

Zur Kristallchemie von $\text{BaNiPr}_2\text{O}_5$ und $\text{BaMn}_{0,36}\text{Mg}_{0,64}\text{Nd}_2\text{O}_5$

E. Klüver und Hk. Müller-Buschbaum*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstr. 40-60, D-24098 Kiel (Deutschland)

(Eingegangen am 16. Oktober 1993)

Abstract

Single crystals of (I) $\text{BaNiPr}_2\text{O}_5$ and (II) $\text{BaMn}_{0,36}\text{Mg}_{0,64}\text{Nd}_2\text{O}_5$ were prepared by high temperature CO_2 -LASER technique and investigated by X-ray methods. Both belong to the $\text{BaNiLn}_2\text{O}_5$ type. Space group $D_{2h}^{25}\text{-Immm}$, (I) $a = 3.834 \text{ \AA}$, $b = 5.962 \text{ \AA}$, $c = 11.698 \text{ \AA}$, (II) $a = 3.847 \text{ \AA}$, $b = 5.955 \text{ \AA}$, $c = 11.805 \text{ \AA}$, $Z = 2$. The results are discussed with respect to theoretical considerations on valence bond methods and deformation of the NiO_6 - and (Mn/Mg) O_6 -octahedra of the $\text{BaNiLn}_2\text{O}_5$ type by other authors.

Zusammenfassung

Einkristalle von (I) $\text{BaNiPr}_2\text{O}_5$ und (II) $\text{BaMn}_{0,36}\text{Mg}_{0,64}\text{Nd}_2\text{O}_5$ wurden durch Hochtemperaturreaktionen mit CO_2 -LASER Technik dargestellt und röntgenographisch untersucht. Beide Stoffe gehören zum $\text{BaNiLn}_2\text{O}_5$ -Typ, Raumgruppe $D_{2h}^{25}\text{-Immm}$, (I) $a = 3,834 \text{ \AA}$, $b = 5,962 \text{ \AA}$, $c = 11,698 \text{ \AA}$, (II) $a = 3,847 \text{ \AA}$, $b = 5,955 \text{ \AA}$, $c = 11,805 \text{ \AA}$, $Z = 2$. Die Ergebnisse werden mit Blick auf theoretische Betrachtungen nach valence-bond – Methoden und die Deformation der NiO_6 - bzw. (Mn/Mg) O_6 -Oktaeder des $\text{BaNiLn}_2\text{O}_5$ -Typs durch andere Autoren diskutiert.

1. Einleitung

Verbindungen der Zusammensetzung BaMLn_2O_5 ($\text{M} \equiv \text{Co, Ni, Cu, Zn, Mn, Pd}$ und Pt ; $\text{Ln} \equiv \text{Lanthanoide}$) wurden in den letzten Jahren häufig beschrieben [1–21]. Bekannt sind bisher vier verschiedene Strukturtypen, die sich zum Beispiel durch die Koordination der zweiwertigen Übergangsmetallionen unterscheiden. Der $\text{BaCuLn}_2\text{O}_5$ -Typ zeigt M^{2+} in tetragonal pyramidalen Koordination und wurde für $\text{M} \equiv \text{Cu}$ [1–3], Ni [2, 4, 5, 18], Co [6, 7, 19, 20], Zn [8, 9] und Mn [10] beobachtet. Im $\text{BaNiLn}_2\text{O}_5$ -Typ ist M^{2+} oktaedrisch koordiniert. Dieser Strukturtyp wird von Ni [4, 5, 11, 18, 21] und Co [6, 7, 12, 20] gebildet. Für $\text{M} \equiv \text{Pt}$ [13, 14] und Pd [14, 15] bildet sich der $\text{BaPtLn}_2\text{O}_5$ -Typ, mit quadratisch planar koordinierten M^{2+} -Ionen. Zusammen mit den großen Ln^{3+} -Ionen wurde Cu^{2+} auch im $\text{BaPtLn}_2\text{O}_5$ -Typ beobachtet [15, 17]. Schließlich existiert für Zn [9, 16] in Kombination mit den großen La^{3+} - und Nd^{3+} -Ionen ein vierter Typ, mit tetraedrischer Koordination der Zn^{2+} -Ionen.

In Abhängigkeit von den Synthesebedingungen bilden sich dimorphe Formen. Dimorphie wurde zuerst in der Ni^{2+} -Reihe am Beispiel von $\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$ [5, 18] beob-

achtet. Die Hochtemperaturform von $\text{BaNiTm}_2\text{O}_5$ kristallisiert im $\text{BaNiLn}_2\text{O}_5$ -Typ, die Tieftemperaturform hingegen gehört dem $\text{BaCuLn}_2\text{O}_5$ -Typ an. $\text{BaCoLn}_2\text{O}_5$ kristallisiert mit den größeren Lanthanoiden (Nd^{3+} bis Dy^{3+} und Er^{3+} [6, 7, 12, 20]) im $\text{BaNiLn}_2\text{O}_5$ -Typ, mit den kleineren (Y^{3+} , Dy^{3+} - Yb^{3+} [6, 7, 19, 20]) im $\text{BaCuLn}_2\text{O}_5$ -Typ.

Kürzlich wurde berichtet, daß Stoffe mit der Zusammensetzung $\text{BaNiLn}_2\text{O}_5$ in Richtung der großen Lanthanoiden bei Nd^{3+} eine Existenzgrenze aufweisen [21]. Wie der folgende Beitrag zeigt, wurde diese jetzt bis zum Element Praseodym erweitert. Ferner zeigt die obige Zusammenstellung der Literatur, daß es bisher nicht gelungen ist, die Nebengruppenmetalle gegen Mg^{2+} -Ionen zu ersetzen. Die Phase $\text{BaMn}_{0,36}\text{Mg}_{0,64}\text{Nd}_2\text{O}_5$ ist das erste Beispiel für Mg^{2+} in Verbindungen der Formel BaMLn_2O_5 .

2. Synthese von (I) $\text{BaNiPr}_2\text{O}_5$ - und (II) $\text{BaMn}_{0,36}\text{Mg}_{0,64}\text{Nd}_2\text{O}_5$ -Einkristallen mit anschließender Strukturaufklärung

Die Ausgangssubstanzen BaCO_3 (Merck, reinst), NiCO_3 (Merck, rein) und Pr_2O_3 (durch Reduktion von Pr_6O_{11} im Niederdruckplasmabrenner mit $\text{H}_2/\text{H-Mi}$ -

*Korrespondenzautor.

schungen) bzw. BaCO₃, MnCO₃ (Riedel-de-Haën, p.a.), Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·5H₂O (Merck, p.a.) und Nd₂O₃ (Auer-Rémy, > 99,9%) wurden im Verhältnis 1:1:1 bzw. 3:1:0,2:2 innig vermengt, zu Tabletten verpreßt und mit CO₂-LASER-Energie für (I) in N₂- und für (II) in H₂-Atmosphäre aufgeschmolzen. Die Temperatur wurde 10 min gehalten und die Leistung dann innerhalb von 20 min langsam abgesenkt. Aus den zerkleinerten Schmelzreguli ließen sich kleine, stäbchenförmige schwarze (I) bzw. olivgrüne (II) Kristalle isolieren. Eine Untersuchung mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) bei standardfreier Meßtechnik zeigte ein Verhältnis der Metalle Ba:Ni:Pr = 1:1:2, bzw. Ba:Mn:Mg:Nd = 1:0,4:0,6:2.

Mit Film- und Vierkreisdiffraktometermethoden wurden die kristallographischen Daten ermittelt. Diese sind zusammen mit den Meßbedingungen in Tabelle 1 aufgelistet. Mit Hilfe des Programms SHELX-76 [22] wurden die Parameter verfeinert, die endgültigen Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt. Mit diesen Daten wurden die in Tabelle 3 angegebenen wichtigsten Metall-Sauerstoffabstände berechnet.

3. Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Röntgenstrukturanalyse von BaNiPr₂O₅ zeigt, daß diese Substanz im BaNiLn₂O₅-Typ kristallisiert. Eine Beschreibung der Kristallstruktur erfolgte in der eingangs zitierten Literatur, so daß hier auf eine Wiederholung verzichtet werden kann. Die Isotypie von BaNiPr₂O₅ mit dem Nickeltyp ist jedoch für Abschätzungen der Stabilität dieses Bautyps von Interesse. Hierzu gibt es in der neueren Literatur Vorschläge, die auf folgenden Überlegungen beruhen: Zur Beurteilung der Stabilität des BaNiLn₂O₅-Typs wird der sogenannte "Globale Instabilitätsindex" (GII) eingeführt [21, 23, 24]. Er beruht auf dem Zusammenhang zwischen der Bindungslänge r_{ij} und der Valenz s_{ij} dieser Bindung, die durch die Beziehung $s_{ij} = \exp[(r_0 - r_{ij})/B]$ ausgedrückt wird. B ist eine "Universalkonstante" mit dem Wert 0,37 und r_0 eine für ein gegebenes Kation-Anion-Paar charakteristische Konstante [25]. Für unverzerrte Polyeder um die Metallionen gilt die "Valenzsummenregel" (VSR), d.h. die Summe der Bindungswalenzen ist für ein gegebenes Ion gleich der chemischen Valenz dieses Ions: $\sum_j s_{ij} = V_i$ (Pauling-Kon-

TABELLE 1. Meßbedingungen und kristallographische Daten für (I) BaNiPr₂O₅ und (II) BaMn_{0,36}Mg_{0,64}Nd₂O₅ (Standardabweichungen in Klammern)

	(I)	(II)
Gitterkonstanten (Å):	$a = 3,8339(24)$ $b = 5,9615(14)$ $c = 11,6981(32)$	$a = 3,8472(4)$ $b = 5,9552(9)$ $c = 11,8048(7)$
Zellvolumen (Å ³):	267,37	270,46
Auslöschungsbedingungen:		$hkl: h+k+l=2n$ $0kl: k+l=2n$ $h0l: h+l=2n$ $hk0: h+k=2n$ $h00: h=2n$ $0k0: k=2n$ $00l: l=2n$
Raumgruppe:		D_{2h}^{25} - <i>Immm</i>
Zahl der Formeleinheiten:	2	2
Diffraktometer:	Siemens AED 2	Enraf-Nonius CAD 4
Strahlung/Monochromator:	MoK α /Graphit	MoK α /Graphit
2 θ -Bereich (°):	5-70	4-70
Meßmodus:		background-peak-background
Schrittweite:	0,03	0,03
Zeit/Schritt:	1,0-4,0 s	variabel, bis 90,0 s
Korrekturen:	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktor, keine Absorption	Absorption [29]
Symmetrieunabhängige Reflexe:	341	459
Verwendete Reflexe:	285 ($F_0 > 3\sigma(F_0)$)	430 ($F_0 > 3\sigma(F_0)$)
Verfeinerte Parameter:	15	21
Gütefaktor:	$R = 0,043$ $R_w = 0,040$	$R = 0,028$ $R_w = 0,022$
	$w = 1,632/\sigma^2(F_0)$	$R_w = \sum w \cdot (F_0 - F_c) / \sum w \cdot F_0 $ $w = 1,2257/\sigma^2(F_0)$

TABELLE 2. Atomparameter für (I) BaNiPr₂O₅ und (II) BaMn_{0,36}Mg_{0,64}Nd₂O₅ (Standardabweichungen in Klammern). In der Raumgruppe D_{2h}^{25} -*Immm* sind folgende Punktlagen besetzt

Atom	Lage	x	y	z	B (Å ²)
(I)					
Ba	(2a)	0,0	0,0	0,0	^a
Ni	(2c)	0,5	0,5	0,0	^a
Pr	(4j)	0,5	0,0	0,7026(1)	^a
O(1)	(8l)	0,0	0,759(2)	0,356(1)	0,85(14)
O(2)	(2d)	0,5	0,0	0,5	0,98(22)

^a

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Ba	1,65(9)	0,59(7)	0,52(7)	0,0	0,0	0,0
Ni	0,77(14)	0,48(13)	0,48(12)	0,0	0,0	0,0
Pr	0,73(4)	0,22(4)	0,33(4)	0,0	0,0	0,0

Atom	Lage	x	y	z	
(II)					
Ba	(2a)	0,0	0,0	0,0	^b
Mn/Mg ^c	(2c)	0,5	0,5	0,0	^b
Nd	(4j)	0,5	0,0	0,7047(1)	^b
O(1)	(8l)	0,0	0,7569(2)	0,3546(1)	^b
O(2)	(2d)	0,5	0,0	0,5	^b

^b

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Ba	1,45(2)	0,81(2)	0,68(2)	0,0	0,0	0,0
Mn/Mg ^c	0,35(3)	1,07(4)	0,59(3)	0,0	0,0	0,0
Nd	0,47(1)	0,36(1)	0,38(1)	0,0	0,0	0,0
O(1)	0,79(4)	0,60(4)	0,93(4)	0,0	0,0	-0,21(4)
O(2)	0,53(4)	1,49(4)	0,54(4)	0,0	0,0	0,0

^cBesetzt mit 0,36 Mn + 0,64 Mg.TABELLE 3. Interatomare Abstände für (I) BaNiPr₂O₅ und (II) BaMn_{0,36}Mg_{0,64}Nd₂O₅ (Å) (Standardabweichungen in Klammern)

(I)					
Pr-O(1)	2,367(12) (2×)	Ba-O(2)	2,981(1) (2×)		
	2,492(7) (4×)	-O(1)	2,982(9) (8×)		
-O(2)	2,369(2)				
		Ni-O(2)	1,917(1) (2×)		
		-O(1)	2,215(12) (4×)		
(II)					
Nd-O(1)	2,3390(10) (2×)	Ba-O(2)	2,9776(5) (2×)		
	2,5070(6) (4×)	-O(1)	2,9980(6) (8×)		
-O(2)	2,4159(7)				
		Mn/Mg-O(2)	1,9236(2) (2×)		
		-O(1)	2,2460(8) (4×)		

zept). Die Abweichung von diesem Idealfall ergibt den "Globalen Instabilitätsindex", bezogen auf alle Atome in der asymmetrischen Einheit: $GII = (\sum_i [(\sum_j s_{ij} - V_i)^2])^{1/2}$

$N)^{1/2}$, mit N = Anzahl der Atome in der asymmetrischen Einheit. Es wird berichtet, daß ein Instabilitätsindex von $\geq 0,2$ zur Destabilisierung einer Kristallstruktur bei Raumtemperatur führt [21, 23, 24]. Unter Anwendung dieser Überlegungen wurde abgeschätzt, daß Verbindungen der Formel BaCuLn₂O₅ für Ln³⁺-Ionen $> Sm^{3+}$ nicht mehr im BaCuLn₂O₅-Typ kristallisieren [24]. Die Grenze der Stabilität des BaCuLn₂O₅-Typs ist bei BaCuSm₂O₅ erreicht (GII = 0,14).

Auf die gleiche Weise wurde kürzlich die Ni-Reihe untersucht [21]. Wie in der Einleitung erwähnt, findet auch hier ein Strukturwechsel zwischen dem BaNiLn₂O₅-Typ (Ln³⁺ $> Yb^{3+}$) und dem BaCuLn₂O₅-Typ (Ln³⁺ $< Er^{3+}$) statt. Bei BaNiTm₂O₅ treten beide Bautypen auf und zwar im BaNiLn₂O₅-Typ als metastabile Hochtemperatur- und im BaCuLn₂O₅-Typ als Tieftemperaturform [5, 18]. Die GII-Werte aller Verbindungen mit BaNiLn₂O₅-Struktur liegen interessanterweise oberhalb der Stabilitätsgrenze von GII = 0,2. Der für BaNiTm₂O₅ im Kupfertyp erhaltene Wert von GII = 0,13 wird somit als Beweis für das Vorliegen einer Tieftemperaturform herangezogen [21].

Der gleiche Strukturwechsel findet sich auch in der Co-Reihe. An BaCoDy₂O₅ [20] und BaCoEr₂O₅ [7, 19] wurde ebenfalls Dimorphie nachgewiesen. Allerdings ist hier offensichtlich der BaCuLn₂O₅-Typ die Hochtemperatur- und der BaNiLn₂O₅-Typ die Tieftemperaturform [20], was der oben genannten Erklärung widerspricht.

Für Verbindungen einer homologen Reihe BaMLn₂O₅, die bisher nicht dimorph beobachtet wurden, gibt es Existenzgrenzen, die von der Größe des Lanthanoidions und damit vom GII-Wert abhängen. Es ist berichtet worden, daß BaNiNd₂O₅ mit dem relativ großen Wert GII = 0,23 [21] als Existenzgrenze des Nickeltyps angesehen werden muß. Die hier untersuchte Verbindung BaNiPr₂O₅ zeigt jedoch, daß mit GII = 0,24 der bisherige Grenzwert überschritten wird.

Die ungewöhnliche Koordinationssphäre des M²⁺-Ions in Form eines gestauchten Oktaeders im BaNiLn₂O₅-Typ regte zu Berechnungen an, die die Energiebilanz in Abhängigkeit vom Übergangsmetallion im gestauchten MO₆-Oktaeder (M ≡ Ni, Co, Mn) betreffen [23, 26]. Anhand von Extended-Hückel-Rechnungen sowohl an isolierten Oktaedern als auch an eindimensionalen Oktaederketten wurde gezeigt, daß für M ≡ Ni²⁺ (d⁸) der Übergang von O_h-Symmetrie (reguläres Oktaeder) zu D_{2h}-Symmetrie (gestauchtes Oktaeder mit O(1)-Ni-O(1)-Winkeln ungleich 90°) einen erheblichen Energiegewinn bringt [26]. Die Symmetrierniedrigung des Oktaeders ist offenbar eine Folge der benachbarten Polyeder um die Ln³⁺-Ionen [23, 26]. Diese Idee ist bereits einige Jahre vorher publiziert worden [12]. Der Energiegewinn durch Oktaederstau-

chung könnte die Existenz des Nickeltyps für GII-Werte $> 0,2$ erklären [23]. Diese Argumentation kann auch auf die Co-Reihe übertragen werden. Für $\text{M} \equiv \text{Co}^{2+}$ wird in gestauchten Oktaedern ein etwa um die Hälfte schwächerer Energiegewinn berechnet. Ist jedoch $\text{M} \equiv \text{Mn}^{2+}$, so ergibt sich für ein gestrecktes Oktaeder nur noch ein minimaler Energiegewinn, für ein gestauchtes sogar ein Energieverlust [26]. Da der dreidimensionale Kristallverband des Nickeltyps keine gestreckten Oktaeder erlaubt [12], kristallisieren Verbindungen der Formel $\text{BaMnLn}_2\text{O}_5$ nicht im Nickel- sondern im Kupfertyp [10].

Unter den geschilderten Gesichtspunkten ist die hier untersuchte Phase $\text{BaMn}_{0,36}\text{Mg}_{0,64}\text{Nd}_2\text{O}_5$ von besonderem Interesse. Wie die Summenformel erkennen läßt, ist es gelungen, 64% der Mn^{2+} -Ionen durch Mg^{2+} zu ersetzen. Damit wird ein Nebengruppenmetallion mit halbbesetzten d-Orbitalen weitgehend gegen ein Hauptgruppenmetallion mit Edelgashülle ausgetauscht. Ein Energiegewinn durch Einbau von Mn^{2+} und Mg^{2+} in die gestauchten Oktaeder des Nickeltyps ist völlig undiskutabel. Dennoch kristallisiert $\text{BaMn}_{0,36}\text{Mg}_{0,64}\text{Nd}_2\text{O}_5$ im $\text{BaNiLn}_2\text{O}_5$ -Typ mit einer Stauchung der (Mn/Mg) O_6 -Oktaeder von 14%, bezogen auf die Abstände der Oktaederbasisfläche. Der abgeschätzte GII-Wert beträgt $\text{GII} = 0,26$ und übersteigt ebenfalls drastisch die bisher bekannte Grenze.

$\text{BaMn}_{0,36}\text{Mg}_{0,64}\text{Nd}_2\text{O}_5$ macht deutlich, daß ein Energiegewinn durch Einbau von Ni^{2+} oder Co^{2+} in gestauchte Oktaeder nicht der entscheidende Punkt für die Existenz des $\text{BaNiLn}_2\text{O}_5$ -Bautyps sein kann. So ist zum Beispiel zu bedenken, daß die Mg^{2+} -Ionen tetragonal pyramidal von O^{2-} koordiniert wären, würde $\text{BaMn}_{0,36}\text{Mg}_{0,64}\text{Nd}_2\text{O}_5$ wie $\text{BaMnLn}_2\text{O}_5$ im Kupfertyp kristallisieren. Die Erfahrung zeigt, daß Mg^{2+} quadratische Pyramiden meidet und die oktaedrische Koordination bevorzugt.

Dank

Alle Rechnungen wurden auf den elektronischen Rechenanlagen VAX 8550 der Universität Kiel und IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [27, 28] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57895 angefordert werden.

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

Literatur

- 1 C. Michel und B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **43** (1982) 73.
- 2 S. Schiffler und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, **540/41** (1986) 243.
- 3 P. Lightfoot, S. Pei, J.D. Jorgensen, Y.C. Chang, P.Z. Jiang und B.W. Veal, *J. Solid State Chem.*, **89** (1990) 385.
- 4 I. Rüter und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, **572** (1989) 181.
- 5 A. Salinas-Sanchez, R. Saez-Puche, J.L. Martinez und J. Rodriguez-Carvajal, *Solid State Commun.*, **78** (1991) 481.
- 6 H. Mevs und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, **573** (1989) 128.
- 7 H. Mevs und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, **574** (1989) 172.
- 8 C. Michel und B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **49** (1983) 150.
- 9 S. Möhr und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, **170** (1991) 127.
- 10 Hk. Müller-Buschbaum und E. Klüver, *Z. anorg. allg. Chem.*, **612** (1992) 14.
- 11 S. Schiffler und Hk. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.*, **118** (1987) 741.
- 12 H. Mevs und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, **152** (1989) 139.
- 13 D. Schlüter und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, **166** (1990) L7.
- 14 S. Schiffler und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, **128** (1987) 117.
- 15 S. Schiffler und Hk. Müller-Buschbaum, *Monatsh. Chem.*, **117** (1986) 465.
- 16 P. Sonne und Hk. Müller-Buschbaum, *J. Less-Common Met.*, **167** (1990) 193.
- 17 F. Mizuno, H. Masuda, I. Hirabayashi, S. Tanaka, M. Hasegawa und U. Mizutani, *Nature*, **345** (1990) 788.
- 18 A. Salinas-Sánchez, R. Sáez-Puche, F. Fernández, A. de Andrés, A.E. Lavat und E.J. Baran, *J. Solid State Chem.*, **99** (1992) 63.
- 19 E. Klüver und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. anorg. allg. Chem.*, **619** (1993) 421.
- 20 J. Hernández-Velasco und R. Sáez-Puche, *J. Alloys Comp.*, **198** (1993) 63.
- 21 E. García-Matres, J.L. Martínez, J. Rodríguez-Carvajal, J.A. Alonso, A. Salinas-Sánchez und R. Sáez-Puche, *J. Solid State Chem.*, **103** (1993) 322.
- 22 G.M. Sheldrick, SHELX-Program for Crystal Structure Determination, Version 1.1, Cambridge, 1976.
- 23 I.D. Brown, *J. Solid State Chem.*, **104** (1993) 302.
- 24 A. Salinas-Sánchez, J.L. Garcia-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, R. Sáez-Puche und J.L. Martínez, *J. Solid State Chem.*, **100** (1992) 201.
- 25 N.E. Brese und M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.*, **B47** (1991) 192.
- 26 J.K. Burdett und J.F. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 6571.
- 27 C.K. Johnson, *Report ORNL-3794*, Oak Ridge National Laboratory, TN, 1965.
- 28 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Universität Kiel, 1982.
- 29 *MolEN, An Interactive Solution Procedure*, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1990 (vergleiche *Acta Crystallogr.*, **18** (1965) 1035).