

Über Sauerstoffperowskite mit fünf- und vierwertigem Iridium Verbindungen vom Typ $Ba_2B^{3+}Ir^{5+}O_6$ und $Ba_3B^{3+}Ir_2^{4,5+}O_9$

I. THUMM, U. TREIBER, UND S. KEMMLER-SACK*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen, Germany

Received September 12, 1979; in revised form January 2, 1980

Perovskites with pentavalent iridium of type $Ba_2B^{3+}Ir^{5+}O_6$ are for $B^{3+} = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y$ cubic and with $B^{3+} = In$ hexagonal (6 *L* structure of $BaTiO_3$ type; sequence $(hcc)_2$). According to the intensity calculations of powder patterns for $Ba_3SmIr_2O_9$ and $Ba_3YIr_2O_9$ the new series $Ba_3B^{3+}Ir_2O_9$ ($B^{3+} = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb, Sc, Y, In$; mean oxidation state of iridium + 4.5) crystallize in a hexagonal 6 *L* structure of $BaTiO_3$ type (space group $P6_3/mmc$; sequence $(hcc)_2$). The intensity-related R' value is 8.6% for $B^{3+} = Sm$ and 10.0% for Y . In the octahedral net the double groups of face-connected octahedra are occupied by the iridium atoms, which are dislocated from their ideal positions such that the Ir–Ir distance has increased (2.72₀ Å (Sm) or 2.63₂ Å (Y)). The ir spectra are reported and discussed in connection with the corresponding factor group analysis.

Einführung

Im Rahmen von Arbeiten über edelmetallhaltige Sauerstoffperowskite wurden Verbindungen vom Typ $Ba_2B^{3+}Ir^{5+}O_6$ und $Ba_3B^{3+}Ir_2^{4,5+}O_9$ untersucht. Während über letztere bisher nichts bekannt war, sind 3 Verbindungen der Zusammensetzung $Ba_2B^{3+}IrO_6$ mit $B^{3+} = Er, Sc, In$ in einer Arbeit von Katz und Ward unter Perowskiten mit hexagonaler $BaTiO_3$ -Struktur aufgelistet (1).

Experimenteller Teil

Ausgangsprodukte waren $BaCO_3$ (p.A.; Merck), $B_2^{3+}O_3$ ($B^{3+} = La$ (bei 800°C vorgeglüht), Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Sc, Y, jeweils 99,9%; Rasmus & Co.),

In_2O_3 (99,999%; Riedel de Haen) und Ir (99,95–99,98%; Heraeus).

Zur Oxydationsgradsbestimmung des Iridiums wurde ca 200 mg der Substanz in einer mit CO_2 gespülten Apparatur unter Erhitzen in konzentrierter HBr gelöst, das gebildete Br_2 in eine *KJ*-Lösung übergetrieben und das ausgeschiedene J_2 mit 0,1*n* $Na_2S_2O_3$ -Lösung titriert. Im Anschluß wurde der Ba-Gehalt gravimetrisch als $BaSO_4$ bestimmt.

Für die Anfertigung der Röntgenaufnahmen ($CuK\alpha$ -Strahlung) fand ein selbstregistrierendes Zählrohrgoniometer der Firma Philips Verwendung. Die ir-Spektren (Bereich 4000–250 cm^{-1}) wurden mit einem Beckman-Spektrograph IR 20A und die fir-Spektren (Bereich 650–50 cm^{-1}) mit einem Fouriergerät der Firma Bruker IFS 114c registriert. (Für die Aufnahme der fir-Spektren danken wir Herrn Prof. Dr. E. Lindner und Herrn G. Farag.) Raman-

* Author to whom inquiries should be addressed.

Spektren konnten von den schwarzen Verbindungen nicht erhalten werden.

Die Intensitätsrechnungen wurden mit dem Programm LAZY PULVERIX von Ivon, Jeitschko und Parthé (2, 3) im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen durchgeführt.

Darstellung und Struktur

Präparate vom Typ $Ba_2B^{3+}IrO_6$ gelangten mit $B^{3+} = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Sc, Y, In$ und für die Zusammensetzung $Ba_3B^{3+}Ir_2O_9$ mit $B^{3+} = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb, Sc, Y, In$ zur Darstellung. Dazu wurde das stöchiometrische Gemisch aus $BaCO_3$, $B_2^{3+}O_3$ und Ir in einer Achatreibschale gründlich verrieben und in Sinterkorundtiegeln (Degussit Al 23) an der Luft zunächst einen Tag auf $800^\circ C$ und etwa 2 Tage auf $1000^\circ C$ erhitzt. Zur Reindarstellung von Verbindungen des Typs

$Ba_2B^{3+}IrO_6$ waren folgende weiteren Reaktionszeiten bei $1100^\circ C$ erforderlich: 3 Tage (La, Nd, Sm); 2 Tage (Gd); 8 Tage (Dy); 2 Tage (+2 Tage $1200^\circ C$; Y); 13 Tage (+3 Tage $1200^\circ C$; +8 Tage $1300^\circ C$; In). Präparate mit $B^{3+} = Er, Yb, Sc$ konnten trotz langer Glühphasen (12 Tage $1100^\circ C$; 3 Tage $1200^\circ C$; 9 Tage $1300^\circ C$ (Er, Yb); 4 Tage $1100^\circ C$; 11 Tage $1200^\circ C$; 4 Tage $1300^\circ C$; 3 Tage $1400^\circ C$ (Sc)) nicht röntgenographisch einheitlich erhalten werden. Verbindungen vom Typ $Ba_3B^{3+}Ir_2O_9$ mit $B^{3+} = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb, Sc, Y, In$ waren nach folgenden weiteren Heizperioden frei von Verunreinigungen: ~3 Tage $1100^\circ C$; ~3 Tage $1200^\circ C$; 1–10 Tage $1300^\circ C$. Für $B^{3+} = La, Nd$ entstanden nach längerem Erhitzen (4 Tage $1100^\circ C$; 11 Tage $1200^\circ C$; 3 Tage $1300^\circ C$) homogene Produkte. Alle ein bis zwei Tage wurden die Präparate erneut gründlich verrieben und das Fortschreiten der Umsetzung röntgeno-

TABELLE I
GITTERKONSTANTEN (Å), DICHTEWERTE (g/cm^3) UND ANALYSEDATEN

	a	c	ρ		Oxydations = grad (Ir)	Ba (%)	
			Gef.	Ber.		Gef.	Ber.
$Ba_2B^{3+}IrO_6$							
$B^{3+} = La$	8,56 ₀		7,0 ₈	7,43 ₁	5,0 ₃	38,9	39,14
Nd	8,49 ₀		—	7,67 ₅	4,9 ₉	38,6	38,84
Sm	8,44 ₈		7,5 ₁	7,85 ₇	4,9 ₈	38,1	38,51
Gd	8,41 ₉		7,7 ₀	8,01 ₅	5,0 ₆	37,8	38,14
Dy	8,38 ₃		7,9 ₆	8,17 ₈	4,9 ₇	37,4	37,87
Er ^a	8,35 ₇		—	8,30 ₆	5,0 ₄	37,1	37,62
Yb ^a	8,30 ₈		—	8,52 ₄	4,9 ₇	36,7	37,32
Y	8,34 ₅		7,2 ₁	7,44 ₉	4,9 ₇	41,8	42,14
In	5,87 ₃	14,62 ₆	7,6 ₃	7,72 ₇	4,9 ₇	39,9	40,53
$Ba_3B^{3+}Ir_2O_9$							
$B^{3+} = Sm$	5,92 ₅	14,78 ₅	7,9 ₂	8,05 ₃	4,4 ₉	37,6	37,77
Eu	5,91 ₅	14,75 ₁	7,9 ₈	8,11 ₆	4,4 ₃	37,3	37,72
Gd	5,91 ₄	14,73 ₀	7,7 ₄	8,17 ₀	4,5 ₇	37,1	37,53
Dy	5,89 ₆	14,65 ₈	8,0 ₄	8,30 ₀	4,5 ₈	36,8	37,36
Ho	5,88 ₇	14,63 ₁	7,9 ₂	8,35 ₉	4,5 ₉	36,7	37,28
Yb	5,87 ₀	14,54 ₃	8,4 ₂	8,52 ₁	4,5 ₄	36,4	37,00
Sc	5,79 ₆	14,36 ₈	7,5 ₄	7,82 ₆	4,4 ₄	41,8	41,81
Y	5,88 ₅	14,62 ₇	7,4 ₁	7,79 ₂	4,4 ₈	39,7	40,03
In	5,83 ₃	14,41 ₉	8,1 ₁	8,24 ₈	4,5 ₀	38,8	39,05

^a Leicht inhomogen.

graphisch verfolgt. Die Produkte fielen stets als schwarze Pulver an.

Nach den röntgenographischen Untersuchungen (s. die Gitterkonstanten in Tabelle I) kristallisieren die Perowskite $Ba_2B^{3+}IrO_6$ mit $B^{3+} = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y$ kubisch. Mit Ausnahme von $B^{3+} = La$ ist bei höheren Winkelmarken eine $\alpha_1\alpha_2$ -Aufspaltung zu beobachten. Die Zählrohraufnahmen zeigen ausnahmslos sehr schwache Überstrukturreflexe mit h, k, l alle ungerade; eine Abhängigkeit ihrer Intensität von $(f_{B^{3+}} - f_{Ir^{5+}})^2$ —die bei vollständiger 1 : 1 Ordnung von B^{3+} und Ir^{5+} zu erwarten wäre—ist nicht erkennbar. Die In-Verbindung kristallisiert—wie aus den Abmessungen von c (14,62₆ Å) sowie der Intensitätsverteilung geschlossen werden kann—in einer hexagonalen 6 *L*-Struktur vom $BaTiO_3$ -Typ. Die Präparate mit $B^{3+} = Er, Yb$ enthalten als Hauptprodukt einen kubischen Perowskit mit schwachen Überstrukturreflexen, zusätzlich sind röntgenographisch sehr kleine Anteile des entsprechenden Seltenerdoxids zu erkennen. Für $B^{3+} = Sc$ bildeten sich nebeneinander eine kubische ($a = 8,15_0$ Å) und eine hexagonale Perowskitphase ($a = 5,80_5$ Å; $c = 14,36_7$ Å), wobei die Gitterkonstanten von letzterer mit denjenigen von $Ba_3ScIr_2O_9$ praktisch übereinstimmen (vgl. Tabelle I).

Verbindungen vom Typ $Ba_3B^{3+}Ir_2O_9$ kristallisieren mit $B^{3+} = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb, Sc, Y, In$ in einer 6 *L*-Struktur vom hexagonalen $BaTiO_3$ -Typ (s. die Intensitätsberechnungen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen). Mit $B^{3+} = La, Nd$ entstand ein monoklin deformierter 6*L*-Perowskit ($a = 5,96_4$ Å; $b = 10,3_3$ Å; $c = 15,1_0$ Å; $B = 90,5^\circ$ (La); $a = 5,94_2$ Å; $b = 10,2_9$ Å; $c = 14,9_2$ Å; $B = 90,4^\circ$ (Nd)).

In den Verbindungen $Ba_2B^{3+}IrO_6$ und $Ba_3B^{3+}Ir_2O_9$ wurde der Ba-Gehalt sowie der Oxydationsgrad des Iridiums bestimmt (s. Tabelle I). Letzterer liegt für den Typ $Ba_2B^{3+}IrO_6$ erwartungsgemäß bei + 5

und in den neuen 6 *L*-Perowskiten $Ba_3B^{3+}Ir_2O_9$ jeweils nahe bei + 4,5. Die Pyknometerdichten finden sich ebenfalls in Tabelle I; sie stehen mit den Röntgendichten in befriedigender Übereinstimmung.

Intensitätsberechnungen

Für hexagonale Perowskite mit einer 6-Schichtenanordnung gibt es 2 Stapelfolgen: $|(3)|(3)|$ und $|21|12|$ (4). Die Mehrzahl der bisher bekannten 6 *L*-Verbindungen besitzt die hexagonale $BaTiO_3$ -Struktur (Sequenz $|(3)|(3)| \equiv (hcc)_2$). Die Intensitätsabfolge legt dies auch für die Perowskite vom Typ $Ba_3B^{3+}Ir_2O_9$ nahe. Für die Verteilung von B^{3+} und Iridium über die Oktaederzentren sind 3 Fälle denkbar:

I. Das Iridium besetzt die flächenverknüpften Doppeloktaeder (Ir_2O_9 -Gruppen), B^{3+} befindet sich in den eckenverknüpften Einzeloktaedern (R.G. $P6_3/mmc$).

II. Die Mitten der flächenverknüpften Doppeloktaeder werden abwechselnd von Iridium und B^{3+} besetzt ($IrB^{3+}O_9$ -Gruppen), während sich in den Einzeloktaedern jeweils Iridium befindet (R.G. $P6_3mc$).

III. Statistische Verteilung von B^{3+} und Iridium.

Am Beispiel von $Ba_3YIr_2O_9$ wurden für die drei Verteilungsvorschläge Intensitätsberechnungen an Pulverdaten durchgeführt. Die zunächst verwendeten idealen Atomlagen sind in Tabelle II in Spalte 2 angegeben. Es fanden alle beobachteten Intensitäten bis $2\theta = 100^\circ$ und die berechneten mit einer Reflexintensität $>0,5$ Verwendung. Die auf die Intensitäten bezogenen R' -Werte ($R' = (\sum |I_c - I_o| / \sum I_c) \times 100$) betragen mit $B = 0$ für alle Atome 19,1% (I) und 25,8% für II.

Beide Modelle wurden verfeinert (Tabelle II, Spalte 3), dabei sank R' für I mit $B_o = 1$, $B_{Ba} = B_B = B_{Ir} = 0,5$ auf 10,0%,

während er bei II auf 20,2% stehen blieb.¹ Unter der Annahme einer statistischen Verteilung (Vorschlag III; $\frac{1}{3}$ Y + $\frac{2}{3}$ Ir in 4f, $\frac{2}{3}$ Y + $\frac{1}{3}$ Ir in 2a; R.G. $P6_3/mmc$) betrug $R' = 21,7\%$. Danach sind die Verteilungsvorschläge II und III auszuschließen.

Als weiteres Beispiel für den $Ba_3B^{3+}Ir_2O_9$ -Typ wurde die Verbindung mit dem größten B^{3+} -Ion, $Ba_3SmIr_2O_9$, gewählt. Mit der Verteilung I, den verfeinerten Lagen (Tabelle II, Spalte 4) und $B = 0$ für alle Atome ergab die Rechnung ein $R' = 8,6\%$; d.h. $Ba_3SmIr_2O_9$ und $Ba_3YIr_2O_9$ sind isotyp. Nach den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen trifft dies auch auf alle übrigen 6 *L*-Perowskite vom Typ $Ba_3B^{3+}Ir_2O_9$ zu. Die berechneten und beobachteten Intensitäten finden sich am Beispiel von $Ba_3SmIr_2O_9$ in Tabelle III.

Im Gitter von $Ba_3YIr_2O_9$ und $Ba_3SmIr_2O_9$ werden die Atome in gleichartiger Weise aus ihren idealen Lagen ausgelenkt. Die in den Doppelgruppen von flächenverknüpf-

ten Oktaedern befindlichen Iridiumatome rücken auseinander, während sich die in Nachbarschaft befindlichen Ba-Atome (in 4f) gegensinnig um 0,14₂ Å (Y) bzw. 0,21₇ Å (Sm) aufeinander zu bewegen. Die Auslenkung der Ir-Atome liegt bei ähnlichen Werten wie diejenige der entsprechenden *M*-Atome in allen bisher bekannten Oxiden vom hexagonalen $BaTiO_3$ -Typ (s. Tabelle IV). Die hier an $Ba_3YIr_2O_9$ und $Ba_3SmIr_2O_9$ ermittelten Ir–Ir-Abstände stimmen zwar mit denjenigen im Ir-Metall (2,72 Å (12)) praktisch überein, so daß zunächst auf das Vorliegen von Ir–Ir-Bindungen geschlossen werden könnte. Da die *M*–*M*-Abstände jedoch auch in solchen Verbindungen, in denen aufgrund der Elektronenkonfiguration der *M*-Ionen derartige *M*–*M*-Bindungen auszuschließen sind (*M* = Sb^{5+} ($4d^{10}$); Ti^{4+} ($3d^0$)), in die gleiche Größenordnung fallen, dürften die *M*–*M*-Längen eher durch geometrische Gegenbenheiten bestimmt sein.

¹ Mit Ausnahme der Verschiebung von Ir(2) in 2b erbrachte die Verfeinerung der übrigen Kationenpositionen keine Verbesserung von R' .

TABELLE II
ATOMLAGEN FÜR $Ba_3B^{3+}Ir_2O_9$, $B = Y, Sm$

	Ideale Lagen	Verfeinerte Werte	
		(Y)	(Sm)
R.G. $P6_3/mmc$			
Ba(1)	in 2b 0, 0, $\frac{1}{2}$		
Ba(2)	in 4f $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$	$z = \frac{11}{12}$	0,907
Ir	in 4f $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$	$z = \frac{1}{6}$	0,160
B	in 2a 0, 0, 0		
O(1)	in 6h $x, 2x, \frac{1}{2}$	$x = \frac{1}{2}$	
O(2)	in 12k $x, 2x, z$	$x = \frac{1}{2}$	
		$z = \frac{11}{12}$	
R.G. $P6_3mc$			
Ba(1)	in 2a 0, 0, $\frac{1}{2}$	$z = \frac{1}{2}$	
Ba(2)	in 2b $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$	$z = \frac{11}{12}$	
Ba(3)	in 2b $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$	$z = \frac{11}{12}$	
Ir(1)	in 2a 0, 0, $\frac{1}{2}$	$z = \frac{1}{2}$	
Ir(2)	in 2b $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$	$z = \frac{11}{12}$	0,842
B	in 2b $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$	$z = \frac{11}{12}$	
O(1)	in 6c x, \bar{x}, z	$x = \frac{1}{2}, z = \frac{11}{12}$	
O(2)	in 6c x, \bar{x}, z	$x = \frac{1}{2}, z = \frac{11}{12}$	
O(3)	in 6c x, \bar{x}, z	$x = \frac{1}{2}, z = \frac{1}{2}$	

Schwingungsspektroskopischen Untersuchungen

(1) Faktorgruppenanalyse

Kubische Perowskite vom Typ A_2BMO_6 enthalten bei vollständiger 1:1 Ordnung (R.C. $Fm\bar{3}m-O_h^k$) eine Sorte an MO_6 -Oktaedern der Punkt-, Lage- und Faktorgruppe O_h . Die Faktorgruppenanalyse ($k = 0$), welche hier und im folgenden unter Verwendung der Tabellen von Adams und Newton (13) durchgeführt wurde, liefert die irreduziblen Darstellungen

$$\Gamma_{\text{tot}} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g} + 5T_{1u} + T_{2u}$$

und nach Abzug der akustischen Schwingung (T_{1u}), der rotatorischen inaktiven R_1 (T_{1g}), der translatorischen Gitterschwingungen T_1 (T_{2g}) ramanaktiv, T_2 und T_3 (T_{1u}) ir-aktiv, folgende MO_6 -Schwingungen

TABELLE III
BERECHNETE (I_c) UND BEOBSACHTETE INTENSITÄTEN (I_o) FÜR $Ba_3SmIr_2O_9$

hkl	I_c	I_o	hkl	I_c	I_o	hkl	I_c	I_o
0 0 2	12	16	3 0 2	2	7	4 0 3	11	12
1 0 0	11	15	2 0 7	97	202	3 1 6	2	23
1 0 1	199	221	2 1 5	87		0 0 12	20	
1 0 2	29	28	1 1 8	32	50	4 0 4	53	48
0 0 4	24	11	1 0 9	29		2 0 11	27	25
1 0 3	95	112	3 0 4	13	216	3 1 7	55	92
1 0 4	633	167	2 0 8	38		3 2 0	1	
1 1 0	1000		0 0 10	178	1	4 0 5	20	
1 1 2	8	12	2 1 7	100	2 1 10	1	102	
2 0 0	2	183	3 1 0	1	3 2 1	7		
1 0 5	170		1 0 10	1	119	3 2 3	8	
2 0 1	14	3 1 1	13	4 0 6		1	194	
1 1 4	42	20	3 0 6	8	1 1 12	66		
2 0 3	91	95	3 1 2	2	3 1 8	18	114	
2 0 4	341	329	2 0 9	34	3 2 4	67		
1 0 7	137	266	2 2 4	9	4 1 0	109	10	
2 1 0	2		2 2 4	9	3 0 10	1		
2 0 5	105	39	3 1 3	13	4 1 2	1	23	
2 1 1	35		2 1 8	31	2 1 11	53		
1 1 6	24	3 1 4	108	158	4 0 7	27	44	
2 1 2	6	1 1 10	1		3 2 5	26		
2 1 3	30	45	1 0 11	42	3 1 9	19	10	
1 0 8	36	487	3 1 5	41	4 0 8	13	23	
2 1 4	251		2 0 10	1	39	3 2 7	41	
3 0 0	203	4 0 1	2	5 0 1		3	44	
			3 0 8	15	20			
			2 1 9	28				

$$\Gamma_{\text{int}} = A_{1g}(\nu_1; \mathbf{R}) + E_g(\nu_2; \mathbf{R}) \\ + T_{1u}(\nu_3; \text{ir}) + T_{1u}(\nu_4; \text{ir}) \\ + T_{2g}(\nu_5; \mathbf{R}) + T_{2u}(\nu_6; \text{ia}).$$

Bei Abweichungen von einer 1:1 Ordnung, die im Extremfall zu einer vollständigen Statistik führen, ändert sich dieses Bild. Aufgrund der wechselnden Besetzung in den einem IrO_6 -Oktaeder benachbarten sechs Oktaederzentren, besitzen diese Oktaeder in der Regel nicht mehr die Punktsymmetrie O_h , sondern unterschiedliche, der jeweiligen Umgebung entsprechende Symmetrien. Im Spektrum überlagern sich die Schwingungen dieser individuellen IrO_6 -Oktaedersorten, was das Auftreten von verbreiterten Bandengruppen zum Ergebnis hat.

Für das in einem hexagonalen BaTiO_3 -Typ kristallisierende $\text{Ba}_2\text{InIrO}_6$ liegt noch keine Strukturbestimmung vor. Während die Lagen von Barium und Sauerstoff durch die Stapelfolge der BaO_3 -Schichten festgelegt sind, gibt es für die Verteilung von Indium und Iridium neben der Statistik, die—wie oben beschrieben—zu verbreiterten Banden führen sollte, die Möglichkeit einer geordneten Verteilung in jeweils senkrecht zu c abwechselnden Schichten. In der R.G. $P\bar{3}m1 - D_{3d}^3$ (s. die Strukturbestimmung an $\text{Ba}_2\text{NiReO}_6$ (14)) sind folgende Lagen zu besetzen: In(1) in 1a und In(2) in 2b; Ir(1) in 1b und Ir(2) in 2d; Ba(1) in 2c sowie Ba(2) und Ba(3) in 2d; O(1), O(2), O(3) in 6i. Die Faktorgruppenanalyse ($k = 0$) führt zu den irreduziblen Darstellungen

$$\Gamma_{\text{tot}} = 11A_{1g} + 3A_{2g} + 14E_g + 3A_{1u} + 13A_{2u} + 16E_u.$$

Nach Abtrennung der akustischen Schwingungen und der Translationen ($5A_{1g} + 5E_g + 7A_{2u} + 7E_u$) sowie der Rotationen der IrO_6 -Oktaeder ($\text{Ir}(1)\text{O}_6$: $A_{2g} + E_g$; $\text{Ir}(2)\text{O}_6$: $A_{2g} + E_g + A_{1u} + E_u$) verbleiben 45 innere Oktaederschwin-

gungen

$$\Gamma_{\text{int}} = 6A_{1g}(\text{R}) + A_{2g}(\text{ia}) + 7E_g(\text{R}) + 2A_{1u}(\text{ia}) + 6A_{2u}(\text{ir}) + 8E_u(\text{ir}).$$

Die Frequenzen beider Oktaedersorten können über ein Korrelationsdiagramm mit den Schwingungen von isolierten IrO_6 -Oktaedern (O_h) in Beziehung gesetzt werden:

Ir(2)O ₆ mit Ir(2) in 2d		Ir(1)O ₆ mit Ir(1) in 1b (Lagegruppe = Faktorgruppe)	
Faktorgruppe	Lagegruppe	IrO ₆ (isoliert)	
D_{3d}	C_{3v}	O_h	D_{3d}
$A_{1g} + A_{2u}$	A_1	$\nu_1(A_{1g})$	A_{1g}
$E_g + E_u$	E	$\nu_2(E_g)$	E_g
$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$	$A_1 + E$	$\nu_3(T_{1u})$	$A_{2u} + E_u$
$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$	$A_1 + E$	$\nu_4(T_{1u})$	$A_{2u} + E_u$
$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$	$A_1 + E$	$\nu_5(T_{2g})$	$A_{1g} + E_g$
$A_{1u} + A_{2u} + E_g + E_u$	$A_2 + E$	$\nu_6(T_{2u})$	$A_{1u} + E_u$

Für $\text{Ir}(1)\text{O}_6$ und $\text{Ir}(2)\text{O}_6$ werden insgesamt 13 raman- und 14 ir-aktive Schwingungen erwartet.

In den hexagonalen Perowskiten $\text{Ba}_3\text{B}^{3+}\text{Ir}_2\text{O}_9$ sind für die oktaedrisch koordinierten Kationen die Verteilungsmöglichkeiten I–III (s. unter Intensitätsberechnungen) zu diskutieren.

Nach der Strukturbestimmung kristallisieren die Sm- und Y-Verbindung in der R.G. $P6_3/mmc - D_{6h}^4$. Mit den in Tabelle II angegebenen Lagen gehen aus der Faktorgruppenanalyse ($k = 0$) die 90 irreduziblen Darstellungen hervor

$$\Gamma_{\text{tot}} = 5A_{1g} + 2A_{2g} + 6B_{1g} + B_{2g} + 6E_{1g} + 8E_{2g} + A_{1u} + 7A_{2u} + 2B_{1u} + 6B_{2u} + 9E_{1u} + 7E_{2u}.$$

Nach Abzug der Translationen von Barium und B^{3+} ($A_{1g} + 2B_{1g} + E_{1g} + 2E_{2g} + 3A_{2u} + 2B_{2u} + 3E_{1u} + 2E_{2u}$) sowie der Rotationen ($A_{2g} + E_{1g} + B_{1u} + E_{2u}$), der akustischen Schwingungen und der Translationsgruppe

($B_{1g} + E_{2g} + A_{2u} + E_{1u}$) verbleiben für die Schwingungen innerhalb der zwei Ir_2O_9 -Doppeloktaeder pro Zelle die 54 irreduziblen Darstellungen

$$\Gamma_{\text{int}} = 4A_{1g}(\text{R}) + A_{2g}(\text{ia}) + 3B_{1g}(\text{ia}) + B_{2g}(\text{ia}) + 4E_{1g}(\text{R}) + 5E_{2g}(\text{R}) + A_{1u}(\text{ia}) + 3A_{2u}(\text{ir}) + B_{1u}(\text{ia}) + 4B_{2u}(\text{ia}) + 5E_{1u}(\text{ir}) + 4E_{2u}(\text{ia}).$$

Hiervon sind 13 raman- und 8 ir-aktiv. Da die 4 IrO_6 -Oktaeder pro Elementarzelle untereinander zu zwei Ir_2O_9 -Gruppen verknüpft sind, hat die Zahl der Frequenzen gegenüber 4 isolierten Oktaedern (60) auf 54 abgenommen; eine Korrelation mit den Schwingungen isolierter IrO_6 -Oktaeder wie für $\text{Ba}_2\text{InIrO}_6$ (s.o.) ist nicht mehr möglich.

Die zum Vergleich mit dem Verteilungsvorschlag II (R.G. $P6_3mc - C_{6v}^4$; Atomlagen s. Tabelle II) durchgeführte Faktorgruppenanalyse ergibt

TABELLE IV
M-M-ABSTÄNDE (Å) FÜR VERBINDUNGEN DES TYPUS $Ba_3BM_2O_9$

	<i>M-M</i> ^a		<i>z</i> für <i>M</i> in 4 <i>f</i> , verfeinert (R.G. <i>P6₃/mmc</i>)	Literatur
	Ideal	Exp		
$Ba_3YIr_2O_9$	2,44	2,63 ^b	0,160	Diese Arbeit
$Ba_3SmIr_2O_9$	2,46	2,72 ^b	0,158	Diese Arbeit
$Ba_3Ti(IrTi)O_9$	2,37	2,70 ^b	0,155	(5)
$Ba_3MgRu_2O_9$	2,36	~2,63 ^b	—	(6)
$Ba_3NiRu_2O_9$	2,35	~2,63 ^b	—	(6)
$Ba_3NiSb_2O_9$	2,39	2,84 ^c	0,1510	(7)
$Ba_3Sb(NiSb)O_9$	2,39	2,68 ^{d,e}	<i>f</i>	(8)
$Ba_3Sb(CuSb)O_9$	2,39	2,65 ^{d,e}	<i>f</i>	(9)
$Ba_3NiIr_2O_9$	2,39	2,76 ^b	0,1535	(10)
$Ba_3MgRu_2O_9$	2,36	2,67 ^b	0,1557	(10)
$Ba_3MgSb_2O_9$	2,40	2,87 ^b	0,1505	(10)
Hex. $BaTiO_3$	2,34	2,67 ^d	0,155	(11)

^a Die Werte sind jeweils mit einer Genauigkeit von zwei Stellen angegeben.

^b Pulverdaten.

^c Neutronenbeugungs-Untersuchungen.

^d Einkristall-Untersuchungen.

^e B-Sb-Abstand.

^f R.G. *P6₃mc*; *M* und *B* in 2*b*.

$$\Gamma_{\text{tot}} = 12A_1 + 3A_2 + 12B_1 + 3B_2 + 15E_1 + 15E_2$$

sowie nach Abtrennung der akustischen Schwingungen und der Translationen ($5A_1 + 4B_1 + 5E_1 + 4E_2$)

$$\Gamma_{\text{int}} = 7A_1(\text{R,ir}) + 3A_2(\text{ia}) + 8B_1(\text{ia}) + 3B_2(\text{ia}) + 10E_1(\text{R,ir}) + 11E_2(\text{R}).$$

In diesem Fall sollten 28 raman- und 17 ir-aktive Schwingungen auftreten.

Bei statistischer Verteilung (III) ist in entsprechender Weise—wie oben beschrieben—mit dem Auftreten breiter Banden zu rechnen.

(2) Schwingungsspektren und Bandenzuordnung

Für die kubischen Perowskite $Ba_2B^{3+}Ir^{5+}O_6$ zeigt Abb. 1 ausschnittsweise das Spektrum mit $B^{3+} = \text{Sm}$. Nach

der Faktorgruppenanalyse wäre bei vollständiger 1:1 Ordnung sowohl im ν_3 - als auch im ν_4 -Gebiet je ein Singulett zu erwarten. In beiden Bereichen erscheint jeweils eine strukturiert Banden mit Schwerpunkt bei 620 und 340 cm^{-1} . Die große Halbwertsbreite im Valenzschwingungsbereich sowie die Bandenstrukturierung deutet auf Abweichungen von einer vollständigen 1:1 Ordnung hin, wofür die röntgenographischen Untersuchungen ebenfalls hinweisen (s.o.).

Die beiden ir-aktiven Gitterschwingungen sind—entsprechend der Faktorgruppenanalyse—mit den Translationen der die *B*- und *A*-Positionen besetzenden Kationen in Beziehung zu setzen. Die höherfrequente (T_2) entspricht hier denjenigen von B^{3+} . Für $B^{3+} = \text{Seltene Erd-Ion}$ wird in diesem Bereich stets eine leicht strukturierte Bande bei etwa 200 cm^{-1} beobachtet. Mit $B^{3+} = \text{Y}$ läßt sich—entsprechend der kleineren *Y*-Masse—eine Verschiebung

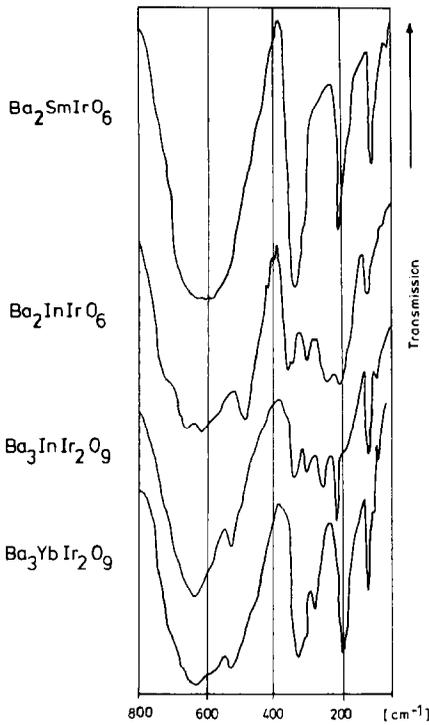


ABB. 1. ir-Spektren.

nach höheren Wellenzahlen (245 cm^{-1}) erkennen; auf der energiearmen Flanke treten zwei schwächere Schultern bei 235 und 200 cm^{-1} auf. Die Translationen des Bariums (T_3) führen zu einer Einzelbande bei $\sim 115 \text{ cm}^{-1}$ ($B^{3+} = \text{Nd, Sm, Gd, Dy}$) bzw. 125 cm^{-1} ($B^{3+} = \text{Y}$).

Das ir-Spektrum des hexagonalen $\text{Ba}_2\text{InIrO}_6$ (s. Abb. 1 und Tabelle V) läßt deutlich voneinander getrennte Bandengruppen erkennen, was für eine Ordnung von Indium und Iridium spricht. Eine Auftrennung in die Translationen und IrO_6 -Oktaederschwingungen ist dadurch möglich, daß erstere charakteristische Frequenzen darstellen, die für das betreffende Ion stets in ähnlichen Bereichen anzutreffen sind (Nach den entsprechenden Faktorgruppenanalysen geforderte Bandenaufspaltungen werden wegen ihrer Kleinheit meist nicht aufgelöst und sind nur bei sehr starken Deformationen deutlich erkennbar

TABELLE V
SCHWINGUNGSFREQUENZEN
(cm^{-1}) UND ZUORDNUNG
FÜR $\text{Ba}_2\text{InIrO}_6$

730sh	$\nu_1(A_{2u}; \text{Ir}(2)\text{O}_6)$
680sh	$\nu_3(A_{2u}; \text{Ir}(1)\text{O}_6)$
665vst	$\nu_3(E_u; \text{Ir}(1)\text{O}_6)$
620vst	$\nu_3(A_{2u}; \text{Ir}(2)\text{O}_6)$
560sh	$\nu_3(E_u; \text{Ir}(2)\text{O}_6)$
490st	$\nu_2(E_u; \text{Ir}(2)\text{O}_6)$
425m	$\nu_5(A_{2u}; \text{Ir}(2)\text{O}_6)$
405w	$\nu_5(E_{2u}; \text{Ir}(2)\text{O}_6)$
360st	$\nu_4(A_{2u}; \text{Ir}(1)\text{O}_6)$
350sh	$\nu_4(E_u; \text{Ir}(1)\text{O}_6)$
305st	$\nu_4(A_{2u}; \text{Ir}(2)\text{O}_6)$
295sh	$\nu_4(E_u; \text{Ir}(2)\text{O}_6)$
—	$\nu_6(E_u; \text{Ir}(1)\text{O}_6)$
245st	$\nu_6(E_u; \text{Ir}(2)\text{O}_6)$
200st	T(In)
120st	T(Ba)

Note. vst = sehr stark,
st = stark, m = mittel, w =
schwach, sh = Schulter.

(s. z.B. unter (15)). Die Translationen mit $B^{3+} = \text{In}$ erscheinen im Gebiet von $200\text{--}210 \text{ cm}^{-1}$ (16), so daß die im Spektrum von $\text{Ba}_2\text{InIrO}_6$ auftretende intensive Bande bei 200 cm^{-1} entsprechend zuzuordnen ist. Die niederfrequente Absorption bei 120 cm^{-1} entspricht—wie aus einem Vergleich mit den kubischen Perowskiten $\text{Ba}_2B^{3+}\text{IrO}_6$ hervorgeht—den Translationen des Bariums. Die restlichen 13 Schwingungen der beiden IrO_6 -Oktaedersorten stehen den 14 ir-aktiven, aus der Faktorgruppenanalyse hervorgehenden, gegenüber. Die beobachteten Frequenzen lassen sich auf die ausschließlich über Ecken verbundenen $\text{Ir}(1)\text{O}_6$ und die partiell flächenverknüpften $\text{Ir}(2)\text{O}_6$ aufteilen, da die inneren $\text{Ir}(1)\text{O}_6$ -Schwingungen nahe bei denjenigen von eckenverknüpften IrO_6 -Oktaedern in anderen Perowskiten—wie z.B. den kubischen Verbindungen $\text{Ba}_2B^{3+}\text{Ir}^{5+}\text{O}_6$ —liegen sollten, während eine Verbindung über Flächen zu Frequenzerniedrigungen führt (15, 17). Die Zuordnung ist in Tabelle V

angegeben. Eine nicht tabellierte schwache Schulter bei 275 cm^{-1} könnte der $\nu_6(E_u; \text{Ir}(1)\text{O}_6)$ entsprechen.

Die ir-Spektren der 6 *L*-Perowskite $\text{Ba}_3B^{3+}\text{Ir}_2\text{O}_9$ zeigt am Beispiel von $B^{3+} = \text{Yb}$, in die Abb. 1. Die Bandenlagen sind in Tabelle VI angegeben. Wie ein Vergleich mit den Frequenzlagen in der Reihe $\text{Ba}_2B^{3+}\text{IrO}_6$ bzw. $\text{Ba}_2\text{InIrO}_6$ zeigt, liegen die Translationen des Bariums stets in gleichen Bereich ($\sim 115\text{ cm}^{-1}$). Dasselbe trifft auf die jeweilige höherfrequente Gitterschwingung vom Typ $T(B^{3+})$ mit $B^{3+} = \text{Sm}$, Eu , Gd , Dy , Ho , Yb , Y^{2+} und In^{3+} zu. Mit $B^{3+} = \text{Sc}$ fällt die $T(\text{Sc})$ in einen ähnlichen Frequenzbereich wie die asymmetrischen Deformationen, so daß es zu Kopplungen kommt (in Tabelle VI durch einen Pfeil angedeutet). Der gleiche Effekt ist in anderen Sauerstoffperowskiten mit $B^{3+} = \text{Sc}$ zu erkennen (18).

Die im Bereich der inneren Schwingungen beobachtete Bandenaufspaltung schließt eine Statistik von B^{3+} und Iridium (Vorschlag III) aus. Da keines der Spektren die für Modell II geforderte Anzahl von 17 ir-aktiven Frequenzen aufweist, sondern für $B^{3+} = \text{Sm}$, Eu , Gd , Dy , Ho , Yb , Y , in die kleinere Zahl von 8 Banden bzw. Schultern zu erkennen ist, kann Vorschlag II ebenfalls verworfen werden; dagegen sind die Ergebnisse mit dem Vorliegen von Modell I, für das 8 ir-aktive Schwingungen auftreten sollten, vereinbar. Die in diesem Modell auf die beiden Ir_2O_9 -Gruppen pro Elementarzelle entfallenden 8 Frequenzen zeigen keinerlei systematische Abhängigkeit von den Zellabmessungen bzw. der B^{3+} -Größe, so daß sich deren Bauart stets

² Im Spektrum von $\text{Ba}_3\text{YIr}_2\text{O}_9$ wird eine zusätzliche niederfrequente Schwingung bei 175 cm^{-1} beobachtet, die nicht eindeutig zugeordnet werden kann.

³ Da die $T(\text{In})$ gegenüber den Translationen der Seltenen Erd-Ionen nach höheren Frequenzen verschoben ist, kommt es in dem benachbarten $\sigma_{as}(2\text{Ir}_2\text{O}_9)$ -Bereich durch eine beginnende Überlagerung zu Intensitätsänderungen.

entsprechen muß. Eine vollständige Zuordnung der ir-aktiven Frequenzen kann—wegen der fehlenden Korrelation zu isolierten IrO_6 -Oktaedern—nur über eine Schwingungsanalyse vorgenommen werden. Eine Aufteilung in die asymmetrischen Valenzen und Deformationen erscheint jedoch möglich, da sich eine voneinander getrennte höher- (ν_{as}) und niederfrequente Bandengruppe (δ_{as}) abzeichnet.

Diskussion

Im System $\text{BaO}-B_2^{3+}\text{O}_3-\text{IrO}_x$ treten zwei Reihen von Perowskiten auf: $\text{Ba}_2B^{3+}\text{Ir}^5\text{O}_6$ und $\text{Ba}_3B^{3+}\text{Ir}^{4,5+}\text{O}_9$. Während letztere ausnahmslos in einer Variante des hexagonalen BaTiO_3 -Typs kristallisieren, sind die Mehrzahl der Perowskite $\text{Ba}_2B^{3+}\text{IrO}_6$ kubisch, allein $\text{Ba}_2\text{InIrO}_6$ besitzt ebenfalls eine hexagonale BaTiO_3 -Struktur. In den Perowskiten $\text{Ba}_3B^{3+}\text{Ir}_2\text{O}_9$ hat die Frage nach der Kationenverteilung Interesse. Im Falle von $\text{Ba}_3\text{YIr}_2\text{O}_9$ ist die Differenz im Streuvermögen zwischen Iridium und Yttrium genügend groß, um hierüber durch Intensitätsberechnungen an Pulverdaten Hinweise zu erhalten. Der um mehr als 10% bessere R' -Faktor für Modell I gegenüber den Modellen II und III spricht für das Vorliegen einer Kationenordnung mit YO_6 -Einzeloktaedern und Ir_2O_9 -Doppelgruppen (1:2 Ordnung). Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen weisen in die gleiche Richtung. Für liegen einer geordneten Verteilung von In^{3+} und Ir^{5+} nahe, und zwar in Schichten senkrecht zu *c* abwechselnd (1:1 Ordnung).

Die Gitterkonstanten der kubischen Perowskite $\text{Ba}_2B^{3+}\text{IrO}_6$ nehmen mit sinkendem B^{3+} -Radius linear ab; die Werte der inhomogenen Präparate mit $B^{3+} = \text{Er}$, Yb , Sc (kubische Phase) liegen ebenfalls auf der extrapolierten Geraden. Die a -Werte aller

TABELLE VI
FIR- UND IR-SPEKTREN DER 6L-PEROWSKITE $Ba_3B^{3+}Ir_2O_9$ (BANDENLAGE (cm^{-1}))

B^{3+}	$\nu_{as(2Ir_2O_6)}$						$\delta_{as(2Ir_2O_6)}$			$T(B^{3+})$	$T(Ba)$
Sm	695sh	620vst	580sh	520st	470sh	325vst	310sh	270m		195st	115m
Eu	685sh	630vst	590sh	530st	470sh	325vst	315sh	275m		195st	115m
Gd	690sh	630vst	580sh	530st	480sh	325vst	315sh	275m		195st	115m
Dy	690sh	630vst	580sh	535st	480sh	330vst	320sh	280m		195vst	115m
Ho	680sh	635vst	575sh	530st	470sh	325vst	315sh	280m		195vst	115m
Yb	685sh	635vst	585sh	530st	465sh	330vst	310sh	280m		195vst	115m
Y	700sh	635vst	585sh	525st	460sh	330vst	315sh	280m		240vst, 175m	120m
In	690sh	630vst	585sh	525st	470sh	335m	300m	250m		210st	120m
Sc		615st	585sh	525st	475sh	350m	315st	290sh	260sh	200st	125m

Note. vst = sehr stark, st = stark, m = mittel, sh = Schulter.

hexagonalen Verbindungen $Ba_3B^{3+}Ir_2O_9$ sowie die c -Abmessungen mit den größeren B^{3+} -Ionen sinken ebenfalls monoton mit fallendem $r_{B^{3+}}$, während die c -Konstante der In-Verbindung und insbesondere diejenige für $B^{3+} = Sc$ gegenüber der extrapolierten Geraden bei zu hohen Werten liegt. Dieser Effekt ist—nachdem für die Iridium Sauerstoffoktader stets mit einem ähnlichen Platzbedarf zu rechnen ist (s. die Struktur- und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen)—so zu verstehen, daß durch den Einbau großer oktaedrisch koordinierter B^{3+} -Ionen die BaO_3 -Schichten stark aufgeweitet werden. Mit sinkendem $r_{B^{3+}}$ kommt es zunächst zu einem steilen Abfall von c , der für kleine, bereits besser in die Oktaederlücken passende B^{3+} -Ionen geringer ausfällt. Noch stärker ausgeprägt ist derselbe Effekt in den c -Werten der 12 L -Stapelvarianten $Ba_3LaB^{3+}W_2^{6+}\square O_{12}$ (19).

Ein Vergleich der Zelldimensionen der beiden in Ordnungsvarianten des hexagonalen $BaTiO_3$ -typs kristallisierenden In-Verbindungen, Ba_2InIrO_6 und $Ba_3InIr_2O_9$, ergibt für die In-ärmere Verbindung—wie nach den Ionenradien zu erwarten ist—die kleineren Werte (vgl. Tabelle I).

Alle Ir-Perowskite sind schwarz. Da sich ausnahmslos gut aufgelöste ir-Spektren

beobachten lassen, kann es sich nicht um metallische Leiter handeln, weil für diese eine kontinuierliche Absorption zu erwarten wäre (20, 21).

Von Interesse erscheint eine Gegenüberstellung mit den Zelldimensionen der entsprechenden Ru-Perowskite:

	a (Å)	a (Å)	c (Å)
Ba_2SmRuO_6 (22)	8,43 ₀	$Ba_3SmRu_2O_9$ (10)	5,92 ₂ 14,66 ₇
Ba_2DyRuO_6 (22)	8,35 ₅	$Ba_3YbRu_2O_9$ (10)	5,86 ₂ 14,43 ₆
Ba_2YRuO_6 (22)	8,33 ₇	$Ba_3YRu_2O_9$ (10)	5,88 ₇ 14,51 ₆

Obwohl die Ionenradien von Iridium und Ruthenium bei sehr ähnlichen Werten liegen ($r_{Ru^{4+}} = 0,620 \text{ \AA}$; $r_{Ru^{5+}} = 0,565 \text{ \AA}$; $r_{Ir^{4+}} = 0,625 \text{ \AA}$; $r_{Ir^{5+}} = 0,57 \text{ \AA}$ (23)), fallen die Gitterkonstanten der kubischen Ru^{5+} -Perowskite $Ba_2B^{3+}RuO_6$ stets kleiner aus. In den isotypen hexagonalen 6 L -Perowskiten $Ba_3B^{3+}Ir_2^{4,5+}O_9$ und $Ba_3B^{3+}Ru_2^{4,5+}O_9$ stimmen die a -Abmessungen jeweils praktisch überein, während die c -Werte in den Ru-Verbindungen stets um ein knappes Prozent niedriger liegen.

Anmerkung

Frau R. Hüpper gilt unser Dank für ihre Hilfe. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

1. L. KATZ UND R. WARD, *Inorg. Chem.* **3**, 205 (1964).
2. LAZY PULVERIX, Programme to calculate theoretical x-ray and neutron diffraction powder patterns, Geneva, 1.12.1977, from K. Yvon, W. Jeitschko, und E. Parthé.
3. K. YVON, W. JEITSCHKO, UND E. PARTHÉ, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 73 (1977).
4. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. II, p. 347, Kynoch Press, Birmingham, Ala. (1972).
5. J. G. DICKSON, L. KATZ, UND R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3026 (1961).
6. P. C. DONOHUE, L. KATZ, UND R. WARD, *Inorg. Chem.* **5**, 339 (1966).
7. A. J. JACOBSON UND A. J. CALVERT, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 447 (1978).
8. P. KÖHL UND D. REINEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **433**, 81, (1977).
9. P. KÖHL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **442**, 280 (1978).
10. U. TREIBER UND S. KEMMLER-SACK, Unveröffentlichte Ergebnisse.
11. R. D. BURBANKS UND H. T. EVANS, *Acta Crystallogr.* **1**, 330 (1948).
12. A. F. WELLS, "Structural Inorganic Chemistry," 4th ed., p. 1022, Oxford Univ. Press, London/New York (1975).
13. D. M. ADAMS UND D. C. NEWTON, "Tables for Factor Group and Point Group Analysis," Beckman-RIIC, Sunley House, Croydon, 1970.
14. C. P. KHATTAK UND D. E. COX, *Magnetism Lett.* **1**, 23 (1976).
15. S. KEMMLER-SACK UND H.-J. ROTHER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **448**, 143 (1979).
16. H. ROLLER UND S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **466**, 103 (1980).
17. H.-J. ROTHER, S. KEMMLER-SACK UND A. FADINI, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **436**, 213 (1977).
18. H. ROLLER, Dissertation, Tübingen, 1978.
19. H.-J. ROTHER UND S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **465**, 179 (1980).
20. J. GOPALAKRISHNAN, G. COLSMANN, UND B. REUTER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **424**, 155 (1976).
21. L. SCHÜTTE, G. COLSMANN, UND B. REUTER, *J. Solid State Chem.* **27**, 227 (1979).
22. H. BADER UND S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **466**, 97 (1980).
23. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).