

Neue Oxochloroniobate der Seltenen Erden

M. H. THOMAS* UND R. GRUEHN

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

Received October 17, 1991; in revised form January 15, 1992; accepted January 17, 1992

The new compounds $Nd_3NbO_4Cl_6$ and $Ln_3NbO_5XCl_3$ have been prepared. $Nd_3NbO_4Cl_6$ was prepared by reacting $NdCl_3$, $NdOCl$, and Nb_2O_5 (3 : 3 : 1) in evacuated, sealed silica ampoules (850°C, 48 hr). It is isostructural with $Pr_3NbO_4Cl_6$ and crystallizes in the hexagonal space group $P6_3/m$ (Nr. 176) with cell dimensions $a = 12,724(2)$ Å, $c = 3,932(1)$ Å (powder data). New representatives of a group of isostructural compounds of formula $Ln_3MO_5XCl_3$ ($Ln = La-Nd$ or Th, U; $M = Nb, Ta, W, U^{6+}$; $X = OH, F, O$) could be obtained by firing stoichiometric quantities of oxides, oxyhalides, and chlorides in silica ampoules. They also crystallize in the hexagonal space group $P6_3/m$. The cell dimensions were obtained with a Guinier camera. © 1992 Academic Press, Inc.

Einleitung

Wie die Untersuchung der Systeme $Ln/M/O$ und $Ln/M/O/Cl$ mit $M = Ta$ zeigte, bleiben mehrere der beobachteten Verbindungstypen nur auf wenige (oftmals nur zwei) benachbarte Seltene Erden beschränkt; dies gilt zum Beispiel für $M-LnTa_3O_9$ ($Ln = Ce, Pr, Nd$) (1, 2), $O-LnTa_3O_9$ ($Ln = La, Ce$) (1, 3), $M1-LnTa_3O_9$ ($Ln = Pr, Nd$) (4), und $Ln_2Ta_2O_7Cl_2$ ($Ln = Pr, Nd$) (5).

Auch in den entsprechenden Systemen mit $M = Nb$ liegen inzwischen Beobachtungen vor. So wurde über die Verbindungen $LnNb_2O_6Cl$ ($Ln = La, Ce$) (6, 7) und $Ln_3NbO_4Cl_6$ ($Ln = La, Ce, Pr$) (8, 7, 9) in den Systemen $Ln/Nb/O/Cl$ ($Ln = La-Pr$) berichtet. Die genannten Verbindungstypen verdeutlichen das unterschiedliche Verhalten von Niob und Tantal: So gibt es zwar

Verbindungen des Typs $Ln_3TaO_4Cl_6$ ($Ln = La-Nd$) (10, 11), die mit den entsprechenden Oxochloroniobaten isotyp sind, aber es gelang noch nicht, die mit $LnNb_2O_6Cl$ isotypen Seltenerd-oxochlorotantalate zu synthetisieren. Desweiteren konnten Nb-analoga Verbindungen des Typs $Ln_2Ta_2O_7Cl_2$ ($Ln = Pr, Nd$) (5) bisher noch nicht dargestellt werden. In den Systemen $Ln/Ta/O/Cl$ existiert aber auch eine große Familie isotypen, hexagonaler Verbindungen $Ln_3TaO_5XCl_3$ bzw. $Ln_2M^{4+}TaO_6Cl_3$ ($Ln = La-Nd$; $M^{4+} = Ce, Th$; $X = OH, F, O$). Bisher bekannte Vertreter sind $Ln_3TaO_5(OH)Cl_3$ ($Ln = La-Nd$) (10, 11), $La_3TaO_5FCl_3$ (10), $Ln_2CeTaO_6Cl_3$ ($Ln = La-Nd$) (12), und $La_2ThTaO_6Cl_3$ (13).

Ziel der gegenwärtigen Arbeit war es daher, zu den Verbindungen der Systeme $Ln/Ta/O/Cl$ vermutlich isotype Oxochloroniobate darzustellen, als auch zu untersuchen, ob es in den Systemen $Ln/Nb/O/Cl$ von den schwereren Seltenen Erden ($Ln =$

* Teil der Diplomarbeit.

TABELLE I

ZELLPARAMETER VON $Ln_3NbO_4Cl_6$ MIT $Ln = La, Ce, Pr, Nd$; RG: $P6_3/m$ (Nr.176)

Verbindung	a (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	Literatur
$La_3NbO_4Cl_6$	12,811(1)	4,0382(8)	573,96	(8)
	12,793(6)	4,053(7)	574,6(1)	(27)
$Ce_3NbO_4Cl_6$	12,7547(5)	3,9994(2)	563,47(6)	(7)
$Pr_3NbO_4Cl_6$	12,7301(4)	3,9626(2)	556,1	(9)
$Nd_3NbO_4Cl_6$	12,724(2)	3,932(1)	551,2(2)	

Sm, Eu) noch stabile Oxochloroniobate gibt. Bisher war es nicht gelungen, Seltenerd-oxochlorotantalate mit $Ln = Sm, Eu$ zu synthetisieren. Im Gegensatz dazu gibt es Beispiele unter den Verbindungen der Systeme $Ln/Si/O/Cl$ ($Yb_3Si_2O_8Cl$ (14), $Ln_3Si_2O_8Cl$ mit $Ln = La-Nd$ (15), $La_3SiO_4Cl_5$ (16), $LnSiO_3Cl$ mit $Ln = Y, La$ (17)), $Ln/Ti/O/Cl$ ($Ln_3TiO_4Cl_5$ mit $Ln = La-Nd$ (18), $Ln_2Ti_3O_8Cl_2$ mit $Ln = Pr, Nd$ (19, 20), $SmTiO_3Cl$ (21)), und $Ln/W/O/Cl$ ($Ln_3WO_6Cl_3$ mit $Ln = La-Nd, Sm-Gd$ (22), $O-LaWO_4Cl$ mit $Ln = La-Sm$ (23), und $M-LaWO_4Cl$ mit $Ln = Eu-Tm$ (24)).

Präparation

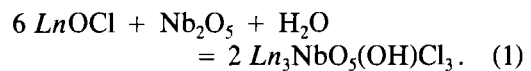
A. Darstellung von $Nd_3NbO_4Cl_6$

Gemenge (3 : 3 : 1) aus $NdOCl$ (aus $NdCl_3 \cdot 6H_2O$, durch Erhitzen an Luft, 12 hr bei $T = 600^\circ C$), $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ (Fluka AG; puriss., 99,9%), und Nb_2O_5 (Ges.f. Elektrometallurgie, OG; vorher 12 hr bei $1000^\circ C$ geglüht) wurden innig verrieben (Achatreibschale), und in einer halbseitig geschlossenen Quarzglasampulle im dynamischen Vakuum ($p = 5 \cdot 10^{-3}$ Torr) mit $2^\circ C/hr$ auf $350^\circ C$ aufgeheizt, um das Kristallwasser zu entfernen. Anschließend wurde die Ampulle im Vakuum abgeschmolzen und 48 hr bei $850^\circ C$ in einem Röhrenofen isotherm getempert. Wir erhielten $Nd_3NbO_4Cl_6$ als hellviolett-pulverförmiges Produkt. Röntgenographische Untersuchungen (Guiniermethode) zeigen die Isotypie zu $Pr_3NbO_4Cl_6$ (9). Eine Übersicht der Zellparameter von $Ln_3NbO_4Cl_6$ enthält Tabelle I.

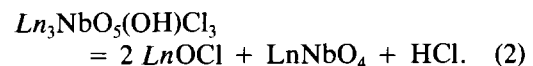
Versuche, die isotype Sm-Verbindung aus einem Gemisch von $SmOCl, SmCl_3$, und Nb_2O_5 auf analoge Weise darzustellen, gelangen nicht. Das Guinierdiagramm zeigte nach Umsetzungen bei $800^\circ C$ als auch bei $850^\circ C$ (jeweils 48 hr) nur Reflexe von $SmCl_3$ und $SmNbO_4$. Unterhalb $800^\circ C$ fand keine Reaktion statt.

B. Darstellung von $Pr_3NbO_5(OH)Cl_3$ und $Nd_3NbO_5(OH)Cl_3$

Die grünen bzw. violetten Präparate wurden durch isothermes Tempern eines Gemenges aus $PrOCl$ (aus $PrCl_3 \cdot 7H_2O$ durch Erhitzen an Luft; 12 hr bei $T = 600^\circ C$) bzw. $NdOCl$ und Nb_2O_5 (6 : 1) erhalten (evakuierte Quarzglasampulle, 20 hr bei $T = 850^\circ C$). Die Umsetzung entspricht der Reaktionsgleichung:



Sie führten zu einem mit wenig $LnNbO_4$ und $LnOCl$ verunreinigtem Pulver. Das erforderliche Wasser stammt aus der Wand der Quarzglasampulle, die nicht wie sonst üblich zum Entfernen des anhaftenden Wassers im dynamischen Vakuum ausgeheizt wurde (25). In weiteren Versuchen wurde die nach Gleichung (1) nötige Menge Wasser (aus der Zersetzung von $BaCl_2 \cdot 2H_2O$) einkondensiert. Der Zusatz von Wasser führt jedoch zur vermehrten Verunreinigung des Reaktionsproduktes durch Bildung von $LnNbO_4$ und $LnOCl$ nach:



Die Verbindungen $Ln_3NbO_5(OH)Cl_3$ ($Ln = Pr, Nd$) sind nach Pulveraufnahmen isotyp mit den Verbindungen $La_3TaO_5(OH)Cl_3$ (10), $Ln_3WO_6Cl_3$ ($Ln = La-Gd$) (22), und $Ln_3UO_6Cl_3$ ($Ln = La-Nd$) (26), die in der Raumgruppe $P6_3/m$ (Nr.176) kristallisieren.

TABELLE II

ZELLPARAMETER VON $Ln_3NbO_5XCl_3$ MIT $Ln = La, Ce, Pr, Nd$; $X = OH, F$; RG: $P6_3/m$ (Nr. 176)

Verbindung	a (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)	Literatur
$La_3NbO_5(OH)Cl_3$	9,509(6)	5,461(9)	427,7(5)	(27)
$Pr_3NbO_5(OH)Cl_3$	9,460(2)	5,407(2)	411,8(3)	
$Nd_3NbO_5(OH)Cl_3$	9,326(2)	5,392(2)	406,1(2)	
$La_3NbO_5FCl_3$	9,460(6)	5,478(3)	424,6(4)	(27)
$Ce_3NbO_5FCl_3$	9,400(1)	5,441(2)	416,3(2)	
$Pr_3NbO_5FCl_3$	9,353(1)	5,415(2)	410,2(2)	
$Nd_3NbO_5FCl_3$	9,309(1)	5,390(1)	404,5(1)	

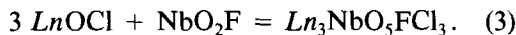
Die Zellparameter von $Ln_3NbO_5(OH)Cl_3$ ($Ln = La, Pr, Nd$) gibt Tabelle II.

Die analoge Darstellung von $Sm_3NbO_5(OH)Cl_3$ gelang nicht. Guinieraufnahmen zeigten das Vorliegen von $SmNbO_4$, $SmOCl$, und $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ nach Öffnen der Ampulle.

C. Darstellung von $Pr_3NbO_5FCl_3$ und $Nd_3NbO_5FCl_3$

Im Hinblick auf die vergleichbaren Ionenradien (ca. 1, 4 Å) von F^- und OH^- wurde versucht, eine gegenseitige Substitution durchzuführen.

Die mit $La_3NbO_5(OH)Cl_3$ und $La_3NbO_5FCl_3$ (27) isotypen Verbindungen $Ce_3NbO_5FCl_3$, $Pr_3NbO_5FCl_3$ (hellgrün), und $Nd_3NbO_5FCl_3$ (hellviolett) konnten durch Umsetzung ($T = 900^\circ$; 20 hr) von Gemengen $LnOCl$ und NbO_2F (3 : 1) (NbO_2F wurde durch Auflösen von Nb_2O_5 in 40%-iger HF, Eindampfen bis zur Trockene und Erhitzen des Rückstands (2 Tage bei $300^\circ C$) erhalten) in einer mit Argon befüllten und zugeschweißten Platinampulle dargestellt werden:



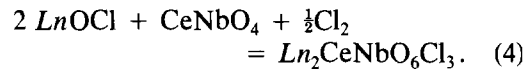
Die Zellparameter von $Ln_3NbO_5FCl_3$ ($Ln = La-Nd$) gibt Tabelle II.

D. Darstellung von $Pr_2M^{4+}NbO_6Cl_3$ und $Nd_2M^{4+}NbO_6Cl_3$ ($M^{4+} = Ce, Th, U$)

Eine partielle Substitution von O^{2-} durch einfach negative Ionen (Abschn. B und C)

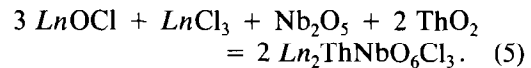
ist "unnötig," wenn anstelle von Nb^{5+} ein Kation höherer Ladung M^{6+} ($Ln_3WO_6Cl_3$; (22) vorliegt oder ein Drittel der Ln^{3+} -Ionen durch ein vierwertiges Kation ersetzt wird.

1. $M^{4+} = Ce^{4+}$. Zur Darstellung von rostbraunem $Pr_2CeNbO_6Cl_3$ und gelbbraunem $Nd_2CeNbO_6Cl_3$ wurde ein innig verriebenes Gemisch von $LnOCl$ und $CeNbO_4$ (2 : 1) ($CeNbO_4$ wird durch Erhitzen (24 hr, $1350^\circ C$) eines Gemenges CeO_2 (Fluka AG, puriss. > 99%) und $Nb_2O_5 = 2:1$ als grünschwarzes Pulver mit einer großen Phasenbreite $CeNbO_{4+x}$ erhalten) in einer Quarzglasampulle mit einem Überschuß an Chlor isotherm getempert (48 hr, $900^\circ C$):



Die Guinieraufnahmen von $Ln_2CeNbO_6Cl_3$ zeigen Isotypie zu $Ln_2CeTaO_6Cl_3$ (12); eine Verbreiterung der Linien läßt auf eine Phasenbreite gemäß $Ln_2CeNbO_6Cl_{3-x}$ schließen.

2. $M^{4+} = Th^{4+}$. Zur Darstellung von hellgrünem $Pr_2ThNbO_6Cl_3$ und hellvioletter $Nd_2ThNbO_6Cl_3$ wurden stöchiometrische Mengen der Ausgangsstoffe $LnOCl$ ($Ln = Pr, Nd$), $LnCl_3 \cdot xH_2O$ ($x = 6, 7$), Nb_2O_5 , und ThO_2 (Johnson Matthey 99,9%) (3 : 1 : 1 : 2) innig miteinander verrieben, in einer Quarzglasampulle langsam entwässert ($2^\circ C/min$ bis $350^\circ C$), abgeschmolzen und isotherm getempert (48 hr, $900^\circ C$):



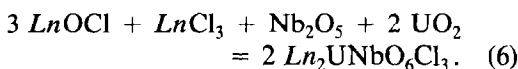
3. $M^{4+} = U^{4+}$. Erstmals gelang es auch, U^{4+} in Verbindungen des Typs $Ln_3MO_5XCl_3$ einzubauen. Zur Darstellung der dunkelgrünen Verbindungen $Pr_2U^{4+}NbO_6Cl_3$ und $Nd_2U^{4+}NbO_6Cl_3$ wurden stöchiometrische Mengen (3 : 1 : 1 : 2) der Ausgangsstoffe $LnOCl$ ($Ln = Pr, Nd$), $LnCl_3 \cdot xH_2O$ ($x = 6, 7$), Nb_2O_5 , und UO_2 (dargestellt durch langsames Zersetzen von $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merk p.a.), $2^\circ C/min$ bis $200^\circ C$, $10^\circ C/min$ bis $600^\circ C$ im N_2 -Strom, und

TABELLE III

ZELLPARAMETER VON $Ln_2M^{4+}NbO_6Cl_3$ MIT $Ln = Pr, Nd$; $M^{4+} = Ce, U, Th$; RG: $P6_3/m$ (Nr.176)

Verbindung	a (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)
$Pr_2CeNbO_6Cl_3$	9,259(2)	5,384(2)	399,7(2)
$Pr_2UNbO_6Cl_3$	9,269(2)	5,381(2)	400,3(2)
$Pr_2ThNbO_6Cl_3$	9,305(2)	5,411(1)	405,7(2)
$Nd_2CeNbO_6Cl_3$	9,230(2)	5,362(2)	395,6(2)
$Nd_2UNbO_6Cl_3$	9,258(6)	5,359(6)	397,8(7)
$Nd_2ThNbO_6Cl_3$	9,277(1)	5,383(1)	401,2(1)

anschließende Reduktion bei 900°C im H_2 -Strom) innig miteinander verrieben und in einer Quarzglasampulle langsam entwässert (2°C/min bis 350°C), abgeschmolzen und in einem Röhrenofen isotherm getempert (48 hr, 850°C):

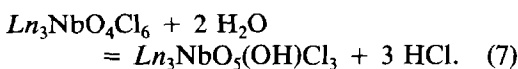


Die Zellparameter von $Ln_2M^{4+}NbO_6Cl_3$ ($Ln = Pr, Nd$; $M^{4+} = Ce, Th, U$) gibt Tabelle III.

In einer Reihe von Temperversuchen mit $LnOCl/Nb_2O_5$ ($Ln = Pr, Nd$) im Verhältnis (1:2); (1:1); (2:1); (4:1); (6:1); und von $LnOCl/LnCl_3/Nb_2O_5$ im Verhältnis (1:1:1); (3:1:1); (3:3:1); (0:2:1); (0:3:1); (800°C bis 950°C) konnten keine neuen Verbindungen entdeckt werden.

E. Chemischer Transport von Oxochloroverbindungen

Kristalle von $Pr_3NbO_5(OH)Cl_3$, konnten durch chemischen Transport (28) von $Pr_3NbO_4Cl_6$ mit Chlor (1 atm bei 298 K) von $T_2 \rightarrow T_1$ mit $T_2 = 900^\circ C$, $T_1 = 800^\circ C$ dargestellt werden. Das erforderliche Wasser stammt aus der Wand der Quarzglasampulle:



Mit HCl als Transportmittel, welches das Gleichgewicht (7) zu Gunsten von $Ln_3NbO_4Cl_6$ ($Ln = Pr, Nd$) verschiebt, ist ein chemischer Transport von $Ln_3NbO_4Cl_6$ ($Ln = Pr, Nd$) ebenfalls möglich. HCl wurde durch Zugabe von 20 mg NH_4Cl (Zerfall in HCl, H_2 , und N_2) pro Ampulle ($V = ca. 7,5 cm^3$) eingeführt.

Ergebnisse und Diskussion

A. Indizierung und Verfeinerung der Gitterkonstanten

Die Gitterkonstanten wurden mit Hilfe von Guinier-Aufnahmen ($CuK\alpha_1 = 1,54051 \text{ \AA}$) verfeinert. Dazu wurden die feinkristallinen Pulver bzw. die durch chemischen Transport erhaltenen Kristalle fein zerrieben und mit T-Quarz (α -Quarz) als internem Standard vermengt. Eine Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Hilfe des Rechenprogramms SOS (29) liefert die Gitterkonstanten. Die Zellparameter aller dargestellten Verbindungen im Vergleich mit bekannten (isotypen) Verbindungen enthalten Tabelle I bis III.

B. Vergleich der Zellparameter

Ce^{4+} , Th , U^{4+} vermögen die Lanthanidionen Ln^{3+} zu einem beträchtlichen Teil zu ersetzen, ebenso wie O^{2-} durch F^- und OH^- ersetzt wird. Das Ausmaß der Substitution zu $\frac{1}{3} Ln^{3+}$ bzw. $\frac{1}{6} O^{2-}$ ist durch die Stöchiometrie der Verbindung festgelegt. Dabei setzt man voraus, daß M^{4+} und Ln^{3+} bzw. O^{2-} , OH^- , und F^- jeweils statistisch auf die gemeinsamen kristallographischen Lagen verteilt sind (10, 13).

Die graphischen Gegenüberstellungen der Längen der a - und c -Achsen sowie der Zellvolumina der Verbindungen $Ln_3NbO_4Cl_6$, $Ln_3NbO_5XCl_3$, und $Ln_2M^{4+}NbO_6Cl_3$ ($Ln = La-Nd$; $M^{4+} = Ce, Th, U$) sind in den Abbildungen 1 bis 3 wiedergegeben. Ein Vergleich der Zellparameter zeigt deutlich die

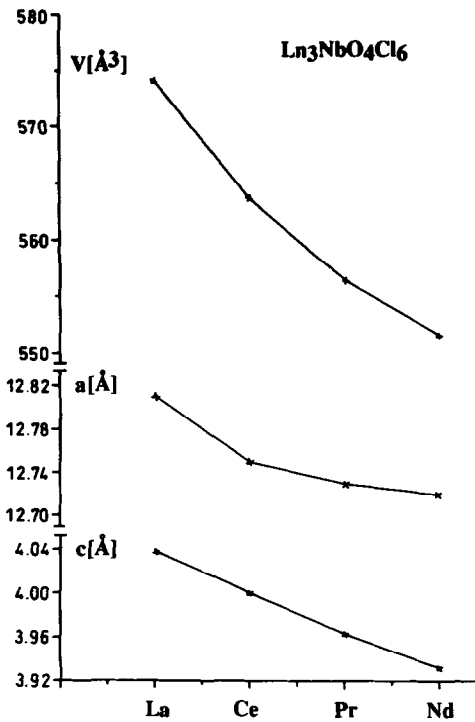
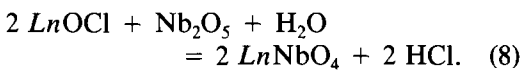


ABB. 1. Vergleich der Zellparameter von $Ln_3NbO_4Cl_6$ mit $Ln = La-Nd$.

erwartete Verringerung der Gitterkonstanten und des Zellvolumens mit abnehmender Größe der Lanthanidionen.

C. Stabilität der Oxochloroniobate

Die experimentellen Ergebnisse zur Darstellung von Verbindungen des Typs $Ln_3NbO_5(OH)Cl_3$ aus $LnOCl$ und Nb_2O_5 in Gegenwart geringer Mengen H_2O zeigen, daß mit abnehmender Basizität der Ln_2O_3 -Komponente die Gewinnung phasenreiner Präparate zunehmend problematischer wird. Es müssen Nebenreaktionen in Betracht gezogen werden:



Vergleicht man die Ergebnisse mit denen vorangegangener Untersuchungen in den

Systemen $Ln/Nb/O/Cl$, so sieht man deutlich die Unterschiedlichkeit der Lanthanide, die im betrachteten Bereich einerseits besonders zwischen La, Ce und Pr, Nd und andererseits zwischen Nd und Sm am stärksten hervortritt.

Die zu den Verbindungen $LnNb_2O_6Cl$ (6, 7, 27) und $Ln_2NbO_4Cl_3$ ($Ln = La, Ce$) (7, 27) analogen Pr- bzw. Nd-Verbindungen konnten nicht synthetisiert werden.

Die Oxochloroniobate $Ln_3NbO_5XCl_3$ und $Ln_3NbO_4Cl_6$ sind wie ihre isotypen Tantalate in einem größeren Bereich stabil, obwohl phasenreine Präparate mit abnehmender Basizität vom Ln_2O_3 zunehmend schwieriger zu erhalten sind. Die entsprechenden Sm-Verbindungen konnten dagegen weder mit Nb noch mit Ta dargestellt werden.

Ein kristallchemischer Unterschied

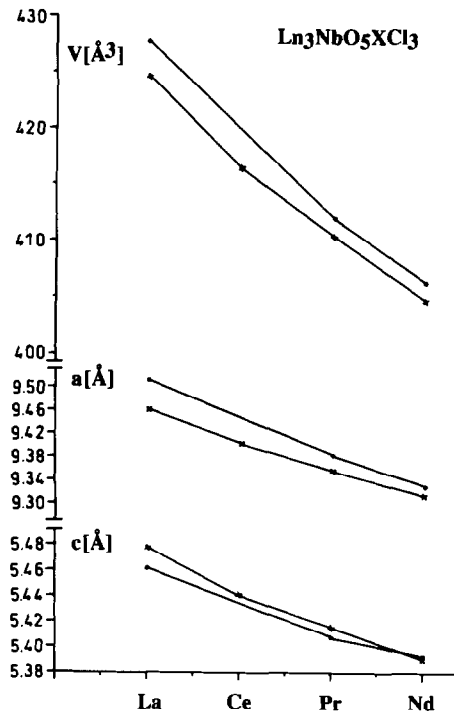


ABB. 2. Vergleich der Zellparameter von $Ln_3NbO_5XCl_3$ mit $Ln = La-Nd$; · X = OH; + X = F.

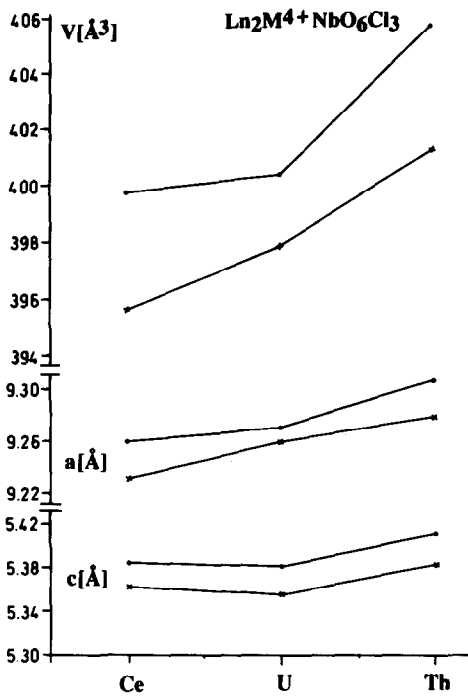


ABB. 3. Vergleich der Zellparameter von $Ln_2M^{4+}NbO_6Cl_3$ mit $M^{4+} = Ce, U, Th$; $Ln = Pr$; $+ Ln = Nd$;

zwischen Nb und Ta zeigt sich darin, daß kein mit $Ln_2Ta_2O_7Cl_2$ ($Ln = Pr, Nd$) (5) vergleichbares " $Ln_2Nb_2O_7Cl_2$ " dargestellt werden konnte.

Zusammenfassung

Es wurden die neuen Verbindungen $Nd_3NbO_4Cl_6$, $Ln_3NbO_5XCl_3$ ($Ln = Pr, Nd$; $X = OH$ bzw. $Ln = Ce, Pr, Nd$; $X = F$), und $Ln_2M^{4+}NbO_6Cl_3$ ($Ln = Pr, Nd$; $M^{4+} = Ce, Th, U$) erhalten. $Nd_3NbO_4Cl_6$ wurde durch Umsetzung von Gemengen $NdCl_3$, $NdOCl$, und Nb_2O_5 (3 : 3 : 1) in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglasampullen dargestellt (850°C, 48 hr). Die hexagonale (RG: $P6_3/m$; Nr.176) Verbindung mit den Gitterkonstanten $a = 12,724(2) \text{ \AA}$, $c = 3,932(1) \text{ \AA}$ (Guiniermethode) ist isotyp mit $Pr_3NbO_4Cl_6$.

Durch entsprechende Umsetzung stöchiometrischer Mengen der Oxide, Oxidhalogenide, und Chloride in Quarzglasampullen konnten die oben genannten neuen Vertreter der hexagonalen (RG: $P6_3/m$) Verbindungsklasse der Zusammensetzung $Ln_3MO_5XCl_3$ bzw. $Ln_2M^{4+}MO_6Cl_3$ ($Ln = La-Nd$; $M^{4+} = Ce, Th, U$; $M = Nb, Ta, W, U^{6+}$; $X = OH, F, O$) erhalten werden. Die anhand von Guinieraufnahmen bestimmten Zellparameter wurden miteinander verglichen.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung; Herrn Dr. Höfer (Heraeus-Quarzschmelze, Hanau) für das großzügige Überlassen von Quarzglas.

Literatur

1. U. SCHAFFRATH UND R. GRUEHN, *Z. anorg. allg. Chem.* **565**, 67 (1988).
2. G. STEINMANN, U. SCHAFFRATH, UND R. GRUEHN, *Z. anorg. allg. Chem.* **582**, 61 (1990).
3. B. LANGENBACH-KUTTERT, J. STURM, UND R. GRUEHN, *Z. anorg. allg. Chem.* **548**, 33 (1987).
4. U. SCHAFFRATH, G. STEINMANN, UND R. GRUEHN, *Z. anorg. allg. Chem.* **565**, 54 (1988).
5. U. SCHAFFRATH UND R. GRUEHN, *Naturwissenschaften* **75**, 140 (1988).
6. J. C. CALABRESE, L. H. BRIXNER, UND C. M. FORIS, *J. Solid State Chem.* **48**, 142 (1983).
7. R. HOFMANN, geplante Dissertation, Univ. Gießen.
8. G. BLASSE, M. J. J. LAMMER, H. C. G. VERHAAR, L. H. BRIXNER, UND C. C. TORARDI, *J. Solid State Chem.* **60**, 258 (1985).
9. L. H. BRIXNER, J. C. CALABRESE, UND C. M. FORIS, *Mater. Res. Bull.* **18**, 1493 (1983).
10. U. SCHAFFRATH UND R. GRUEHN, *Naturwissenschaften* **74**, 342 (1987).
11. B. LANGENBACH-KUTTERT, G. STEINMANN, W. MERTIN, UND R. GRUEHN, *Z. anorg. allg. Chem.* **573**, 119 (1989).
12. U. SCHAFFRATH UND R. GRUEHN, *Z. anorg. allg. Chem.* **589**, 139 (1990).
13. U. SCHAFFRATH UND R. GRUEHN, *J. Less-Common Met.* **137**, 61 (1988).
14. C. AYASSE UND H. A. EICK, *Inorg. Chem.* **12**, 1140 (1973).
15. P. GRAVEAU, B. ES-SAKHI, UND C. FOUASSIER,

- Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **C44**, 1884 (1988).
16. P. GRAVERAU, B. ES-SAKHI, UND C. FOUASSIER, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **C45**, 1677 (1989).
 17. W. LEHMANN UND T. J. ISAACS, *J. Electrochem. Soc.* **125**, 445 (1978).
 18. N. HÜBNER, U. SCHAFFRATH, UND R. GRUEHN, *Z. anorg. allg. Chem.* **591**, 107 (1990).
 19. N. HÜBNER UND R. GRUEHN, *Z. anorg. allg. Chem.* **597**, 87 (1991).
 20. K. FIEDLER, N. HÜBNER, UND R. GRUEHN, *Z. Kristallogr.* **195**, 265 (1991).
 21. N. HÜBNER UND R. GRUEHN, *Z. anorg. allg. Chem.* **602**, 119 (1991).
 22. L. H. BRIXNER, H. Y. CHEN, UND C. M. FORIS, *J. Solid State Chem.* **44**, 99 (1982).
 23. L. H. BRIXNER, H. Y. CHEN, UND C. M. FORIS, *J. Solid State Chem.* **45**, 80 (1982).
 24. L. H. BRIXNER, H. J. CHEN, UND C. M. FORIS, *Mater. Res. Bull.* **12**, 1545 (1982).
 25. G. SCHMIDT UND R. GRUEHN, *J. Cryst. Growth* **57**, 585 (1982).
 26. G. HENCHE, K. FIEDLER, UND R. GRUEHN, *Z. anorg. allg. Chem.*, in Vorbereitung.
 27. R. HOFMANN, Diplomarbeit, Gießen (1988).
 28. H. SCHÄFER, "Chemische Transportreaktionen," Verlag Chemie, Weinheim (1962).
 29. G. MEYER UND J. SOOSE, Staatsexamensarbeit J. Soose, Gießen (1980).