

# Synthese und Kristallstruktur von $\text{Cu}_{0.25}\text{Ho}_{1.25}\text{W}_2\text{O}_8$

Synthesis and Crystal Structure of  $\text{Cu}_{0.25}\text{Ho}_{1.25}\text{W}_2\text{O}_8$

Holger Szillat, Hanskarl Müller-Buschbaum\*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel,  
Ohlshausenstraße 40, D-24098 Kiel

Z. Naturforsch. **49b**, 1145–1149 (1994); eingegangen am 25. März 1994

Crystal Structure. Copper, Holmium, Tungsten, Oxide

Single crystals of  $\text{Cu}_{0.25}\text{Ho}_{1.25}\text{W}_2\text{O}_8$  were prepared by recrystallization from melts and investigated by X-ray diffractometer technique.  $\text{Cu}_{0.25}\text{Ho}_{1.25}\text{W}_2\text{O}_8$  crystallizes with monoclinic symmetry, space group  $C2/c$ ,  $a = 19.123$ ,  $b = 5.613$ ,  $c = 11.479$  Å,  $\beta = 111.44^\circ$ ,  $Z = 8$ . It represents a new structure type characterized by  $\text{W}_4\text{O}_{18}$  groups and  $\text{Cu}^{2+}/\text{Ho}^{3+}$  at one point position in statistical distribution.  $\text{Cu}^{2+}/\text{Ho}^{3+}$  show an octahedral coordination. Another point position is occupied by  $\text{Ho}^{3+}$  with C.N. = 7.

## Einleitung

Verbindungen des Typs  $\text{Cu}^{2+}\text{M}^{3+}\text{W}_2\text{O}_8$  mit  $\text{M}^{3+} = \text{Lanthanoide, In, Sc, Ga und Cr}$  sind wegen ihrer interessanten Kristallchemie ein beliebtes Forschungsobjekt. Ältere röntgenographische Untersuchungen an mikrokristallinem Material führten zu drei verschiedenen Strukturtypen, deren Bildung durch den Radius von  $\text{M}^{3+}$  bestimmt wird. Es wurden für die großen Ionen  $\text{M}^{3+} = \text{La–Dy}$  orangefarbene, triklin kristallisierende Pulver des  $\alpha\text{-LiPrW}_2\text{O}_8$ -Typs gefunden [1]. Mittlere Ionen  $\text{M}^{3+} = \text{Ho–Lu, Y}$  lieferten schwarze, monoklin kristallisierende Verbindungen [1], die zu  $\beta\text{-LiYbW}_2\text{O}_8$  isotyp sind. Für die kleinen Ionen  $\text{M}^{3+} = \text{In, Sc, Ga, Cr}$  sind ebenfalls schwarze, monoklin kristallisierende Substanzen bekannt, die allerdings zum  $\text{LiFeW}_2\text{O}_8$ -Typ gehören [2]. Auf der Grundlage dieser Untersuchungen wurden später an Einkristallen  $\alpha\text{-CuLnW}_2\text{O}_8$  ( $\alpha\text{-LiPrW}_2\text{O}_8$ -Typ,  $\text{Ln} = \text{La, Sm}$  [3],  $\text{Tb}$  [4],  $\text{Gd}$  [5]),  $m\text{-}\beta\text{-CuLnW}_2\text{O}_8$  ( $\beta\text{-LiYbW}_2\text{O}_8$ -Typ,  $\text{Ln} = \text{Ho, Yb}$  [6],  $\text{Tm, Lu}$  [7],  $\text{Er}$  [8],  $\text{Y}$  [4]) und  $\text{CuInW}_2\text{O}_8$  [4] ( $\text{LiFeW}_2\text{O}_8$ -Typ) untersucht. Zusätzlich konnten Verbindungen einer Hochtemperaturform einkristallin dargestellt werden, die erstmals an  $\beta\text{-CuNdW}_2\text{O}_8$  [9] und später an  $\text{CuLnW}_2\text{O}_8$  mit  $\text{Ln} = \text{Y}$  [6],  $\text{Er, Dy}$  [8] beobachtet wurde. Daneben existiert eine soeben gefundene triklin Variante

mit versetzten Atompositionen ( $\gamma\text{-CuTbW}_2\text{O}_8$ ) [10].

Das derzeitige Interesse an diesen Kupfer-Lanthanoid-Oxowolframaten besteht in der Untersuchung abweichender Bruttozusammensetzungen. Bei Experimenten in diese Richtung wurde an  $\text{Cu}_{0.25}\text{Ho}_{1.25}\text{W}_2\text{O}_8$  ein neuer Strukturtyp entdeckt, über dessen Kristallchemie der folgende Beitrag berichtet.

## Experimentelles

Zur Vermeidung der Oxidation von  $\text{Cu}_2\text{O}$  wurde das Substanzgemenge aus reaktivem  $\text{Cu}_2\text{O}$  (durch Reduktion von Cu-Acetat mit Hydrazinhydrat erhalten),  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  (Auer-Remy 99,9%) und  $\text{WO}_3$  (Merck, p.a.) im molaren Verhältnis von 1:5:16 in Kupferampullen eingeschlossen und unter Argonatmosphäre 24 h bei  $950^\circ\text{C}$  getempert. Anschließend wurde mit  $5^\circ\text{C/h}$  auf  $600^\circ\text{C}$  abgekühlt, diese Temperatur weitere 100 h gehalten und anschließend mit  $20^\circ\text{C/h}$  auf R.T. abgekühlt. Der große Überschuß an  $\text{WO}_3$  unterstützt die Bildung von Einkristallen, führt jedoch zu inhomogenen Reaktionsprodukten. Aus dem Reaktionsprodukt wurden orangefarbene, plättchenförmige, gegen Feuchtigkeit stabile Einkristalle mechanisch abgetrennt und mit energiedisperser Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) mit standardfreier Meßtechnik halbquantitativ analytisch untersucht. Die erhaltenen Werte ( $\text{Cu}:\text{Ho}:\text{W} = 1:6,15:8$ ) zeigen die Nähe der Wolfram(L)-, Kupfer(K)-Linien, die im Bereich der Auflösung des Detektor-kristalls liegen und die Abweichungen von

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Hk. Müller-Buschbaum.

Tab. I. Kristallographische Daten für  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ho}_{1,25}\text{W}_2\text{O}_8$ .

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C_{2h}^6-C2/c$ (Nr. 15)
Gitterkonstanten [Å]	$a = 19,123(5)$ $b = 5,613(2)$ $c = 11,479(5)$ $\beta = 111,44(3)^\circ$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1146,9
Dichte (ber.) [g·cm <sup>-3</sup> ]	8,314
Formeleinheiten in der EZ	8
Auslöschungen	$hkl: h+k = 2n$ $0kl: k = 2n$ $h0l: h, l = 2n$ $h k 0: h+k = 2n$ $00l: l = 2n$ $0k0: k = 2n$ $h00: h = 2n$
Meßtemperatur	20 °C
Meßmethode	$\Omega/2\theta$ -Scan
Meßbereich [2 $\theta$ ]	5–70°
Meßzeit/Schritt	2–8 s
Absorptionskoeffizient [cm <sup>-1</sup> ]	556,6 (MoK $\alpha$ )
Gemessene Reflexe	5461
Symmetrieunabhängige Reflexe	2291
Berücksichtigte Reflexe	1849 ( $F_o > 2\sigma(F_o)$ )
Korrekturen	Polarisations-/Lorentz-faktor, Absorptions-korrektur EMPIR [22], $\mu \cdot r = 1,5$
Anzahl der Parameter (anisotrop)	111
Gütefaktoren	$R = 0,057$
R-Wert (gewichtet)	$R_w = 0,056$ $w = 0,8727/(\sigma^2(F_o) + 0,0054 F_o^2)$ $R_w = \Sigma w^{1/2}  F_o  -  F_c  / \Sigma w^{1/2}  F_o $

der röntgenographisch ermittelten Formel  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ho}_{1,25}\text{W}_2\text{O}_8$  verstehen lassen.

Mit Drehkristall-, Weissenberg-, Precessionsaufnahmen und Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die in Tab. I zusammengestellten kristallographischen Daten bestimmt. Die Intensitätsmessung der Röntgenreflexe von  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ho}_{1,25}\text{W}_2\text{O}_8$  erfolgte auf einem Siemens-AED 2-Einkristalldiffraktometer mit Graphitmonochromator unter Verwendung von MoK $\alpha$ -Strahlung. Die systematischen Auslöschungen führten zu den charakteristischen Raumgruppen  $C_s^4-Cc$  und  $C_{2h}^6-C2/c$ . Die Kristallstruktur wurde in der höhersymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$  gelöst. Die Lageparameter der Metallatome wurden mit dem Programm SHELXS-86 [11] ermittelt. Mit Fourier-Synthesen gelang die Zuordnung der leichteren Sauerstoffatome. Die Restelektroendichten in Differenzfouriersynthesen ergaben keinen Hinweis auf weitere Atome. Die Verfeinerung der Lageparameter und isotropen bzw. anisotropen Temperaturfaktoren erfolgte mit dem Programm SHELX-76 [12]. Tab. II enthält die endgültigen Werte. Mit diesen Daten berechnen sich die in Tab. III wiedergegebenen wichtigsten Abstände.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ho}_{1,25}\text{W}_2\text{O}_8$  mit keiner der in der Einleitung erwähnten Verbindungen der Formel  $\text{CuMW}_2\text{O}_8$  isotyp ist. Die geringfügige Änderung der Zusammensetzung von  $\text{CuLnW}_2\text{O}_8$  in  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ho}_{1,25}\text{W}_2\text{O}_8$  führt zu einem bisher unbekannten Strukturtyp. Zunächst sei der Aufbau von  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ho}_{1,25}\text{W}_2\text{O}_8$  beschrieben.

Tab. II. Atomkoordinaten, isotope<sup>+</sup> und anisotrope<sup>++</sup> Temperaturfaktoren für  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ho}_{1,25}\text{W}_2\text{O}_8$  (Standardabweichungen in Klammern).

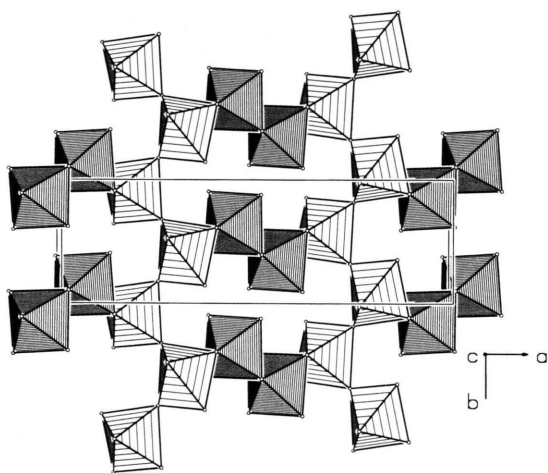
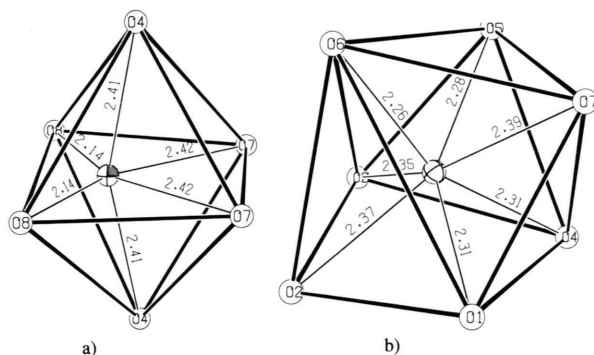
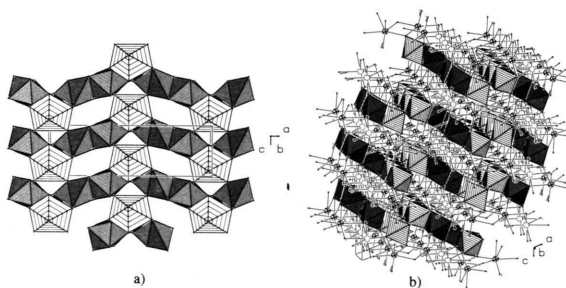
Atom	Lage	x	y	z	B [Å <sup>2</sup> ]	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
W1	8f	0,1878(0)	0,1309(1)	0,2875(1)	0,60(2)	0,67(2)	0,99(2)	0,93(2)	0,18(2)	0,61(2)	0,06
W2	8f	0,0572(0)	0,8081(1)	0,0923(1)	0,72(2)	0,65(2)	1,10(2)	1,30(2)	0,41(2)	0,70(2)	0,22(2)
Ho	8f	0,1467(0)	0,6856(1)	0,4563(1)	0,46(2)	0,70(3)	0,75(2)	0,62(2)	0,00(2)	0,56(2)	-0,06(2)
Cu/Ho <sup>a</sup>	4e	0,0	0,7200(3)	0,75	0,86(5)	1,09(5)	2,24(6)	0,67(5)	0,00	0,51(4)	0,00
O1	8f	0,1028(6)	0,8850(11)	0,2704(8)	1,46(20)	2,34(13)	2,77(13)	1,99(13)	-0,29(13)	1,00(12)	-1,07(13)
O2	8f	0,2334(6)	0,9733(11)	0,4396(7)	1,53(21)	2,51(13)	2,04(13)	1,89(12)	0,43(12)	1,05(12)	-0,02(13)
O3	8f	0,2555(7)	0,3190(11)	0,2649(8)	1,90(25)	2,96(13)	2,27(13)	2,42(13)	0,07(13)	1,08(13)	0,02(13)
O4	8f	0,1329(6)	0,3528(11)	0,3259(8)	1,78(24)	2,10(13)	1,70(13)	2,81(13)	-0,62(12)	1,72(12)	0,24(12)
O5	8f	0,1199(6)	0,5934(11)	0,0798(8)	1,52(21)	1,91(13)	2,66(13)	2,77(13)	-0,19(13)	0,94(12)	-0,23(13)
O6	8f	0,1324(5)	0,0963(11)	0,1102(8)	1,59(22)	1,99(13)	2,69(13)	2,05(13)	0,32(13)	1,05(12)	0,37(13)
O7	8f	0,9863(6)	0,6246(12)	0,1155(8)	2,18(27)	2,69(13)	3,92(13)	2,45(12)	0,06(13)	2,23(12)	-0,96(13)
O8	8f	0,0166(6)	0,8923(12)	0,9220(8)	2,23(28)	3,23(13)	5,73(13)	1,86(13)	1,19(13)	1,84(12)	2,32(13)

<sup>+</sup>  $T_{\text{iso}} = \exp[-8\pi^2 U(\sin^2\theta)/\lambda^2]$ ; <sup>++</sup>  $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$ ; <sup>a</sup> besetzt mit 2 Cu + 2 Ho.

Tab. III. Interatomare Abstände [Å] für  $\text{Cu}_{0.25}\text{Ho}_{1.25}\text{W}_2\text{O}_8$  (Standardabweichungen in Klammern).

W(1)–O3	1,769(16)	W(2)–O5	1,745(15)
–O4	1,785(15)	–O7	1,804(17)
–O2	1,868(10)	–O8	1,880(10)
–O6	1,934(10)	–O1	1,951(10)
–O1	2,083(15)	–O6	2,118(13)
–O3	2,249(13)	–O8	2,169(13)
Ho–O6	2,249(13)	Cu/Ho–O8	2,113(11) (2×)
–O1	2,284(10)	–O4	2,403(18) (2×)
–O5	2,292(12)	–O7	2,426(9) (2×)
–O2	2,345(15)	–O1	2,919(13) (2×)
–O4	2,346(9)		
–O2	2,364(15)		
–O7	2,388(18)		

Wolfram zeigt, wie erwartet, eine oktaedrische Koordination durch  $\text{O}^{2-}$ . Wie die Abstände der Tab. III ausweisen, sind die  $\text{WO}_6$ -Oktaeder relativ unregelmäßig gebaut (W–O-Abstände = 1,7–2,2 Å). Diese Beobachtung deckt sich mit den stark streuenden Abständen der in der Einleitung aufgeführten Verbindungen  $\text{CuLnW}_2\text{O}_8$ . Die Verknüpfung der  $\text{WO}_6$ -Oktaeder miteinander mit Blick auf die  $a/b$ -Ebene gibt Abb. 1a wieder. In dieser sind die  $\text{W}(2)\text{O}_6$ -Oktaeder eng, die  $\text{W}(1)\text{O}_6$ -Oktaeder weit schraffiert. Es ist zu erkennen, daß  $\text{W}(1)\text{O}_6$ - mit  $\text{W}(2)\text{O}_6$ -Oktaedern über Kanten zu bisher unbekannten  $\text{W}_4\text{O}_{18}$ -Bausteinen

Abb. 1. Strukturausschnitt aus  $\text{Cu}_{0.25}\text{Ho}_{1.25}\text{W}_2\text{O}_8$  mit Darstellung der Verknüpfung der  $\text{W}(1)\text{O}_6$ - (weit schraffiert) und  $\text{W}(2)\text{O}_6$ -Oktaeder (eng schraffiert) mit Blick auf (110). Die Abmessungen der Elementarzelle sind eingezeichnet.Abb. 2. a) Koordinationspolyeder um die mit  $\text{Cu}^+/\text{Ho}^{3+}$  (Kugel mit Segment) und b) um die mit  $\text{Ho}^{3+}$  (Kugel mit Kreuz) besetzten Positionen. Die Sauerstofflagen sind entsprechend Tab. II numeriert und die Metall-Sauerstoffabstände eingezeichnet.Abb. 3. a) Strukturausschnitt aus  $\text{Cu}_{0.25}\text{Ho}_{1.25}\text{W}_2\text{O}_8$  mit Darstellung der Verknüpfung von  $\text{HoO}_7$ - (eng schraffiert) und  $(\text{Cu}/\text{Ho})\text{O}_6$ -Polyedern (weit schraffiert) mit Blick auf (110). b) Komplette Kristallstruktur von  $\text{Cu}_{0.25}\text{Ho}_{1.25}\text{W}_2\text{O}_8$ . Die Polyeder von Abb. 1 sind schraffiert, die von Abb. 3a in offener Form gezeichnet. Große Kugel mit Kreuz =  $\text{Ho}^{3+}$ , große offene Kugel =  $\text{Cu}^+/\text{Ho}^{3+}$ , kleine Kugel =  $\text{O}^{2-}$ .  $\text{W}(1)\text{O}_6$  = weit,  $\text{W}(2)\text{O}_6$  = eng schraffiert.

verknüpfen. Diese wiederum sind über Ecken zu einer Schicht parallel (111) vernetzt.

Es existieren zwei weitere Metallagen, von denen eine mit Holmium, die zweite statistisch mit Kupfer und Holmium besetzt ist. Die statistisch besetzten Positionen sind deformiert oktaedrisch, die mit Holmium besetzten Plätze siebenfach durch Sauerstoff koordiniert (vgl. Abb. 2a und 2b). Die Verknüpfung der Polyeder um  $\text{Cu}^+/\text{Ho}^{3+}$  und  $\text{Ho}^{3+}$  gibt Abb. 3a wieder. Diese verdeutlicht, daß die weit schraffierten  $(\text{Cu}/\text{Ho})\text{O}_6$ -Oktaeder isoliert voneinander auftreten. Je zwei der eng schraffiert gezeichneten  $\text{HoO}_7$ -Polyeder sind untereinander über eine Kante und mit den

$(\text{Cu}/\text{Ho})\text{O}_6$ -Oktaedern über Kanten und Ecken ebenfalls zu einer Schicht parallel (111) verknüpft. Der in Abb. 3b abgebildete dreidimensionale Kristallverband setzt sich aus den Abb. 1 und Abb. 3a gezeichneten Polyederschichten zusammen, die längs  $[-101]$  alternierend miteinander verbunden sind. In Abb. 3b sind hier die aus  $\text{W}_4\text{O}_{18}$ -Bausteinen zusammengesetzten Schichten schraffiert hervorgehoben, die Polyeder um Cu/Ho und um Ho zur Vereinfachung offen gezeichnet.

Zu diskutieren sind die mit Kupfer und Holmium statistisch besetzten Positionen. Auf den Filmaufnahmen und in den Vierkreisdiffraktometerdaten gibt es keine Hinweise auf Reflexe, die zu einer Achsverdopplung führen oder die in Tab. I aufgeführten Auslöschungsbedingungen durchbrechen. Sowohl eine Achsverdopplung als auch eine andere Raumgruppe würden eine geordnete Metallverteilung ermöglichen. So könnte für weniger restriktive Auslöschungsbedingungen die Kristallstruktur zum Beispiel in der Raumgruppe  $C_{2h}^4$ -P2/c gelöst werden. Diese ermöglicht eine Aufspaltung der mit Kupfer und Holmium statistisch besetzten Punktlage (4e) (Raumgruppe  $C_{2h}^6$ -C2/c) in zwei zweizählige Lagen (2e), die dann mit Kupfer und Holmium geordnet besetzt werden könnten. Entsprechende Rechnungen mit dem vorliegenden Datensatz zeigen eindeutig Korrelationen zwischen den Lagen  $x$ ,  $y$ ,  $z$  und  $x+1/2$ ,  $y+1/2$ ,  $z$  und den aufgetrennten Temperaturfaktoren. Es muß somit festgestellt werden, daß es keinen Hinweis dafür gibt, daß Kupfer und Holmium eine Punktlage nicht gemeinsam besetzen. Im Einklang mit der analytisch ermittelten Zusammensetzung führte die zuverlässige Verfeinerung der Besetzungsfaktoren (große Streuunterschiede von Cu und Ho gegenüber Röntgenstrahlen) zu gleichen Anteilen beider Elemente auf der Lage (4e).

Eine Gleichverteilung von Kupfer und Holmium auf der Punktlage (4e) führt zunächst zu dem unerwarteten Ergebnis, daß  $\text{Cu}^+$  die seltene oktaedrische Koordination durch  $\text{O}^{2-}$  aufweist. In früheren Untersuchungen an  $\text{CuLnW}_2\text{O}_8$  [4, 5]

gab es Hinweise, daß die großen Unterschiede zwischen den Oxidationszahlen  $\text{Cu}^+$  und  $\text{W}^{6+}$  zugunsten von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{W}^{5+}$  verschoben sein könnten. Entsprechende Berechnungen der auf die Punktlagen bezogenen Coulombterme der Gitterenergie an  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ho}_{1,25}\text{W}_2\text{O}_8$ , nach einer von Bertaut [14, 15] vorgeschlagenen Methode, sprechen in vorliegender Substanz für  $\text{Cu}^+$  und  $\text{W}^{6+}$  [13].  $\text{Cu}^+$  verhält sich in  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ho}_{1,25}\text{W}_2\text{O}_8$  aus kristallchemischer Sicht kationisch und nicht, wie in den Oxocupraten(I), als anionischer Bestandteil der Kristallstruktur. Für die Oxidationsstufe  $\text{Cu}^+$  sprechen ferner die relativ großen Cu–O-Abstände im  $(\text{Cu}/\text{Ho})\text{O}_6$ -Polyeder von 2,11–2,43 Å. Ähnliche Werte sind in  $(\text{Li}_{1,2}\text{Cu}_{0,8})\text{Ta}_2\text{O}_6$  [16] (2,15–2,21 Å),  $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$  [17] (1,95–2,46 Å) und  $\text{Ba}_4\text{CuYW}_2\text{O}_{12}$  [18] ( $6 \times 2,23$  Å) beobachtet worden.

Eine ausführliche Diskussion der Kristallchemie von Verbindungen des  $\text{Cu}_{0,25}\text{Ln}_{1,25}\text{W}_2\text{O}_8$ -Typs mit anderen Oxowolframaten des Kupfers erfolgt an anderer Stelle. Erwähnt sei hier, daß die  $\text{W}_4\text{O}_{18}$ -Baugruppen für die Verbindungen  $\text{M}_{1-x}^+\text{Ln}_x^{3+}\text{W}_2\text{O}_8$  neu sind. Bisher wurden an Kupfer-Lanthanoid-Oxowolframaten Zick-zack-Ketten kantenverknüpfter  $\text{WO}_6$ -Oktaeder ( $\text{LiFeW}_2\text{O}_8$ -,  $\beta$ - $\text{LiYbW}_2\text{O}_8$ - und  $\beta$ - $\text{CuNdW}_2\text{O}_8$ -Typ), Ketten aus kantenverknüpften  $\text{W}_2\text{O}_{10}$ -Doppeloktaedern ( $\text{TlSmW}_2\text{O}_8$  [19]) und isolierte  $\text{W}_4\text{O}_{16}$ -Bausteine ( $\alpha$ - $\text{LiPrW}_2\text{O}_8$ -Typ) beobachtet.

Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [20, 21] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 400911, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

- [1] P. V. Klevtsov, A. P. Perepelitsa, A. V. Sinkevich, *Sov. Phys. Crystallogr.* **25**, 360 (1980).
- [2] P. V. Klevtsov, A. P. Perepelitsa, *Russ. J. Inorg. Chem.* **26**, 1210 (1981).
- [3] A. Boehlke, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Comm. Met.* **162**, 141 (1990).
- [4] Hk. Müller-Buschbaum, H. Szillat, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [5] Hk. Müller-Buschbaum, O. Sedello, J. Alloys Comp., im Druck.
- [6] Hk. Müller-Buschbaum, T. F. Krüger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **607**, 52 (1992).
- [7] Hk. Müller-Buschbaum, T. Gressling, *J. Alloys Comp.* **201**, 267 (1993).
- [8] Hk. Müller-Buschbaum, T. Gressling, *J. Alloys Comp.*, im Druck.
- [9] H. C. Mumm, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **556**, 25 (1988).
- [10] T. Gressling, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [11] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program System for the Solution of Crystal Structures, Göttingen (1986).
- [12] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).
- [13] H. Szillat, Dissertation, Universität Kiel (1994).
- [14] F. Bertaut, *J. Phys. Rad.* **13**, 499 (1952).
- [15] Th. Hansen, Dissertation, Universität Kiel (1994).
- [16] N. Kumada, S. Hosoda, F. Muto, N. Kinomura, *Inorg. Chem.* **28**, 3592 (1989).
- [17] M. Koop, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **530**, 7 (1985).
- [18] I. Bryntse, *Acta Chem. Scand.* **44**, 855 (1990).
- [19] H. C. Mumm, Hk. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.* **118**, 1357 (1987).
- [20] C. K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN (1965).
- [21] K. B. Plötz, Dissertation, Universität Kiel (1982).
- [22] Psi-Scan Programm EMPIR, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt (1987).