

Zur Darstellung und Struktur einer neuen FeNbO₄-Modifikation

Synthesis and Structure of a New Polymorph of FeNbO₄

HERBERT BRUNNER¹ und REGINALD GRUEHN

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **31b**, 318–320 [1976]; eingegangen am 21. Oktober 1975)

Iron Niobate, Crystal Structure, Electron Diffraction, High Resolution Electron Microscopy

Three different polymorphs of FeNbO₄ were prepared by chemical transport. One of them is a new modification, which crystallizes in the GaNbO₄-type, monoclinic, space group C2, $a = 12.52 \text{ \AA}$; $b = 3.83 \text{ \AA}$; $c = 6.67 \text{ \AA}$; $\beta = 107.5^\circ$. The detailed structure, composed of 2×2 'blocks' of corner shared metal-oxygen octahedra, was investigated by electron-diffraction and two-dimensional high resolution electron microscopy.

Bisherige Untersuchungen an FeNbO₄, insbesondere von Strukturen² und Stabilitätsgebieten³ gingen von Gemengen (1:1) der binären Komponenten Fe₂O₃ und Nb₂O₅ aus, die auf Versuchstemperaturen von 500 bis 1475 °C erhitzt wurden^{3,4}. Hierbei entsteht FeNbO₄ in drei Modifikationen (Tab. I).

Tab. I. Polymorphie von FeNbO₄.

Temperaturbereich	FeNbO ₄ -Modifikation
RT bis 1085 °C	Wolframit-Typ (monoklin)
1085 bis 1380 °C	α -PbO ₂ -Typ (orthorhomb.)
1380 bis 1410 °C	Rutil-Typ (tetragonal)
1410 bis 1475 °C*	Rutil-Typ (tetragonal)

RT = Raumtemperatur, bei $T \leq 500 \text{ °C}$ waren bisher keine Phasenumwandlungen feststellbar.

* Proben teilweise oder vollständig geschmolzen.

Die Umwandlungen zwischen den einzelnen Modifikationen sind reversibel und laufen bei den Umwandlungstemperaturen sehr schnell ab. Deshalb konnten FeNbO₄ (α -PbO₂-Typ) und FeNbO₄ (Rutil-Typ) nur durch rasches Abschrecken der erhitzten Proben auf Raumtemperatur einphasig erhalten werden^{2,3}.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. GRUEHN, Institut für Anorganische und Analytische Chemie II, D-6300 Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, BRD.

Darstellungsmethoden

Chemische Transportreaktionen im Temperaturgefälle ($T_2 \rightarrow T_1$, $T_2 > T_1$)^{5,6} ermöglichen die Darstellung von kristallinen FeNbO₄-Modifikationen auch bei niedrigen Versuchstemperaturen:

In einer Untersuchung des Systems Fe₂O₃-Nb₂O₅ mit Transportexperimenten^{1,7} wurde FeNbO₄ (*Wolframit-Typ*) in der weniger heißen Zone der Transportrohre bei $T_1 = 900 \text{ °C}$ ($T_2 - T_1 = 100 \text{ °C}$) abgeschieden, wenn man Gemenge von Fe₂O₃ und Nb₂O₅ (1:1, 1:2 oder 1:3) bei T_2 vorgab und Cl₂ (1 atm, 20 °C) als Transportmittel wählte. Verschwand nach längerer Versuchszeit die Fe₂O₃-reichere Phase bei T_2 oder wurde ein Transportexperiment erst nach vollständigem Verbrauch des Bodenkörpers bei T_2 abgebrochen, so erhielt man bei T_1 Gemenge von FeNbO₄ (*Wolframit-Typ*) und FeNb₁₁O₂₉ (monoklin)⁸. Das Auftreten von FeNbO₄ (*Wolframit*) bei $T_1 = 900 \text{ °C}$ ist mit den früheren Beobachtungen im Einklang (vgl. Tab. I).

Bei niedrigeren Abscheidungstemperaturen, z. B. $T_1 = 340 \text{ °C}$ bis 420 °C ($T_2 - T_1 = 160$ bis 180 °C) mit Cl₂ + NbCl₅ als Transportmittel^{1,7} trat FeNbO₄ (*Rutil-Typ*) neben T -Nb₂O₅ auf. Möglicherweise wurde der Rutil-Typ hier metastabil abgeschieden. Eine Umwandlung in FeNbO₄ (*Wolframit*) konnte nicht beobachtet werden.

Mit $T_1 = 600 \text{ °C}$ bis 700 °C (z. B. $T_1 = 640 \text{ °C}$, $T_2 - T_1 = 220 \text{ °C}$, Zusatz von Cl₂ + NbCl₅) entstanden neben FeNbO₄ (*Wolframit-Typ*) und monoklinem, dunkelgrünem FeNb₁₁O₂₉ tafelförmige

FeNbO₄-Kristalle einer bisher unbekanntem Modifikation, die im Durchlicht tiefbraun erschienen und sich deshalb von FeNb₁₁O₂₉ abtrennen ließen. Mikroanalysen dieser ausgelesenen Kristalle nach dem Bathophenanthrolin-Verfahren⁹ ergaben die mittlere Zusammensetzung (Fe,Nb)O_{2,038}, berechnet für die Oxidationsstufen Fe³⁺ und Nb⁵⁺.

Röntgenographische Untersuchungen von FeNbO₄ (GaNbO₄-Typ)

Die weitgehende Übereinstimmung der Guinier-Diagramme zerriebener Kristalle der neuen FeNbO₄-Modifikation ließen auf eine Strukturverwandtschaft mit AlNbO₄¹⁰ und besonders mit GaNbO₄¹¹ schließen, deren Strukturen durch Einkristalluntersuchungen gesichert sind. Aus der monoklin indizierbaren Guinier-Aufnahme (Cu-Kα₁) erhielten wir die Gitterkonstanten:

$$a = 12,52 \text{ \AA}; b = 3,83 \text{ \AA}; c = 6,67 \text{ \AA}, \beta = 107,5^\circ.$$

Eine Intensitätsrechnung mit den atomaren Parametern der monoklinen GaNbO₄-Struktur (Raumgruppe C2, Fe³⁺ auf den Ga³⁺-Lagen) gab eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten (*R* = 0,14).

Tab. II. Indizierung der Reflexe und Vergleich der berechneten und gemessenen Intensitäten für FeNbO₄ (GaNbO₄-Typ).

<i>h k l</i>	<i>sin</i> ² <i>θ</i> (ber.)	<i>sin</i> ² <i>θ</i> (beob.)	<i>I</i> (ber.)	<i>I</i> (beob.)*	<i>d</i> (ber.)
0 0 1	14,67	14,59	312	220	6,360
2 0 0	16,65	16,54	140	101	5,969
2 0 -1	21,92	21,92	192	194	5,203
2 0 1	40,72	40,73	258	216	3,817
1 1 0	44,64	44,65	1000	841	3,646
0 0 2	58,67	58,65	539	546	3,180
4 0 -1	62,47	62,50	308	302	3,082
4 0 0	66,60	66,63	158	187	2,985
3 1 0	77,94	77,96	197	211	2,759
3 1 -1	78,51	78,52	279	287	2,749
4 0 -2	87,68	87,64	150	194	2,601
1 1 -2	93,91	93,89	239	288	2,513
4 0 1	100,07	100,02	61	72	2,435
3 1 1	106,71	106,70	155	221	2,358
3 1 -2	108,41	108,38	56	113	2,339
1 1 2	112,71	112,68	56	93	2,294
0 0 3	132,01	132,04	213	220	2,120
6 0 -1	136,33	136,36	238	232	2,086
5 1 0	144,54	144,53	31	41	2,026
6 0 0	149,86	149,92	23	24	1,990
5 1 -2	156,22	156,12	35	41	1,949
0 2 0	161,90	161,87	432	429	1,914
1 1 -3	162,55	162,50			

* Photometrisch bestimmte Intensitäten, Skalenfaktor 1,7158.

Beschreibung der Kristallstruktur

FeNbO₄ (GaNbO₄-Typ) ist wie GaNbO₄ und AlNbO₄ aus „ReO₃-Blöcken“ von (2 × 2 × ∞) Oktaedern aufgebaut, die in Richtung der *c*-Achse der monoklinen Elementarzelle über gemeinsame Ecken zu unbegrenzten Bändern, und – senkrecht zu *a* – mit benachbarten, um ± 1/2 *b* verschobenen Oktaedern über gemeinsame Kanten zu Zickzack-Ketten verknüpft sind. Die durch die Kantenverknüpfungen entstehenden Bereiche höherer Packungsdichte können nach A. D. WADSLEY¹² als „shear planes“ bezeichnet werden (vgl. Abb. 1).

Dieser Aufbau schließt an die gut bekannten Strukturen von Verbindungen mit der Zusammensetzung Me₉O₂₁ (3 × 3-Blöcke, z. B. TiNb₂O₇) und Me₁₆O₄₀ (4 × 4-Blöcke, z. B. N-Nb₂O₅) an.

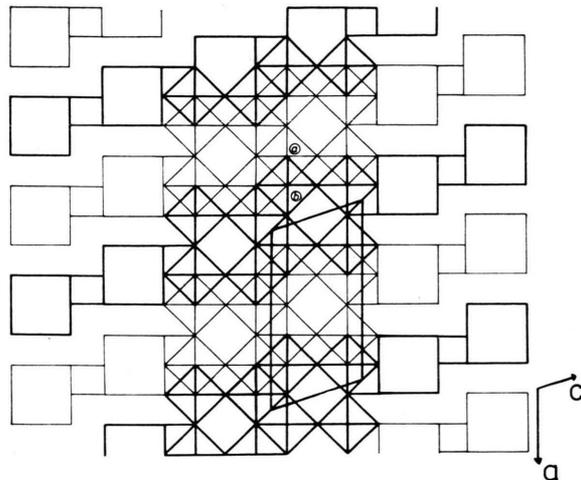


Abb. 1. GaNbO₄-Struktur, idealisiert, Projektion parallel [010]. Durch die unterschiedliche Verknüpfung resultieren zwei Oktaedertypen (a) und (b) mit verschiedenen Zusammensetzungen, die im Verhältnis 1:1 angeordnet sind:

(a) MeO_{1/2}O_{4/3}O_{1/4}; (b) MeO_{1/2}O_{2/3}O_{3/4}.

Elektronenbeugung und Durchstrahlungselektronenmikroskopie¹³

Arbeitsmethode

FeNbO₄-Kristalle vom GaNbO₄-Typ wurden sorgfältig gemörsert, mit dest. H₂O aufgeschlämmt und auf ein mit einer Kohle-Folie bedampftes Cu-Netzchen gebracht. Nach dem Trocknen wurde das Netzchen mit einem Probenhalter in das Elektronenmikroskop (Philips EM 300) überführt. Kristallbruchstücke der Probe, die dünne, keilförmige Kanten aufwiesen, waren besonders zur Durchstrahlung geeignet. Die Orientierung dieser Bruch-

stücke auf dem Cu-Netzchen ließ sich durch Elektronenbeugungsuntersuchungen bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV feststellen. Zur zweidimensionalen Abbildung der Realstruktur wurden Kristalle verwendet, deren Beugungsdiagramm lediglich *h0l*-Reflexe des reziproken Gitters in möglichst symmetrischer Verteilung um den Primärstrahl zeigten. Der Primärstrahl und etwa 10 gebeugte *h0l*-Reflexe wurden durch eine 30 μ -Objektivblende ausgeblendet. Besonders kontrastreiche und scharfe Durchstrahlungsaufnahmen ließen sich bei etwa 900 Å Unterfokus erhalten.

Abb. 2 zeigt links oben die Elektronenbeugungsaufnahme (*h0l*-Projektion) eines dünnen FeNbO₄ (GaNbO₄-Typ)-Kristalls. Die Aufnahme stellt einen Ausschnitt des reziproken Gitters dar. Die aus den parallel zu *a* und *c* und für den Winkel β resultieren die Werte:

$$a/2 = 6,3 \text{ \AA}, c = 6,7 \text{ \AA}, \beta = 107^\circ.$$

Damit ist, unabhängig von der Auswertung der Guinier-Aufnahme, direkt bestätigt, daß die neue

Abständen in Richtung der reziproken Achsen *a** und *c** ermittelten Gitterkonstanten *a*, *c* und der Winkel β stimmen mit den Daten aus der röntgenographischen Untersuchung überein.

Die Durchstrahlungsaufnahme dieses Kristalls (Beschleunigungsspannung 100 kV, Primärvergrößerung 523000-fach, vgl. Abb. 2) zeigt zwei sich kreuzende Scharen von parallelen, schwarzen „fringes“¹³, die „shear planes“ in Richtung der kristallographischen *a*- und *c*-Achse zugeordnet werden können. Insbesondere im Bereich der Kristallkante sind die nahezu quadratischen Umrisse von (2 × 2)-Oktaederblöcken zu erkennen (vgl. Abb. 1). Für die Abstände der „fringes“ FeNbO₄-Modifikation das GaNbO₄-Bauprinzip besitzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – danken wir für die Unterstützung durch Sachmittel.

¹ Teil der Dissertation H. BRUNNER, Gießen 1975.

² R. S. ROTH und J. L. WARING, Amer. Mineral. **49**, 242 [1964].

³ F. LAVES, G. BAYER und A. PANAGOS, Schweiz. Mineralog. u. Petrograph. Mitt. **43**, 1, 217 [1963].

⁴ C. KELLER, Z. Anorg. Allg. Chem. **318**, 89 [1962].

⁵ H. SCHÄFER, Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

⁶ F. P. EMMENEGGER und A. PETERMANN, J. Crystal Growth **2**, 33 [1968].

⁷ H. BRUNNER, Diplomarbeit, Gießen 1972.

⁸ V. K. TRUNOV, L. M. KOVBA und Z. YA. POL'SHCHIKOVA, Russ. J. Inorg. Chem. **13** (6), 786 [1968].

⁹ A. R. GAHLER, R. M. HAMNER und R. C. SHUBERT, Anal. Chem. **33**, 1937 [1961].

¹⁰ B. F. PEDERSEN, Acta Chem. Scand. **16**, 421 [1962].

¹¹ B. MOROSIN und A. ROSENZWEIG, Acta Crystallogr. **18**, 874 [1965].

¹² A. D. WADSLEY und S. ANDERSSON, in „Perspectives in Structural Chemistry“, Vol. III, 1, Verlag J. Wiley, New York 1970.

¹³ J. G. ALLPRESS und J. V. SANDERS, J. Appl. Cryst. **6**, 165 [1973].

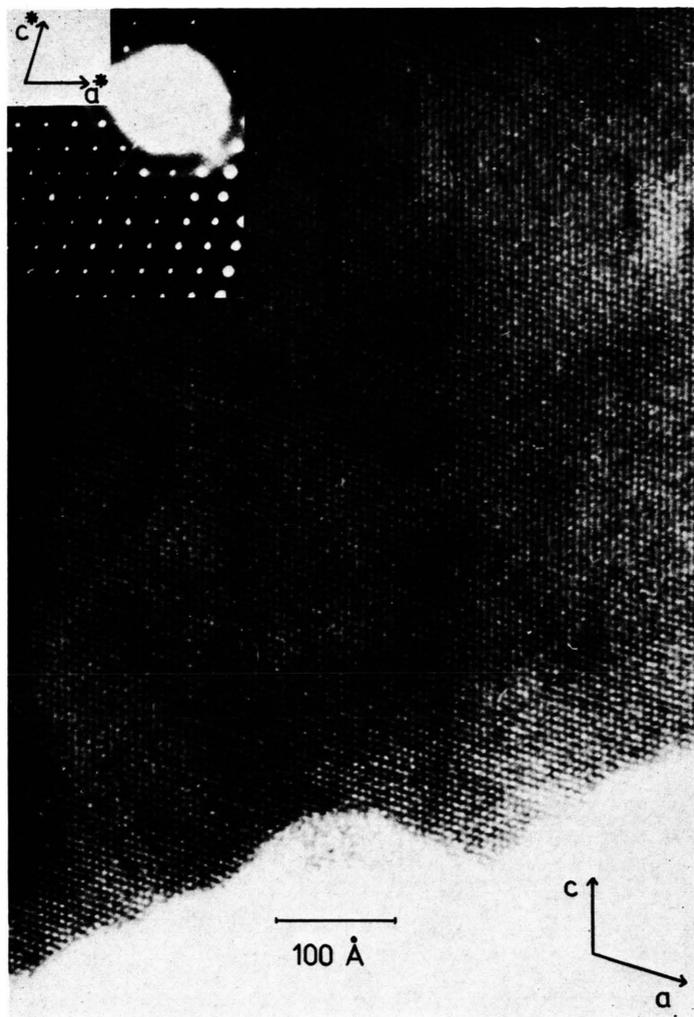


Abb. 2. Elektronenbeugung und Durchstrahlungsaufnahme eines FeNbO_4 (GaNbO_4 -Typ)-Kristalls.

