

Weitere Verbindungen mit Verwandtschaft zum α -Ba₂ScAlO₅-Typ: Ba₆Rh_{2,33}Yb₂Al_{1,67}O₁₅, Ba_{5,5}Ca_{0,5}Rh₂Y₂Al₂O₁₅ und Ba₆Rh₄Al₂O₁₅

D. Schüter und Hk. Müller-Buschbaum

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstr. 40–60, W-2300 Kiel (Deutschland)

(Eingegangen am 12. Dezember 1992)

Abstract

Single crystals of the compounds Ba₆Rh_{2,33}Yb₂Al_{1,67}O₁₅ (I), Ba_{5,5}Ca_{0,5}Rh₂Y₂Al₂O₁₅ (II) and Ba₆Rh₄Al₂O₁₅ (III) were prepared by flux technique. X-ray work shows 6L-Perovskite structure and relationships to α -Ba₂ScAlO₅. They crystallize in the space group $D_{3h}^{15}-P\bar{6}m2$; I: a 5.854, c 14.660 Å; II: a 5.859, c 14.691 Å; III: a 5.865, c 14.626 Å, $Z=1$. The crystal structures are characterized by Rh₂O₉ and Al₂O₉ double octahedra and in example III by single RhO₆ octahedra in positions of the LnO₆ octahedra.

Zusammenfassung

Einkristalle von den Stoffen Ba₆Rh_{2,33}Yb₂Al_{1,67}O₁₅ (I), Ba_{5,5}Ca_{0,5}Rh₂Y₂Al₂O₁₅ (II) und Ba₆Rh₄Al₂O₁₅ (III) wurden mit Schmelzmitteltechnik dargestellt. Röntgenographische Untersuchungen zeigen die 6L-Perowskitstruktur und Verwandtschaft zu α -Ba₂ScAlO₅. Die Stoffe kristallisieren in der Raumgruppe $D_{3h}^{15}-P\bar{6}m2$ mit I: a 5,854, c 14,660 Å; II: a 5,859, c 14,691 Å; III: a 5,865, c 14,626 Å, $Z=1$. Die Kristallstrukturen sind durch Rh₂O₉- und Al₂O₉-Doppeloktaeder charakterisiert. Substanz III zeigt Rh in oktaedrischer Koordination auf Positionen der Lanthanoidionen.

1. Einleitung

Kürzlich wurde erstmals über einen 6L-Perowskit mit Rhodium der Zusammensetzung Ba₆Rh₂Ho₂Al₂O₁₅ [1] berichtet. Dieser Perowskit ist durch flächenverknüpfte Rh₂O₉-Doppeloktaeder ausgezeichnet. Verknüpfungen dieser Art wurden bei Edelmetall-Oxometallaten bereits häufig beobachtet. Aufgeführt seien: Ba₃EuIr₂O₉ [2], Ba₂InIrO₆ [3], Ba₂EuIrO₆ [4], Ba₅Ir₂AlO₁₁ [5], BaIr_{0,3}Co_{0,7}O_{2,83} [6] und Ba_{0,67}Sr_{0,33}IrO₃, Ba_{0,83}Sr_{0,17}RuO₃ [7]. Weitere Beispiele mit M₂O₉-Baugruppen zeigen die Halogeno-Oxometallate der Edelmetalle wie Ba₅RuTaO₉Cl₂ [8], Ba₅Ru₂O₉Cl₂ [9], Ba₇Ru₄O₁₅Cl₂ [10] und Ba₈Ru₃Ta₂O₁₈Br₂ [11]. Die zitierten Verbindungen sind fast ausschliesslich an Einkristallen untersucht worden. Es ist jedoch erstaunlich, dass Rhodium bisher ausser acht gelassen wurde.

Mit der Synthese von Ba₆Rh₂Ho₂Al₂O₁₅ [1] eröffnete sich ein weites Feld von 6L-Perowskiten, deren Zusammensetzung bezüglich der Lanthanoide und der Erdalkalimetallionen variabel ist. Der folgende Beitrag berichtet über solche Untersuchungen.

2. Darstellung von Einkristallen der Stoffe Ba₆Rh_{2,33}Yb₂Al_{1,67}O₁₅ (I), Ba_{5,5}Ca_{0,5}Rh₂Y₂Al₂O₁₅ (II) und Ba₆Rh₄Al₂O₁₅ (III) mit anschliessender röntgenographischer Untersuchung

Wie für den überwiegenden Teil der in der Einleitung aufgeführten Verbindungen, wurde auch hier das Edelmetall elementar eingesetzt. Die Reaktion von Rhodiumpulver mit BaO (aus Ba(OH)₂·8H₂O) bzw. BaCO₃ und Lanthanoidoxiden sowie Aluminiumoxid erfolgte in Gegenwart des Schmelzmittels BaCl₂·2H₂O. Ein Gemenge aus BaCO₃+Al₂O₃ wurde zur Synthese von I mit Yb₂O₃, von II mit Y₂O₃ und CaCO₃ und von III ohne Lanthanoidoxid, in Gegenwart eines vierfachen Überschusses an BaCl₂ während 24 h auf 500°C und anschliessend mit 1°/h bis auf 1050°C im Korundschiffchen aufgeheizt. Innerhalb von 6 Tagen bildeten sich schwarze hexagonale Plättchen der Stoffe I–III. Diese wurden aus dem erkalteten Reaktionsansatz mechanisch isoliert und mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) analytisch untersucht. Mit standardfreier Messtechnik wurden die Metalle halbquantitativ bestimmt. Die ermittelten Werte stim-

TABELLE 1. Kristallographische Daten und Messbedingungen für Ba₆Rh₂Yb_{2,33}Al_{1,67}O₁₅ (I), Ba_{5,5}Ca_{0,5}Rh₂Y₂Al₂O₁₅ (II) und Ba₆Rh₄Al₂O₁₅ (III) mit Standardabweichungen in Klammern

	I	II	III
Gitterkonstanten (Å)	<i>a</i> 5,8536(7) <i>c</i> 14,6599(32)	<i>a</i> 5,8590(10) <i>c</i> 14,6914(65)	<i>a</i> 5,8652(12) <i>c</i> 14,6264(57)
Zellvolumen (Å ³)	435,02	435,27	435,75
Zahl der Formeleinheiten	1	1	1
Raumgruppe	<i>D</i> _{3h} ¹ - <i>P</i> $\bar{6}$ <i>m</i> 2	<i>D</i> _{3h} ¹ - <i>P</i> $\bar{6}$ <i>m</i> 2	<i>D</i> _{3h} ¹ - <i>P</i> $\bar{6}$ <i>m</i> 2
Diffraktometer	Philips PW1100	Siemens AED2	Siemens AED2
Strahlung/Monochromator		Mo K α , Feinfokus / Graphit	
2 θ -Bereich (°)	5-70	5-70	5-70
Schrittweite (°2 θ)	0,030	0,030	0,030
Messzeit/Schritt	variabel 1-3 s	1-3 s	2-5 s
Korrekturen		Polarisations- und Lorentzfaktor, empirische	
	DIFABS [19]	Absorptionskorrektur EMPIR [20]	
Anzahl symmetrieunabhängiger			
Reflexe	780	721	807
Anzahl der verwendeten			
Reflexe	486 ($F_0 > 2\sigma(F_0)$)	255 ($F_0 > 4\sigma(F_0)$)	463 ($F_0 > 5\sigma(F_0)$)
Anzahl der Parameter	27	27	27
Gütefaktor	$R = 0,074$ $R_w = 0,063$ $w = 5,7357/\sigma^2(F_0)$	$R = 0,087$ $R_w = 0,059$ $w = 2,7983/\sigma^2(F_0)$ $R_w = (\sum w^{1/2} F_0 - F_c) / (\sum w^{1/2} F_0)$	$R = 0,076$ $R_w = 0,057$ $w = 4,2170/\sigma^2(F_0)$

men mit den verfeinerten Besetzungsfaktoren überein.

Mit Film- und Vierkreisdiffraktometermessungen wurden die kristallographischen Daten bestimmt. Diese sind mit den Messbedingungen in Tabelle 1 zusammengefasst. Mit dem Programm SHELX-76 [12] wurden die Atomparameter verfeinert. Die abschliessenden Werte gibt Tabelle 2 wieder. Mit den Daten von Tabelle 2 berechnen sich die in Tabelle 3 enthaltenen interatomaren Abstände.

3. Diskussion

Der Bautyp der 6L-Perowskite wurde früher, wie zum Beispiel auch für Ba₆Rh₂Ho₂Al₂O₁₅ [1] beschrieben. Zum Verständnis der hier untersuchten Besetzung der MO₆-Einzel- und M₂O₉-Doppeloktaeder mit Ln³⁺, Al³⁺ und Rh³⁺ sei auf Abb. 1 verwiesen. Diese macht deutlich, dass längs [001] flächenverknüpfte Oktaederdoppel mit isolierten Einzeloktaedern in Schichten angeordnet sind. Der Bezug der Polyederschraffur zu den in Tabelle 2 aufgeführten Parametern ist folgender: Die Polyeder um die Metallage(5) sind eng, um die Lage(6) weit und um Lage(7) mit mittlerer Dichte schraffiert. In Ba₆Rh_{2,33}Yb₂Al_{1,67}O₁₅ (I), Ba_{5,5}Ca_{0,5}Rh₂Y₂Al₂O₁₅ (II) und Ba₆Rh₄Al₂O₁₅ (III) liegt eine unterschiedliche Metallverteilung vor.

In I sind die eng schraffierten Oktaederdoppel zu 3/4 mit Al³⁺ und 1/4 mit Rh³⁺, die weit schraffierten M₂O₉-Polyeder nur mit Rh³⁺ und die Einzeloktaeder

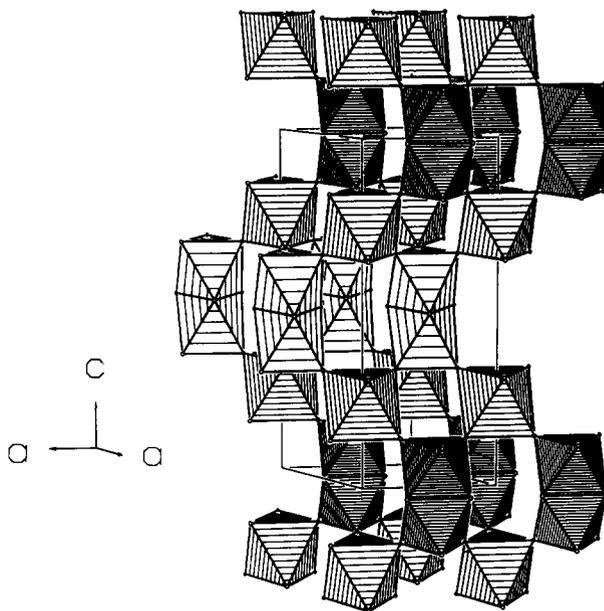


Abb. 1. Perspektivische Wiedergabe der Polyederverknüpfung in Ba₆Rh_{2,33}Yb₂Al_{1,67}O₁₅, Ba_{5,5}Ca_{0,5}Rh₂Y₂Al₂O₁₅ und Ba₆Rh₄Al₂O₁₅. Engschraffierte M₂O₉-Baugruppen beziehen sich auf Lage(5) der Tabelle 2, die weit schraffierten auf Lage(6) und die MO₆-Einzeloktaeder (mittlere Schraffur) auf Lage(7).

mit Yb³⁺ besetzt. In der gleichen Reihenfolge gilt für Substanz II die Besetzung mit Al³⁺, Rh³⁺ und Y³⁺. Man erkennt, dass in II gegenüber Substanz I eine geordnete Metallverteilung vorliegt. Die Ordnung betrifft jedoch nicht die Ba(1)-Position, die zur Hälfte mit Ca²⁺ besetzt ist. Im Zusammenhang mit der

TABELLE 2. Atomparameter für Ba₆Rh_{2,33}Yb₂Al_{1,67}O₁₅ (I), Ba_{5,5}Ca_{0,5}Rh₂Y₂Al₂O₁₅ (II) und Ba₆Rh₄Al₂O₁₅ (III) mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe D_{3h}^2-P6m2 sind folgende Punktlagen besetzt:

Lage	x	y	z	B (Å ²)
I				
Ba1 (1a)	0,0	0,0	0,0	2,18(16)
Ba2 (2h)	0,3333	0,6667	0,1795(3)	1,03(7)
Ba3 (2i)	0,6667	0,3333	0,6465(3)	0,89(6)
Ba4 (1b)	0,0	0,0	0,5	0,95(11)
3/4Al:1/4Rh (2i)	0,6667	0,3333	0,0971(9)	0,93(19)
Rh (2h)	0,3333	0,6667	0,5860(4)	0,99(9)
Yb (2g)	0,0	0,0	0,2487(3)	0,54(4)
O1 (6n)	0,360(6)	0,180(3)	0,154(2)	1,78(35)
2/3O2 (3k)	0,497(4)	0,503(4)	0,5	-0,38(35)
O3 (6n)	0,167(3)	0,334(6)	0,337(2)	0,47(26)
1/3O4 (3j)	0,518(5)	0,036(10)	0,0	0,10(42)
II				
1/2Ba1:1/2Ca (1a)	0,0	0,0	0,0	2,47(10)
Ba2 (2h)	0,3333	0,6667	0,1741(5)	1,27(7)
Ba3 (2i)	0,6667	0,3333	0,6498(5)	1,37(8)
Ba4 (1b)	0,0	0,0	0,5	0,23(8)
Al (2i)	0,6667	0,3333	0,1230(24)	1,99(10)
Rh (2h)	0,3333	0,6667	0,5878(6)	1,83(9)
Y (2g)	0,0	0,0	0,2451(12)	0,83(9)
O1 (6n)	0,344(8)	0,172(4)	0,152(2)	2,97(10)
2/3O2 (3k)	0,498(4)	0,502(4)	0,5	0,72(11)
O3 (6n)	0,180(4)	0,360(9)	0,335(2)	2,68(10)
1/3O4 (3j)	0,510(5)	0,020(10)	0,0	0,85(11)
III				
Ba1 (1a)	0,0	0,0	0,0	0,26(9)
Ba2 (2h)	0,3333	0,6667	0,1504(3)	1,24(6)
Ba3 (2i)	0,6667	0,3333	0,6734(3)	1,26(6)
Ba4 (1b)	0,0	0,0	0,5	2,12(13)
Rh (2i)	0,6667	0,3333	0,0874(3)	1,05(8)
2/3Al:1/3Rh (2h)	0,3333	0,6667	0,5969(7)	1,19(15)
2/3Rh:1/3Al (2g)	0,0	0,0	0,2544(8)	1,20(11)
O1 (6n)	0,344(4)	0,172(2)	0,165(1)	1,56(19)
1/3O2 (3k)	0,477(3)	0,523(3)	0,5	0,34(21)
O3 (6n)	0,171(2)	0,343(4)	0,345(1)	2,32(20)
2/3O4 (3j)	0,504(2)	0,008(5)	0,0	0,20(20)

Unterbesetzung bestimmter Sauerstofflagen wird auf diesen Sachverhalt später eingegangen.

Interessant ist der 6L-Perowskit III der Zusammensetzung Ba₆Rh₄Al₂O₁₅. In dieser Verbindung ist kein Lanthanoidion enthalten. Die eng schraffierten M₂O₉-Baugruppen sind jetzt anstelle von Al³⁺/Rh³⁺ (I) bzw. Al³⁺ (II) nur mit Rh³⁺, die weit schraffierten mit 2/3 Al³⁺ und 1/3 Rh³⁺ und die Einzeloktaeder mit 2/3 Rh³⁺ und 1/3 Al³⁺ besetzt. Ein Blick auf die interatomaren Abstände bestätigt diese Polyederbesetzung. Die Metallverteilung zeigt, dass Rh³⁺ und Al³⁺ in den Einzeloktaedern kristallchemisch die Ln³⁺-Ionen vertreten. Es wird aber auch deutlich, dass keine Präferenz für Al³⁺ auf bestimmten Punktlagen bzw. in den M₂O₉-Baugruppen existiert.

TABELLE 3. Interatomare Abstände (Å) für Ba₆Rh_{2,33}Yb₂Al_{1,67}O₁₅ (I), Ba_{5,5}Ca_{0,5}Rh₂Y₂Al₂O₁₅ (II) und Ba₆Rh₄Al₂O₁₅ (III) mit Standardabweichungen in Klammern

I		II	
Ba1-O1	2,903(30) (6x)	Ba1/Ca-O1	2,834(15) (6x)
Ba1-O4	2,923(39) (6x)	Ba1-O4	2,934(10) (6x)
Ba2-O3	2,859(30) (3x)	Ba2-O3	2,830(15) (3x)
Ba2-O1	2,954(24) (6x)	Ba2-O1	2,948(10) (6x)
Ba2-O4	3,230(30) (3x)	Ba2-O4	3,127(10) (3x)
Ba3-O2	2,752(18) (3x)	Ba3-O2	2,770(6) (3x)
Ba3-O3	2,937(25) (6x)	Ba3-O3	2,941(10) (6x)
Ba3-O1	3,312(30) (3x)	Ba3-O1	3,353(16) (3x)
Ba4-O2	2,927(17) (6x)	Ba4-O2	2,930(4) (6x)
Ba4-O3	2,929(30) (6x)	Ba4-O3	3,041(15) (6x)
Al/Rh-O1	1,764(31) (3x)	Al-O1	1,676(16) (3x)
Al/Rh-O4	2,073(38) (3x)	Al-O4	2,451(17) (3x)
Al/Rh-Al/Rh	2,847(26)	Al-Al	3,746(35)
Rh-O3	2,029(30) (3x)	Rh-O3	1,939(15) (3x)
Rh-O2	2,084(24) (3x)	Rh-O2	2,123(7) (3x)
Rh-Rh	2,522(12)	Rh-Rh	2,592(12)
Yb-O3	2,131(30) (3x)	Y-O3	2,220(16) (3x)
Yb-O1	2,293(30) (3x)	Y-O1	2,236(16) (3x)
III			
Ba1-O4	2,933(19) (6x)	Rh-O1	1,994(19) (3x)
Ba1-O1	2,979(17) (6x)	Rh-O4	2,090(20) (3x)
		Rh-Rh	2,557(9)
Ba2-O4	2,801(16) (3x)		
Ba2-O1	2,941(16) (6x)	Al/Rh-O3	1,851(20) (3x)
Ba2-O3	3,287(17) (3x)	Al/Rh-O2	2,035(17) (3x)
Ba3-O1	2,876(17) (3x)	Rh/Al-O1	2,182(10) (3x)
Ba3-O3	2,949(17) (6x)	Rh/Al-O3	2,189(20) (3x)
Ba3-O2	3,185(14) (3x)		
		Rh/Al-Rh/Al	5,865(4)
Ba4-O3	2,859(17) (6x)	Al/Rh-Al/Rh	2,835(21)
Ba4-O2	2,942(13) (6x)		

In der älteren Arbeit über Ba₆Rh₂Ho₂Al₂O₁₅ [1] wurde im Detail gezeigt, dass die mit Rh³⁺ besetzten M₂O₉-Baugruppen die Metallionen etwa im Zentrum der Polyeder enthalten. Dies gibt Abb. 2(a) wieder. Werden die M₂O₉-Oktaederdoppel mit Al³⁺ besetzt, so weichen diese Ionen aus der zentralen Position in Richtung auf die Oktaederdreiecksflächen aus, was in Abb. 2(b) gut zu erkennen ist. So entstehen relativ lange Al-Al-Abstände (3,68 Å) im Vergleich zu den kurzen Rh-Rh-Abständen (2,56 Å). Die gleichen Effekte sind auch an den Verbindungen I-III zu beobachten.

In I ist die Lage(5) mit 3/4 Al³⁺ und 1/4 Rh³⁺ statistisch besetzt. Die Auslenkung der Metallionen aus den Oktaedermitten ist vorhanden, jedoch kleiner (Al/Rh-Al/Rh 2,847 Å) als in Ba₆Rh₂Ho₂Al₂O₁₅ oder in II (Al-Al 3,746 Å), wo die gleichen Positionen nur mit

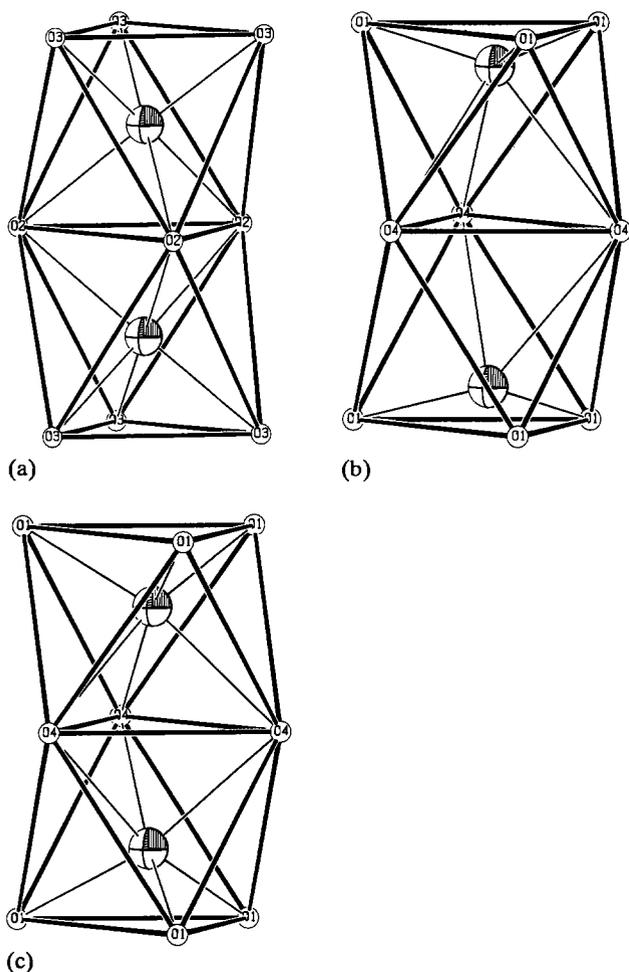


Abb. 2. (a) Rh₂O₉-Oktaederdoppel, Lage(6) in Ba₆Rh_{2,33}Yb₂Al_{1,67}O₁₅ und Ba_{5,5}Ca_{0,5}Rh₂Y₂Al₂O₁₅; (b) Al₂O₉-Oktaederdoppel, Lage(5) in Ba_{5,5}Ca_{0,5}Rh₂Y₂Al₂O₁₅; (c) Statistisch mit Al³⁺ und Rh³⁺ besetzte M₂O₉-Baugruppen, Lage(5) in Ba₆Rh_{2,33}Yb₂Al_{1,67}O₁₅ oder Lage(6) in Ba₆Rh₄Al₂O₁₅.

Al³⁺ aufgefüllt sind (Abb. 2(c)). Überraschenderweise ist in III die gleiche M₂O₉-Baugruppe nur mit Rh³⁺ besetzt, eine Auslenkung von Rh³⁺ aus den Polyedermitteln ist nicht gegeben (Rh–Rh 2,56 Å).

Das in Abb. 1 in der Mitte der Elementarzelle gezeichnete Oktaederdoppel (Lage(6), Tab. 2) ist in Ba₆Rh₂Ho₂Al₂O₁₅ (Rh–Rh 2,522 Å), in I (Rh–Rh 2,548 Å) und in II (2,58 Å) nur mit Rh³⁺ besetzt. Die Folge ist eine Zentrierung der Polyeder durch Rh³⁺. In der Verbindung III dagegen wird das gleiche Oktaederdoppel mit 2/3 Al³⁺ und 1/3 Rh³⁺ statistisch aufgefüllt. Die Abstände dieser Lagen sind durch den Einfluss von Al³⁺ wieder merklich länger (Al/Rh–Al/Rh 2,84 Å). Abbildung 2(c) zeigt die gegenüber Abb. 2(b) geringere Auslenkung aus den Oktaedermitteln.

Bereits an Ba₆Rh₂Ho₂Al₂O₁₅ [1] wurde gezeigt, dass bestimmte Sauerstofflagen ein Defizit aufweisen. Dieses betrifft immer jene O²⁻, die in den M₂O₉-Baugruppen als gemeinsame Fläche auftreten. Handelt es sich um

eine Rh₂O₉-Gruppe, sind nur zwei der drei O²⁻-Plätze besetzt (effektiv Rh₂O₈). In den Al₂O₉-Oktaederdoppeln ist das Defizit an O²⁻ grösser, es fehlen von drei O²⁻ zwei (effektiv Al₂O₇ ≡ Doppeltetraeder). In I, II und III gibt es Rh₂O₉-Baugruppen, deren verknüpfende Flächen ebenfalls einen Überschuss von einem O²⁻-Ion aufweisen (vergl. Tabelle 2). Bemerkenswert sind auch jene M₂O₉-Baugruppen, die durch den Überschuss an O²⁻ zu M₂O₇-Doppeltetraedern abgebaut werden. Diese sind in den Stoffen I (3/4 Al³⁺ + 1/4 Rh³⁺) und III (2/3 Al³⁺ + 1/3 Rh³⁺) partiell mit Rh³⁺ besetzt. Sie verhalten sich bezüglich des Sauerstoffdefizits jedoch wie vollständig mit Al³⁺ besetzte M₂O₉-Doppeltetraeder, d.h. die Koordination erniedrigt sich auf C.N.=4, es entstehen M₂O₇-Doppeltetraeder.

Wie erwähnt, ist in II ein Teil der Ba²⁺-Ionen durch Ca²⁺ ersetzt. Der Austausch erfolgt nur auf der Lage Ba(1), deren Koordinationssphäre durch das Sauerstoffdefizit am stärksten betroffen ist. Die ursprüngliche für Perowskite typische Koordinationszahl C.N.=12 erniedrigt sich für die mit 1/2 Ba²⁺ und 1/2 Ca²⁺ besetzte Punktlage auf C.N.=8 (zweifach überkapptes trigonales Prisma). Für die anderen Bariumlagen reduziert sich die kuboktaedrische Umgebung im Mikrobereich auf C.N.=11, bzw. C.N.=10. Die starke Erniedrigung der Koordinationszahl um Lage Ba(1) macht die bevorzugte Besetzung mit Ca²⁺ und Ba²⁺ verständlich.

Die Isotypie von I–III mit Ba₆Rh₂Ho₂Al₂O₁₅ impliziert die früher [1] diskutierte Verwandtschaft zu α -Ba₂ScAlO₅ [13]. Neu an den hier untersuchten Stoffen ist jedoch die Beobachtung, dass die M₂O₉-Doppeltetraeder beliebig mit Rh³⁺ und Al³⁺ besetzt werden können und Rhodium kristallchemisch die Lanthanoide ersetzen kann. Bei Berechnungen des Coulombanteils der Gitterenergie (MAPLE, [14, 15]) wurde beobachtet, dass die auf einzelne Punktlagen bezogenen partiellen Anteile zur Gitterenergie am besten angeglichen sind, wenn die Substanzen mit statistisch besetzten M₂O₉-Baugruppen Ba₆Rh_{2,33}Yb₂Al_{1,67}O₁₅ (I) und Ba₆Rh₄Al₂O₁₅ (III) Anteile von Rh⁴⁺ enthalten [16]. Dadurch verringert sich das Sauerstoffdefizit geringfügig. Es erscheint verständlich, dass das kleinere Rh⁴⁺-Ion besser in die (Al/Rh)₂O_{9-x}-Polyeder passt. Im Mikrobereich könnte der zusätzliche Sauerstoff auf rhodiumreichere Doppelpolyeder entfallen. Diese Spekulation lässt sich mit den zur Verfügung stehenden Methoden jedoch nicht beweisen [16].

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage VAX 8550 der Universität Kiel und IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [17, 18] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karls-

ruhe, Gesellschaft für Wissenschaftlich technische Zusammenarbeit mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56878, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 D. Schlüter und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, im Druck.
- 2 I. Thumm, U. Treiber und S. Kemmler-Sack, *J. Solid State Chem.*, 35 (1980) 156.
- 3 A. Ehmann, S. Kemmler-Sack, B. Betz und H. U. Schaller, *J. Less-Common Met.*, 106 (1985) 327.
- 4 Ch. Lang und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, 161 (1990) 1.
- 5 Ch. Lang und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 568 (1989) 29.
- 6 H. U. Schaller, S. Kemmler-Sack und A. Ehmann, *J. Less-Common Met.*, 97 (1984) 299.
- 7 P. C. Donohue, L. Katz und R. Ward, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 335.
- 8 J. Wilkens und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, 171 (1991) 255.
- 9 Ch. Lang und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 587 (1990) 39.
- 10 J. Wilkens und Hk. Müller-Buschbaum, *Acta Chem. Scand.*, 45 (1991) 812.
- 11 J. Wilkens und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Comp.*, 182 (1992) 265.
- 12 G. M. Sheldrick, *SHELX-Program for Crystal Structure Determination, Version 1.1. 1976*, Cambridge University Press, Cambridge 1976.
- 13 E. V. Antipov, R. V. Shpanchenko, L. N. Lykova und L. M. Kovba, *Kristallografiya*, 35 (1990) 213.
- 14 R. Hoppe, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 52.
- 15 R. Hoppe, *Adv. Fluorine Chem.*, 6 (1970) 387.
- 16 D. Schlüter, *Dissertation* Univ. Kiel, 1993.
- 17 C. K. Johnson, *Report ORNL-3794*, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA, 1965.
- 18 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982.
- 19 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 158.
- 20 EMPIR, *Programm, zur empirischen (Psi-Scan) Absorptionskorrektur*, Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, 1987.