

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER ELEMENTE NIOB UND TANTAL¹XLIII. VERBINDUNGEN DES NIOBS MIT P, As, Sb, S, Se, Te.
SYNTHESE UND CHEMISCHER TRANSPORT

HARALD SCHÄFER UND WERNER FUHR

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster|Westf. (Deutschland)

(Eingegangen am 12. Februar, 1965)

SUMMARY

The compounds NbAs, NbAs₂, Nb₃Sb, Nb₅Sb₄ and NbSb₂ were made from the elements in the presence of I₂ and then transported via the gas phase in a temperature gradient. The lattice parameters agree with those given in the literature.

The sulfides, selenides and tellurides can also be obtained as well-formed crystals by chemical transport reactions.

In all of the above NbX_n-systems the X-poor compounds migrate into the hotter and the X-rich into the cooler zone of the reaction-space. This result is thermodynamically reasonable. In this manner good preparative separations are possible.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verbindungen NbAs, NbAs₂, Nb₃Sb, Nb₅Sb₄ und NbSb₂ wurden in Gegenwart von J₂ aus den Elementen dargestellt und im Temperaturgefälle über die Gasphase transportiert. Ihre Gitterdimensionen stimmen mit Literaturangaben überein.

Auch Sulfide, Selenide und Telluride des Niobs sind chemisch transportierbar und in Kristallen erhältlich.

Bei allen genannten Systemen NbX_n wandern X-arme Stoffe in die heissere und X-reichere in die weniger heisse Zone eines Reaktionsraums. Dieser Befund ist thermodynamisch verständlich. Er ermöglicht gute präparative Trennungen.

I. EINLEITUNG

Der chemische Transport des elementaren Niobs mit der van Arkel-Methode, d.h. durch reversible Einstellung der Reaktion (1)



ist schon lange bekannt. Mit der vorliegenden Abhandlung wollen wir zeigen, dass chemische Transportreaktionen auch bei der Untersuchung von Zweistoffsystemen nützlich sein können. Sie fördern die Synthese und führen zur Trennung der Reaktionsprodukte, die zugleich in wohlkristallisierter Form entstehen. Diese Verhältnisse

werden an den in der Überschrift genannten Nb/X-Systemen, insbesondere mit X = As und Sb, dargelegt. Stets dient Jod als Transportmittel.

Die von uns erhaltenen Stoffe^{2,3} sind inzwischen—zum Teil erst ganz kürzlich—auch von anderen Autoren beschrieben worden, so dass wir insbesondere im Hinblick auf die Gitterkonstanten nur eine Bestätigung bringen können. Dagegen erscheinen die veröffentlichten präparativen Methoden sehr verbesserungsbedürftig, zumal sie oft nur *Substanzgemenge* liefern*. Die chemische Transportmethode bietet in dieser Hinsicht viele Vorteile.

2. ARBEITSTECHNIK

Präparative Methode

Einseitig geschlossene Quarzglasrohre mit etwa 20 mm Durchmesser wurden in 150 mm Abstand vom Boden mit einer Verjüngung versehen, bei 1000°C und 10^{-5} Torr während 3 Stunden ausgeheizt und mit trockenem Stickstoff gefüllt. Nach Einführung gewogener Mengen von

Niob (Folie, Dicke 40 μ ; < 1% Ta; 0.02% Ti; 0.03% Fe),

Arsen bzw. *Antimon* („reine“ Handelspräparate, dreimal im Hochvakuum sublimiert) und

Jod (doppelt sublimiert, Merck; 1–2 mg J₂ pro cm³ Ampullenvolumen) wurde die Ampulle mit Trockeneis gekühlt, evakuiert und an der Verjüngung abgeschmolzen. Das so beschickte Rohr wurde 1–2 Tage bei 800°C getempert und danach kräftig geschüttelt, wobei die schon weitgehend umgesetzte ursprüngliche Niobfolie zu Pulver zerfiel. Hieran schloss sich eine mehrtägige Erhitzung im Temperaturgefälle (900°/1050°C, waagerechter Röhrenofen mit zwei Heizwicklungen), bei der ein mehr oder weniger grosser Teil der Substanz in der zunächst leeren Rohrhälfte kristallin abgeschieden wurde. In der Regel wurde die transportierte Substanz anschliessend in die Ausgangszone zurückgeschüttelt und erneut auf gleiche Weise transportiert. Beim Abkühlen liess man die gasförmigen Reaktionsteilnehmer nahe bei der Ausgangssubstanz kondensieren, so dass die transportierte Substanz nicht verunreinigt wurde. Das Rohr wurde angesägt und aufgebrochen. Da die Stoffe in reinen Kristallen vorlagen, war es sinnvoll, Analysen auszuführen. Bei Umsetzungen ohne chemischen Transport wäre das nicht der Fall gewesen.

Analysenverfahren

As, bzw. *Sb* wurden nach Auflösung des gepulverten Niobarsenids, bzw. -antimonids in konz. H₂SO₄ und Komplexbildung des Niobs (Oxalsäure) mit KBrO₃ gegen Methylrot titriert.

Nb-Bestimmung in NbAs_x. Die Substanz wurde mit konz. H₂SO₄ gelöst und As durch Abdampfen mit konz. HCl als AsCl₃ vertrieben. Hiernach wurde Nb mit NH₃ gefällt und als Nb₂O₅ ausgewogen.

Nb-Bestimmung in NbSb_x. Im Anschluss an den Schwefelsäureaufschluss wurde Sb₂S₃ aus oxalsäurehaltiger Lösung gefällt. Das Filtrat wurde bis zum Rauchen der H₂SO₄ eingengt und nach Verdünnung Nb mit NH₃ gefällt.

* Vgl. z.B. die Studie von FURUSETH UND KJEKSHUS* über die Reaktion von Nb mit As und Sb.

Alle Analysenmethoden wurden durch Testanalysen mit Gemengen von Nb + As, bzw. Nb + Sb, überprüft.

3. DAS SYSTEM NIOB-ARSEN

Zu Beginn unserer Untersuchungen (1961) waren nur Orientierungsversuche von HEINERTH UND BILTZ⁵ bekannt, die ein Produkt mit der Zusammensetzung NbAs_{1.8} erhalten hatten. Inzwischen berichteten BOLLER UND PARTHÉ⁶ über das Monoarsenid NbAs und dessen Struktur. SAINI, CALVERT UND TAYLOR⁷, sowie FURUSETH UND KJEKSHUS⁸ erhielten diese Verbindung ebenfalls und ausserdem das Diarsenid NbAs₂. Alle genannten Autoren stellten ihre Präparate durch Erhitzen der Elemente in Quarzampullen dar. SAINI und Mitarbeiter gewannen anschliessend Kristalle von NbAs₂ durch chemischen Transport dieser Substanz mit Chlor oder Brom als Transportmittel (1000° → 700°C)*. Experimente mit Jod als Transportmittel blieben bei SAINI und Mitarbeitern ohne Erfolg. Wir fanden jedoch, dass sich NbAs₂ und NbAs gut mit Jod transportieren lassen.

Schon die Synthese aus den Elementen nahmen wir in Gegenwart von Jod vor. Sie wird hierdurch sehr beschleunigt; ausserdem erfordert so die Gewinnung von Kri-

TABELLE I

DAS SYSTEM NIOB-ARSEN

Exp.	Einwaagen (mg) (Atomverhältnis)			Transport Dauer (Tage)	Temperatur- gefälle* (°C)	Ergebnis
	Nb	As	J			
1	173	490	50	3	965	NbAs ₂
	(1.0)	(3.5)	(0.21)		↓ 810	
2	455	770	62	4	1045	NbAs ₂ (1140 mg)
	(1.0)	(2.1)	(0.10)		↓ 855	
3	323	470	50	6	↓ 1005	NbAs
	(1.0)	(1.8)	(0.11)		870	NbAs ₂
4	238	288	53	6	1050	NbAs
					↑ 950	
					↓ 850	NbAs ₂
5	316	307	52	12	1065	NbAs (423 mg)
	(1.0)	(1.2)	(0.12)		↑ 940	
6	386	315	30	14	1045	NbAs
	(1.0)	(1.0)	(0.06)		↑ 930	NbAs (Rückst.)
7	334	108	46	2	1040	NbO + Nb ₅ Si ₃
	(1.0)	(0.4)	(0.10)		↑ 880	NbAs
8	622	251	58	1	920	Nb (920°)
					↑ 810	NbAs (~830°)
					↓ 450	Nb + NbAs (810° Rückst.)

* Der Pfeil gibt die Transportrichtung an.

* Diese Schreibweise bedeutet, dass die zu transportierende Substanz zu Beginn bei 1000°C lag und dass sie während der Erhitzungszeit in die 700°-Zone des Rohres wanderte.

stallen durch Transport keinen getrennten Arbeitsgang^{9,10}. Die Tabelle I bringt präparative Ansätze und Ergebnisse. Im untersuchten Temperaturbereich treten nur die Verbindungen NbAs und NbAs₂ auf. Sie sind leicht zu trennen, da NbAs in die heissere Zone (T₂), NbAs₂ aber in die weniger heisse Zone (T₁) transportiert wird. (Vgl. noch Abschnitt 6.) Auch die Trennungen As/NbAs₂ und NbAs/Nb bereiten keine Schwierigkeiten.

Erläuterungen zu Tabelle I (Nb/As)

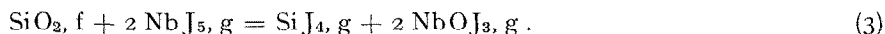
Exp. 1,2. Das überschüssige Arsen befindet sich bei der Versuchstemperatur vollständig in der Gasphase. Es kann beim Abkühlen getrennt von den NbAs₂-Kristallen kondensiert werden.

Exp. 7. Elementares Niob reagiert mit Quarzglas in Gegenwart von Transportmitteln nach Gl. (2)¹¹



Niob, das frei neben NbAs vorliegt, wird in die heissere Zone transportiert und dort in NbO + Nb₅Si₃ verwandelt. Bei nicht zu langer Transportdauer bleibt NbAs rein in der weniger heissen Zone zurück.

Exp. 8. Auffallenderweise unterbleibt die Reaktion des Niobs mit der Quarzwand, wenn das Reaktionsrohr ein kälteres Ende besitzt. Diese Erscheinung wurde auch mit Nb₃Sb/Nb (Abschnitt 4) beobachtet. Das Analoge gilt für den Transport von Tantal mit Jod in Quarzampullen^{10,12}. Folgende Erklärung erscheint einleuchtend: Bei Temperaturen um 1000°C ist SiO₂ nach Gl. (3) transportierbar



Das mit dieser Reaktion „in der Gasphase gelöste SiO₂“ kann—je nach Versuchsbedingung—nach Gl. (2) mit Nb reagieren oder in ein kälteres Rohrende abtransportiert und dadurch unschädlich gemacht werden. Diese zweite Möglichkeit wurde bei Exp. 8 ausgenutzt.

NbAs

Die Darstellung von NbAs geschieht z.B. im Sinne von Exp. 5. Analysenwerte: gefunden: 56.37; 55.90; 55.94% Nb; 44.29; 44.32; 44.55% As; berechnet für NbAs: 55.36% Nb; 44.64% As.

NbAs bildet kompakte, metallisch glänzende, *tetragonale* Kristalle (Abb. 1). Debyeogramm und Drehkristallaufnahmen liefern den Literaturwerten⁶⁻⁸ entsprechende Gitterabmessungen: $a = 3.448 \text{ Å}$; $c = 11.674 \text{ Å}$; 4 Formeleinheiten in der Zelle; Molvolumen = 20.9 cm³; $d(\text{Rö}) = 8.03 \text{ g/cm}^3$; $d(\text{Pykn.}, 25^\circ\text{C}) = 8.00 \text{ g/cm}^3$.

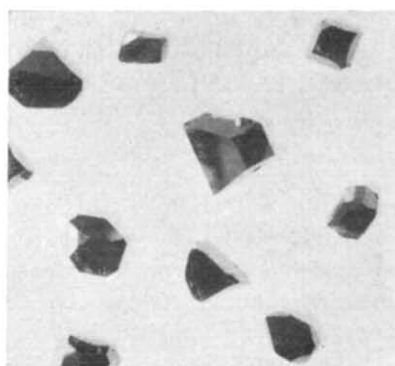
Die an Einkristallen gemessene elektrische Leitfähigkeit ist vom *p*-Typ; $\rho(0^\circ\text{C})$ beträgt $7 \times 10^{-5} \text{ Ω}\cdot\text{cm}$ und steigt mit der Temperatur. Zum chemischen Verhalten vgl. bei NbAs₂.

NbAs₂

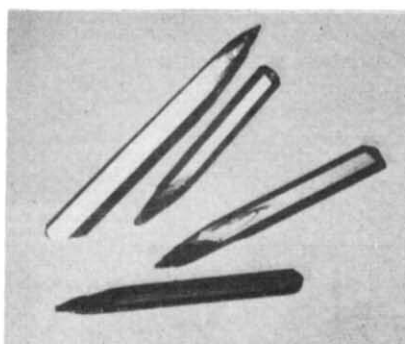
Die Darstellung kann z.B. wie bei Exp. 2 vorgenommen werden. Analysenwerte:

gefunden: 38.26; 38.15; 38.12% Nb; 61.31; 61.61; 61.90% As;
berechnet für NbAs₂: 38.28% Nb; 61.72% As.

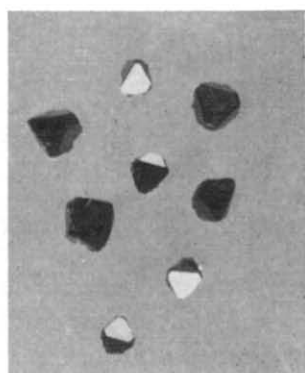
NbAs₂ kristallisiert in metallisch glänzenden, monoklinen Säulen (Abb. 1). Präzes-



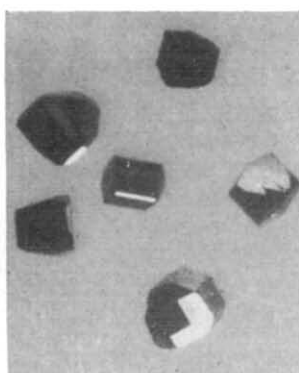
NbAs



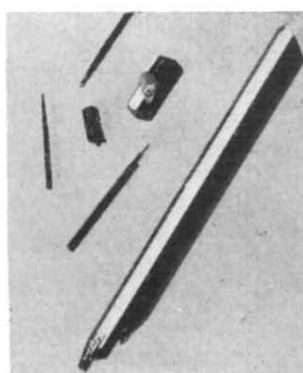
NbAs₂



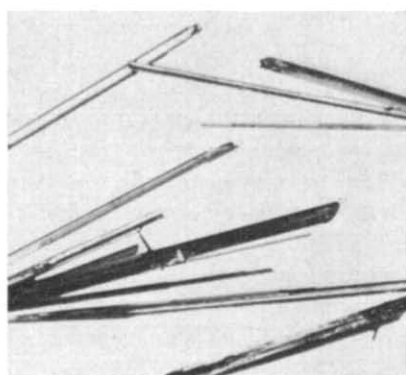
Nb₃Sb



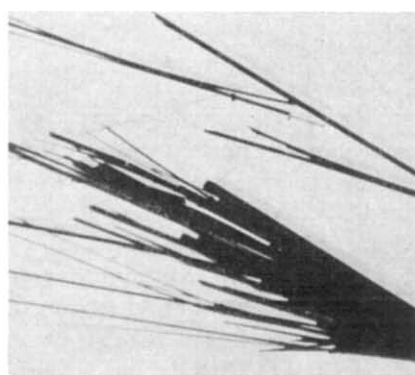
Nb₅Sb₄



NbSb₂



NbSe_{1.1}



NbTe

Abb. 1. Durch Transport gewonnene Kristalle; stets > 1 mm, z. Tl. bis 10 mm lang.

sionsaufnahmen lieferten Gitterabmessungen, die mit der Literatur^{7,8} nahe übereinstimmen: $a = 9.38 \text{ \AA}$; $b = 3.38 \text{ \AA}$; $c = 7.85 \text{ \AA}$; $\beta = 120^\circ$; 4 Formeleinheiten in der Zelle; Molvolumen $= 32.4 \text{ cm}^3$; $d(\text{Rö}) = 7.49 \text{ g/cm}^3$; $d(\text{Pykn.}, 25^\circ\text{C}) = 7.57 \text{ g/cm}^3$.

NbAs₂-Einkristalle zeigen metallische Leitfähigkeit vom n -Typ; $\rho(0^\circ\text{C}) = 5 \times 10^{-5} \text{ } \Omega\text{-cm}$.

Das chemische Verhalten von NbAs und NbAs₂ unterscheidet sich nicht wesentlich. Diese Arsenide sind an freier Luft beständig. Sie werden von H₂O, 2*n*-HCl, konz. HCl, 2*n*-H₂SO₄, 2*n*-HNO₃, 2*n*-NH₃, 2*n*-NaOH, 2*n*-KOH, 2*n*-KOH + H₂O₂ auch beim Kochen nicht deutlich angegriffen. Dagegen entstehen mit Königswasser, konz. NaOH + H₂O₂, konz. KOH + H₂O₂ in der Hitze weisse Reaktionsprodukte (Nb₂O₅ bzw. Niobat). Heisse konz. H₂SO₄ löst die Verbindungen vollständig. Beim Erhitzen im Sauerstoffstrom gehen die Niobarsenide in Nb₂O₅ und As₄O₆, g über.

4. DAS SYSTEM NIOB-ANTIMON

Bis vor kurzem war nur das Niobantimonid Nb₃Sb bekannt^{13,14}, das man durch gemeinsames Erhitzen der pulverförmigen Elemente erhielt. In Übereinstimmung mit neuen Beobachtungen von FURUETH UND KJEKSHUS⁸ lieferten unsere Experimente ausserdem die Verbindungen Nb₅Sb₄ und NbSb₂ (vgl. Tabelle II). Alle Niobantimonide lassen sich mit Jod im Temperaturgefälle transportieren und trennen. Dieser chemische Transport fördert auch die Synthese erheblich.

Erläuterungen zu Tabelle II (Nb/Sb)

Es ist zu beachten, dass die Transportexperimente zum Teil abgebrochen wurden, ehe ein Endzustand erreicht war. In solchen Fällen gibt der bei der Ausgangstemperatur verbliebene Rückstand über den Endzustand keine Auskunft.

Exp. 1-4. Der Sättigungsdruck des Antimons beträgt bei 830°C nur $P(\text{Sb}) = 2.7 \times 10^{-3} \text{ atm}$. Daher geht Sb bei der Versuchstemperatur nicht — wie As — vollständig in die Gasphase, sondern es wandert an die kälteste Stelle des Rohres. Ob dies hier nur auf Grund des Dampfdruckes geschieht, oder ob auch ein Transportvorgang (Subjodid) beteiligt ist, wurde nicht entschieden^{9,10,15}.

Auch rein vorgegebenes NbSb₂ wandert von T_2 nach T_1 . Liegen Sb und NbSb₂ nebeneinander vor, so wandert Sb schneller, so dass NbSb₂ bei nicht zu langer Transportdauer rein bei T_2 zurückbleibt.

Exp. 5-8. In Gegenwart von Nb₅Sb₄ kehrt sich die Wanderungsrichtung des NbSb₂ um; es wird wie Nb₅Sb₄ in die heissere Zone transportiert. Der Transport von Nb₅Sb₄ geht jedoch schneller (vgl. Abschnitt 6).

Exp. 9-11. Sind Nb₅Sb₄ und Nb₃Sb zugegen, so wandern beide nach T_2 . Nb₃Sb wird an der heissesten Stelle abgeschieden. Es wird ausserdem schneller transportiert als Nb₅Sb₄.

Exp. 12-15. Freies Nb kann mit der Quarzwand unter Bildung von NbO und Nb₅Si₃ reagieren. Sowohl Nb₃Sb als auch NbO werden in Gegenwart von Jod nach T_2 transportiert. Dabei wird Nb₃Sb an einer heisseren Stelle abgeschieden, auch erfolgt sein Transport schneller als der von NbO.

Die Bildung von NbO und Nb₅Si₃ kann vermieden werden, wenn das Rohr eine Zone mit niedriger Temperatur besitzt (vgl. auch bei Nb/As). In diesem Falle wandern Nb und Nb₃Sb nach T_2 . An der heissesten Stelle findet man Nb.

TABELLE II

DAS SYSTEM NIOB-ANTIMON

Exp.	Einwaagen (mg) (Atomverhältnis)			Trans- port Dauer (Tage)	Tempe- ratur gefälle* (°C)	Ergebnis
	Nb	Sb	J			
1	435	1705	57	4	1000	NbSb ₂
	(1.0)	(3.0)	(0.10)		↓ 830	Sb (550 mg) + NbSb ₂ (250 mg)
2	589	1694	57	2.5	1020	NbSb ₂ (2050 mg)
	(1.0)	(2.2)	(0.07)		↓ 845	Sb + NbSb ₂
3	326	887	51	7	1010	wenig NbSb ₂
	(1.0)	(2.08)	(0.11)		↓ 885	NbSb ₂ (1062 mg)
4	244	640	57	4	1010	kein Rückst.
	(1.0)	(2.0)	(0.17)		↓ 830	NbSb ₂ (850 mg), grosse Kristalle
5	725	998	56	4	↑ 1050	Nb ₅ Sb ₄ (350 mg)
	(1.0)	(1.05)	(0.06)		↑ 920	Nb ₅ Sb ₄ + NbSb ₂
6	224	297	30	4	↑ 1050	Nb ₅ Sb ₄ + NbSb ₂
	(1.0)	(1.0)	(0.10)		↑ 900	kein Rückst.
7	568	676	61	3.5	↑ 1065	Nb ₅ Sb ₄ + NbSb ₂
	(1.0)	(0.91)	(0.08)		↑ 930	kein Rückst.
8	1209	1267	58	7	↑ 980	Nb ₅ Sb ₄ (2200 mg)
	(1.0)	(0.8)	(0.04)		↑ 830	Nb ₅ Sb ₄ (wenig)
9	728	667	57	4	↑ 975	wenig Nb ₃ Sb an heissester Stelle
	(1.0)	(0.7)	(0.06)		↑ 820	Nb ₅ Sb ₄ (1250 mg)
10	972	763	55	3	↑ 950	Nb ₃ Sb (heisseste Stelle)
	(1.0)	(0.6)	(0.04)		↑ 840	Nb ₅ Sb ₄
11	1367	895	45	2.5	↑ 980	Nb ₃ Sb (960 mg)
	(1.0)	(0.5)	(0.02)		↑ 830	Nb ₃ Sb + Nb ₅ Sb ₄
12	1038	452	60	3	↑ 970	Nb ₃ Sb (1200 mg)
	(1.0)	(0.33)	(0.04)		↑ 840	Nb ₃ Sb + (Nb ₅ Sb ₄ + NbO!)
13	1210	316	50	3	↑ 1040	Nb ₃ Sb (viel)
	(1.0)	(0.2)	(0.03)		↑ 835	NbO (200 mg)
14	1221	160	48	2	↑ 970	Nb ₃ Sb (heisseste Stelle)
	(1.0)	(0.1)	(0.03)		↑ 840	NbO NbO + (Nb ₅ Si ₃)
15	889	175	53	0.6	↑ 890	890°: Nb (250 mg)
	(1.0)	(0.15)	(0.04)		↑ 700	~ 800°: Nb ₃ Sb
					↓ 440	700°: Nb ₃ Sb + Nb (wenig)

* Der Pfeil gibt die Transportrichtung an.

Nb₃Sb

Für die Darstellung von Nb₃Sb ist die Arbeitsbedingung nach Exp. 12 geeignet. Analysenwerte:

gefunden: 69.63; 69.98% Nb; 30.16; 30.08; 30.45% Sb;

berechnet für Nb₃Sb: 69.60% Nb; 30.40% Sb.

Nb₃Sb kristallisiert kubisch in metallisch glänzenden, wohlausgebildeten Oktaedern (Abb. 1).

Gitterkonstante aus Straumanisaufnahmen mit Berücksichtigung von Filmschrumpfung und Haddingkorrektur: $a = 5.26_1 \text{ \AA}$ (Lit.: $5.26_2 \text{ \AA}^{13}$; $5.26_4 \text{ \AA}^8$), 2 Formeleinheiten in der Zelle; Molvolumen = 43.8 cm^3 ; $d(\text{Rö}) = 9.13 \text{ g/cm}^3$; $d(\text{Pykn.}, 25^\circ\text{C}) = 9.11 \text{ g/cm}^3$. Nb₃Sb ist ein metallischer Leiter; $\rho(0^\circ\text{C}) = 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$.

Nb₅Sb₄

Nb₅Sb₄ wird z.B. nach Exp. 8 gewonnen. Analysenwerte:

gefunden: 49.19; 49.06; 48.89% Nb; 50.98; 50.98; 51.08% Sb;

berechnet für Nb₅Sb₄: 48.82% Nb; 51.18% Sb.

Die Verbindung besteht aus tetragonalen Säulen mit schrägen Basisflächen (vgl. Abb. 1) und besitzt bräunlichen Metallglanz. Drehkristall- und Weisenberg-aufnahmen lieferten mit die Literatur⁸ nahe übereinstimmende Zelldimensionen: $a = 10.30 \text{ \AA}$; $c = 3.55_8 \text{ \AA}$; 2 Formeleinheiten in der Zelle; Molvolumen = 113.6 cm^3 ; $d(\text{Rö}) = 8.38 \text{ g/cm}^3$; $d(\text{Pykn.}, 25^\circ\text{C}) = 8.42 \text{ g/cm}^3$. Leitfähigkeit metallisch; $\rho(0^\circ\text{C}) = 6 \times 10^{-5} \Omega\cdot\text{cm}$.

NbSb₂

NbSb₂ kann z.B. dem Exp. 4 entsprechend in Kristallen gewonnen werden. Analysenwerte:

gefunden: 27.49; 27.85; 27.62% Nb; 72.10; 72.35; 72.03% Sb;

berechnet für NbSb₂: 27.62% Nb; 72.38% Sb.

Die säulenartigen, bis 6 mm langen NbSb₂-Kristalle (vgl. Abb. 1) besitzen leicht bläulichen, metallischen Glanz. Die Verbindung kristallisiert monoklin. Drehkristall- und Weisenberg-aufnahmen ergaben (nur wenig von Literaturangaben⁸ abweichend): $a = 10.30 \text{ \AA}$; $b = 3.64 \text{ \AA}$; $c = 8.37 \text{ \AA}$; $\beta = 120^\circ$; 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle; Molvolumen = 40.9 cm^3 ; $d(\text{Rö}) = 8.23 \text{ g/cm}^3$; $d(\text{Pykn.}, 25^\circ\text{C}) = 8.29 \text{ g/cm}^3$. Leitfähigkeit metallisch, $\rho(0^\circ\text{C}) = 8 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$.

Chemisches Verhalten. Die Verbindungen Nb₃Sb, Nb₅Sb₄ und NbSb₂ sind an freier Luft beständig. Sie werden nicht merklich angegriffen von H₂O, 2*n*-HCl, 2*n*-H₂SO₄, 2*n*-HNO₃, konz. HCl, konz. HNO₃, 2*n*-NH₃, 2*n*-NaOH, 2*n*-KOH, konz. NH₃. Dagegen löst konz. H₂SO₄ und auch Königswasser die Verbindungen vollständig. Konz. NaOH und KOH greifen schwach an (weisser Überzug); dieser Angriff wird bei Zugabe von H₂O₂ erheblich verstärkt.

Mit geschmolzenem KOH + KNO₃ entstehen klare farblose Schmelzen.

Wird NbSb₂ im Hochvakuum mit dem Bunsenbrenner erhitzt, so wird Sb abgegeben und der Rückstand besteht aus Nb₅Sb₄, wie die röntgenographische Prüfung zeigt.

5. VERBINDUNGEN VON Nb MIT N, P, S, Se, Te

Im Anschluss an die soeben beschriebenen Untersuchungen wurden auch einige *Orientierungsversuche* mit Nitriden, Phosphiden, Sulfiden, Seleniden und Telluriden des Niobs ausgeführt, die im wesentlichen über die prinzipielle Möglichkeit des Transports mit Jod Aufschluss geben sollten. Die Arbeitstechnik blieb unverändert. Von einer ausführlicheren Wiedergabe der die Phasenverhältnisse behandelnden Literatur sehen wir ab.

Nb/N

Die Umsetzung von Nb mit N_2 bei 890°C führte in Gegenwart von J_2 zu $\epsilon\text{-NbN}^{16}$. Ansatz: 143.5 mg Nb; 57 mg N_2 ; 25.5 mg J_2 . Nb : N : J = 1.00 : 2.55 : 0.13; Anfangsdruck $P(N_2) = 1$ atm bei Raumtemperatur. Nach 1 Tag Umsetzung schon weitgehend, jedoch noch weitere 10 Tage erhitzt.

Ein chemischer Transport von NbN im Temperaturgefälle ($890^\circ \rightarrow 1070^\circ\text{C}$; $1070^\circ \rightarrow 890^\circ\text{C}$) war nicht erkennbar. Vermutlich ist NbN so stabil, dass die Gleichgewichtslage für den Transport mit Jod zu ungünstig wird. Kinetische Hemmungen könnten — wie beim Transport von TiN¹⁷ — ebenfalls Bedeutung haben. Interessant ist in diesem Sinne, dass beim obigen Ansatz zu Beginn der Erhitzung ein teilweiser Transport von elementarem Niob ($890^\circ \rightarrow 1070^\circ\text{C}$) stattfand. Dieser Nb-Anteil setzte sich anschliessend in der 1070° -Zone zu NbN um.

Nb/P

Wurde Nb mit P in Gegenwart von Jod ~ 20 Tage in Quarzampullen erhitzt, so entstanden quaderförmige Kristalle von NbP mit zum Teil bis 2.5 mm Grösse. Die Substanz wurde röntgenographisch identifiziert⁶. Ein Transport über grössere Strecken wurde jedoch nicht mit Sicherheit beobachtet. Nur in einem Falle waren 3 mg NbP nach 21 Tagen in der weniger heissen Zone ($1050^\circ \rightarrow 900^\circ\text{C}$) abgeschieden worden.

Ansatz (a) 240 mg Nb, 160 mg P, 60 mg J_2 ; Nb : P : J = 1.0 : 2.0 : 0.18; $800^\circ\text{--}1000^\circ\text{C}$, 20 Tage; Quarzampulle mit 47.5 ml Inhalt.

Ansatz (b) 231 mg Nb, 77 mg P, 31 mg J_2 ; Nb : P : J = 1.0 : 1.0 : 0.10; $1050^\circ \rightarrow 900^\circ\text{C}$, 21 Tage; Quarzampulle mit 20 ml Inhalt.

Vergleichsversuche ohne Jodzugabe führten ebenfalls zu NbP, jedoch verlief die Umsetzung langsamer.

Nb/S

Niobsulfide sind mit Jod in Temperaturgefälle transportierbar. Dabei wandern schwefelreiche Sulfide zur kälteren und schwefelarme zur heisseren Zone, wie die folgenden Experimente zeigen:

Ansatz (a) 219 mg Nb, 189 mg S, 21 mg J_2 ; Nb : S : J = 1.0 : 2.5 : 0.07; $900^\circ \rightarrow 700^\circ\text{C}$, 10 Tage; Quarzampulle mit 20.5 ml Rauminhalt; Rückstand und transportierte Substanz bestehen nach Analyse und Debyeogramm aus rhomboedrischem NbS_2 ¹⁸.

Ansatz (b) 278 mg Nb, 96 mg S, 25 mg J_2 . Nb : S : J = 1.0 : 1.0 : 0.07; $840^\circ \rightarrow 1050^\circ\text{C}$, 3 Wochen; Quarzampulle mit 20.5 ml Rauminhalt; Transport praktisch vollständig. In der heisseren Zone befindet sich ein dünner, metallisch glänzender Belag, der nicht weiter untersucht wurde ($Nb_5Si_3 + NbO?$) und eine grössere Menge wohl-

ausgebildeter glänzender Kristallblättchen (bis $2,5 \times 1 \times 0,3$ mm gross). Die Analyse der Kristalle ergab $\text{Nb}_{1,12}\text{S}_2$ oder $\text{Nb}_{1,78}\text{S}_2$. Das Debyeogramm zeigt, dass die hexagonale $\text{Nb}_{2-y}\text{S}_2$ -Phase¹⁸ vorliegt.

Wegen der interessanten strukturellen Verhältnisse¹⁸ verdienen diese Transportbeobachtungen Interesse. Es sollte möglich sein, alle Nb-S-Phasen in wohl ausgebildeten, für Strukturuntersuchungen geeigneten Einkristallen zu erhalten*.

Nb/Se; Nb/Te

BRIXNER¹⁹ hat bereits gefunden, dass NbSe_2 und NbTe_2 mit Jod an die kälteste Stelle des Reaktionsraumes transportiert werden. Darüber hinaus haben wir beobachtet, dass $\text{NbSe}_{1,1}$ und $\text{NbTe}_{1,0}$ ebenfalls transportierbar sind und dass sie mit einer exothermen Reaktion, d.h. zur heissesten Stelle, wandern.

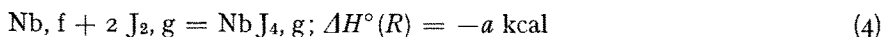
Ansatz (a) 836 mg Nb, 715 mg Se, 58 mg J_2 ; Nb:Se:J = 1:1:0.05; $880^\circ \rightarrow 1050^\circ\text{C}$, 5 Tage; Quarzampulle mit 38 ml Rauminhalt; Transport vollständig. Neben einer sehr geringen Menge eines Wandbeschlages besteht das Transportierte aus metallisch glänzenden Nadeln mit der analytischen Zusammensetzung $\text{NbSe}_{1,11}$. Die Kristalle (Abb. 1) liefern gute Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen. Sie sind hexagonal mit $a = 10.01 \text{ \AA}$ und $c = 3.47 \text{ \AA}$.

Ansatz (b) 1120 mg Nb, 1685 mg Te, 51 mg J_2 ; Nb:Te:J = 1:1.1:0.03; Quarzampulle mit 48 ml Rauminhalt; Temperaturgefälle $490^\circ \leftarrow 730^\circ \rightarrow 870^\circ\text{C}$ (d.h. Ausgangssubstanz in der 730° -Zone); 5 Tage; Transport vollständig. Die heissere Zone ($\sim 790^\circ\text{--}870^\circ\text{C}$) enthält $\text{NbTe}_{1,0}$ in dunkelgrauen, stark verfilzten Nadeln (Abb. 1). Asymmetrische Drehkristallaufnahme: NbTe ist hexagonal mit $a = 10.68$, $c = 3.64 \text{ \AA}$.

In der *weniger heissen Zone* haben sich schwarze, sechseckige NbTe_2 -Blättchen abgeschieden. Die Auswertung des Debyeogramms zeigt, dass die Substanz dem von BRIXNER¹⁹ sowie von CHAIGNEAU UND SANTARROMANA²⁰ beschriebenen NbTe_2 entspricht. In den Systemen Nb/Se und Nb/Te existieren zahlreiche weitere Phasen²¹. Zweifellos sind auch diese mit Jod transportierbar.

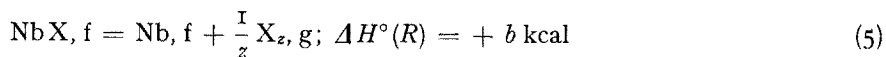
6. DISKUSSION DER TRANSPORTBEOBACHTUNGEN

Der bekannte Transport des elementaren Niobs mit Jod kann durch Gl. (4) beschrieben werden, wenn die Mitwirkung von NbJ_5 und J_1 vernachlässigt wird.

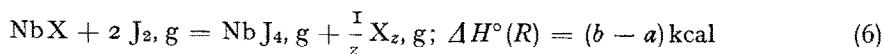


Da die Reaktion *exotherm* ist, wandert Nb in die *heissere Zone* des Reaktionsraums.

Die weitere Betrachtung gilt dem Transport einer Verbindung NbX , wobei X eine bei der Versuchstemperatur gasförmige, nicht mit Jod reagierende Molekel X_z bilden soll. Zunächst gilt für den endothermen NbX -Zerfall



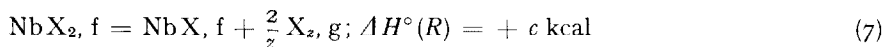
und ferner für den NbX -Transport



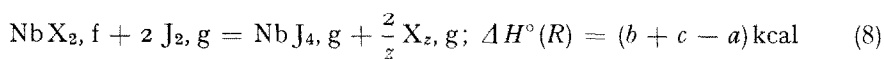
* In Münster sind solche Untersuchungen zur Zeit nicht beabsichtigt.

Für schwach exotherme Verbindungen NbX ist dann $(b - a)$ noch immer negativ; NbX wird—wie Nb —durch Jod in die *heissere* Zone transportiert; $T_1 \rightarrow T_2$.

Geht man zum Transport von NbX_2 über, so kann man formulieren



und weiter



Es dürfte häufig vorkommen, dass $(b + c) > a$, d.h. dass Gl. (8) *endotherm* verläuft. Dies bedeutet NbX_2 -Transport in die weniger heisse Zone; $(T_2 \rightarrow T_1)$.

Unter diesen Umständen wandern NbX und NbX_2 zu entgegengesetzten Stellen eines Temperaturgefälles; sie werden also getrennt. Solche Fälle findet man z.B. bei den Sulfiden, Seleniden und Telluriden des Niobs (vgl. Abschnitt 5).

Geht man zu den *Niob-arseniden* und *-antimoniden* über, so werden die Verhältnisse komplizierter, weil auch die Bildung von Jodiden (AsJ_3 , SbJ_3 , AsJ_1 ? SbJ_1 ?) berücksichtigt werden muss. Die für eine quantitative Behandlung notwendigen thermodynamischen Zahlenwerte fehlen noch. Die Experimente zeigen jedoch, dass der Transport von NbAs und NbSb exotherm ($T_1 \rightarrow T_2$) und der von NbAs_2 und NbSb_2 endotherm ($T_2 \rightarrow T_1$) erfolgt, was ganz im Sinne der oben entwickelten Gedanken ist. Mit steigendem Verhältnis X/Nb im Bodenkörper verschiebt sich die Reaktionsenthalpie der transportierenden Reaktion vom exothermen Wert der Gl. (4) in Richtung auf endotherme Werte. Das folgende, aus den Beobachtungen abgeleitete Schema ist hiermit im Einklang:

Transportrichtung

$T_2 \rightarrow T_1$ (endotherm)	$T_1 \rightarrow T_2$ (exotherm)
NbAs_2	NbAs/Nb
Sb/NbSb_2	$\text{NbSb}_2/\text{Nb}_5\text{Sb}_4/\text{Nb}_3\text{Sb/Nb}$ $\text{NbO/Nb}_3\text{Sb/Nb}$

Das Schema liefert ferner für den Transport von Substanzgemengen folgende Aussage:

Der *exotherme* Transport des innerhalb einer Reihe weiter rechts stehenden Stoffes erfolgt schneller und an eine *heissere* Stelle als der des linken Nachbarn.

Für den *endothermen* Transport gilt sinngemäss, dass Sb schneller und an eine *kältere* Stelle wandert, als gleichzeitig vorhandenes NbSb_2 .

Auffallend ist, dass NbSb_2 neben Sb nach T_1 , neben Nb_5Sb_4 jedoch nach T_2 transportiert wird. Dies zeigt an, dass sich die Zusammensetzung der Gasphase in beiden Fällen erheblich unterscheidet. Möglicherweise gewinnt in Gegenwart von Sb ein gasförmiges Subjodid (SbJ_1 ?) an Bedeutung.

Schliesslich kann man auch den Transport der Nioboxide²² mit Jod (bzw. NbJ_5) mit in die Betrachtung einbeziehen. Hier verläuft der Transport prinzipiell anders, nämlich über das gasförmige Oxidjodid NbOJ_3 , z.B. Gl. (9)



Trotz der unterschiedlichen Typen von Transportgleichungen sind die Beobachtungen im Sinne der früheren Darlegungen thermodynamisch einleuchtend:

Treten im gleichen System Nb/X mehrere Verbindungen auf, so werden diejenigen mit der kleineren absoluten Bildungsenthalpie—d.h. der niedrigeren Oxydationszahl—in die heissere Zone, diejenigen mit der grösseren absoluten Bildungsenthalpie—d.h. der höheren Oxydationszahl—in die weniger heisse Zone transportiert.

Diese qualitative Betrachtung sagt nichts darüber aus, bei welcher Zusammensetzung X/Nb die Umkehrung der Transportrichtung eintritt. Elementares Niob wird in die heissere Zone transportiert, während relativ stabile Monoverbindungen, wie NbP, bereits in die weniger heisse Zone wandern. Für NbN darf man (bei entsprechend höherer Temperatur) das Gleiche erwarten.

Von diesem Standpunkt aus betrachtet, werden unsere Beobachtungen durch die Tabelle III wiedergegeben.

TABELLE III

ABSCHIEDUNGSTEMPERATUREN ($T_2 > T_1$)

T_2	T_1	T_2	T_1
Nb	(NbN?)	Nb	
		NbO	
		(NbO ₂)	Nb ₂ O ₅
	(NbP)	NbS _{1.1}	NbS ₂
NbAs	NbAs ₂	NbSe	NbSc ₂
Nb ₃ Sb	NbSb ₂	NbTe	NbTe ₂
Nb ₅ Sb ₄			

Es ist zu erwarten, dass ähnliche Verhältnisse nicht nur bei den Verbindungen des Tantals, sondern auch in anderen Fällen auftreten werden. Ein weiteres Beispiel wurde bereits bei der Trennung von Cr ($T_1 \rightarrow T_2$) und „CrTe“ ($T_2 \rightarrow T_1$) gefunden^{9,10}.

DANK

Angaben zu den elektrischen Eigenschaften unserer Kristalle, gemessen mit der Vierpunkte-Methode, verdanken wir A. RABENAU, Aachen.

LITERATUR

- 1 Mitteilung XLII, vgl. H. G. SCHNERING UND W. MERTIN, *Naturwissenschaften*, 51 (1964) 552.
- 2 Untersuchungen von H. SCHÄFER UND W. FUHR, 1962–1964; W. FUHR, *Dissertation*, Univ. Münster, 1964.
- 3 H. SCHÄFER UND W. FUHR, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 1134.
- 4 S. FURUSETH UND A. KJEKSHUS, *J. Less-Common Metals*, 7 (1964) 227, 230.

- 5 E. HEINERTH UND W. BILTZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 198 (1931) 175.
- 6 H. BOLLER UND E. PARTHÉ, *Acta Cryst.*, 16 (1963) 1095.
- 7 G. S. SAINI, L. D. CALVERT UND J. B. TAYLOR, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 630.
- 8 S. FURUSETH UND A. KJEKSHUS, *Acta Chem. Scand.*, 18 (1964) 1180.
- 9 H. SCHÄFER, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
- 10 H. SCHÄFER, *Chemical Transportreactions*, Academic Press, New York, 1964.
- 11 H. SCHÄFER UND K.-D. DOHMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 299 (1959) 197.
- 12 H. SCHÄFER, E. SCHIBILLA, R. GERKEN UND H. SCHOLZ, *J. Less-Common Metals*, 6 (1964) 239.
- 13 E. A. WOOD, V. B. COMPTON, B. T. MATTHIAS UND E. CORENZWIT, *Acta Cryst.*, 11 (1958) 604.
- 14 M. V. NEVITT, *Trans. Met. Soc. AIME*, 212 (1958) 350.
- 15 J. D. CORBETT, S. v. WINBUSH UND F. C. ALBERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 3020.
- 16 G. BRAUER UND R. ESSELBORN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 309 (1961) 151.
- 17 H. SCHÄFER UND W. FUHR, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 319 (1962) 52.
- 18 F. JELLINEK, G. BRAUER UND H. MÜLLER, *Nature*, 185 (1960) 376.
- 19 L. H. BRIXNER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24 (1962) 257.
- 20 M. CHAIGNEAU UND M. SANTARROMANA, *Compt. Rend.*, 256 (1963) 1797.
- 21 Zu Nb/Se vgl. z.B. bei F. KADIJK, R. HUISMAN UND F. JELLINEK, *Rec. Trav. Chim.*, 83 (1964) 768.
- 22 H. SCHÄFER UND M. HÜESKER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 317 (1962) 321.

J. Less-Common Metals, 8 (1965) 375-387