

KFK-123

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

August/September 1962

KFK 123

Institut für Radiochemie

Über eine Fluoritphase im System  $\text{CdO-UO}_2\text{-O}_2$

Über ternäre Oxide des Niobs und Tantals vom Typ  $\text{ABO}_4$

C. Keller

**KERNREAKTOR**

Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.  
Verwaltung der Zentralbücherei

4. März 1963



KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M. B. H.

KARLSRUHE

## Über eine Fluoritphase im System $\text{CdO}-\text{UO}_2-\text{O}_2$

Von C. <sup>Comelinus</sup>KELLER

Mit 1 Abbildung

### Inhaltsübersicht

Es wird über eine Fluoritphase im System  $\text{CdO}-\text{UO}_2-\text{O}_2$  der Zusammensetzung  $(\text{CdO})_x\text{UO}_{2+x}$  berichtet, wobei  $x$  einen maximalen Wert von  $0,43 \pm 0,01$  erreicht. Die Gitterkonstante der erhaltenen Fluoritphase ändert sich linear mit  $x$ .

### Summary

A fluorite phase of the composition  $(\text{CdO})_x\text{UO}_{2+x}$  with  $x$  reaching a maximum value of  $0.43 \pm 0.01$  is reported. Its lattice parameter varies as a linear function of  $x$ .

### Literaturübersicht

Fluoritphasen des  $\text{UO}_2$  sind bisher von Oxyden einwertiger bis vierwertiger Elemente bekannt. KORBAN und GOLUBENKO<sup>1)</sup> beschrieben eine Fluoritphase  $(\text{Li}, \text{U})\text{O}_2$ , die sie beim thermischen Abbau von  $\text{Li}_2\text{UO}_4$  erhalten haben. RÜDORFF und PFITZER<sup>2)</sup> erhielten sowohl bei der Reduktion als auch beim thermischen Abbau von  $\text{MgUO}_4$  eine Fluoritphase  $(\text{MgO})_x\text{UO}_{2+x}$  mit  $x \leq 0,45$ . Auch bei dem isometrischen  $\text{PbUO}_4$  der Zusammensetzung  $\text{Pb}(\text{U}_{1-x}^{6+}\text{U}_x^{4+})\text{O}_{4-x}$  von FONDEL und BARNES<sup>3)</sup> dürfte es sich um eine Fluoritphase handeln. HOEKSTRA und KATZ<sup>4)</sup> fanden beim thermischen Abbau der Erdalkalidiuranate ebenfalls Fluoritphasen der Zusammensetzung  $\text{CaU}_2\text{O}_6$ ,  $\text{SrU}_2\text{O}_6$  und  $\text{BaU}_2\text{O}_6$ , die als  $(\text{MeO})_x\text{UO}_{2+x}$  mit  $x=0,5$  zu formulieren sind. Fluoritphasen in den Systemen Oxyde der Seltenen Erden/ $\text{UO}_2$  sind ebenfalls bekannt; es seien nur die Untersuchungen von ANDERSON und Mitarbeitern<sup>5)</sup> über Fluoritphasen mit Anionenfehlstellen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{U}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_y$  mit  $y \approx 2$  angeführt. Von ANDERSON<sup>6)</sup> sowie ANDERSON und Mitarbeitern<sup>7)</sup> liegen zwei Arbeiten über die Oxydation fester Lösungen der Zusammensetzung  $\text{U}_x\text{Th}_{1-x}\text{O}_2$  vor.

1) L. M. KORBAN u. A. N. GOLUBENKO, Журнал Структурной Химии [J. Strukturchem.] 1, 390 (1960).

2) W. RÜDORFF u. F. PFITZER, Z. Naturforsch. 9b, 568 (1954).

3) C. FONDEL u. J. BARNES, Acta crystallogr. [Copenhagen] 11, 562 (1958).

4) H. R. HOEKSTRA u. J. J. KATZ, J. Amer. chem. Soc. 74, 1683 (1954).

5) J. S. ANDERSON, J. F. FERGUSON u. L. E. J. ROBERTS, J. inorg. nucl. Chem. 1, 340 (1955).

6) J. S. ANDERSON, Bull. Soc. Chim. [France] Serie 5, Bd. 20, 781 (1953).

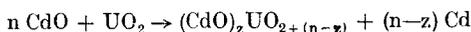
7) J. S. ANDERSON, N. D. EDGINGTON, L. E. J. ROBERTS u. E. WAIT, J. chem. Soc. [London] 1954, 3324.

**KERNREAKTOR**

Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.  
Verwaltung der Zentralbücherei

### Ergebnisse und Diskussion

Im Verlauf von Untersuchungen über ternäre Oxyde der Elemente der Actiniden wurde bei der thermischen Reaktion von  $\text{UO}_2$  mit  $\text{CdO}$  in inerte Gasatmosphäre stets eine Verdampfung von metallischem  $\text{Cd}$  festgestellt. Im Verlauf eingehender Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß folgende Reaktion eintritt:



Diese Reaktion setzt schon bei  $700^\circ\text{C}$  ein. Bei dieser Temperatur tritt eine primäre Dissoziation des  $\text{CdO}$  in  $\text{Cd} + \text{O}_2$  noch nicht ein. Der Reaktionsmechanismus ist deshalb so zu deuten, daß als Primärschritt das  $\text{UO}_2$  reduzierend auf das  $\text{CdO}$  wirkt unter Bildung von  $\text{UO}_{2+x}$  und Freisetzung von  $\text{Cd}_{\text{met}}$ , welches verdampft. Das gebildete  $\text{UO}_{2+x}$  löst nun seinerseits weiteres  $\text{CdO}$  unter Bildung der Fluoritphase  $(\text{CdO})_x \text{UO}_{2+x}$ . Für diesen Reaktionsmechanismus spricht, daß  $\text{UO}_{2,29}$  mit  $a = 5,434 \text{ \AA}$  sich bei  $900^\circ\text{C}$  mit  $0,29 \text{ Mol CdO}$  zu  $(\text{CdO})_{0,29} \text{UO}_{2,29}$  mit  $a = 5,398 \text{ \AA}$  umsetzt, ohne daß metallisches  $\text{Cd}$  verdampft. Es ist dabei jedoch eine langsame Aufheizung des Reaktionsgutes nötig. Setzt man  $\text{UO}_{2,29}$  mit einer geringeren Menge  $\text{CdO}$  um, so bilden sich Fluoritphasen  $(\text{CdO})_y \text{UO}_{2+x}$  mit  $x \geq y$ , d. h. Fluoritphasen mit Kationen- und Anionenfehlstellen, deren Gitterkonstanten zwischen den entsprechenden Werten von  $\text{UO}_{2+x}$  und  $(\text{CdO})_x \text{UO}_{2+x}$  liegen. Fluoritphasen, bei denen  $y > x$  war, konnten nicht dargestellt werden. Das benötigte  $\text{UO}_{2,29}$  wurde durch Oxydation von  $\text{UO}_2$  mit  $\text{O}_2$  bei  $200^\circ\text{C}$  als homogene, kubische Phase erhalten.

Die Darstellung der Fluoritphase  $(\text{CdO})_x \text{UO}_{2+x}$  kann sowohl durch thermischen Abbau von  $\text{CdUO}_4$  bei Temperaturen oberhalb  $1000^\circ\text{C}$  als auch durch Festkörperreaktion von  $\text{UO}_2$  mit  $\text{CdO}$  erfolgen. Die Zusammensetzung der erhaltenen Fluoritphase ist bei der Reaktion von  $\text{UO}_2$  mit  $\text{CdO}$  sowohl von dem eingesetzten Molverhältnis  $\text{UO}_2:\text{CdO}$ , als auch von der Temperatur und insbesondere von der Aufheizgeschwindigkeit der Reaktionsmischung abhängig. Bei zu schnellem Anheizen des Reaktionsofens kann neben der Reaktion des  $\text{CdO}$  mit  $\text{UO}_2$  eine Sublimation des  $\text{CdO}$  eintreten, was zu einem kleineren Wert von  $x$  führt als wenn die Reaktionsmischung langsam aufgeheizt wurde. Geht man von einer bestimmten Zusammensetzung  $\text{UO}_2:\text{CdO}$  aus, so ist im erhaltenen Reaktionsprodukt unter sonst gleichen Bedingungen  $x$  auf  $\pm 0,05$  konstant. Hat das Reaktionsprodukt eine definierte Zusammensetzung erhalten, so tritt bei weiterer Reaktion unter gleichen Bedingungen keine Änderung der Zusammensetzung mehr ein.

Bei der thermischen Zersetzung von  $\text{CdUO}_4$  im inerten Gasstrom wurde untersucht, welchen Einfluß die Temperatur auf die Zusammensetzung

der Fluoritphase hat. Das benötigte CdUO<sub>4</sub> wurde durch Reaktion von U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> mit CdO bei 650 °C im Sauerstoffstrom in reiner Form erhalten.

Dazu wurden jeweils 2,0 g CdUO<sub>4</sub> im gereinigten Argonstrom bei gleicher Aufheizgeschwindigkeit des Reaktionsofens (etwa 250 °C/h) und gleicher Gasgeschwindigkeit 6 Stunden lang auf die angegebene Temperatur erhitzt. Die Reaktionsprodukte hatten dabei folgende Zusammensetzung:

1000 °C	(CdO) <sub>0,13</sub> UO <sub>2,43</sub>	neben geringen Mengen unzersetztem CdUO <sub>4</sub>
1200 °C	(CdO) <sub>0,37</sub> UO <sub>2,38</sub>	
1300 °C	(CdO) <sub>0,13</sub> UO <sub>2,13</sub>	
1350 °C	(CdO) <sub>0,06</sub> UO <sub>2,06</sub>	

Unzersetztes CdUO<sub>4</sub> oder freies CdO läßt sich aus den Reaktionsprodukten mit kalter 1 n Salzsäure extrahieren, die Fluoritphasen selbst erleiden dabei keine Zersetzung.

Sowohl beim thermischen Abbau von CdUO<sub>4</sub> als auch durch Reaktion von UO<sub>2</sub> mit CdO wurde eine Fluoritphase mit einem maximalen Wert von  $x = 0,43 \pm 0,01$  gefunden. Präparate, bei denen der Oxydationswert höher war, enthielten stets noch CdUO<sub>4</sub>. Nachdem das überschüssige CdUO<sub>4</sub> mit 1 n HCl in der Kälte herausgelöst wurde, ergab die Rückstandsanalyse stets  $x = 0,43 \pm 0,01$ . Dieser Wert ist etwa gleich groß wie der von RÜDORFF und PFITZER<sup>2)</sup> bei der Fluoritphase (MgO)<sub>x</sub>UO<sub>2+x</sub> gefundene maximale Wert von  $x = 0,45$ .

Bei der erhaltenen Fluoritphase (CdO)<sub>x</sub>UO<sub>2+x</sub> nimmt die Gitterkonstante der kubischen Elementarzelle linear mit steigendem  $x$  ab, wie Abb. 1 zeigt. Die Gitterkonstante der Fluoritphase nimmt dabei schneller ab als diejenige des anoxydierten, kubischen UO<sub>2+x</sub><sup>8)</sup> bei gleichem  $x$ .

Die Gitterkonstante von UO<sub>2,00</sub> beträgt 5,468 Å<sup>9)</sup>. Die Struktur ist kubisch-flächenzentriert mit der Raumgruppe O<sub>h</sub><sup>5</sup> = Fm3m. Die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle beträgt vier.

### Analysenmethoden

Das Uran wurde nach Reduktion in einem Bleireduktor durch Titration mit Ce(IV)-Sulfat bestimmt.

<sup>8)</sup> H. MERING u. P. PERIO, Bull. Soc. Chim. [France] Serie 5, Bd. 19, 351 (1952).

<sup>9)</sup> J. J. KATZ u. G. T. SEABORG, The Chemistry of the Actinide Elements, London 1957.

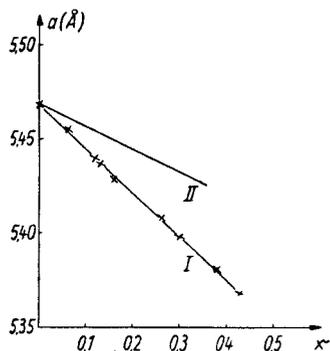


Abb. 1. Abhängigkeit der Gitterkonstanten der Fluoritphase (CdO)<sub>x</sub>UO<sub>2+x</sub> (I) sowie UO<sub>2+x</sub> (II)

Zur Bestimmung des den Wert  $UO_{2,00}$  überschreitenden Sauerstoffgehaltes wurde die Substanz in  $3\text{ n H}_2\text{SO}_4$  + Überschuß  $\frac{n}{50}$  Ce(IV)-Sulfat gelöst. Der Überschuß Ce(IV)-Sulfat wurde danach durch Rücktitration mit  $\frac{n}{50}$   $\text{FeSO}_4$ -Lösung bestimmt.

Das Cadmium wurde als Sulfid gefällt und nach einer Umfällung als  $\text{Cd}(\text{oxin})_2$  ausgewogen.

Sämtliche Röntgenaufnahmen wurden mit  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. SEELMANN-EGGEBERT danke ich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit.

Karlsruhe, Lehrstuhl für Radiochemie der Technischen Hochschule und Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Februar 1962.

## Über ternäre Oxide des Niobs und Tantals vom Typ $ABO_4$

[Cornelius]  
Von C. KELLER

Mit 3 Abbildungen

### Zusammenfassung

Es wird über die Darstellung ternärer Oxide des Niobs und Tantals vom Typ  $ABO_4$  mit Fergusonit-, Wolframit-, Stibiotantalit- und Rutilstruktur berichtet. In der Fergusonitstruktur kristallisieren  $LaNbO_4$ ,  $YNbO_4$ , sämtliche Niobate der Seltenen Erden,  $YTaO_4$  sowie die Tantalate der Seltenen Erden von Nd—Er. Eine Gadoliniumecke wurde weder bei den Niobaten noch bei den Tantalaten der Seltenen Erden beobachtet. Wolframitstruktur besitzen neben  $FeNbO_4$  die Niobate und Tantalate des Indiums und Scandiums.  $SbTaO_4$  und  $SbNbO_4$  weisen Stibiotantalitstruktur auf. Im Rutilgitter kristallisieren die Doppeloxide des Niobs und Tantals mit Rh, Ti, V, Cr und Fe. Von den genannten 42 ternären Oxiden werden die Gitterkonstanten angegeben und die Strukturen diskutiert.

### Abstract

The author reports the preparation of ternary oxides of niobium and tantalum of the  $ABO_4$ -type having fergusonite, wolframite, stibio-tantalite, and rutile structures.  $LaNbO_4$ ,  $YNbO_4$ , all niobates of the rare earths,  $YTaO_4$ , and the rare-earth tantalates of Nd—Er crystallize in the fergusonite structure. No gadolinium corner was detected either in the niobates or in the tantalates of rare earths. Apart from  $FeNbO_4$ , the niobates and tantalates of indium and scandium have wolframite structure.  $SbTaO_4$  and  $SbNbO_4$  show stibiotantalite structure. The double oxides of niobium and tantalum with Rh, Ti, V, Cr, and Fe crystallize in the rutile lattice. Lattice constants of the 42 ternary oxides mentioned are quoted in the report; their structures are discussed.

---

### Einleitung und Literaturübersicht

Vor Beginn der Untersuchungen über ternäre Oxide des fünfwertigen Protactiniums vom Typ  $ABO_4$  erschien es vorteilhaft, entsprechende Vergleichssubstanzen des Niobs und Tantals darzustellen, um die Reaktionsbedingungen für die Umsetzungen mit  $Pa_2O_5$  festzulegen. Eine angenäherte Kenntnis des thermischen Verhaltens ist besonders notwendig, weil nur eine geringe Menge an  $Pa_2O_5$  zur Verfügung steht, so daß die thermischen Reaktionen im Milligrammaßstab (3—10 mg) durchgeführt werden müssen. Die Anzahl der Versuche zur Darstellung eines definier-

## KERNREAKTOR

Bau- und Electr. Ges. m. b. H.  
Verwaltung der Zentralbücherei

ten ternären Oxids muß auf ein Minimum beschränkt werden, da mit jedem Umsatz eine mehr oder weniger große Menge an  $\text{Pa}_2\text{O}_5$  verlorenggeht.

Bei der Durchsicht der Literatur über Verbindungen des Niobs und Tantals vom Typ  $\text{ABO}_4$  (wobei A immer ein dreiwertiges Kation und  $\text{B} = \text{Nb}^{5+}$  bzw.  $\text{Ta}^{5+}$  sein soll) wurde festgestellt, daß zwar mehrere Arbeiten auf diesem Gebiet vorhanden sind, eine generelle Behandlung aber noch nicht erfolgt ist. Während der Durchführung dieser Arbeit erschienen zwei Veröffentlichungen<sup>7)17)</sup>, die sich mit dieser Arbeit zum Teil überschneiden.

Die erste zusammenfassendere Abhandlung über ein bestimmtes Strukturgebiet der Niobate und Tantalate des Typus  $\text{ABO}_4$  erschien von BRANDT<sup>1)</sup>. BRANDT befaßte sich mit der Darstellung ternärer Oxide des Niobs und Tantals mit Rutilstruktur ( $\text{A} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Rh}$ ). Ternäre Oxide des Niobs und Tantals mit Rutilstruktur erhielt ebenfalls GOLDSCHMIDT<sup>2)</sup>. Er gibt die Zusammensetzung seiner ternären Oxide mit Rutilstruktur wie folgt an:

Im System  $\text{NiO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  liegt  $\text{NiO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 = \text{NiNb}_2\text{O}_6$  vor, die Rutilstruktur des  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  wandelt sich bei tieferer Temperatur in die Columbitstruktur um. Im System  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$  liegt eine Rutilstruktur bei der Zusammensetzung  $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{Nb}_2\text{O}_5 = \text{Co}_3\text{Nb}_4\text{O}_{14}$  vor, während im System  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$  die Rutilstruktur bei der Zusammensetzung  $\text{Nb}_{0,2}\text{V}_{1,8}\text{O}_5$  auftritt. Im System  $\text{TiO}_2/\text{NbO}_2$  liegt nach GOLDSCHMIDT eine feste Lösung von  $\text{TiO}_2$  in  $\text{NbO}_2$  oder umgekehrt mit statistischer Verteilung des  $\text{Nb}^{4+}$  bzw.  $\text{Ti}^{4+}$  vor. Bei einem Gehalt von unter 60 Mol-%  $\text{TiO}_2$  soll die Überstruktur des  $\text{NbO}_2$  vorliegen. In teilweisem Widerspruch zu GOLDSCHMIDT steht die Arbeit von KING und SUBER<sup>3)</sup>. Diese Autoren fanden im System  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5$  nur feste Lösungen und keine Bildung einer Rutilstruktur.

Über synthetischen, metamikten und rekristallisierten Fergusonit  $\text{YTao}_4$  berichtete zuerst BARTH<sup>4)</sup>. Er beschreibt  $\text{YTao}_4$  und  $\text{YNbO}_4$  als der tetragonalen Kristallklasse angehörend. Durch Untersuchungen an Einkristallen stellten FERGUSON<sup>5)</sup> und KANKOV<sup>6)</sup> etwa zur gleichen Zeit jedoch fest, daß  $\text{YTao}_4$  monoklin kristallisiert. Nach FERGUSON<sup>5)</sup> besitzt  $\text{YTao}_4$  folgende Gitterkonstanten  $a = 5,34 \text{ \AA}$ ;  $b = 10,94 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,07 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 95,3^\circ$ ; Raumgruppe  $\text{I } 2/a$  mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. Nach KANKOV<sup>6)</sup> existiert  $\text{YNbO}_4$  jedoch in zwei Modifikationen. Unterhalb  $750^\circ\text{C}$  soll eine gestörte tetragonale Scheelitstruktur vorliegen, während die eigentliche monokline Fergusonitstruktur sich erst oberhalb  $900^\circ\text{C}$  bilden soll. In einer zweiten Arbeit<sup>7)</sup> befaßt sich KANKOV mit der Darstellung und Charakterisierung von  $\text{LaNbO}_4$  sowie einiger weiterer Niobate der Seltenen Erden.  $\text{PrTaO}_4$  und  $\text{NdTaO}_4$  wurden von NIKITIN und GOROKLAV<sup>8)</sup> sowie KRYLOW und

<sup>1)</sup> K. BRANDT, Ark. Kem., Mineralog. Geol. **17 A** No. 15 (1943).

<sup>2)</sup> H. J. GOLDSCHMIDT, Metallurgia [Manchester] **62**, 211 (1960).

<sup>3)</sup> B. W. KING u. L. L. SUBER, J. Amer. ceram. Soc. **38**, 306 (1955).

<sup>4)</sup> T. BARTH, Norsk. geol. Tidsskr. **9**, 23 (1926).

<sup>5)</sup> R. B. FERGUSON, Canad. Mining J. **6**, 72 (1957).

<sup>6)</sup> A. I. KANKOV, Замиски Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineralog. Ges.] **86**, 432 (1957).

<sup>7)</sup> A. I. KANKOV, Доклады Академии Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **126**, 853 (1959).

<sup>8)</sup> O. T. NIKITIN u. L. N. GOROKLAV, Журнал неограниченной Химии (J. anorg. Chem.) **6**, 72 (1957).

STRELIN<sup>9)</sup> zuerst dargestellt und deren magnetische Eigenschaften untersucht. ISUPOV<sup>10)</sup> beschreibt magnetische Untersuchungen an  $La_2O_3 \cdot Nb_2O_5$ . PLOETZ et al.<sup>11)</sup> untersuchten das System  $Nb_2O_5/Dy_2O_3$ . Sie beschreiben die Bildung von  $DyNbO_4$  mit einem Schmelzpunkt von  $1950 \pm 20^\circ C$ , konnten aber die Struktur nicht aufklären.

DIHLSTRÖM<sup>12)</sup> berichtet über Untersuchungen an Stibiotantalit  $SbTaO_4$ ,  $SbTaO_4$  und  $Sb(Nb, Ta)O_4$  kristallisieren rhombisch in der Raumgruppe  $C_{2v}^9$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle, wobei  $SbTaO_4$  die folgenden Gitterkonstanten besitzt [nach STRUNZ<sup>13)</sup>]:  $a = 4,93 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,55 \text{ \AA}$  und  $c = 11,80 \text{ \AA}$ . Nach G. FRENZEL<sup>14)</sup> kristallisiert ein Bismutotantalit der Zusammensetzung  $Bi(Ta_{0,923}Nb_{0,072})O_4$  ebenfalls im  $SbTaO_4$ -Gitter. Laut BANDY<sup>15)</sup> existiert ebenfalls ein Stibiobismutotantalit  $(Bi, Sb)TaO_4$  mit rhombischer  $SbTaO_4$ -Struktur. Dagegen zeigen die reinen ternären Oxide  $BiNbO_4$  und  $BiTaO_4$  nach AURIVILLIUS<sup>16)</sup> eine trikline Struktur.

In einer Arbeit über Isomorphiebeziehungen in der monoklinen Wolframitgruppe berichtet SCHRÖCKE<sup>17)</sup> über  $ScNbO_4$ ,  $FeNbO_4$  und  $MnNbO_4$  mit Angabe der Gitterkonstanten. SCHRÖCKE beschreibt ferner die Darstellung von  $CoNbO_4$  und  $NiNbO_4$ , die aber nicht in reinem Zustand erhalten wurden.

### Zur Nomenklatur der ternären Oxide des Niobs und Tantals

Die meisten der bekannten ternären Oxide des allgemeinen Typs  $A_xBO_y$  lassen sich wie folgt in drei Gruppen einteilen:

a) Ternäre Oxide mit einem abgeschlossenen Komplexanion  $(BO_y)$ ; ein solches liegt z. B. bei den Phosphaten, Sulfaten usw. vor;

b) ternäre Oxide mit einem Riesenanion  $(BO_y)_\infty$ ; ein solches Riesenanion liegt z. B. bei der Wolframitstruktur usw. vor;

c) ternäre Oxide ohne Komplexanion oder Riesenanion; dies ist z. B. bei  $LiFeO_2$  oder  $Na_2CeO_3$  der Fall, die beide  $NaCl$ -Struktur besitzen. Hier liegt nur eine mehr oder weniger gute statistische Verteilung von z. B.  $Li^+$  und  $Fe^{3+}$  auf die Gitterplätze des  $Na^+$  im Kochsalzgitter vor.

Eine exakte Systematik der ternären Oxide hat noch den Einfluß der eindimensionalen oder mehrdimensionalen Verknüpfung der Sauerstoffionen [s. z. B. HOPPE<sup>18)</sup>] sowie das Verhältnis der Größe der einzelnen

<sup>9)</sup> E. J. KRYLOV u. N. N. STRELIN, Russ. Journ. of Inorg. Chem. **6**, 118 (1961).

<sup>10)</sup> V. A. ISUPOV, Известия Академии Наук СССР, Серия физическая (Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser.) **21**, 402 (1957).

<sup>11)</sup> G. L. PLOETZ, A. T. MUCCIGROSSO, L. M. OSIKA u. W. R. JOCOBY KAPL-2000-9 (1960).

<sup>12)</sup> K. DIHLSTRÖM, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 57 (1938).

<sup>13)</sup> H. STRUNZ, Mineralogische Tabellen, Akademische Verlagsgesellschaft Heidelberg (1957).

<sup>14)</sup> G. FRENZEL, Neues Jb. Mineralog., Mh. **1955**, 241.

<sup>15)</sup> BANDY, Rocks and Minerals, Peekskill N. Y. **26**, 512 (1951).

<sup>16)</sup> B. AURIVILLIUS, Ark. Kem., Mineralog. Geol. **3**, 153 (1951).

<sup>17)</sup> H. SCHRÖCKE, Beitr. Mineralog. Petrogr. **7**, 166 (1960).

<sup>18)</sup> R. HOPPE, Z. anorg. allg. Chem. **294**, 135 (1958).

Ionenradien zur Größe der Lücken in der dichtesten Kugelpackung des Sauerstoffs zu berücksichtigen<sup>19</sup>). Substanzen mit einem Komplexanion gemäß a) oder einem Riesenanion gemäß b) werden allgemein als Metallate (Phosphate, Wolframate usw.) bezeichnet<sup>20</sup>). Ternäre Oxide, bei denen gemäß c) weder ein Komplexanion noch ein Riesenanion vorliegt, sind als reine Doppeloxide aufzufassen und zu bezeichnen, also z. B.  $\text{LiFeO}_2$  als Lithium-Eisen(III)-Oxid.

Die in dieser Arbeit behandelten ternären Oxide des Niobs und Tantalats gehören im obigen Schema zu den Gruppen b) und c). Die ternären Oxide mit Wolframit-, Fergusonit- und Stibiotantalitstruktur besitzen ein Riesenanion  $(\text{BO}_6)_\infty$  und werden daher als Niobate und Tantalate bezeichnet. Bei den ternären Oxyden mit Rutilstruktur liegt eine statistische Verteilung<sup>21</sup>) von A und B auf die Gitterplätze des  $\text{Ti}^{4+}$  im  $\text{TiO}_2$  vor, diese Substanzen sind also als Doppeloxide, wie Chrom(III)-Niob(V)-Oxid, oder einfacher Chrom-Niob-Oxid zu bezeichnen. Die richtige Schreibweise dieser Doppeloxide wäre dementsprechend  $\text{A}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_2$ . Zur besseren Übersicht wird jedoch immer die verdoppelte Formel  $\text{ABO}_4$  benutzt.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Niobate und Tantalate mit Fergusonitstruktur

Nach der Aufklärung der Struktur des  $\text{YTaO}_4$  durch FERGUSON<sup>5</sup>) und KANKOV<sup>6</sup>) soll untersucht werden, ob die entsprechenden Verbindungen des Niobs und Tantalats mit Lanthan und den Seltenen Erden die gleiche Kristallstruktur besitzen. Falls dies der Fall ist, soll ferner festgestellt werden, ob in den Systemen  $\text{Me}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{Me}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$  mit  $\text{Me}_2\text{O}_3$  = Selten-Erd-Oxyd eine sogenannte Gadoliniumecke existiert. Unter der Gadoliniumecke versteht man dabei einen mehr oder weniger gut ausgebildeten Sprung chemischer oder physikalischer Eigenschaften beim Übergang von Gd zu Tb, d. h. nach Auffüllung des halbbesetzten 4f-Niveaus des Gd.

Die  $\text{ABO}_4$ -Struktur der Fergusonite wird gebildet, wenn man ein großes Kation mit einem relativ viel kleineren Kation kombiniert. Diese Struktur ist mit der Struktur des Stibiotantalits sehr nahe verwandt<sup>17</sup>). Auch hier ist die hexagonal dichteste Kugelpackung des Sauerstoffs stark verzerrt<sup>5</sup>).

<sup>19</sup>) E. W. GORTER, XVII. Intern. Kongreß f. Reine u. Angew. Chemie, München 1960, Vol. I, Butterworth, London.

<sup>20</sup>) R. HOPPE, Z. anorg. allg. Chem. **295**, 233 (1958).

<sup>21</sup>) R. WARDIN, „Progress in Inorganic Chemistry“, Vol. I, Interscience Publ. Inc. N. Y. (1959).

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen die Tab. 1 und 2. Hier sind von den Niobaten und Tantalaten des La, Y und der Seltenen Erden mit Fergusonitstruktur die Gitterkonstanten mit Fehlergrenzen, die berechneten und experimentell gefundenen Dichten sowie die aus den experimentell berechneten Dichten gefundene Zahl der Molekeln (Formeleinheiten) pro Elementarzelle angegeben.

Tabelle 1  
Niobate mit Fergusonitstruktur

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$	$d_{\text{exp.}}$	Z	$d_{\text{ber.}}$
LaNbO <sub>4</sub>	5,565 ± 0,002	11,528 ± 0,008	5,201 ± 0,002	94° 4' ± 2'	5,82 g/cm <sup>3</sup>	3,94	5,909 g/cm <sup>3</sup>
CeNbO <sub>4</sub>	5,539 ± 0,002	11,415 ± 0,009	5,165 ± 0,003	94° 33' ± 3'	6,04 g/cm <sup>3</sup>	3,98	6,061 g/cm <sup>3</sup>
PrNbO <sub>4</sub>	5,499 ± 0,002	11,342 ± 0,007	5,157 ± 0,002	94° 34' ± 3'	6,10 g/cm <sup>3</sup>	3,90	6,170 g/cm <sup>3</sup>
NdNbO <sub>4</sub>	5,468 ± 0,001	11,282 ± 0,009	5,144 ± 0,002	94° 32' ± 4'	6,31 g/cm <sup>3</sup>	3,99	6,324 g/cm <sup>3</sup>
SmNbO <sub>4</sub>	5,417 ± 0,002	11,166 ± 0,009	5,117 ± 0,002	94° 40' ± 2'	6,61 g/cm <sup>3</sup>	3,99	6,616 g/cm <sup>3</sup>
EuNbO <sub>4</sub>	5,393 ± 0,002	11,133 ± 0,009	5,113 ± 0,003	94° 35' ± 3'	6,67 g/cm <sup>3</sup>	3,98	6,705 g/cm <sup>3</sup>
GdNbO <sub>4</sub>	5,371 ± 0,002	11,090 ± 0,004	5,107 ± 0,002	94° 37' ± 2'	6,80 g/cm <sup>3</sup>	3,95	6,882 g/cm <sup>3</sup>
TbNbO <sub>4</sub>	5,349 ± 0,001	11,036 ± 0,009	5,085 ± 0,001	94° 37' ± 2'	6,93 g/cm <sup>3</sup>	3,95	7,012 g/cm <sup>3</sup>
DyNbO <sub>4</sub>	5,320 ± 0,001	11,000 ± 0,008	5,074 ± 0,004	94° 34' ± 4'	7,12 g/cm <sup>3</sup>	3,97	7,168 g/cm <sup>3</sup>
HoNbO <sub>4</sub>	5,298 ± 0,002	10,957 ± 0,009	5,068 ± 0,002	94° 29' ± 3'	7,15 g/cm <sup>3</sup>	3,93	7,267 g/cm <sup>3</sup>
ErNbO <sub>4</sub>	5,280 ± 0,001	10,916 ± 0,005	5,064 ± 0,002	94° 29' ± 5'	7,30 g/cm <sup>3</sup>	3,95	7,400 g/cm <sup>3</sup>
TmNbO <sub>4</sub>	5,262 ± 0,002	10,876 ± 0,005	5,049 ± 0,002	94° 31' ± 3'	7,51 g/cm <sup>3</sup>	4,00	7,514 g/cm <sup>3</sup>
YbNbO <sub>4</sub>	5,237 ± 0,002	10,842 ± 0,009	5,043 ± 0,003	94° 27' ± 5'	7,56 g/cm <sup>3</sup>	3,94	7,677 g/cm <sup>3</sup>
LuNbO <sub>4</sub>	5,229 ± 0,003	10,822 ± 0,008	5,042 ± 0,002	94° 23' ± 2'	7,69 g/cm <sup>3</sup>	3,97	7,750 g/cm <sup>3</sup>
YNbO <sub>4</sub>	5,293 ± 0,001	10,943 ± 0,008	5,065 ± 0,002	94° 32' ± 2'	5,53 g/cm <sup>3</sup>	3,96	5,583 g/cm <sup>3</sup>

Tabelle 2  
Tantalate mit Fergusonitstruktur

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	( $\beta$ )	$d_{\text{exp.}}$	Z	$d_{\text{ber.}}$
Pr <sub>0,9</sub> Nd <sub>0,1</sub> TaO <sub>4</sub>	5,588 ± 0,004	11,300 ± 0,008	5,159 ± 0,006	95° 42' ± 5'	7,80 g/cm <sup>3</sup>	3,94	7,912 g/cm <sup>3</sup>
NdTaO <sub>4</sub>	5,514 ± 0,001	11,237 ± 0,003	5,114 ± 0,002	95° 42' ± 2'	8,12 g/cm <sup>3</sup>	3,96	8,199 g/cm <sup>3</sup>
SmTaO <sub>4</sub>	5,455 ± 0,002	11,137 ± 0,009	5,091 ± 0,003	95° 44' ± 5'	8,47 g/cm <sup>3</sup>	3,97	8,548 g/cm <sup>3</sup>
EuTaO <sub>4</sub>	5,428 ± 0,001	11,103 ± 0,009	5,087 ± 0,002	95° 44' ± 4'	8,60 g/cm <sup>3</sup>	3,98	8,644 g/cm <sup>3</sup>
GdTaO <sub>4</sub>	5,405 ± 0,002	11,063 ± 0,007	5,084 ± 0,005	95° 35' ± 3'	8,76 g/cm <sup>3</sup>	3,97	8,830 g/cm <sup>3</sup>
TbTaO <sub>4</sub>	5,382 ± 0,002	11,022 ± 0,007	5,068 ± 0,002	95° 40' ± 3'	8,82 g/cm <sup>3</sup>	3,93	8,967 g/cm <sup>3</sup>
DyTaO <sub>4</sub>	5,354 ± 0,003	10,974 ± 0,008	5,061 ± 0,003	95° 43' ± 4'	8,97 g/cm <sup>3</sup>	3,92	9,147 g/cm <sup>3</sup>
HoTaO <sub>4</sub>	5,329 ± 0,002	10,935 ± 0,006	5,056 ± 0,002	95° 32' ± 6'	9,25 g/cm <sup>3</sup>	3,99	9,284 g/cm <sup>3</sup>
ErTaO <sub>4</sub>	5,306 ± 0,001	10,893 ± 0,009	5,042 ± 0,004	95° 44' ± 6'	9,27 g/cm <sup>3</sup>	3,93	9,443 g/cm <sup>3</sup>
YTaO <sub>4</sub>	5,239 ± 0,003	10,893 ± 0,009	5,056 ± 0,003	95° 31' ± 3'	7,50 g/cm <sup>3</sup>	3,95	7,592 g/cm <sup>3</sup>

Beim Vergleich der Tab. 1 und 2 fällt auf, daß LaNbO<sub>4</sub>, YNbO<sub>4</sub> sowie sämtliche Niobate der Seltenen Erden Fergusonitstruktur besitzen, während von den entsprechenden Tantalaten nur YTaO<sub>4</sub> und die Tantalate der Seltenen Erden von Nd bis Er in dieser Struktur kristallisieren.

Abweichende Strukturen zwischen Niobaten und Tantalaten wurden z. B. auch bei der Columbitstruktur  $AB_2O_6$  festgestellt ( $NiNb_2O_6-NiTa_2O_6$ ;  $MgNb_2O_6-MgTa_2O_6$  usw.). Dabei unterscheiden sich die Ionenradien des  $Nb^{5+}$  und  $Ta^{5+}$  nur sehr wenig:  $r_{(Nb^{5+})} = 0,69 \text{ \AA}$  und  $r_{(Ta^{5+})} = 0,68 \text{ \AA}$ .

$PrTaO_4$  in reiner Substanz besitzt keine  $YTaO_4$ -Struktur. Ersetzt man in  $PrTaO_4$  jedoch 10 Mol-% des  $Pr^{3+}$  durch  $Nd^{3+}$ , so wird die Fergusonitstruktur gebildet, während im Röntgendiagramm die Reflexe des reinen  $PrTaO_4$  vollständig verschwinden. Bei einem  $Nd^{3+}$ -Anteil von unter 10 Mol-% liegt das reine Gitter des  $PrTaO_4$  unbekannter Struktur vor,  $NdTaO_4$ -Reflexe sind im Röntgendiagramm nicht zu bemerken, obwohl in einer Röntgenaufnahme des Gemisches von  $PrTaO_4$  und 10 Mol-%  $NdTaO_4$  die Reflexe des  $NdTaO_4$  deutlich zu bemerken sind. Man kann deshalb annehmen, daß bei einem  $Nd^{3+}$ -Gehalt von 10 Mol-% und mehr Mischkristalle von  $NdTaO_4$  und  $PrTaO_4$  mit Fergusonitstruktur, bei geringem Nd-Gehalt dagegen Mischkristalle zwischen  $NdTaO_4$  und  $PrTaO_4$  mit der unbekannt Struktur des  $PrTaO_4$  vorliegen. Das Molvolumen der  $(Nd, Pr)TaO_4$ -Mischkristalle mit Fergusonitstruktur nimmt dabei linear mit Zunahme des  $Nd^{3+}$ -Gehalts ab. Ähnliche Verhältnisse liegen auch z. B. im System  $La_2O_3/Nd_2O_3/Lu_2O_3$  mit Perowskitstruktur vor<sup>22</sup>). Die gleiche Struktur wie  $PrTaO_4$  weist auch  $CeTaO_4$  auf, während  $LaTaO_4$  eine weitere verschiedene, unbekannt Struktur besitzt.

Es gelang nicht, Mischkristalle von  $(Ce, Nd)TaO_4$  mit Fergusonitstruktur darzustellen. Selbst bei einem Molverhältnis von  $Ce:Nd = 1:2$  wurden immer Gemische von  $CeTaO_4$  und  $NdTaO_4$  gefunden.

Die Röntgendiagramme der Tantalate der schweren Seltenen Erden Tm, Yb und Lu sind den Diagrammen der ternären Oxide mit Fergusonitstruktur sehr ähnlich, was auch für die relativen Intensitäten der einzelnen Reflexe gilt. Es treten jedoch einige zusätzliche Linien auf, die eine Indizierung nach Fergusonitstruktur nicht mehr erlauben.

Die Darstellung der ternären Oxide des Niobs und Tantals mit Promethium konnte nicht durchgeführt werden, da die Halbwertszeit des zur Verfügung stehenden Isotops  $Pm-147$  mit  $t_{1/2} = 2,6 \text{ a}$  zu kurz und damit die spezifische Aktivität ( $1 \text{ mg } Pm-147 = 570 \text{ mC}$ ) zu hoch ist, um selbst im Milligramm-Maßstab damit zu arbeiten. Das Isotop  $Pm-145$  mit der längeren Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 18 \text{ a}$  ist selbst in Mikrogrammengen ohne großen Aufwand nicht zu erhalten, da es aus  $Nd-145$  (mit 8,29% Isotopenhäufigkeit) mittels eines  $(p, n)$ -Prozesses in Beschleunigern hergestellt werden muß. Wie jedoch aus den Tab. 1 und 2 zu ersehen ist, besitzen die Niobate und Tantalate der das Pm eingrenzenden Seltenen Erden Nd und Sm Fergusonitstruktur, so daß dieselbe Struktur auch für  $PmNbO_4$  und  $PmTaO_4$  zu erwarten ist. Aus dem allgemeinen Gang der Gitterkonstanten

<sup>22</sup>) S. J. SCHNEIDER u. R. S. ROTH, J. Res. nat. Bur. Standards. 64 A, 317 (1960).

der Niobate und Tantalate der Seltenen Erden lassen sich die Gitterkonstanten von  $PmNbO_4$  und  $PmTaO_4$  interpolieren zu:

$PmNbO_4$ : $a = 5,44 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$PmTaO_4$ : $a = 5,48 \pm 0,01 \text{ \AA}$
$b = 11,23 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$b = 11,19 \pm 0,01 \text{ \AA}$
$c = 5,130 \pm 0,005 \text{ \AA}$	$c = 5,102 \pm 0,005 \text{ \AA}$
$\beta = 94^\circ 36' \pm 8'$	$\beta = 95^\circ 44' \pm 5'$

$PuNbO_4$  und  $PuTaO_4$  besitzen ebenfalls Fergusonitstruktur. Über ihre Darstellung und Gitterdaten wird später im Zusammenhang mit ternären Oxiden anderer Actiniden-Elemente berichtet.

Betrachtet man den Verlauf der Gitterkonstanten der Niobate und Tantalate der Seltenen Erden, so fällt auf, daß der Winkel der monoklinen Elementarzellen bei den Niobaten etwa um ein Grad geringer ist als bei den Tantalaten, sich aber jeweils in einer Verbindungsreihe kaum ändert:  $\beta$  (Niobate) =  $94^\circ 35' \pm 10'$  bzw.  $\beta$  (Tantalate) =  $95^\circ 38' \pm 10'$ . Der Wert von  $a$  ist bei den Tantalaten höher als bei den Niobaten, während für  $b$  und  $c$  die Niobate einen größeren Wert aufweisen. Vergleicht man bei den Tantalaten und Niobaten in der Reihe Nd–Er mit zunehmender Ordnungszahl der Seltenen Erden die relative Abnahme der einzelnen Werte von  $a$ ,  $b$  und  $c$ , so stellt man fest, daß  $a$  bei den Tantalaten,  $b$  und  $c$  bei den Niobaten stärker abnimmt. Betrachtet man die prozentualen Abnahmen der einzelnen Gitterkonstanten, so findet man, daß  $b$  am stärksten abnimmt mit Verringerung des Ionenradius des A-Atoms, während der Wert von  $c$  sich am wenigsten verändert. Die relativen Abnahmen der einzelnen Werte für  $a$ ,  $b$  und  $c$  – auf den jeweiligen arithmetischen Mittelwert der Endglieder bezogen – betragen in der Reihe Nd–Er bei den Tantalaten:

$$a : b : c = 0,605 : 1 : 0,21$$

bei den Niobaten:

$$a : b : c = 0,51 : 1 : 0,22.$$

Allgemein ist noch zu bemerken, daß die Differenz der Molvolumen zwischen Niobaten und Tantalaten mit zunehmender Ordnungszahl der Seltenen Erde geringer wird.

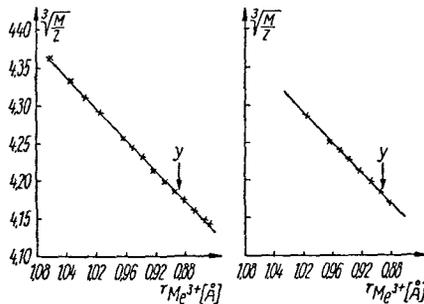


Abb. 1. Zur Frage der Gadoliniumecke bei den Niobaten und Tantalaten der Selt. Erden des Typus  $ABO_4$  mit Fergusonitstruktur

Zur Frage der Existenz einer Gadoliniumecke wurde in einem Diagramm  $\sqrt[3]{V/Z}$  gegen den Ionenradius der Seltenen Erden (Werte nach

TEMPLETON und DAUBEN<sup>23)</sup> aufgetragen (Abb. 1).  $\sqrt[3]{V/Z}$  wurde an Stelle des Molvolumens der Elementarzelle  $V$  gewählt, um auch auf der Ordinate des Diagramms einen linearen Maßstab zu erhalten. Durch die erhaltenen Punkte läßt sich sowohl bei den Niobaten als auch bei den Tantalaten eine durchgehende Gerade legen, d. h. eine Gadoliniumecke existiert in beiden Fällen nicht. Da das Molvolumen der Selten-Erd-Niobate mit abnehmendem Ionenradius des Selten-Erd-Ions stärker abnimmt als dasjenige der Tantalate, verlaufen die erhaltenen Geraden nicht parallel.

## 2. Untersuchungen über die Bildung fester Lösungen in den Systemen $Dy_2O_3/Nb_2O_5$ und $Dy_2O_3/Ta_2O_5$

Niobate und Tantalate einiger Actinidenelemente können infolge der hohen spezifischen Aktivität der zur Verfügung stehenden Isotope (z. B. Ac-227 und Cm-244) nur in Submilligrammengen gehandhabt und zur thermischen Reaktion eingesetzt werden, so daß eine Darstellung durch eingewogene und gepulverte Oxidmischung nicht anzuwenden ist. Es ist daher vor Beginn solcher Untersuchungen wichtig, genaue Kenntnisse entsprechender Systeme zu besitzen. Aus diesem Grund wurden die Systeme  $Dy_2O_3/Nb_2O_5$  bei  $1200^\circ \pm 30^\circ C$  und  $Dy_2O_3/Ta_2O_5$  bei  $1300 \pm 30^\circ C$  näher untersucht. Dabei wurden die Reaktionspartner im Sauerstoffstrom 3 mal 8 Stunden auf die angegebene Temperatur erhitzt.

Im System  $Dy_2O_3/Nb_2O_5$  stellten PLÖTZ und Mitarbeiter<sup>11)</sup> eine Löslichkeit von  $DyNbO_4$  in  $Dy_2O_3$  in den Grenzen von 58–74 Gewichtsprozenten fest. Dies entspricht 0–1 Mol  $Dy_2O_3$  pro Mol  $DyNbO_4$ . Wie in eigenen Versuchen festgestellt wurde, kann  $Dy_2O_3$  maximal  $0,9 \pm 0,1$  Mol  $DyNbO_4$  pro Mol  $Dy_2O_3$  in fester Lösung aufnehmen, vergleichbar mit dem Wert von PLÖTZ et al. Bei einem Verhältnis  $DyNbO_4 : Dy_2O_3 = 1 : 2$  existiert ein Zweiphasengebiet. Neben reinem  $Dy_2O_3$  ( $a = 10,665 \pm 0,007 \text{ \AA}$ ) liegt die dem eingewogenen Verhältnis entsprechende Menge der oben beschriebenen festen Lösung vor. Auf den erhaltenen Röntgenaufnahmen sind neben den scharf ausgeprägten Reflexen des  $DyNbO_4$  die stärker verwaschenen Reflexe der festen Lösung von  $0,9 \pm 0,1$  Mol  $DyNbO_4$  pro Mol  $Dy_2O_3$  mit  $a = 10,552 \pm 0,008 \text{ \AA}$  (Mittelwert aus 6 Messungen) zu bemerken. Ein einphasiges Gebiet, d. h. eine Lösung von  $DyNbO_4$  in  $Dy_2O_3$  mit einer geringen Menge an gelöstem  $DyNbO_4$ , wurde auch bei längerer Reaktionsdauer nicht festgestellt, doch wurden Versuche über einen sehr langen Zeitraum oder bei höherer Temperatur nicht durchgeführt.

<sup>23)</sup> O. H. TEMPLETON u. C. H. DAUBEN, J. Amer. chem. Soc. 76, 5237 (1954).

Eine Löslichkeit von  $Dy_2O_3$  bzw.  $Nb_2O_5$  in  $DyNbO_4$  konnte trotz zahlreicher Versuche nicht festgestellt werden.

Die Verhältnisse im System  $Dy_2O_3/Ta_2O_5$  entsprechen vollkommen den Verhältnissen im System  $Dy_2O_3/Nb_2O_5$ . Die Gitterkonstante der festen Lösung von  $0,9 \pm 0,1$  Mol  $DyTaO_4$  in  $Dy_2O_3$  ist mit  $a = 10,545 \pm 0,007 \text{ \AA}$  erwartungsgemäß etwas kleiner als im entsprechenden Nb-System.

Es kann also festgestellt werden, daß ein Überschuß  $A_2O_3$  bzw.  $B_2O_5$  keinen Einfluß auf die Gitterkonstante eines ternären Oxids mit Fergusonitstruktur hat, wie die vorstehenden Ergebnisse zeigen.

### 3. Niobate und Tantalate mit Wolframitstruktur

Der Strukturtyp der Wolframite<sup>24)</sup> entsteht unter den vielen Möglichkeiten von ternären Oxiden des  $ABO_4$ -Typs durch Kombination von mittelgroßen mit relativ kleineren Kationen. Die Wolframitstruktur besteht aus  $AO_6$  und  $BO_6$ -Oktaedern, wobei die Anordnung der Sauerstoffionen um die Kationen nicht vollständig einem regelmäßigen Oktaeder entspricht. Parallel zur b-c-Ebene bilden die Koordinationspolyeder abwechselnde  $AO_6$ - und  $BO_6$ -Schichten. Innerhalb jeder Schicht sind die Oktaeder abwechselnd über zwei verschiedene Kanten verknüpft, so daß gewinkelte Ketten entstehen, die die Struktur parallel c in der b-c-Ebene durchziehen. Die einzelnen Ketten der verschiedenen Schichten sind miteinander verknüpft, indem sich die Oktaeder an den Ecken berühren. Die Gesamtanordnung des Sauerstoffs entspricht einer etwas gestörten hexagonal dichtesten Kugelpackung.

Niobate mit Wolframitstruktur erhielt als erster SCHRÖCKE<sup>17)</sup>. Er stellte aus einer NaCl-Schmelze, in der die entsprechenden Oxide gelöst wurden,  $ScNbO_4$ ,  $FeNbO_4$  und  $MnNbO_4$  dar mit Angabe der monoklinen Gitterkonstanten.

Die in Tab. 3 beschriebenen Niobate und Tantalate werden durch Reaktionen im festen Zustand gewonnen.

Auffallend an Tab. 3 ist, daß  $FeTaO_4$  im Gegensatz zu  $FeNbO_4$  keine Wolframitstruktur besitzt.  $FeTaO_4$  besitzt, wie die Niedertemperaturmodifikation von  $FeNbO_4$ , Rutilstruktur.

Das von SCHRÖCKE<sup>17)</sup> beschriebene  $MnNbO_4$  stellt nach eigenen Untersuchungen ein Gemisch von  $MnNb_2O_6$  mit Columbitstruktur und einem höheren Manganoxid, meist  $Mn_3O_4$  dar. Auch in NaCl-Schmelze konnte kein  $MnNbO_4$  erhalten werden. Für das Vorliegen eines Gemisches von  $MnNb_2O_6$  und  $Mn_3O_4$  an Stelle von  $MnNbO_4$  sprechen folgende Ergebnisse:

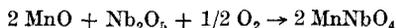
a) Bei der Reaktion  $2 MnO + Nb_2O_5$  im Temperaturgebiet von  $750-1150^\circ C$  (Festkörperreaktion) sowie über  $1150^\circ C$  (Schmelze) entsteht statt einer berechneten Gewichts-

<sup>24)</sup> R. KEELING, Acta crystallogr. [Copenhagen] **10**, 209 (1957).

Tabelle 3  
Niobate und Tantalate mit Wolframitstruktur

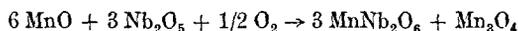
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\beta$	$d_{\text{exp.}}$	Z	$d_{\text{ber.}}$
InNbO <sub>4</sub>	4,837 ± 0,001	5,773 ± 0,001	5,145 ± 0,001	88° 51' ± 5'	6,22 g/cm <sup>3</sup>	1,98	6,281 g/cm <sup>3</sup>
InTaO <sub>4</sub>	4,829 ± 0,001	5,778 ± 0,003	5,160 ± 0,001	88° 37' ± 2'	8,25 g/cm <sup>3</sup>	1,99	8,302 g/cm <sup>3</sup>
ScNbO <sub>4</sub>	4,818 ± 0,002	5,665 ± 0,002	5,101 ± 0,001	88° 25' ± 2'	4,76 g/cm <sup>3</sup>	1,98	4,817 g/cm <sup>3</sup>
ScTaO <sub>4</sub>	4,809 ± 0,001	5,670 ± 0,002	5,118 ± 0,001	88° 20' ± 2'	6,84 g/cm <sup>3</sup>	1,98	6,902 g/cm <sup>3</sup>
FeNbO <sub>4</sub>	4,647 ± 0,002	5,617 ± 0,002	4,997 ± 0,002	90° ± 3'	5,36 g/cm <sup>3</sup>	1,98	5,418 g/cm <sup>3</sup>

zunahme von 3,93% für die Reaktion:



eine Gewichtszunahme von 1,2–1,4%.

Die Reaktion:



erfordert eine Gewichtszunahme von 1,31%, d. h. gute Übereinstimmung mit der gefundenen Gewichtszunahme.

b) Sämtliche Niobate des Typs ABO<sub>4</sub> sind in siedender 6 n HCl vollkommen unlöslich. Behandelt man dagegen das unter a) erhaltene Reaktionsprodukt bei etwa 60°C mit 2 n HCl, so geht die Hälfte des Mangans in Lösung. Als Rückstand verbleibt MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> mit Mn:Nb = 0,51:1.

c) Behandelt man das Reaktionsprodukt von a) mit einer HCl-KJ-Lösung, so wird diejenige Menge J<sub>2</sub> in Freiheit gesetzt, die auf ± 1,5% der aufgenommenen Sauerstoffmenge entspricht. Der Rückstand dieses Löseversuchs zeigt Mn:Nb = 0,49:1, d. h. es liegt MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> vor.

d) Die Pulveraufnahmen von „MnNbO<sub>4</sub>“, MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> sowie der Löserückstände von b) und c) sind identisch. Als zusätzliche Linie besitzt „MnNbO<sub>4</sub>“ bei  $d = 2,75$  einen schwachen, vermutlich zu Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gehörenden Reflex. SCHRÖCKE<sup>17)</sup> schrieb diesen Reflex einer Verunreinigung zu.

e) SCHRÖCKE gibt für „MnNbO<sub>4</sub>“ einen Winkel  $\beta = 90,971^\circ$  an, erhielt aber für (111) und (11 $\bar{1}$ ) keine Aufspaltung. Auf einem Goniometer-Diagramm mit  $1^\circ = 4 \text{ cm}$  müßten sich bei diesem Winkel die (111) und (11 $\bar{1}$ )-Reflexe zumindest so überlagern, daß bei einem einzelnen Reflex ein deutlicher Buckel entsteht. Eine Aufspaltung oder ein Buckel wurde aber nie beobachtet. Mit den angegebenen Gitterkonstanten für MnNbO<sub>4</sub> berechnet sich für Cu<sub>K $\alpha$</sub> -Strahlung

$$(111): 2\vartheta = 29,70^\circ \text{ und für}$$

$$(11\bar{1}): 2\vartheta = 30,08^\circ.$$

f) Rein äußerlich ist den Produkten der Festkörperreaktion zu MnNbO<sub>4</sub> eine Inhomogenität deutlich anzusehen. Präparate der Zusammensetzung „MnNbO<sub>4</sub>“, die aus einer NaCl-Schmelze dargestellt wurden, entsprechen den Produkten der thermischen Reaktion.

Da die Wolframit- und die Columbitstruktur sehr große Ähnlichkeit besitzen, sind die entsprechenden Pulveraufnahmen auch sehr ähnlich. Auf diese Weise kann sehr leicht eine Verwechslung eintreten, wenn keine zusätzlichen analytischen Untersuchungen vorliegen.

Abb. 2 zeigt die Röntgendiagramme von „MnNbO<sub>4</sub>“ und MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> sowie InNbO<sub>4</sub> als Vertreter der Wolframitstruktur. Mit Ausnahme einer zusätzlichen Linie bei „MnNbO<sub>4</sub>“

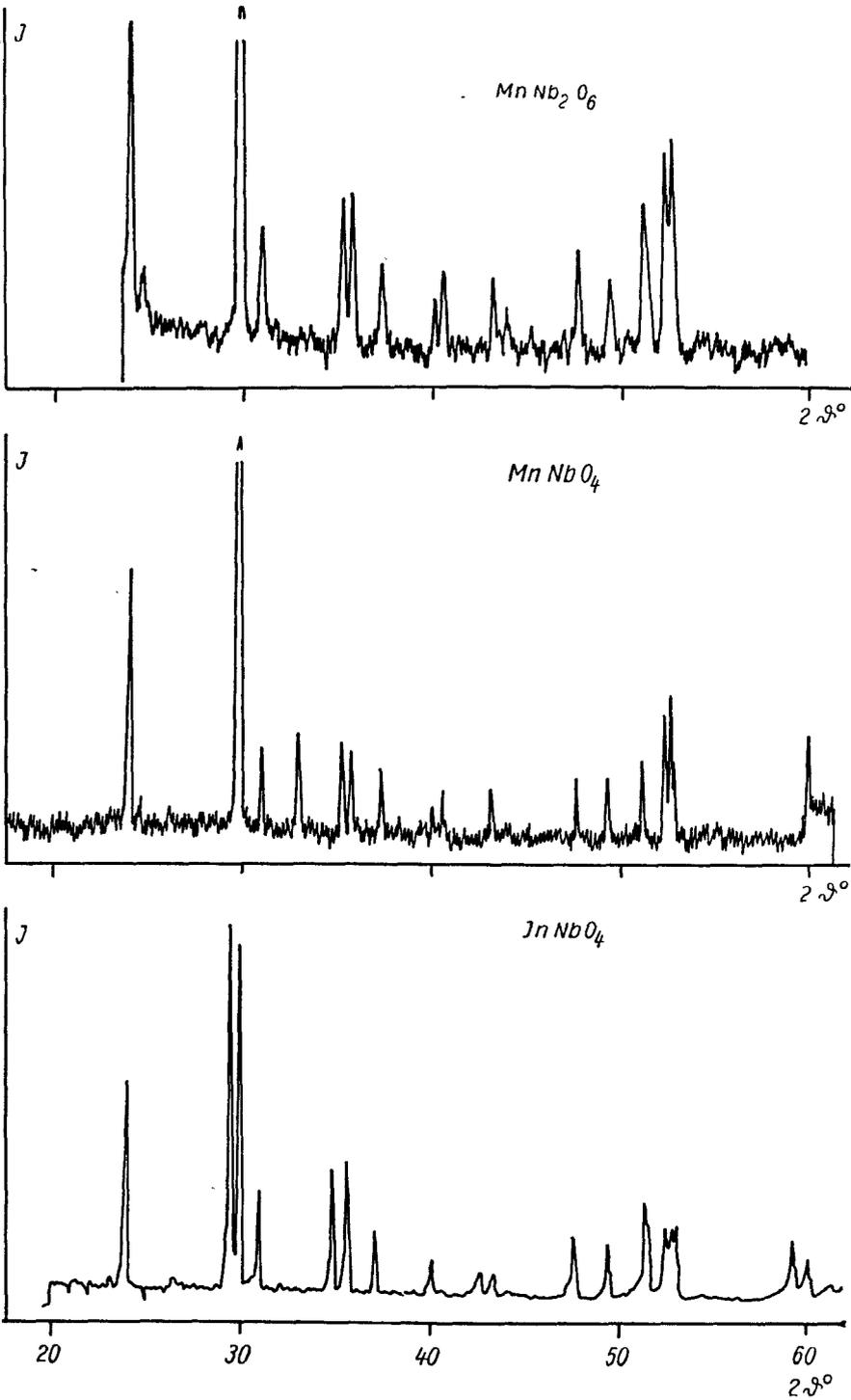


Abb. 2. Debyeogramme von  $MnNb_2O_6$ ,  $MnNbO_4$  und  $InNbO_4$

sind die Diagramme von „ $\text{MnNbO}_4$ “ und  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  ähnlich, was auch für die relativen Intensitäten gilt. Aus dem Vergleich der Diagramme von  $\text{InNbO}_4$  und  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  sieht man, daß — von der (111)-Aufspaltung abgesehen — die Röntgendiagramme der beiden Substanzen ähnlich, aber dennoch deutlich verschieden sind.

Bei den von SCHRÖCKE beschriebenen, jedoch ohne Gitterkonstanten angegebenen Niobaten „ $\text{CoNbO}_4$ “ und „ $\text{NiNbO}_4$ “ mit Wolframitstruktur dürfte es sich ebenfalls um ternäre Oxide mit Columbitstruktur und der analytischen Zusammensetzung  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  und  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  handeln. Der Beweis für die Nichtexistenz von „ $\text{CoNbO}_4$ “ und „ $\text{NiNbO}_4$ “ wurde wie bei  $\text{MnNbO}_4$  durchgeführt.

Versuche zur Darstellung von „ $\text{CoTaO}_4$ “ und „ $\text{NiTaO}_4$ “ führten ebenfalls nur zu den Ditantalaten  $\text{CoTa}_2\text{O}_6$  und  $\text{NiTa}_2\text{O}_6$  mit tetragonaler Tapiolit ( $\text{Fe, Mn}(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_6$ -Struktur<sup>1)</sup>).

$\text{FeNbO}_4$  ist dimorph. Neben der monoklinen Form mit Wolframitstruktur, die unterhalb etwa 1150 °C erhalten wurde, existiert noch ein Doppeloxyd der Zusammensetzung  $\text{FeNbO}_4$  mit Rutilstruktur, das aus einer  $\text{FeNbO}_4$ -Schmelze bei 1250 °C erhalten wurde. Die Umwandlung von  $\text{FeNbO}_4$  (Rutilstruktur) zu  $\text{FeNbO}_4$  (Wolframitstruktur) ist monotrop, da selbst 14tägiges Tempern des  $\text{FeNbO}_4$  mit Rutilstruktur kein  $\text{FeNbO}_4$  mit Wolframitstruktur ergab. Unterhalb des Schmelzpunktes von  $\text{FeNbO}_4$  wurde nur  $\text{FeNbO}_4$  mit Wolframitstruktur erhalten.

Eine Diskrepanz der Auffassung herrscht über die Struktur der Niedertemperaturmodifikation des  $\text{FeNbO}_4$  mit Wolframitstruktur. SCHRÖCKE<sup>12)</sup> beschreibt die Substanz — in Übereinstimmung mit eigenen Ergebnissen — als der Wolframitklasse angehörend, während GOLDSCHMIDT<sup>2)</sup> bei der Reaktion zwischen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  im Verhältnis 1:1 eine Columbitstruktur findet. Diese Columbitstruktur konnte bei einer Reaktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  im Verhältnis 1:1 nicht erhalten werden. In den Reaktionsprodukten der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1:1$  konnte kein freies Eisenoxid nachgewiesen werden.

Der Winkel der monoklinen Elementarzelle des  $\text{FeNbO}_4$  beträgt  $90,00^\circ \pm 0,05^\circ$ , d. h. die Niedertemperaturmodifikation von  $\text{FeNbO}_4$  ist als monoklin-pseudorhombisch anzusehen. SCHRÖCKE gibt für  $\text{FeNbO}_4$  als Winkel  $\beta = 90,117 \pm 0,037^\circ$  an, d. h. auch annähernd  $90^\circ$ . Bei dieser geringen Abweichung des Winkels  $\beta$  von  $90^\circ$  ist eine Aufspaltung der Reflexe (111) und ( $1\bar{1}\bar{1}$ ) in einem Pulverdiagramm nicht mehr zu bemerken.

Die Röntgendiagramme von  $\text{FeNbO}_4$  (Wolframitstruktur) und  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  (Columbitstruktur) sind deutlich verschieden.

#### 4. Niobate und Tantalate des Antimons und Wismuts

Im Verlaufe der Untersuchungen über die Struktur des Antimon-tetroxyds wurde von DIHLSTRÖM<sup>9)</sup> die Struktur des Stibiotantalits  $\text{SbTaO}_4$  bestimmt.  $\text{SbTaO}_4$  kristallisiert rhombisch in der Raumgruppe  $C_{2v}^9 = \text{Pna}$  mit 4 Molekeln pro Elementarzelle. Die mineralischen Präparate von  $\text{SbTaO}_4$  wiesen jedoch einen mehr oder weniger großen Gehalt an Niob auf.

Das Gitter des Stibiotantalits<sup>9)</sup> stellt ebenfalls eine hexagonal dichteste Kugelpackung des Sauerstoffs dar, die jedoch stark verzerrt ist. Die  $\text{TaO}_6$ -Oktaeder sind dabei regelmäßiger ausgebildet als die  $\text{SbO}_6$ -Oktaeder.

Erstere bilden parallel zur b-Achse in der a-c-Ebene gewinkelte Ketten, die über die Ecken miteinander verbunden sind. Die  $SbO_6$ -Oktaeder bilden parallel der b-Achse ebenfalls gewinkelte Ketten, die jedoch über Kanten miteinander verbunden sind. Die einzelnen Ketten sind untereinander durch Verknüpfung über Ecken und Kanten verbunden.

Die im Verlauf dieser Arbeit dargestellten, reinen Verbindungen  $SbTaO_4$  und  $SbNbO_4$  zeigt Tab. 4. Hier sind neben den Gitterkonstanten die berechneten und experimentell gefundenen Dichten angegeben.

Tabelle 4  
Gitterkonstanten von  $SbTaO_4$  und  $SbNbO_4$

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$d_{exp.}$	$d_{ber.}$	Z
$SbTaO_4$	4,906	5,540	11,807	7,55 g/cm <sup>3</sup>	7,589 g/cm <sup>3</sup>	3,98
$SbNbO_4$	4,930	5,562	11,822	5,63 g/cm <sup>3</sup>	5,709 g/cm <sup>3</sup>	3,95

$SbTaO_4$  und  $SbNbO_4$  zeigen eine unbeschränkte Mischbarkeit. In den Mischkristallen ändert sich das Molvolumen proportional der Konzentration der einzelnen Partner, wie Abb. 3 zeigt.

$BiNbO_4$  und  $BiTaO_4$  weisen eine von  $SbTaO_4$  verschiedene Struktur auf, obwohl nach FRENZEL<sup>14)</sup> Bismuthotantalit mit 7,2 Mol-%  $Nb_2O_5$  die gleiche Struktur wie Stibiotantalit besitzen soll. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Versuche zur Darstellung eines (Bi, Sb)  $TaO_4$  mit 20 bzw. 40 Mol-%  $Bi_2O_3$  brachten jedoch nur Gemische von  $BiTaO_4$  und  $SbTaO_4$ . Für einen isomorphen Ersatz des  $Sb^{3+}$  durch  $Bi^{3+}$  dürfte auch die Differenz der Ionenradien zu groß sein:

$$r_{(Bi^{3+})} = 0,96 \text{ \AA}; r_{(Sb^{3+})} = 0,76 \text{ \AA}^{25)}$$

Die Struktur von  $BiTaO_4$  und  $BiNbO_4$  wurde von AURIVILLIUS<sup>16)</sup> bestimmt. Beide Substanzen gehören der triklinen Kristallklasse an und besitzen folgende Gitterkonstanten:

Tabelle 5  
Gitterkonstante von  $BiNbO_4$  und  $BiTaO_4$  [nach AURIVILLIUS<sup>16)</sup>]

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
$BiNbO_4$	7,71	5,55	7,97	89°	77°	87°
$BiTaO_4$	7,69	5,60	7,78	89°	77°	86°

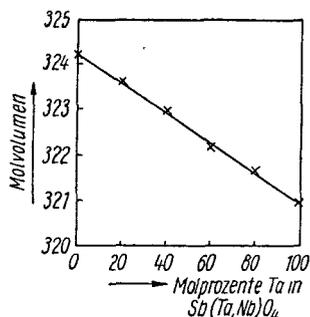


Abb. 3. Abhängigkeit des Molvolumens vom Verhältnis Nb:Ta in  $Sb(Ta, Nb)O_4$

Versuche zur Darstellung von  $AsNbO_4$  und  $AsTaO_4$  waren ohne Erfolg, da vor Beginn einer Reaktion zwischen  $As_2O_3$  und  $Me_2O_5$  ersteres fast quantitativ absublimierte, selbst wenn die Reaktionsmischung direkt in den angeheizten Reaktionsofen gebracht wurde.

<sup>25)</sup> L. H. AHRENS, Geochim. cosmochim. Acta [London] 2, 155 (1952).

## 5. Doppeloxyde des Niobs und Tantal mit Rutilstruktur

Die Anordnung der Sauerstoffatome im Rutilgitter entspricht sehr gut einer hexagonal dichtesten Kugelpackung. Die Kationen befinden sich in der Mitte eines Sauerstoffoktaeders. Die einzelnen  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder sind parallel der c-Achse über gleiche Kanten miteinander zu Ketten verknüpft. Die einzelnen Ketten sind über die Ecken der Oktaeder miteinander verbunden.

Doppeloxyde des Niobs und Tantal von Typ  $\text{ABO}_4$  mit Rutilstruktur wurden von Rh, Ti, V, Cr und Fe erhalten. In Tab. 6 sind von diesen Doppeloxyden die Gitterkonstanten sowie die berechneten und experimentell gefundenen Dichten aufgeführt.

Tabelle 6  
Doppeloxyde des Niobs und Tantal mit Rutilstruktur

	a [Å]	c [Å]	$d_{\text{exp.}}$	Z	$d_{\text{ber.}}$	Literaturwerte <sup>26)</sup>	
						$a_0$ [Å]	$c_0$ [Å]
RhNbO <sub>4</sub>	4,700 ± 0,002	3,019 ± 0,002	6,40 g/cm <sup>3</sup>	1,98	6,444 g/cm <sup>3</sup>	4,695	3,0201
RhTaO <sub>4</sub>	4,696 ± 0,003	3,028 ± 0,003	8,60 g/cm <sup>3</sup>	1,98	8,660 g/cm <sup>3</sup>	4,693	3,026
TiNbO <sub>4</sub>	4,712 ± 0,006	2,996 ± 0,004	5,04 g/cm <sup>3</sup>	1,98	5,100 g/cm <sup>3</sup>	—	—
TiTaO <sub>4</sub>	4,689 ± 0,006	3,070 ± 0,005	7,10 g/cm <sup>3</sup>	1,97	7,204 g/cm <sup>3</sup>	—	—
VNbO <sub>4</sub>	4,681 ± 0,006	3,033 ± 0,005	5,13 g/cm <sup>3</sup>	1,98	5,194 g/cm <sup>3</sup>	—	—
VTaO <sub>4</sub>	4,676 ± 0,006	3,043 ± 0,005	7,30 g/cm <sup>3</sup>	1,98	7,385 g/cm <sup>3</sup>	—	—
CrNbO <sub>4</sub>	4,646 ± 0,002	3,011 ± 0,002	5,26 g/cm <sup>3</sup>	1,97	5,338 g/cm <sup>3</sup>	4,644	3,011
CrTaO <sub>4</sub>	4,641 ± 0,002	3,018 ± 0,003	7,48 g/cm <sup>3</sup>	1,97	7,586 g/cm <sup>3</sup>	4,635	3,015
FeNbO <sub>4</sub>	4,690 ± 0,002	3,056 ± 0,002	4,80 g/cm <sup>3</sup>	1,98	4,861 g/cm <sup>3</sup>	4,689	3,056
FeTaO <sub>4</sub>	4,683 ± 0,003	3,051 ± 0,002	7,43 g/cm <sup>3</sup>	1,99	7,465 g/cm <sup>3</sup>	4,681	3,048

Bei den vorstehend beschriebenen Doppeloxyden erhebt sich die Frage nach der Wertigkeit von A und B, d. h. liegt im  $\text{ABO}_4$ -Gitter  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VO}_4}$  oder  $\text{A}^{\text{VI}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_4$  vor. Eine analytische Festlegung der Wertigkeitsstufen ist nicht möglich, ebenfalls dürfte eine Bestimmung der Wertigkeit durch Messung der magnetischen Suszeptibilität schwierig sein.

Auf Grund der bekannten Wertigkeitsstufen und ihrer thermischen Stabilität dürfte für die Doppeloxyde des Rh, Cr und Fe mit Nb bzw. Ta die Auffassung als  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VO}_4}$  zutreffen. Es sind zwar Verbindungen des vierwertigen Rh, Cr und Fe mit Sauerstoff<sup>27)</sup> bekannt, doch ist ihre thermische Stabilität gering oder sie sind, wie im Falle des  $\text{Cr}^{\text{IV}}$ , nur in inerter Atmosphäre bei erhöhter Temperatur stabil. Diese Doppeloxyde sind

<sup>26)</sup> K. SAGEL, Tab. zur Röntgenstrukturanalyse, Springer-Verlag (1958).

<sup>27)</sup> R. SCHOLDER, Angew. Chem. 70, 583 (1958).

deshalb z. B. als Rhodium(III)-Niob (V) Oxid zu formulieren. Auf Grund ähnlicher Überlegungen läßt sich auch eine  $A^{IV}B^{IV}O_4$ -Annahme der Doppeloxide des Ti und V mit Tantal ausschließen, da Tantal in Verbindungen mit Sauerstoff fast ausschließlich fünfwertig auftritt. Ein reines  $TaO_2$  ist nicht bekannt, obwohl sich  $NbO_2$ - $TaO_2$ -Mischkristalle mit geringem Ta-Gehalt durch Reduktion herstellen lassen<sup>28)</sup>.

Die Frage nach den Wertigkeiten von Ti und V bzw. Nb in  $TiNbO_4$  und  $VNbO_4$  ist nicht eindeutig zu beantworten. Auf Grund der Analogie mit den anderen Doppeloxiden des ABO-Typs mit Rutilstruktur wird eine Struktur als  $Ti^{III}Nb^VO_4$  bzw.  $V^{III}Nb^VO_4$  angenommen. Dafür spricht auch, daß die Ionenradien von  $Ti^{25}$  ( $r = 0,69 \text{ \AA}$ ) und  $V^{3+}$  ( $r = 0,65 \text{ \AA}$ ) mit dem Ionenradius von  $Nb^{5+}$  ( $r = 0,69 \text{ \AA}$ ) besser übereinstimmen als die einzelnen Ionenradien der vierwertigen Elemente: ( $r_{(Ti^{4+})} = 0,64 \text{ \AA}$ ;  $r_{(V^{4+})} = 0,61 \text{ \AA}$ ;  $r_{(Nb^{4+})} = 0,69 \text{ \AA}$ ). Beweiskräftig ist die Erklärung der Wertigkeit mit Hilfe der Größe der Ionenradien nicht, sie kann nur als zusätzlicher Anhaltspunkt gewertet werden. Durch Polarisationswirkung kann eine stärkere Deformation der Elektronenhülle erfolgen, die eine Veränderung der Größe der Ionenradien zur Folge hat.

Die Darstellung der Doppeloxide des Rh, Cr und Fe erfolgt am zweckmäßigsten durch thermische Reaktion der beiden Oxide  $A_2O_3$  und  $B_2O_5$  oberhalb  $950^\circ C$ , unterhalb dieser Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering. Da die Doppeloxide mit V und Ti ein Ion in einer reduzierten Wertigkeitsstufe besitzen, gibt es mehrere einfache Darstellungsmöglichkeiten, z. B. für  $TiNbO_4$  die Reaktion:

- a)  $TiO_2 + NbO_2$
- b)  $Ti_2O_3 + Nb_2O_5$
- c)  $TiO_2 + Nb_2O_5 + Ti$
- d)  $TiO_2 + Nb_2O_5 + Nb$ .

Diese Reaktionen müssen jeweils im Hochvakuum oder einer Argon-schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Für die Reindarstellung von  $VNbO_4$  wurde die Reaktion nach b), für  $TiNbO_4$  die Reaktion nach c) gewählt.

Die Doppeloxide des Ti, V und Rh mit Nb und Ta sind schwarz, diejenigen des Fe und Cr besitzen eine braune Farbe.

## 6. Niobate und Tantalate mit unbekannter Struktur

In dieser Arbeit wurden folgende Niobate und Tantalate erhalten, deren Struktur durch Vergleich mit bekannten Strukturtypen nicht be-

<sup>28)</sup> H. REMY, Lehrbuch der Anorg. Chemie, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1959, Bd. II, S. 138.

stimmt werden konnte:  $\text{LaTaO}_4$ ,  $\text{CeTaO}_4 + \text{PrTaO}_4$ ,  $\text{TmTaO}_4 + \text{YbTaO}_4$  +  $\text{LuTaO}_4$ ,  $\text{GaNbO}_4$ ,  $\text{GaTaO}_4$ ,  $\text{AlNbO}_4$  und  $\text{AlTaO}_4$ . Das Zeichen + zwischen zwei ternären Oxiden bedeutet, daß diese Verbindungen wohl die gleiche Struktur besitzen. Zur Aufklärung dieser Strukturen müssen wahrscheinlich Einkristallverfahren angewandt werden, was nicht das Ziel dieser Arbeit war.

## Präparative Methoden

### 1. Reinheit der Reagenzien

Als  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  wurde ein 99,8proz. Präparat der Firma Fluka verwendet, während das  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  der gleichen Firma einen Reinheitsgrad von 99,5% aufweist. Für einige Untersuchungen wurde  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  bzw.  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  nach SENISE und SANT'AGOSTINO<sup>29)</sup> und LUKE<sup>30)</sup> gereinigt. Die mit diesen Pentoxiden dargestellten ternären Oxide besaßen die gleichen Gitterkonstanten wie die mit den nicht gereinigten Pentoxiden dargestellten ternären Oxide.

Die Selten-Erd-Oxide wiesen einen bestätigten Gehalt von 99,9% der gewünschten Seltenen Erde auf. Sie stammen wie  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  mit 99,7% von der Firma K. Rasmus, Hamburg.  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  war ein Produkt der Firma W. C. Heraeus, Hanau.

Die übrigen Chemikalien waren solche von größter Reinheit der Firmen Fluka und Merck.

$\text{V}_2\text{O}_5$  wurde durch Reduktion von  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit  $\text{H}_2$  erhalten, während  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  aus  $\text{TiO}_2 + \text{Ti}$  (99,2–99,5%) dargestellt wurde.

### 2. Durchführung der Versuche

Die beiden Oxide wurden im Verhältnis 1:1 eingewogen, in einer Achatschale gut durchgemischt und in Sinterkorundschiffchen auf die angegebene Temperatur gebracht. Die Reaktionstemperaturen betragen bei den Tantalaten  $1350 \pm 50^\circ\text{C}$ , bei den Niobaten  $1250 \pm 50^\circ\text{C}$ , die Reaktionszeit bei diesen Temperaturen 2 mal 8 Stunden, wobei nach dem ersten Umsatz die Substanz nochmals durchgemischt wurde. Die Substanz wurde danach langsam abgekühlt. Die verwendete Menge an Oxiden betrug je nach Oxid 0,5–1,5 g.

Die Versuche wurden zumeist in Luft oder im Sauerstoffstrom durchgeführt. War eine Reduktion während der Umsetzung nötig ( $2 \text{CeO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{CeTaO}_4$  oder  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{VTaO}_4$  u. a.), so wurde im  $\text{H}_2$ -Strom gearbeitet. Bei Reaktionen, die eine inerte Gasatmosphäre erforderten ( $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{VNbO}_4$  u. a.), wurde in einem Argonstrom gearbeitet.

Das verwendete Argon der Firma „Gesellschaft für Lindes Eismaschinen AG“ hatte einen Reinheitsgrad von 99,95% mit einem Sauerstoffgehalt von unter  $5 \cdot 10^{-3}\%$ . Das Argon wurde vor Eintreten in den Reaktionsofen nochmals wie folgt gereinigt: Zur weiteren Herabsetzung des Sauerstoffgehalts wurde das Argon bei  $900^\circ\text{C}$  über Titanspäne geleitet, danach durch eine reduzierte, alkalische Lösung von 9.10-Antrachinon-2-sulfonsäure, die die letzten Spuren  $\text{O}_2$  entfernen soll<sup>31)</sup>. Das Gas wurde danach mit Silicagel und  $\text{P}_2\text{O}_5$  ge-

<sup>29)</sup> P. SENISE, L. SANT'AGOSTINO, *Analytica chim. Acta* **22**, 296 (1960).

<sup>30)</sup> C. L. LUKE, *Analytic. Chem.* **31**, 904 (1959).

<sup>31)</sup> F. W. KARASEK, R. J. LOYD, D. E. LUFFER u. E. H. HOUSER, *Analytic. Chem.* **28**, 233 (1956).

trocknet, wobei in einigen Fällen der größte Teil der Feuchtigkeit zuvor durch Kühlung mit flüssiger Luft ausgefroren wurde.

Vor Reaktionsbeginn wurde der Reaktionsofen 24 Stunden mit dem gereinigten Argon gespült.

### 3. Analytische Methoden

Die Präparate wurden zumeist vor und nach der Reaktion gewogen, um Gewichtsveränderungen festzustellen.

Da von einem eingewogenen Verhältnis ausgegangen wurde, brauchte von den erhaltenen Reaktionsprodukten nur eine Komponente analytisch bestimmt zu werden. Eingewogene und analytisch bestimmte Prozentzahlen stimmten in fast allen Fällen auf  $\pm 0,5\%$  bis  $1\%$  überein.

Tabelle 7  
Analyse der  $ABO_4$ -Niobate und Tantalate

Substanz	% $Nb_2O_5$ ber.	% $Nb_2O_5$ gef.	Substanz	% $Ta_2O_5$ ber.	% $Ta_2O_5$ gef.
$LaNbO_4$	44,93%	44,4%	$NdTaO_4$	56,77%	57,1%
$CeNbO_4$	44,74%	44,2%	$SmTaO_4$	55,90%	54,9%
$PrNbO_4$	44,63%	44,1%	$EuTaO_4$	55,66%	55,2%
$NdNbO_4$	44,13%	44,2%	$GdTaO_4$	54,93%	55,1%
$SmNbO_4$	43,26%	43,4%	$TbTaO_4$	54,71%	54,5%
$EuNbO_4$	43,03%	42,8%	$DyTaO_4$	54,23%	54,0%
$GdNbO_4$	42,31%	42,1%	$HoTaO_4$	53,90%	54,4%
$DyNbO_4$	41,61%	41,5%	$ErTaO_4$	53,54%	54,3%
$TbNbO_4$	42,08%	42,0%	$YTaO_4$	66,18%	66,0%
$HoNbO_4$	41,30%	41,0%	$ScTaO_4$	76,21%	76,4%
$ErNbO_4$	40,95%	41,3%	$InTaO_4$	61,41%	60,9%
$TmNbO_4$	40,79%	40,2%			
$YbNbO_4$	40,28%	39,8%			
$LuNbO_4$	40,05%	39,5%	$FeTaP_4$	73,45%	72,5%
$YNbO_4$	54,07%	53,5%	$CrTaO_4$	74,40%	74,2%
			$RhTaO_4$	63,52%	64,1%
$ScNbO_4$	65,84%	66,2%	$VTaO_4$	74,67%	74,6%
$FeNbO_4$	62,47%	61,6%	$TiTaO_4$	75,45%	75,5%
$CrNbO_4$	63,62%	64,2%	$SbTaO_4$	60,25%	60,0%
$RhNbO_4$	51,16%	51,3%			
$VNbO_4$	63,94%	63,5%			
$TiNbO_4$	64,90%	64,9%			
$SbNbO_4$	47,69%	47,3%			
$InNbO_4$	48,91%	48,6%			

Tantal wurde nach ALIMARIN und FRIED<sup>32)</sup> durch Fällung mit Phenylarsonsäure abgetrennt, umgefällt und zu Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verglüht. Niob wurde nach der Methode von KNOWLES und LUNDELL<sup>33)</sup> mittels eines JONES-Reduktors zu Nb<sup>IV</sup> reduziert und dieses mit Ce(IV)-Sulfat unter Verwendung von Ferroin als Indikator titriert. Bei denjenigen Substanzen, bei denen die Niob- bzw. Tantalbestimmung auf die zuvor beschriebene Weise nicht durchführbar war (z. B. EuNbO<sub>4</sub>, CrNbO<sub>4</sub>, TiTaO<sub>4</sub>), wurde das Nb bzw. Ta nach den Methoden von SENISE und SANT'AGOSTINO<sup>22)</sup> bzw. LUKE<sup>30)</sup> photometrisch bestimmt. Die Genauigkeit dieser Bestimmung ist jedoch etwas geringer.

Vor einer Analyse wurden sämtliche Präparate mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, was besonders bei den Tantalaten mit Rutilstruktur oft 1–2 Stunden in Anspruch nahm. Bei den Substanzen mit einem reduzierten Ion TiTaO<sub>4</sub>, CeNbO<sub>4</sub> usw. wurde weiterhin die Gewichtszunahme beim Glühen an der Luft bestimmt.

#### 4. Röntgenographische Untersuchungen

Die Röntgenaufnahmen der meisten Präparate wurden mit Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung durchgeführt, für einige Mn- und Fe-Präparate wurde jedoch Fe<sub>Kα</sub>-Strahlung verwendet. Die Aufnahmen wurden mit einem Zählrohrgoniometer (Kristalloflex IV der Firma Siemens und Halske) bzw. einer normalen DEBYE-SCHERRER-Röntgenapparatur (Kristalloflex II der Firma Siemens und Halske) erhalten. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden reinstes Si und NaCl als Eichsubstanzen verwendet. Die Einstellung des Zählrohrgoniometers wurde so gewählt, daß auf dem geschriebenen Diagramm 1° = 4 cm betragen.

Herrn Prof. Dr. W. SEELMANN-EGGEBERT möchte ich für die allseitige Förderung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. SCHOLDER für die Genehmigung, in seinem Institut einige Röntgenaufnahmen mit dem Zählrohrgoniometer durchführen zu dürfen. Herrn J. PRAUSE danke ich für seine Mithilfe bei den experimentellen Untersuchungen. Der Kristalloflex II ist ein Leihgerät der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der ich für die Überlassung ebenfalls danke.

<sup>32)</sup> J. P. ALIMARIN u. B. J. FRIED, Заводская Лаборатория [Betriebs.-Lab.] 7, 913 (1938).

<sup>33)</sup> H. B. KNOWLES u. G. E. F. LUNDELL, J. Res. nat. Bur. Standards 42, 405 (1949).

Karlsruhe, Lehrstuhl für Radiochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe und Institut für Radiochemie Kernforschungszentrum Karlsruhe.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Februar 1962.