Strukturelle Beziehungen zwischen den Typen - PbO2, FeWO4 (Wolframit) und FeNb2O6 (Columbit), und über die Polymorphie des FeNbO4

Autor(en): **Laves, F. / Bayer, G. / Panagos, A.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **43 (1963)**

Heft 1: **Festschrift Robert L. Parker : zu seinem 70. Geburtstag : 1. Mai 1963**

PDF erstellt am: **29.04.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-33449

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Strukturelle Beziehungen zwischen den Typen α-PbO_2, $FeWO_4$ (Wolframit) und $FeNb_2O_6$ (Columbit), und über die Polymorphie des $FeNbO_4$

Von *F. Laves, G. Bayer* und *A. Panagos*[1]) (Zürich)

Mit 3 Textfiguren

Summary

The new structure type α-PbO_2 reported by ZASLAVSKIJ and TOLKAČEV (1952) is discussed with respect to its structural relationship to the brookite-, wolframite- and columbite-type. The α-PbO_2-type can be interpreted either as "half-brookite"-type or as the "basic structure" of the wolframite- and columbite-type, both of which represent "ordered-structures" of α-PbO_2.

The different cation distribution within the octahedra leads to a "split-structure" of the α-PbO_2-type in the case of wolframite ($FeWO_4$) and to a "superstructure" of the α-PbO_2-type in the case of columbite ($FeNb_2O_6$).

The polymorphism of $FeNbO_4$ (and $GaTaO_4$) is discussed with respect to the relationship mentioned.

For $FeNbO_4$ (and $GaTaO_4$) three modifications were found (tri-morphism). With increasing temperature the sequence is as follows:

Wolframite-type (ordered cation distribution), α-PbO_2-type (random cation distribution), rutile-type (random cation distribution).

Zusammenfassung

Der von ZASLAVSKIJ und TOLKAČEV (1952) gefundene neue Strukturtyp des α-PbO_2 wird im Hinblick auf seine strukturelle Verwandtschaft zu den Typen des Brookit, Wolframit und Columbit diskutiert. Er lässt sich einerseits als ein „Halbbrookit"-Typ auffassen, andererseits als „Grundstruktur" der Typen des Wolframit und Columbit, welch letztere als „Ordnungsstrukturen" des α-PbO_2-Typ aufgefasst werden können. Im Wolframit ($FeWO_4$) führt die ungleichwertige Besetzung der Oktaeder zu einer „Spaltstruktur", im Columbit ($FeNb_2O_6$) zu einer „Überstruktur" des α-PbO_2-Typs.

---

[1]) Gegenwärtige Adresse: Laboratoire de Minéralogie et Pétrographie, Université d'Athènes, Akadimias 46a, Athènes, Grèce.

Im Hinblick auf diese Verwandtschaft wird die Polymorphie des $FeNbO_4$ (und $GaTaO_4$) diskutiert. Für $FeNbO_4$ (und $GaTaO_4$) wurde Trimorphie gefunden. Mit steigender Temperatur stellen sich folgende Modifikationen ein:

Wolframit-Typ (geordnete Kationen-Verteilung), α-PbO_2-Typ (ungeordnete Kationenverteilung), Rutiltyp (ungeordnete Kationenverteilung).

I. Einleitung

Bedauerlicherweise werden in der Literatur die Typen des Brookit, TiO_2 (orh.), Wolframit, $FeWO_4$ (mkl.) und Columbit, $(Fe, Mn)Nb_2O_6$ (orh.), sowie deren Vertreter mit derart verschiedenen Achsenwahlen beschrieben, dass es für den Nichtspezialisten schwer ist, die engen Verwandtschaften zwischen diesen Typen zu erkennen und die kristallchemischen Beziehungen ihrer Vertreter zu überblicken. So findet man zum Beispiel für den Columbit die Aufstellungen der Tabelle 1.

Tabelle 1. *Verschiedene in der Literatur zu findende Columbit-Aufstellungen*

	a	b	c	Raum-Gruppen Symbol, D_{2h}^{14}
Sturdivant (1930)	5.08	3×4.75	5.73	Pnca
Strukturbericht (1937)	3×4.75	5.73	5.08	Pbcn
Strunz (1957)	5.73	3×4.75	5.08	Pcan

Ähnlich ist die Variation der Aufstellungen für den Brookit und für einen Strukturtyp, der sich als „ungeordneter Columbit" oder „ungeordneter Wolframit" (Panagos, 1962) oder „Halbbrookit" (Bayer, 1961) beschreiben liesse. Er wurde bereits 1928 von Pauling und Sturdivant anlässlich der Stukturbestimmung des Brookit theoretisch diskutiert und 1952 erstmals von Zaslavskij und Tolkačev beim α-PbO_2 (orh.) angetroffen und mit der Aufstellung Pbcn beschrieben. Der gleiche Strukturtyp wurde dann unabhängig von Magnéli (1957) für eine Modifikation des ReO_2 gefunden, und kürzlich trafen Nickel und Rowland (1962) diesen Typ beim Mineral Ixiolith $(Ta, Mn, Fe, Nb, Sn)_4O_8$ an, wählten aber für dessen Beschreibung die Aufstellung Pnab.

Zweck dieser Zeilen ist unter anderm, die Ähnlichkeit der Strukturtypen des α-PbO_2, Wolframit, Columbit und Brookit zu demonstrieren, was unter Berücksichtigung historischer Entwicklung am besten dadurch geschieht, dass als „Aufstellungen" diejenigen der Tabelle 2 gewählt werden. Für eine solche „Konvention" der Achsenwahl spricht folgendes:

1. In allen vier Fällen verlaufen strukturell ausgezeichnete Oktaeder-Zickzack-Ketten (Fig. 1) parallel derselben Richtung, hier als c-Achse gewählt.
2. In allen vier Fällen liegen die Zickzack-Ebenen parallel derselben Ebene, hier als c-b-Ebene gewählt (Zeichenebene der Fig. 1).
3. Zwischen dem Typ des α-PbO_2 einerseits und den Typen des Wolframit und Columbit andererseits bestehende strukturelle Beziehungen werden bei dieser Wahl der Orientierung leicht überblickbar, desgleichen die strukturellen Beziehungen zwischen dem α-PbO_2- und dem Brookit-Typ.

Auf Grund dieser Betrachtungsweise ergibt sich weiterhin eine anschauliche Diskussionsmöglichkeit der Polymorphie chemischer Verbindungen, welche in diesen Typen kristallisieren, was am Beispiel des $FeNbO_4$ detailliert gezeigt werden soll.

Tabelle 2. *Typen-Orientierung nach strukturellen Gesichtspunkten*

	Typ	a	b	c	β	Raum-Gruppe	Literatur
1.	α-PbO_2	4.9	5.9	5.5	90°	Pbcn-D_{2h}^{14}	Str. Rep. *16* (1959)
2.	Wolframit ($FeWO_4$)	4.7	5.7	5.0	~90°	P 2/c-C_{2h}^{4}	KEELING (1957)
3.	Columbit ($FeNb_2O_6$)	3 × 4.8	5.7	5.1	90°	Pbcn-D_{2h}^{14}	Str. Ber. *2* (1937)
4.	Brookit	2 × 4.6	5.4	5.1	90°	Pbca-D_{2h}^{14}	Str. Ber. *2* (1937)

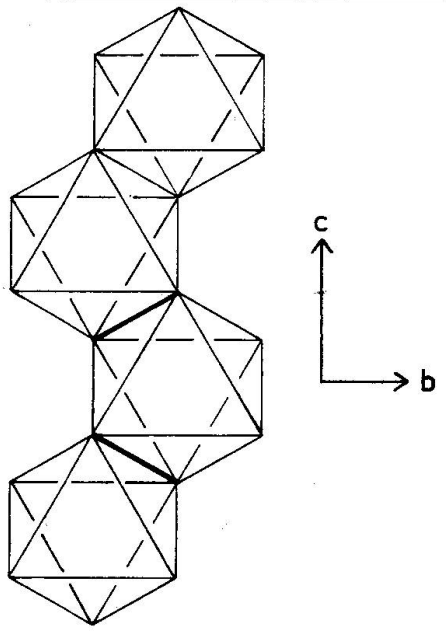


Fig. 1. Zickzack-Oktaederkette. Sie wird in den Strukturtypen Brookit, α-PbO_2, Wolframit und Columbit angetroffen. In den Ecken befinden sich die Sauerstoff-Ionen, im Innern die Kationen. — Die Kettenrichtung wird als c-Achse gewählt. In den orh. Typen des Brookit, α-PbO_2 und Columbit verläuft die a-Achse senkrecht zur Zeichenebene, im mkl. Wolframit „ungefähr" senkrecht (β ist nur „ungefähr" 90°). Bei *einem* der Oktaeder wurden die „gemeinsamen" Kanten dick gezeichnet.

II. Strukturdiskussionen

A. Geometrische Vergleiche

In der Arbeit über die Struktur des Brookit (TiO_2) diskutierten PAULING und STURDIVANT (1928) zwei Anordnungen von Koordinationsoktaedern mit folgenden gemeinsamen Eigenschaften:

1. Jede O-Ecke ist drei Oktaedern gemeinsam.
2. Zickzack-Oktaederketten der in Fig. 1 gezeichneten Art sind durch
   a) gemeinsame Ecken,
   b) gemeinsame Ecken und Kanten
   zu dreidimensional unendlich ausgedehnten Oktaeder-Netzwerken verknüpft.

Der Fall 2b wurde als die Brookit-Struktur erkannt. Der Fall 2a wurde später — jedoch mit einer geordneten Fe/Nb-Verteilung — von STURDIVANT (1930) beim Columbit, $FeNb_2O_6$, gefunden.

Wählt man (wie es PAULING und STURDIVANT im Falle des Brookit taten) die Zickzack-Kettenrichtung als c-Achse und die Richtung senkrecht zur Zickzack-Ebene als a-Achse, dann ist im Falle des Columbit (wegen der geordneten $FeNb_2$-Verteilung in den Oktaedern) die a-Achse dreimal grösser als sie im Falle einer ungeordneten Verteilung zu sein brauchte.

Bei der hier vorgeschlagenen Achsenwahl (sie weicht von der STURDIVANTschen ab) ist

$$\begin{aligned} a &= 14{,}2 &&= 3 \times 4{,}75 \\ b &= 5{,}73 &&= 5{,}73 \\ c &= 5{,}08 &&= 5{,}08 \end{aligned}$$

Columbit hat also die „Überstruktur" einer Struktur, deren Zelle etwa durch

$$\begin{aligned} a &= 4{,}75 \\ b &= 5{,}73 \qquad a : b : c = 0{,}83 : 1{,}00 : 0{,}89 \\ c &= 5{,}08 \end{aligned}$$

charakterisiert ist.

Inzwischen ist diese Struktur (zu PAULING und STURDIVANTS Zeiten noch hypothetisch) mehrfach gefunden worden, und zwar — soweit uns bekannt ist — zuerst beim α-PbO_2 (ZASLAVSKIJ und TOLKAČEV, 1952). Dieser Strukturtyp sei daher im folgenden α-PbO_2-Typ genannt.

In Tabelle 3 sind die uns bislang bekannt gewordenen Fälle des α-PbO_2-Typs zusammengestellt worden.

Tabelle 3. *Vertreter des α-PbO_2-Typs (ungeordneter Wolframit-Typ)*

Chem. Zus.	a	b	c	Raumgruppe	a : b : c	Literatur
α-PbO_2	4.94	5.94	5.49	Pbcn-D_{2h}^{14}	0.83 : 1.00 : 0.92	a)
ReO_2	4.81	5.64	4.60	Pbcn-D_{2h}^{14}	0.85 : 1.00 : 0.82	b)
$GaTaO_4$	4.61	5.58	4.97	Pbcn-D_{2h}^{14}	0.83 : 1.00 : 0.89	c), d)
$FeNbO_4$	4.66	5.62	5.01	Pbcn-D_{2h}^{14}	0.83 : 1.00 : 0.89	d)
$Ga_{0.8}Cr_{0.2}NbO_4$	4.61	5.57	4.96	Pbcn-D_{2h}^{14}	0.83 : 1.00 : 0.89	d)
Ixiolit	1 × 4.75	5.74	5.16	Pbcn-D_{2h}^{14}	0.83 : 1.00 : 0.90	e)

a) Zaslavskij und Tolkačev (1952)
b) Magnéli (1957)
c) Bayer (1961)
d) Panagos (1962)
e) Nickel und Rowland (1962)

Bezeichnet man als *„unäre"* Oxyde solche, bei welchen nur *eine* Kationensorte beteiligt ist, als *binäre* (oder polynäre) solche, bei welchen *zwei* (oder mehr) Kationen beteiligt sind, so ergeben sich für den α-PbO_2-Typ je nach dem Mengenverhältnis der Kationen verschiedene Möglichkeiten der „Ordnung". Ist (bei binären Oxyden) im geordneten Zustand das Verhältnis der Kationen 1 : 1, so resultiert als eine einfache „Ordnungs"-Struktur der Wolframit-Typ; ist das Verhältnis 1 : 2, so resultiert als eine andere einfache „Ordnungs"-Struktur der Columbit-Typ. Fig. 2 zeigt diese Beziehungen. Zum Vergleich ist in die Fig. 2 auch noch die entsprechende Projektion des Brookit mit aufgenommen.

Die gegenseitigen Beziehungen lassen sich unter Hinweis auf Fig. 2 relativ einfach in folgender Weise symbolisieren: Mit A seien Zickzack-Ebenen bezeichnet, die von A-Kationen besetzt sind, und mit B seien Zickzack-Ebenen bezeichnet, die von B-Kationen besetzt sind. Fasst man jeweils zwei benachbarte Ebenen durch Klammern zu Ebenen-Paketen zusammen, so lässt sich die Abfolge dieser Pakete längs der a-Achse für die verschiedenen Typen in folgender Weise darstellen:

α-PbO_2 (AO_2)-Typ: (AA)...
Wolframit (ABO_4)-Typ: (AB)...
Columbit (AB_2O_6)-Typ: (AB) (BA) (BB)...

Im Prinzip unterscheiden sich also diese drei Typen lediglich durch eine verschiedene Symmetrie der Oktaederbesetzung. Die Topologie der Oktaederverknüpfung ist in allen drei Typen die gleiche (gleiche Ecken- und Kantenverknüpfungen), was Schröcke (1961, S. 102) bereits für den Wolframit- und Columbit-Typ zeigte.

In analoger Weise liesse sich der Brookit-Typ etwa folgendermassen symbolisieren:

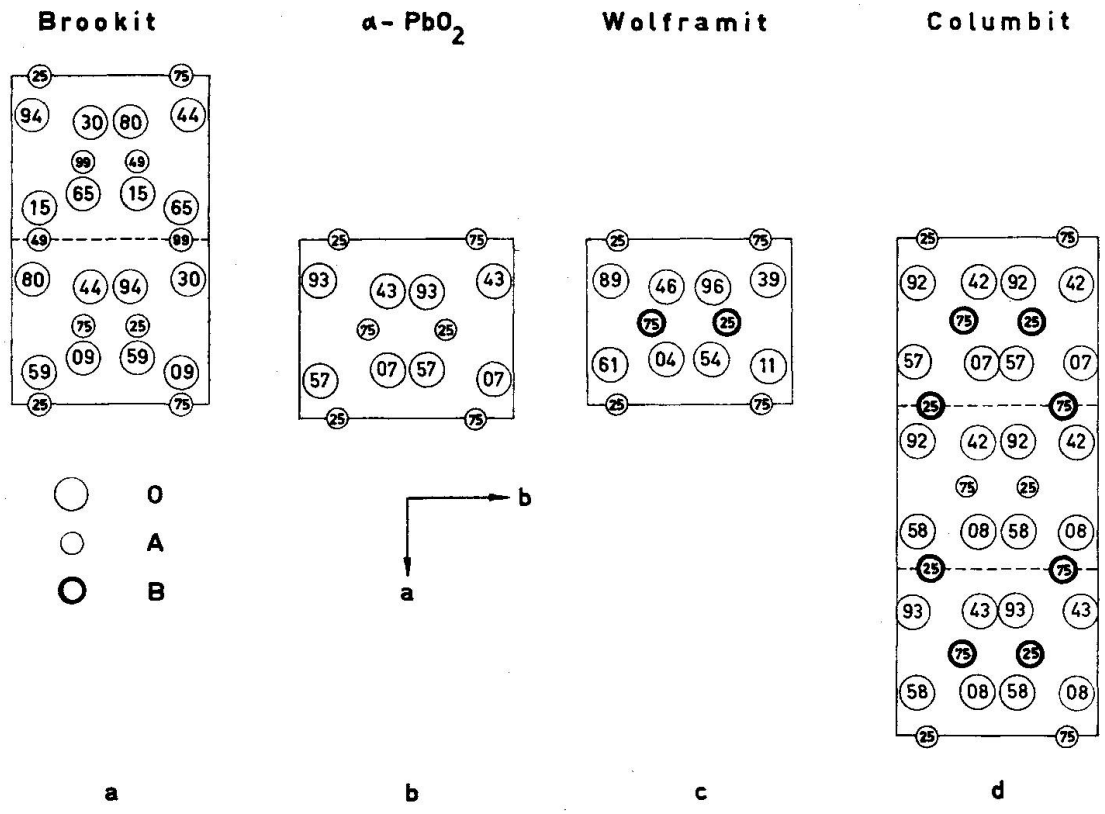


Fig. 2. Projektionen von Elementarzellen der Strukturen des Brookit (AO_2), α-PbO_2 (AO_2), Wolframit (ABO_4) und Columbit (AB_2O_6) längs der c-Achse. Die in den Kreisen stehenden Zahlen bedeuten Hundertstel der c-Periode. — Die Zentren einer Zickzack-Kette der in Fig. 1 gezeichneten Art findet man z. B. in der Fig. 2c in den zentralen Kreisen mit 0.75c und 0.25c. Der Kreis 0.25c entspricht dabei dem Zentrum des in Fig. 1 dadurch ausgezeichneten Oktaeders, dass die „gemeinsamen Kanten" dick gezeichnet wurden. (Während in Fig. 1 die Oktaeder „ideal" gezeichnet wurden, sind sie in den Strukturtypen dieser Figur 2 leicht verzerrt.)

Brookit-TiO_2 (AO_2)-Typ: (AA) (A′A′)...

wobei die Striche in (A′A′) andeuten sollen, dass die „Ebenen-Pakete" vom topologischen Standpunkt aus nicht translatorisch aufeinanderfolgen, wie in den Fällen des α-PbO_2, Wolframit und Columbit, sondern „verzwillingt".

Infolge der geordneten A-B-Verteilungen haben die Typen des Wolframit und Columbit eine geringere Symmetrie als der α-PbO_2-Typ. Diese Symmetrieverminderung äussert sich beim Columbit-Typ darin, dass die Elementarzelle verdreifacht ist (dreifache a-Periode). Der Columbit-Typ ist also eine „Überstruktur" des α-PbO_2-Typs, und Verbindungen des Columbit-Typs werden gegenüber solchen des α-PbO_2-Typs

zusätzliche Röntgenreflexe zeigen, die üblicherweise „Überstruktur"-Reflexe genannt werden.

Anders liegen die Verhältnisse beim Wolframit-Typ. Die Symmetrieverminderung, welche sich gegenüber dem α-PbO_2-Typ infolge der „Ordnung" einstellt, äussert sich nicht in einer Zell-Vervielfachung, sondern darin, dass die Raumgruppe des Wolframit eine Untergruppe derjenigen des α-PbO_2-Typs ist:

α-PbO_2 hat die Raumgruppe Pbcn–D_{2h}^{14}
Wolframit hat die Raumgruppe P2/c–C_{2h}^{4}

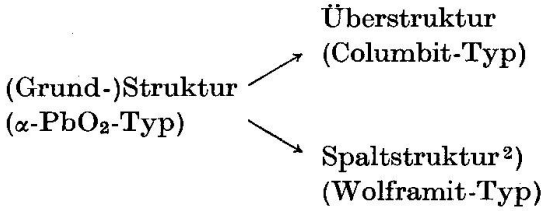
Das hat zur Folge, dass gewisse Auslöschungsgesetze, welche für den α-PbO_2-Typ gelten, für den Wolframit-Typ nicht mehr gelten. Speziell:

Es ist ausgelöscht in

Pbcn	P 2/c
0kl mit k = ungerade	
h0l mit l = ungerade	h0l mit l = ungerade
hk0 mit h + k = ungerade	

Also auch beim Wolframit-Typ können gegenüber dem α-PbO_2-Typ „zusätzliche" Reflexe auftreten, die dann aber keine Überstruktur-Reflexe sind, sondern die man vielleicht als „Spaltstruktur"-Reflexe bezeichnen könnte, da sie durch die Spaltung des *einen* 4zähligen A-Gitterkomplexes der Raumgruppe Pbcn in *zwei* 2zählige Gitterkomplexe (A und B) der Raumgruppe P2/c bedingt werden. (In analoger Weise spaltet sich der *eine* 8zählige Sauerstoff-Gitterkomplex der Raumgruppe Pbcn in *zwei* 4zählige Sauerstoff-Komplexe der Raumgruppe P2/c.)

Es sind also in dieser Typen-Gruppe zwei verschiedene *Arten* von Ordnungs-/Unordnungs-Beziehungen verwirklicht:



[2]) In einer früheren Arbeit (LAVES, 1935) wurde statt des jetzt hier benützten Begriffes „Spaltstruktur" von „Unterstruktur" gesprochen. Verschiedene Gründe sprechen aber heute dafür, das Wort „Unterstruktur" nicht mehr in dem seinerzeit vorgeschlagenen Sinne zu gebrauchen. — Eine andere „Struktur"-„Spaltstruktur"-Beziehung liegt z. B. in der Diamant-Zinkblende-Beziehung vor.

B. Stabilitäts-Betrachtungen

Für die unten zu besprechende Polymorphie des $FeNbO_4$ ist es zweckmässig, einige Bemerkungen über die zu erwartende Stabilität der hier interessierenden Strukturtypen als Funktion der Temperatur einzuschalten.

Die drei Strukturtypen

1. Brookit,
2. α-PbO_2 (+dessen „Überstruktur" Columbit und dessen „Spaltstruktur" Wolframit),
3. Rutil

haben alle gemeinsam, dass alle Kationen von Sauerstoff oktaedrisch umgeben sind. Die Unterschiede von 1., 2. und 3. bestehen lediglich darin, dass die topologische Verknüpfung der Oktaeder verschieden ist. In Figur 3 sind diese Unterschiede skizziert.

Bei *formaler* Anwendung der Pauling-Regeln ist (1) deutlich unstabiler als (2) und (3), da die Oktaeder in (1) *drei* gemeinsame Kanten haben, in (2) und (3) aber nur *zwei*. *Im Sinne* der Pauling-Regeln ist weiterhin (2) unstabiler gegenüber (3), weil die „gemeinsamen Kanten" in (2) näher benachbart sind als in (3). Ausserdem ist die relative Lage

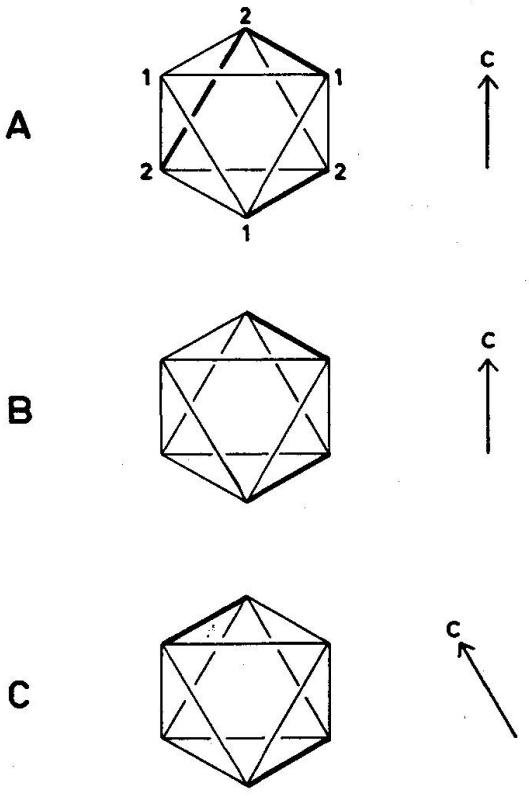


Fig. 3. Koordinations-Oktaeder des Brookit (A); des α-PbO_2, Wolframit und Columbit (B); des Rutil (C). Die relative Lage derjenigen Kanten, welche bei der dreidimensionalen Verknüpfung jeweils zu zwei Oktaedern gehören, ist durch dicke Striche markiert. Die Pfeile geben die dann resultierende Ketten-Richtung an. Während in den *Strukturen* B und C die Ecken topologisch gleichwertig sind, sind sie in A ungleichwertig (Sorten 1 und 2).

der gemeinsamen Kanten zueinander in (2) weniger symmetrisch als in (3).

Dass es überhaupt Verbindungen gibt, welche in (1) und (2) kristallisieren, ist wohl darauf zurückzuführen, dass die Symmetrie der beteiligten Kationen genügend stark von einer kugelsymmetrischen abweicht, um „gerichtete Bindungen" (also nicht reine Ionenbindungen) auszubilden. Bekanntlich wirkt der Ausbildung gerichteter Bindungen die Temperaturbewegung entgegen. Wenn also eine AO_2-Verbindung (wobei A irgendwelche Kationen, entweder gleiche oder verschiedene bedeutet), bei der das Radienverhältnis R_A/R_O die Koordinationszahl 6 erfordert, überhaupt Polymorphie besitzt, so ist zu erwarten, dass sich mit steigender Temperatur die Folge

$$\text{Brookit} \rightarrow \alpha\text{-}PbO_2 \rightarrow \text{Rutil}$$

einstellt. Berücksichtigt man ferner, dass der α-PbO_2-Typ gegenüber dem Wolframit- und Columbit-Typ ein „ungeordneter" Strukturtyp ist, und dass mit steigender Temperatur „Unordnung" bevorzugt wird, so ergibt sich die Erwartung, dass sich bei polynären Oxyden mit steigender Temperatur die Folge

$$\text{Brookit} \rightarrow \begin{matrix}\text{Columbit}\\ \text{Wolframit}\end{matrix} \rightarrow \alpha\text{-}PbO_2 \rightarrow \text{Rutil}$$

einstellt. Dies scheint bei allen bislang bekannten Polymorphie-Serien dieser Art der Fall zu sein, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass sich nicht immer alle Strukturglieder dieser Reihe einstellen. (Insbesondere gibt es nur wenige Verbindungen, die als Brookit-Typ bekannt sind.) Man vergleiche hierzu die unten folgende Diskussion der Polymorphie des $FeNbO_4$.

C. Zur Symmetrie des Wolframit-Typs

Während Brandt (1943) für das $FeNbO_4$ nur den Rutil-Typ fand, ist Schröcke (1960, 1961) die Erkenntnis zu verdanken, dass $FeNbO_4$ auch im Wolframit-Typ kristallisieren kann.. Wegen der Wichtigkeit dieser Arbeiten müssen einige Unklarheiten besprochen werden, die man in Schröckes Diskussionen antrifft.

In der Arbeit von 1960 gibt er als Gitterkonstanten für das $FeNbO_4$:

$$\begin{aligned} a &= 4{,}6541 \pm 0{,}0008 \\ b &= 5{,}6181 \pm 0{,}0012 \\ c &= 4{,}9995 \pm 0{,}0010 \\ \beta &= 90{,}117^\circ \pm 0{,}037 \end{aligned}$$

(Auch für das $MnNbO_4$ wird für β ein von 90° abweichender Winkel gegeben, nämlich 90,971° ± 0,039.)

In der Arbeit von 1961 hingegen korrigiert er die Werte dahingehend, dass er als Gitterkonstanten

$$a = 4{,}6421$$
$$b = 5{,}6148$$
$$c = 4{,}9972$$

angibt, β aber nicht mehr erwähnt. Offenbar hat er eine Abweichung von 90° nicht beobachtet und nimmt mehr oder weniger stillschweigend an, dass $\beta = 90°$ ist. Dies geht aus folgenden Sätzen hervor: S. 95, „So wie das Diagramm von $FeNbO_4$ eine grössere Ähnlichkeit zu $FeNb_2O_6$ als zu Wolframit zeigt, war dies anscheinend auch für $MnNbO_4$ und $MnNb_2O_6$ der Fall"; S. 103: „An den Hauptlinien (111) und ($\bar{1}11$) des Systems $MnWO_4$-$FeNbO_4$ (Abb. 6) lässt sich ersehen, dass sich das monokline Gitter von $MnWO_4$ kontinuierlich in das rhombische von $FeNbO_4$ verändert". — Da im übrigen Text der Arbeit immer von Wolframitgitter, Rutilgitter etc. (anstatt von Wolframitstruktur, Rutilstruktur etc.) gesprochen wird, muss man annehmen, dass der Autor der Meinung ist, sein $FeNbO_4$ habe eine rhombische *Struktur*, zumal der zuletzt zitierte Satz in einem Abschnitt „Die heterotyp mischbaren Systeme" erscheint. Dies ist aber nicht der Fall:

Die *Struktur* des von SCHRÖCKE dargestellten und beschriebenen $FeNbO_4$ ist *monoklin*. β ist lediglich so ähnlich 90°, dass er eine Aufspaltung von 111 und $\bar{1}11$ nicht beobachten konnte. In allen den von ihm mitgeteilten Indizierungen finden sich nämlich die Linien 100 und 011, also Linien, die nicht in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn, sondern nur in deren monokliner Untergruppe P2/c vorkommen können („Spaltstrukturlinien" im obigen Sinne). Mit anderen Worten: Das von SCHRÖCKE beschriebene $FeNbO_4$ *liess* sich zwar von ihm orthorhombisch indizieren, das Material *ist* aber monoklin, mit β *zufälligerweise* ungefähr gleich 90°.

Es schien uns notwendig, diese kritischen Bemerkungen hier deswegen zu machen, weil es andererseits — wie im folgenden ausführlicher diskutiert wird — auch noch ein *wirklich orthorhombisches* $FeNbO_4$ (im α-PbO_2-Typ) gibt, welches mit dem monoklinen, nur „scheinbar" orthorhombischen, nicht verwechselt werden sollte.

D. Zur Symmetrie des Columbit-Typs

Die obigen Diskussionen basieren unter anderm auf der Richtigkeit der von STURDIVANT (1930) ermittelten Columbit-Struktur. Es ist daher eine Bemerkung SCHRÖCKES (1961, S. 93) beachtenswert, dass die bisher für Columbit allgemein angegebene Raumgruppe D_{2h}^{14} nicht stimmen könne, sondern dass nur die Raumgruppen D_{2h}^{1}, D_{2h}^{5}, D_{2h}^{7} in Frage kämen. Dies wird aus dem Auftreten mehrerer Linien in den Pulverdiagrammen des $FeNb_2O_6$, $MnNb_2O_6$ und $NiNb_2O_6$ geschlossen, welche mit den Auslöschungsgesetzen von D_{2h}^{14} in Widerspruch ständen. Dieser Widerspruch ist aber im Falle des $NiNb_2O_6$ nur ein scheinbarer, im Falle des $FeNb_2O_6$ könnte ausser dem scheinbaren Widerspruch das Auftreten einiger schwacher Fremdlinien die Ansicht SCHRÖCKES vortäuschen.

Der scheinbare Widerspruch ergibt sich daraus, dass der Autor für die Auslöschungsgesetze diejenigen der International Tables angibt, welche für eine Orientierung Pbcn (mit a = 14,24; b = 5,73; c = 5,08) gelten, also

0kl ausgelöscht mit k = ungerade
h0l ausgelöscht mit l = ungerade
hk0 ausgelöscht mit h+k = ungerade.

Für seine Indizierung benützt er aber die STURDIVANTsche (1930) Aufstellung Pnca (mit a = 5,08; b = 14,24; c = 5,73), für welche gilt

0kl ausgelöscht mit k+l = ungerade
h0l ausgelöscht mit l = ungerade
hk0 ausgelöscht mit h = ungerade.

Tabelle 4 zeigt die von SCHRÖCKE (1961, S. 94) gegebenen Indizes des $FeNb_2O_6$ mit den von ihm geschätzten Intensitäten. (Die von ihm als s, ss und s aufgeführten Indizes 140, 032 und 103 wurden in die Tabelle nicht mit aufgenommen, da wir vermuten, dass es sich hier um Fremdlinien handeln könnte. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, dass diese Linien beim ähnlichen $MnNb_2O_6$ nicht gefunden wurden, offenbar auch nicht beim $NiNb_2O_6$. Sie wurden auch von BRANDT (1943) in ihrer Untersuchung des $FeNb_2O_6$ nicht gefunden. Aber auch dann, wenn diese Linien tatsächlich zu der Struktur des von SCHRÖCKE hergestellten Präparates gehören würden, könnte dies lediglich darauf deuten, dass sein Präparat eine Variante des Columbit-Typs wäre, nicht aber darauf, dass die von STURDIVANT für den Columbit-Typ ermittelte Raumgruppe D_{2h}^{14} falsch sei.) Die von SCHRÖCKE als der Raumgruppe

Tabelle 4. *Columbit-Indizierungen*

Schröckes Indizierung mit Aufstellung Pnca	Int.	Indizierung entsprechend der Aufstellung Pbcn
→031	st	310
040	s	400
131	st	311
002	m	020
200	st	002
102	st	021
060	s	600
→230	s	302
132	m	321
231	m	312
240	s	402
142	s	421
202	st	022
062	m	620
→033	m	330

D_{2h}^{14} widersprechenden Indizes sind in der Tabelle 4 durch Pfeile gekennzeichnet. Diese Indizes widersprechen aber *nicht* den Raumgruppenkriterien von D_{2h}^{14}, wenn für die gewählte Aufstellung die für diese geltenden Auslöschungsgesetze berücksichtigt werden. — Die dritte Kolonne der Tabelle 4 gibt die Indizes transformiert auf die Achsenwahl, welche aus den in der Einleitung diskutierten Gründen in dieser Arbeit als geeignetste benützt wird.

Der Beweis, dass der Columbit-Typ nicht die Raumgruppe D_{2h}^{14} habe, scheint somit noch nicht erbracht zu sein.

III. Zur Polymorphie des $FeNbO_4$

Über die Struktur des $FeNbO_4$ liegen in der Literatur verschiedene, sich widersprechende Angaben vor:

1. Brandt (1943) stellte erstmals diese Verbindung durch Sintern von Fe_2O_3 und Nb_2O_5 bei 1200° C (1 Tag) her. Die Autorin fand *nur* die Rutil-Struktur, sagt aber: "The accuracy of the cell dimensions of $FeNbO_4$ is also not great, as pure compounds could not be obtained", und "The extra lines which were observed in the iron niobate photographs could be shown to belong to a compound of bivalent iron: $FeNb_2O_6$".

2. Schröcke (1961) fand die Wolframit-Struktur und bezweifelte die Existenz einer Modifikation mit Rutil-Struktur. Er schreibt (S. 95):

„Für die schon oft diskutierte Frage der Stabilität der TiO_2-Modifikationen lässt sich aussagen, dass Rutil bis zum Schmelzpunkt T_s die stabile Modifikation ist. Für $FeNbO_4$ ist das Wolframitgitter bis zum Schmelzpunkt stabil entsprechend dem experimentellen Befund, dass von 1340° C bis herab zu 500° in Festkörperreaktionen und Salzschmelzen, bei Reinkomponenten und Mischkristallen nur Wolframgitter gefunden wird."

3. H. J. Goldschmidt (1960) fand "as melted" die Rutil-Form. Nach 14tägigem Tempern bei 800° C erhielt er jedoch die Columbit(!)-Form. Er schreibt (S. 213):

"A phase of rutile structure again occurs, and again transforms to columbite type at lower temperatures. The composition for R is at about 40% Fe_2O_3, but there is a homogeneity range; this stops short of 50%, showing some metal deficiency relative to the MeO_2 composition. The columbite phase C extends over an appreciable homogeneity range, predominating between 25 and 50% Fe_2O_3. This range is reflected by significant changes in spacing."

Als Gitterkonstanten für die $FeNbO_4$-Zusammensetzung (Columbit-Form) gibt er

$$\begin{aligned} a &= 4{,}973 \\ b &= 14{,}111 = 3 \times 4{,}704 \\ c &= 5{,}424 \end{aligned}$$

4. Panagos (1962) fand bei vielen Sinterversuchen (bis zu etwa 1400° C) mit anschliessendem Abschrecken niemals die Rutil-Form, sondern (je nach Abschreckbedingungen) den Wolframit-Typ oder den α-PbO_2-Typ. Da er die Existenz des α-PbO_2-Typs nicht realisiert hatte, nannte er die Struktur dieser Modifikation „ungeordneten Wolframit-Typ".

5. Keller (1962) erhielt den Rutil-Typ bereits bei 1250° C, darunter aber nur den Wolframit-Typ. Er spricht von einer *monotropen* Umwandlung, da er nur aus Wolframit-Typ Rutil-Typ erhalten konnte, nicht aber das Umgekehrte. Er schreibt (S. 100):

„$FeNbO_4$ ist dimorph. Neben der monoklinen Form mit Wolframitstruktur, die unterhalb etwa 1150° C erhalten wurde, existiert noch ein Doppeloxid der Zusammensetzung $FeNbO_4$ mit Rutilstruktur, das aus einer $FeNbO_4$-Schmelze bei 1250° C erhalten wurde. Die Umwandlung von $FeNbO_4$ (Rutilstruktur) zu $FeNbO_4$ (Wolframitstruktur) ist monotrop, da selbst 14tägiges Tempern des $FeNbO_4$ mit Rutilstruktur kein $FeNbO_4$ mit Wolframitstruktur ergab. Unterhalb des Schmelzpunktes von $FeNbO_4$ wurde nur $FeNbO_4$ mit Wolframitstruktur erhalten."

Tabelle 5. *Indizierung von $FeNbO_4$-Pulverdiagrammen*

Wolframit-Typ					α-PbO_2-Typ		
Mögliche Indizes in P 2/c	Beobachtete d-Werte und Intensitäten				Mögliche Indizes in Pbcn	Beob. d-Werte und Intensitäten	
	Schröcke (1961)		Panagos (1962)			Panagos (1962)	
	d	Int.	d	Int.		d	Int.
010							
100	4.58	sss	4.67	2			
011	3.74	sss	3.75	3			
110	3.58	st	3.60	34	110	3.59	32
111*)	2.91	st	2.92	100	111	2.92	100
020	2.81		2.82	20	020	2.81	11
002	2.50	st	2.51	10	002	2.51	9
021	2.45	m	2.46	9	021	2.45	13
120							
200	2.32	m	2.33	5	200	2.33	4
012							
102*)	2.20	s	2.21	4	102	2.21	4
121*)	2.16	m	2.17	9	121	2.17	9
210							
112*)	2.05	m	2.06	6	112	2.05	8
211*)	1.97	s	1.98	1	211		
030							
022	1.86	m	1.87	6	022	1.87	8
220	1.79	m	1.80	5	220	1.79	6

*) Die durch * gekennzeichneten Reflexe zeigen Aufspaltungen, falls im Wolframit-Typ β merklich von 90° abweicht.

Kürzlich erneut durchgeführte eigene Versuche[3]), die im Hinblick auf diese Diskrepanzen in der Literatur ausgeführt wurden, ergaben folgendes:

a) Es wurden keine Anzeichen dafür gefunden, dass $FeNbO_4$ einen *Schmelzpunkt* hat, der unter 1400° C liegt.

b) Bei schnellem Abschrecken (kürzer als 2 Sekunden) von ca. 1350 bis 1400° C wurde der *Rutil-Typ* rein erhalten. Wird zu langsam (länger

[3]) Presstabletten von etwa 2 g, bestehend aus Gemischen von Nb_2O_5 (99,9%) und Fe_2O_3 (p. a.) wurden auf Platinunterlage in Luft in einem Kanthalofen erhitzt. Die Temperatur wurde mit Thermoelement und Pyrometer kontrolliert.

als 5 Sekunden) abgeschreckt, bildet sich neben dem Rutil-Typ bereits α-PbO_2-Typ („ungeordneter" Wolframit-Typ).

c) Bei schnellem Abschrecken von ca. 1150° bis 1300° C wurde der *α-PbO_2-Typ* rein erhalten, unabhängig davon, ob die Probe vorher Rutil- oder Wolframit-Struktur hatte.

d) Der *Wolframit-Typ* konnte auf folgende Weisen erhalten werden:

α) 40stündiges Erhitzen der gemischten Ausgangsprodukte bei 1100° C. β) 20stündiges Erhitzen (ca. 1000—1100° C) eines Präparates, welches vorher als α-PbO_2-Typ hergestellt worden war (wahrscheinlich würde eine erheblich kürzere Zeit genügen). γ) 20stündiges Erhitzen (ca. 1000—1100° C) eines Präparates, welches vorher als Rutil-Typ hergestellt worden war. Nach 10stündigem Erhitzen bei 1000° C hatte sich eine solche Probe mit Rutil-Struktur nur unvollständig umgewandelt. In allen Fällen (α, β, γ) wurde nicht abgeschreckt, sondern langsam abgekühlt (etwa 3 Stunden im abgeschalteten Ofen belassen, dann bei etwa 500° C herausgenommen).

e) In Tabelle 5 sind die Auswertungen von Pulveraufnahmen der Wolframit- und α-PbO_2-Modifikationen des $FeNbO_4$ gegeben, und in Tabelle 6 die von verschiedenen Autoren gefundenen Gitterkonstanten.

f) Zusammenfassend ergibt sich: Das von uns hergestellte $FeNbO_4$ ist trimorph. Bis etwa 1100° C herrscht die Wolframit-Struktur vor, und über etwa 1350° C die Rutil-Struktur. Zwischen ca. 1100° C und 1350° C

Tabelle 6. *Gitterkonstanten von $FeNbO_4$ und $FeNb_2O_6$ (Aufstellung P 2/c und Pbcn)*

Typ	Chem. Zus.	a	b	c	β	
Wolframit	$FeNbO_4$	4.6541	5.6181	4.9995	90.117°	Schröcke (1960)
Wolframit	$FeNbO_4$	4.6421	5.6148	4.9972		Schröcke (1961)
Wolframit	$FeNbO_4$	4.647	5.617	4.997	90° ± 3′	Keller (1962)
Wolframit	$FeNbO_4$	4.67	5.64	5.02	90° 08′	Panagos (1962)
α-PbO_2	$FeNbO_4$	4.66	5.62	5.01	orh.	Panagos (1962)
Columbit	$FeNbO_4$	3 × 4.704	5.424	4.973	orh.	Goldschmidt (1960)
Columbit	$FeNb_2O_6$	3 × 4.65	5.616	4.992	orh.	Brandt (1943)
Columbit	$FeNb_2O_6$	3 × 4.738	5.7180	5.0456	orh.	Schröcke (1961)
Columbit	$FeNb_2O_6$	~3 × 4.64	~5.50	~4.85	orh.	Goldschmidt (1960)

ist die α-PbO_2-Struktur die stabilere. Alle diese drei Modifikationen liessen sich reversibel ineinander umwandeln.

g) $FeNbO_4$ verhält sich bezüglich seiner Polymorphie analog dem $GaTaO_4$ (BAYER, 1961 und 1962; PANAGOS, 1962).

Vergleich vorstehender Ergebnisse mit den oben unter 1 bis 5 genannten

Zunächst ist folgendes zu bemerken: Mit Ausnahme der von uns neu gefundenen „ungeordneten" Wolframit-Phase, des α-PbO_2-Typs, wurde jede unserer Beobachtungen im Prinzip bereits von einem der fünf oben genannten Autoren publiziert. Im einzelnen sei jedoch folgendes festgestellt:

1. Auch wir fanden jetzt die Existenz der von BRANDT gefundenen Rutil-Phase. Wir fanden jedoch, dass diese erst bei höheren Temperaturen als der von BRANDT angegebenen stabil ist.

2. Mit SCHRÖCKE stimmen wir insofern überein, dass unterhalb etwa 1350° C Wolframit-ähnliche Phasen stabil sind. Die von uns gefundene Beziehung Wolframit-Typ/α-PbO_2-Typ wurde jedoch weder von SCHRÖKE noch von den anderen Autoren beobachtet.

3. Die von GOLDSCHMIDT gefundene *reversible* Transformation: Rutil-Typ/Columbit-Typ wird von uns bestätigt, jedoch mit dem Vorbehalt, dass $FeNbO_4$ bei tieferen Temperaturen *nicht* den Columbit-Typ besitzt, sondern den diesem sehr ähnlichen Wolframit-Typ.

4. Gegenüber PANAGOS haben wir jetzt gefunden, dass oberhalb etwa 1350° C der Rutil-Typ stabil ist. Dass PANAGOS diesen nicht gefunden hat, liegt wahrscheinlich daran, dass er nicht schnell genug abgeschreckt hat. [Es ist jedoch erstaunlich, dass BRANDT (1943) bzw. KELLER (1962) den Rutil-Typ ohne Schwierigkeiten bei 1200° C bzw. 1250° C erhalten haben. Wir vermuten, dass Verunreinigungen, die ja bekanntlich eine symmetrieerhöhende Rolle spielen können, für die Resultate von BRANDT und KELLER verantwortlich zu machen sind.]

5. Mit KELLER stimmen wir insofern überein, dass bei höheren Temperaturen der Rutil-Typ der stabilere ist. Unsere Versuche sprechen jedoch gegen die von ihm vorgeschlagene *monotrope* Transformation Wolframit-Typ → Rutil-Typ. Wir fanden Reversibilität, sowohl in bezug auf den Wolframit-Typ wie auch in bezug auf den α-PbO_2-Typ, dessen Stabilitätsfeld zwischen denjenigen des Wolframit- und Rutil-Typs liegt[4]).

[4]) Anmerkung bei der Korrektur: Herrn Dr. C. KELLER, Karlsruhe, ist inzwischen die Umwandlung Rutil-Typ → Wolframit-Typ ebenfalls gelungen. Als Schmelzpunkte des $FeNbO_4$ fand er $1320° \pm 40°$ (persönliche Mitteilung).

Es ist zur Zeit schwer möglich, befriedigende Gründe für die vorliegenden Diskrepanzen anzugeben. Immerhin ist zu bedenken, dass die Gitterenergien der beteiligten Strukturen sehr ähnlich sein dürften (siehe die obige Diskussion der Strukturen), so dass geringe Abweichungen von der idealen $FeNbO_4$-Zusammensetzung und geringe Verunreinigungen von erheblichem Einfluss auf den sich bildenden Struktur-Typ sein könnten. Es liegt uns daher fern, die vorstehend diskutierten Ergebnisse der anderen Autoren, die sich mit den Modifikationen des $FeNbO_4$ beschäftigt haben, anzuzweifeln, obwohl diese weder unter sich noch mit den unsrigen übereinstimmen. Immerhin haben unsere Versuche gezeigt, dass die Abkühlbedingungen einen grossen Einfluss darauf haben, ob die bei Raumtemperatur geröntgte Probe *diejenige* Modifikation hat, welche bei der Temperatur vorlag, von welcher abgeschreckt wurde. Diese „Abkühl-Empfindlichkeit" kann aber nicht erklären, dass Brandt (1943) und Keller (1962) den Rutiltyp ohne Schwierigkeit bei Temperaturen unter 1300° C erhielten, Schröcke (1961) ihn nicht fand, obwohl er bis zu Temperaturen von 1340° C experimentierte, wir aber innerhalb weniger Sekunden von ca. 1400° C abschrecken mussten, um ihn bei Raumtemperatur beobachten zu können. Das $FeNbO_4$ scheint daher — für zukünftige Untersuchungen — ein interessantes Studienobjekt dafür zu sein, wie stark der stabilisierende Einfluss geringer Verunreinigungen auf die Polymorphie „einfacher" Verbindungen sein kann.

Wir danken Herrn Dr. E. H. Nickel, Dept. of Mines and Technical Surveys in Ottawa, Kanada, für wertvollen Gedankenaustausch. Auch sei der CIBA AG, Basel, gedankt für die Überlassung des hochreinen Nb_2O_5 (99,9 %) und Ta_2O_5, mit welchen Präparaten die Untersuchungen am $FeNbO_4$ und $GaTaO_4$ durchgeführt wurden, sowie für weitere finanzielle Unterstützung. Schliesslich sei der AIAG, Neuhausen, für die Überlassung des benötigten Galliums gedankt.

Literaturverzeichnis

Bayer, G. (1962): Isomorphie- und Morphotropie-Beziehungen bei Oxyden mit TiO_2-Typ und verwandten Strukturen (Diss. ETH). Ber. Dtsch. Keram. Ges. *39*, S. 535—554.

Brandt, K. (1943): X-ray Studies on ABO_4 Compounds of Rutile Type and AB_2O_6 Compounds of Columbite-Type. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. *17*, Nr. 15, S. 1—8.

Goldschmidt, H. J. (1960): An X-ray Investigation of Systems between Niobium Pentoxide and certain additional Oxides. Metallurgia, 1960, Nov. S. 211—218; Dec., S. 241—250.

Keeling, R. O. (1957): The Structure of $NiWO_4$. Acta Cryst. *10*, S. 209—213.

Keller, C. (1962): Über ternäre Oxyde des Niobs und Tantals vom Typ ABO. Z. anorg. u. allg. Chem. *318*, S. 89—106.

Laves, F. (1935): Überstrukturerscheinungen an Nickel-Arsen-Legierungen. Fortschr. der Mineralogie *19*, S. 33—37.

Magnéli, A. (1957): Studies on Rhenium Oxides. Acta Chem. Scand. *11*, S. 28—33.

Nickel, E. H. and Rowland, J. F. (1962): Ixiolite Redefined: A Tantalite Substructure. Program 1962 Annual Meetings, The Geol. Soc. of America. Abstracts, S. 111A—112A.

Panagos, A. (1962): Vergleich des kristallchemischen Verhaltens von Nb und Ta in chemisch analogen Oxydverbindungen. Diss. ETH, Zürich.

Pauling, L. and Sturdivant, J. H. (1928): The Crystal Structure of Brookite. Z. Krist. *68*, S. 239—256.

Schroecke, H. (1960): Isomorphiebeziehungen in der Wolframittype. Beitr. z. Mineral. u. Petrogr. *7*, S. 166—206.

— (1961): Heterotype Mischbarkeit zwischen Wolframit- und Columbitgruppe. Beitr. Mineral. u. Petrogr. *8*, S. 92—110.

Strunz, H. (1957): Mineralogische Tabellen, 3. Aufl. Akad. Verl. Ges. Leipzig.

Sturdivant, J. H. (1930): The Crystal Structure of Columbite. Z. Krist. *75*, S. 88—108.

Zaslavskij, A. I. and Tolkačev, S. S. (1952): The Structure of α-PbO_2. Z. Fiz. Khim, SSSR, 26, 743—752. Structure Reports *16* (1959), S. 224—225.

Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH, Zürich.

Manuskript eingegangen am 10. Januar 1963.