

Beiträge zum thermischen Verhalten von Übergangsmetallniobaten III. Darstellung und Struktur von orthorhombischem CuNb_2O_6 *

B. Kratzheller und R. Gruehn

Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen (FRG)

(Eingegangen am 15. Juni 1991; angenommen am 1. Oktober 1991)

Abstract

CuNb_2O_6 can be prepared in either a monoclinic ($T=680\text{--}740\text{ }^\circ\text{C}$) or an orthorhombic ($T>740\text{ }^\circ\text{C}$) modification by heating equimolar amounts of CuO and Nb_2O_5 in air. From the products of this solid state reaction, which are always powdered, single crystals of orthorhombic CuNb_2O_6 could be prepared in the presence of iodine as a mineralizing agent. Thus its similarity to the columbite structure of NiNb_2O_6 , previously observed in powder photographs, could be confirmed by a single-crystal study.

Crystal structure refinement (space group $Pbcn$; $a=14.1027(15)\text{ \AA}$; $b=5.6093(5)\text{ \AA}$; $c=5.1223(5)\text{ \AA}$; $Z=4$), starting from known parameters for NiNb_2O_6 , gave $R=5.93\%$ ($R_w=3.65\%$). The cations have a distorted octahedral coordination in which the elongation of the Cu-O polyhedra (Jahn–Teller effect) is especially pronounced. As in all compounds of the type AB_2O_6 with the columbite structure the metal cations are situated in layers parallel to the $b\text{--}c$ plane. These layers form sequences of the type $\text{ABBABB}\dots$ in the a direction (A, copper; B, niobium).

Zusammenfassung

CuNb_2O_6 ist durch Erhitzen der Gemenge (1:1) von CuO und Nb_2O_5 an der Luft in einer monoklinen ($T=680\text{--}740\text{ }^\circ\text{C}$) oder in einer orthorhombischen ($T>740\text{ }^\circ\text{C}$) Modifikation zu erhalten. Aus den stets pulverförmigen Produkten der Festkörperreaktion ließen sich nun mit Iod als Mineralisator Einkristalle der orthorhombischen Form darstellen. So konnte die bislang aufgrund von Röntgenpulveraufnahmen in Betracht gezogene Isotypie mit der Columbitstruktur von NiNb_2O_6 durch eine Einkristalluntersuchung bestätigt werden.

Die Strukturverfeinerung ($R=5,93\%$ bzw. $R_w=3,65\%$) erfolgte in der Raumgruppe $Pbcn$ mit $a=14,1027(15)\text{ \AA}$; $b=5,6093(5)\text{ \AA}$; $c=5,1223(5)\text{ \AA}$; $Z=4$. Die Kationen sind verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die Verzerrung des Cu-O -Polyeders (Jahn–Teller Effekt) besonders groß ist. Die Metallkationen liegen hier, wie in allen Verbindungen des Typs AB_2O_6 mit Columbitstruktur, in Schichten parallel zur $b\text{--}c$ -Ebene, die in a -Richtung eine Schichtenfolge $\text{ABBABBA}\dots$ bilden (A, Kupfer; B, Niob).

*Herrn Professor W. Bronger und Herrn Professor Ch. J. Raub zu ihren 60. Geburtstagen gewidmet.

1. Einleitung

Die erste Kenntnis der Columbitstruktur verdanken wir einer bereits 1930 von Sturdivant am Mineral $(\text{Fe, Mn})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$ durchgeführten röntgenographischen Untersuchung [1]. Weitere Verbindungen der Formel AM_2O_6 mit $\text{A}=\text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$ und $\text{M}=\text{Nb, Ta}$, die im gleichen Strukturtyp kristallisieren, wurden um 1943 von Brandt gefunden [2].

Erst 1967 schließt Felten [3] aus Röntgenpulveraufnahmen, die sich orthorhombisch indizieren ließen, daß auch CuNb_2O_6 zur Familie der Columbite zählt, obwohl eine starke Verzerrung des CuO_6 -Oktaeders aufgrund des Jahn-Teller Effekts der Cu^{2+} -Ionen zu erwarten war.

Zur weiteren Untersuchung dieser Frage stellten Propach und Reinen (1969) [4] Mischkristalle $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ dar, die jedoch im Bereich $0,35 \leq x \leq 0,9$ in einer bis dahin unbekannt, monoklinen Variante der Columbitstruktur kristallisierten. Die Autoren hielten deshalb die Existenz einer typischen Columbitphase mit $x=1,0$ für zweifelhaft, zumal die von Felten [3] gefundenen Gitterkonstanten sich merklich von denen anderer Columbite unterscheiden.

Wahlström und Marinder [5] erhielten (1977) aus Röntgenpulveraufnahmen ebenfalls Gitterkonstanten von orthorhombischem CuNb_2O_6 , die sich deutlich besser in die Reihe der Gitterkonstanten der anderen Columbite einfügen. Darüberhinaus fanden sie eine weitere, monokline Modifikation, die in der Metrik der orthorhombischen Form und dem von Propach und Reinen dargestellten $\text{Zn}_{0,1}\text{Cu}_{0,9}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [4] sehr ähnlich ist.

Zeitgleich stellten Husson *et al.* [6] ebenfalls orthorhombisches CuNb_2O_6 dar und bestätigten die bei Wahlström und Marinder [5] erhaltenen Gitterkonstanten. Wichmann und Müller-Buschbaum [7] bestimmten 1983 erstmals anhand von Einkristalldaten die Columbitstruktur an der Verbindung NiNb_2O_6 und schließlich gelang 1986 Bordet *et al.* [8] eine Strukturverfeinerung an FeNb_2O_6 über Neutronenbeugungsaufnahmen von Pulvern.

Im vorliegenden Zusammenhang schien es von Interesse, auf Grund einer Einkristallstrukturverfeinerung zu untersuchen, wie die Jahn-Teller Verzerrung der Cu-O -Polyeder mit der Columbitstruktur von CuNb_2O_6 vereinbar ist.

2. Darstellung

Äquimolare Gemenge von CuO (99%, Riedel de Haen) und Nb_2O_5 (puriss. > 99,9%, Fluka) wurden in einer Achatreischale intensiv verrieben und in offenen Quarzglasschiffchen erhitzt (Versuchsdauer: 1–12 d; $T \geq 680$ °C). Auf diesem Wege wurden nur pulverförmige Proben erhalten.

Bei Reaktionstemperaturen zwischen 680 und 780 °C entstanden stets gelblich grüne Produkte, deren Guinieraufnahmen neben monoklinem CuNb_2O_6 meist auch geringe Anteile der orthorhombischen Modifikation zeigen. Mit $T \geq 780$ °C (bis 1100 °C) beobachtete man eine zunehmende Farbvertiefung

der Präparate bis hin zu grauschwarzen Produkten (um 900 °C), die jedoch stets pulverförmig blieben; nach den Guinieraufnahmen lag hier nur die orthorhombische Modifikation von CuNb_2O_6 vor.

Phasenreines, monoklines CuNb_2O_6 bildet sich nach Literaturangaben durch Zersetzung von CuNbO_3 an Luft bei 700 °C, wobei zugleich entstandenes CuO anschließend mit verdünnten Säuren entfernt werden kann [5].

Die Darstellung von Einkristallen, die für eine Röntgenstrukturverfeinerung geeignet sind, bereitete einige Schwierigkeiten. Auch mit Hilfe des chemischen Transports [9] (Transportmittel Cl_2 , HCl u.a.) gelang es ebenso wie in vorangehenden Arbeiten [10, 11] nicht, Kristalle von CuNb_2O_6 in hinreichender Größe herzustellen. Die Verwendung von HgCl_2 als Transportmittel führte über einen Abbau des CuO -Anteiles zu neuen Cu^{2+} enthaltenden Phasen mit Blockstruktur [11], der Einsatz von NH_4Cl zu Verbindungen mit einwertigem Kupfer (GTB-Strukturen) [12]. Im Unterschied dazu ermöglichten Transportexperimente mit den anderen ternären Niobaten der 3d-Metalle des Typs AB_2O_6 ($A = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ [13], Zn [14]) mit NH_4Cl oder NH_4Br mm-große Kristalle des jeweiligen Niobats in der Senke abzuschneiden.

Erst langes Tempern (63 d; $T = 1000$ °C; Quarzglasampulle mit $V \approx 20$ cm^3) der wie oben hergestellten pulverförmigen Präparate in Gegenwart des Mineralisators Iod (18 mg pro Ampulle), das auch als Transportmittel für CuO verwendet werden kann [15], bewirkte eine Rekristallisation des sonst stets pulverförmig anfallenden CuNb_2O_6 und die Bildung geeigneter, wenn auch kleiner Einkristalle.

3. Indizierung und Bestimmung der Gitterkonstanten

Nach Verreiben der Proben in einer Achatreibschale wurden unter Verwendung von T-Quarz als innerem Standard Guinieraufnahmen (λ ($\text{Cu K}\alpha_1$) = 1,54056 Å) angefertigt.

Eine unter der Annahme der Isotypie (vgl. Abschnitt 5) mit den Daten von NiNb_2O_6 [7] durchgeführte Intensitätsberechnung (Programm Lazy Pulverix [16]) ermöglichte die Zuordnung und Indizierung von 37 gemessenen Reflexen, sowie unter Verwendung des Programms SOS [17] die Berechnung der Gitterkonstanten: $a = 14,1027(15)$ Å; $b = 5,6093(5)$ Å; $c = 5,1223(5)$ Å; Raumgruppe $Pbcn$. Sie stimmen mit den Werten $a = 14,06$ Å; $b = 5,60$ Å; $c = 5,11$ Å; die Husson *et al.* [6] fanden, befriedigend überein.

Tabelle 1 zeigt einen Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Daten.

4. Einkristalluntersuchung

Unter einem Lichtmikroskop mit Polarisationsfilter wurde ein stäbchenförmiger Kristall ($0,12 \times 0,04 \times 0,025$ mm^3) ausgesucht und in ein Mark-

TABELLE 1

Auswertung einer Guinieraufnahme ($\lambda(\text{Cu } K\alpha_1) = 1,54056 \text{ \AA}$) von orthorhombischem CuNb_2O_6 ^a

$h k l$	$4\theta_{\text{obs}}$ (Grad)	$4\theta_{\text{cal}}$ (Grad)	I_{obs}^b	I_{cal}	d (Å)
2 0 0	25,06	25,09	m	19,7	7,051
1 1 0	34,02	33,99	ssw	5,6	5,212
1 1 1	48,73	48,69	st	52,9	3,653
3 1 0	49,44	49,38	sst	235,2	3,603
4 0 0	50,50	50,48	m	36,7	3,526
2 1 1	53,43	53,44	m	33,0	3,333
3 1 1	60,65	60,61	sst	1000,0	2,947
0 2 0	63,82	63,76	st	90,2	2,805
2 2 0	68,80	68,77	sw	7,0	2,606
4 1 1	69,54	69,51	ssw	5,5	2,579
0 0 2	70,05	70,01	sst	149,5	2,561
0 2 1	73,05	72,99	sst	122,2	2,460
1 2 1	74,15	74,13	ssw	3,2	2,423
2 0 2	74,64	74,64	ssw	2,2	2,407
6 0 0	76,60	76,52	st	64,0	2,350
2 2 1	77,46	77,47	ssw	2,8	2,323
2 1 2	81,53	81,51	sw	7,9	2,212
4 2 0	82,22	82,18	sw	5,0	2,195
3 2 1	82,80	82,78	m	52,7	2,180
3 1 2	86,64	86,61	st	72,6	2,088
4 0 2	87,32	87,29	m	20,6	2,072
4 2 1	89,79	89,78	ssw	3,0	2,018
6 1 1	90,79	90,78	ssw	3,2	1,996
4 1 2	93,38	93,38	ssw	3,2	1,945
0 2 2	96,16	96,14	st	64,9	1,891
1 2 2	97,06	97,05	m	16,4	1,875
5 2 1	98,21	98,20	sw	9,8	1,854
6 2 0	101,29	101,25	st	76,3	1,802
7 1 1	102,66	102,68	m	23,2	1,796
3 3 0	105,28	105,27	sst	142,7	1,737
6 0 2	105,67	105,64	sst	150,1	1,732
6 2 1	107,87	107,81	sst	231,8	1,699
4 2 2	110,13	110,11	m	7,9	1,667
3 3 1	111,69	111,66	m	16,2	1,645
1 1 3	113,32	113,36	ssw	3,8	1,623

^aReflexe mit $4\theta \geq 115^\circ$ sind nicht aufgeführt.^bsst, sehr stark; st, stark; m, mittel; sw, schwach; ssw, sehr schwach.

röhrchen (0,2 mm Durchmesser) gegeben. Röntgenaufnahmen nach der Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsmethode ermöglichten die Bestimmung von Auslöschungsbedingungen und die Bestätigung der Raumgruppe *Pbcn*.

Mit Hilfe eines automatischen Vierkreisdiffraktometers (Siemens/Stoe AED-2; Mo $K\alpha$ -Strahlung; Graphit-Monochromator) wurden die Intensitäten von insgesamt 5532 Reflexen (davon 592 symmetrieunabhängigen) gemessen.

TABELLE 2

Daten zur Strukturverfeinerung von orthorhombischem CuNb_2O_6

Habitus	Quaderförmig
Kristallgröße (mm^2)	$0,12 \times 0,04 \times 0,025$
Farbe	Durchsichtig gelbbraun
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>
Gitterkonstanten (Å)	$a = 14,1027(15)$
(Guinieraufnahme)	$b = 5,6093(5)$
	$c = 5,1223(5)$
Zellvolumen (Å ³)	$V = 405,21(8)$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ (cm^{-1})	22,4
Diffraktometer	Vierkreis (AED-2) Firma Siemens
Strahlung; Monochromator	Mo K α ; Graphit
Korrektur der Intensitäten	Empirische Absorptionskorrektur über psi-scan
Meßbereich (Grad)	$0 \leq \theta \leq 60$
Abtastung; Abtastbreite (Grad)	ω -scan; 1,08
Abtastgeschwindigkeit (Grad s ⁻¹)	0,5-2
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	592
Strukturverfeinerung	Indirekte Methode : SHELX-86
$R = \sum F_0 - F_c / \sum F_0 $	$R = 0,059$
$R_w = \sum w^{1/2} F_0 - F_c / \sum w^{1/2} F_0 $	$R_w = 0,037$
$w = k/\sigma^2(F_0)$	$k = 2,4769$

TABELLE 3

Lageparameter von orthorhombischem CuNb_2O_6

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cu	0,5	0,1700(2)	0,25
Nb	0,1598(1)	0,1828(1)	0,2821(1)
O(1)	0,5923(3)	0,3984(9)	0,4003(10)
O(2)	0,5842(4)	0,9043(9)	0,3521(11)
O(3)	0,7411(3)	0,6289(8)	0,5454(10)

Die Strukturbestimmung (Tabelle 2) erfolgte in der Raumgruppe *Pbcn* mit Hilfe der Patterson-Synthese (Programm SHELXS-86) [18], wobei die Punktlagen des isotypen NiNb_2O_6 [7] als Startwerte benutzt wurden. Zur Verfeinerung der Schweratomlagen und der Lokalisierung der Sauerstofflagen dienten Differenz-Fourier-Synthesen unter Verwendung zunehmend exakterer Strukturmodelle (Programm SHELX-76) [19].

Die Strukturverfeinerung konvergierte schließlich unter Berücksichtigung "anisotroper" Temperaturfaktoren bei einem Gütefaktor $R = 5,93\%$ bzw. $R_w = 3,69\%$. Die so berechneten Punktlagen und Temperaturfaktoren zeigen Tabellen 3 und 4.

TABELLE 4
Anisotrope Temperaturfaktoren*

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu	0,0070(5)	0,0044(6)	0,0064(7)	0,000(5)	0,0	0,0
Nb	0,0053(2)	0,0035(3)	0,0025(2)	0,0000(2)	-0,0003(2)	0,0003(2)
O(1)	0,0181(21)	0,0157(22)	0,0149(23)	0,0002(19)	-0,0015(11)	-0,0007(18)
O(2)	0,0217(22)	0,0210(23)	0,0168(25)	0,0011(20)	-0,0015(19)	0,0019(19)
O(3)	0,0211(22)	0,0233(28)	0,0137(23)	0,0004(19)	-0,0028(18)	-0,0003(20)

*Der "anisotrope Temperaturfaktor" hat die Form

$$T = \exp[-2\pi^2\{h^2(a^*)^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots\}]$$

5. Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die Columbitstruktur lässt sich als Überstruktur des α - PbO_2 Typs beschreiben, einer verzerrten, hexagonal-dichten Kugelpackung von Sauerstoffteilchen, in der die Hälfte aller Oktaederlücken mit Kationen besetzt ist. Die Kationen A dieser AO_2 -Struktur liegen in Schichten parallel zur b - c -Ebene, die in Richtung der a -Achse aufeinander folgen (Schichtenabfolge : AAA...). In Richtung der c -Achse beobachtet man so zick-zack-förmige, gefüllte Oktaederketten.

Geht man nun zur Columbitstruktur AB_2O_6 über, so sind die Oktaederlücken mit zwei verschiedenen Kationen A und B geordnet im Verhältnis $A : B = 1:2$ gemäß einer Schichtenabfolge $\text{ABBABBABB}...$ zu besetzen; dies entspricht einer Verdreifachung der a -Achse bei gleichbleibender Symmetrie (Raumgruppe $Pbcn$; Abb. 1) [20].

Eine genauere Betrachtung der Koordinationspolyeder von Niob und Kupfer zeigt die zu erwartende Deformation. Die Nb-Kationen sind verzerrt oktaedrisch von sechs O-Teilchen umgeben, wobei ein kürzerer und ein deutlich längerer Nb-O-Abstand zu beobachten sind (Tabelle 5; Abb. 2), was

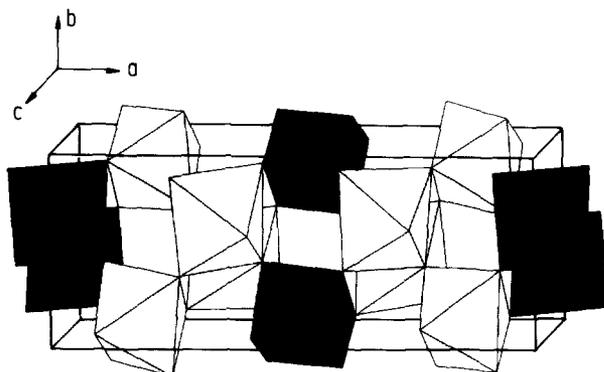


Abb. 1. Strukturmodell von orthorhombischem CuNb_2O_6 : die dunkel gezeichneten Oktaeder enthalten Kupfer, die helleren Niob.

TABELLE 5

Nb-O-Bindungsabstände, interatomare Abstände (Å) und O-Nb-O Winkel (Grad)

	O(2)	O(1)	O(3)	O(3)	O(1)	O(3)
Nb	1,77596	1,93889	1,96226	2,05405	2,07980	2,27031
O(2)		2,8725	2,9280	2,8749	2,8517	4,0393
O(1)	101,20		2,8915	3,9168	2,8029	2,5748
O(3)	103,01	95,66		2,9097	3,9825	2,8168
O(3)	97,02	157,58	92,82		2,5748	2,9409
O(1)	95,07	88,38	160,29	77,05		2,7805
O(3)	173,20	74,96	83,10	85,54	79,33	

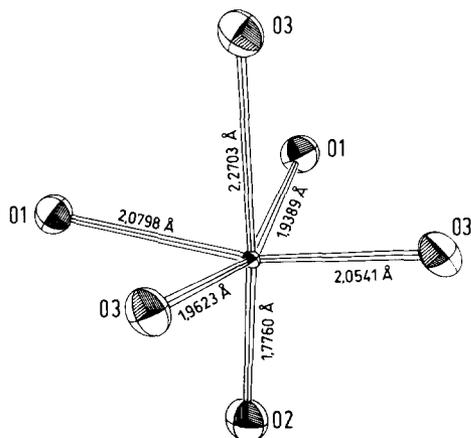


Abb. 2. Nb–O-Koordinationspolyeder.

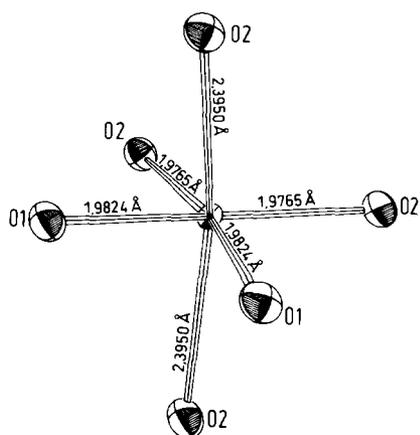


Abb. 3. Cu–O-Koordinationspolyeder.

TABELLE 6

Cu–O-Bindungsabstände, interatomare Abstände (Å) und O–Cu–O Winkel (Grad)

	O(2)	O(2)	O(1)	O(1)	O(2)	O(2)
Cu	1,9765	1,9765	1,98235	1,98235	2,39504	2,39504
O(2)		2,5952	3,9439	2,7858	3,0149	2,7766
O(2)	82,07		2,7858	3,9439	2,7766	3,0149
O(1)	170,05	89,45		3,0247	3,2832	3,2696
O(1)	89,45	170,05	99,44		3,2696	3,2832
O(2)	86,65	78,22	96,73	96,19		4,7169
O(2)	78,22	86,65	96,19	96,73	159,95	

im Einklang steht mit Untersuchungen an anderen Columbitphasen [7, 8, 20].

Das Cu–O–Oktaeder ist in einer Richtung deutlich gestreckt (vier annähernd gleiche, zwei deutlich längere Cu–O–Abstände; Abb. 3) und zeigt damit die für Cu^{2+} -Verbindungen typische Jahn–Teller Verzerrung. Darüberhinaus weichen die Bindungswinkel deutlich von denen im idealen Oktaeder ab. So schliessen die beiden gestreckten Cu–O–Bindungen einen Winkel von nur $159,95^\circ$ ein (Tabelle 6).

Betrachtet man neben den anderen in Tabelle 7 zusammengefaßten Strukturmerkmalen besonders auch die oben genannte Schichtabfolge als charakteristisch für den Columbittyp, so bestätigt die Strukturverfeinerung, daß orthorhombisches CuNb_2O_6 trotz einer gegenüber anderen Mitgliedern der Strukturfamilie verstärkten Deformation der Cu–O–Polyeder (kürzere *b*-Achse; längere *c*-Achse als bei den anderen Vertretern) diesem Strukturtyp zugeordnet werden kann (s. auch Lit. 22 und 23). Es wäre wünschenswert,

TABELLE 7

Vergleich zwischen orthorhombischem CuNb_2O_6 und anderen Verbindungen mit Columbitstruktur (Raumgruppe *Pbcn*)

Parameter ^a	NiNb_2O_6 [7]	CuNb_2O_6 ^b	CoNb_2O_6 [20]	FeNb_2O_6 [10]	MnNb_2O_6 [20]
$r(\text{M}^{2+})$ [21]	0,700	0,73	0,735	0,770	0,820
<i>a</i>	14,032	14,1027(15)	14,1475(18)	14,2661(2)	14,4236(19)
<i>b</i>	5,687	5,6093(5)	5,7120(7)	5,7334(1)	5,7609(5)
<i>c</i>	5,013	5,1223(5)	5,0446(6)	5,0495(1)	5,0839(5)
<i>V</i>	400,04	405,21(8)	407,66(8)	411,02(2)	422,45(5)
Abstände					
M–O(1)	2,076	1,982	2,042	2,093	2,071
M–O(2)	2,046	1,977	2,146	2,130	2,192
M–O(2)	2,073	2,395	2,122	2,143	2,287
Nb–O(2)	1,810	1,776	1,855	1,800	1,791
Nb–O(3)	1,965	1,962	1,934	1,956	1,955
Nb–O(1)	1,898	1,939	1,878	1,922	1,888
Nb–O(3)	2,076	2,054	2,063	2,069	2,101
Nb–O(1)	2,090	2,080	2,081	2,081	2,101
Nb–O(3)	2,247	2,270	2,279	2,277	2,283

^aÅ; Zellvolumen *V*, Å³.

^bDiese Arbeit.

nun auch die genauen Strukturparameter der monoklinen Modifikation von CuNb_2O_6 zu kennen. Entsprechende Arbeiten sind in Vorbereitung.

Dank

Für seinen Rat bei der Durchführung der Strukturverfeinerung danken wir Herrn Dr. R. Glaum. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die großzügige Unterstützung.

Literatur

- 1 H. J. Sturdivant, *Z. Kristallogr.*, 75 (1930) 88.
- 2 K. Brandt, *Ark. Kemi, Mineral. Geol., Ser. A*, 17 (1943) 1.
- 3 E. J. Felten, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 1168.
- 4 V. Propach und D. Reinen, *Z. anorg. allg. Chem.*, 369 (1969) 278.
- 5 E. Wahlström und B.-O. Marinder, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 13 (1977) 559.
- 6 E. Husson, Y. Repelin, Quy Dao Nguyen und H. Brusset, *Mater. Res. Bull.*, 12 (1977) 1199.
- 7 R. Wichmann und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, 503 (1983) 101.
- 8 P. Bordet, A. McHale, A. Santoro und R. S. Roth, *J. Solid State Chem.*, 64 (1986) 30.
- 9 H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
- 10 C. L. Voß, *Dissertation*, Gießen, 1986.
- 11 F. Krumeich und R. Gruehn, *Z. anorg. allg. Chem.*, 573 (1989) 95.
- 12 R. Ross, B. Kratzheller und R. Gruehn, *Z. anorg. allg. Chem.*, 587 (1990) 47.

- 13 R. Ross, *Dissertation*, Gießen, 1990.
- 14 F. Krumeich und R. Gruehn, *Z. anorg. allg. Chem.*, 554 (1987) 14.
- 15 L. Bald und R. Gruehn, *Z. anorg. allg. Chem.*, 521 (1985) 97.
- 16 K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthe, *Lazy Pulverix: Program to Calculate Theoretical X-Ray and Neutron Diffraction Powder Patterns*, Genf, 1977.
- 17 J. Soose und G. Meyer, *Staatsexamensarbeit* J. Soose, Gießen, 1980.
- 18 G. M. Sheldrick, *SHELXS-86 : Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen, 1986.
- 19 G. M. Sheldrick, *SHELX-76 : Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, U.K., 1976.
- 20 H. Weitzel, *Z. Kristallogr.*, 144 (1976) 238.
- 21 R. D. Shannon und C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 25 (1965) 925.
- 22 R. Ross und R. Gruehn, Beiträge zum thermischen Verhalten von Übergangsmetallniobaten, Beitrag II, *Z. anorg. allg. Chem.*, 605 (1991) 75.
- 23 B. Kratzheller, geplante *Dissertation*.