

Die Kristallstruktur von $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$

VON KATSUO KATO UND SYUZO TAMURA

National Institute for Researches in Inorganic Materials, Kurakake, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki-ken
300-31, Japan

(Eingegangen am 7. Januar 1974; angenommen am 2. Oktober 1974)

This modification of Nb_2O_5 crystallizes in the space group $Pbam$ with unit-cell dimensions $a = 6.175$ (1), $b = 29.175$ (4) and $c = 3.930$ (1) Å. The structure was determined and refined by the full-matrix least-squares method based on 725 X-ray diffraction intensities collected on a four-circle diffractometer. The conventional R value is 0.054. The unit cell contains $\text{Nb}_{16.8}\text{O}_{42}$; $D_x = 5.236$ g cm⁻³. The 16 Nb atoms lie in a sheet parallel to (001) and are surrounded by seven or six oxygen atoms forming pentagonal bipyramidal or distorted octahedral coordination polyhedra respectively. These polyhedra are joined by edge- or corner-sharing within the (001) sheet and exclusively by corner-sharing along [001]. The remaining Nb atoms occupy those interstitial sites at random which lie between the (001) sheets of the other Nb atoms and are surrounded by nine oxygen atoms. The structure is similar to but not identical with that of $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$.

Einführung

Unter den zahlreichen Modifikationen des Niobpentoxids (Schäfer, Gruhn & Schulte, 1966) ist $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ eine der drei, die Brauer (1941) in seiner grundlegenden Arbeit über Nioboxide beschrieb. Andersson & Åström (1964) stellten fest, dass die Pulveraufnahme von $\text{Nb}_5\text{O}_{12}\text{F}$ der des $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ äusserst ähnlich ist. Es blieb damals im unklaren, ob das $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ durch F oder OH stabilisiert wird oder aber tatsächlich eine echte Modifikation des Niobpentoxids vorliegt. Nach Tamura (1972) ist das $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ eine unter Hochdruck und Hochtemperatur stabile Modifikation des Niobpentoxids.

Strukturell wurde das $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ nicht eingehend untersucht. Nach früheren Arbeiten seien das $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ und eine Modifikation von Pa_2O_5 orthorhombisch und isostrukturell mit U_2O_5 , das seinerseits homotyp mit $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ und $\alpha\text{-UO}_3$ sei (Holser, 1956). Die Struktur des $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ bzw. des $L\text{-Ta}_2\text{O}_5$ wurde inzwischen von Stephenson & Roth (1971a-e) im Rahmen ihrer systematischen Arbeit über das System $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ bestimmt.

Durch das folgende Verfahren gelang es den Verfassern, Einkristalle von $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ zu züchten, die für röntgenographische Untersuchungen genügend gross waren (Tamura, Kato & Goto, 1973): Mittels einer Hochdruck-Apparatur des Kolben-und-Zylinder-Typs wurde reines Nb_2O_5 von Fa. Johnson Matthey Chemicals Ltd zusammen mit ein ganz klein wenig Wasser in einer verschlossenen Platinkapsel bei einem Druck von 20 kb bis zu 1800 K erhitzt. Unter Konstanthaltung des Drucks wurde die Probe in einer Rate von ca 2,5 Grad pro Minute abgekühlt.

Die anhand eines Einkristalls gemessenen Gitterkonstanten des $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ stimmen mit den von Nolan & Norin (1972) berichteten Werten gut überein und sind denen von $\text{Ta}_{30}\text{W}_2\text{O}_{81}$ und $45\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3$ (Stephenson & Roth, 1971b,c) ähnlich. Demnach

gehört das $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ wahrscheinlich dem gleichen Strukturtypus an wie diese Verbindungen bzw. Mischkristalle. Die vorliegende Untersuchung, die von der Arbeit von Stephenson & Roth vollkommen unabhängig durchgeführt wurde, ergab allerdings eine Struktur, die in Einzelheiten von dem von diesen Autoren vorgeschlagenen Modell stark abweicht.

Experimentelles

Zur röntgenographischen Untersuchung wurde ein farbloser rundlicher Kristall der Grösse 0,1 mm herangezogen. Auf den Weissenbergaufnahmen waren die Reflexe $0kl$ mit $k \neq 2n$ und $h0l$ mit $h \neq 2n$ systematisch ausgelöscht. Die möglichen Raumgruppen sind demnach $Pbam$ (Nr. 55) und $Pba2$ (Nr. 32). Die Gitterkonstanten wurden anhand der Diffraktometerdaten (Mo $K\alpha_1$; $\lambda = 0,70926$ Å) nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Im Bereich von $\sin \theta / \lambda \leq 1,15$ wurden durch ω -Abtastung mittels eines Vierkreiseinkristalldiffraktometers (Fa. Rigaku) 725 von Null verschiedene, symmetrie-unabhängige Intensitätsdaten gesammelt. Sie wurden der üblichen Korrektur unterzogen, auf die Absorptionskorrektur wurde verzichtet ($\mu = 62$ cm⁻¹ für Mo $K\alpha$). Im Verfeinerungsstadium wurde die Extinktionskorrektur nach Zachariasen (1968) in der folgenden vereinfachten Form durchgeführt, wobei g als ein Parameter betrachtet wurde:

$$F_c = s|F| \cdot [1 + (\cos^4 2\theta) (1 + \cos^2 2\theta)^{-1} \\ \times (\sin 2\theta)^{-1} \cdot g \cdot \bar{T}(\theta) \cdot |F|^2]^{-0,25}.$$

Der Wert von $g \cdot \bar{T}(\theta)$ betrug in Abhängigkeit vom θ -Winkel zwischen $1,08 \times 10^{-6}$ und $0,88 \times 10^{-6}$.

Strukturbestimmung und -verfeinerung

Die Weissenbergaufnahmen der nullten und der höheren Schichten um die c -Achse sahen fast identisch aus, was darauf hindeutete, dass der grösste Teil der Atome

in einer Ebene parallel (001) liegt. Ferner waren die Reflexe hkl mit $h=m-n$, $k=8(m+n)$ hervorragend stark. Aus diesen beiden Tatsachen geht hervor, dass die Niobatome ungefähr auf den Gitterpunkten eines C -Gitters mit $\mathbf{a}'=\mathbf{a}$, $\mathbf{b}'=\mathbf{b}/8$, $\mathbf{c}'=\mathbf{c}$ liegen. Die Elementarzelle enthält 16 Niobatome. Anhand einer Pattersonsynthese $P(u,v,w)$, die diese Annahme bestätigte, liessen sich die Sauerstoffatome $O(1-4)$ lokalisieren. Ausserdem führte das Fehlen der Maxima ausser in den Ebenen $w=0$ und $\frac{1}{2}$ zur Annahme der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pbam$. Diese Pattersonsynthese erwies sich jedoch wegen der starken Überlagerung der Maxima für weitere Ausdeutung ungeeignet. Die genauere Lokalisierung der Niobatome, die als Ansatz zur Lösung der gesamten Struktur unbedingt nötig war, erfolgte erst durch Superposition der ohne die obengenannten Subzellreflexe berechneten Pattersonsynthese. Eine Differenz-Fouriersynthese, bei der nur die Niobatome zur Berechnung der Strukturformfaktoren herangezogen worden waren, ergab 42 Sauerstofflagen in der Elementarzelle, während der Zellinhalt nach der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Nb}_{16}\text{O}_{40}$ sein müsste.

Die Verfeinerung dieses vorläufigen Modells $\text{Nb}_{16}\text{O}_{42}$ erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe des Programms *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962), wobei die Summe von $w(|F_o| - |F_c|)^2$ minimalisiert wurde; das Gewicht w errechnete sich aus der nach der Statistik der Impulsählung ermittelten Standardabweichung der betreffenden Strukturamplitude. Die Niobatome, die zuerst in die spezielle Punktlage $(x, y, \frac{1}{2})$, nämlich in die Spiegelebene gelegt worden waren, wurden wegen ihrer unnatürlich grossen β_{33} -Parameter statistisch auf den allgemeinen Punktlagen jeweils mit

einem ein wenig von $\frac{1}{2}$ abweichenden z -Parameter aufgeteilt. Die verfeinerten Werte der z -Parameter sind allerdings wegen der starken Korrelation mit dem β_{33} des gleichen Atoms mit einem grossen Fehler behaftet. Der konventionelle R -Faktor betrug 0,068. Die Koordinaten und die Temperaturfaktorkoeffizienten wurden aus technischen Gründen und auch wegen der genannten Korrelation in getrennten Zyklen verfeinert. Der Versuch einer Verfeinerung unter Voraussetzung der Symmetrie von $Pba2$ führte zu keinem besseren Ergebnis.

Durch gründliche Überprüfung des Differenz-Fourierdiagramms, das zur Lokalisierung der Sauerstoffatome gedient hatte, stellte sich heraus, dass es noch einige sehr schwache Maxima gab, die bei der ersten Auswertung nicht berücksichtigt worden waren. Da diese Maxima auch in einer neu berechneten Differenz-Fouriersynthese (Fig. 1) sowie in einer normalen Fouriersynthese erschienen, waren sie mit Sicherheit weder Abbrucheffect noch zufällige Untergrundschwankung. Aus kristallchemischen Überlegungen wurden sie als statistisch besetzte, zusätzliche Nioblagen interpretiert. Die Elektronendichte an den Maxima

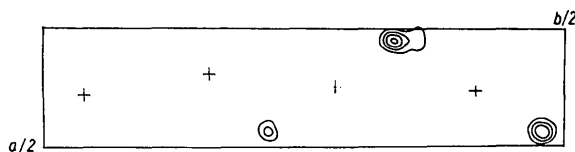


Fig. 1. Differenz-Fouriersynthese (Schnitt bei $z=0$). Die Elektronendichte-Differenz beträgt in diesem Schnitt zwischen $-2,0$ und $8,1 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Die Höhenlinien sind für $2, 4, 6$ und $8 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ gezogen. Das Zeichen $+$ zeigt die Lagen der Sauerstoffatome $O(1-4)$.

Tabelle 1. Verfeinerte Parameterwerte

Die in Klammern angeführten geschätzten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der betreffenden Parameterwerte. Die β 's sind auf den folgenden Ausdruck bezogen: $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$.

	Lage	m	x	y	z	B
Nb(1)	8(i)	0,50	0,2807 (4)	0,03551 (9)	0,5445 (13)	
Nb(2)	8(i)	0,50	0,1857 (2)	0,15370 (10)	0,5477 (7)	
Nb(3)	8(i)	0,50	0,2522 (4)	0,27586 (10)	0,5470 (14)	
Nb(4)	8(i)	0,50	0,2376 (3)	0,40702 (8)	0,5543 (7)	
Nb(5)	4(g)	0,08	0,054 (7)	0,3379 (20)	0,0	6,8 (11)
Nb(6)	4(g)	0,08	0,434 (3)	0,4776 (7)	0,0	1,3 (3)
Nb(7)	4(g)	0,04	0,435	0,213	0,0	-
O(1)	4(g)	1,00	0,2823 (17)	0,03881 (41)	0,0	0,42 (15)
O(2)	4(g)	1,00	0,1900 (16)	0,15621 (69)	0,0	1,07 (16)
O(3)	4(g)	1,00	0,2464 (32)	0,27816 (73)	0,0	1,82 (29)
O(4)	4(g)	1,00	0,2626 (21)	0,41403 (38)	0,0	0,86 (22)
O(5)	4(h)	1,00	0,0627 (26)	0,08789 (55)	0,5	1,24 (30)
O(6)	4(h)	1,00	0,0700 (22)	0,21991 (48)	0,5	0,79 (24)
O(7)	4(h)	1,00	0,3423 (14)	0,34409 (70)	0,5	0,81 (14)
O(8)	4(h)	1,00	0,1166 (17)	0,46876 (55)	0,5	1,25 (22)
O(9)	4(h)	1,00	0,4360 (19)	0,10596 (47)	0,5	0,72 (20)
O(10)	4(h)	1,00	0,4560 (25)	0,19642 (55)	0,5	2,47 (30)
O(11)	2(b)	1,00	0,0	0,0	0,5	2,37 (41)
	$\beta_{11} \times 10^4$	$\beta_{22} \times 10^5$	$\beta_{33} \times 10^3$	$\beta_{12} \times 10^5$	$\beta_{13} \times 10^4$	$\beta_{23} \times 10^4$
Nb(1)	212 (5)	33 (2)	5 (4)	131 (9)	6 (16)	-2 (4)
Nb(2)	62 (3)	31 (2)	16 (3)	-75 (8)	-10 (7)	0 (4)
Nb(3)	155 (5)	59 (3)	16 (5)	-183 (9)	21 (18)	-3 (4)
Nb(4)	52 (3)	37 (1)	21 (3)	-20 (5)	24 (13)	-3 (4)

wiederholt wird. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es trotz des günstigeren Verhältnisses von Sauerstoff zu Niob als zu Tantal nicht möglich, geordnete Unterbesetzung bzw. Nicht-Besetzung irgendwelcher bestimmten Sauerstofflagen nachzuweisen. Vielmehr sind beim $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ alle Sauerstofflagen normal besetzt, so dass als Inhalt der Elementarzelle nicht $\text{Nb}_{16}\text{O}_{40}$ sondern $\text{Nb}_{16,8}\text{O}_{42}$ angenommen werden muss. Das überschüssige Niobatom besetzt die Lagen Nb(5–7) statistisch. Die Besetzung einer von diesen Nioblagen bewirkt wahrscheinlich eine geringe Verschiebung des benachbarten Sauerstoffatoms O(10) oder O(11). Dies verursacht die statistische Schwankung der Koordinaten dieser Sauerstoffatome, und somit erklärt sich ihre scheinbar grosse Wärmeschwingung. Die aus dem Zellinhalt $\text{Nb}_{16,8}\text{O}_{42}$ berechnete Dichte $5,236 \text{ g cm}^{-3}$ stimmt mit dem von Holtzberg, Reisman, Berry & Berkenblit (1957) gemessenen Wert $5,17 \text{ g cm}^{-3}$ (25°C) relativ gut überein. Terao (1965) merkte bereits, dass die von Holtzberg *et al.* beobachtete Dichte des $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ bedeutend grösser ist als der unter der Annahme von $\text{Nb}_{16}\text{O}_{40}$, $Z=12$ bezüglich seiner Elementarzelle, sich errechnende Wert $4,99 \text{ g cm}^{-3}$. Er nahm ferner aufgrund seines eigenen Messwertes $5,818 \text{ g cm}^{-3}$ einen grösseren Z -Wert $Z=14$ an, der aber im Hinblick auf das Ergebnis der vorliegenden Strukturbestimmung viel zu gross erscheint.

Die Niobatome Nb(1) und Nb(2) sind pentagonal-dipyramidal von sieben, Nb(3) und Nb(4) verzerrt-oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Aus Fig. 2 ist jedoch klar ersichtlich, dass sich die Koordinationsverhältnisse nur durch geringe Verschiebung der Sauerstoffatome von [6] zu [7] und umgekehrt verändern lassen. Nb(3) weist eine Koordination auf, die in diesem Sinne etwa zwischen [6] und [7] liegt. Die Koordinationspolyeder sind innerhalb einer Ebene parallel (001) durch eine gemeinsame Kante oder Ecke miteinander verknüpft, in Richtung [001] sind sie ausschliesslich jeweils durch eine gemeinsame Ecke gebunden. Die Niobatome Nb(5–7) sind von neun Sauerstoffatomen umgeben. Die Abstand Nb(3)–O(10) beträgt $2,63 (2) \text{ \AA}$; die sonstigen Atomabstände sind in Tabelle 3 angeführt. Sie wurden mittels des Programms *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) berechnet.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, liegen die Niobatome Nb(1–4) nicht in der Mitte ihrer Koordinationspolyeder, sondern statistisch über oder unter der Spiegelebene, die nur im statistischen Sinne existiert. Da auch die Anordnung der Sauerstoffatome hierdurch beeinflusst wird, hat das einzelne Koordinationspolyeder mit Sicherheit keine echte Spiegelsymmetrie. Der vorliegende Strukturvorschlag stellt in dieser Hinsicht einen Durchschnitt der an sich ungeordneten Atom-

Tabelle 3. *Atomabstände (Å) in der Umgebung einzelner Niobatome*

Die in Klammern angeführten geschätzten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der betreffenden Abstände.

	Nb(1)	Nb(2)	Nb(3)	Nb(4)
Nb–O	O(11) 2,027 (3) O(5) 2,04 (2) O(8 ^{iv}) 2,06 (1) O(8 ⁱⁱⁱ) 2,09 (1) O(9) 2,27 (1) O(1 ⁱ) 1,792 (5) O(1) 2,142 (5)	O(5) 2,07 (2) O(6) 2,07 (1) O(9) 2,09 (1) O(10) 2,09 (2) O(7 ⁱⁱ) 2,13 (1) O(2 ⁱ) 1,779 (3) O(2) 2,154 (3)	O(6 ⁱⁱⁱ) 1,98 (1) O(6) 1,99 (1) O(10 ⁱⁱ) 2,01 (2) O(7) 2,08 (2) O(3 ⁱ) 1,782 (5) O(3) 2,151 (6)	O(9 ⁱⁱ) 1,91 (2) O(7) 1,96 (2) O(8) 1,96 (2) O(5 ⁱⁱⁱ) 2,02 (2) O(4 ⁱ) 1,770 (3) O(4) 2,193 (3)
Nb–Nb	Min. 3,282 (3) Max. 4,039 (6) Durchschn. 3,622	3,286 (3) 4,057 (4) 3,608	3,375 (4) 4,057 (4) 3,620	3,282 (3) 3,841 (3) 3,623
O(5–11)–O(5–11)	Min. 2,32 (3) Max. 2,59 (2) Durchschn. 2,45	2,34 (2) 2,64 (2) 2,45	2,34 (2) 3,55 (1) 2,77	2,41 (2) 3,21 (2) 2,74
O(1–4)–O(1–4)	Min. 2,78 (1) Max. 2,93 (1) Durchschn. 2,87	2,80 (2) 2,91 (2) 2,87	2,76 (2) 2,82 (2) 2,80	2,69 (1) 2,88 (2) 2,79
Nb–O	Nb(5)	Nb(6)	Nb(7)	
Min.	2,11 (6)	2,11 (1)	1,94	
Max.	2,66 (4)	2,85 (2)	3,00	
Durchschn.	2,46	2,45	2,47	
	(i) x y $1+z$ (iii) $\frac{1}{2}+x$ $\frac{1}{2}-y$ z			
	(ii) $-\frac{1}{2}+x$ $\frac{1}{2}-y$ z (iv) $\frac{1}{2}-x$ $-\frac{1}{2}+y$ z			

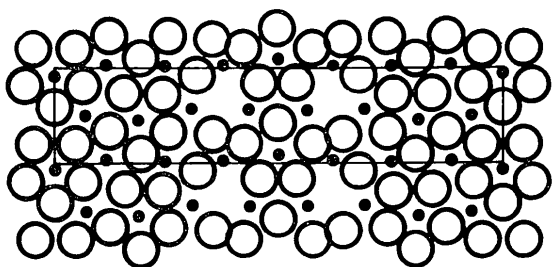


Fig. 3. Teilprojektion (parallel [001]) der Struktur des $45\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3$ nach Stephenson & Roth (1971c). Die grossen weissen Kreise stellen die Sauerstoffatome, die kleinen schwarzen die Metallatome dar. Die Sauerstoffatome über bzw. unter den Metallatomen sind nicht gezeichnet.

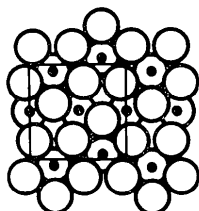


Fig. 4. Eine fiktive Struktur für R_4X_{10} (s. Text).

anordnung dar. Auf die Möglichkeit der Überstrukturbildung entlang der c -Achse deuten allerdings die sehr schwachen diffusen Reflexe hin, die sich auf einer überbelichteten Drehkristallaufnahme um [001] dicht neben den Schichtlinien beobachten liessen.

In Fig. 4 ist eine fiktive Struktur R_4X_{10} gezeichnet, die das eine Endglied* der von Stephenson & Roth (1971e) berichteten Strukturreihe $\text{R}_{6n-2}\text{X}_{16n-6}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) dargestellt. Nach ihnen ist das andere Endglied R_3X_8 ($n = \infty$). Um einer Struktur dieser Reihe eine Verbindungsklasse M_2O_5 anzupassen, braucht nur $100(n-1)/(16n-6)$ Prozent, maximal 6,25% bei $n = \infty$, der Kationen in den [9]-koordinierten Zwischengitterplätzen untergebracht zu werden, die bei allen Gliedern der Reihe genügend viel vorhanden sind. Für das Nb_2O_5 und seine Verwandten sind daher neben der bekannten Reihe mit ReO_3 -ähnlicher Struktur auch verschiedene Modifikationen von diesem Strukturtyp denkbar; die TT -Modifikation (Schäfer, Gruehn & Schulte, 1966) scheint eine von solchen zu sein. Jeden-

* Stephenson & Roth betrachteten $\text{R}_{10}\text{X}_{26}$ ($n=2$) als die kleinste Struktur dieser Reihe.

falls besteht aufgrund des Ergebnisses der vorliegenden Strukturbestimmung kein Zweifel darin, dass das $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ eine echte Modifikation des Niobpentoxids ist.

Die Rechnungen wurden an der Rechenanlage FACOM 270-20 im Nat. Inst. f. Res. in Inorg. Mat. durchgeführt. Herrn Dr M. Goto danken wir für sein förderndes Interesse. Herrn Dr I. Kawada gilt unser Dank für die Messung der Intensitäten und für die wertvolle Diskussion. Herrn Professor Dr H. G. von Schnering (Anorganisch-chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster) sind wir für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und die wertvollen Bemerkungen zu Dank verpflichtet.

Literatur

- ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1964). *Acta Chem. Scand.* **18**, 2233-2236.
- BRAUER, G. (1941). *Z. anorg. allgem. Chem.* **248**, 1-31.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-306.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040-1044.
- HOLSER, W. T. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 196.
- HOLTZBERG, F., REISMAN, A., BERRY, M. & BERKENBLIT, M. (1957). *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2039-2043.
- NOLANDER, B. & NORIN, R. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 3814-3816.
- SCHÄFER, H., GRUEHN, R. & SCHULTE, F. (1966). *Angew. Chem.* **78**, 28-40.
- STEPHENSON, N. C. & ROTH, R. S. (1971a). *Acta Cryst.* **B27**, 1010-1017.
- STEPHENSON, N. C. & ROTH, R. S. (1971b). *Acta Cryst.* **B27**, 1018-1024.
- STEPHENSON, N. C. & ROTH, R. S. (1971c). *Acta Cryst.* **B27**, 1025-1031.
- STEPHENSON, N. C. & ROTH, R. S. (1971d). *Acta Cryst.* **B27**, 1031-1036.
- STEPHENSON, N. C. & ROTH, R. S. (1971e). *Acta Cryst.* **B27**, 1037-1044.
- TAMURA, S. (1972). *J. Mater. Sci.* **7**, 298-302.
- TAMURA, S., KATO, K. & GOTO, M. (1974). *Z. anorg. allgem. Chem.* Im Druck.
- TERAO, N. (1965). *Jap. J. Appl. Phys.* **4**, 8-15.
- ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 212-216.