

Ein Silber–Kupfer–Oxovanadato-Oxomolybdat mit Silber in quadratisch-planarer Koordination: $\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_3\text{V}_{0,5}\text{Mo}_{2,5}\text{O}_{12}$

On a Silver Copper Oxovanadate-Oxomolybdate with Silver
in Square Planar Coordination: $\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_3\text{V}_{0,5}\text{Mo}_{2,5}\text{O}_{12}$

H. Szillat, Hk. Müller-Buschbaum

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

Z. Naturforsch. **50b**, 879–883 (1995); eingegangen am 29. November 1994

Crystal Structure, Silver, Copper, Vanadium, Molybdenum

Single crystals of $\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_3\text{V}_{0,5}\text{Mo}_{2,5}\text{O}_{12}$ have been prepared by crystallization from melts and investigated by X-ray methods. They crystallize with triclinic symmetry, space group $C_1^1 - P\bar{1}$, $a = 6.797(6)$, $b = 8.575(6)$, $c = 9.897(7)$ Å, $\alpha = 103.47(6)$, $\beta = 103.69(6)$, $\gamma = 101.48(6)^\circ$ and $Z = 4$. The crystal structure is characterized by chains of edge-sharing CuO_6 octahedra and CuO_5 pyramids. Special features of this compound are the square planar surrounding of Ag^+ by O^{2-} and a statistical distribution of molybdenum and vanadium at one point position.

Einleitung

Die häufigste Koordination von Ag^+ in Oxo-metallaten ist eine zweifache hantelförmige. In Gegenwart von hochgeladenen Ionen wie Mo^{6+} , W^{6+} , As^{5+} , V^{5+} und P^{5+} tritt jedoch eine erstaunliche Vielfalt an Koordinationspolyedern um Silber(I) auf, d.h. die hantelförmige tritt zugunsten höher koordinierter Ag^+ -Ionen in den Hintergrund. Als Beispiele seien die ternären Silber(I)-Oxomolybdate Ag_2MoO_4 [1], $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ [2] und $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ [3] genannt. In Ag_2MoO_4 liegen regelmäßige AgO_6 -Oktaeder vor, in $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ sind diese verzerrt, und in $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ zeigt Ag^+ eine trigonal-bipyramidale bzw. siebenfache Sauerstoffumgebung. Daneben existieren auch Untersuchungen an quaternären Silber(I)-Oxomolybdaten. Die Strukturaufklärung von $\text{AgLnMo}_2\text{O}_8$ [4] ergab für die mit Ag^+ - und Ln^{3+} -Ionen gemeinsam gesetzten Positionen eine achtfache Koordination. Im Unterschied dazu liegt in $\text{AgInMo}_2\text{O}_8$ [5] eine unregelmäßige $4+2+2$ -Koordination vor. $\text{Ag}_2\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [6] schließlich weist drei verschiedene Koordinationspolyeder um Ag^+ auf. Neben einer verzerrt tetragonal pyramidalen und einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung tritt hier auch die für Oxoargentate(I) typische hantelförmige Koordination auf.

Vergleichbar groß ist die Variationsbreite in der Gestalt der Koordinationspolyeder bei den Silber(I)-Oxovanadaten, -arsenaten, -wolframat und -phosphaten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit soll hier jeweils nur ein Beispiel genannt werden. Erwähnt sei $\beta\text{-Ag}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ [7], eine Phase der Vanadiumbronzen, in der Ag^+ eine trigonal prismatische Umgebung mit einfacher Überkappung zeigt, und das Metavanadat $\text{AgTi}(\text{VO}_3)_2$ mit Silber in oktaedrischer Koordination. Andere Polyeder um Silber liegen in Ag_3PO_4 [8] und $(\text{AgPO}_3)_x$ [9] vor. Im Orthophosphat Ag_3PO_4 sind die Ag^+ -Ionen tetraedrisch und im Polyphosphat $(\text{AgPO}_3)_x$ tetragonal-pyramidal koordiniert. Die sehr seltene quadratisch-planare Koordination von Sauerstoff um Silber wurde in $\text{AgM}_3\text{H}_2(\text{AsO}_4)_3$ mit $\text{M} = \text{Co}$, Zn [10] beobachtet. Die planaren AgO_4 -Quadrate sind zu Bändern verknüpft. In $\text{AgCu}_3\text{Cu}(\text{AsO}_4)_3$ [11] wird eine ähnliche ebene Umgebung durch vier weiter entfernte Sauerstoffionen ergänzt. Eine besonders große Koordinationszahl von acht wird für Ag^+ z.B. in AgLnW_2O_8 [12] erreicht. Schließlich sei auf das Silber(I)-Oxowolframat $\text{Ag}_8\text{W}_4\text{O}_{16}$ [13] hingewiesen, das ebenfalls die Koordinationsvielfalt Ag^+ -haltiger Verbindungen widerspiegelt. Hier tritt Ag^+ in einer trigonal-prismatischen, oktaedrischen, tetraedrischen und hantelförmigen Koordination auf.

Einer Erwähnung bedarf die Substanz $\text{AgKC}_3\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ [14], über deren Kristallstruktur kürzlich berichtet wurde. Im Vergleich zum ver-

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

wandten Stoff $K_2Cu_3Mo_4O_{16}$ [15] war der partielle Austausch von Kalium gegen Silber gelungen, wodurch Silber eine siebenfache O^{2-} -Umgebung erreicht.

Der folgende Beitrag zeigt, daß es soeben gelungen ist, ein alkalimetallfreies Silber–Kupfer–Vanadato-Oxomolybdat der Formel $Ag_{0,5}Cu_3V_{0,5}Mo_3O_{12}$ zu synthetisieren.

Experimentelles

Zur Darstellung von Einkristallen der Phase $Ag_{0,5}Cu_3V_{0,5}Mo_{2,5}O_{12}$ wurden $AgNO_3$, CuO , V_2O_5 und MoO_3 (alle Merck, reinst) im molaren Verhältnis 1:6:0,5:6 eingewogen, innigst vermengt und im Silberrohr einer Reaktionstemperatur von 800 °C ausgesetzt. Nach zehnstündigem Tempern wurde die Reaktionsmischung mit 20 °/h auf RT abgekühlt. Das Reaktionsprodukt enthielt neben mikrokristallinem Material kleine orangefarbene, stäbchenförmige Einkristalle, die sich an der Silberoberfläche abgeschieden hatten. Sie waren gegen Luft und Feuchtigkeit stabil und wurden mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) bei Anwendung einer standardfreien Meßtechnik halbquantitativ analytisch untersucht. Die für die Metalle erhaltenen Werte $Ag:Cu:V:Mo = 1,7:3,0:0,5:2,8$ zeigen einen zu hohen Wert für Silber, der durch die Verwachsung der Kristalle mit der Oberfläche der Silberrohre hervorgerufen ist.

Mit Drehkristall-, Weißenberg- und Precessionaufnahmen sowie Vierkreisdiffraktometer-Messungen wurden die in Tab. I zusammengestellten kristallographischen Daten bestimmt. Die Intensitätsmessung der Röntgenreflexe von $Ag_{0,5}Cu_3V_{0,5}Mo_{2,5}O_{12}$ erfolgte auf einem Siemens-AED2-Einkristalldiffraktometer mit Graphitmonochromator unter Verwendung von $MoK\alpha$ -Strahlung. Die fehlenden Auslöschungen führen zu den möglichen Raumgruppen $P\bar{1}$ und $P1$. Die Kristallstruktur wurde in beiden Raumgruppen gelöst. Hierauf wird in der Diskussion näher eingegangen. Die ungefähren Lageparameter der Metallatome wurden mit dem Programm SHELXS-86 [16] ermittelt. Mit Fourier-Synthesen gelang die Zuordnung der Lageparameter der leichteren Sauerstoffatome. Die Verfeinerung der Lageparameter und isotropen bzw. anisotropen Temperaturfaktoren erfolgte mit dem Programm SHELX-76 [17]. Tab. II enthält die endgültigen Werte. Mit diesen Daten berechnen sich die in Tab. III wiedergegebenen wichtigsten Abstände.

Tab. I. Kristallographische Daten und Meßparameter für $Ag_{0,5}Cu_3V_{0,5}Mo_{2,5}O_{12}$ mit Standardabweichungen in Klammern.

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$C_1^1 - P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten [Å]	$a = 6,797(6)$ $b = 8,575(7)$ $c = 9,897(6)$ $\alpha = 103,47(6)^\circ$ $\beta = 103,69(6)^\circ$ $\gamma = 101,48(6)^\circ$
Zellvolumen [Å ³]	$V = 525,0$
Formeleinheiten in der EZ	$Z = 4$
Auslöschungen	keine
Diffraktometer	Siemens AED 2
Strahlung/Monochromator	$MoK\alpha$ /Graphit
Meßmethode	$\Omega/2\theta$ -Scan
Meßbereich 2θ	$5 - 70^\circ$
Meßzeit	2–8 s
Absorptionskoeffizient	$136,0 \text{ cm}^{-1}$
Gemessene Reflexe	4595
Symmetrieunabhängige	
Reflexe	4595
Reflexe für ($I > 2\sigma(I)$)	999
Korrekturen	Polarisations- und Lorentzfaktor, Absorptionskorrektur EMPIR [30], $\mu \cdot r = 1,578$
Anzahl der Parameter	78
R-Werte	$R = 0,099$, $R_w = 0,072$, $w = 2,3806/\sigma^2(\text{Fo})$

Tab. II. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] für $Ag_{0,5}Cu_3V_{0,5}Mo_{2,5}O_{12}$ mit Standardabweichungen in Klammern.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Mo1	2i	0,2294(4)	0,6649(4)	0,2567(4)	13(1)
Mo/V	2i	0,1119(5)	0,0923(5)	0,3412(5)	15(1)
Mo2	2i	0,4059(5)	0,7258(4)	0,8838(4)	15(1)
Cu1	2i	0,6205(6)	0,0516(6)	0,3933(5)	21(1)
Cu2	2i	0,0476(6)	0,2044(5)	0,0129(5)	14(1)
Cu3	2i	0,2510(6)	0,2696(6)	0,7686(5)	18(1)
Ag*	2i	0,9649(7)	0,4854(7)	0,4689(6)	28(1)
O1	2i	0,0863(9)	0,1054(9)	0,1605(9)	23(1)
O2	2i	0,1671(9)	0,2874(9)	0,4434(9)	32(1)
O3	2i	0,3382(9)	0,2245(9)	0,9995(9)	14(1)
O4	2i	0,3160(9)	0,5033(9)	0,8017(9)	35(1)
O5	2i	0,1686(9)	0,4578(9)	0,1586(9)	27(1)
O6	2i	0,9840(9)	0,2537(9)	0,8232(9)	13(1)
O7	2i	0,7653(9)	0,2136(9)	0,0229(9)	12(1)
O8	2i	0,4750(9)	0,7500(9)	0,2552(9)	26(1)
O9	2i	0,3373(9)	0,0207(9)	0,4124(9)	10(1)
O10	2i	0,8605(9)	0,9817(9)	0,3552(9)	7(1)
O11	2i	0,2323(9)	0,6799(9)	0,4287(9)	22(1)
O12	2i	0,4031(9)	0,8262(9)	0,7488(9)	29(1)

* Besetzungsfaktor S.O.F. = 0,5.

Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnun-

Tab. III. Interatomare Bindungsabstände [$\text{\AA}$] für $\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_3\text{V}_{0,5}\text{Mo}_{2,5}\text{O}_{12}$ mit Standardabweichungen in Klammern.

Mo1–O11	1,672(11)	Cu2–O1	1,846(12)
Mo1–O8	1,689(8)	Cu2–O7	1,961(9)
Mo1–O5	1,728(9)	Cu2–O3	1,987(9)
Mo1–O6	1,826(9)	Cu2–O6	1,987(11)
		Cu2–O5	2,178(9)
Mo/V–O2	1,657(9)	Cu2–O1	2,647(9)
Mo/V–O1	1,788(11)		
Mo/V–O9	1,813(9)	Cu3–O4	1,895(10)
Mo/V–O10	1,835(9)	Cu3–O8	1,966(9)
Mo2–O7	1,732(10)	Cu3–O6	2,001(10)
Mo2–O12	1,749(11)	Cu3–O10	2,098(9)
Mo2–O3	1,751(7)	Cu3–O3	2,363(11)
Mo2–O4	1,803(8)		
		Ag–O11	2,322(11)
Cu1–O10	1,933(10)	Ag–O2	2,373(11)
Cu1–O12	1,936(12)	Ag–O11	2,385(10)
Cu1–O9	1,950(9)	Ag–O2	2,393(11)
Cu1–O9	2,128(12)	Ag–O4	2,932(11)
Cu1–O11	2,401(9)	Ag–O12	3,185(8)
Cu1–O8	2,496(9)		

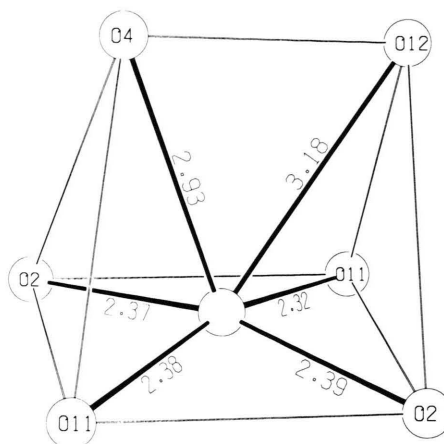


Abb. 1. Koordinationspolyeder um Ag^+ (große offene Kugel) mit Bindungsabständen und gekennzeichneten Sauerstofflagen.

gen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [28, 29] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 401432 angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_3\text{V}_{0,5}\text{Mo}_{2,5}\text{O}_{12}$ zeigt interessante kristallchemische Gesichtspunkte, die im Anschluß an die Strukturbeschreibung diskutiert werden sollen. Zunächst sei hervorgehoben, daß Cu(1) und Cu(2) gemäß Tab. III eine gestreckt oktaedrische und Cu(3) eine verzerrte tetragonal-pyramidale Sauerstoffumgebung aufweisen. V^{5+} und Mo^{6+} sind tetraedrisch koordiniert und besetzen eine der drei Molybdänlagen statistisch. Silber ist von O^{2-} vierfach koordiniert. Das Koordinationspolyeder leitet sich von einem trigonalen Prisma ab, in welchem Silber in Richtung auf eine Prismenrechteckfläche verschoben ist, wie dies Abb. 1 anhand der eingezeichneten Bindungsabstände wiedergibt.

Mit Abb. 2 wird gezeigt, daß die weit und eng schraffierten Oktaeder um Cu(1) und Cu(2) über Kanten zu Cu_2O_{10} -Oktaederdoppeln verknüpft sind. Diese werden durch die tetragonalen

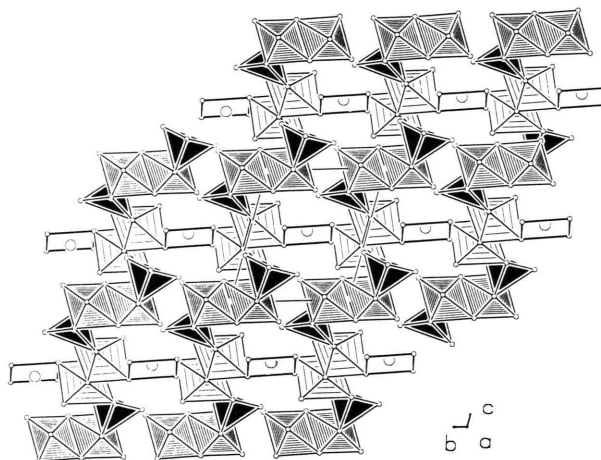


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_3\text{V}_{0,5}\text{Mo}_{2,5}\text{O}_{12}$. Die Oktaeder um Cu(1) sind weit und die um Cu(2) eng schraffiert. Die Dreiecksflächen der tetragonalen Cu(3) O_5 -Pyramiden und die Umrandung der planaren Polygone um Ag^+ (große offene Kugel) sind schwarz hervorgehoben. Kleine offene Kugel = O^{2-} .

Cu(3) O_5 -Pyramiden zu Ketten verbunden. In dem gewählten Strukturausschnitt ist zur Verbesserung der Übersicht die Zeichentiefe längs [100] begrenzt worden, so daß nur Kettenfragmente wie $-\text{Cu}(2)_2\text{O}_{10}-\text{CuO}_5-\text{Cu}(1)_2\text{O}_{10}-\text{CuO}_5-$ $\text{Cu}(2)_2\text{O}_{10}-\text{CuO}_5-$ und $-\text{Cu}(1)_2\text{O}_{10}-\text{CuO}_5-$ $\text{Cu}(2)_2\text{O}_{10}-\text{CuO}_5-$ zu erkennen sind. Abb. 2 zeigt auch, daß die durch dickere Umrandung hervorge-

hohen planaren AgO_4 -Polygone die Cu/O-Polyederketten längs [010] verknüpfen.

Einen anderen Blick in die triklin Kristallstruktur gibt Abb. 3 wieder. Verdeutlicht werden die Cu/O-Kettenbildung und deren Verknüpfung durch Mo^{6+} -Ionen sowie durch Positionen der statistisch mit $\text{Mo}^{6+}/\text{V}^{5+}$ besetzten Punktlage. Die planaren AgO_4 -Polygone sind nicht eingezeichnet. Alle MoO_4 - und Mo/VO_4 -Tetraeder verbrücken ausschließlich über Ecken zum dreidimensionalen Polyedergerüst.

Zu diskutieren ist die Unterbesetzung der Punktlage Ag und die ungewöhnliche Koordination der Ag^+ -Ionen sowie eine mit Mo^{6+} und V^{5+} gemeinsam besetzte Punktlage.

Wie Tab. II zeigt, liegt Ag^+ nicht auf den speziellen Positionen $x = 0,0$; $y = 0,5$ und $z = 0,5$, wodurch die einzählige Lage (1g) in die allgemeine (2i) übergeht. Wäre diese voll besetzt, würde gegen die Bruttozusammensetzung verstoßen und es träten mit den röntgenographisch ermittelten Atomlagen $x = 0,9655$, $y = 0,4847$ und $z = 0,4694$ viel zu kurze Ag–Ag-Abstände auf. Die beobachtete Halbbe-

setzung der Lage (2i) muß so interpretiert werden, daß stets nur eine der symmetrieverknüpften Positionen vorhanden ist. Ag^+ besetzt somit eine Splitlage. Eine Splitlage kann jedoch auch durch eine falsche Symmetrie bedingt sein. Um diesen Fall zu überprüfen, wurde die Kristallstruktur auch in der azentrischen Raumgruppe P1 verfeinert. Hierbei stellte sich heraus, daß alle Temperaturfaktoren stark korrelieren und paarweise zusammengefaßt werden müssen. Aus der ursprünglich halbbesetzten Lage (2i) der höheren Raumgruppe geht nun eine mit Ag^+ vollbesetzte Punktlage der niederen Raumgruppe hervor. Wie entsprechende Rechnungen zeigen [18], sind jedoch beide Splitpositionen ($x_a = 0,9654$, $y_a = 0,4854$, $z_a = 0,4692$ und $x_b = 0,0346$, $y_b = 0,5146$, $z_b = 0,5311$) äquivalent und getrennt voll mit Silber besetzbar. Dieser Befund spricht ebenfalls für die höhere Symmetrie und eine statistische Verteilung der Ag^+ -Ionen auf die in Abb. 2 eingezeichneten planaren O_4 -Polygone.

Die hier für Ag^+ beobachtete Koordination durch O^{2-} ist ungewöhnlich. In Oxoargentaten sind Ag^+ -Ionen oft hantelförmig und Ag^{3+} -Ionen in der Regel quadratisch planar durch Sauerstoff koordiniert. Dies trifft zum Beispiel auch für die Oxide $\text{AgO} = \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Ag}_2\text{O}_3$ [19–21] und Ag_2O_4 [22] zu. Die in $\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_3\text{V}_{0,5}\text{Mo}_{2,5}\text{O}_{12}$ beobachtete planare Koordination des Silber läßt somit vermuten, daß dieses in der höheren Oxidationsstufe vorliegt. Zur Ladungskompensation könnte sowohl für Vanadium als auch für Molybdän die Oxidationszahl entsprechend erniedrigt sein. Berechnungen der Coulomb-Anteile zur Gitterenergie [23, 24] zeigen, daß Ag^{3+} nicht vorliegen kann, sondern Ag^+ in annähernd planarer Koordination vorliegt. Die Kristallchemie von Ag^+ in $\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_3\text{V}_{0,5}\text{Mo}_{2,5}\text{O}_{12}$ ähnelt somit der in $\text{AgM}_3\text{H}_2(\text{AsO}_4)_3$ mit $M = \text{Co}, \text{Zn}$ [10] und $\text{AgCu}_3\text{Cu}(\text{AsO}_4)_3$ [11].

Einer Erwähnung bedarf die in Tab. II aufgeführte Punktlage Mo/V, die mit Vanadium und Molybdän im Verhältnis 1:1 statistisch besetzt ist. Oxomolybdate sind in der Regel nicht zu Oxovanadaten isotyp, dennoch besetzen Mo^{6+} und V^{5+} in den gemischten Oxomolybdaten-Oxovanadaten häufig Punktlagen gemeinsam. Als Beispiele seien die Phasen $\text{K}_x\text{V}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$ [25] und $\text{Na}_x\text{V}_{2-y}\text{Mo}_y\text{O}_5$ [26] genannt.

Zu diskutieren ist auch die kristallchemische Beziehung von $\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_3\text{V}_{0,5}\text{Mo}_{2,5}\text{O}_{12}$ zu

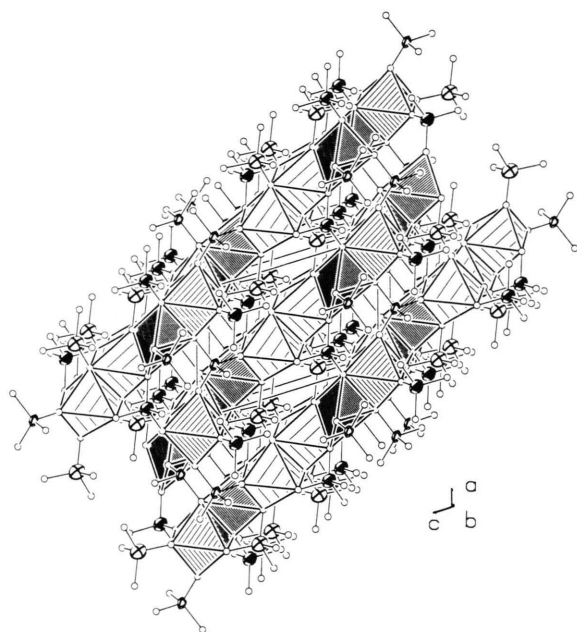


Abb. 3. Perspektivische Darstellung der Polyederverknüpfung (ohne Silber) in $\text{Ag}_{0,5}\text{Cu}_3\text{V}_{0,5}\text{Mo}_{2,5}\text{O}_{12}$ mit Blick längs [010]. Schraffur der Polyeder wie in Abb. 2, Kugel mit Segment = $\text{Mo}(1)$, große Kugel mit Kreuz = Mo/V , kleine Kugel mit Kreuz = $\text{Mo}(3)$, kleine offene Kugel = O^{2-} .

$\text{Na}_{0.5}\text{Zn}_{2.75}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [27]. Ein Vergleich der Kristallstrukturen beider Stoffe zeigt, daß Kupfer die kristallchemische Funktion von Zink und Silber die von Natrium übernimmt. Die in Abb. 2 gezeigte Verknüpfung von Oktaedern und tetragonalen Pyramiden zu Polyederketten tritt auch in $\text{Na}_{0.5}\text{Zn}_{2.75}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ auf. Der Unterschied zwischen beiden Phasen wird an der Koordination von Silber bzw. Natrium deutlich. So verändert sich die oktaedrische um Natrium in eine trigonal prisma-

tische Umgebung für Silber. Ag^+ liegt weder wie Na^+ in der Prismenmitte noch in der quadratischen Fläche (vgl. Abb. 1), wie oben gezeigt wurde.

Dank

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

-
- [1] J. Donohue, W. Shand (Jr.), *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 222 (1947).
[2] B. M. Gatehouse, P. Leverett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1316.
[3] B. M. Gatehouse, P. Leverett, *J. Solid State Chem.* **1**, 484 (1970).
[4] M. Rath, Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.* **198**, 193 (1993).
[5] P. V. Klevtsov, S. F. Solodovnikov, A. P. Perepelitsa, R. F. Klevtsova, *Sov. Phys. Crystallogr.* **29**, 415 (1984).
[6] C. Giquel-Mayer, M. Mayer, G. Perez, *Acta Crystallogr. B* **37**, 1035 (1980).
[7] M.-L. Ha-Eierdanz, U. Müller, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **619**, 287 (1993).
[8] W. Abriel, *Mater. Res. Bull.* **21**, 225 (1986).
[9] K. H. Jost, *Acta Crystallogr.* **14**, 779 (1961).
[10] P. Keller, H. Riffel, F. Zettler, H. Hess, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **474**, 123 (1981).
[11] H. Riffel, P. Keller, H. Hess, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **530**, 60 (1985).
[12] P. V. Klevtsov, V. I. Maksin, R. F. Klevtsova, A. M. Golub, *Sov. Phys. Crystallogr.* **21**, 430 (1976).
[13] P. M. Skarstad, S. Geller, *Mat. Res. Bull.* **10**, 791 (1975).
[14] H. Szillat, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* **50b**, 252 (1995).
[15] L. A. Glinskaya, R. F. Klevtsova, V. G. Kim, P. V. Klevtsov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **254**, 1122 (1980).
[16] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program System for the Solution of Crystal Structures, Göttingen (1986).
[17] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).
[18] H. Szillat, Dissertation, Universität Kiel (1994).
[19] B. Stehlik, P. Weidenthaler, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **24**, 1416 (1959).
[20] K. Yvon, A. Bezing, P. Tissot, P. Fischer, *J. Solid State Chem.* **68**, 380 (1987).
[21] M. Jansen, P. Fischer, *J. Less-Comm. Met.* **137**, 123 (1988).
[22] N. E. Brese, M. O'Keeffe, B. L. Ramakrishna, R. B. von Dreele, *J. Solid State Chem.* **89**, 184 (1990).
[23] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **78**, 52 (1966).
[24] R. Hoppe, *Adv. Fluor. Chem.* **6**, 387 (1972).
[25] B. Darriet, J. Galy, *J. Solid State Chem.* **8**, 189 (1973).
[26] J. Darriet, J. Galy, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **3**, 604 (1971).
[27] C. Giquel-Mayer, M. Mayer, *Rev. Chim. Miner.* **19**, 91 (1982).
[28] C. K. Johnson, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN (1965).
[29] K. B. Plötz, Dissertation, Universität Kiel (1982).
[30] Fa. Stoe & Cie., Psi-scan Programm EMPIR, Darmstadt (1987).