

Les oxydes $\text{La}_{4-2x}\text{Ba}_{2+2x}\text{Cu}_{2-x}\text{O}_{10-2x}$: Une structure inédite constituée de groupements CuO_4 carrés plans isolés

C. MICHEL, L. ER-RAKHO, ET B. RAVEAU

Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, L.A. 251, Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement, Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France

Received December 31, 1980; in revised form March 18, 1981

Une phase inédite, $\text{La}_{4-2x}\text{Ba}_{2+2x}\text{Cu}_{2-x}\text{O}_{10-2x}$ a été isolée pour $0,15 \leq x \leq 0,25$. Elle cristallise dans le système quadratique avec des paramètres a et c voisins respectivement de 6,86 et 5,87 Å. L'étude structurale a été réalisée sur poudre, dans le groupe $P4/mbm$ au moyen des fonctions de Patterson et de Fourier différence sur la composition $x = 0,20$ ($a = 6,862(1)$ Å, $c = 5,871(1)$ Å). Elle a permis de mettre en évidence un squelette essentiellement formé de polyèdres AO_8 et AO_{10} ($A = \text{La}, \text{Ba}$), joints par les arêtes par les faces, alors que les groupes CuO_4 carrés plans sont isolés.

A new phase, $\text{La}_{4-2x}\text{Ba}_{2+2x}\text{Cu}_{2-x}\text{O}_{10-2x}$ has been isolated for $0.15 \leq x \leq 0.25$. It crystallizes in the tetragonal system, with a and c parameters close to 6.86 and 5.87 Å, respectively. The structural study was made from powder data (space group: $P4/mbm$) for $x = 0.20$ ($a = 6.862(1)$ Å, $c = 5.871(1)$ Å), using Patterson and Fourier functions. It has shown that the framework of this oxide is principally built up from edge- and face-sharing AO_8 and AO_{10} polyhedra, while the square planar CuO_4 groups are isolated.

Introduction

L'examen des relations structurales entre les phases La_2CuO_4 (1), LaSrCuO_4 (2), de type K_2NiF_4 et l'oxyde Sr_2CuO_3 (3), laissait penser que les systèmes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CuO-AO}$, où A est un ion alcalino-terreux, était susceptible de conduire à des structures apparentées. C'est ainsi qu'on a été isolés les oxydes $\text{La}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{6-x/2}$ ($A = \text{Sr}, \text{Ca}$) (4) formés de doubles feuilletés pérovskites lacunaires dans lesquels le cuivre présente une coordinence pyramidale à base carrée. La complexité des phases de ces systèmes due à l'aptitude du cuivre à prendre plusieurs types de coordinence, est accrue dans le cas où l'ion alcalino-terreux est le baryum, par la possibilité d'une ox-

ydation partielle du cuivre divalent en cuivre trivalent, par simple réaction à l'air. C'est le cas des pérovskites lacunaires $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14+x}$ (5) dans lesquelles trois types de coordinence du cuivre ont été observées simultanément: plan carré, octaédrique, pyramidale à base carrée. Nous décrivons ici une phase du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$ de structure inédite caractérisée par une coordinence plan carré du cuivre.

Synthèse et caractérisation des oxydes

$\text{La}_{4-2x}\text{Ba}_{2+2x}\text{Cu}_{2-x}\text{O}_{10-2x}$

Lors de la recherche de la phase $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14+x}$ (5), un nouvel oxyde a été observé dont la composition a été située dans le système $\text{La}_2\text{CuO}_4\text{-BaO}$. Cette

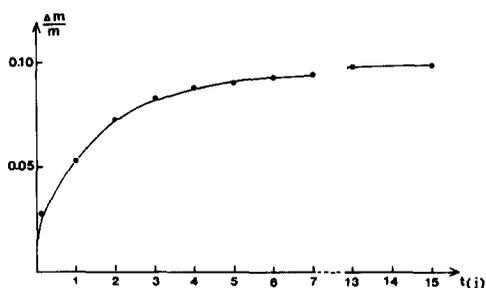


FIG. 1. Evolution à l'air de la masse de l'oxyde $\text{La}_{3,6}\text{Ba}_{2,4}\text{Cu}_{1,8}\text{O}_{9,6}$ en fonction du temps.

phase, de composition $\text{La}_{4-2x}\text{Ba}_{2+2x}\text{Cu}_{2-x}\text{O}_{10-2x}$ a été obtenue pur par chauffage des mélanges d'oxydes La_2O_3 , CuO et de carbonate BaCO_3 à 900°C , puis 1000°C pendant 24 heures en creuset de platine et pour $0,15 \leq x \leq 0,25$.

La phase ainsi obtenue est très sensible à l'humidité: elle absorbe l'eau atmosphérique relativement rapidement à l'air, comme le montre la Fig. 1 qui donne l'évolution de la masse en fonction du temps pour une composition ($x = 0,20$). Elle a donc été conservée en dessiccateur, ou pour des temps plus longs, en tube scellé sous vide. Néanmoins, l'étude de ce composé s'est révélée délicate, surtout en ce qui concerne l'analyse du cuivre trivalent dans ce composé.

La détermination de la teneur en oxygène a été effectuée par réduction sous hydrogène, à l'aide d'une microbalance Setaram. Compte tenu de l'hygroscopicité de cette phase, il n'est pas possible d'atteindre une précision supérieure à 1% sur la variation de masse. Cependant, les résultats obtenus montrent que, quelle que soit la composition analysée, la teneur en cuivre III n'excède jamais 5% de la teneur totale en cuivre.

Les diagrammes de diffraction X de ces phases ne présentent aucune isotypie avec des composés connus. Une étude par diffraction électronique a permis d'indexer sans ambiguïté ces diffractogrammes dans une maille quadratique de paramètres a

et c respectivement voisins de 6,9 et 5,9 Å (Tableau I). Ces paramètres ne varient pratiquement pas avec la composition.

Les densités mesurées par pycnométrie à 25°C dans le tétrachlorure de carbone, confirment la composition $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_{2+2x}\text{Cu}_{2-x}\text{O}_{10-x}$ ($Z = 1$) avec un bon accord entre les valeurs observées et calculées, compte tenu de la sensibilité de ces phases à l'humidité atmosphérique (Tableau I).

Etude structurale de la phase

$\text{La}_{3,6}\text{Ba}_{2,4}\text{Cu}_{1,8}\text{O}_{9,6}$

L'étude structurale de cette phase a été entreprise malgré l'absence de monocristaux et aussi malgré l'absence d'isotypie. Plusieurs raisons nous ont permis de penser qu'il était possible d'appliquer les techniques d'étude sur monocristal aux résultats observés ici sur poudre pour les diffractogrammes enregistrés avec un diffractomètre Philips pour la radiation $\text{CuK}\alpha$:

—Les conditions de réflexion— $0kl$, $k = 2n$ —observées en diffraction X et électronique montrent que trois groupes d'espace seulement sont possibles: $P4bm$, $P4b2$, $P4/mbm$.

—La formule générale de ces oxydes, très proche d'une formule idéale $\text{A}_6\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ conduit à un nombre relativement faible d'atomes par maille, et compte tenu des groupes possibles laisse penser que le nombre de paramètres variables dans ces phases est faible.

TABLEAU I

PARAMÈTRES CRISTALLINS ET DENSITÉS DES OXYDES
 $\text{La}_{4-2x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_{2-x}\text{O}_{10-2x}$

Composition	a (Å)	c (Å)	d_{exp}	d_{calc}
$\text{La}_{3,5}\text{Ba}_{2,5}\text{Cu}_{1,75}\text{O}_{9,5}$	6,861(2)	5,871(2)	6,56	6,56
$\text{La}_{3,6}\text{Ba}_{2,4}\text{Cu}_{1,8}\text{O}_{9,6}$	6,862(1)	5,871(1)	6,67	6,61
$\text{La}_{3,7}\text{Ba}_{2,3}\text{Cu}_{1,85}\text{O}_{9,7}$	6,859(2)	5,872(2)	6,67	6,63

—Le nombre relativement élevé d'informations: entre 0 et 48° en θ , 42 pics ont été mesurés, correspondant à 69 réflexions. 27 pics sont totalement indépendants et correspondent donc à une seule réflexion hkl .

Les intensités ont été mesurées par planimétrie des pics des diffractogrammes enregistrés à la vitesse de $\frac{1}{4}^\circ$ en 2θ par minute.

Les intensités des 27 réflexions indépendantes, corrigées de la multiplicité et du

PLG, ont été introduites dans un calcul de fonction de Patterson pour la symétrie du groupe de Laüe correspondant aux trois groupes d'espace possibles. L'analyse des résultats nous a conduit à retenir dans un premier temps les deux groupes $P\bar{4}b2$ (non centrosymétrique) et $P4/mbm$ (centrosymétrique) et de proposer pour les atomes de lanthane, de baryum et de cuivre les positions suivantes:

$$\begin{array}{l} \text{La, Ba: sites } 2(b) \quad 0, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\ \text{et sites } 4(g) \quad x, \frac{1}{2} + x, 0 \text{ avec } x \cong 0,173. \\ \\ \text{Cu: sites } 2(d) \quad \text{du group } P\bar{4}b2 \\ \text{ou sites } 2(c) \quad \text{du groupe } P4/mbm \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{La, Ba: sites } 2(b) \\ \text{et sites } 4(g) \\ \\ \text{Cu: sites } 2(d) \\ \text{ou sites } 2(c) \end{array}} \right\} \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$$

Ces résultats ont ensuite été introduits dans un calcul de Fourier différence en utilisant la symétrie du groupe non centrosymétrique. Les cartes de densité électronique ainsi obtenues font apparaître au niveau des positions des atomes métalliques des résidus assez faibles ainsi que des zones de densité électronique nettement plus importantes dont les positions sont tout à fait compatibles avec des positions d'atomes d'oxygène.

Les coordonnées des maxima des pics attribués aux oxygènes permettent de proposer pour ceux-ci les sites $2(a)$: $0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ des deux groupes restant, et des positions en $x, \frac{1}{2} + x, z$ avec $x \cong 0,343$ et $z = 0,238$, attribuables aux sites $8(k)$ du groupe centrosymétrique. C'est donc dans le groupe $P4/mbm$ qu'ont été effectués les calculs suivants.

Des calculs d'intensité ont alors été entrepris en utilisant cette fois les intensités des 69 réflexions. La structure est supposée ionique; les facteurs de diffusion des différents ions (6) ont été corrigés de la diffusion anormale (7). Les atomes de lanthane et de baryum sont supposés répartis statistiquement sur les deux sites possibles. Les sites

du cuivre sont occupés à 90%; par contre, dans un premier temps, nous avons supposé les sites des oxygènes totalement pleins.

Pour les valeurs des coordonnées variables données précédemment, et en donnant à tous les atomes un facteur d'agitation thermique isotrope égal à 1 \AA^2 , le facteur de confiance, calculé sur les intensités, prend la valeur de 0,145.

Plusieurs séries d'affinement ont été réalisées sur les coordonnées variables des positions atomiques ainsi que sur les facteurs d'agitation thermique isotropes en utilisant un programme d'affinement sur les intensités mis au point au laboratoire (8). Le facteur de confiance se fixe à la valeur de 0,059 pour des positions atomiques voisines des positions de départ. Cependant, le facteur d'agitation thermique de l'oxygène O(2) occupant les sites $8(k)$ ($B = 1,8 \text{ \AA}^2$) nettement plus élevé que celui des autres atomes, laissait entrevoir la possibilité pour les lacunes d'oxygène d'occuper ces sites. Une nouvelle série d'affinements, portant uniquement sur B_{O_2} , en mettant un taux d'occupation des sites $8(k)$ de 0,95 conduit aux résultats suivants: $R_1 = 0,058$; $B_{O(2)} =$

0,9 Å². Cette valeur acceptable du facteur de confiance témoigne du bon accord entre les intensités observées et calculées (Tableau II) pour les valeurs des divers paramètres variables contenus dans le Tableau III.

Des affinements, en libérant les paramètres variables dans les groupes *P4bm* et *P4b2*, n'ont pas mis en évidence d'amélioration du facteur de confiance.

Description de la structure et discussion

Bien que résultant d'une étude sur poudre, cette structure doit être considérée comme tout à fait significative, compte tenu du nombre faible de paramètres variables vis à vis du nombre d'informations.

Le Tableau IV qui rassemble les distances interatomiques montre que le cuivre

TABLEAU II
DISTANCES INTERRÉTICULAIRES, INTENSITÉS MESURÉES ET CALCULÉES POUR L'OXIDE $\text{La}_{3,8}\text{Ba}_{2,4}\text{Cu}_{1,8}\text{O}_{9,8}$

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>I</i> _{obs}	<i>I</i> _{calc}	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>I</i> _{obs}	<i>I</i> _{calc}
0 0 1	5,865	5,871	6,8	9,1	3 2 3	—	1,3644		
1 1 1	3,7416	3,7401	16,8	21,3	4 2 2	1,3595	1,3598	11,0	{ 0,3
0 2 0	3,4316	3,4310	1,7	1,9	2 1 4	1,3240	1,3241	4,5	{ 10,6
2 1 0	3,0677	3,0688	21,4	21,4	5 1 1	1,3120	1,3117	3,8	{ 4,9
0 2 1	2,9623	2,9622	100,0	102,9	0 4 3	1,2902	1,2900	6,8	{ 3,8
0 0 2	2,9342	2,9355	41,2	40,6	5 2 0	1,2725	1,2742		{ 6,0
2 1 1	2,7212	2,7197	63,2	66,1	4 1 3	1,2681	1,2678	10,3	{ 1,3
1 1 2	2,5137	2,5116	2,7	2,7	2 2 4	1,2558	1,2558	6,7	{ 6,9
2 2 0	2,4275	2,4261	26,2	25,1	3 3 3	1,2460	{ 1,2467		{ 5,3
2 2 1	2,2414	2,2422		{ 3,3	5 2 1		{ 1,2452	12,7	{ 6,9
0 2 2	2,2304	2,2305	5,5	{ 1,8	3 1 4	1,2160	1,2157		{ 5,3
3 1 0	2,1699	2,1699	25,8	26,2	4 4 0	1,2125	1,2130	9,4	{ 6,9
2 1 2	2,1217	2,1213	44,6	44,0	4 2 3	—	1,2075		{ 2,1
3 1 1	2,0368	2,0378	3,4	2,4	5 3 0	1,1768	1,1768		{ 1,4
3 2 0	1,9023	1,9032	0,7	0,9	0 0 5	—	1,1742	8,0	{ 3,8
2 2 2	1,8705	1,8701	23,0	21,6	5 2 2	1,1690	1,1689		{ 0,1
1 1 3	1,8144	1,8149	4,4	{ 4,1	0 6 0	1,1434	1,1437		{ 4,3
3 2 1	—	1,8104		{ 0,2	1 1 5	—	1,1413	5,4	{ 5,6
3 1 2	1,7447	1,7449	13,3	14,9	0 2 5	1,1110	1,1109		{ 0,7
0 2 3	1,7002	1,6999	21,6	20,3	5 1 3	1,1085	1,1089	6,5	{ 4,8
4 1 0	1,6640	1,6643	8,7	8,1	6 1 1	—	1,1078		{ 2,2
2 1 3		{ 1,6500		{ 10,9	4 1 4	1,1002	1,1008		{ 0,2
0 4 1	1,6483	{ 1,6466	24,0	{ 11,4	2 1 5	1,0966	1,0967		{ 4,6
3 3 0	1,6175	1,6174	3,7	3,5	5 3 2	1,0923	1,0923	18,9	{ 4,4
4 1 1	1,6009	1,6012	15,7	{ 15,7	3 3 4	1,0862	1,0869		{ 7,6
3 2 2	—	1,5969		{ 0,0	6 2 0	—	1,0850		{ 1,7
3 3 1	1,5592	1,5593	15,1	15,1	5 4 0	1,0713	1,0717		{ 0,1
4 2 0	1,5340	1,5344	8,6	9,0	5 2 3	1,0686	1,0678		{ 1,5
2 2 3	1,5230	1,5232	1,0	0,9	6 2 1	1,0669	1,0669		{ 2,1
4 2 1	1,4852	1,4845		{ 3,3	0 6 2	1,0657	1,0656		{ 8,7
0 4 2	1,4812	1,4812	6,8	{ 2,5	4 2 4	1,0602	1,0606	31,5	{ 8,5
0 0 4	1,4676	1,4677	7,7	7,3	2 2 5	—	1,0569		{ 5,1
3 1 3	1,4542	1,4533	14,7	{ 1,1	5 4 1	1,0541	1,0542		{ 0,2
4 1 2	1,4481	1,4478		{ 11,8	6 1 2	—	1,0530		{ 3,2
3 3 2	1,4170	1,4166	2,2	2,2					{ 0,1

TABLEAU III
PARAMÈTRES VARIABLES OBTENUS APRÈS AFFINEMENT

Atomes	Sites	Coordonnées			B (Å) ²
		x	y	z	
A(1)	(La, Ba)	2(b)	0,5	0,5	0,3(1)
A(2)	(La, Ba)	4(g)	0,1730(7)	½ + x	0,1(1)
	Cu	2(c) ^a	0,5	0,0	0,5(3)
	O(1)	2(a)	0,0	0,0	0,1(10)
	O(2)	8(k) ^a	0,365(4)	½ + x	0,9(7)

^a Sites occupés partiellement.

est au centre d'un carré formé par les atomes d'oxygène O(2): les distances Cu-O(2) sont en effet toutes égales, ainsi que les distances O(2)-O(2) (2,62(4) Å), alors que l'angle O(2)-Cu-O(2) est de 89,9°(1,0). Les distances Cu-O(2) (1,85 Å) sont plus courtes que celles habituellement rencontrées (1,90 à 1,96 Å), cependant, des distances Cu-O de l'ordre de 1,80 Å et où le cuivre est au degré d'oxydation II, ont déjà été rencontrées (9). Les groupements CuO₄ sont orientés suivant les plans (110) et (110) alternativement comme le montre la projection de la structure sur le plan (001) (Fig. 2). Les ions baryum et lanthane assurent la jonction entre les groupements CuO₄ qui sont isolés. Deux types de coordinence sont observés pour ces derniers suivant qu'ils sont localisés en A(1), à la cote z = ½,

comme les ions cuivre, ou en A(2) à la cote z = 0. Les sites A(1) sont entourés par 10 atomes d'oxygène situés à des distances comprises entre 2,935 et 2,975 Å; le polyèdre A(1)O₁₀ est donc construit à partir d'un prisme droit à base carré dont deux faces sont coiffées par un oxygène supplémentaire (Fig. 3a). Les sites A(2) sont entourés par huit atomes d'oxygène situés à des distances comprises entre 2,46 et 2,678 Å et forment un prisme trigonal bicappé A(2)O₈ (Fig. 3b). Compte tenu des facteurs de diffusion pratiquement identiques, des ions

TABLEAU IV
DISTANCES M-O DANS L'OXYPDE
La_{3,6}Ba_{2,4}Cu_{1,8}O_{9,6}

M-O	Distance (Å)
A(1)-O(1)	2,935(3) × 2
A(1)-O(2)	2,975(26) × 8
A(2)-O(1)	2,538(5) × 2
A(2)-O(2)	2,470(24) × 2
A(2)-O(2)	2,678(25) × 4
Cu-O(2)	1,855(23) × 4

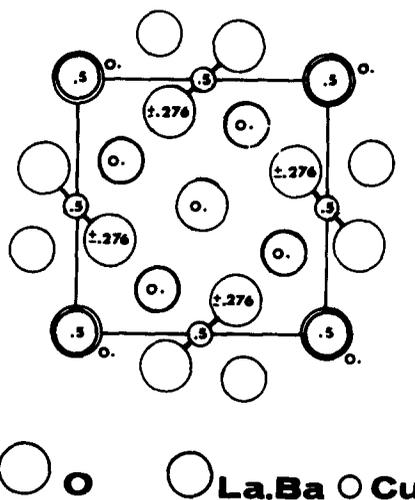


FIG. 2. Projection sur le plan (001) de la structure des oxydes La_{4-2x}Ba_{2+2x}Cu_{2-x}O_{10-2x}.

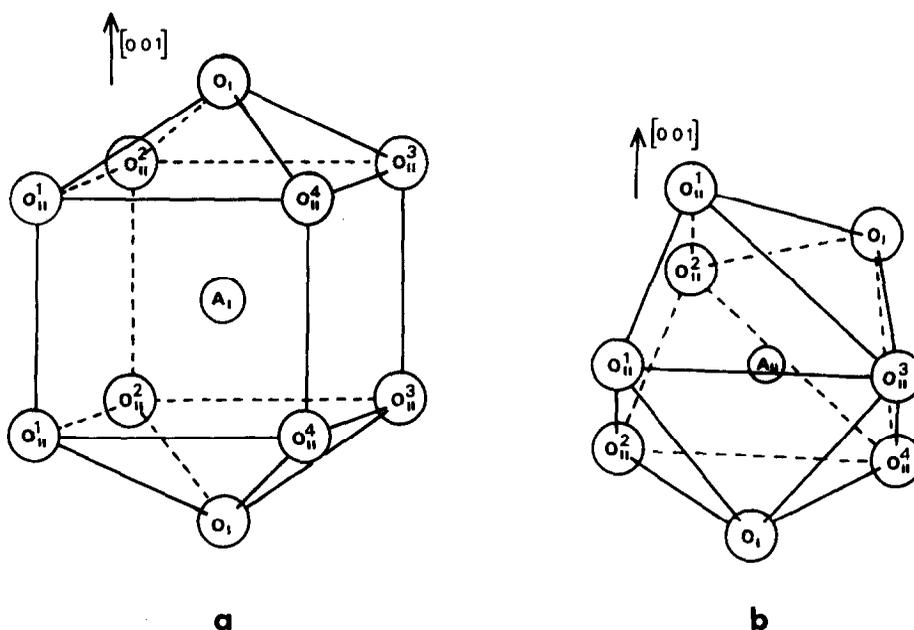


FIG. 3. Polyèdres de coordination: (a) polyèdre $A(1)O_{10}$; (b) polyèdre $A(2)O_8$.

Ba^{2+} et La^{3+} , il n'est pas possible de mettre en évidence un phénomène d'ordre entre les cations. Cependant, il est très probable que les sites $A(1)$ plus volumineux seront occupés de façon préférentielle par les ions baryum de plus grande taille. Une occupation totalement sélective de ces sites conduirait d'ailleurs à la structure idéale " $La_{4A(2)}Ba_{2A(1)}Cu_2O_{10}$ " qui n'a pas pu être synthétisée vraisemblablement pour des raisons thermodynamiques.

La cohésion de cette structure est donc assurée simultanément par les trois types de polyèdres CuO_4 , $A(1)O_{10}$ et $A(2)O_8$. Elle peut être décrite comme un empilement suivant c de deux types de couches de composition idéale respectivement $A(1)_2Cu_2O_5$ et $A(2)_4O_8$.

Les couches $A(1)_2Cu_2O_5$ (Fig. 4a) ont les centres de leurs polyèdres situés à la cote $\frac{1}{2}$. Dans ces couches, les groupes $A(1)O_{10}$ sont liés entre eux par leurs arêtes parallèlement à c , formant des files de polyèdres dirigés

suivant $\langle 110 \rangle$ et $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$. Les groupements CuO_4 dans ces couches mettent également en commun leurs arêtes parallèles à c avec les polyèdres $A(1)O_{10}$. Il est clair que la cohésion de ces couches est principalement assurée par les polyèdres $A(1)O_{10}$, dont l'enchaînement décrit à lui seul un réseau d'accueil pour les ions cuivre, permettant ainsi d'expliquer les écarts à la stoechiométrie observés pour cet élément.

Les couches $A(2)_4O_8$ peuvent être considérées comme constituées de groupes de demi-prismes trigonaux $A(2)O_6$ joints entre eux par une face (Fig. 4b); ces blocs sont alors liés dans la couche par les arêtes parallèles à l'axe c ; les atomes d'oxygène qui coiffent les faces de ces prismes pour donner les groupements $A(2)O_8$ sont alors communs à quatre blocs.

Les couches $A(1)_2Cu_2O_5$ et $A(2)_4O_8$ sont liées entre elles dans le plan (001) par mise en commun d'arêtes des trois types de polyèdres.

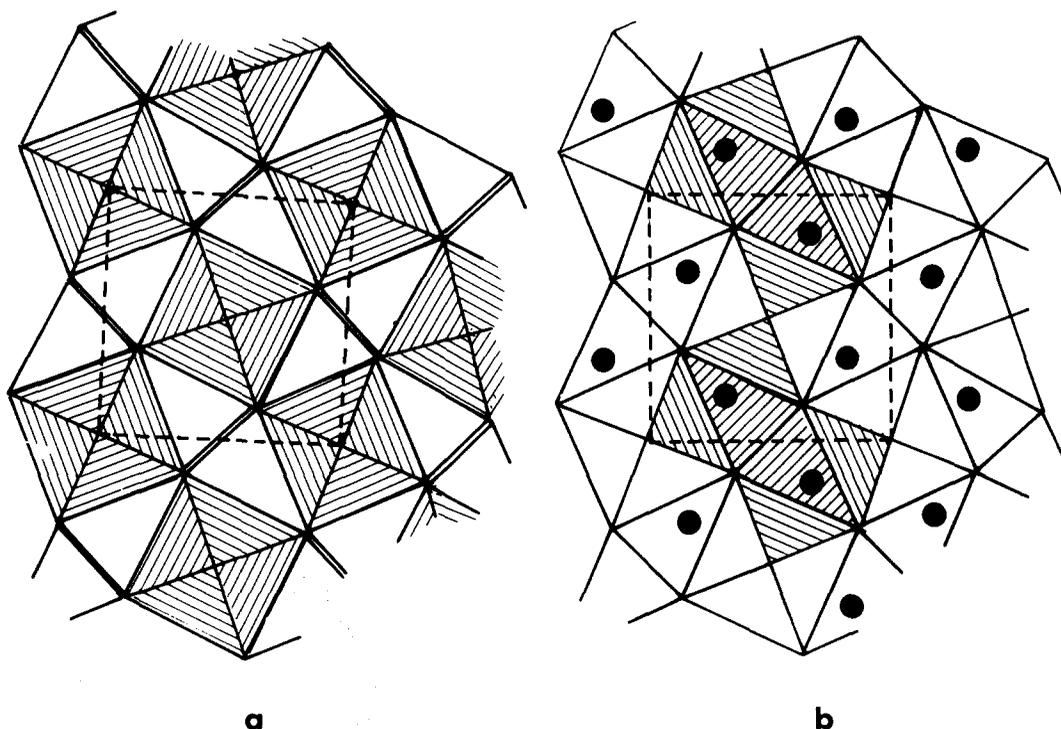


FIG. 4. Représentation perpendiculairement à c : (a) d'une couche $A(1)_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ composée de l'enchaînement de polyèdre $A(1)\text{O}_{10}$ (hachures) et de plans carrés CuO_4 ; (b) d'une couche $A(2)_4\text{O}_5$ avec mise en évidence de quelques prismes trigonaux dicappés (hachures).

Conclusion

Le comportement du cuivre dans ce composé se rapproche de celui observé pour les phases BaCuO_2 (9), Ca_2CuO_3 (10) et SrCuO_2 (10). Il s'en distingue cependant, et se particularise par rapport aux différents oxydes ternaires de cuivre actuellement connus par le fait que les groupements carrés CuO_4 sont isolés. La cohésion de la structure, essentiellement assurée par des polyèdres AO_{10} et AO_8 joints par les faces et les arêtes est une autre caractéristique originale qui explique aisément la possibilité d'écarts à la stoechiométrie à la fois sur l'oxygène et sur le cuivre. Une étude des caractéristiques électriques de cette phase est actuellement en cours.

Références

1. J. M. LONGO ET P. M. RACCAH, *J. Solid State Chem.* **6**, 526 (1973).
2. J. B. GOODENOUGH, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, T P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **8**, 325 (1973).
3. C. L. TESKE ET H. MÜLLER-BUSCHBAUM, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **371**, 325 (1969).
4. N. NGUYEN, L. ER-RAKHO, C. MICHEL, J. CHOISNET, ET B. RAVEAU, *Mater. Res. Bull.* **15**, 891 (1980).
5. L. ER-RAKHO, C. MICHEL, J. PROVOST, ET B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **37**, 151 (1981).
6. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
7. D. T. CROMER, *Acta Crystallogr.* **18**, 17 (1965).
8. C. C. PHAM, J. CHOISNET, ET B. RAVEAU, *Bull. Acad. Roy. Belg. Sci.* **61**, 473 (1975).
9. R. KIPKA ET H. MULLER-BUSCHBAUM, *Z. Naturforsch. B* **32**, 121 (1977).
10. C. L. TESKE ET H. MÜLLER-BUSCHBAUM, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **379**, 234 (1970).