sie wird näher eingegangen in Kap. 3, wo auch einige Suboxide des Nb₂O₅ kurz besprochen werden.

Die durchwegs weissen Ausgangs-Oxide, in Pulver- oder Gel-Form, wurden uns freundlicherweise von der Firma *Ciba* zur Verfügung gestellt. In Tab. 2 sind die Analysen, in Tab. 3 die kristallographische

*) Inzwischen wurde die Struktur des α -Nb₂O₅ von GATEHOUSE und WADSLEY (1964) sowie jene des ζ -Nb₂O₅ von LAVES, PETTER, WULF (1964) bestimmt.

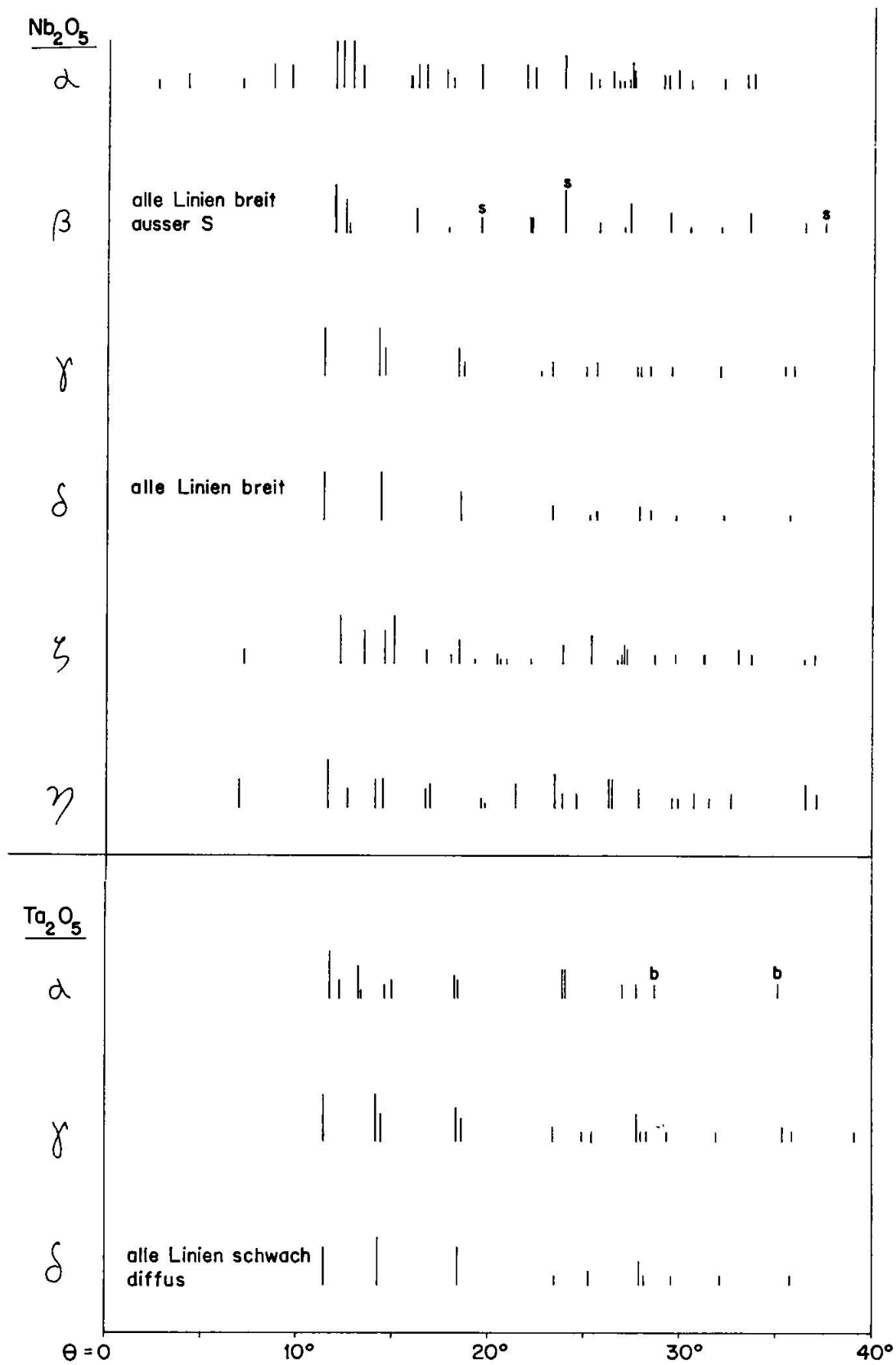
Fig. 1. Strichdiagramme der Nb_2O_5 - und Ta_2O_5 -Haupttypen ($\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung).

Tabelle 1. *Nomenklaturvergleich* Nb_2O_5

Unsere Bezeichnung	α	β	γ	δ
BRAUER (1941)	Hoch	Mittel	Tief	
INOUE (1953)	H	M	T	T
HOLTZBERG et al. (1957)	α	β oder α'	γ	δ oder γ'
SHAFFER and ROY (1958)	I-low	II	III	
GOLDSCHMIDT (1959)	β	β	α	
ZVINCHUK (1959)	α	β	γ	
KUBASCHEWSKI and HOPKINS (1960)	β		α	
ELLIOT (1960)	β			
TERAO (1963)	α	β	γ	δ
SCHÄFER et al. (1964 u. früher)	H	M*)	T	TT

 Ta_2O_5

Unsere Bezeichnung	α	$\gamma_1 - \gamma_4$	δ
ZASLAVSKIJ et al. (1955)	α	β	
REISMAN u. HOLTZBERG (1956)	α	β	
KUBASCHEWSKI and HOPKINS (1960)	β	α	
KOFSTAD (1963)	α	β	

*) SCHÄFER et al. verstehen unter „M“ ein Gemisch unserer Phasen α und β .

Tabelle 2. *Analysen der Ausgangs-Oxide* (Werte in Gewichtsprozenten)

	Nb_2O_5	Ta_2O_5	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO
Nb_2O_5							
K 109	99,5	0,23	$4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$		
6281	99,9	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Gel*)	99,7	0,25	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
(78% H_2O)							
Ta_2O_5							
K 108	$15 \cdot 10^{-3}$	99,9	$2 \cdot 10^{-2}$		$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	Spur
5800	$3 \cdot 10^{-5}$	99,9	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Gel*)	$4 \cdot 10^{-5}$	99,9	$25 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$
(63% H_2O)							

*) Die Zahlenwerte beziehen sich auf die Trockensubstanz.

Zusammensetzung der verwendeten Oxide dargestellt. Die in einigen Versuchen gebrauchten Nb- und Ta-Metalle und -Chloride waren alle reiner als 99,9%; Jod und Schwefel waren reinste Handelsprodukte.

Tabelle 3. *Kristallographische Zusammensetzung der Ausgangs-Oxide*
 Werte geschätzt aus Pulver-Aufnahmen durch Intensitätsvergleich

Nb_2O_5	K 109	5% α	$5 \pm 5\%$ β	$80 \pm 5\%$ γ	10% $\text{NbO}_{2,46}$ -Phase*)
	6281	35% α	35% β	25% γ	5% η
	Gel	amorph			
Ta_2O_5	K 108	100% γ_3 **)			
	5800	100% γ_3			
	Gel	amorph			

*) Wie in Kap. 3.1.5 vermutet wird, kann stöchiometrisches Nb_2O_5 ein Pulverdiagramm liefern, das einer Suboxid-Phase entspricht, wenn es durch Tempern bei niedrigen Temperaturen aus einem Suboxid hervorgegangen ist.

**) Vgl. Unterteilung von γ - Ta_2O_5 in Kap. 3.2.2.

2. Züchtungsversuche nach verschiedenen Methoden

2.1. DAS FLAMMENSCHMELZVERFAHREN

2.1.1. Allgemeines

Von VERNEUIL (1904) wurde ein Kristallzüchtungsverfahren entwickelt, bei welchem pulverförmiges Ausgangsmaterial dem Sauerstoff eines Knallgas-Gebläses beigemengt wird. In der Gebläseflamme, die in der Regel vertikal nach unten gerichtet ist, wird das Pulver aufgeschmolzen und fällt als Tröpfchen auf die geschmolzene Oberfläche eines Kristalles derselben chemischen Zusammensetzung. Der auf diese Art wachsende Kristall wird, sobald er den gewünschten maximalen Querschnitt erreicht hat, synchron zu seinem Wachstum gesenkt. Von diesem Momente an ist die Wachstumszone stets denselben Temperaturbedingungen ausgesetzt, und der Kristall wächst unter Beibehaltung des Querschnitts weiter. Ein Keimkristall ist in vielen Fällen nicht nötig: werden die Schmelztröpfchen unmittelbar nach ihrem Erstarren auf einer feuerfesten Unterlage aufgefangen, so bilden sie darauf einen Kegel (Sinterkegel), dessen Spitze, falls der Kristallträger nicht gesenkt wird, langsam in wärmere Flammenzonen hineinwächst und schliesslich angeschmolzen wird. Bei weiterer Schmelztröpfchenzufuhr wächst die angeschmolzene Zone nach oben, während gleichzeitig deren unterer Teil zu erstarren beginnt, wobei oft ein Kristallit in Richtung der zukünftigen Birnenachse schneller wächst als die andern und zum Keimkristall wird. Kristall und Flamme werden in der Regel von einer dickwandigen Muffel umschlossen, die mit einer Beobachtungsöffnung versehen ist.

Apparative und experimentelle Beschreibungen finden sich bei verschiedenen Autoren; es seien zum Beispiel MOORE (1949), BRENNER (1955), RICHARTZ (1957) und POPOV (1959) genannt. Allgemein gültige Angaben sind aber nur in beschränktem Rahmen möglich, denn das experimentelle Vorgehen hat sich nach der Art der zu züchtenden Kristalle zu richten.

Die Apparatur besteht grundsätzlich aus folgenden 4 Elementen, die in Fig. 2 dargestellt sind.

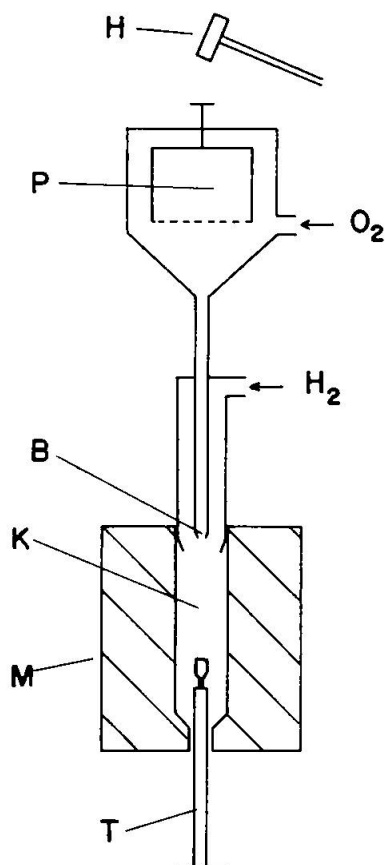


Fig. 2. Schema einer Verneuil-Apparatur.

a) *Der Brenner (B)*: Er muss so konstruiert sein, dass eine möglichst ruhige Flamme entsteht, die je nach gewünschten Zuchtergebnissen eher schmal oder eher breit, oxydierend oder reduzierend sowie mehr oder weniger heiss sein soll. Der Brenner muss das Pulver sauber durchleiten, ohne dass sich dieses bei der verengten Öffnung anlagert. Er soll aus relativ hitze- und korrosionsfestem Material bestehen. Spezialkonstruktionen wurden zum Beispiel von MOORE und von POPOV beschrieben.

b) *Die Brennkammer (K)*: Sie soll eine möglichst homogene Temperaturverteilung mit kleinem horizontalem Gradienten aufweisen. Diesen

Anforderungen entspricht am ehesten eine zylindrische, von einer dickwandigen Muffel (M) umschlossene Kammer mit kleiner Beobachtungsöffnung.

c) *Der Kristallträger (T)*: Sein Schmelzpunkt braucht nicht so hoch zu sein wie jener des zu züchtenden Kristalles. Man soll ihn vertikal fein verstellen können, wobei keine Erschütterungen auf den wachsenden Kristall übertragen werden dürfen. Mehrere Autoren beschrieben Apparaturen mit axial drehbarem Kristallträger und automatischer Vertikalstellung (vgl. POPOV, 1959, oder VERMA et al. 1954).

d) *Das Pulverzufuhrgerät (P)*: Das heute noch allgemein übliche, in seinem Prinzip bereits von VERNEUIL verwendete Gerät besteht aus einem zylindrischen Behälter mit einem Sieb als Boden. Auf den Deckel des Behälters schlägt das Hämmerchen (H) eines Klopferwerkes; das bei jedem Hammerschlag austretende Pulver fliesst über einen Trichter in das Rohr, durch welches auch der Brenn-Sauerstoff geleitet wird. Das Pulver soll möglichst gleichmässig, feindispers und in über lange Zeit konstant bleibender Menge fliessen. Da die mit einem Klopferwerk stossweise erfolgende Pulverzufuhr diesen Anforderungen nicht ganz entspricht, haben einige Autoren (zum Beispiel BRENNER) das Klopferwerk durch einen Vibrator ersetzt.

Die Anforderungen an das pulverförmige Ausgangsmaterial sind sowohl chemischer als auch physikalischer Art. Eine möglichst hohe chemische Reinheit ist in den meisten Fällen unerlässlich, wenn es darum geht, grosse Einkristalle zu erhalten, da schon kleinste Verunreinigungen zu unerwünschten Keimbildungen führen können. Andererseits soll das Pulver nicht nur feinkörnig (ca. $0,01\text{--}0,1\ \mu$), sondern auch „frei fliessend“ sein. Letzteres wird gewährleistet durch Gleichkörnigkeit sowie durch isometrische Form und glatte Oberfläche der einzelnen Körner.

Die Konstanthaltung der Gaszufuhr — im Falle, dass diese aus Druckbomben erfolgt — kann am besten durch Hintereinanderschalten mehrerer Druckreduzierventile erreicht werden.

Variationen dieser Kristallzüchtungsmethoden (vgl. BAUER u. FIELD, 1963) gehen in erster Linie dahin, die $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Flamme zu ersetzen, da diese eine durch das Überhandnehmen der Dissoziation von H_2O festgelegte obere Temperaturgrenze (ca. 2500°C) hat; zudem werden zahlreiche Substanzen, seien es Oxide oder Metalle, durch sie chemisch verändert. Als Beispiele abgewandelter Verneuil-Methoden seien die „Tip Fusion Method“ nach KECK et al (1954) und die Einkristallzüchtung

mit dem Plasmabrenner nach REED (1962) erwähnt. Mit letzterer befasst sich Kapitel 2.4 der vorliegenden Arbeit.

2.1.2. Experimentelles

Unsere Apparatur entsprach in ihren Grundzügen dem in Fig. 2 dargestellten Schema:

Der Brenner bestand aus zwei konzentrischen Rohren; das innere endete über einen Konus von 50° Öffnungswinkel in einer zylindrischen Düse aus Inconel von 2,5 mm Durchmesser und 4 mm Länge. Das äussere Rohr hatte 18 mm Innendurchmesser; sein unteres Ende konnte je nach gewünschter Flammenbreite und Gasverteilung mit Ansätzen konisch verengt werden.

Die Brennkammer war zylindrisch, hatte einen Querschnitt von 6 cm, eine Länge von 25 cm und eine 7 cm dicke Schamotte-Wand. Um Wärmeverluste gering zu halten, wurde noch eine zweite Schamotte-Verschalung von 5 cm Wandstärke angebracht.

Als Kristallträger wurden Sinterkorundstäbe von 1 cm Durchmesser verwendet. Die Absenkvorrichtung wurde von Hand betätigt.

Die Pulverzufuhr mit dem „klassischen“ Klopferwerk, das durch einen stufenlos regelbaren Elektromotor angetrieben wurde, erwies sich in den meisten Fällen als brauchbarste Methode. Die Verwendung eines 50-Hz-Vibrators ermöglichte zwar eine stetigere Pulverzufuhr, bewirkte aber meist eine allmähliche Erhöhung der Lagerungsdichte des Pulvers und damit eine Verringerung der geförderten Pulvermenge. Es wäre zu prüfen, ob mit niedrigeren Frequenzen bessere Resultate erzielt werden könnten.

Es wurde auch versucht, nicht nur das Klopferwerk, sondern das ganze Zuführgerät zu ersetzen: entweder durch einen Förder-Vibrator oder durch eine Gas-Pulver-Mischungskammer. Im ersten Fall wurde das Pulver in einer schwach geneigten Wanne durch Vibration vorwärts getrieben, bis es in den Trichter (Fig. 2) fiel; dabei wurde aber stets eine unerwünschte Klumpenbildung beobachtet. Bessere Erfolge wurden mit einer Mischungskammer erzielt, in der das Pulver durch einen feinen, schnellen O_2 -Strom aufgewirbelt und mit diesem in den Brenner geführt wurde (Fig. 4). Allerdings erwies sich diese Methode nur für sehr feinkörnige Pulver als geeignet (sie wurde z. B. mit Erfolg für Korund- und Spinellpulver angewandt¹⁾), nicht aber für unsere relativ groben, schweren Pulver von Nb_2O_5 und Ta_2O_5 .

Zur Konstanthaltung der Gaszufuhr wurden drei Reduzierventile hintereinandergeschaltet; Wassermanometer zeigten den Druck hinter dem letzten Ventil an.

2.1.3. Versuche mit Nb_2O_5 und Ta_2O_5

Die uns zur Verfügung stehenden Ausgangspulver hatten zwar hohe chemische Reinheit, waren aber bezüglich Kornform und Korngrösse für das Flammen-

¹⁾ Diese wurden uns freundlicherweise von der Firma SWISS JEWEL CO., Locarno, zur Verfügung gestellt.

schmelzverfahren nicht sehr geeignet: Nach Absieben der Körner über $57\ \mu$ ergab eine Körnungsanalyse sowohl beim Ta_2O_5 K 108 als auch beim Nb_2O_5 K 109 eine breite Verteilung der Korngrößen über mindestens zwei Zehnerpotenzen, wobei über die Hälfte der Körner grösser als $5\ \mu$ war. (Der Firma CIBA sei für die Durchführung dieser Analyse gedankt.) Unter dem Mikroskop zeigten sich vorwiegend unregelmässig kantige Einzelkörner oder Aggregate mit rauen Oberflächen. Es waren also keine Voraussetzungen für freies Fließen vorhanden. Zudem war zu erwarten, dass ein Teil der grösseren Körner in der Flamme nicht ganz aufgeschmolzen würde, was die Bildung unerwünschter Keime in den Schmelzbirnen verursachen könnte.

Es wurde versucht, diesen schlechten Voraussetzungen durch möglichst langsames, gleichmässiges Wachstum entgegenzuwirken. Bei Ta_2O_5 waren diese Bemühungen erfolgreich: es konnten bis 8 g schwere Schmelzbirnen gezüchtet werden, die sich als polysynthetisch verzwilligte „Einkristalle“ erwiesen. Von Nb_2O_5 hingegen konnten nur polykristalline Birnen erzeugt werden, allerdings mit bis 20 mg schweren Einkristallen. Auch durch Absieben der Körner über $28\ \mu$ und durch Verwendung des sehr reinen Ausgangsmateriales 6281 konnte keine Verbesserung erzielt werden.

Als Schlussfolgerung unserer Versuche ergab sich, dass erst ein Verfahren zur Herstellung fein- und gleichkörniger, freifliessender Ausgangsstoffe entwickelt werden müsste, bevor mit der Verneuilmethode auf rationelle Weise grosse Einkristalle von Nb_2O_5 und Ta_2O_5 erzeugt werden können.

Es soll nun je ein Versuch mit Nb_2O_5 und Ta_2O_5 erläutert werden:

Verneuil-Züchtung von Nb_2O_5

Nb_2O_5 zeigte eine starke Tendenz, durch die H_2 - O_2 -Flamme anreduziert zu werden (Schwärzung der Schmelzbirnen). Es wurde deshalb darauf geachtet, dass die Einkristalle nur in der O_2 -reichsten Flammenzone wuchsen. Damit keine Störung dieser Zone durch den Wasserstoffstrom erfolgte, wurde das untere Ende des äusseren Brennerrohres nicht verengt. Auf diese Weise konnten Birnen von 3 mm Durchmesser ohne Schwärzung, solche von 8 mm Durchmesser mit nur teilweiser Schwärzung gezüchtet werden. Allerdings waren sie nicht monokristallin. Es gelang nicht, die Bildung eines Einzel-Keimes zu erwirken, denn in der O_2 -reichen Flammenzone verunmöglichte der relativ hohe Strömungsdruck des Gases die Bildung eines genügend feinen Sinterkegels. Wurde die Keimbildung in einer tieferen Zone vorgenommen (vgl. Versuchsdaten), so entstand zwar ein feinerer Kegel, die reduzierenden Bedingungen hatten aber offenbar zur Folge, dass sich in der Schmelze unerwünschte Keime von nicht stöchiometrischem Nb_2O_5 neu bildeten: nach Angaben von ELLIOT (1960) liegt der Schmelzpunkt von nicht stöchiometrischem Nb_2O_5 höher als jener des stöchiometrischen Pentoxids.

Versuchsdaten

Ausgangsmaterial:	K 109
Korngrösse:	unter $28\ \mu$
Pulverdurchfluss:	1,2 g/h
Gasdruck während	
des Wachstums:	O ₂ 12,5 mm Wassersäule
	H ₂ 6,0 mm Wassersäule
Keimbildung:	6,5 cm unter O ₂ -Düse
Wachstum:	5,0—5,5 cm unter O ₂ -Düse
Einzelne Schritte:	
10 min.	Vorwärmen des Ofens
15 min.	Sinterkegel- mit anschliessender Keimbildung
60 min.	Fusswachstum
10 min.	Heben in O ₂ -reichere Zone
60 min.	Verbreitern des Fusses
180 min.	Wachstum der Birne bei Senkung des Kristallträgers
<u> 5 h 35 min.</u>	<u>totale Versuchszeit</u>

Resultat

Polykristalline Birne mit grösstem Durchmesser von 8 mm, 10 mm Länge und 1,6 g Gewicht. Die Pulverausbeute betrug somit ca. 25%. Die einzelnen Kriställchen wuchsen strahlenförmig vom Birnenfuss nach oben, wo sie unregelmässige, teils rechteckige Begrenzung und Querschnitte von ca. 0,5—1,5 mm zeigten; sie waren in sich homogen gefärbt, unterschieden sich aber voneinander durch verschiedene Farbnuancen, die von schwarz bis hellstrohgelb variierten. Die verschieden gefärbten Kristallite waren regellos in der Birne verteilt. Diese Erscheinung lässt sich vielleicht dadurch deuten, dass die in der Birnenoberfläche liegenden Begrenzungsflächen verschieden orientierter Kristalle unterschiedliche Sauerstoffdurchlässigkeiten aufwiesen. Das Pulverdiagramm der hellsten Kristalle zeigte scharfe Linien, die der stöchiometrischen α -Phase entsprachen; Diagramme dunkler Kristalle zeigten die für O₂-armes α^* -Nb₂O₅ charakteristische, je nach Färbungsgrad mehr oder weniger starke Verschiebung und Verbreiterung einzelner Linien (vgl. Kap. 3.1.5).

Verneuil-Züchtung von Ta₂O₅

Ta₂O₅ erwies sich als viel weniger reduktionsempfindlich als Nb₂O₅: Nur in ausgesprochen H₂-reichen Flammenzonen entstanden teilweise grau oder schwarz gefärbte Schmelzbirnen.

Versuchsdaten

Ausgangsmaterial:	K 108
Korngrösse:	$< 57 \mu$
Pulverdurchfluss:	3 g/h
Gasdrucke während	
des Wachstums:	O_2 28 mm Wassersäule
	H_2 12 mm Wassersäule
Keimbildung:	9 cm unter O_2 -Düse
Wachstum:	7,5—8 cm unter O_2 -Düse
Einzelne Schritte:	
10 min.	Vorwärmen des Ofens
30 min.	Sinterkegel- mit anschliessender Keimbildung
30 min.	Fusswachstum
60 min.	Verbreiterung des Fusses
180 min.	Wachstum der Birne bei Senkung des Kristallträgers
<u>5 h 10 min.</u>	<u>totale Versuchsdauer</u>

Resultat

Fahl-strohgelbe, 8,4 g schwere Schmelzbirne, durchscheinend trüb (ca. 55% Pulverausbeute). Eine ca. 2 mm lange, langsamer gewachsene Zone war weniger getrübt. Die trüben Zonen enthielten bläschenförmige Hohlräume: die Birne war zu schnell gewachsen. „Von aussen“ schien sie ein Einkristall zu sein (bei anderen Versuchen ergaben sich oft Birnen, die durch deutlich sichtbare Trennflächen in mehrere homogene Partien geteilt waren). Unter dem Polarisationsmikroskop zeigte sich eine polysynthetische Verzwillingung. Diese Verzwillingung verschwand zwischen 300° und 400° C und erschien beim Abkühlen wieder (LAVES u. PETTER, 1964); die Birne war also ursprünglich monokristallin gewachsen. Das Pulverdiagramm entsprach jenem des $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (Kap. 3.2.3). Die pyknometrische Dichte einer solchen Birne betrug 8,58 g/cm³. Die Dichte des Oxids liegt wegen der Hohlräume höher und dürfte etwa mit dem von KOFSTAD (1962) angegebenen theoretischen Wert von 8,73 g/cm³ übereinstimmen.

2.2. CHEMISCHE TRANSPORTREAKTIONEN**2.2.1. Allgemeines**

Wird ein Festkörper in einem Reaktionsraum erhitzt, der keine homogene Temperaturverteilung aufweist, so wandert er schon bei Temperaturen, die weit unterhalb des Sublimations- oder Schmelzpunktes liegen, über eine Gasphase an eine kühlere oder heissere Stelle, falls folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

1. Der Reaktionsraum muss ein gasförmiges „Transportmittel“ enthalten, das mit dem Festkörper reagiert und mit diesem eine Verbindung eingeht, die bei den herrschenden Druck-Temperatur-Bedingungen ebenfalls gasförmig ist.
2. Irgendwo im Reaktionsraum müssen die physikalischen Bedingungen derart verändert sein, dass sich dort die entstandene Verbindung wieder in den ursprünglichen Festkörper und das gasförmige Transportmittel zersetzt.
3. Die Lage des chemischen Gleichgewichtes für die heterogene Reaktion darf nicht zu extrem sein, d. h. die Massenwirkungskonstante muss in der Grössenordnung von $ca. 10^{\pm 3}$ liegen.
4. Die heterogene Reaktion muss so rasch verlaufen, dass sich am Bodenkörper trotz der Gasbewegung ein Reaktionsgleichgewicht — wenigstens in guter Näherung — einstellen kann.

Bei der Abscheidung des transportierten Stoffes entstehen in der Regel wohl ausgebildete Kristalle, die sich meist gut für Röntgen-Einkristalluntersuchungen eignen.

Ob der Transport in Richtung höherer oder niedrigerer Temperatur erfolgt, hängt vom Vorzeichen der Reaktionsenthalpie ab: ist die Reaktion zwischen Ausgangsstoff und Transportmittel exotherm, so wird nach Stellen höherer Temperatur transportiert — umgekehrt bei endothermer Reaktion.

Die für eine Umlagerung des Bodenkörpers notwendige Gasbewegung erfolgt entweder in einem offenen System durch Strömung (SPITZIN und KASCHTANOFF 1929, SCHÄFER 1962), oder bei geschlossenem Reaktionsraum durch Diffusion, Konvektion und — im Falle einer Molzahländerung bei der heterogenen Reaktion — durch Partialdruckgefälle. Nach SCHÄFER (1962) überwiegt bei Drucken unter 3 at der Diffusionseffekt, während bei höheren Drucken die Konvektionswirkung mehr in Erscheinung tritt. Die Strömungsanordnung ist meist nur zweckmässig, wenn eine genügend hohe Reaktionsgeschwindigkeit die quantitative Wiederauscheidung des Festkörpers an der gewünschten Stelle gewährleistet.

2.2.2. Anwendungen

Ausser für die Einkristallzüchtung spielen chemische Transportreaktionen vor allem bei der Reinigung und Trennung von Stoffen eine Rolle; als Beispiel sei die Jodidmethode zur Reinigung von Metallen nach VAN ARKEL-DE BOER erwähnt (vgl. ROLSTEN, 1961). Auch das Prinzip der von PHILIPS²⁾ entwickelten Jod-Glühlampe beruht auf einer Transportreaktion. Weitere Anwendungsgebiete sind in der Monographie SCHÄFERS erwähnt, in welcher auch auf experimentelle Details und theoretische Grundlagen näher eingegangen wird.

Transportreaktionen lassen sich bei genügender Kenntnis thermodynamischer Daten vorausberechnen. Oft werden in umgekehrter Weise Transport-Experimente zur Ermittlung thermodynamischer Kennwerte herangezogen.

²⁾ PHILIPS' Technische Rundschau 23, Nr. 7/8, 226—234 (1962).

2.2.3. Experimentelles

Ausser bei der offenen Strömungsanordnung, auf die hier nicht näher eingegangen wird, dient bei Laborversuchen als Reaktionsraum in den meisten Fällen ein geschlossenes Glasrohr (evtl. Quarzglas), das horizontal oder, zur Verstärkung der Konvektion, leicht geneigt in einem Temperaturgefälle liegt (natürliches Temperaturgefälle eines Rohrofens oder spezieller Gradienten-Ofen mit unabhängig voneinander regelbaren Heizwicklungen).

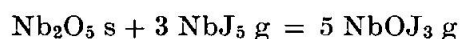
Durch Spülen des Rohres mit dem Transportmittel oder, falls dieses bei Zimmertemperatur nicht gasförmig ist, durch Evakuieren auf ca. 10⁻⁵ mm Hg werden die am gewünschten Transport nicht beteiligten Gase entfernt. SCHÄFER (1962) schlägt als extreme Vorsichtsmassnahme mehrstündiges Entgasen des Rohres und des Festkörpers vor dem Versuch unter Hochvakuum bei 900° oder 1000°C vor, damit auch die von der Glaswand oder von der Festkörperoberfläche adsorbierten Fremdgase sich verflüchtigen.

Unsere Versuche wurden alle in geschlossenen, ca. 20 cm langen Quarzrohren von 12 mm Aussendurchmesser und 1,5 mm Wandstärke durchgeführt, die unmittelbar vor dem Einfüllen des Oxids während einiger Minuten bei 1000°C ausgeglüht wurden. Die Vorsichtsmassnahmen waren also nicht so extrem wie die von SCHÄFER vorgeschlagenen.

2.2.4. Transport von Niobpentoxid

Frühere Arbeiten

Über den Transport von Nb₂O₅ wurde erstmals 1962 von SCHÄFER und im selben Jahr von SCHÄFER und HÜESKER berichtet. Diese Autoren transportierten in einem geschlossenen Glasrohr über die Oxyjodidphase nach der Gleichung



von 650° nach 550°C (SCHÄFER, 1962)

bzw. von 740° nach 660°C (SCHÄFER u. HÜESKER, 1962)

und erhielten in beiden Fällen blauschwarze Nadeln, die sich am kühleren Rohrende abschieden. Die Zusammensetzung der Nadeln lag zwischen NbO_{2,4} und NbO_{2,5}; sie wurde in einem Fall (SCHÄFER u. HÜESKER, 1962) exakt angegeben zu NbO_{2,42}. Dass kein stöchiometrisches Nb₂O₅ entstand, führte SCHÄFER (1962) auf einen teilweisen Zerfall des NbJ₅ in NbJ₄ + J₂ zurück; er vermutete, dass sich durch Jod-Über- oder Unterschuss die Zusammensetzung der transportierten Phase regeln lässt³⁾. Röntgenographische Daten wurden keine gegeben.

³⁾ Nach Abschluss unserer Experimente erfuhren wir von der unveröffentlichten Dissertation GRUEHN (1962), in der ebenfalls Transportversuche mit Nb₂O₅ beschrieben sind: GRUEHN transportierte sowohl über die Oxyjodid- als auch über die Oxychloridphase, und zwar in allen Versuchen von 1000° nach 900°C. Dabei erhielt er bei Versuchen mit Jod nie stöchiometrisches Nb₂O₅, sondern stets eine Phase, die er „NbO_z“ nannte und deren Zusammensetzung in einem Homogenitätsbereich zwischen z = 2,39 und 2,46 schwankte, je nach Jod-Druck während des

SCHÄFER und HÜESKER erwähnten beiläufig, dass sich durch Transport mit $\text{NbCl}_5 + \text{Cl}$ farblose Kristalle von stöchiometrischem Nb_2O_5 herstellen liessen. Nähere Angaben wurden nicht gemacht³⁾.

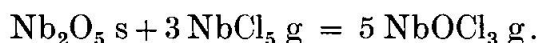
Über Versuche mit Schwefel liegen noch keine Berichte vor.

Unsere Versuche

Wie aus Tab. 4 und 5 hervorgeht, wurden Versuche mit Jodid, Chlorid und Sulfid als Transportmittel durchgeführt. Als Grundlage für den Jodidtransport dienten die Experimente von SCHÄFER, beziehungsweise SCHÄFER und HÜESKER. Mit dem Ziel, von möglichst vielen Modifikationen Einkristalle zu erhalten, wurden die Temperaturen in einem weiteren Bereich variiert.

Bei den Experimenten mit Jod wurde das Rohr mit 1 g Nb_2O_5 und 10 mg Nb — beides in Pulverform — beschickt und auf 10^{-5} mm Hg evakuiert. Darauf wurden ca. 75 mg Jod aus einem zweiten, an derselben Vakuumpumpe angeschlossenen Rohr sublimiert und im ersten kondensiert, welches schliesslich abgeschmolzen und, mit dem Festkörper an einem Ende, horizontal in einen Gradientenofen gelegt wurde. NbJ_5 wurde nicht direkt beigegeben, da sich dieses in Luft zersetzt, Niob hingegen in Jodatmosphäre sich schon bei Temperaturen von 250—280° C in Pentajodid umsetzt (ROLSTEN, 1957 und 1961). 75 mg Jod entsprechen einem Überschuss von ca. 10% bei der Annahme, dass alle 10 mg Nb in NbJ_5 umgesetzt werden.

In Analogie zu den Versuchen mit Jod wurde vermutet, dass auch über die Oxychloridphase ein Nb_2O_5 -Transport möglich sei, etwa nach der Gleichung:



In Schutzatmosphäre (N_2) wurden je 2 g Nb_2O_5 und ca. 30 mg NbCl_5

Versuches. Bei starkem Jod-Unterschuss entstand ein Gemisch von NbO_z und NbO_2 ; durch Steigerung des Joddruckes konnte $z = 2,46$ nicht überschritten werden. Bei unseren Versuchen entstand „ NbO_z “ nur ein einziges Mal: im Transport-Versuch TN_2 . Auf Grund optischer Untersuchungen an reduzierten und wieder oxydierten Nb_2O_5 -Einkristallen fand GRUEHN, dass ein echter Homogenitätsbereich ohne Phasenumwandlung zwischen $\text{NbO}_{2,5}$ und $\text{NbO}_{2,44}$ bestehe. Aus den Pulverdiagramm-Abbildungen GRUEHNS geht jedoch nicht eindeutig hervor, ob die stärker reduzierten Proben nicht teilweise aus NbO_z bestanden. Sauerstoffdefizite äussern sich durch Verbreiterung und schwache Verschiebung einiger Linien im Pulverdiagramm (vgl. „ O_2 -armes α^* - Nb_2O_5 “, Kap. 3.1.5). In einer späteren Publikation gaben GRUEHN und SCHÄFER (1963) als Homogenitätsbereich nur noch $\text{NbO}_{2,49-2,50}$ an.

Tabelle 4. *Transportversuche mit Nb_2O_5*

Versuchs-Nr.	Temperatur Rohrende mit Aus- gangsmat.	Temperatur anderes Rohrende	Versuchs- dauer (Tage)	Ausgangs- Nb_2O_5 *)	Transport- mittel	Einphasige Endprodukte**)
TN ₁	600°	— 320°	5	6281	NbJ ₅	Nb-Oxyjodide (?)
TN ₂	700°	— 550°	1	6281	NbJ ₅	ζ -Nb ₂ O ₅ / NbO _{2,42}
TN ₃	1000°	— 700°	7	K 109	NbJ ₅	β - / ζ - / η -Nb ₂ O ₅
TN ₄	670°	— 1130°	2	6281	NbJ ₅	—
TN ₅	1000°	— 1000°	1	K 109	NbJ ₅	O ₂ -armes α^* -Nb ₂ O ₅
TN _{5a}	1000°	— 1000°	1			
	+ 750°	— 1150°	1	K 109	NbJ ₅	Nb _{2,46} / O ₂ -armes α^* -Nb ₂ O ₅
TN ₆	840°	— 920°	7	K 109	NbJ ₅	β - / ζ -Nb ₂ O ₅
TN ₇	1000°	— 700°	7	K 109	NbCl ₅	β - / γ - / ζ - / η -Nb ₂ O ₅ / Nb ₃ O ₇ Cl
TN ₈	1000°	— 1000°	1	K 109	NbCl ₅	α -Nb ₂ O ₅
TN ₉	700°	— 1130°	2	6281	Nb-Sulfid	O ₂ -armes α^* -Nb ₂ O ₅ / NbS ₂

*) Analysen vgl. Tab. 2 und 3.

**) Gemischte Phasen vgl. Tab. 5.

Tabelle 5. Die bei Transportversuchen mit Nb_2O_5 entstandenen Kristalle (1)

	Ver- suchs- Nr.	Trans- port- mittel	Temperatur in ° C: Transport von — nach		Ausbildung / größte Abmessung	Bemerkungen (6)
a) Pentoxide						
α -Nb ₂ O ₅ (3)	TN ₈	NbCl ₅	(1000) —	(1000) (4)	dünne Nadeln, farblos / 1,5 mm	Als Nadel-Filz völlig rekristallisiertes Ausgangsmaterial.
β -Nb ₂ O ₅	TN ₃	NbJ ₅	(1000—940) —	(820—750)	dicke und dünne Nadeln, dunkel- blau / 1,3 mm	Farbloswerden nach max. 24 h bei 280° C in Luft; das Pulverdiagramm bleibt dabei unverändert.
	TN ₆	NbJ ₅	(840—860) —	(910—920) (5)	dicke Nadeln, dunkelblau / 1 mm	Teilweise Kristalle von ζ durchwach- send. Farbloswerden bei unveränder- tem Pulverdiagramm wie oben.
	TN ₇	NbCl ₅	(1000—940) —	(870—830)	sehr dünne Nadeln, farblos / 4 mm	Strahlenförmig verwachsene Nadeln, am Strahlen-Ausgangspunkt oft Kri- stalle von γ -Nb ₂ O ₅ durchwachsend. Einkristallaufnahmen lassen auf Paral- lelverwachsung mehrerer Kristallite schließen.
γ -Nb ₂ O ₅	TN ₇	NbCl ₅	(1000—940) —	(870—830)	kurze, 6seitige Säulen, farblos / 0,6 mm	Kristallflächen schlecht ausgebildet: 6seitiger Querschnitt konnte nur an wenigen Exemplaren beobachtet wer- den. Teilweise von β -Nadeln durch- wachsen.
ζ -Nb ₂ O ₅ (2)	TN ₂	NbJ ₅	(700—670) —	(560—550)	diecktafelig bis iso- metrisch, braun- schwarz / 0,7 mm	Farbloswerden nach max. 15 h bei 300° C in Luft. Das Pulver der farbi- gen Kristalle ist weiß.

	TN ₃	NbJ ₅	(1000—940) — (750—700)	tafelig hellblau / 2 mm	Farbloswerden nach max. 5 h bei 300° C in Luft.
	TN ₆	NbJ ₅	(840—860) — (910—920) (5)	tafelig, farblos / 1 mm	
	TN ₇	NbCl ₅	(1000—940) — (800—700)	tafelig, farblos / 1,2 mm	
$\eta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (2)	TN ₃	NbJ ₅	(1000—940) — (750—700)	rechteckige Platten, bläulich / 1,5 mm	Farbloswerden nach max. 5 h bei 300° C in Luft.
	TN ₇	NbCl ₅	(1000—940) — (800—700)	rechteckige Platten, schwach bläulich / 0,5 mm	
b) Suboxide					
O ₂ -armes					
$\alpha^*\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (7)	TN ₃	NbJ ₅	(1000—940) — (1000—940)	dünne Nadeln, dunkelblau / 0,5 mm	Rekristallisiertes Ausgangsmaterial.
	TN ₅	NbJ ₅	(1000) — (1000) (4)	dünne und dicke Nadeln, dunkel- blau / 1,5 mm	Das Ausgangsmaterial ist als Nadel- Filz völlig rekristallisiert; es geht durch Tempern in Luft bei 280° nach ca. 60 h in farbloses $\alpha^*\text{-Nb}_2\text{O}_5$ über (vgl. Kap. 3.1.5).
	TN ₉	Nb + S	(700—750) — (750—1100)	dicke Nadeln, schwarzblau / 0,6 mm	Nadeln meist strahlenförmig zusam- mengewachsen („Igel“), gehen durch Tempern in Luft bei 300° C nach ca. 8 h in $\alpha^*\text{-Nb}_2\text{O}_5$ über (vgl. Kap. 3.1.5).
$\text{NbO}_{2,46}$ (8)	ZN _{5a}	NbJ ₅	(1000) — (1000) + (750—800) — (850—900)	dicke Nadeln, schwarzblau / 0,5 mm	Farbloswerden nach 1—9 h, je nach Dicke der Nadeln, bei 260° C in Luft, wobei ein Gemisch von ca. 40% $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ und 60% $\text{NbO}_{2,46}$ -Phase ent- steht (9).

Ver- suchs- Nr.	Trans- port- mittel	Temperatur in ° C: Transport von — nach	Ausbildung / größte Abmessung	Bemerkungen (6)
NbO _{2,42} (10)	TN ₂	NbJ ₅ (700—650) — (570—550)	dünne Nadeln, dunkelblau / 0,5 mm	Sammetiger, bis 0,7 mm dicker Belag auf der Rohrwand. Farbloswerden in Luft bei 300° C nach ca. 6 h (vgl. Kap. 3.1.5).
c) Gemischte Phasen (11, 12)				
60% α + 40% β	TN ₇	NbCl ₅ (1000—940) — (1000—870)	dünne Nadeln, farblos / 2 mm	Das schwach bläuliche, völlig rekri- stallisierte Ausgangsmaterial zeigte dasselbe Pulverdiagramm wie die über dieses hinaus transportierten, farblosen Nadeln.
	TN ₄	NbJ ₅ (670—730) — (730—770)	dicke Nadeln, dunkelblau / 0,3 mm	—
30% NbO _{2,46} + 70% β	TN ₆	NbJ ₅ (840—860) — (840—860)	dicke und dünne Nadeln, dunkel- blau / 1 mm	Wandelt sich durch Tempern bei 300° C in Luft nach ca. 12 h unter Farbloswerden um in ein Gemisch von 15% α-Nb ₂ O ₅ + 15% NbO _{2,46} + 70% β-Nb ₂ O ₅ (13).
d) Nebenprodukte				
Nb-(Oxy?)-Jodide				
„NJ ₂ “ (14)	TN ₁	NbJ ₅ (600—650) — (320—300)	Tafeln, karminrot / 0,2 mm	Weiche Kristalle, gehen bei ca. 300° C unter Gasabgabe in ein Nb-Oxid über (15). Stärkste Pulverdiagrammlinien (16) bei d = 3,88 / 3,04 / 2,69 / 1,98 / 1,88 / 1,69 / 1,656 Å.

„NJ ₁ “ (14)	TN ₁	NbJ ₅	(600—550) — (550—380)	dicke Nadeln, schwarz / 0,3 mm	Weiche Kristalle mit schlecht ausgebildeten Flächen. Das Pulverdiagramm zeigt Verwandtschaft mit jenem von „NJ ₂ “; stärkste Linien (16) bei $d = 3,79 / 3,63 / 2,97 / 2,71 / 2,54 / 2,18 / 1,964 / 1,879 / 1,683 \text{ \AA}$. Die Tafeln sind oft basal miteinander verwachsen.
			— (320) (17)	Tafeln, schwarz / 0,2 mm	
	TN ₂	NbJ ₅	(700—650) — (690—580)	dünne Nadeln, dunkelbraun, werden in Luft gelb / 0,8 mm	Teils einzeln, teils strahlenförmig verwachsen. Die in Luft gelblich gewordenen Nadeln sind trübe und löschen unter dem Polarisationsmikroskop nicht aus (polykristallin).
Nb ₃ O ₇ Cl (18)	TN ₇	NbCl ₅	(1000—940) — (800—700)	kurze Säulen, 6seitig, hellblau / 0,1 mm	Der 6seitige Säulenquerschnitt zeigt zwei gegenüberliegende Winkel von 110° und 4 Winkel von 115°. Aus Einkristallaufnahmen wurden von W. Petter orthorhombische Gitterkonstanten bestimmt: $a = 15,47 / b = 10,92 / c = 3,84 \text{ \AA}$ ($c = \text{Säulenachse}$) (20).
NbS ₂ (19)	TN ₉	Nb + S	(700—750) — (900—1000)	6seitige Platten, metallisch schwarz / 0,3 mm	Sehr weiche Kristalle; stärkste Pulverdiagrammlinien (16) bei $d = 2,85 / 2,74 / 2,41 / 2,24 / 1,66 / 1,60 / 1,47 / 1,44 \text{ \AA}$.

(zersetzt sich in Luft) in Quarzrohre eingefüllt, diese auf 10^{-5} mm Hg evakuiert und abgeschmolzen.

Nach GRIGORIAN und NOVOSELOVA (1962) verbindet sich Niob bei ca. 500°C mit Schwefel zu NbS_3 . Es wurde geprüft, ob mit $\text{Nb} + \text{S}$ im Verhältnis 1 : 3 ein Transporteffekt erzielt werden könnte: das aus $\text{Nb} + \text{S}$ entstehende Sulfid müsste sich mit dem Pentoxid zu einem gasförmigen Sulfoxid — vielleicht $\text{Nb}_2\text{O}_8\text{S}$ (HAIDER, 1961) verbinden, welches als Transport-Phase wandern würde. Die Rohrfüllung betrug 1 g Nb_2O_5 , 10 mg Nb und 11 mg S.

Tab. 4 gibt eine Zusammenstellung der Versuche; die Resultate sind in Tab. 5 zusammengefasst.

Erläuterungen zu Tabelle 5

- (1) Der Begriff „Kristall“ soll hier neben Einkristallen auch solche „morphologische Einheiten“ umfassen, die zwar makroskopisch sich nicht von Einkristallen unterscheiden, sich aber polarisationsmikroskopisch oder röntgenographisch als verzwillingt oder als Gemisch erweisen (vgl. LAVES, 1962).
- (2) Ausser von δ und ϵ konnten Kristalle von allen bisher sichergestellten Nb_2O_5 -Modifikationen hergestellt werden; dazu wurden zwei neue Phasen gefunden: ζ und η , über die in kurzen Mitteilungen (LAVES, MOSER u. PETTER, 1964 und 1965; LAVES, PETTER u. WULF, 1964) berichtet wurde.
- (3) Da β neben α in unseren Pulverdiagrammen erst erkannt wurde, wenn es dem α zu mehr als ca. 10 % beigemischt war, kann diese Probe noch einen erheblichen β -Anteil enthalten.
- (4) Bei diesen Versuchen wurde bei 1000°C ohne Temperaturgefälle getempert.
- (5) Die gegenüber den anderen Versuchen umgekehrte Transportrichtung könnte auf Spuren von Fremdgasen zurückzuführen sein, die wegen der nicht extremen Vorsichtsmassnahmen evtl. im Reaktionsrohr verblieben waren.
- (6) Bei allen hier aufgeführten Temperversuchen blieb die optische Anisotropie der Kristalle erhalten.
- (7) Unterscheidet sich von α - Nb_2O_5 durch Verbreiterung und schwache Verschiebung einiger Pulverdiagramm-Linien (vgl. Kap. 3.1.5).
- (8) Zusammensetzung geschätzt auf Grund der Ähnlichkeit der Pulverdiagramme mit jenen von $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 25 \text{Nb}_2\text{O}_5$ (LAYDEN, 1963), vgl. Kap. 3.1.5.
- (9) Es wurden zwei Pulverdiagramme aufgenommen: das eine von den noch grösstenteils blauen Nadeln nach 1stündiger Temperung, das andere von den nach 8 h völlig farblos getemperten Nadeln. Die beiden Aufnahmen waren identisch und entsprachen ca. 40% α + 60% $\text{NbO}_{2,46}$ -Phase (vgl. Kap. 3.1.5).
- (10) Zusammensetzung geschätzt auf Grund der Ähnlichkeit des Pulverdiagramms mit jenem von $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ (NORIN, 1963, vgl. Kap. 3.1.5). Die Phase stimmt auch mit GRUEHNS „ NbO_z “ überein (vgl. Fussnote S. 50).
- (11) Die %-Zahlen wurden aus Pulverdiagrammen durch Intensitätsvergleich geschätzt.
- (12) In allen Versuchen, in denen mikroskopisch keine Rekristallisation des Ausgangsmaterials festgestellt war, verschwand γ aus dem ursprünglich ca. 25%

- γ - Nb_2O_5 enthaltenden Oxid. Und zwar verschwand γ durchwegs zugunsten von α (nicht von β), zum Beispiel in den Versuchen $\text{TN}_{1,2,4,9}$, in denen das Ausgangsmaterial (6281) nach dem Versuch je als Mischung von ca. 70% α + 30% β vorlag, ohne dass Kornform und Korngrösse verändert worden wären.
- (13) Bei weiterem Tempern in Luft verschwand der $\text{NbO}_{2,46}$ -Anteil zwischen 700 und 900° C zugunsten von β (23 h bei 900° C), welches sich zwischen 1030° und 1080° C (24 h 1080° C) in α umwandelte.
 - (14) Für diese zwei offenbar noch nicht beschriebenen Phasen wurden für unseren internen Gebrauch die Bezeichnungen „ NJ_1 “ und „ NJ_2 “ verwendet. Die Pulverdiagramme stimmten weder mit jenen von NbOJ_2 oder NbOJ_3 (SCHÄFER u. GERKEN, 1962) noch mit jenen von NbJ_5 oder $\text{NbJ}_{3,2}$ (CHIZHIKOV u. GRIN'KO, 1959) überein.
 - (15) Beim Erhitzen unter Jod-Atmosphäre gingen die Kristalle bei ca. 350° C unter Abgabe eines braunen Gases in hartes, pechschwarzes Nb-Oxid über, dessen Zusammensetzung — vgl. (10) — etwa $\text{NbO}_{2,42}$ ($\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$) sein dürfte.
 - (16) Die d-Werte wurden ohne Eichlinien aus Guinier-de-Wolff-Aufnahmen ermittelt.
 - (17) An dieser äussersten Stelle des kühleren Rohrendes war die Temperatur eventuell durch Spiegelungseffekte wieder etwas erhöht.
 - (18) Bei SCHÄFER et al. (1961) finden sich ein Photo der Kristalle sowie ein photographisch wiedergegebenes Debye-Scherrer-Diagramm.
 - (19) Das Pulverdiagramm stimmte mit jenem der von MÜLLER (1958) als „ T-NbS_2 “ bezeichneten Phase überein. Nach BILTZ und KÖCHER (1938) erstreckt sich der Homogenitätsbereich des NbS_2 von $\text{NbS}_{1,5}$ bis ca. $\text{NbS}_{4,0}$.
 - (20) Die Strukturbestimmung erfolgte inzwischen durch SCHNERING u. MARTIN (1964). Diese Autoren bestimmten ähnliche Gitterkonstanten wie die hier angegebenen.

2.2.5. Transport von Tantalpentoxid

Von SPITZIN und KASCHTANOFF (1929) wurde wohl erstmals ein Ta_2O_5 -Transport beschrieben: das Oxid wurde im HCl -Strom bei 500° bis 1100° C erhitzt, wobei ein Gewichtsverlust von 0,2 bis 10% pro h gemessen werden konnte. Im kälteren Teil des Rohres schied sich ein weisses Sublimat ab, das analytisch als Ta_2O_5 identifiziert wurde.

Rund 30 Jahre später beschrieb SCHÄFER (1962) weitere Transportreaktionen mit Ta_2O_5 . Er transportierte mit Cl , $\text{Cl} + \text{CrCl}_4$ und mit TaCl_5 . Der bedeutendste Transport wurde mit TaCl_5 erzielt: bei einem Transport von 750° nach 650° entstanden in 10 Stunden 0,2—0,5 mm grosse, kurzsäulige Kriställchen von sechseitigem Querschnitt (keine röntgenographischen Angaben).

Über Transportversuche mit Jod oder Schwefel liegen noch keine Berichte vor.

Versuchsbedingungen und Resultate unserer Experimente sind in den Tab. 6 und 7 zusammengestellt. Es wurden ausschliesslich Tief-(γ)-Pentoxide erhalten, die sich vom Ausgangsmaterial (K 108)⁴⁾ sowie

⁴⁾ Analyse dieses hier ausschliesslich verwendeten Oxids vgl. Tab. 2.

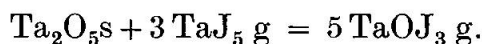
zum Teil auch untereinander in der Lage einiger schwacher Reflexe oder in der Aufspaltungsbreite von „Doppellinien“ ihrer Pulverdiagramme unterschieden. Das veranlasste uns, „ γ “- Ta_2O_5 in γ_1 -, γ_2 -, γ_3 - und γ_4 -Zustände aufzuteilen (vgl. Kap. 3.2.2).

Tabelle 6. *Transportversuche mit Ta_2O_5*

Versuchs-Nr.	Temperatur Rohrende mit Aus- gangsmat.	Temperatur anderes Rohrende	Versuchs- dauer (Tage)	Transport- mittel	Endprodukte
TT ₁	1200°	— 700°	7	TaJ ₅	γ_2, γ_4
TT ₂	1030°	— 1150°	6	TaJ ₅	γ_3, γ_4 , Cristobalit
TT ₃	1150°	— 700°	2	TaCl ₅	γ_1
TT ₄	750°	— 1000°	3	TaCl ₅	—
TT ₅	700°	— 1150°	7	Ta + S	Ta-Sulfid (?)

Transport von Ta_2O_5 über die Oxyjodidphase

Es wurde erprobt, ob, wie Nb_2O_5 , auch Ta_2O_5 über eine Oxyjodidphase wandern könne, etwa über das TaOJ_3 nach der Gleichung:



Experimentell wurde vorgegangen wie bei den analogen Versuchen mit Nb_2O_5 (Kap. 2.2.3); die Rohrfüllung betrug 1 g Ta_2O_5 , 10 mg Ta und ca. 40 mg J_2 . Es konnte ein deutlicher Transport von höherer nach niedrigerer Temperatur beobachtet werden: die Reaktion am Bodenkörper verlief also endotherm.

Transport von Ta_2O_5 über die Oxychloridphase

SCHÄFER und SIBBING (1960) untersuchten die chemischen und thermodynamischen Verhältnisse der Reaktion $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 3 \text{TaCl}_5 (\text{g}) = 5 \text{TaOCl}_5 (\text{g})$. Mit dieser Reaktion führten sie auch Transportversuche durch, bei denen Ta_2O_5 aus der wärmeren in die kühlere Zone transportiert wurde (von 750° nach 650° C, vgl. SCHÄFER, 1962).

Wir führten ähnliche Versuche durch und konnten einen fast so intensiven Transport feststellen wie in den Versuchen mit $\text{Ta} + \text{J}_2$. Der Habitus der transportierten Kristalle war bevorzugt orthorhombisch-parallelepipedisch, während beim Jodid-Transport vorwiegend sechseckige Säulen entstanden. Experimentell wurde gleich vorgegangen wie in den Nb_2O_5 -Versuchen TN₇ und TN₈; die Rohrfüllung betrug 1 g Ta_2O_5 + ca. 30 mg TaCl_5 .

Tabelle 7. Die bei Transportversuchen mit Ta₂O₅ entstandenen Kristalle (1)

Ver- suchs- Nr.	Trans- port- mittel	Temperatur in ° C: von — nach	Ausbildung / größte Abmessung	Bemerkungen	
a) Pentoxide					
γ_1 -Ta ₂ O ₅	TT ₃	TaCl ₅	(1150—1070) — (760—700)	orth. Parallele- pipede, stroh- gelb / 0,4 mm (2)	Wurden derartige Kristalle nach einem ana- logem Versuch im noch nicht geöffneten Re- aktionsrohr 5 Tage bei 1000° C getempert, so lagen sie als γ_3 vor; wurden sie nachträglich in Luft 10 h bei 1540° C geglüht, entsprach ihr Pulverdiagramm jenem eines Gemisches von ca. 80% γ_2 + 20% α -Ta ₂ O ₅ .
γ_2 -Ta ₂ O ₅	TT ₁	TaJ ₅	(1200—1100) — (750—700)	kurze, 6seitige Säulen, farblos / 0,7 mm (3)	—
γ_3 -Ta ₂ O ₅	TT ₂	TaJ ₅	(1030—1050) — (1030)	kurze, 6seitige Säulen, hell- grau / 1,2 mm (3)	Die Kristalle waren am äussersten Rohrende dem Ausgangsmaterial aufgewachsen; ihr Pulverdiagramm war mit jenem des Aus- gangsmaterials nach dem Versuch identisch.
γ_4 -Ta ₂ O ₅	TT ₁	TaJ ₅	(1200—1100) — (770—720)	runde Stengel- chen, farblos / 0,1 mm	Das kühlere Rohrende war von einem dün- nen Belag überzogen: Die Stengelchen waren senkrecht auf der Wand gewachsen und zeig- ten meist tröpfchenartig verbreiterte Spitze. Unter dem Polarisationsmikroskop löschten sie teilweise gerade, teilweise nicht aus.
b) Nebenprodukte					
Ta-Sulfid (?)	TT ₅	Ta+S	(700—760) — (730—780)	Plättchen, gelbschwarz, metallisch / 1,3 mm	Die stärksten Linien des Pulverdiagramms (5) liegen bei d = 2,90 / 2,60 / 1,675 / 1,612 / 1,450 / 1,408 Å.
Cristobalit	TT ₂	TaJ ₅	(1030—1050) — (1080—1150)	Pseudokubische, isometrische Kristalle / 0,1 mm	Die sehr zahlreichen Kristalle bedeckten schichtartig die Rohrwand in der wärmeren Zone.

Erläuterungen zu Tabelle 7

- (1) Vgl. (1) von Tab. 5.
- (2) Unter dem Polarisationsmikroskop war scharfe, homogene Auslöschung zu beobachten, gerade bezüglich der längsten Epipedkante.
- (3) Unter dem Polarisationsmikroskop erwiesen sich die 6seitigen Säulen als Drillinge: „Aragonit-Drillinge“, vgl. zum Beispiel KLOCKMANN-RAMDOHR (1942).
- (4) Das Ausgangsmaterial lag nach allen Versuchen ebenfalls in γ_3 -Form vor, und zwar mit gegenüber dem ursprünglichen, ebenfalls als γ_3 vorliegenden Material etwas in Richtung γ_2 verschobenen Linien des Röntgendiagramms, vgl. Abb. 16.
- (5) Die d-Werte wurden ohne Eichlinien aus Guinier-de Wolff-Aufnahmen ermittelt.

Transport von Ta_2O_5 mit Schwefel

Es wurde geprüft, ob auch Ta_2O_5 , analog dem Nb_2O_5 , über eine schwefelhaltige Phase transportiert werden könne. Vorbereitung und Durchführung des Experimentes erfolgten wie in Versuch TN_9 .

Es konnte kein Transport von Ta_2O_5 beobachtet werden. Hingegen wurden weiche, gelblichschwarze, metallisch glänzende Plättchen neben dem Ausgangsmaterial (etwas gegen die wärmere Zone hin transportiert) abgelagert. Die Plättchen zeigten einen undeutlich sechseckigen Umriss und ergaben ein Pulverdiagramm (vgl. Tab. 7), das weder mit einem bisher bekannten identifiziert werden konnte, noch Ähnlichkeit mit jenem der in Versuch TN_9 entstandenen NbS_2 -Plättchen zeigte; es dürfte sich um eine Ta-S-Verbindung handeln.

2.3. ZUR HYDROTHERMALZÜCHTUNG**2.3.1. Allgemeines**

Die Hydrothermalzüchtung kann als Weiterentwicklung der Züchtung von Kristallen aus (zum Beispiel wässriger) Lösung betrachtet werden. Für relativ schwer lösliche Verbindungen wollte man die Löslichkeit durch Temperaturerhöhung steigern, was für Temperaturen über dem normalen Siedepunkt des Lösungsmittels nur in druckfesten, abgeschlossenen Gefässen möglich war. Auf diese Weise gelang es, zum Beispiel Silikate oder Oxide zu relativ hohen Anteilen in Lösung zu bringen (ROY u. TUTTLE, 1956). Der Autoklav kann derart in ein Temperaturgefälle gelegt werden, dass am einen Ende Lösung und am andern Abscheidung stattfindet, zum Beispiel an einem Keimkristall.

Grundsätzlich kann die Hydrothermalzüchtung auch als ein Grenzfall der chemischen Transportreaktion betrachtet werden, besonders wenn überkritische Bedingungen vorliegen. Als Transportmittel kann das Wasser bezeichnet werden, und der Transport erfolgt über eine molekulare Verbindung zwischen Wasser und Ausgangssubstanz.

Die erfolgreiche Züchtung von Einkristallen mit dieser Methode setzt eine grosse Zahl von Vorversuchen voraus. Besonders interessiert dabei die Ermittlung

der Löslichkeit als Funktion von verschiedenen Faktoren: zum Beispiel von Druck und Temperatur, von der physikalischen Beschaffenheit des zu lösenden Stoffes, von der Verunreinigung des Lösungsmittels (Mineralisatoren) usw. Andererseits sollen die Vorversuche Aufschluss geben über eine etwaige Transportrichtung (thermodynamische Daten) sowie über die unter verschiedenen Versuchsbedingungen zu erwartenden Phasen.

2.3.2. Experimentelles

Die in unseren Versuchen verwendeten Autoklaven wurden von MOREY (1953, Fig. 2) beschrieben. Sie bestanden aus zunder- und warmfestem Stellite (Co-Stahl, Haynes Alloy No. 25) und hatten einen zylindrischen Hohlraum von ca. 15 cm^3 . Um Reaktionen mit dem Bombenstahl zu verhindern, wurden unsere Oxide in einer zugeschweissten Reinstsilber-Kapsel eingeführt. Der Füllungsgrad dieser Kapsel war gleich oder etwas kleiner als jener des sie umgebenden Hohlraumes (unter Füllungsgrad versteht man das Verhältnis des Volumens des eingefüllten Wassers zum freien Volumen vor dem Einfüllen; unter freiem Volumen das totale, nicht von Festkörpern oder verschlossenen Hohlkörpern eingenommene Volumen). Ein gewünschtes Druck-Temperatur-Paar kann bei geschlossener Bombe nur bei einem bestimmten Füllungsgrad derselben erreicht werden: KENNEDY (1950) veröffentlichte eine Wasser-Isobarentabelle, aus der für jedes gewünschte Druck-Temperatur-Paar der dazu notwendige Füllungsgrad ermittelt werden kann. Falls nicht reines Wasser verwendet wird, stimmt die Tabelle nicht mehr exakt, die Abweichungen liegen aber meistens im Rahmen der Versuchsgenauigkeit. Die für unsere Versuche benützten Öfen waren vorwiegend Kanthalband-Rundöfen. Die Temperaturen wurden mit Thermoelementen überwacht, welche unten und oben in kleine Öffnungen der Bombenwandung eingeführt waren. Die Bomben wurden in der Regel vertikal in den Ofen gehängt.

2.3.3. Hydrothermal-Versuche mit Niob- und Tantalpentoxid

Bis heute ist über das Verhalten von Nb_2O_5 unter hydrothermalen Bedingungen erst wenig, über jenes von Ta_2O_5 noch gar nichts veröffentlicht. Tab. 8 gibt eine Übersicht über unsere Experimente, die bisher noch im Rahmen von Vorversuchen lagen. Es wurde mit reinem Wasser (das heisst ohne Mineralisator-Zusätze) gearbeitet. Als Ausgangssubstanzen wurden amorphe, wasserhaltige Gele verwendet.

Versuche mit Nb_2O_5

SHAFFER und ROY (1958) publizierten eine Arbeit über das Verhalten von amorphem Nb_2O_5 unter hydrothermalen Bedingungen. Sie setzten das Oxid bei 176 at Druck verschiedenen Temperaturen zwischen 120° und 1075° C aus. Dabei soll aus dem amorphen Material bei 285° C die von BRAUER (1941) beschriebene „Tief-Form“ entstanden sein, welche

Tabelle 8. *Hydrothermalversuche mit Nb₂O₅ und Ta₂O₅*

Versuch Nr.	Ausg.mat. (Gel)	Temperatur (° C)	Druck (at)	Dauer (Tage)	End- produkt	Neben- produkt
HN ₁	Nb ₂ O ₅ · aq	250 ± 10°	ca. 1200	3	δ-Nb ₂ O ₅	—
HN ₂	Nb ₂ O ₅ · aq	300 ± 10°	ca. 1200	3	δ-Nb ₂ O ₅	—
HN ₃	Nb ₂ O ₅ · aq	630 ± 5°	ca. 200 ± 50	6	γ-Nb ₂ O ₅	—
HN ₄	Nb ₂ O ₅ · aq	630 ± 5°	ca. 1000	4	γ-Nb ₂ O ₅ (Kriställchen)	Columbit
HT ₁	Ta ₂ O ₅ · aq	120 ± 5°	ca. 1200	24	subkrist. *)	—
HT ₂	Ta ₂ O ₅ · aq	180 ± 5°	ca. 1200	24	subkrist. *)	—
HT ₃	Ta ₂ O ₅ · aq	250 ± 5°	ca. 1200	12	(diffus)	—
HT ₄	Ta ₂ O ₅ · aq	290 ± 5°	ca. 1200	12	(schärfer)	—
HT ₆	Ta ₂ O ₅ · aq	480 ± 10°	ca. 2000	10	γ ₄ -Ta ₂ O ₅	—
HT ₇ **)	Ta ₂ O ₅ · aq	620 ± 5°	ca. 2000	17	γ ₃ -Ta ₂ O ₅	Trirutil

*) Mit subkristallin wird eine Übergangsstufe zwischen amorph und kristallin bezeichnet, vgl. Tab. 9.

**) Keine Ag-Kapsel.

bei 390° in eine angeblich mit BRAUERS „Mittel-Form“ übereinstimmende Phase übergang; diese wiederum soll sich über 1035° C in BRAUERS „Hoch-Form“ umgewandelt haben. Röntgenographische Daten wurden nur von der „Mittel-Phase“ (von SHAFER und ROY Nb₂O₅-II genannt) gegeben. Diese stimmen aber in keiner Weise mit jenen der „Mittel-Phase“ BRAUERS überein, was schon 1959 von REISMAN und HOLTZBERG festgestellt wurde. Es herrscht deshalb Unklarheit auch über die beiden anderen, mit BRAUERS Tief- und Hoch-Form identifizierten Phasen.

In unseren Versuchen HN₁ und HN₂ entstand δ-Nb₂O₅, also nicht die von BRAUER beschriebene Tief-Form. Mikroskopisch waren keine Kristalle zu erkennen.

In Versuch HN₃, der mit Versuchen SHAFERS und ROYS vergleichbar ist, entstand die normale γ-Phase (keine „Mittel-Phase“), und zwar als mehlig, weisse Masse ohne mikroskopisch erkennbare Kristallite.

Bei Versuch HN₄, der bei fünffachem Druck, aber gleicher Temperatur wie HN₃ durchgeführt wurde, entstand ebenfalls die γ-Phase. Hier konnten unter dem Mikroskop bis 0,1 mm grosse, dünntafelige, farblose Kriställchen beobachtet werden. Als Nebenprodukt entstanden bis 0,3 mm grosse, das rekristallisierte Ausgangsmaterial schichtförmig bedeckende, je nach Dicke rotbraune bis schwarze, tafelige Kristalle, deren Pulverdiagramm auf eine Verbindung vom *Columbit-Typ* schliessen liess (orthorhombische Überstruktur von α-PbO₂, vgl. LAVES et al., 1963). Mit der Mikrosonde wurden neben Nb die 3 Metalle Co, Mn, Fe ermittelt,

etwa im Verhältnis 110 : 15 : 10. Diese Elemente waren vom Bobenstahl gelöst worden und drangen über eine undichte Stelle in die Silberkapsel ein (Weglösen von Silber am kühleren Ende und Wiederabscheiden am wärmeren Ende des Kapsel). Die ersten Pulverdiagrammlinien lagen bei: s 7,1 / s 5,3 / s 3,9 / st 3,64 / s 3,54 / s 3,13 / sst 2,95 / m 2,85 / m 2,35 / m 1,82 / st 1,76 / m 1,72 / st 1,71 / m 1,525 / m-st 1,453 / m-st 1,444 Å (aus Guinier-de-Wolff-Aufnahmen ohne Eichlinien ermittelt).

Versuche mit Ta_2O_5

Das ursprünglich weisse Gel wurde in den Versuchen HT_1 und HT_2 violett gefärbt, blieb aber durchsichtig und ergab ein Röntgendiagramm mit deutlich sichtbaren, aber sehr breiten Interferenz-, „Banden“. Diese Interferenzen sind in Tab. 9 wiedergegeben und den Linien von $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ gegenübergestellt.

Tabelle 9

<i>Subkristallines Ta_2O_5</i>		<i>$\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$</i>	
(Versuche HT_1 und HT_2)		(Versuche HT_3 und HT_4)	
Int.	d in Å	Int.	d in Å
sst	ca. 12—30	st	3,88
s	ca. 5—6	st	3,12
st	ca. 3,8—4	m-st	2,43
m	ca. 3,2—3,8	s-m	1,94
s-m	ca. 2,4—2,65	s-m	1,81
s	ca. 1,84—1,98	m	1,65
m	ca. 1,58—1,68	s-m	1,635
		s	1,565
		s	1,450
		s	1,323

In den Versuchen HT_3 und HT_4 war das umgewandelte Ausgangsmaterial durchscheinend und dunkelviolett gefärbt. Das Röntgendiagramm entsprach jenem von $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Mikroskopisch waren keine Kristallite festzustellen.

Im Versuch HT_6 entsprach das Pulverdiagramm des Endproduktes einer Zwischenstufe zwischen δ - und $\gamma\text{-Ta}_2\text{O}_5$, also etwa dem durch „ γ_4 “ in Kap. 3.2.2 charakterisierten γ -Zustand.

Der Versuch HT_7 wurde ohne Silber-Kapsel durchgeführt. Das Ausgangsmaterial kristallisierte als weisse, weiche Masse von $\gamma\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (γ_3 -Zustand, vgl. Fig. 16), die keine mikroskopisch erkennbare Kriställchen enthielt. Als Nebenprodukte entstanden bis 0,1 mm grosse Kriställchen einer Verbindung mit *Trirutil*-Struktur (vgl. BYSTROEM et al., 1941)

sowie mehrerer, mittels der ASTM-Kartei nicht identifizierbarer Phasen. Die ersten Pulverdiagrammlinien des *Trirutils* lagen bei: s 4,60 / m 4,23 / st 3,34 / s 2,71 / s 2,26 / st 2,57 / s 2,12 / s 2,10 / s 2,065 / st 1,74 / m 1,676 / s 1,528 / m 1,497 Å (aus Guinier-de-Wolff-Aufnahmen ohne Eichlinien ermittelt).

Ein Vergleich mit Temperversuchen an amorphem Ta_2O_5 unter atmosphärischen Bedingungen zeigte, dass bei den Hydrothermalversuchen grundsätzlich die gleichen Phasen entstehen, wobei aber der Kristallisationsbeginn sowie die Umwandlungstemperatur zwischen δ und γ um rund 150—200° gegen niedrigere Temperaturen verschoben wurde. Ähnliche Verhältnisse dürften wahrscheinlich auch beim Nb_2O_5 vorliegen.

2.4. VORVERSUCHE MIT DEM PLASMABRENNER

2.4.1. Allgemeines

Als *Plasma* bezeichnen die Physiker eine leicht deformierbare Substanz extrem hoher elektrischer Leitfähigkeit, in der sich die Einflussbereiche der freien Elektronen — im Gegensatz zu normalen Leitern — überlappen. In der Regel handelt es sich um hoch ionisierte Gase, wie sie zum Beispiel in der leuchtenden Fluoreszenzröhre, im elektrischen Lichtbogen (bzw. in dessen zentralen Teil), im Auspuff vieler Raketen oder in der vollständig aus Plasma bestehenden Sonne auftreten. In der Regel sind es elektrische Anregung oder hohe Temperaturen, welche dem Gas die Ionisationsenergie zuführen.

In den meisten Fällen ist das Plasma als Ganzes elektrisch neutral; es herrscht ein Gleichgewicht zwischen Elektronen, Kationen und Atomen. Wegen seiner hohen Dichte an freien Elektronen aber ist Plasma analog den Metallen ein *Elektronenleiter*.

Wird ein Metall von elektrischem Strom durchflossen, so erwärmt es sich (Joulesche Verlustwärme). Sehr ähnlich verhält sich ein Plasma; zum Beispiel kann die Temperatur eines elektrischen Lichtbogens durch Verstärkung des ihn durchfliessenden Stromes bis zur Zerstörung des Elektrodenmaterials beliebig erhöht werden. Um eine Plasma-*Flamme* zu erhalten, braucht man nur den Lichtbogen in einer ihn umschliessenden Kammer zu erzeugen, durch die man Gas, zum Beispiel Argon, leitet. Das Gas wird im Bogen ionisiert und erhitzt und entströmt der Kammer aus einer meist in der Anode angebrachten Öffnung als blauweisser, grell leuchtender Plasmastrahl. Nach diesem Prinzip arbeiten die sogenannten *Gleichstrom- oder Lichtbogen-Plasmabrenner*, mit denen Temperaturen von über 50 000° K erreicht werden (BURHORN et al., 1951).

In den letzten Jahren wurde von REED (1961 b) — vermutlich auf Grund einiger Vorarbeiten von SCHOLZ (1959) — eine Methode entwickelt, die erlaubt, Plasma elektrodienfrei zu erhitzen, nämlich durch *Hochfrequenz-Induktion*. Da diese Methode von uns übernommen wurde, sollen im folgenden einige theoretische Einzelheiten angegeben werden:

Befindet sich ein Leiter im Innern einer wechselstromdurchflossenen Spule,

so wird in ihm elektrodenfrei ein Strom induziert, durch den er erwärmt wird. Die Dichte des induzierten Stromes ist an der Oberfläche des Leiters am grössten und nimmt exponentiell gegen innen ab (Skin-Effekt). Es gilt die Formel:

$$J_x = J_0 \cdot e^{\frac{-x}{\delta}}$$

J_x = Stromdichte in der Tiefe x ,
 J_0 = Stromdichte an der Oberfläche,
 δ = Eindringungstiefe.

Mit δ wird jene Tiefe im Leiter bezeichnet, in der die Stromdichte um den Faktor e abnimmt. δ ist abhängig von der Frequenz ν des Primärstromes, nämlich umgekehrt proportional zu ihrer Wurzel:

$$\delta = P \cdot \frac{1}{\sqrt{\nu}}.$$

Der Proportionalitätsfaktor P ist eine Materialkonstante und hängt ab vom spezifischen Widerstand ρ und von der relativen Permeabilität μ des Leiters ($P \cong 503 \cdot \sqrt{\frac{\rho}{\mu}}$, vgl. zum Beispiel Joos, 1942). Daraus ergibt sich die wichtige Folgerung, dass für jedes Material ein bestimmter Frequenzbereich optimale Aufheizung bewirkt. Für ionisierte Gase liegt diese optimale Frequenz etwa zwischen 4 und 10 MHz und P beträgt ca. 6 mm sec^{-1/2} (REED, 1962).

Der *Anwendungsbereich* der Plasmaflamme erstreckt sich bereits über zahlreiche Gebiete der Physik und der Chemie. Zum Beispiel braucht man sie zur Simulation von Weltraumbedingungen für die Raketenprüftechnik (SOEHNGEN, 1963), als Wärmequelle zum Brennschneiden (zum Beispiel kann eine 10 cm dicke Platte aus rostfreiem Stahl ohne weiteres geschnitten werden)⁵⁾, als Agens in der organisch-chemischen Industrie (DAMON u. WHITE, 1962; LEUTNER u. STOKES, 1961) oder zum Züchten hochschmelzender Einkristalle (REED, 1961a).

2.4.2. Der Induktions-Plasmabrenner

Der Induktions-Plasmabrenner besteht im Prinzip aus einem gasdurchflossenen Rohr (zweckmässig ein Quarzrohr), das auf einer Länge von 1 bis mehreren cm von einer Hochfrequenzspule mit einer oder mehreren Windungen umwickelt ist. Für die Zwecke der Kristallzüchtung stellt man das Rohr am besten senkrecht und lässt das Gas von oben nach unten strömen.

Damit die HF-Spule auf das Gas einwirken kann, muss dieses eine gewisse *primäre Ionisation* aufweisen. Nach REED (1962) müssen 10—50% des Gases ionisiert sein, damit die Wirksamkeit der Induktion zur „Zündung“ einer Plasmaflamme ausreicht. Diese primäre Ionisation kann auf zwei Arten erreicht werden: Entweder erzeugt man einen elektrischen Lichtbogen im Rohr mit zwei Elektroden, die nach der Zündung aus diesem entfernt werden (sogenannter pilot arch), oder man erhitzt mit der Spule einen hochwärmefesten Leiter (zum Beispiel Graphit-, Wolfram- oder Tantalstab) im Rohr induktiv so stark auf, dass eine

⁵⁾ Betriebsdaten eines Plasmabrenners der Firma Linde Co., Div. der Union Carbide.

genügend starke Thermoionisation des Gases auftritt. (Der Stab wird nach erfolgter Zündung entfernt.) Welche der beiden Methoden anzuwenden ist, hängt in erster Linie von der Konstruktion des HF-Generators ab (Anpassung).

Als *Arbeitsgas* wird vor allem Argon verwendet. Dies einerseits wegen seiner niedrigen Ionisationsenergie, andererseits wegen seiner chemischen Reaktions-trägheit (Schutzatmosphäre). Die anderen in Frage kommenden Gase sind entweder zu teuer (restliche Edelgase) oder für viele Zwecke zu aggressiv (zum Beispiel H_2 , O_2 , N_2). Stickstoff kommt in seiner Brauchbarkeit dem Argon am nächsten, ist diesem in gewissen Hinsichten sogar überlegen (billiger, grösserer Wirkungs-grad, vgl. MEYER, 1962). Doch wegen seiner hohen Ionisationsenergie, zu der noch die Dissoziationsenergie hinzukommt, kann er nur mit sehr starken Genera-toren ionisiert werden. Sofern er chemisch nicht stört, wird er in möglichst grossen Mengen dem Argon beigemengt. Auch andere Gase werden hinzugegeben, falls chemisch wirksame Bedingungen erwünscht sind (oxydierend, reduzierend usw.).

Die *Kühlung* des Brenners erfolgt am elegantesten durch das Arbeitsgas selbst, indem dieses zum Beispiel tangential in das Rohr eingeblasen wird, was einen starken Gasstrom entlang der Wandung zur Folge hat, der diese nicht nur kühlt, sondern zugleich eine Entstehung von Plasma in ihrer unmittelbaren Nähe ver-hindert. In der Achse des Rohres besteht wegen des Wirbels ein Unterdruck, so dass hier das Gas viel langsamer fliesst und keine Gefahr besteht, dass die Flamme ausgeblasen wird. Die tangential Gaszufuhr bewirkt also zugleich eine *Stabilisie-rung der Flamme*. Ein ähnlicher Kühlungs-Stabilisierungseffekt kann dadurch er-reicht werden, dass man bis unmittelbar über die Flamme ein zweites Rohr von wenig kleinerem Durchmesser als das erste einbaut und zwischen den beiden das Gas viel rascher strömen lässt als im inneren Rohr (REED, 1961b). REED empfiehlt jedoch — vor allem bei Verwendung stärkerer Generatoren — am äusseren Rohr eine zusätzliche Wasserkühlung anzubringen.

2.4.3. Experimentelles

Der Generator

Als HF-Generator wurde ein für Metallschmelzen gebauter 500-Watt-Generator der Firma Philips verwendet. Das Gerät arbeitet mit zwei Endröhren in Gegentakt-schaltung bei einer Arbeitsfrequenz von 9 bis 10 MHz. Es weist einen hochohmigen Ausgang mit 4 Windungen auf und lässt sich kurzzeitig überlasten (gibt während 7 Minuten 1000 Watt ab). Die Leistung kann durch einen vorgeschalteten Regu-liertransformator geregelt werden. Aus der Literatur geht nicht hervor, ob je mit einem Generator von weniger als 1,5 kW eine Induktions-Plasmaflamme erzeugt wurde. Unser Gerät liess sich auch nicht ohne weiteres für diesen Zweck verwen-den, denn im Augenblick der Zündung wurde die abgegebene Leistung wegen der hohen elektrischen Leitfähigkeit des Plasmas sprunghaft erhöht (etwa auf das Vierfache). Nur durch Überbrücken des magnetischen Überstromrelais konnte ein sofortiges Wiederauslösch der gezündeten Flamme verhindert werden. Um die Röhren möglichst nur kurz zu überlasten wurde der Primärstrom mit dem Regu-liertransformator sofort nach der Zündung verringert. Die Leistung konnte dann bis auf ca. 400 Watt gedrosselt werden, ohne dass die Flamme erlosch.

Der Brenner, Gas- und Pulverzufuhr

Es wurden zwei Typen von Brennröhren verwendet: Typ A mit zwei, Typ B mit drei konzentrischen Röhren (Fig. 3). Typ A besteht aus einem 30 cm langen Quarzrohr von 3 cm Aussendurchmesser und 1,5 mm Wandstärke, in das oben ein tangentialer Gaseinlass mündet. Die obere Öffnung ist zugedeckt mit einem Kunststoffverschluss, durch den ein offenes Glasrohr (gewöhnliches Glas) von 0,5 oder 1,0 cm ca. 20 cm weit hineinragt. Gas strömt nur durch das äussere Rohr, während das innere mit einem Pulver-Zugabegerät verbunden ist (zum Beispiel Klopferwerk wie für Flammen-Schmelzverfahren verwendet, vgl. Kap. 2.1.1). Letzteres braucht nicht unter Schutzatmosphäre zu stehen, da wegen des Expansionsdruckes der Flamme trotz der Wirbeleinwirkung ein schwacher Überdruck auch in der Achse des äusseren Rohres besteht (es ist zu erwarten, dass bei einer energiereicheren Flamme dieser Überdruck so gross wird, dass durch freien Fall kein Pulver mehr eingeführt werden kann ohne dass das Pulverzugabegerät fest mit dem inneren Rohr verbunden und gegen aussen abgedichtet wird). Wegen des Wirbels wird das Pulver, sobald es in das äussere Rohr gelangt, in dessen Zentrum gehalten und strömt praktisch vollständig durch die Flamme hindurch. Versuche, das Pulver statt durch das zentrale Rohr direkt mit dem Arbeitsgas in das Brennrrohr einzuführen, erwiesen sich als ungünstig, da nicht alles Pulver durch die aufschmelzende Flamme hindurchfloss. Es wurde auch versucht, das Pulver mit einem Gasstrom durch das zentrale Rohr zu leiten, was aber daran scheiterte, dass durch diesen Gasstrom die Stabilität der Flamme sehr stark beeinträchtigt wurde, so dass sie erlosch.

Typ B besteht aus drei konzentrischen, unten offenen Glasröhren, von denen das äusserste ein Quarzrohr ist und dieselben Abmessungen hat wie jenes vom Typ A. Die zwei inneren ragen von oben ca. 25 cm weit hinein und haben Aussendurchmesser von 2,5 und 0,7 cm. Das Gas wird in den zwei äusseren Röhren tangential eingeblasen, während im zentralen Rohr ein Gemisch von Gas und Pulver strömt, das aus einer Mischungskammer kommt, in der durch einen feinen, schnellen Gasstrom das Pulver aufgewirbelt wird. Als Mischungskammer wurde ein Glaskolben verwendet, der mit einem zwei Bohrungen aufweisenden Zapfen verschlossen war. Durch die eine Bohrung wurde ein Glasrohr mit 1 mm Innendurchmesser bis zum Grund des Kolbens geführt. Durch dieses wurde Gas eingeblasen, worauf sich im oberen Teil der Kammer ein ziemlich homogener Rauch bildete, der durch die zweite Bohrung über ein Glasrohr in den Plasmabrenner floss. Zweckmässig sollte die Mischungskammer gegen unten spitz auslaufen, damit das Pulver gut nachrutschen kann (Fig. 4).

Arbeitsgas und Zündung

Als Arbeitsgas wurde technisch reines Argon verwendet. Eine Verbesserung der Flammenqualität durch Verwendung von nachgereinigtem Argon konnte nicht beobachtet werden. Der totale Gasfluss betrug:

bei Brenner A 4— 8 l/min
bei Brenner B 8—15 l/min

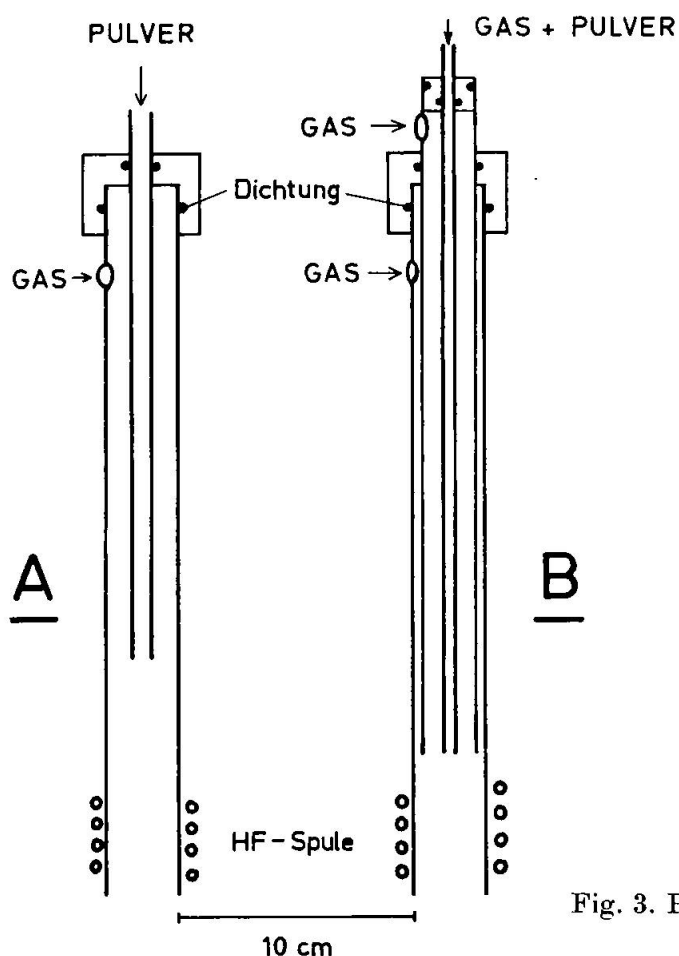


Fig. 3. Plasmabrenner-Typen.

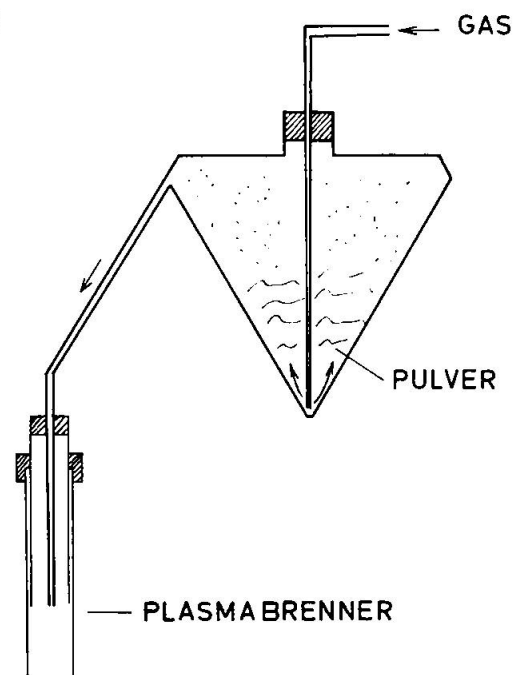


Fig. 4. Mischungskammer (Schema).

Letztere waren wie folgt auf die drei Rohre verteilt:

äusseres Rohr	4—8 l/min
mittleres Rohr	4—6 l/min
inneres Rohr	ca. 0,5 l/min

Sauerstoff und Stickstoff konnten nur in sehr geringen Mengen dem Argon der brennenden Flamme beigemischt werden; wurde zuviel zugegeben, erlosch die Flamme wegen der zu hohen Dissoziations- und Ionisationsenergie dieser zweiatomigen Gase (Quenching-Effekt). Wasserstoff konnte mehr beigefügt werden. Die bei 500 und 1000 Watt maximal beigefügten Mengen waren, in Volumen-% ausgedrückt:

	500 W	1000 W
N ₂	1 ‰	2,5 ‰
O ₂	1,5 ‰	4 ‰
H ₂	10 ‰	50 ‰

Diese Messungen wurden am Brenner Typ A vorgenommen.

Die Zündung erfolgte durch Einführen eines Graphitstabes von unten in das Rohr, wo er durch Induktion auf Weissglut erhitzt wurde. Vor der eigentlichen

Zündung, die plötzlich einsetzte, waren zahlreiche Entladungen von der Spitze des Graphitstabes gegen die Rohrwandung zu beobachten. Enthielt das Argon mehr als 0,30/100 Fremdgas, so konnte das Plasma nicht gezündet werden.

Es sei hier noch auf die Arbeit von MEYER (1962) verwiesen, in der das Verhalten von Pulvern im Plasmastrahl als Funktion von Korngrösse, Art des Pulvers und Art des Gases untersucht wird.

2.4.4. Versuche mit Nb_2O_5 und Ta_2O_5

Die Oxide Nb_2O_5 (6281)⁶⁾ und Ta_2O_5 (5800)⁶⁾ wurden durch die Flamme fallen gelassen und in verschiedenen Tiefen unterhalb derselben in Wasser und auf Festkörpern wieder aufgefangen. Die Durchflussmenge betrug für Ta_2O_5 ($D = 8,7$) ca. 2—6 g/h. Es zeigte sich — offenbar wegen der Störung des Plasmas — eine sofortige Leistungsverminderung, wenn Pulver durch die Flamme floss, was bei 500 Watt ursprünglicher Leistungsabgabe nach wenigen Augenblicken zum Auslösen führte. Die Leistung musste auf mindestens 1 kW erhöht werden, um trotz der Pulverzufuhr eine stabile Flamme zu erhalten. Pulver konnte somit nur bei Leistungen geschmolzen werden, bei denen die Apparatur durch das Thermo-Relais nach kurzer Zeit automatisch ausgeschaltet wurde, so dass mit ihr keine Einkristalle gezüchtet werden konnten. Energiemässig wäre es wahrscheinlich gelungen, mit 1 kW kleine Kristalle herzustellen: die Spitze eines Sinterkorundkegels von 45° halbem Öffnungswinkel wurde in der Flamme 1 mm tief angeschmolzen.

Die Pulver wurden von der Flamme vollständig aufgeschmolzen und erstarrten als Gemisch hochglänzender, gelblich-weisser bis schwarzer Kugeln (Fig. 5) von ca. 0,03—0,2 mm Durchmesser (häufigster Durchmesser um 0,1 mm). Helle und dunkle Kugeln derselben Auffangtiefe zeigten dasselbe Pulverdiagramm. Sie erwiesen sich durchwegs als polykristallin, wobei die Kristallite meist strahlenförmig von einem Punkt im Innern ausgingen, der sich in der Regel nicht genau im Kugelzentrum befand. Laue-Aufnahmen zeigten meist eine statistisch unregelmässige Verteilung der Reflexe auf konzentrischen Kreisen. Gelegentlich wurden auch Textureffekte beobachtet.

Die Oxide wurden im Plasma etwas reduziert und zeigten bemerkenswerte Änderungen der Phasenzusammensetzung je nach Auffangtiefe⁷⁾ und je nachdem, ob in Wasser oder auf einem Festkörper aufgefangen

⁶⁾ Analysen vgl. Tab. 2.

⁷⁾ Abstand heisseste Flammenzone—Auffangmedium.

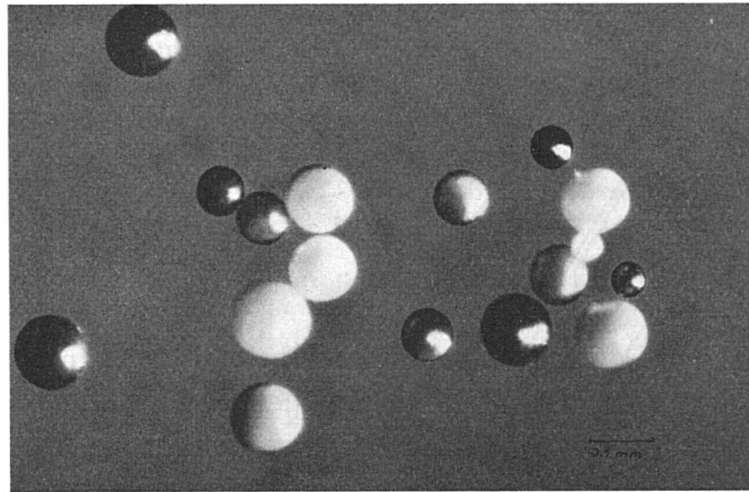


Fig. 5. Nb_2O_5 nach dem Durchgang durch das Plasma (100 : 1).

wurde (Fig. 6 und 7). Mit Röntgen-Aufnahmen konnte nachgewiesen werden, dass innerhalb ein und derselben Kugel verschiedene Modifikationen nebeneinander auftreten. Ob der auffangende Festkörper aus Sinterkorund oder aus Glas bestand, hatte nur einen geringen Einfluss auf die Phasenzusammensetzung des darauf abgeschreckten Oxids. Bezüglich Ta_2O_5 wurde von SCHÄFER et al. (1954) berichtet, dass eine in Wasser abgeschreckte Schmelze als Tief-Form kristallisierte.

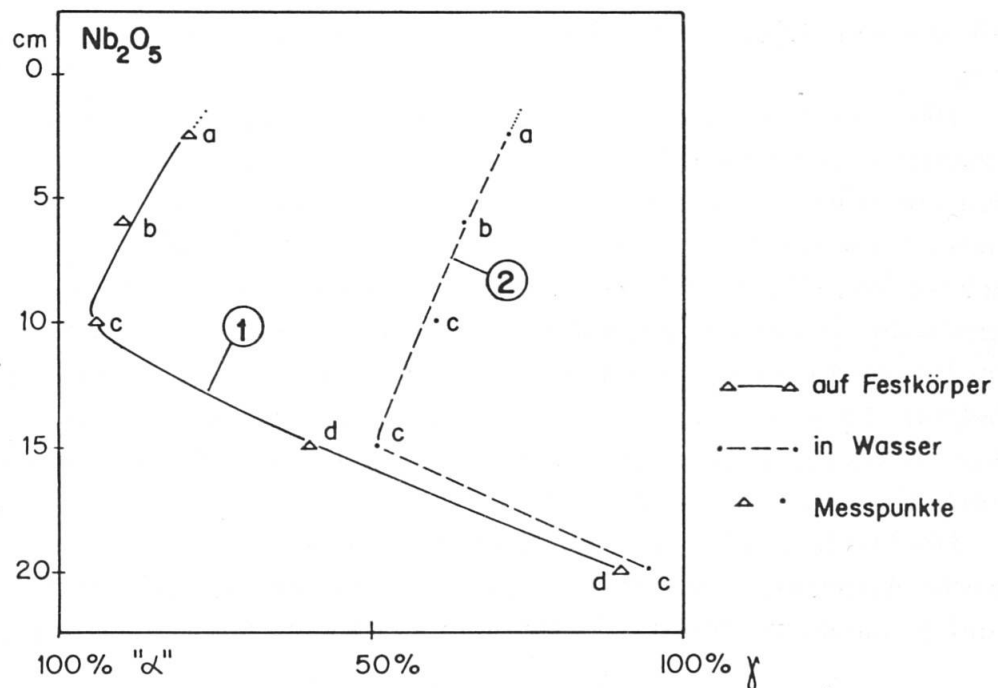


Fig. 6. „α“/γ-Verhältnis von in Wasser und auf Festkörper aufgefangenen Nb_2O_5 -Schmelztröpfchen in Funktion der Auffangtiefe.

Erläuterungen zu Fig. 6

Die aus Pulverdiagrammen geschätzten Anteile von „ α “- und γ - Nb_2O_5 in den abgeschreckten Schmelztröpfchen sind in Funktion der Auffangtiefe dargestellt. Das Pulverdiagramm des γ -Anteiles war für alle Proben identisch; unter „ α “ wurden neben stöchiometrischem α - Nb_2O_5 auch einige nichtstöchiometrische „Pentoxide“ zusammengefasst, deren Pulverdiagramme jenem des α ähnlich sind. Die im Diagramm neben den Messpunkten aufgeführten Buchstaben beziehen sich auf die Zusammensetzung von „ α “ und bedeuten:

- a ca. 45% $\text{NbO}_{2,46}$.
 + ca. 45% eines unbekannten, wahrscheinlich noch niedrigeren Suboxids mit charakteristischen Linien bei 5,20 Å (m), 3,55 Å (st); die Linien sind diffus mit $\text{NbO}_{2,46}$ -Linien verbunden.
 + ca. 5% α .
 + ca. 5% Fremdlinien: 3,41 Å (st), 2,279 Å (s), 1,754 Å (m).
- b wie a, aber schärfere Trennung der Linien der zwei Suboxide.
- c O_2 -armes α^* - Nb_2O_5 .
- d α - Nb_2O_5 .

In der Plasmaflamme fand also eine Reduktion statt; mit zunehmendem Fallweg in Luft wurde die Stöchiometrie aber weitgehend wiederhergestellt.

Die Kurven verbinden Messpunkte, im einen Fall beim Auffangen in Wasser, im anderen Fall beim Abschrecken auf einem Festkörper (Sinterkorund bei 2,5–10 cm, Glas bei 7–20 cm Auffangtiefe). Beide Kurven zeigen mit zunehmender Tiefe zuerst allmähliche Abnahme von γ gegenüber „ α “ und dann plötz-

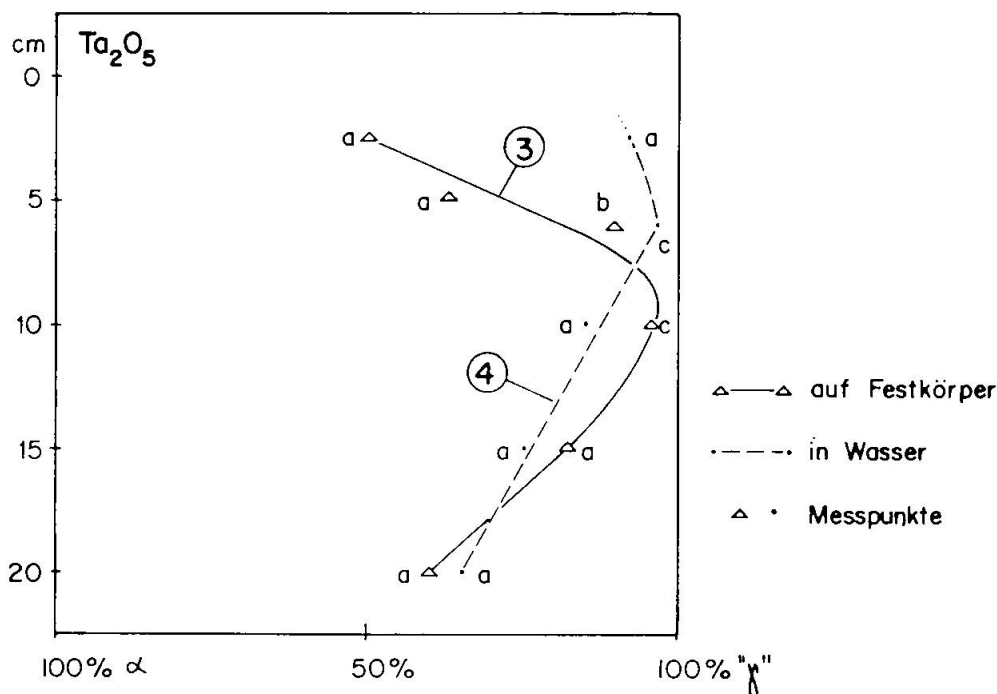


Fig. 7. α/γ -Verhältnis von in Wasser und auf Festkörper aufgefangenen Ta_2O_5 -Schmelztröpfchen in Funktion der Auffangtiefe.

liche Zunahme des γ -Anteils. Die in Wasser aufgefangenen Tröpfchen zeigen oberhalb dieser Knickstelle eine γ -reichere Zusammensetzung als die auf dem Festkörper aufgefangenen.

Erläuterung zu Fig. 7

Die Buchstaben neben den Messpunkten beziehen sich auf „ γ “, das in variabler Form vorlag, während der α -Anteil in allen Proben identische Pulverdiagramme lieferte (α -Ta₂O₅, vgl. Kap. 3.2.3). Es bedeuten:

- a γ_4 -Ta₂O₅.
- b δ -Ta₂O₅.
- c nahe bei δ gelegene Übergangsstufe zwischen δ und γ_4 .

Die Kurven wurden wie jene der Fig. 6 ermittelt, mit denen sie eine gewisse Verwandtschaft zeigen: auch hier ist eine „Knickstelle“ vorhanden, über der relativ grosse und unter der nur noch geringe Unterschiede zwischen den zwei Kurven bestehen.

Zur Deutung der Kurven in Fig. 6 und 7

Eine eindeutige Erklärung dieser unerwarteten Kurven kann noch nicht gegeben werden. Es wäre denkbar, dass bei Nb₂O₅ die Dichteunterschiede zwischen Schmelze, γ - und α -Phase, bei Ta₂O₅ die unterschiedlichen Sauerstoffdrucke von γ und α eine Rolle spielen; es liessen sich dann folgende Deutungen für die einzelnen Kurven herleiten:

Kurve 1: Die Knickstelle könnte (wie wahrscheinlich auch bei den anderen Kurven) in Zusammenhang stehen mit der Erstarrung der Schmelze: die äusserste Hülle der im Innern noch flüssigen Kugel geht hier vom plastischen⁸⁾ in den starren Zustand über, oder die erstarrte Hülle wird hier so dick, dass sie beim Aufprall nicht mehr platzt. Die Hülle besteht mit grosser Wahrscheinlichkeit aus „ α “. Da die Schmelze eine höhere Dichte hat als α -Nb₂O₅ (was sich in anderen Versuchen erwies), nimmt bei zunehmender Kristallisation der Druck im Inneren der Kugel ständig zu. Da die Dichte von γ grösser ist als jene von α , könnte bei hohem Druck die Bildung von γ begünstigt sein (HOLTZBERG et al., 1957, geben Werte von 4,55 g/cm³ für α und 5,17 g/cm³ für γ an). Beim Aufprall der

⁸⁾ In 20 cm Tiefe aufgefangene Nb₂O₅-Kugeln waren nach 2stündiger Temperung bei 1250° C stark plastisch deformiert (auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Durchmessers abgeflacht).

Kugeln auf das abschreckende Medium findet eine Druckentlastung statt, wonach die Restschmelze oder der erstarrte, aber noch über ca. 1100°C heisse Kugeln sich in γ umwandelt. Damit liesse sich der Kurvenverlauf unterhalb der Knickstelle erklären. Dass oberhalb derselben die Kurve im umgekehrten Sinne verläuft, liesse sich dadurch deuten, dass (wie beobachtet werden konnte) die heisseren Schmelztröpfchen stärker „zerspritzten“, wobei in den einzelnen Spritzern wiederum hohe Drucke entstehen können; vielleicht spielt auch die Zunahme der „ α “-Hülle mit der Falltiefe eine Rolle.

Kurve 2: Die Verschiebung des oberen Kurventeiles gegenüber Kurve 1 dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die in Wasser fallenden Schmelztröpfchen nicht platzen und langsamer abkühlen als die auf Festkörper abgeschreckten. Der Aufprall wird durch ein Wasserdampfkissen gedämpft, wobei zwar ein Druckausgleich dennoch denkbar wäre, die Kugeln jedoch noch nicht bis ins Zentrum erstarren: beim Flug durch das Wasser können sich dann wieder erhöhte Drucke einstellen. Die allmähliche schwache „ α “-Zunahme nach unten könnte eine Folge der Verdickung der äusseren „ α “-Schicht der Kugeln mit zunehmender Falltiefe sein. Mit der Mikrosonde konnte bis jetzt allerdings noch kein Nachweis einer α -Anreicherung an der Kugelperipherie erbracht werden.

Kurve 3: „ γ “-Bildung wird (was durch Heizdiffraktometerversuche erwiesen wurde, vgl. Kap. 3.2.3) durch erhöhte O_2 -Partialdrucke gefördert. Während unmittelbar unter der Flamme die Atmosphäre noch vorwiegend aus Argon besteht, nimmt der Sauerstoff-Anteil gegen unten zu. Das Platzen der Kugeln bewirkt zudem, dass der Sauerstoff eine grosse „Angriffsfläche“ hat. Unter der Knickstelle nimmt die durch Beschädigung der Kugeln beim Aufprall hervorgerufene Oberflächenvergrößerung ständig ab, was einen entgegengesetzten Kurvenverlauf in diesem Bereich zur Folge hat.

Kurve 4: Die Verschiebung des obersten Kurventeiles gegenüber Kurve 3 lässt vermuten, dass an dieser Stelle die Kugeln im Wasser gelösten Sauerstoff aufgenommen haben. Der gegenüber Kurve 3 steilere Verlauf unter der Knickstelle dürfte mit der geringeren Aufprallbeschädigung im Wasser in Zusammenhang stehen.

3. Zur Polymorphie von Nb_2O_5 und Ta_2O_5

3.1. DIE PHASEN DES Nb_2O_5

3.1.1. Rückblick auf frühere Arbeiten

HÜTTIG und KÖNIG (1930a) veröffentlichten ein erstes Röntgendiagramm von Nb_2O_5 . Es stammte von einem während 1 Stunde in der Bunsenflamme geglühten Präparat. Die angegebenen Linienlagen entsprechen ungefähr den stärkeren Interferenzen von α - Nb_2O_5 (noch ungenaue Aufnahmetechnik).

BRAUER (1941) temperte amorphes Nb_2O_5 , das er aus dem Mineral Koppit (Ca-reicher (Fe, Nb)-Pyrochlor) gewonnen hatte, und beobachtete bei steigender Temperatur das polymorphe Auftreten dreier Phasen, die er „Tief“, „Mittel“- und „Hoch“-Form nannte. In unserer Arbeit werden (in Anlehnung an HOLTZBERG et al., 1957) diese Modifikationen γ , β und α genannt (HOLTZBERG et al. nennt aber gelegentlich β auch α').

Die zwischen 1941 und 1957 erschienenen Arbeiten (SILVERMAN, vor 1948; HAHN, 1951; INOUE, 1953; MAGNÉLI u. LAGERGREN, vor 1954) bestätigten grundsätzlich alle die von BRAUER gefundenen Resultate. Eine neue Phase wurde einzig von FREVEL und RINN (1955) postuliert, die das hexagonal indizierte Pulverdiagramm eines Nb_2O_5 der Firma A. D. Mackay Inc. veröffentlichten. Die Interferenzen waren breit und stimmten in der Lage überein mit den stärkeren Linien unserer γ -Phase. Bei 700° C ging diese (von späteren Autoren δ genannte) Phase in γ über. Ein entsprechendes Röntgendiagramm wurde bereits früher von INOUE (1953) veröffentlicht, von diesem aber nicht als neue Phase beschrieben, sondern mit BRAUERS „Tief“ identifiziert. INOUE erhielt die Phase durch Oxydation von Nb-Metall in Luft bei 400° C.

HOLTZBERG et al. (1957) stellten sowohl die hexagonale Phase FREVELS und RINNS wie auch die „Mittel“-Form BRAUERS als eigene Phasen in Frage. Sie bezeichneten die hexagonale Phase (von ihnen δ oder γ' genannt) als schlecht kristallisiertes γ und BRAUERS „Mittel“-Phase (von ihnen β oder α' genannt) als schlecht kristallisiertes α mit nur zweidimensionaler Periodizität. γ soll sich bei steigender Temperatur unter „Gleichgewichtsbedingungen“ stets in ein Gemisch von $\beta + \alpha$ und nie in reines β umwandeln. HOLTZBERG et al. schlagen vor, nur α und γ als definierte, stabil zu erhaltende Modifikationen anzuerkennen.

1958 veröffentlichten SHAFER und ROY und 1 Jahr später auch GOLDSCHMIDT (1959) die Ergebnisse von Röntgenuntersuchungen bei erhöhter Temperatur. GOLDSCHMIDT, der Niob-Metall bei Temperaturen bis 1230° C in der Kamera selbst zu Pentoxid oxydierte, bestätigte bezüglich der Nb_2O_5 -Phasen die Angaben früherer Autoren. SHAFER und ROY gaben bei 1300° C gemessene d-Werte einer neuen Phase wieder, die sie „ Nb_2O_5 -I-high“ nannten. Diese Phase wandelte sich bei 1285° C reversibel in „ Nb_2O_5 -I-low“ (entspricht BRAUERS „Hoch“, beziehungsweise HOLTZBERGS α - Nb_2O_5) um. Von späteren Autoren (REISMAN und HOLTZBERG, 1959) wie auch von uns konnte diese Beobachtung SHAFERS und ROYS nicht bestätigt werden. Die meisten der für Nb_2O_5 -I-high angegebenen d-Werte stimmen gut mit jenen von α überein. Auffällig sind drei starke zusätzliche Linien bei $d = 2,281, 1,977, 1,396$, die offenbar zufälligerweise mit Linien des Platin

($d = 2,265, 1,962$ und $1,387$ für $111, 200$ und 220 bei Raumtemperatur) übereinstimmen.

In derselben Arbeit beschrieben SHAFER und ROY eine Phase, die unter hydrothermalen Bedingungen entstand und die der „Mittel“-Form BRAUERS gleichgesetzt wurde. Das angegebene Pulverdiagramm stimmt aber nicht mit jenem BRAUERS überein, auch liess sich diese Phase bei unseren Versuchen nicht reproduzieren (vgl. Kap. 2.3.3).

ZVINCHUK (1958) stellte kleine Einkristalle ($\leq 0,1$ mm) von $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ her, indem er NbCl_5 an einem glühenden Platindraht in Anwesenheit von H_2O zersetzte ($1100\text{--}1300^\circ\text{C}$) und die dabei entstehenden trüben Nadeln nachträglich 2 Stunden bei 1450°C temperte. Er bestimmte mit Einkristallaufnahmen monokline Gitterkonstanten, welche ähnlich den von HOLTZBERG et al. gegebenen sind. Für β (durch 24stündiges Tempern von Nb_2O_5 -Pulver bei 900°C erhalten) wurden pseudohexagonal-monokline und für γ orthorhombische Gitterkonstanten aus Pulveraufnahmen ermittelt.

1959 gaben REISMAN und HOLTZBERG die Entdeckung einer neuen, metastabilen Hochtemperaturmodifikation bekannt, die sie ϵ nannten und die nichts mit SHAFERS und ROYS displaziver Transformation zu tun hat (REISMAN und HOLTZBERG hatten den von SHAFER und ROY beschriebenen Effekt nicht nachweisen können, obschon sie über 100 Proben daraufhin untersucht hatten). Die ϵ -Phase wurde mit DTA beim Abkühlen der Schmelze beobachtet; sie erwies sich als sehr instabil und wandelte sich im Bereich zwischen 1400° und 1200°C spontan und irreversibel mit stark negativer Wärmetönung in α um. Röntgenographische Daten von ϵ liegen nicht vor.

ROTH (1959) veröffentlichte ein indiziertes Pulverdiagramm von $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$, das sich in einigen Indizes und in geringen Linienverschiebungen von den Angaben HOLTZBERGS et al. unterscheidet.

KUBASCHEWSKI und HOPKINS (1960) bezeichneten $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (von ihnen β genannt) als n-Halbleiter; sie gaben einen Homogenitätsbereich bei 980°C von $\text{NbO}_{2,43\text{--}2,50}$ an.

ELLIOT (1960) veröffentlichte ein Phasendiagramm des Systems $\text{Nb-Nb}_2\text{O}_5$. Er fand einen peritektischen Zerfall zwischen schwach anreduziertem Nb_2O_5 und NbO_2 .

1963 griff TERA0 das Thema der Nb_2O_5 -Polymorphie nochmals auf. Er veröffentlichte Elektronenbeugungsaufnahmen einer $200\text{--}400\text{ \AA}$ dicken Schicht, die als reines Metall auf NaCl aufgedampft und nachträglich im Elektronenmikroskop (O_2 -haltige Atmosphäre, 10^{-5} Torr) bei steigender Temperatur stufenweise zum Pentoxid aufoxydiert wurde. Die von FREVEL und RINN beschriebene δ -Form entstand dabei nach NbO und vor NbO_2 , was TERA0 vermuten liess, δ könnte ein Suboxid sein mit eventuell niedrigerer Oxydationsstufe als NbO_2 ; TERA0 vermutete eine Stabilisation durch (nicht genannte) Verunreinigungen. Zwischen 600° und 850°C ging das aus δ entstandene NbO_2 in $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$ über. Weitere Versuche bei 1 Atm in Luft (pulverförmiges Ausgangsmaterial im Heizdiffraktometer) zeigten direkten Übergang von δ - in $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$, wobei δ aus „ NbO_x “ (nach TERA0S Vermutung Nb_2O) hervorging. Im Gegensatz zu HOLTZBERG et al. bezeichnete TERA0 δ als diskrete Phase. Bei der Umwandlung von γ in α beobachtete TERA0 das Auftreten von „Fremdlinien“, die später von LAVES et al. (1964) als Interferenzen einer neuen Phase von Nb_2O_5 ($\zeta\text{-Nb}_2\text{O}_5$) erkannt wurden.

Alle zitierten Autoren stellten Irreversibilität der Phasenumwandlung von δ nach γ , von γ nach β und von β nach α fest, sofern sie sich zu diesem Problem äusserten. SCHÄFER et al. (1954) extrapolierten zwar aus Versuchen im Mischsystem Nb_2O_5 - Ta_2O_5 eine theoretisch mögliche Reversibilität, konnten sie aber experimentell auch nicht nachweisen. (Eine eventuelle Reversibilität der γ/α -Umwandlung unter erhöhten Drucken wurde im Kap. 2.4.4 erwogen.)

Auch darin stimmten alle Autoren überein, dass die zu den Phasenumwandlungen führenden Temperaturen stark von der Temperzeit abhängen. HOLTZBERG et al. geben zum Beispiel folgende Werte an:

Umwandlung von amorph in δ	bei $435 \pm 5^\circ \text{C}$ (erste Spuren nach 50 h)
von δ in γ	bei 488°C (erste Spuren nach 500 h)
von γ in $\beta + \alpha$	bei $830 \pm 5^\circ \text{C}$ (erste Spuren nach ca. 150 h)
von $\beta + \alpha$ in α	bei 1095°C (nach ca. 20 h völlig umgewandelt)

Nach GOLDSCHMIDT (1959) soll sich ein reines Tiefpräparat bei Zimmertemperatur nach 11 Monaten zu 15% in Hoch- Nb_2O_5 umgewandelt haben.

SCHÄFER et al. (1954) geben für die Umwandlung von β in α folgende Temperzeiten an:

bei 1000°C	15 h
bei 800°C	80 h

Im Gegensatz zu diesen Angaben fanden HOLTZBERG et al. bei 1000°C nach 432stündiger Temperung noch kein α , nach 120stündiger Temperung bei 804°C noch nicht einmal beginnende γ -($\alpha + \beta$)-Umwandlung. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Umwandlungstemperaturen von Art und Grad der Verunreinigung der Pentoxide abhängen könnten.

Zwei neue Nb_2O_5 -Phasen, ζ und η genannt, wurden im Laufe unserer eigenen Untersuchungen gefunden. Über sie wurde bereits separat berichtet (LAVES, MOSER und PETTER, 1964 u. 1965; LAVES, PETTER und WULF, 1965).

3.1.2. Die Tieftemperaturmodifikationen δ - und γ - Nb_2O_5

Strichdiagramme dieser zwei Phasen sind in Fig. 1, d-Werte und Intensitäten in Tab. 10 dargestellt.

δ - Nb_2O_5 entstand bei unseren Versuchen stets als erste kristalline Stufe beim Erhitzen von amorphem Nb_2O_5 (zum Beispiel nach 100 h bei 480°C in Luft). Einkristalle von δ wurden bei keinem Versuch erhalten.

Die diffusen Pulverdiagrammlinien, die in der Lage ungefähr mit den stärkeren γ -Linien übereinstimmen, bewogen HOLTZBERG et al. (1957), δ als „schlecht kristallisiertes γ “ zu interpretieren und als eigene Phase abzulehnen. Gegen diese Ansicht äusserte sich TERAU (1963), der beobachtete, dass beim Oxydieren von Nb-Metall unter niedrigen O_2 -Drucken δ schon vor NbO_2 erschien und damit vermutlich Suboxid-Charakter hatte.

Tabelle 10: *Pulverdiagramm von δ - und γ - Nb_2O_5 (d-Werte in Å)*

δ - Nb_2O_5		γ - Nb_2O_5	
Int.	d	Int.	d
		ss	5,22
st	3,931	st	3,932
		ss	3,480
st	3,130	st	3,149
		sss	2,936
		ss	2,733
		ss	2,601
m-st	2,448	st	2,457
		m	2,428
ss	2,115	ss	2,119
		sss	2,035
ss	2,004	s	2,011
m	1,964	st	1,965
		sss	1,877
		ss	1,848
s	1,821	m	1,830
s-m	1,800	m	1,792
		sss	1,699
m	1,663	m	1,667
		m	1,658
s	1,641	s-m	1,630
		s-m•	1,574
s	1,569	s	1,542
		ss	1,520
		ss	1,491
s	1,458	s-m	1,461
s-m	1,328		

In unseren Heizdiffraktometer-Versuchen liess sich beim Übergang von δ in γ eine *allmähliche* Aufspaltung jener diffusen Linien beobachten, die in γ als „Doppellinien“ auftreten. Dies scheint die Auffassung von HOLTZBERG et al. zu bestätigen, dass δ nicht als diskrete Phase aufzufassen sei. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, dass die Pulverdiagrammlinien der analogen Verbindung δ - Ta_2O_5 viel schärfer sind (Fig. 8). Die Beobachtung TERAOS, nach der δ ein Suboxid sein könnte, lässt sich vielleicht dahin interpretieren, dass δ unter Wahrung der Struktur relativ viel Sauerstoff abgeben kann, das heisst einen breiten Homogenitätsbereich hat, der eventuell bis unter NbO_2 reicht. Es könnte ein Zusammenhang zwischen dieser Ansicht mit unserer Beobachtung bestehen, dass weisses, amorphes Nb_2O_5 bei 200°C in Luft innert weniger Sekunden eine dunkel-rotbraune Farbe annahm. Bei weiterer

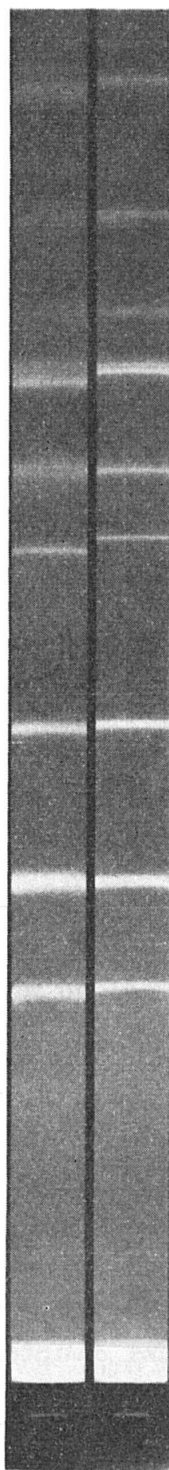


Fig. 8: Pulveraufnahme von $\delta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (oben) und $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (unten).



Fig. 9: Pulveraufnahme von $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

Temperaturerhöhung wurden die Proben gegen 400°C allmählich wieder farblos. (Die verfärbten Proben waren röntgenamorph.)

Der Übergang von δ in γ vollzog sich irreversibel bei ca. $530\text{--}550^\circ\text{C}$ in Luft (zum Beispiel 20 h 550°C). Einkristalle von $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$ liessen sich durch chemische Transportreaktionen herstellen (Kap. 2.2.4). Einkristallaufnahmen (von Herrn PETER ausgeführt) zeigten komplexe Fehlordnungserscheinungen (disperse Satellitreflexe). Unter Vernachlässigung der Satelliten ergab sich eine pseudohexagonal orthorhombische Subzelle mit $a = 6,09$, $b = 3,91$, $c = 3,65\text{ \AA}$. Bei Berücksichtigung der Satelliten müssen alle Zellkonstanten verdreifacht und bei Berücksichtigung der Satelliten-Dispersion nochmals vervielfacht werden.

3.1.3. Die Hochtemperaturmodifikationen β - und $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Strichdiagramme und d-Wert-Tabellen sind in Fig. 1 bzw. Tab. 11 wiedergegeben.

BRAUER (1941) erhielt die (von ihm „Mittel“- Nb_2O_5 genannte) β -Phase durch Glühen eines amorphen Ausgangsmaterials 4 h bei 1000°C in Luft (nach vorherigem Tempern bei 900°C und niedrigeren Temperaturen). Im Gegensatz zu BRAUER fanden HOLTZBERG et al. (1957) bei ihren Versuchen, dass sich γ durch Tempern „unter Gleichgewichtsbedingungen“ (HOLTZBERG et al. fassen den Begriff „Gleichgewicht“ ziemlich weit) nicht in β , sondern stets in ein Gemisch von β und α umwandelte, was diese Autoren daran zweifeln liess, dass β eine diskrete Phase sei. Sie fassten es als „schlecht kristallisiertes α mit nur zweidimensionaler Periodizität“ auf. ZVINCHUK (1959) gab aus Pulveraufnahmen ermittelte, pseudohexagonal monokline Gitterkonstanten von $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ an ($a = c = 20,24\text{ kX}$, $b = 3,82\text{ kX}$, $\beta = 120^\circ$).

In unseren Versuchen konnte γ durch Tempern nie in α -freies β umgewandelt werden. Bei sehr langsamem Temperaturanstieg zwischen ca. 800° und 850°C (zum Beispiel 10° pro Tag) entstand zusätzlich vorübergehend eine Beimengung von $\zeta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (vgl. LAVES et al., 1964). Durch Transportreaktionen hingegen (vgl. Tab. 5) konnten Kristalle erzeugt werden, deren Pulverdiagramm genau jenem der „Mittel“-Phase BRAUERS entsprach (evtl. mit etwas diffuseren Interferenzen, Fig. 9). Die Kristalle waren teils blaue, teils farblose Nadeln, die im Polarisationsmikroskop meist homogen und gerade auslöschten. Precession-Einkristallaufnahmen zeigten tetragonale Symmetrie und liessen noch nicht gedeutete Arten von Unordnung erkennen (offenbar handelt es sich um ein zweidimensional und nicht, wie von HOLTZBERG et al. postuliert, um ein eindimensional fehlgeordnetes Gitter). Die tetragonale c-Achse hat die Periodizität $3,8\text{ \AA}$. Ob es sich um „echte“ Einkristalle oder um verzwilligte oder

subparallel verwachsene morphologische Einheiten handelte, kann noch nicht gesagt werden. Dasselbe gilt für die in mehreren Transportversuchen entstandenen Kristalle, deren Pulverdiagramme Gemischen von β und α entsprachen (vgl. Tab. 5). Eventuell existiert eine Art Homogenitätsbereich zwischen β - und α - Nb_2O_5 . Möglicherweise ist die „reine“ β -Phase durch Fremdatome oder Sauerstofflücken stabilisiert. In Zusammenhang mit dieser Vermutung steht vielleicht die deutliche Ähnlichkeit des β -Pulverdiagramms mit dem von BRAUER für die Verbindung $\text{NbO}_{2,39}$ angegebenen.

Der Übergang von β in α vollzog sich in Luft zwischen 800° und 1100°C , wobei zwischen 800° und 950°C (20 h 950°C) das erste Auftreten von α - neben den β -Linien zu beobachten war und zwischen 1000° und 1100°C (20 h 1100°C) die Linien von β verschwanden.

Einkristalle von α - Nb_2O_5 konnten durch Transportreaktionen oder durch Abkühlen der Schmelze unter oxydierenden Bedingungen erhalten werden — letzteres zum Beispiel bei Verneuil-Versuchen (Kap. 2.1.3). Vergleicht man die bisher veröffentlichten Pulverdiagramme miteinander, so ist eine weitgehende Übereinstimmung derselben in den meisten Interferenzen festzustellen. Ob die geringen vorhandenen Abweichungen auf messtechnische Fehlerquellen oder auf tatsächliche Unterschiede zurückzuführen sind, lässt sich nicht mit Sicherheit aussagen. Es wäre denkbar, dass geringe Beimengungen 3- oder 4-wertiger Fremdatome schon sichtbare Linienverschiebungen bewirken. Eine Strukturbestimmung von α - Nb_2O_5 , wurde kürzlich von GATEHOUSE und WADSLEY (1964), veröffentlicht.

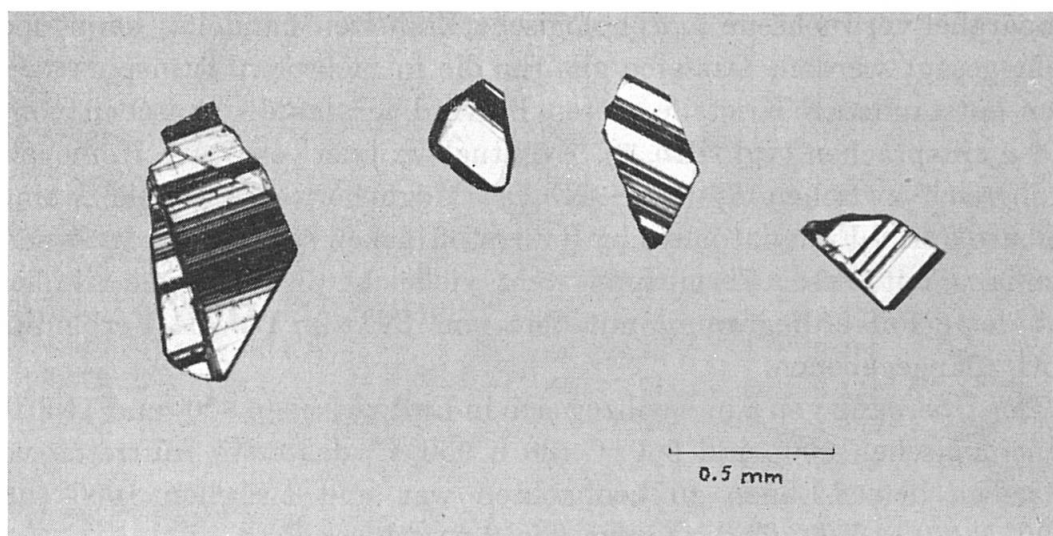
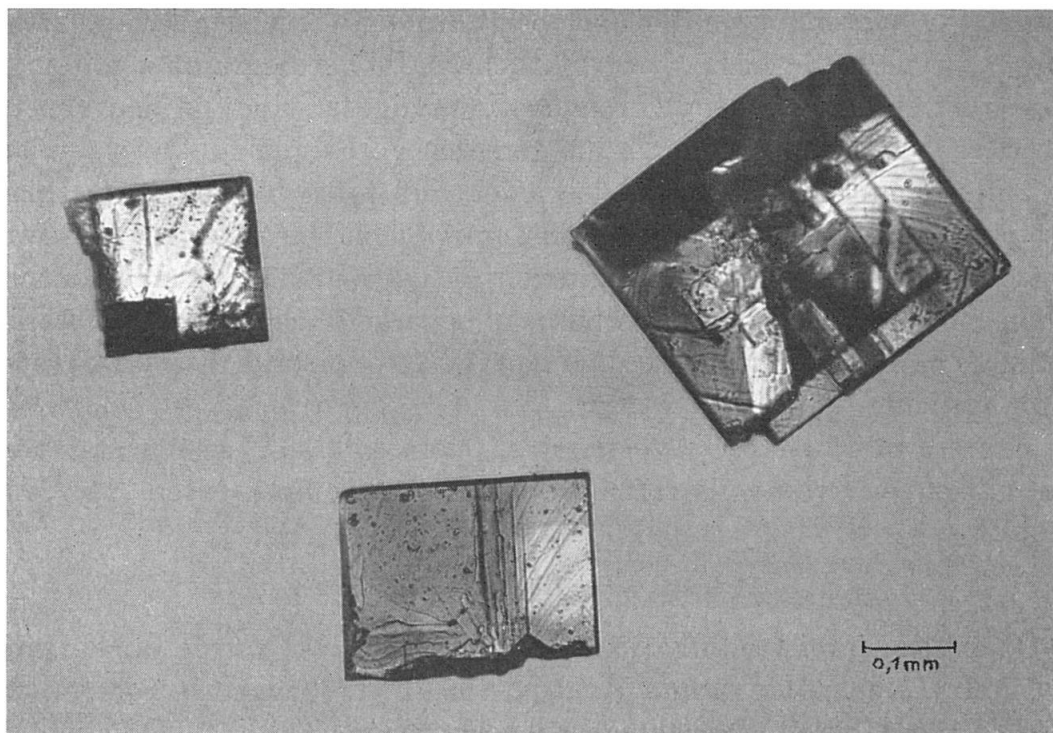
Mehrere mit α - Nb_2O_5 verwandte, metastabile Phasen entstanden durch Tempern von Suboxiden bei niedrigen Temperaturen (vgl. Kap. 3.1.5).

3.1.4. Die neuen Nb_2O_5 -Phasen ζ und η

Über diese zwei Modifikationen (Abb. 10 und 11) wurde in separaten Arbeiten (LAVES, MOSER und PETTER, 1964 u. 1965; LAVES, PETTER und WULF, 1964) bereits berichtet. Es sollen hier (Tab. 12) lediglich die Pulverdiagramme nochmals wiedergegeben werden (Strichdiagramme in Fig. 1). Bezüglich der Herstellung von Einkristallen sei auf Kapitel 2.2.4 verwiesen.

3.1.5. Suboxide des Nb_2O_5

In den letzten 4 Jahren wandten mehrere Autoren ihre Aufmerksamkeit den Phasen des nicht stöchiometrischen Nb_2O_5 und den mit diesen verwandten ternären Verbindungen zu.

Fig. 10. ζ -Nb₂O₅ (35 : 1).Fig. 11. η -Nb₂O₅ (100 : 1).

BRAUER (1941) hatte einen Homogenitätsbereich zwischen NbO_{2,39} und NbO_{2,50} postuliert, obschon sich die 5 Pulverdiagramme, die er für Zusammensetzungen innerhalb dieser Grenzen angab, deutlich voneinander unterschieden: BRAUER vermutete eine „anscheinend kontinuierliche Veränderung an der Linienfolge des Pentoxydes“.

Im Gegensatz zu BRAUER äusserten NORIN und MAGNÉLI (1960) die Meinung,

Tabelle 12. *Pulverdiagramme von ζ - und η - Nb_2O_5 (d-Werte in Å) *)*

ζ - Nb_2O_5		η - Nb_2O_5	
Int.	d	Int.	d
s	6.173	m	6.380
st	3.644	sst	3.861
m-st	3.315	s-m	3.547
m-st	3.077	ss	3.346
st	2.981	st	3.186
sss	2.727	m-st	3.101
m	2.685	ss	2.761
m	2.504	m	2.697
m	2.442	m-st	2.663
m	2.347	s-m	2.316
sss	2.271	s	2.292
s	2.220	m	2.125
ss	2.198	ss	2.087
ss	2.166	ss	1.994
ss	2.051	st	1.952
s-m	1.910	ss	1.929
ss	1.883	sss	1.872
m-st	1.806	s-m	1.866
s	1.723	ss	1.775
s	1.708	st	1.753
m	1.701	m-st	1.742
m	1.692	ss-s	1.710
s	1.613	m	1.665
		s	1.652

*) Nach Abschluss dieser Arbeit wurden auch von SCHÄFER et al. (1964) von diesen zwei Phasen Pulverdiagramme veröffentlicht; die dort wiedergegebenen d-Werte stimmen ungefähr mit den unsrigen überein. SCHÄFER et al. nennen ζ „B“ und η „P“. Sie beschreiben noch eine weitere neue Nb_2O_5 -Phase „N“, die mit unserem β verwandt zu sein scheint: zu jeder unserer β -Interferenzen existiert ein entsprechender d-Wert im „N“-Diagramm.

dass zwischen $\text{NbO}_{2,4}$ und $\text{NbO}_{2,5}$ mindestens 4 diskrete Phasen existieren, nämlich bei:

- $\text{NbO}_{2,40}$ (enger Homogenitätsbereich, keine Röntgendaten)
- $\text{NbO}_{2,46}$ (mkl. Zelle aus Einkristallaufnahmen ermittelt)
- $\text{NbO}_{2,48}$ (keine Röntgenangaben)
- $\text{NbO}_{2,50}$ (mkl. Zelle angegeben)

Zwischen $\text{NbO}_{2,48}$ und $\text{NbO}_{2,50}$ vermuteten sie noch weitere diskrete Phasen. Pulverdiagramme wurden keine wiedergegeben; sie sollen alle jenen von α - Nb_2O_5 ähnlich sehen (zunehmende Ähnlichkeit mit zunehmender Stöchiometrie).

KUBASCHEWSKI und HOPKINS (1960) gaben einen Homogenitätsbereich bei 980° C von $\text{NbO}_{2,43-2,50}$ an (keine näheren Angaben).

WADSLEY (1961) bestimmte die Strukturen zweier Modifikationen von $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ (orth. und mkl.), deren Pulverdiagramme jenem von $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ähnlich sind: diese Titan-Niobate dürften isomorph sein mit einem Suboxid der Zusammensetzung $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29} = \text{NbO}_{2,42}$ (Ersatz des Ti^{IV} durch Nb^{IV}). WADSLEY betrachtete $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ als Glied einer strukturverwandten Oxidreihe $\text{Me}_{3n}\text{O}_{8n-3}$.

NORIN (1963) fand, dass tatsächlich diskrete Phasen der Zusammensetzung $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ ($\text{NbO}_{2,417}$) existieren, die mit jenen des $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ isostrukturell sein sollen. Von der orthorhombischen Phase wurde die Struktur bestimmt.

LAYDEN (1963) gab Pulverdiagramme zweier diskreter Phasen der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{Nb}_2\text{O}_5$ und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{Nb}_2\text{O}_5$ an. Diese zwei Phasen sollen den von NORIN und MAGNÉLI gefundenen Suboxiden $\text{NbO}_{2,40}$ und $\text{NbO}_{2,46}$ entsprechen ($\text{Al}^{\text{III}} + \text{Nb}^{\text{V}} = 2\text{Nb}^{\text{IV}}$); sie lassen sich nicht exakt in die von WADSLEY postulierte Reihe $\text{Me}_{3n}\text{O}_{8n-3}$ einfügen.

GRUEHN und SCHÄFER (1963) beobachteten, dass die Pulveraufnahmen von Ti-Nb-O-Verbindungen der WADSLEYSchen Reihe $\text{Me}_{3n}\text{O}_{8n-3}$ nahezu völlig mit den entsprechenden Nb_2O_5 -Suboxiden übereinstimmten. Sie fanden Oxide der Zusammensetzung $\text{NbO}_{2,417}$ (zwei Modifikationen), $\text{NbO}_{2,467}$ (zwei Modifikationen, deren eine einen Homogenitätsbereich bis $\text{NbO}_{2,479}$ zeigte) und $\text{NbO}_{2,49-2,50}$ (eine Modifikation). Mit chemischen Analysen konnten die angegebenen Zusammensetzungen sehr exakt bestimmt werden. GRUEHN und SCHÄFER schlugen vor, die von NORIN und MAGNÉLI beobachteten Phasen $\text{NbO}_{2,40}$ und $\text{NbO}_{2,46}$ durch die Zusammensetzungen $\text{NbO}_{2,417}$ und $\text{NbO}_{2,467}$ zu präzisieren. Im Gegensatz dazu bezeichneten ROTH et al. (1964) $\text{NbO}_{2,46}$ als Glied einer neuen Reihe $\text{Me}_{3n-1}\text{O}_{8n-2}$, und zwar mit der Formel $\text{NbO}_{2,454}$.

In unseren Versuchen traten Suboxide von Nb_2O_5 ziemlich häufig auf, sei es in Transportreaktionen oder beim Erstarren von Schmelzen unter nicht genügend oxydierenden Bedingungen (zum Beispiel beim Verneuil-Prozess). Äusserlich waren sie erkennbar an ihrer schwarzen bis blauschwarzen Farbe, die ihnen ein metallisches Aussehen verlieh.

In Fig. 12—14, beziehungsweise Tab. 13 sind einige Suboxid-Pulverdiagramme zusammengestellt. Sie zeigen alle Ähnlichkeit mit jenem von $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$; die verschiedenen Interferenzen erfahren mit abnehmendem O_2 -Gehalt unterschiedliche Verschiebungen: während zum Beispiel die Linienlagen bei 3,49 oder 3,35 Å sich nur wenig verändern, treten die in $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ bei 17,16 / 4,64 / 3,64 / 2,77 oder 2,036 Å liegenden Linien als deutliche „Wanderlinien“ hervor.

Durch Tempern in Luft wurden alle Suboxide schon bei Temperaturen zwischen 200° und 400° C farblos (abnehmende Temperdauer mit abnehmender Kristallitgrösse). Solche farblos getemperten Oxide werden von H. SCHÄFER (persönliche Mitteilung) als stöchiometrische Pentoxide angesehen; ihre Pulverdiagramme entsprachen aber nicht jenen von $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$, sondern unterschieden sich nur wenig von jenen der ursprünglichen Suboxide. In fast allen Fällen zeigten sie eine sehr schwache

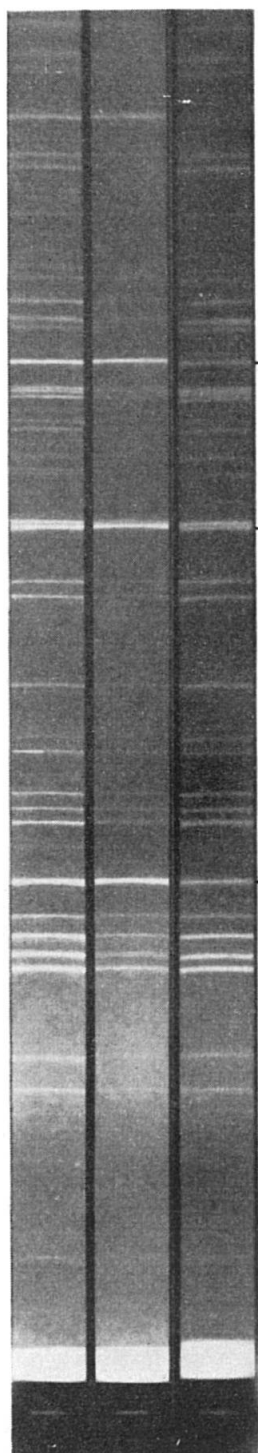


Fig. 12. Oben: $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$, Mitte: O_2 -armes $\alpha^*\text{-Nb}_2\text{O}_5$, unten: $\alpha^*\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

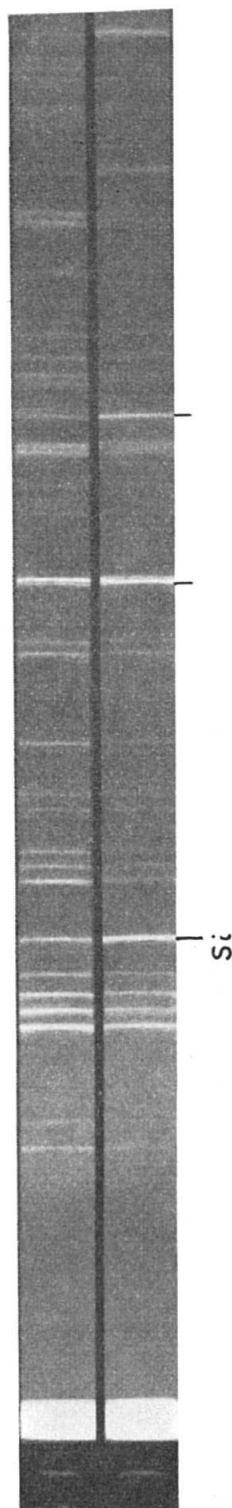


Fig. 13. Oben: $\text{NbO}_{2,46}$, unten: $\text{NbO}_{2,46}$, 9 h 260°C .

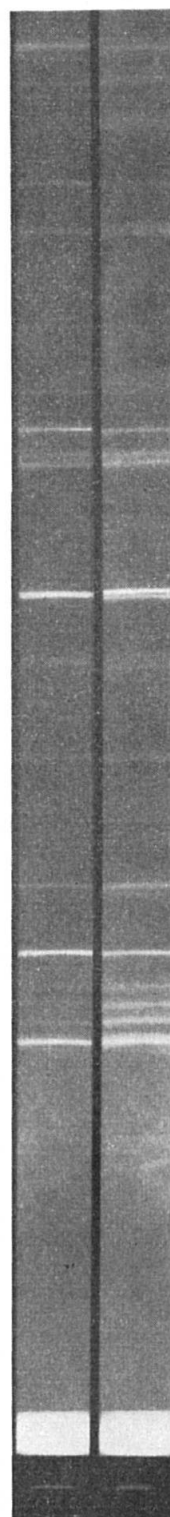


Fig. 14. Oben: $\text{NbO}_{2,42}$, unten: $\text{NbO}_{2,42}$, 12 h 300°C .

Tabelle 13. *Pulverdiagramme von Nb₂O₅-Suboxiden (d-Werte in Å)*

α -Nb ₂ O ₅		O ₂ -armes α^* -Nb ₂ O ₅		α^* -Nb ₂ O ₅		NbO _{2,46}		AlNb ₂₅ O ₆₄ (LAYDEN)		NbO _{2,42} (mkl)		Nb ₁₂ O ₂₉ (mkl) (NORIN)	
Int.	d	Int.	d	Int.	d	Int.	d	Int.	d	Int.	d	Int.	d
s	17,16	ss	16,74	ss	16,09	s	15,18	ss	15,1			ss	14,4
s-m	10,65	s	10,58	s	10,56	s-m	10,78	s	10,49				
sss	9,74			ss	9,10	ss	9,84					s	9,93
ss	9,22	sss	9,23									ss	9,67
sss	7,71	sss	8,44	sss	6,54	ss	7,51					sss	7,20
s	6,31	sss	6,32	ssss	6,11	ss	6,85	ss	6,84				
sss	5,62												
ss	5,29	ssss	5,29	sss	5,28	ss	5,27	ss	5,25				
m	5,13	s-m	5,11	m	5,11	m	5,11	m	5,11	s	5,17	m	5,17
m	4,64	s	4,63 b	s	4,66	s-m	4,74	m	4,74	ss	4,82	ss	4,81
ss	3,826	ss	3,826			ss	3,793	s	3,786	sss	3,856	st	3,76
st	3,744	sst	3,743	st	3,736	st	3,741	m-st	3,739	st	3,756	s-m	3,71
st	3,642	st	3,640 b	s-m	3,724	st	3,608	st	3,603	s-m	3,706	s	3,60
sss	3,577	ssss	3,578	s-m	3,630					m	3,606	ss	3,57
ss	3,558	sss	3,562	st	3,620					s-m	3,570		
sss	3,523			sss	3,514								

st	3,488	st	3,486	s-m	3,488	sst	3,491	sst	3,482	m	3,445	sss	3,45
sss	3,411			st	3,483	sss	3,412	ss	3,405				
sss	3,380			sss	3,384					m	3,345		
m	3,354	m	3,353	m	3,348	m	3,353	s-m	3,351			s	3,35
sss	3,316	ssss	3,317	ssss	3,302							ss	3,23
sss	3,267	ssss	3,271	ssss	3,263	ss	3,287	ss	3,281				
s	3,158	sss	3,159	ss	3,180	s	3,216	ss	3,215			ss	3,05
*)		*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	ss	3,024	sss	2,89
m	2,835	m	2,834	m-st	2,830	m	2,835	m	2,835	s-m	2,846	s	2,86
m	2,827	ss	2,828									m	2,80
m	2,774	m	2,773	m	2,767	m	2,766	m	2,766	m-st	2,796	s	2,71
m	2,705	s-m	2,706	m	2,700	m	2,704	m	2,704	m	2,708	s	2,70
s-m	2,544	s	2,544	s-m	2,538	s-m	2,543	s-m	2,543	m	2,321	ss	2,58
s	2,491	ss	2,492	s	2,484	s	2,476	s	2,476	ss	2,156	s	2,56
m	2,314	s-m	2,316	m	2,313	s-m	2,318	s-m	2,318	s	2,066	s	2,53
m	2,076	s	2,076	m	2,075	s-m	2,077	s-m	2,077	s	2,058	ss	2,51
m	2,036	s	2,039	s-m	2,039	s	2,047	s	2,047				
m-st	1,912	st	1,913	st	1,910	m-st	1,912	m-st	1,912	st	1,914		

b = breit.

*) Ab hier sind nur noch die stärkeren Interferenzen wiedergegeben.

Gitter-Verengung (Fig. 12 und 14), was als Hinweis dafür gewertet werden kann, dass die nicht stöchiometrischen Pentoxide keine Sauerstofflücken haben, sondern Metallatome auf Zwischengitterplätzen. Erst durch Tempern bei höheren Temperaturen (ca. 1000° C) gingen alle diese Phasen in $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ über.

Die „ O_2 -armes $\alpha^*\text{-Nb}_2\text{O}_5$ “ genannte Phase entstand bei Verneuilversuchen und Transportreaktionen (Kap. 2.1.3 und Tab. 5). Ihr Pulverdiagramm unterscheidet sich nur sehr wenig von jenem des stöchiometrischen $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ durch schwache Verschiebungen und Verbreiterungen einiger Linien. Farblostempnen bei 280°—450° C hatte eine geringe Gitterverengung zur Folge, wobei das Bild des Pulverdiagrammes nach dem Tempern eher an das eines O_2 -ärmeren als an das eines O_2 -reicheren Oxids erinnert (Fig. 14). Wir haben diese getemperte Phase $\alpha^*\text{-Nb}_2\text{O}_5$ genannt.

Ebenfalls bei Transport- und Verneuil-Versuchen entstand ein Suboxid, dessen Pulverdiagramm weitgehend mit den von LAYDEN (1963) für die Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{Nb}_2\text{O}_5$ angegebenen Werten übereinstimmt (vgl. Tab. 13). Auf Grund dieser Übereinstimmung haben wir diesem Suboxid die Formel $\text{NbO}_{2,46}$ gegeben. Bei 260° C farblos getemperte Kristalle erwiesen sich im Pulverdiagramm als ein Gemisch von ca. 60% $\text{NbO}_{2,46}$ und 40% $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$, wobei das Gitter praktisch nicht verengt war (Fig. 13).

Bei einem unserer Transportversuche (Versuch TN_2 , vgl. Tab. 5) entstanden dunkelblaue Nadeln, deren Pulverdiagramm grosse Ähnlichkeit mit jenem der von NORIN (1963) beschriebenen monoklinen Modifikation von $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ (vgl. Tab. 13) zeigte. Auf Grund dieser Ähnlichkeit haben wir diese Verbindung $\text{NbO}_{2,42}$ genannt. Ihr Pulverdiagramm entspricht auch etwa der von GRUEHN (1962) „ NbO_2 “ genannten Phase, die einen Homogenitätsbereich zwischen $\text{NbO}_{2,39}$ und $\text{NbO}_{2,46}$ haben soll. Nach Farblostempnen bei 300° C war das Gitter schwach verengt (Fig. 14) und die Linienlagen waren teilweise etwas verschoben⁹⁾.

3.2. DIE PHASEN DES Ta_2O_5

3.2.1. Rückblick auf frühere Arbeiten

Eine erste Debye-Scherrer-Aufnahme von Ta_2O_5 wurde von HÜTTIG und KÖNIG (1930b) als Strichdiagramm wiedergegeben. Sie stammte von einem in der Bunsenflamme geglühten, ursprünglich amorphen Präparat. Die angegebenen

⁹⁾ Eine Reihe von Temperversuchen, die teilweise mit den unsrigen übereinstimmen, wurde inzwischen von GRUEHN et al. (1964) veröffentlicht.

Linienlagen entsprechen etwa den stärkeren Interferenzen der später (LAGERGREN und MAGNÉLI, 1952) als Tieftemperaturmodifikation bezeichneten Phase.

BRAUER (1941) äusserte die Meinung, dass Ta_2O_5 in einer einzigen, bis zum Schmelzpunkt stabilen Modifikation auftrete, die isomorph mit Tief- Nb_2O_5 sei. Er veröffentlichte die stärkeren Linien dieser Phase in einem Strichdiagramm.

HAHN (1951) publizierte die d-Werte eines Ta_2O_5 , das er als Ausgangsmaterial für die Phosphatherstellung benutzte. Die stärkeren Linien dieses Diagramms stimmen ungefähr überein mit denen einer Modifikation, die in unserer Arbeit erstmals von der gewöhnlichen Tief-Form unterschieden und $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ genannt wird. Die übrigen Linien können keiner heute bekannten Ta_2O_5 -Phase zugeordnet werden.

LAGERGREN und MAGNÉLI (1952) berichteten erstmals von einer Hochtemperaturmodifikation des Ta_2O_5 , in die sich Tief- Ta_2O_5 bei $1320 \pm 20^\circ \text{C}$ umwandelte (in Vakuum). Durch Tempern in Sauerstoff bei 1000°C konnte die ursprüngliche Tief-Form wieder erhalten werden. Die Autoren schlossen wegen der Graufärbung dieser neuen Phase auf eine leichtere Reduzierbarkeit derselben, im Vergleich zu Tief- Ta_2O_5 . Röntgenographische Angaben wurden nicht gemacht. Es wurde jedoch darauf hingewiesen, dass die Strukturbestimmung im Gange sei. Etwa 1 Jahr später wurde eine von LAGERGREN und MAGNÉLI stammende, orthorhombisch indizierte d-Wert-Tabelle von Hoch- Ta_2O_5 mit den entsprechenden Gitterkonstanten in die ASTM-Kartei aufgenommen (Nr. 5-258).

Gitterkonstanten von Tief- Ta_2O_5 (orth.) wurden erstmals von ZASLAVSKIJ und ZVINCHUK (1952) angegeben, offenbar aus Pulveraufnahmen errechnet.

1954 berichteten LAPITZKIJ, SIMANOV et al. sowie SIMANOV, LAPITZKIJ et al. in zwei Arbeiten, dass beim Glühen von amorphem Ta_2O_5 mehrere diskrete, orthorhombisch indizierbare Phasen entstehen, und zwar bei 600° , über 600° , bei 920° sowie bei 1200°C . Beim Glühen einer anderen (ebenfalls ursprünglich amorphen) Probe bei 800°C wurde noch eine fünfte, hexagonal indizierbare Modifikation erhalten. Von allen Phasen wurden aus Pulveraufnahmen bestimmte Gitterkonstanten angegeben. Die Pulveraufnahmen oder d-Werte selber wurden nicht veröffentlicht.

SCHÄFER et al. (1954) stellten aus thermodynamischen Überlegungen die Ansicht von LAGERGREN und MAGNÉLI in Frage, dass Hoch- Ta_2O_5 einen gegenüber der Tief-Form erhöhten Sauerstoffdruck aufweise. SCHÄFER et al. fanden zudem, dass Hoch- Ta_2O_5 aus der Schmelze nur dann entsteht, wenn diese langsam abgekühlt, nicht aber wenn sie in Wasser abgeschreckt wird. In letzterem Fall entstand die Tief-Phase. Diese Erscheinung wurde nicht gedeutet. Von Hoch- Ta_2O_5 wurde ein Strich-Diagramm angegeben; die Linienlagen entsprechen etwa den stärkeren Interferenzen von ASTM 5-258 (LAGERGREN und MAGNÉLI).

FREVEL und RINN (1955) veröffentlichten das monoklin indizierte Pulverdiagramm eines (wahrscheinlich bei ca. 800°C geglühten, ursprünglich amorphen) Tief- Ta_2O_5 . Sie bestimmten den Sauerstoffgehalt einer anderen, bei 750° beziehungsweise 800°C durch Oxydation von Ta-Metall entstandenen Pentoxid-Probe zu 21,97% beziehungsweise 21,92% (stöchiometrisches Ta_2O_5 enthält 22,11% O_2). Eine Bestimmung des eventuell im Ausgangsmaterial gelösten Sauerstoffs wurde nicht durchgeführt.

ZASLAVSKIJ und ZVINCHUK (1955) stellten Einkristalle von Tief- und Hoch- Ta_2O_5 her, indem sie TaCl_5 in Anwesenheit von H_2O an einem ca. $1300\text{--}1500^\circ \text{C}$

warmen Platindraht zersetzen. Sie gaben Gitterkonstanten sowie indizierte Pulverdiagramme wieder (Tief = orth., Hoch = tetr.) und verurteilten die Arbeiten von LAPITZKIJ, SIMANOV et al., beziehungsweise SIMANOV, LAPITZKIJ et al., in denen Gitterkonstanten ohne Einkristalle bestimmt wurden.

REISMAN et al. (1956) bestimmten den Tief-Hoch-Umwandlungspunkt zu $1360 \pm 5^\circ \text{C}$ (Atmosphäre nicht angegeben). Die Umwandlung ging aber sehr langsam vor sich: Bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von $50^\circ/\text{min}$ konnte die Tief-Phase (von REISMAN et al. β genannt) bis zu deren Schmelzpunkt erhitzt werden ($M = 1785 \pm 30^\circ \text{C}$). Der Schmelzpunkt der Hoch-Phase (von REISMAN et al. α genannt) wurde zu $1872 \pm 10^\circ \text{C}$ bestimmt. Aus Linienaufspaltungen im Diffraktogramm wurde geschlossen, dass Hoch-Ta₂O₅ (von dem ein nicht indiziertes Pulverdiagramm aufgeführt wurde) monoklin oder sogar triklin sei und nicht orthorhombisch, wie von LAGERGREN und MAGNÉLI in ASTM 5-258 angegeben (zum Beispiel spaltet der starke 3,77-Å-Reflex von ASTM 5-258 bei REISMAN et al. in 3,776 / 3,768 und 3,754 Å auf). Pyknometrisch wurde die Dichte von Tief- zu 8,18 g/cm³, jene von Hoch-Ta₂O₅ zu 8,37 g/cm³ bestimmt.

Etwa 1959 wurde ein indiziertes Pulverdiagramm von Tief-Ta₂O₅ mit orthorhombischen Gitterkonstanten in die ASTM-Kartei (Nr. 8-255) aufgenommen, das vom Battelle Memorial Institute stammte; es handelte sich um bei 1200° C ge- glühtes Material.

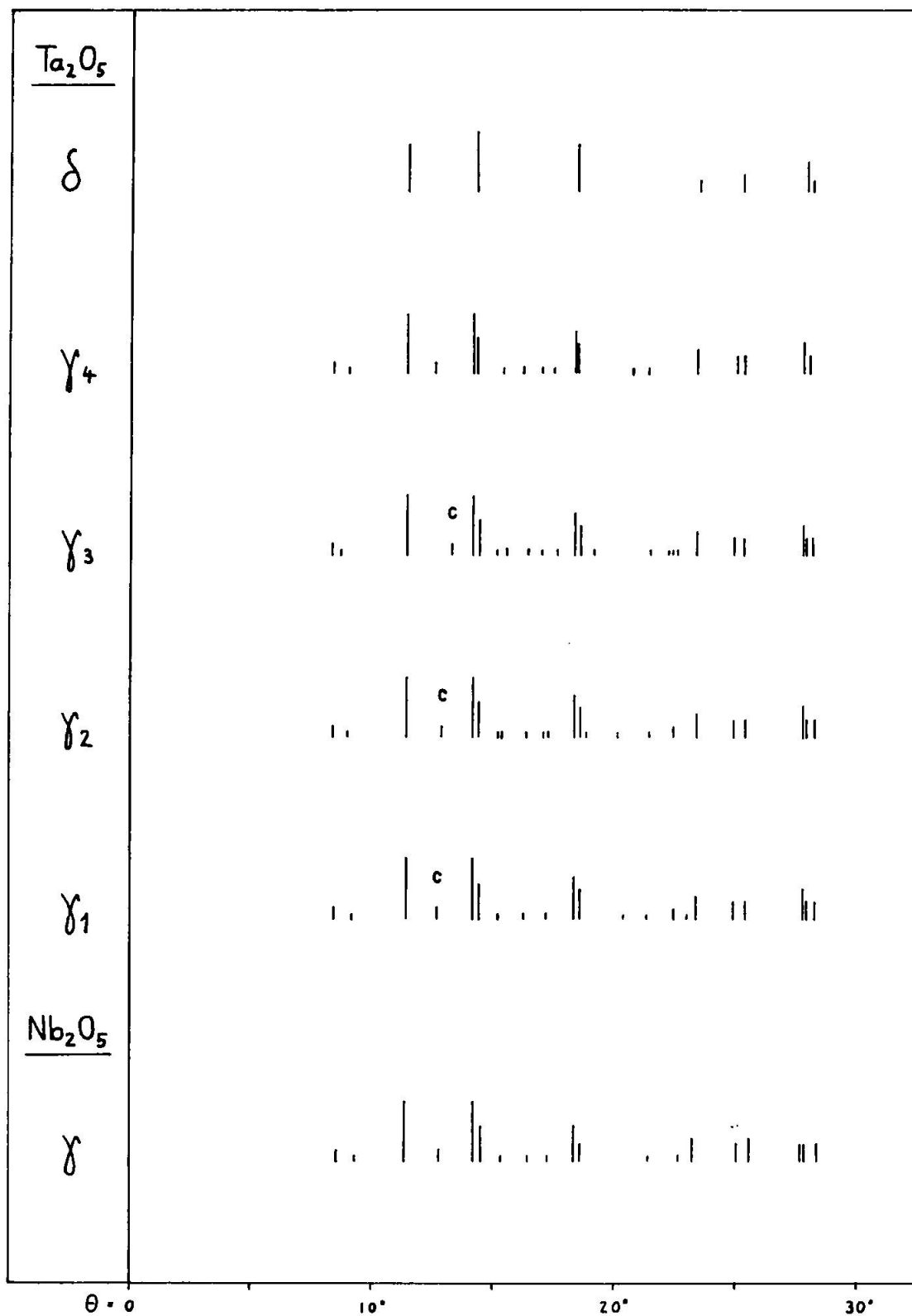
KUBASCHEWSKI und HOPKINS (1960) bestimmten den Tief-Hoch-Umwandlungspunkt zu 1350° C. Sie gaben orthorhombische Gitterkonstanten für Hoch-Ta₂O₅ an und bezeichneten dieses als n-Halbleiter. Der Homogenitätsbereich von Hoch-Ta₂O₅ wurde zu TaO_{2,35–2,50} angegeben (ohne Kommentar).

KOFSTAD (1962) untersuchte die elektrische Leitfähigkeit von Ta₂O₅ bei verschiedenen Temperaturen und variablem O₂-Druck. Dabei beobachtete er, dass das unter normalen atmosphärischen Bedingungen als p-Halbleiter vorliegende Oxid sich bei genügend kleinen O₂-Drucken in einen n-Halbleiter umwandelte. Dieser Umwandlungspunkt betrug bei 880° C 10^{-3} Atm. und bei 1300° C 10^{-1} Atm. Der p-Typ wurde mit Zwischengitter-Sauerstoffionen, der n-Typ mit Sauerstofflücken interpretiert. Mittels thermogravimetrischer Messungen wurde ein nur sehr schmaler Homogenitätsbereich von TaO_{2,497–2,500} gefunden. Es geht aus der Arbeit KOFSTADS nicht eindeutig hervor, ob die Messungen an Tief-, an Hoch-Ta₂O₅ oder an einem Gemisch von beiden durchgeführt wurden; es handelt sich um bei 1400° C in Luft gesinterte Proben; der Rückwandlung in die Tief-Form während der Versuche stand nichts im Wege. Als Schmelzpunkt von Ta₂O₅ wurde 1470° C angegeben (vermutlich mit jenem von Nb₂O₅ verwechselt).

In einer späteren Arbeit schrieb KOFSTAD (1963), dass eine Oxidschicht, die bei 1250° C auf Ta-Metall entstand, ein Gemisch von Tief- (von KOFSTAD β genannt) und Hoch-Ta₂O₅ (von KOFSTAD α genannt) darstellte. Er fand eine Förderung der Hoch-Bildung durch Verkleinerung der Sauerstoffdrucke und sprach die Vermutung aus, dass Hoch-Ta₂O₅ bei genügend kleinen O₂-Drucken schon bei 1100° C oder darunter auftreten kann.

3.2.2. Die Tieftemperaturmodifikationen des Ta₂O₅ (δ und γ)

Bis anhin wurde erst von LAPITZKIJ, SIMANOV et al., beziehungsweise SIMANOV, LAPITZKIJ et al. (1954) ein polymorphes Verhalten von Ta₂O₅

Fig. 15. Strichdiagramme von δ - und γ - Ta_2O_5 (Cu-K_α -Strahlung).

bei Temperaturen unter 1200° beschrieben. Alle früheren und späteren Autoren sprachen nur von *einer* Tiefmodifikation, die sie dadurch charakterisierten, dass sie sich bei ca. 1320° — 1360° C in die Hoch-Form umwandle oder dass sie isomorph mit Tief-Nb₂O₅ sei. Die in verschiedenen Arbeiten abgebildeten d-Wert-Tabellen oder Röntgendiagramme stimmen aber oft nicht genau miteinander überein.

Tabelle 14. *Pulverdiagramme der Tieftemperaturmodifikationen von Ta₂O₅*
(d-Werte in Å)

δ		γ_4		γ_3		γ_2		γ_1	
Int.	d	Int.	d	Int.	d	Int.	d	Int.	d
		s	5,27	ss	5,40	ss	5,23	ss	5,20
		sss	4,96	sss	5,14	sss	4,92	sss	4,81
st	3,87	st	3,89	st	3,89	st	3,89	st	3,88
s	3,41	s	3,41	ss	3,38	ss	3,46	ss	3,50
st	3,13	st	3,145	st	3,153	st	3,150	st	3,149
		m	3,054	m	3,095	m	3,096	m	3,096
		sss	3,070	ss	3,012	sss	2,943	sss	2,940
				sss	2,877	sss	2,910		
		s	2,744	sss	2,726	s-m	2,733	s	2,739
		ss	2,631	ss	2,638	ss	2,618	ss	2,600
		sss	2,561	ss	2,549	ss	2,592		
st	2,436	st	2,442	st	2,450	st	2,447	st	2,445
		s-m	2,425	m	2,423	m	2,422	m	2,421
				sss	2,356	ss	2,236	sss	2,238
		sss	2,103	sss	2,106	ss	2,111	ss	2,119
				ss	2,040	ss	2,042		
		s	2,025	ss	2,021	s	2,020	s	2,017
				sss	2,009			sss	1,970
s-m	1,936	m	1,939	m	1,945	m	1,925	m	1,942
m	1,809	s	1,822	m	1,832	s-m	1,828	m	1,827
		s-m	1,802	m	1,798	s-m	1,798	m	1,798

„C“-Linie

Im Laufe unserer Untersuchungen zeigte sich, dass Tief-Ta₂O₅ in verschiedenen „Zuständen“ auftreten kann; es erwies sich als praktisch, fünf Zustände zu unterscheiden: Fig. 15 zeigt deren Strichdiagramme und Tab. 14 gibt die d-Werte wieder. Die Unterschiede sind zum Teil nur sehr gering, und es liegen Anzeichen dafür vor, dass — wenigstens teilweise — stetige Übergänge vorliegen. Die Bezeichnungen „ δ “ und „ γ “ wurden gewählt wegen der nahen Verwandtschaft dieser Phasen mit den analogen Nb₂O₅-Modifikationen (welche von HOLTZBERG et al., 1957, erstmals δ und γ genannt wurden).

$\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$

Das Pulverdiagramm des $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ lässt auf Isomorphie mit $\delta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ schliessen (vgl. Abb. 10); es zeigt allerdings schärfere, obschon immer noch diffuse, Röntgeninterferenzen als jenes. δ entsteht durch Tempern von amorphem Ta_2O_5 zwischen 375° und 400°C in Luft (10 h 400°) oder zwischen 180° und 250°C unter hydrothermalen Bedingungen (12 Tage 250° bei ca. 1200 at.). In einigen Fällen entstand δ auch durch Abschrecken von Schmelztröpfchen auf Festkörpern (vgl. Kap. 2.4.4). Bei Hydrothermalversuchen war eine „subkristalline“ Vorstufe von δ zu beobachten, deren breite Röntgeninterferenzen in Tab. 9 jenen der δ -Phase gegenübergestellt sind.

 $\gamma\text{-Ta}_2\text{O}_5$

Bei unseren Versuchen entstanden Phasen, die bezüglich der starken Röntgendiagrammlinien mit $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$ weitgehend übereinstimmten. Die schwachen Linien zeigten jedoch von den Entstehungsbedingungen abhängige, mehr oder weniger starke Verschiebungen und Aufspaltungen. Auf Grund dieses Verhaltens wurde „ γ “- Ta_2O_5 in γ_1 , γ_2 , γ_3 und γ_4 unterteilt (Fig. 15 und Tab. 14). Diese Einteilung ist insofern willkürlich, als möglicherweise stetige Übergänge existieren.

Als Standard zur Unterscheidung der γ_1 -, γ_2 - und γ_3 -Zustände wurde die Linie „C“ gewählt, die durch relativ starke Verschiebungen ausgezeichnet ist. Die Verschiebung anderer Linien geschieht „synchron“ mit jener von C. In Fig. 16 ist die Lage der C-Linie in Abhängigkeit der Temperatur beziehungsweise Entstehungs-Temperatur dargestellt. Das Pulverdiagramm von γ_1 ist jenem von $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$ am ähnlichsten (wahrscheinlich Isomorphie). Die Grenze zwischen γ_2 und γ_3 wurde bei $\theta = 13^\circ$ gewählt, da dort eine Unstetigkeit beim Tempern von γ_3 in Luft vorliegt (siehe Fig. 16).

Die Deutung dieser Linienverschiebungen ist noch unsicher. Die Tatsache, dass alle in reduzierenden, halogenreichen Atmosphären getemperten Ausgangsmaterialien gegenüber den in Luft getemperten eine Verschiebung der C-Linie gegen grössere d-Werte zeigen, lässt vermuten, dass γ_3 einen höheren Sauerstoffgehalt haben könnte als γ_2 und γ_1 .

Die Umwandlung von δ in γ findet irreversibel bei ca. $700\text{--}750^\circ\text{C}$ statt (24 h 750°C in Luft), beziehungsweise zwischen 290° und 420°C unter Hydrothermalbedingungen (10 Tage 420°C bei 2000 at.). Wie Heizdiffraktometer-Versuche zeigten, erfolgt der Übergang stetig. Dabei spalten mehrere der starken Interferenzen in zwei ungleich starke auf, während gleichzeitig die schwachen Linien erscheinen.

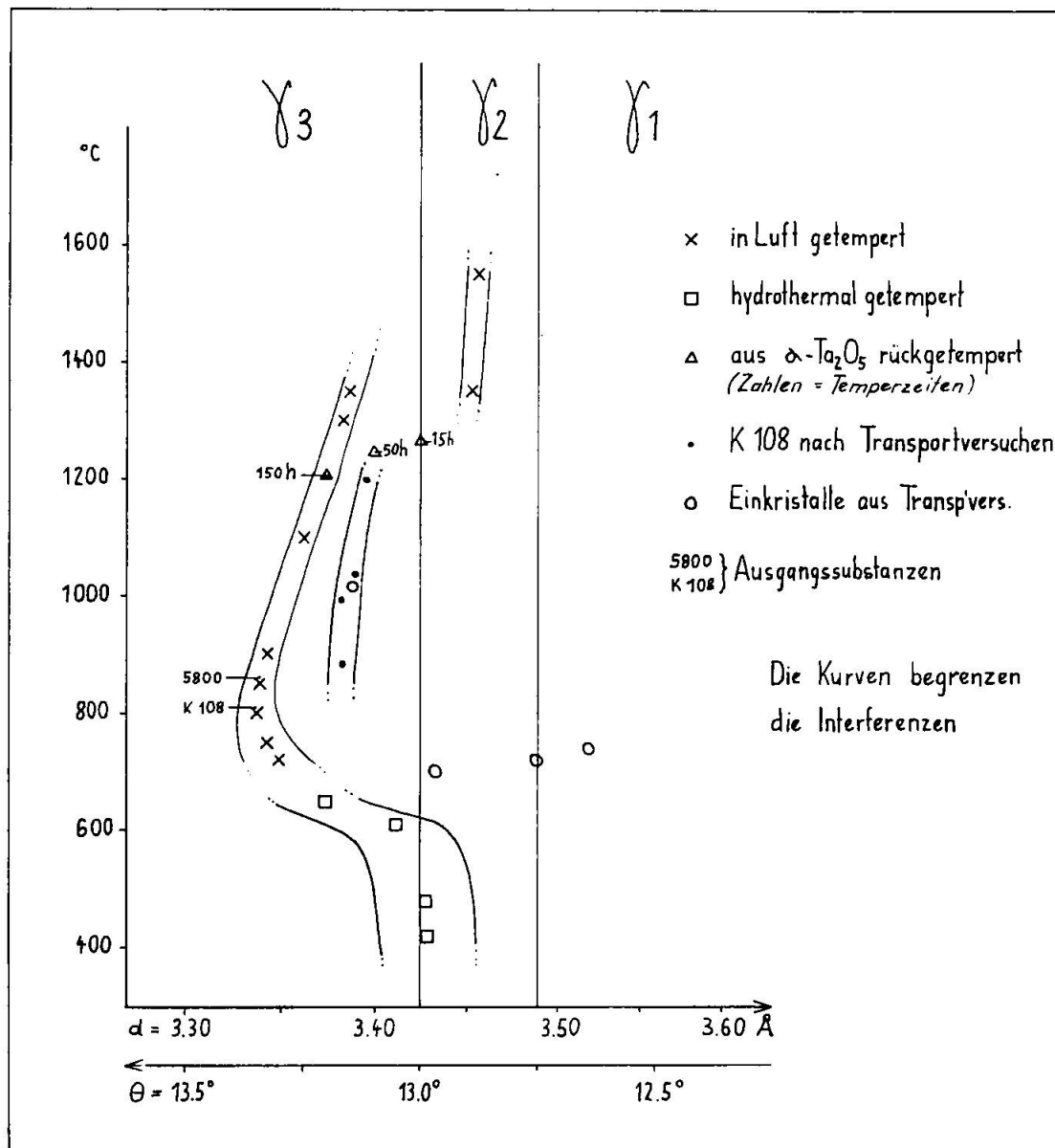


Fig. 16. Lage der „C“-Linie im Pulverdiagramm der verschiedenen γ -Ta₂O₅-„Zustände“.

Mit γ_4 wurde eine Phase bezeichnet, die zwischen δ und γ_{1-3} liegt: sie unterscheidet sich von γ_{1-3} durch geringere Aufspaltung jener starken „Doppellinien“, die bei δ zusammenfallen. γ_4 entstand einerseits (als Zwischenstufe mit relativ diffusen Interferenzen) bei der Temperung von δ (z. B. 30 h 700° C). Als solches wandelte es sich bei höheren Temperaturen in γ_3 und γ_2 um. Andererseits wurde ein γ_4 mit relativ scharfen Interferenzen beim Abschrecken von Schmelztröpfchen (Kap. 2.4.4) oder in einigen Fällen bei Transportreaktionen (Kap. 2.2.5) erhalten. Dieses „besser kristallisierte“ γ_4 konnte durch Tempern nicht in einen

anderen γ -Zustand, sondern nur direkt in α übergeführt werden: nach 15stündigem Tempern bei 1400°C in Luft war ein grosser Teil in α verwandelt, der Rest hatte die γ_4 -Struktur beibehalten.

Es sei noch bemerkt, dass die schärfsten γ -Pulverdiagramm-Linien von Proben stammen, die durch Temperung der α -Phase in Luft (Fig. 16) erhalten wurden. In Einkristallaufnahmen unterschieden sich die γ_1 , γ_2 , γ_3 in der Anordnung von Satellitreflexen, für die noch keine eindeutige Erklärung gegeben werden kann. Unter Vernachlässigung der Satellit-Reflexe liess sich eine orthorhombische Sub-Zelle ermitteln, die der Sub-Zelle von $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (Kap. 3.1.2) sehr ähnlich ist: $a = 6,21$, $b = 3,90$, $c = 3,67\text{ \AA}$. (Persönliche Mitteilung von W. PETTER).

3.2.3. Die Hochtemperaturmodifikationen des Ta_2O_5

Die Umwandlung von γ - in $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ verläuft nach Beobachtungen von REISMAN et al. (1956) sehr schleppend. Die Tief-Temperaturphase soll sich bis zu deren Schmelzpunkt erhitzen lassen, ohne dass sie sich vorher in α umwandelt. In Ergänzung dieser Resultate fanden wir eine starke Abhängigkeit der Umwandlungszeit von der Kristallgrösse: amorphes, sehr feinkörniges Ta_2O_5 ging bei 1550°C in Luft nach wenigen Sekunden in α über, während die Umwandlung bei derselben Temperatur viele Stunden dauerte (nach 7 h erste Spuren von α), wenn das Präparat zuerst langsam auf 1350°C (ca. 3° pro h) und dann erst auf 1530°C gebracht wurde. Ein γ -Einkristall (ca. 0,2 mm gross, aus Transport-Reaktion erhalten) liess nach 5tägigem Tempern bei 1500°C (Luft) in Einkristallaufnahmen noch kein α erkennen.

Unsere Beobachtungen an $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ bestätigten auch die durch SCHÄFER et al. (1954) abgelehnte Vermutung von LAGERGREN und MAGNÉLI (1952), nach der Hoch- Ta_2O_5 einen höheren Sauerstoffdruck haben soll als Tief- Ta_2O_5 . Mit Heizdiffraktometer-Untersuchungen wurde beobachtet, dass sich bei hohen Temperaturen Gleichgewichte zwischen γ und α einstellen, die von der Temperatur und vom O_2 -Druck abhängen (ähnliche Beobachtungen wurden auch von KOFSTAD, 1963, gemacht). Tab. 15 zeigt beispielsweise die geschätzten Verhältnisse von γ zu α bei konstanter Temperatur ($1350 \pm 30^\circ\text{C}$) in verschiedenen Atmosphären.

Es wäre denkbar, dass $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ gar keine echte Pentoxidphase, sondern eine „eingefrorene“ Suboxidphase wäre, die, ähnlich wie unstöchiometrisches Nb_2O_5 (Kap. 3.1.5) bei gewissen Temperaturen Sauerstoff bis zum Erreichen der Stöchiometrie in das Gitter einbauen kann, ohne dass sich die Struktur verändert. γ wäre in diesem Fall bei genügenden O_2 -

Tabelle 15. *Verhältnisse von $\gamma : \alpha$ (geschätzte Werte) beim Tempern von α -Ta₂O₅ bei $1350 \pm 30^\circ$ in verschiedenen, unmittelbar nacheinander in der Kamera herrschenden Atmosphären*

Vakuum	nach 18 min.	10% γ + 90% α
O ₂	nach 2 min.	60% γ + 40% α
N ₂ + H ₂	nach 1 h	50% γ + 50% α
N ₂ + H ₂	nach 12 h	20% γ + 80% α
O ₂	nach 30 min.	50% γ + 50% α

Drucken die einzige bis zum Schmelzpunkt stabile Phase von stöchiometrischem Ta₂O₅.

Aus Pulver- und Einkristall-Untersuchungen (vgl. LAVES und PETTER, 1964) lässt sich bis heute folgendes über α -Ta₂O₅ (vgl. Tab. 16) aussagen:

α ist bei Raumtemperatur monoklin-pseudotetragonal mit $a = 3,784$, $b = 3,802$, $c = 35,82 \text{ \AA}$, $\beta = 91^\circ 00'$ (d-Werte eines Pulverdiagramms sind in Tab. 16 angegeben). Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen Spaltstücke von Verneuil-Kristallen Zwillingsdomänen von optisch zweiachsig-negativem Charakter.

Untersuchungen mit dem Heizmikroskop zeigten zwischen ca. 300° und 400° C Verschwinden der Domänen: Die Kristalle löschten homogen aus und zeigten optisch einachsigen (neg.) Charakter. Beim Abkühlen erschienen die Domänen wieder an der ursprünglichen Stelle. Einkristall-Röntgenaufnahmen über 400° C liessen sich wiederum monoklin-pseudotetragonal deuten mit (bei 400° C) $a = b = 5,365 \text{ \AA}$, $c = 35,85 \text{ \AA}$. Im Heizdiffraktometer-Diagramm zeigte sich die Erhöhung der Symmetrie durch das Zusammenrücken einiger vorher schon eng beisammenliegender Reflexe, zum Beispiel in der Gegend von 3,75, 3,05, 2,45 oder 1,90 $\text{\AA}$.

α^* - Ta₂O₅

Nach dreistündiger Temperung bei 1450° C waren Kristalle von α -Ta₂O₅ bei Zimmertemperatur nicht mehr sichtbar verzwilligt und verhielten sich optisch einachsig negativ. Das Pulverdiagramm solcher Kristalle liess sich aber immer noch monoklin deuten, allerdings zeigte es weniger stark aufgespaltene Doppellinien als vorher (zum Beispiel gehen 2,459 und 2,438 in 2,456 und 2,440 $\text{\AA}$ über, vgl. Tab. 16). Diese etwas veränderte α -Phase wurde α^* genannt. Durch Tempern von amorphem Ta₂O₅ in Luft bei 1550° C entstand α^* ebenfalls, wenn länger als etwa 10 h (z. B. 65 h) getempert wurde. Lag die Temperzeit zwischen 2 sec. und 6 h, lag die „normale“ α -Phase vor.

Tabelle 16. *Pulverdiagramme von α - und α^* - Ta_2O_5*

α		α^*	
Int.	d	Int.	d
sss	8,98	sss	8,99
sss	6,11	ss	6,15
sss	5,37	sss	5,39
sss	4,92	sss	4,95
sss	4,46	sss	4,46
st	3,778	sst	3,775
m	3,754		
m	3,621	s-m	3,624
st	3,362	st	3,362
s	3,322	s	3,328
ss	3,064	s	3,054
m	3,049		
s	3,015	s	3,010
m-st	2,980	m	2,977
ss	2,774	ss	2,771
sss	2,749	sss	2,743
sss	2,714	sss	2,714
ss	2,475	s	2,471
st	2,459	m	2,456 - gehen inein-
st	2,438	m	2,440 - ander über
s	2,236	ss	2,231
sss	2,210		
sss	2,132		
sss	2,085		
sss	2,023		
m	1,9010	m	1,9005
m	1,8916	s-m	1,8922
sss	1,8400	ss	1,8401
sss	1,7955	sss	1,7927

3.2.4. Suboxide des Ta_2O_5

Im Gegensatz zu Nb_2O_5 sind bis heute noch keine diskreten Ta_2O_5 -Phasen von nicht- beziehungsweise fast-stöchiometrischer Zusammensetzung bekannt. Wie weiter oben erwogen wurde, stellt sich die Frage, ob eventuell α - Ta_2O_5 , dessen Bildung durch Verkleinerung des O_2 -Druckes gefördert wird, als Suboxid-Phase betrachtet werden könnte. Über den Homogenitätsbereich von Ta_2O_5 liegen bisher erst wenige, scheinbar widersprüchliche Angaben vor: KUBASCHEWSKI und HOPKINS (1960) geben für α - Ta_2O_5 einen Bereich von $\text{TaO}_{2,35-2,50}$ an, während KOFSTAD (1962) mit thermogravimetrischen Messungen nur einen sehr

schmalen Bereich von $\text{TaO}_{2,497-2,500}$ fand (Versuche in CO-Atmosphäre bei ca. 10^{-16} at O_2 -Partialdruck). Bei den Versuchen KOFSTADS könnte das Oxid allerdings in γ -Form vorgelegen haben (vgl. Kap. 3.2.1).

4. Literatur

- BAUER, W. H. and FIELD, W. G. (1963): Verneuil Method. In GILMAN, J. J.: The Art and Science of Growing Crystals. J. Wiley, New York.
- BILTZ, W. und KÖCHER, A. (1938): Über das System Niob/Schwefel. Z. anorg. allg. Ch. 237, 369—380.
- BRAUER, G. (1941): Die Oxyde des Niobs. Z. anorg. allg. Ch. 248, 1—31.
- BRENNER, K. (1955): Über die Züchtung und die Absorptionsspektren von Ti-, V-, Cr-, Mn-, Fe-, Ni-, Co-haltigen Spinell-Einkristallen. Diss. Bonn, unveröffentlicht.
- BURHORN, F., MAECKER, H., PETERS, TH. (1951): Temperaturmessungen am wasserstabilisierten Hochleistungsbogen. Z. Phys. 131, 28—40.
- BYSTROEM, A., HOEK, B., MASON, B. (1941): The Crystal Structure of Zinc Meta-antimonate and Similar Compounds. Ark. Kemi, Min. o Geol. 15 B, 1—8.
- CHIZHIKOV, D. M. and GRIN'KO A. M. (1959): The Preparation and Properties of Niobium Iodides. Zhur. Neorg. Khim. 4, 979—981.
- DAMON, R. A. and WHITE, D. H. (1962): Typical Inorganic and Organic High Temperature Plasmajet Reactions. Plasmadyne Report No. PLR-119.
- ELLIOT, R. P. (1960): Columbium-Oxygen System. Trans-ASM 52, 990—1014.
- FREVEL, L. K. und RINN, H. W. (1955): Powder Diffraction Standards for Nb_2O_5 and Ta_2O_5 . Analyt. Chem. 27, 1329—1330.
- GATEHOUSE, B. M. and WADSLEY, A. D. (1964): The Crystal Structure of $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Acta Cryst. 17, 1545—1554.
- GOLDSCHMIDT, H. J. (1959): A High Temperature Investigation on Nb_2O_5 and some Problems concerning the Oxidation of Niobium. J. Inst. Metals 87, 235—239.
- GRIGORIAN, L. A. and NOVOSELOVA, A. V. (1962): Niobium Sulfides. Dokl. Akad. Nauk. SSR 144, 795—797.
- GRUEHN, R. (1962): Analytische und präparative Untersuchungen im sogenannten Homogenitätsbereich des Niobpentoxydes. Diss. Münster i. W., unveröffentlicht.
- GRUEHN, R. und SCHÄFER, H. (1963): Die Phasenverhältnisse in den Systemen $\text{NbO}_2\text{-NbO}_{2,5}$ und $\text{TiO}_2\text{-NbO}_{2,5}$. Naturw. 50, 642—643.
- GRUEHN, R., SCHULTE, F., SCHÄFER, H. (1964): Reaktionen mit Einkristallen von Nioboxyden. Angew. Ch. 76, 685—686.
- HAHN, R. B. (1951): Phosphates of Niobium and Tantalum. J. Am. Chem. Soc. 73, 5091—5093.
- HAIDER, S. Z. (1962): Study of the Reaction between Nb_2O_5 and Sulphuric Acid by X-Ray-Diffraction Method. Pakist. J. Sci. Res. 14, 44—47.
- HOLTZBERG, F., REISMAN, A. et al. (1957): The Polymorphism of Nb_2O_5 . J. Am. Chem. Soc. 79, 2039—2043.
- HÜTTIG, G. F. und KÖNIG, A. (1930a): Das System Niobpentoxyd/Wasser. Z. anorg. Ch. 193, 93—99.

- (1930b): Das System Tantalpentoxyd/Wasser. *Z. anorg. Ch.* **193**, 100—105.
- INOUE, H. (1953): Scaling of Columbium in Air. US At. En. Com. Publ. ORNL 156.
- JOOS, G. (1942): Lehrbuch der theoretischen Physik, 287—289.
- KECK, P. H., LEVIN, S. B., BRODER, J. and LIEBERMANN, R. (1954): Crystal Growth by the Tip Fusion Method. *Rev. Sci. Instr.* **25**, 298—299.
- KENNEDY, G. C. (1950): Pressure-Volume-Temperature Relations in Water at Elevated Temperatures and Pressures: *J. Am. Sci.* **248**, 540—564.
- KLOCKMANN, F., RAMDOHR, P. (1942): Lehrbuch der Mineralogie, S. 452, Fig. 455, Enke-Verlag, Stuttgart.
- KOFSTAD P. (1962): On the Defect Structure of Ta_2O_5 . *J. Electrochem. Soc.* **109**, 776—781.
- (1963): Oxidation of Tantalum at 1000—1300°. *J. Less-Comm. Met.* **5**, 158—170.
- KUBASCHEWSKI, O. and HOPKINS, B. E. (1960): Oxidation Mechanism of Niobium, Tantalum, Molybdenum and Tungsten. *J. Less-Comm. Met.* **2**, 172—180.
- LAGERGREN, S. and MAGNÉLI, A. (1952): The Ta-O-System. *Acta Chem. Scand.* **6**, 444—446.
- LAPITZKIJ, A. V., SIMANOV, YU. P., SEMENJENKO, K. M., JAREMBAS, E. I. (1954): Über einige Eigenschaften des Tantalpentoxyds. I. Mitteilung. *Vestn. Mosk. Univ.; Ser. Fiz.-Mat. i Estestven* **9**, 85—89.
- LAVES, F. (1962): The Growing Field of Mineral Structures. In P. EWALD: 50 Years of X-Ray-Diffraction, S. 184—187, Oosthoek's Uitgeversmaatschappij, Utrecht.
- LAVES, F., BAYER, G., PANAGOS, A. (1963): Strukturelle Beziehungen zwischen den Typen $\alpha\text{-PbO}_2$, FeWO_4 (Wolframit) und FeNb_2O_6 (Columbit), und über die Polymorphie von FeNbO_4 . *Sz. Min. Petr. Mitt.* **43**, 217—234.
- LAVES, F., MOSER, R., PETTER, W. (1964): Eine neue Phase von Niobpentoxid ($\text{Zeta-Nb}_2\text{O}_5$), *Naturw.* **51**, 356—357.
- (1965): Eine neue, mit $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ verwandte Phase des Nb_2O_5 ($\text{Eta-Nb}_2\text{O}_5$). *Naturw.* **52**, in Vorbereitung.
- LAVES, F. und PETTER, W. (1964): Eine displazive Umwandlung bei $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Tagungsbericht der Sz. Phys. Ges., *Helv. Phys. Acta* **37**, 617.
- LAVES, F., PETTER, W. und WULF, H. (1964): Die Kristallstruktur von $\zeta\text{-Nb}_2\text{O}_5$. *Naturw.* **51**, 633—634.
- LAYDEN, G. K. (1963): The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. *J. Am. Cer. Soc.* **46**, 506.
- LEUTNER, H. W. and STOKES, CH. S. (1961): Producing Acetylene in a Plasma Jet. *Eng. Chem.* **53**, 341.
- MAGNÉLI, A. und LAGERGREN, S. (vor 1954): ASTM 5—379.
- MEYER, H. (1962): Das Verhalten von Pulvern im Plasmastrahl. *Ber. DKG*, **39**, 115—124.
- MOORE, CH. (1949): Formation and Properties of Synthetic Rutile Single Crystals. *Trans AIME* **184**, 194—199.
- MOREY, G. W. (1953): Hydrothermal Synthesis. *J. Amer. Cer. Soc.* **36**, 279—285.
- MÜLLER, H. (1958): Diss. Freiburg i. Br., 2. Teil: Untersuchungen im System Niob-Schwefel. Unveröffentlicht.
- NORIN, R. (1963): The Crystal Structure of $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ (orh.). *Acta Chem. Scand.* **17**, 1391—1404.
- NORIN, R. und MAGNÉLI, A. (1960): Neue diskrete Nioboxydphasen. *Natw.* **47**, 354.

- POPOV, S. K. (1959): The Growth and Use of Gem-Grade Corundum Crystals. *Rost Kristallov* 2, 140—210.
- REED, T. B. (1961a): Induction coupled Plasma Torch. *J. Appl. Phys.* 32, 821.
- (1961b): Growth of Refractory Crystals using the Induction Plasma Torch. *J. Appl. Phys.* 32, 2534—2535.
- (1962): Plasma Torches. *Int. Sc. Techn.*, 42—47, June 1962.
- REISMAN, A., HOLTZBERG, F., BERKENBLIT, M. and BERRY, M. (1956): Reactions of the Group VB Pentoxides with Alkali Oxides and Carbonates. III. Thermal and X-Ray Phase Diagrams of the System K_2O or K_2CO_3 with Ta_2O_5 . *J. Am. Chem. Soc.* 78, 4514—4520.
- REISMAN, A. and HOLTZBERG, F. (1959): Further Comments on the Polymorphism of Nb_2O_5 . The High Temperature Metastable Phase Epsilon. *J. Am. Cer. Soc.* 81, 3182—3184.
- RICHARTZ, W. (1957): Verneuil-Züchtung von Mullit-Einkristallen und deren chemische, röntgenographische und mikroskopische Untersuchung. Diss. Bonn, unveröffentlicht.
- ROLSTEN, R. F. (1957): Preparation and X-Ray Study of NbJ_5 . *J. Am. Chem. Soc.* 79, 5409—5410.
- (1961): Jodide Metals and Metal Jodides. J. Wiley, New York.
- ROTH, R. S. (1959): Phase Equilibria in the Binary System $PbO-Nb_2O_5$. *J. Res. NBS* 62, 27—38.
- ROTH, R. S., WADSLEY, A. D. and GATEHOUSE, B. M. (1964): Composition of the Phases in the Systems $NbO_2-Nb_2O_5$ and $TiO_2-Nb_2O_5$. *Naturw.* 51, 262—263.
- ROY, R. and TUTTLE, F. (1956): Investigations under Hydrothermal Conditions. *Phys. and Chem. of the Earth. Vol. 1*, 138—180, Pergamon-Press, London.
- SCHÄFER, H. (1962): Chemische Transportreaktionen. Verl. Chemie, Weinheim.
- SCHÄFER, H., DÜRKOP, A., JORI, M. (1954): Über die Affinitätsverhältnisse bei der Phasen-Umwandlung im System $Nb_2O_5-Ta_2O_5$. *Z. anorg. allg. Ch.* 275, 289—296.
- SCHÄFER, H. und GERKEN, R. (1962): $NbOJ_3$ und $NbOJ_2$. Darstellung, Eigenschaften und thermisches Verhalten. *Z. anorg. allg. Ch.* 317, 105—112.
- SCHÄFER, H. und HÜESKER, M. (1962): Darstellung der Nioboxide und ihr Transport im Temperaturgefälle. *Z. anorg. allg. Ch.* 317, 321—333.
- SCHÄFER, H. und SIBBING, E. (1960): Das Gleichgewicht $Ta_2O_5 + 3 TaCl_5 \rightleftharpoons 5 TaOCl_3$ g. *Z. anorg. allg. Ch.* 305, 341—348.
- SCHÄFER, H., SIBBING, E., GERKEN, R. (1961): Die Oxychloride Nb_3O_7Cl , $NbOCl_2$ und $TaOCl_2$. *Z. anorg. allg. Ch.* 307, 163—173.
- SCHÄFER, H., SCHULTE, F. und GRUEHN, R. (1964): Neue Nb_2O_5 -Modifikationen. *Angew. Ch.* 76, 536—537.
- SCHNERING, H. G. und MERTIN, W. (1964): Die Kristallstruktur von Nb_2O_7Cl . *Naturw.* 51, 552.
- SCHOLZ, O. (1959): Die Hochfrequenz-Plasma-Flamme als neue Wärmequelle. *Schweissen und Schneiden* 11, 497—498.
- SHAFFER, M. W. and ROY, R.: The Polymorphism of Nb_2O_5 . *Z. Krist.* 110, 241—248.
- SILVERMAN L. (vor 1948): ASTM 3—514.
- SIMANOV, YU. P., LAPITZKIJ, A. V. und ARTAMONOVA, E. P. (1956): Über einige Eigenschaften von Tantalpentoxyd, 2. Mitt. *Vestn. Mosk. Univ. Ser. Fiz.-Mat i Estestven* 9, 109—113.

- SOEHNGEN, E. (1963): Über den Stand der Lichtbogen-Plasmatechnik in Luft- und Raumfahrt. Vortrag. gehalten in Zürich am 15. 7. 1963.
- SPITZIN, V. und KASCHTANOFF, L. (1929): Zur Chemie des Tantals. *Z. anorg. Ch.* **182**, 207—227.
- TERAO, N. (1963): Structures des Oxydes de Niobium. *Jap. J. Appl. Phys.* **2**, 156—174.
- VERMA, R. K., SIRKAR, G. N. and CHATTERJEE, S. (1954): An Automatic Verneuil Furnace. *J. Sci. Eng. Res.* **13 A**, 516—520.
- VERNEUIL, A. (1904): Reproduction artificielle du rubis par fusion. *La Nature* **32**, 177—178.
- WADSLEY, A. D. (1961): Mixed Oxides of Niobium and Titanium. II. The Crystal Structures of the Dimorphic Forms of $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$. *Acta Cryst.* **14**, 664—670.
- ZASLAVSKIJ, A. I. und ZVINCHUK, R. A. (1952): Die Kristallstrukturen von Ta_2O_5 und TaBO_4 . Kongress-Kurzbericht in *Zap. Vsesoyuzn. Miner. Obsch.* **II 81**, 4, 323.
- ZASLAVSKIJ, A. I., ZVINCHUK, R. A. und TUTOV, A. G. (1955): Röntgenographische Untersuchungen der Polymorphie von Ta_2O_5 . *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **104**, 409—411.
- ZVINCHUK, R. A. (1958): An X-Ray Investigation of Polymorphism in Nb_2O_5 . *Sov. Phys. Cryst.* **3**, 750—753.