

# Zur Kenntnis eines Barium-Lanthanoid-Oxomanganats(IV, V): $\text{Ba}_3\text{ErMn}_2\text{O}_9$

On a Barium Rare-Earth Oxomanganate(IV, V):  $\text{Ba}_3\text{ErMn}_2\text{O}_9$

Ch. Rabbow, Hk. Müller-Buschbaum\*

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

Z. Naturforsch. **49b**, 1277–1281 (1994); eingegangen am 17. März 1994

Barium, Rare Earth, Manganese, Oxide, Crystal Structure

High temperature reactions of  $\text{BaCO}_3/\text{MnO}/\text{Er}_2\text{O}_3$  (3:1:1) led to single crystals of  $\text{Ba}_3\text{ErMn}_2\text{O}_9$ . The product shows the structure of the hexagonal precious metal oxides  $\text{Ba}_3\text{LnRu}_2\text{O}_9$ , but crystallizes with orthorhombic symmetry, space group  $C_{2v}^{12}-\text{Cmc}2_1$ ,  $a = 5.823 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.099 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.409 \text{ \AA}$ ;  $Z = 4$ . The crystal structure is characterized by  $\text{ErO}_6$  octahedra,  $\text{Mn}_2\text{O}_9$  face shared double octahedra and  $\text{Ba}^{2+}$  within cuboctahedral and anticuboctahedral coordination by  $\text{O}^{2-}$ , respectively. In contrast to precious metal oxides the Mn–Mn distances inside the  $\text{Mn}_2\text{O}_9$  double octahedra are elongated.

## 1. Einleitung

$\text{BaTiO}_3$  kristallisiert in der höchstsymmetrischen hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/mmc$  und ist der Aristotyp der 6L-Perowskite [1]. Wird Titan partiell durch andere Ionen ersetzt, entstehen die hexagonalen Stapelvarianten. Das große  $\text{Ba}^{2+}$ -Kation ist in diesen Perowskiten kuboktaedrisch koordiniert. Anstelle der  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen können Edelmetallionen treten, wie zum Beispiel in den Oxo-ruthenaten  $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ , mit  $M = \text{Mg}$  [2];  $\text{Ca}$  [3, 4];  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ni}$  [5];  $\text{Ti}$  [6];  $\text{Sm}$  [7];  $\text{Gd}$  [8] und  $\text{In}$  [9]. In Abhängigkeit von der Ladung der M-Ionen variiert die Oxidationszahl des Rutheniums zwischen  $\text{Ru}^{4+}$  und  $\text{Ru}^{5+}$ . Verbindungen, in denen ein Teil des Rutheniums durch andere Metalle ersetzt ist, sind ebenfalls zahlreich untersucht worden. Als Beispiele seien  $\text{Ba}_3\text{YPtRuO}_9$  [10],  $\text{Ba}_3\text{YPt}_{0.5}\text{Ru}_{1.5}\text{O}_9$  [11],  $\text{Ba}_3\text{SmIrRuO}_9$  [7],  $\text{Ba}_3\text{InIrRuO}_9$  [7] und  $\text{Ba}_3\text{NiRuSbO}_9$  [12] genannt. Alle aufgeführten Stoffe kristallisieren in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$ . Beim Übergang zu  $\text{Ba}_2\text{InRuO}_6$ ,  $\text{Ba}_3\text{SrTa}_2\text{O}_9$  und  $\text{Ba}_3\text{Sr}(\text{Ru},\text{Ta})_2\text{O}_9$  [9, 13, 14] gelangt man zu den Untergruppen  $\overline{\text{P}3m1}$ ,  $\text{P}6_3/m$  und  $\text{P}6_2\text{c}$ . Ein Übergang dritter Ordnung ( $t3$ ) führt in die C-zentrierte orthorhombische Raumgruppe  $\text{Cmcm}$ , wie es bei  $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$  [5] beobachtet wurde. Die Substanz

$\text{Ba}_3\text{ErMn}_2\text{O}_9$  passt sich durch weitere Symmetrierniedrigung in dieses Schema ein.

## 2. Darstellung von $\text{Ba}_3\text{ErMn}_2\text{O}_9$ -Einkristallen und deren röntgenographische Untersuchung

Zur Darstellung von  $\text{Ba}_3\text{ErMn}_2\text{O}_9$  wurde von einem Gemenge aus  $\text{BaCO}_3$  (Merck, p. a.),  $\text{MnO}$  (Merck, p. a.) und  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (Auer-Remy, 99,9%) im molaren Verhältnis 3:1:1 ausgegangen. Das Gemisch wurde gut homogenisiert und zu Tabletten verpreßt, die dann vorsichtig auf  $1050^\circ\text{C}$  erhitzt und 5 Tage getempert wurden. Anschließend wurde das Reaktionsgut in einem Hochtemperaturofen auf  $1350^\circ\text{C}$  erhitzt und dann mit  $50^\circ\text{C/h}$  bis auf  $1000^\circ\text{C}$  und schließlich mit  $100^\circ\text{C/h}$  bis  $400^\circ\text{C}$  abgekühlt. Das Reaktionsprodukt war unter den höheren Temperaturen aufgeschmolzen, so daß sich durch Kristallisation aus der Schmelze rote plättchenförmige Einkristalle ausgebildet hatten. Die mechanisch abgetrennten Einkristalle wurden mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) analysiert. Die Auswertung mittels standardfreier Meßtechnik spiegelte die eingesetzten Elemente wider. Die röntgenographischen Untersuchungen erfolgten mit Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen sowie einer Vierkreisdiffraktometermessung. Die kristallographischen Daten sind zusammen mit den Meßbedingungen in Tab. I zusammengestellt. Mit dem Programm SHELXS-86 [15] konnten die Schwer-

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

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßparameter für  $\text{Ba}_3\text{ErMn}_2\text{O}_9$  (mit Standardabweichungen in Klammern).

Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$C_{2v}^1-Cmc\bar{2}_1$
Elementarzelle- abmessungen [Å]	$a = 5,823(1)$ $b = 10,099(1)$ $c = 14,409(2)$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	847,3(2)
Formeleinheiten/ Elementarzelle	4
Diffraktometer	Enraf-Nonius, CAD 4
Strahlung/Monochromator	$\text{MoK}_{\alpha}/\text{Graphit}$
Röntg. Dichte	6,531 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	25,628 mm <sup>-1</sup>
2θ-Bereich [°]	5,6–70
Meßmodus	Background-Peak-Back- ground $\Omega/2\theta$ -Scan
Maximale Meßzeit pro Reflex	90 s
Korrekturen	Untergrund, Polarisations-, Lorentzfaktor, empirische Absorption MolEN [24]
Anzahl vermessener Reflexe	2254
Symmetrieeinabhängige Reflexe	1034
Verfeinerungsverfahren	Kleinste Quadrate mit der vollen Matrix (an $F^2$ )
Reflexe/Restraints/Parameter	1034/1/52
Goodness of fit on $F^2$	1,125
Gütefaktoren $R$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0,052$
Gütefaktoren alle Reflexe	$R_1 = 0,103$
	$wR^2 = 0,117$
	$wR^2 = 0,151$

atomlagen ermittelt werden. Mit Differenzfouriersynthesen (Programm SHELXL-93 [16]) wurden die Sauerstoffpositionen bestimmt. Die endgültig verfeinerten Parameter sind in Tab. II zusammengestellt. Tab. III gibt die interatomaren Abstände wieder.

Tab. II. Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren für  $\text{Ba}_3\text{ErMn}_2\text{O}_9$  (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	Lage	x	y	z	U (Å <sup>2</sup> )
Er	4a	0,0	0,9991(1)	0,0082(1)	0,007(1)
Ba(1)	4a	0,0	0,9997(1)	0,7584(1)	0,020(1)
Ba(2)	4a	0,0	0,3322(1)	0,9194(1)	0,023(1)
Ba(3)	4a	0,0	0,6656(1)	0,0978(1)	0,027(1)
Mn(1)	4a	0,0	0,6654(1)	0,8472(1)	0,013(1)
Mn(2)	4a	0,0	0,3327(1)	0,1502(1)	0,022(1)
O(1)	4a	0,0	0,8223(1)	0,9196(3)	0,019(1)
O(2)	4a	0,0	0,1727(5)	0,1032(4)	0,026(1)
O(3)	8b	0,7503(7)	0,5849(3)	0,9153(2)	0,028(1)
O(4)	8b	0,2260(5)	0,4098(2)	0,0973(2)	0,015(1)
O(5)	8b	0,7806(5)	0,7388(3)	0,7512(3)	0,033(1)
O(6)	4a	0,0	0,5235(4)	0,7545(6)	0,033(1)

Tab. III. Interatomare Abstände (Å) für  $\text{Ba}_3\text{ErMn}_2\text{O}_9$  (mit Standardabweichungen in Klammern).

Er–O(3)	2,160(4) (2×)	Ba(2)–O(3)	2,893(3) (2×)
Er–O(1)	2,196(4)	Ba(2)–O(1)	2,913(1) (2×)
Er–O(2)	2,224(5)	Ba(2)–O(3)	2,937(4) (2×)
Er–O(4)	2,237(3) (2×)	Ba(2)–O(4)	2,986(3) (2×)
Mn(1)–O(1)	1,897(4)	Ba(2)–O(6)	3,062(7)
Mn(1)–O(3)	1,934(4) (2×)	Ba(2)–O(5)	3,071(4) (2×)
Mn(1)–O(6)	1,959(7)	Ba(2)–O(2)	3,099(5)
Mn(1)–O(5)	2,023(4) (2×)	Ba(3)–O(4)	2,899(3) (2×)
		Ba(3)–O(5)	2,914(4) (2×)
Mn(2)–O(4)	1,709(3) (2×)	Ba(3)–O(2)	2,913(1) (2×)
Mn(2)–O(2)	1,752(5)	Ba(3)–O(4)	2,937(3) (2×)
Mn(2)–O(5)	2,066(4) (2×)	Ba(3)–O(6)	2,957(7)
Mn(2)–O(6)	2,090(7)	Ba(3)–O(1)	3,017(5)
Ba(1)–O(3)	2,824(4) (2×)	Ba(3)–O(3)	3,113(3) (2×)
Ba(1)–O(2)	2,835(5)	Mn(1)–Mn(2)	2,84(1)
Ba(1)–O(5)	2,918(3) (2×)		
Ba(1)–O(6)	2,922(1) (2×)		
Ba(1)–O(5)	2,930(3) (2×)		
Ba(1)–O(1)	2,932(4)		
Ba(1)–O(4)	2,962(3) (2×)		

### 3. Diskussion der Ergebnisse

In der Einleitung wurde erwähnt, daß  $\text{Ba}_3\text{SrTa}_2\text{O}_9$  und  $\text{Ba}_3\text{Sr}(\text{Ru,Ta})_2\text{O}_9$  Beispiele für (t2)-Übergänge von der hohen Raumgruppe  $P_{63}/mmc$  des  $\text{BaTiO}_3$ -Typs zu den niederen Raumgruppen  $P_{63}/m$  bzw.  $P\bar{6}2c$  sind. Ein zweiter Übergang (t3) von der hexagonalen ( $P_{63}/mmc$ ) zur orthorhombischen Symmetrie ( $Cmc\bar{2}_1$ ) wurde an  $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$  beobachtet [5]. Die Symmetrierniedrigung bei 6L-Perowskiten der Formel  $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$  durch Substitution des Rutheniums ist in der hier untersuchten Verbindung  $\text{Ba}_3\text{ErMn}_2\text{O}_9$  um eine Variante erweitert worden. Folgt nämlich dem letztgenannten Übergang ein weiterer vom Typ t2, führt dies von der Raumgruppe  $P_{63}/mmc$  über  $Cmc\bar{2}_1$  zur Raumgruppe  $Cmc\bar{2}_1$ . Somit ist  $\text{Ba}_3\text{ErMn}_2\text{O}_9$  ebenfalls eine Stapelvariante der  $\text{BaTiO}_3$ -Struktur. Dies bedeutet, daß die  $\text{Mn}^{4+/\text{5}+}$ - und  $\text{Er}^{3+}$ -Ionen auf den ursprünglichen Positionen von  $\text{Ti}^{4+}$  liegen und somit oktaedrisch von  $\text{O}^{2-}$  koordiniert sind. Abb. 1 zeigt, daß  $\text{ErO}_6$ -Oktaeder (schraffiert) und flächenverknüpfte  $\text{Mn}_2\text{O}_9$ -Oktaederdoppel (un-schraffiert) miteinander verknüpfen. Die  $\text{ErO}_6$ -Oktaeder sind über alle Eckatome mit  $\text{Mn}_2\text{O}_9$ -Baueinheiten verbrückt, wodurch eine Vernetzung der  $\text{ErO}_6$ -Oktaeder untereinander ausgeschlossen ist. Die gleiche Betrachtung gilt umgekehrt auch für die  $\text{Mn}_2\text{O}_9$ -Baugruppen. Die verbleibenden Hohlräume im  $[\text{ErMn}_2\text{O}_9]$ -Gerüst werden mit

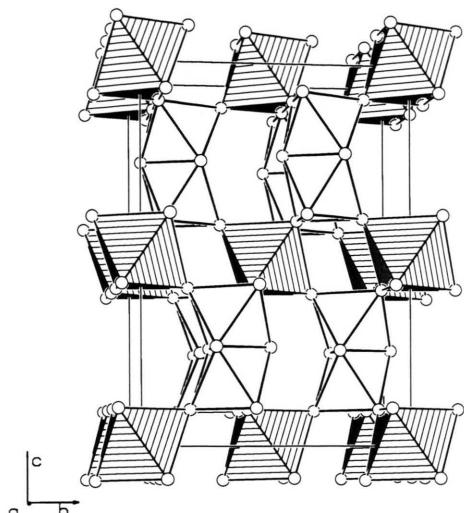


Abb. 1. Perspektivische Darstellung des  $[ErMn_2O_9]$ -Gefüsts. Oktaeder um Er = schraffiert, um Mn(1) und Mn(2) = unschraffiert. O(1)–O(6) kleine offene Kugel.

$Ba^{2+}$ -Ionen aufgefüllt, so daß diese mit den angrenzenden  $O^{2-}$ -Ionen eine kub- bzw. antikuboktaedrische Umgebung erhalten.

In Abb. 2 sind die  $Ba^{2+}$ -Ionen in das  $[ErMn_2O_9]$ -Gefüst eingezeichnet.  $Ba(1)$  verknüpft längs [001] die  $ErO_6$ -Oktaeder und in der Ebene (110) die  $Mn_2O_9$ -Oktaederdoppel. Die Polyeder um  $Ba(2)$  und  $Ba(3)$  weisen eine gemeinsame Dreiecksfläche auf, so daß  $Ba_2O_{21}$ -Baugruppen entstehen, die längs [001] mit Flächen der  $Mn_2O_9$ -Oktaederdoppel verbunden sind. Die inverse Be trachtungsweise, die von einem  $[Ba_3O_9]^{12-}$ -Gefüst ausgeht, in dessen Hohlräume  $Er^{3+}$  bzw.  $Mn^{4+}$  und  $Mn^{5+}$  eingelagert sind, führt zum gleichen Ergebnis.

Bemerkenswert ist die Asymmetrie der Polyeder um  $Ba(2)$  und  $Ba(3)$ , die in Abb. 3b und 3c durch die Abstände der Bariumpositionen zu den parallel zu (110) orientierten Dreiecksflächen hervorgehoben ist. Die einseitige Streckung der Kub- bzw. Antikuboktaeder ist eine Folge der Verknüpfung von  $Ba(2)O_{12}$ - und  $Ba(3)O_{12}$ -Polyedern mit Flächen der  $Mn_2O_9$ -Oktaederdoppel. Die Dreiecksflächen der  $Mn_2O_9$ -Baugruppen sind deutlich kleiner als die verknüpfende Fläche zwischen einem  $Ba(2)O_{12}$ - mit einem  $Ba(3)O_{12}$ -Polyeder. Die Abstände von  $Ba(2)$  und  $Ba(3)$  zu  $O^{2-}$ - führen bezüglich der kleinen Verknüpfungsflächen zur einseitigen Streckung der Polyeder um  $Ba(2)$  und  $Ba(3)$ . Das in Abb. 3a zum Vergleich gezeich-

nete Polyeder  $Ba(1)O_{12}$  wird in Richtung der  $c$ -Achse durch zwei  $ErO_6$ -Oktaeder begrenzt und ist infolgedessen symmetrisch aufgebaut.

Die Abstände  $Mn(1)$ – $Mn(2)$  (2,84 Å) zeigen, daß Mangan nicht in den Oktaedermitten der  $Mn_2O_9$ -Oktaederdoppel liegt. Abb. 3d gibt schließlich am Beispiel des Oktaederdoppels  $Mn_2O_9$  die Auslenkung von Mangan aus den Oktaederzentren wieder. Diese Werte können beispielsweise mit Metall-Metall-Abständen in  $M_2O_9$ -Baugruppen von  $Ba_6Rh_2Ho_2Al_2O_{15}$  [18],  $Ba_6Rh_{2,33}Yb_2Al_{1,67}O_{15}$ ,  $Ba_{5,5}Ca_{0,5}Rh_2Y_2Al_2O_{15}$  und  $Ba_6Rh_4Al_2O_{15}$  [19] verglichen werden. Es wurde früher bereits darauf hingewiesen [19], daß gemeinsam mit  $Rh^{3+}$  und  $Al^{3+}$  oder noch stärker nur mit  $Al^{3+}$  besetzte  $M_2O_9$ -Oktaederdoppel ein Auslenken dieser Ionen aus den Oktaederzentren aufweisen. In  $Ba_6Rh_{2,33}Yb_2Al_{1,67}O_{15}$  und  $Ba_6Rh_4Al_2O_{15}$  [19] zeigen die mit Rhodium und Aluminium statistisch besetzten  $M_2O_9$ -Baugruppen ( $Al/Rh$ )–( $Al/Rh$ )-Abstände von 2,85 bzw. 2,84 Å. Geordnet mit Rhodium besetzte Oktaederdoppel zeichnen sich durch kurze Rh–Rh-Abstände von 2,52 bzw. 2,56 Å aus. In  $Ba_{5,5}Ca_{0,5}Rh_2Y_2Al_2O_{15}$  [19] sind die  $M_2O_9$ -Baugruppen nur geordnet besetzt, so daß ein Rh–Rh-Abstand von 2,59 Å und ein Al–Al-Abstand von 3,75 Å beobachtet wurden. Diese Werte verdeutlichen

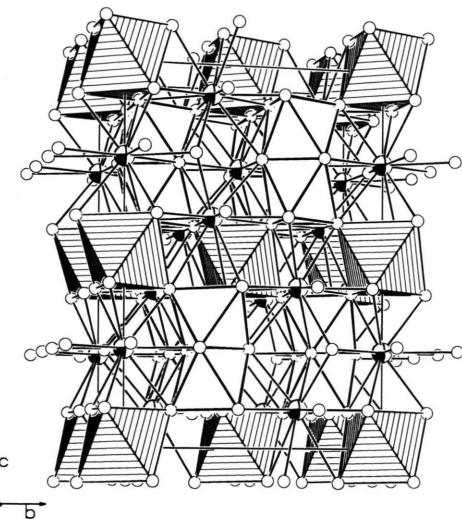


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der Gesamtstruktur.  $ErO_6$ -Oktaeder und  $Mn_2O_9$ -Oktaederdoppel wie in Abb. 1,  $BaO_{12}$ -Koordinationspolyeder in offener Form.  $Ba^{2+}$  = große Kugel mit Segment,  $O^{2-}$  = kleine offene Kugel.

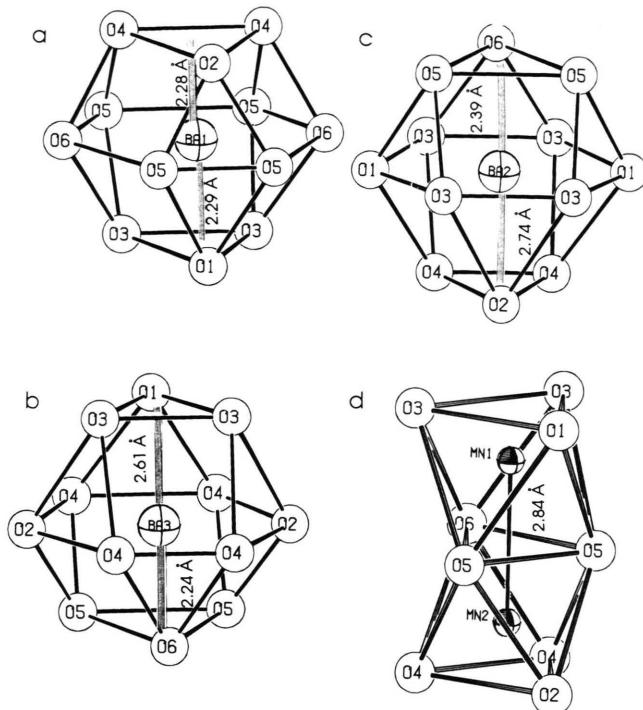


Abb. 3. a) Kuboktaeder von  $O^{2-}$  um Ba(1), b) und c) Antikuboktaeder von  $O^{2-}$  um Ba(2) und Ba(3), d)  $Mn_2O_9$ -Oktaederdoppel.

chen, daß mit sinkendem Gehalt an Edelmetall und steigendem Anteil an Aluminium die Auslenkung aus den Oktaedermitten der  $M_2O_9$ -Baugruppen stark ansteigt. Kurze Metall-Metall-Abstände, die auf Wechselwirkungen hindeuten, sind somit auf die Edelmetalle beschränkt.  $Mn^{4+}$  ist merklich größer als  $Al^{3+}$ , so daß eine vergleichbar starke Auslenkung wegen zu kurzer Abstände zu  $O^{2-}$  (1,71 Å) nicht möglich ist.

Die Zuordnung der Oxidationsstufen  $Mn^{4+}$  und  $Mn^{5+}$  auf die Positionen von Mn(1) und Mn(2) ist in  $Ba_3ErMn_2O_9$  im Gegensatz zu Oxometallaten mit Ruthenium oder Rhodium nicht eindeutig. Sowohl die mittleren Abstände der Mn(1) $O_6^-$ - und Mn(2) $O_6^-$ -Oktaeder, als auch die Berechnungen der punktlagenbezogenen Coulombenergien nach dem Verfahren von Bertaut [20, 21] lassen keine eindeutige Trennung in  $Mn^{4+}$  und  $Mn^{5+}$  erkennen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit verteilen sich die zwei Valenzen des Mangans statistisch in den  $Mn_2O_9$ -Oktaederdoppeln.

Ein Blick auf die Koordinationssphäre von Sauerstoff durch Metallionen zeigt, daß O(1) bis O(4) oktaedrisch verzerrt koordiniert sind. Die Oktaedergrundfläche wird durch vier  $Ba^{2+}$  aufgespannt, während Spitze und Fuß jeweils durch ein

Mangan- und ein Erbiumatom ausgebildet werden. Da die Bindungslängen von Mangan zu Sauerstoff und Erbium zu Sauerstoff in der gleichen Größenordnung liegen, jedoch wesentlich kürzer als die Barium-Sauerstoffabstände sind, handelt es sich um stark gestauchte Oktaeder. Die Lagen O(5) und O(6) sind tetragonal-bipyramidal durch die Metallionen koordiniert, wobei zwei  $Ba^{2+}$  und zwei  $Mn^{4+/5+}$  in einer Ebene liegen und ein regelmäßiges Trapez aufspannen. Zwei weitere Bariumatome ergänzen zu einem stark verzerrten Oktaeder.

Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie und der VAX 8550 der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [22, 23] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 400774 angefordert werden.

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

- [1] R. D. Burbank, H. T. Evans, *Acta Crystallogr.* **1**, 330 (1948).
- [2] U. Treiber, S. Kemmler-Sack, A. Ehmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487**, 189 (1982).
- [3] J. Darriet, M. Dillon, Villeneuve, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **19**, 213 (1976).
- [4] J. Wilkens, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys and Comp.* **177**, L31 (1991).
- [5] P. Lightfoot, P. D. Battle, *J. Solid State Chem.* **89**, 174 (1990).
- [6] D. Verdoes, H. W. Zandbergen, D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr.* **41**, 170 (1985).
- [7] I. Thumm, U. Treiber, S. Kemmler-Sack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **477**, 161 (1981).
- [8] M. Rath, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, im Druck.
- [9] H. U. Schaller, S. Kemmler-Sack, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **473**, 178 (1981).
- [10] S. Kemmler-Sack, A. Ehmann, M. Hermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **479**, 171 (1981).
- [11] B. Moessner, S. Kemmler-Sack, A. Ehmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487**, 178 (1982).
- [12] P. Lightfoot, P. D. Battle, *Mat. Res. Bull.* **25**, 89 (1990).
- [13] H. B. Zandbergen, D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr.* **39**, 829 (1983).
- [14] J. Wilkens, Dissertation, Universität Kiel (1992).
- [15] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen (1986).
- [16] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen (1993).
- [17] Ch. Rabbow, Dissertation, Universität Kiel (1995).
- [18] D. Schlüter, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.* **191**, 305 (1993).
- [19] D. Schlüter, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.* **197**, 51 (1993).
- [20] F. Bertaut, *J. Phys. Rad.* **13**, 499 (1952).
- [21] Th. Hansen, Dissertation, Universität Kiel (1994).
- [22] C. K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN (1965).
- [23] K.-B. Pötz, Dissertation, Universität Kiel (1982).
- [24] MolEN, An interactive structure solution procedure, Enraf-Nonius, Delft, Netherlands (1990). (P. Coppens, *Acta Crystallogr.* **18**, 1035 (1965)).