Zur Darstellung und Kristallstruktur von β -NbO₂

Synthesis and Crystal Structure of β -NbO₂

H.-J. Schweizer und Reginald Gruehn*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen
Heinrich Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Herrn Professor Dr. Albert Rabenau zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **37b**, 1361–1368 (1982); eingegangen am 9. Juli 1982

Substoichiometric NbO₂, Synthesis by Chemical Transport, Crystal Structure

By using chemical transport reactions with various transporting agents (HgCl₂, NbCl₅, Nb₃O₇Cl) a slightly substoichiometric NbO₂-phase, β -NbO₂, was obtained from samples with O/Nb $\sim$ 1.5 (source; T > 1373 K) and with deposition temperatures > 1273 K (sink). The range of composition of β -NbO₂ was found to exist from NbO_{1.990} to NbO_{1.998}.

The structure of the tetragonal, column-shaped black crystals was determined by X-ray diffraction. It crystallizes tetragonally in the space group I4₁ with lattice constants $a = 9.693(3)$ Å, $c = 5.985(1)$ Å and $Z = 16$ formula units.

The crystal structure of β -NbO₂ is shown to be a deformed rutile type. As in α -NbO₂ the Nb-atoms are grouped in pairs. However, both oxides are different with respect to their long-range order.

1. Einleitung

Neben α -NbO₂ [1, 2, 3], dessen Struktur seit 20 Jahren bekannt ist [4–6] und das eine Phasenumwandlung in α' -NbO₂ [7] zeigt, wurde von R. Gruehn [8–10] beim Erhitzen von Nb/Nb₂O₅-Gemengen mit O/Nb $\leq$ 2,0 unter Zusatz eines Mineralisators (Nb₃O₇Cl) eine weitere Dioxidphase β -NbO₂ reproduzierbar erhalten. Das Guinier-Diagramm der neuen Phase ließ sich mit Hilfe der Methode von P. M. De Wolff [11] tetragonal indizieren [8]. Heterogene Gemenge aus α - und β -NbO₂ (max. 1:1) konnte D. Bergner [12] durch Reduktion von Nb₂O₅-Pulver mit definierten H₂/H₂O-Gasmischungen (Eis/Wasser-Mischung, Elektrolytwasserstoff, T = 1523 K) darstellen.

Das vereinzelte Auftreten von β -NbO₂-Einkristallen bei Transportexperimenten (NbO/NbO₂-Ausgangsbodenkörper, Transportmittel Iod [13]) ermöglichte W. Mertin [14] eine erste strukturelle Charakterisierung der neuen Dioxidphase. Nach Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen kristallisiert β -NbO₂ wie die α -Form in der Raumgruppe I4₁/a; die aus den Einkristallaufnahmen ermittelten Gitterkonstanten betragen $a_0 = 9,68$ Å; $c_0 = 5,975$ Å; vgl. Abschn. 4.

Von H. Schäfer *et al.* [9] wurde darauf hingewiesen, daß β -NbO₂ stets neben NbO auftritt; die Zusammensetzung wurde zu $2,000 \pm 0,001$ O/Nb bestimmt und ein reversibler Übergang in β' -NbO₂

bei 1073 K gefunden. Nach späteren elektronenmikroskopischen Untersuchungen von J. R. Gannon und R. J. Tilley [15] an NbO/NbO₂-Präparaten, in denen erst mit O/Nb $\leq$ 1,99 ein NbO-Anteil erkennbar (Guinier-Aufnahmen) wird, existiert neben NbO stets eine leicht „substöchiometrische“ Dioxidphase ($1,99 \leq$ O/Nb < 2,0) mit der Raumsymmetrie P4₁ und den Gitterkonstanten $a_0 = 13,699$ Å, $c_0 = 5,982$ Å. Diese Dioxidphase konnte jedoch substantiell nicht angereichert werden. Wie ein näherer Vergleich der d-Werte dieser Phase mit denen von α - und β -NbO₂ zeigt, ist die von den Autoren als „Übergangsstruktur“ diskutierte Phase als heterogenes Gemenge dieser uns bekannten Niobdioxide anzusehen.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, die Frage der Darstellung phasenreiner β -NbO₂-Präparate und ihrer Struktur einer Klärung näher zu bringen.

2. Phasenreine Darstellung von β -NbO₂

2.1. Transportexperimente im System NbO/NbO₂

Wie thermodynamische Rechnungen und Experimente im System NbO/NbO₂ mit Transportmittelzusatz zeigen [16, 17], eignen sich für eine reproduzierbare Darstellung von β -NbO₂ die Transportmittel NbCl₅ und HgCl₂. Die Bedingungen sind dafür so zu wählen, daß

1) die Oxidation der Ausgangsbodenkörper bei ihrer Reaktion mit dem Transportgas begrenzt wird (beim Einsatz von HgCl₂ durch höhere NbO-Zusätze; beim Arbeiten mit NbCl₅ durch weitgehenden

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Gruehn.
0340-5087/82/1100-1361/\$ 01.00/0

Ausschluß von H₂O, um die Bildung des „Oxidationsmittels“ NbOCl₃ zu unterdrücken) und

2) eine vollständige Gleichgewichtseinstellung in den Ausgangsbodenkörpern zu Beginn des eigentlichen Transports erreicht werden kann [16].

Arbeitstechnik: Alle Experimente wurden in geschlossenen Ampullen aus Quarzglas durchgeführt, deren Abmessungen der Art des verwendeten Transportmittels entsprechend gewählt wurden. Die Quarzglasrohre und das eingesetzte Nb₂O₅ wurden an der Vakuumpumpe ($\sim 10^{-2}$ Torr) ausgeheizt. Nach vollständiger Beschickung wurden die Ampullen erneut evakuiert und abgeschmolzen. Die Erhitzung von Rohren mit 10–12 cm Länge erfolgte in elektrisch beheizten Zweizonenöfen. Kleinere Transportrohre (Variante C) wurden im natürlichen Temperaturgefälle eines Silitstabofens erhitzt. Der Ausgangsbodenkörper befand sich stets bei der höheren Temperatur T₂, da der unter den vorliegenden Bedingungen über die Gasphase wandernde Anteil des Bodenkörpers (β -NbO₂) stets zum weniger heißen Ende des Rohres (bei T₁) transportiert wird. Die Identifizierung der Bodenkörper erfolgte röntgenographisch mit Guinier-Aufnahmen (Guinier-Kamera mit 360 mm Umfang, CuK α -Strahlung, Quarzmonochromator, Tiefquarz als Vergleichssubstanz).

Transportmittel HgCl₂ [18, 19] (Variante A): Nb₂O₅ (Pulver, Reinheit 99,9%, Fa. Fluka) und Nb-Folie (Fa. Heraeus) wurden in das „heißere“ Ende (T₂) der Transportrohre eingeführt. Die Bruttozusammensetzung der entstehenden Gemenge ($\sim 1,5$ g) betrug O/Nb $\sim 1,5$. Bei einem Rohrvolumen von 12 cm³ (Länge 10–12 cm, $\varnothing = 1,2$ cm) wurden maximal 140 mg HgCl₂ zugesetzt. Im Temperaturgradienten $\Delta T = T_2 - T_1 = 100$ K wurde β -NbO₂ bei T₁ = 1300 K in Form schwarzer, meist regellos verwachsener Oktaeder abgeschieden. Bei einer Versuchsdauer von > 100 h beträgt die Transportrate max. 0,7 mg/h.

Transportmittel NbCl₅ [16], dargestellt durch Reaktion von Nb mit Cl₂ [19, 20] (Variante B): Die Transportrohre (Länge 10–12 cm, $\varnothing = 1,55$ cm, Vol ~ 20 cm³) wurden wie unter A mit Nb/Nb₂O₅-Gemenge (~ 1 g, O/Nb $\sim 1,5$) und einsublimiertem NbCl₅ (≤ 135 mg) gefüllt und anschließend im Temperaturgradienten $\Delta T = 100$ K mindestens 70 h erhitzt. Bei einem Teil der Versuche wurden die Rohre anstatt zu evakuieren vor dem Zuschmelzen mit CO₂ (1 atm, 298 K) gefüllt. Die Abscheidung von β -NbO₂ erfolgte auf der weniger heißen Seite bei T₁ = 1273 K in Form schwarzer, tetragonaler Prismen. Die Kristalle sind aufgrund von Hohlräumen oder rechteckigen Kanälen z.T. erheblich inhomogen (vgl. Abb. 1). Die Transportrate beträgt max. 3 mg/h.

Transportmittel NbCl₅ aus Nb₃O₇Cl [16, 21] (Variante C): Nb/Nb₂O₅-Gemenge (~ 1 g, O/Nb $\sim 1,5$) wurden mit Nb₃O₇Cl (< 170 mg Nb₃O₇Cl, Darstel-

Abb. 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von β -NbO₂-Kristallen aus Transportexperimenten mit NbCl₅. Größe (Breite = b) der Kristalle (von links nach rechts): b = 0,25 mm; b = 0,2 mm; b = 2 mm; b = 0,4 mm.

lung vgl. [22]) in Transportrohren (Länge < 4 cm, $\varnothing = 1,1$ cm, Vol ~ 4 cm³) im Temperaturgradienten $100 \leq \Delta T \leq 200$ K ca. 6 d erhitzt, wobei T₂ ~ 1500 K ist. Die mittlere Transportrate für β -NbO₂ (schwarze Oktaeder) beträgt 0,2 mg/h.

2.2. Isotherme Erhitzung von Nb/Nb₂O₅-Gemengen mit Nb₃O₇Cl-Zusatz [8]

In geschlossenen Quarzglasrohren (Vol ~ 1 cm³) wurden Nb/Nb₂O₅-Gemenge ($\sim 1,5$ g; O/Nb = 1,92) mit max. 15 mg Nb₃O₇Cl bei 1473 K im Silitstabofen ca. 60 h erhitzt; dabei entstanden gut kristallisierte Präparate von β -NbO₂, die nur wenig durch NbO verunreinigt waren. Werden Nb-Folie und Nb₂O₅-Tablette räumlich getrennt eingesetzt, so findet die NbO-Bildung am Nb-Metall statt, während Nb₂O₅ in nahezu phasenreines β -NbO₂ übergeht.

3. Phasenverhältnisse nahe NbO₂

Bei der Darstellung auf unterschiedlichen Wegen (z.B. chemischer Transport, Erhitzung heterogener Gemenge) tritt in Proben mit einer Gleichgewichtszusammensetzung O/Nb $\geq 2,0$ ausschließlich α -NbO₂ sowie als höhere Nachbarphase Nb₁₂O₂₉ [9] auf. Im System NbO/NbO₂ entstehen z.B. bei Erhitzung entsprechender Nb/Nb₂O₅-Gemenge (O/Nb $< 2,0$) ohne Transportmittelzusatz nahezu unabhängig

von Reaktionsdauer und -temperatur [8, 15] stets Präparate, die außer α -NbO₂ und NbO auch Spuren von β -NbO₂ enthalten. Es gelang jedoch nicht, den Anteil an β -NbO₂ bei dieser Darstellungsweise zu erhöhen. In Übereinstimmung hiermit wandelt sich β -NbO₂ (Pulver) in Gegenwart von NbO beim Aufheizen (7 K/h) in Abwesenheit von Transportmittel (z.B. unter praktisch sauerstofffreiem Argon) bei $T > 510$ K irreversibel in α -NbO₂ um (Pulveraufnahmen mit kontinuierlich aufheizbarer Guinier-Kamera). In parallelen Versuchen mit β -NbO₂-Einkristallen, die in NbO-Pulver (entgast bei 10^{-2} Torr; 473 K) eingebettet und mehrere Tage (> 3 d) bei $T > 670$ K erhitzt wurden, gingen die Kristalle ohne Änderung ihrer äußeren Form teilweise in α -NbO₂ über, wie anschließend angefertigte Guinier-Aufnahmen zeigen.

Die größere Stabilität von β -NbO₂/NbO-Gemengen bei hoher Temperatur (> 1100 K), in Gegenwart eines Transportmittels (Abschnitt 2) könnte dagegen darauf zurückzuführen sein, daß im ternären System Nb/O/Cl auch die Gasphase an der Einstellung der Abscheidungs- bzw. Bildungszustände mit minimaler freier Enthalpie beteiligt ist. Der berechnete Stabilitätsgewinn ist (für $T = \text{konst.}$) abhängig von der Zusammensetzung der eingesetzten β -NbO₂-Phase und verschwindet für streng stöchiometrisches β -NbO₂ (O/Nb = 2,00) [17]. Demgegenüber wird bei Temperaturen $T < 1100$ K der auftretende Stabilitätsgewinn des β -NbO₂/NbO-Paares gegenüber einem äquivalenten α -NbO₂/NbO-Gemenge für den Fall der Bildung und des Transports heterogener Phasengemenge zunehmend geringer [16].

Die Phasenbreite von β -NbO₂-Einkristallen, die im chemischen Transport bei $T = 1300$ K abgeschieden und anschließend auf Raumtemperatur abgeschreckt wurden, ermittelten wir mit Hilfe einer Mikroanalysemethode [23] zu $1,990 \leq \text{O/Nb} \leq 1,998$. Eine Stabilisierung von β -NbO₂ gegenüber α -NbO₂ durch Einbau von SiO₂ (aus der Quarzglaswand der Transportrohre) ist auszuschließen, da für Kristalle beider Formen ein Gehalt $< 0,01$ Gew. % SiO₂ gefunden wurde [24].

Entsprechend dem skizzierten Verhalten handelt es sich bei der Verbindung β -NbO₂ um eine nahe der Grenze stabil/metastabil existente leicht „substöchiometrische“ Dioxidphase, deren Stabilität in Gegenwart der genannten Transportmittel (Abschn.

2) gegenüber α -NbO₂ (α' -NbO₂) mit steigender Temperatur (> 1100 K) deutlich zunimmt.

4. Ermittlung der Metrik und Symmetrie

Anhand einer Guinier-Aufnahme (CuK α_1 -Strahlung; Quarzmonochromator) mit T-Quarz als internem Standard wurden mittels Ausgleichsrechnung für tetragonal indiziertes β -NbO₂ folgende Gitterkonstanten bestimmt^b:

$$a_0 = 9,693(3) \text{ \AA}; c_0 = 5,985(1) \text{ \AA}$$

Tab. I bringt die beobachteten und berechneten d-Werte sowie die geschätzten Filmintensitäten (s. hierzu Abb. 2).

Tab. I. Beobachtete und berechnete d-Werte in Å sowie geschätzte Filmintensitäten von β -NbO₂; tetragonale Indizierung^b.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{berech.}	<i>d</i> _{beob.}	<i>I</i> _{beob.}
1	0	1	5,093	5,096	vw
2	1	1	3,511	3,514	w
2	2	0	3,427	3,428	vst
3	0	1	2,843	2,846	w
2	0	2	2,546	2,546	vst
3	2	1	2,452	2,454	vw
4	0	0	2,423	2,423	st
2	2	2	2,254	2,255	m
4	1	1	2,188	2,190	vw
4	2	0	2,167	2,168	w
1	0	3	1,954	1,955	w
5	0	1	1,844	1,844	w
2	1	3	1,812	1,812	w
4	2	2	1,755	1,755	vst
5	2	1	1,724	1,724	w
4	4	0	1,714	1,713	st
3	0	3	1,698	1,698	vw
3	2	3	1,602	1,602	w
6	1	1	1,540	1,540	vw
6	2	0	1,533	1,532	st
4	1	3	1,521	1,522	w
0	0	4	1,496	1,496	m
4	4	2	1,487	1,488	vw
5	4	1	1,468	1,467	vw
6	0	2	1,422	1,421	st
6	3	1	1,405	1,405	vw
4	3	3	1,390	1,390	w
2	2	4	1,371	1,371	m
6	2	2	1,364	1,364	vw
7	0	1	1,349	1,350	vw

Abb. 2. Guinieraufnahmen (CuK α_1 -Strahlung) von a) α -NbO₂, b) β -NbO₂, c) T-Quarz als Vergleich und d) θ -Skala.

Zur Geometrie der Elementarzellen von α - und β -NbO₂:

$a_0(\beta\text{-NbO}_2) \cong 1/2 \sqrt{2} a_0(\alpha\text{-NbO}_2)$; $c_0(\beta\text{-NbO}_2) \cong c_0(\alpha\text{-NbO}_2)$ mit $V(\beta\text{-NbO}_2) \cong 1/2 V(\alpha\text{-NbO}_2)$. Da $Z(\alpha\text{-NbO}_2) = 32$ [4] ist, kristallisiert β -NbO₂ mit $Z = 16$ Formeleinheiten NbO₂ in der Elementarzelle.

Aus Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen wurde anhand der auftretenden Auslöschungen (hkl mit $h+k+l = 2n$; $hk0$ mit $h(k) = 2n$; $00l$ mit $l = 4n$) und der beobachteten Lauesymmetrie $4/m$ die charakteristische Raumgruppe $I4_1/a$ hergeleitet (vgl. jedoch Abschn. 5.1.).

Die weitgehende Äquivalenz von Symmetrie und Gittermetrik der beiden Dioxidstrukturen sowie deren Beschreibung als tetragonale Überstrukturen des Rutiltyps veranlaßten W. Mertin [14] einen Strukturvorschlag für β -NbO₂ aus der bekannten Elementarzelle der α -Form [4] mittels Achsentransformation zu entwickeln. Man gelangt so zu einer dem Rutilgitter sehr ähnlichen Anordnung der Zellatome.

5. Bestimmung der Kristallstruktur

5.1. Sammlung der Intensitätsdaten

Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer PW 1100 der Fa. Phillips^c. Jeder Reflex wurde mit einer Scangeschwindigkeit von 0,06 Grad/sec registriert, so daß insgesamt für einen θ -Bereich von 1 bis 40° 859 symmetrieunabhängige Reflexe mit $h \geq 0$, $k \geq 0$, $l \geq 0$ erhalten wurden. Bei der Datenreduktion wurde wie üblich eine Untergrunds-, Lorentz- und Polarisationskorrektur durchgeführt.

Da die Datensätze bezüglich der Auslöschungsbedingungen (Abschn. 4) jedoch inkonsistent sind^a, wurde zur anschließenden Strukturverfeinerung nicht die charakteristische Raumgruppe $I4_1/a$, sondern die ebenfalls mögliche Raumgruppe $I4_1$ gewählt.

Wie aufgrund der beobachteten Anomalien des Kristallwachstums von β -NbO₂ (Bildung von Röhren und Hohlräumen, vgl. Abb. 1) zu erwarten war, traten unsystematische Absorptionsfehler auf. Eine allgemeine Absorptionskorrektur haben wir daher nicht durchgeführt; jedoch wurden Intensitäten der 10 stärksten Reflexe (mit $F_0 < F_c$) anhand von Guinier-Aufnahmen erneut geschätzt.

Da einige Reflexe auf den Guinieraufnahmen diffus verbreitert erscheinen, wurde an Einkristallen das Profil einiger Subzellen- und Überstrukturreflexe ($\log I_0$ gegen ω) überprüft. Danach sind die gemessenen Peaks durch Verbreiterungen und Schulterbildungen deformiert. Dieses „pathologische“ Reflexprofil weist zusätzlich auf submikroskopische Defekte (Mikrodomänen, Antiphasengrenzen, vgl. J. R. Gannon u. R. J. Tilley [15]) hin.

5.2. Ergebnisse

Um 16 Formeleinheiten NbO₂ in einer Elementarzelle unter Beachtung des Strukturprinzips der Nb-Nb-Atompaare rutilähnlich anzuordnen, mußte in der Raumgruppe $I4_1$ die Punktlage 8(b)

1) zweifach mit Nb-Atomen eines Paares (Nb(1), Nb(2)) sowie

2) vierfach mit O-Atomen besetzt werden. Die bei der Strukturbestimmung auftretenden Schwierigkeiten lagen vor allem in der Wahl eines geeigneten Nullpunktes für diese Überstrukturzelle des Rutils. Die anschließende dreidimensionale Least-Squares-Verfeinerung aller Lageparameter sowie der anisotropen Temperaturfaktoren der Nb-Atome endete bei einem Gütefaktor $R = 10,3\%$ ^e. Die Lageparameter der Nb- und O-Atome sind in Tab. II, die interatomaren Abstände bis 4 Å in Tab. III aufgelistet^f.

Beschreibung der Nahordnung ([10], vgl. Abb. 3): β -NbO₂ besitzt wie α -NbO₂ eine deformierte Rutilstruktur. Die im Vergleich zu TiO₂ geringere Symmetrie wird im β -NbO₂ wie bei α -NbO₂ durch die Ausbildung von Nb-Nb-Paaren längs der c -Achse

Abb. 3. Nahordnung in β -NbO₂ mit Angaben der interatomaren Abstände. $d[\text{\AA}]$: (Nb₁-Nb₂) = 2,706; (Nb₁-O₁) = 2,037; (Nb₁-O₂) = 1,904; (Nb₁-O₃) = 2,053; (Nb₁-O₄) = 1,969; (Nb₁-O₅) = 2,211; (Nb₁-O₆) = 2,127; (Nb₂-O₁) = 1,949; (Nb₂-O₂) = 2,021; (Nb₂-O₃) = 2,040; (Nb₂-O₄) = 2,082; (Nb₂-O₅) = 2,151; (Nb₂-O₆) = 2,146; (O₃-O₄) = 3,043; (O₅-O₆) = 2,787.

verursacht. Durch Alternanz der Nb–Nb-Abstände (2,706 u. 3,297 Å; Tab. III) in den Oktaederketten längs c tritt eine Verschiebung der Nb-Atome aus den Schwerpunkten der Oktaeder in Richtung einer Oktaederfläche auf (Abb. 3). Die O–O-Abstände

sind an den gemeinsamen Kanten benachbarter Oktaeder, wo der Nb–Nb-Abstand verkürzt ist, am längsten und stellen damit die größten Anion-Anion-Abstände dar, die in den Koordinationspolyedern auftreten (Tab. III).

Tab. II. Verfeinerte Atomlageparameter und Temperaturfaktoren von β -NbO₂ (RG: I4₁; $Z = 16$; alle Atome besetzen die Punktlage 8(b). Der isotrope Temperaturfaktor ist definiert als: $\exp[-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2]$; der anisotrope als: $\exp[-2\pi(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$.

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nb(1)	0,2621	0,5076	0,0299	0,0010	0,0058	0,0042	–0,0047	–0,0056	0,0056
	0,0002	0,0003	0,0004	0,0006	0,0008	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006
Nb(2)	0,2455	0,4909	0,4804	–0,0019	–0,0019	–0,0019	0,0036	0,0018	0,0028
	0,0002	0,0002	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004	0,0004	0,0005
O(1)	0,3974	0,1497	0,0077	0,0010					
	0,0010	0,0012	0,0025	0,0015					
O(2)	0,1102	0,3642	–0,0089	0,0254					
	0,0026	0,0028	0,0058	0,0047					
O(3)	0,6086	0,3609	0,5064	0,0027					
	0,0011	0,0013	0,0029	0,0017					
O(4)	0,6500	0,1038	0,2484	0,346					
	0,0034	0,0030	0,0070	0,0066					

Tab. III. Interatomare Abstände (< 4,0 Å) von β -NbO₂ in Å.

	Nb(1)	Nb(2)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
Nb(1)	$2 \times 3,646$ $2 \times 3,837$	2,706 3,297 3,727 3,750 3,760	2,127 3,590 3,709 3,805	1,969 2,037 3,821 3,961	2,053 3,365 3,607 3,734	1,904 2,211 3,650
Nb(2)	2,706 3,297 3,727 3,750 3,760 3,775	$2 \times 3,624$ $2 \times 3,853$	1,949 2,146 3,710	2,082 3,435 3,545 3,714	2,021 2,040 3,739	2,151 3,582 3,741 3,758
O(1)	2,127 3,590 3,709 3,805	1,949 2,146 3,710	$2 \times 2,864$ 3,516	2,732 2,897 3,019 3,096 3,474	2,811 2,941 3,956	2,787 2,874 2,884
O(2)	1,969 2,037 3,821 3,961	2,082 3,435 3,545 3,714	2,732 2,897 3,019 3,096 3,474	$2 \times 2,890$ 3,388	2,864 2,902 3,042	2,765 2,926 3,917
O(3)	2,053 3,365 3,607 3,734	2,021 2,040 3,739	2,811 2,941 3,956	2,864 2,902 3,042	$2 \times 2,881$ 3,419	2,772 2,947 2,958 3,043 3,455
O(4)	1,904 2,211 3,650	2,151 3,582 3,741 3,758	2,787 2,874 2,884	2,765 2,926 3,917	2,772 2,947 2,958 3,043 3,455	$2 \times 2,851$ 3,534

Beschreibung der Fernordnung^g (Abb. 4): Bei weitgehender Übereinstimmung in der Nahordnung der beiden Niobdioxide werden längs der Diagonalschnitte $[(110), (\bar{1}10)]$ ihrer Rutilsubzellen (a_r ; c_r [2]) durch geordnete Kippung der Nb–Nb-Hanteln Fernordnungen mit charakteristischen, verschieden großen Identitätsperioden aufgebaut, die den beobachteten Überstrukturen von α - und β -NbO₂ entsprechen.

6. Diskussion

J. R. Gannon u. R. J. Tilley [15] untersuchten die Mikrostruktur von leicht „substöchiometrischem“ Niobdioxid mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen. Proben der Zusammensetzung NbO_{2-x} enthielten stellenweise Mikrodomänen von „metastabilem“ NbO₂ der Symmetrie P4₁ (d.h. β -NbO₂) und von einer Rutilphase P4₂/mmn, die in Form von Lamellen in die α -NbO₂-Matrix kohärent eingefügt sind. Es ist daher nicht auszuschließen, daß auch in unseren zur Strukturuntersuchung herangezogenen β -NbO₂-Einkristallen kohärent eingefügte Bereiche der genannten Rutilphase (P4₂/mmn) enthalten waren; für diesen Fall wäre das Auftreten negativer anisotroper Temperatur-

faktoren (vgl. Tab. II) sowie der nach der Strukturverfeinerung verbleibenden Extinktionsfehler der 10 stärksten Basisreflexe durchaus plausibel. Zusätzliche Informationen über die vorliegenden Baufehler könnten weitere elektronenmikroskopische Untersuchungen liefern.

Bei polymorphen Verbindungen kann nach R. Hoppe die Güte einer Kristallstrukturbestimmung durch Vergleich des Madelungsanteils ihrer Gitterenergien (MAPLE) überprüft werden [25]; die geringe Abweichung der MAPLE-Werte von α -NbO₂ (3071 kcal mol⁻¹) und β -NbO₂ (3073 kcal mol⁻¹) weist auf die weitgehende Kongruenz der beiden Strukturen hin.

Beim Vergleich von Rutilstrukturen mit Metall-Metall-Bindungen [4, 26, 27] werden im allgemeinen die verkürzten Abstände $d(\text{Me-Me})$ zur Interpretation der im Kristallverband eintretenden Veränderungen herangezogen (vgl. aber H. G. v. Schnering in [27, 28]). Der geringe Unterschied der $d(\text{Nb-Nb})$ -Werte von β -NbO₂ (2,706 Å) und α -NbO₂ (2,696 Å, [6]) ist zum gemessenen magnetischen Verhalten der beiden Dioxidphasen ($\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6$ [cm³ mol⁻¹] = 28 ± 10 (β -NbO₂)^h; = 8 (α -NbO₂ [29])) äquivalent und läßt auf eine

Abb. 4. Fernordnung der Strukturen von α -NbO₂ und β -NbO₂; vergleichbare Ausschnitte der Projektion längs [001] auf die tetragonale Basisfläche. a) α -NbO₂ mit $a_0 \cong 2\sqrt{2} a_r$ und $c_0 \cong 2c_r$; b) β -NbO₂ mit $a_r \cong 2a_r$ und $c_0 \cong 2c_r$.

weitgehend gleichartige Verzerrung ihrer Nb-O-Oktäeder schließen (vgl. Abb. 3). So beträgt die maximale Abweichung Δ vom mittleren Nb-O-Abstand $\bar{d} = 2,058 \text{ \AA}$ im α -NbO₂ sowie im β -NbO₂, $\Delta = \pm 0,15 \text{ \AA}$. Der größte O-O-Abstand tritt an der gemeinsamen Kante zweier Nb-O-Oktäeder auf, wo der Nb-Nb-Abstand verkürzt ist; diese d(O-O)-Werte betragen für α -NbO₂ $3,062 \text{ \AA}$ [6] und β -NbO₂ $3,043 \text{ \AA}$. Beschreibt man derart verzerrte Koordinationspolyeder nach dem Konzept der „effektiven Koordinationszahl“ (ECON^e, so erhält man für β -NbO₂ $\text{ECON}(\text{Nb}(1)) = 5,3$ und $\text{ECON}(\text{Nb}(2)) = 5,7$; die Abweichung von der idealen Oktaedersymmetrie wird hierdurch verdeutlicht.

Zur Darstellung der kristallchemischen Verwandtschaft von α - und β -NbO₂ eignet sich die Einordnung ihrer Strukturen in den entsprechenden Zweig

Abb. 5. Kristallchemische Verwandtschaft [31] zwischen TiO₂(Rutil), α - und β -NbO₂.

des Rutilstammbaums [30, 31]; vgl. hierzu Abb. 5. Die beiden Überstrukturtypen des Rutils können jedoch aufgrund der unterschiedlichen Motive ihrer Fernordnung nur über die gemeinsame Obergruppe C₄₂/m verknüpft werden.

Herrn Dr. Döll am Strahlenzentrum der Universität Gießen haben wir für rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zu danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – danken wir für die Unterstützung.

Fußnotenverzeichnis

- ^a Teil der Dissertation H.-J. Schweizer, Gießen 1982.
- ^b Herrn Dr. W. Mertin verdanken wir das Ausmessen der Reflexlagen sowie die Schätzung der Filmintensitäten [14].
- ^c Die Messungen verdanken wir Herrn Dr. H.-L. Keller, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Kiel.
- ^d Aufgrund einiger nicht mit der RG I₄₁/a vereinbarer Reflexe wurde für β -NbO₂ eine geringe Abnahme der Gittersymmetrie gegenüber α -NbO₂ (RG I₄₁/a) angenommen.
- ^e Für die Benutzung des Strukturprogramms SHELX-76 sowie des Programms MAD zur Berechnung von MAPLE- und ECON-Werten danken wir Herrn Prof. R. Hoppe, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen.
- ^f Listen der Strukturfaktoren können bei den Autoren unter Angabe des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ^g Die ermittelte Fernordnung der Struktur von β -NbO₂ ist gegenüber einer Änderung der Raumgruppensymmetrie von I₄₁ nach I₄₁/a invariant.
- ^h Die magnetischen Messungen an β -NbO₂ wurden von Herrn Dr. Paus durchgeführt.

- [1] V. M. Goldschmidt, Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo I: Mat. Naturw. Kl. 1926 Nr. 8, S. 156.
- [2] G. Brauer, Z. Anorg. Allg. Chem. **248**, 1 (1941).
- [3] A. Magnéli, G. Andersson u. G. Sundkvist, Acta Chem. Scand. **9**, 1402 (1955).
- [4] B.-O. Marinder, Ark. Kemi **19**, 435 (1962).
- [5] A. K. Cheetham u. C. N. R. Rao, Acta Crystallogr. B **32**, 1579 (1976).
- [6] R. Pynn u. J. D. Axe, Phys. Rev. B **13**, 2965 (1976).
- [7] T. Sakata, K. Sakata u. I. Nishida, Phys. Stat. Sol. **20**, K 155 (1967).
- [8] R. Gruehn, unveröffentlicht, Münster 1964.
- [9] H. Schäfer, D. Bergner u. R. Gruehn, Z. Anorg. Allg. Chem. **365**, 31 (1969).
- [10] H.-J. Schweizer u. R. Gruehn, Tagung "Solid State Chemistry", Straßburg v. 22. 2. – 24. 2. 1978.
- [11] P. M. De Wolff, Acta Crystallogr. **10**, 590 (1957).
- [12] D. Bergner, Dissertation, Münster 1966.
- [13] H. Schäfer u. M. Hüscher, Z. Anorg. Allg. Chem. **317**, 321 (1962).
- [14] W. Mertin, Dissertation, Münster 1967.
- [15] J. R. Gannon u. R. J. Tilley, J. Solid State Chem. **20**, 331 (1977).
- [16] H.-J. Schweizer, Teil der Dissertation, Gießen 1982.
- [17] R. Gruehn u. H.-J. Schweizer, Angew. Chem., in Vorbereitung.
- [18] E. Schaum, Diplomarbeit, Gießen 1974.
- [19] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band 3, Stuttgart 1981.
- [20] H. Schäfer, R. Gruehn u. F. Schulte, Angew. Chem. **78**, 28 (1966).
- [21] R. Gruehn, Habilitationsschrift, Münster 1968.
- [22] H. Schäfer, E. Sibbing u. R. Gerken, Z. Anorg. Allg. Chem. **307**, 163 (1961).
- [23] R. Gruehn, Z. Anal. Chem. **221**, 146 (1966).
- [24] H. Hübner, Dissertation, Gießen 1977.
- [25] R. Hoppe, Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry, North-Holland Publishing Company, The Netherlands (1975).

- [26] A. Magnéli u. G. Andersson, Acta Chem. Scand **9**, 1378 (1955).
[27] H. Schäfer u. H. G. v. Schnering, Angew. Chem. **76**, 833 (1964).
[28] H. G. v. Schnering, Habilitationsschrift, Münster 1963.
[29] Gmelin Handbuch der anorg. Chem., 8. Aufl., Syst. Nr. 49, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
[30] I. Neubüser, Kiel u. H. Wondratscheck, Karlsruhe, Maximal subgroups of the space-groups, 1969.
[31] A. Meyer, Zulassungsarbeit, Karlsruhe 1976.