



ELSEVIER

Thermochimica Acta 284 (1996) 397–406

thermochimica
acta

Über die thermische Entwässerung der Fluoridhydrate $\text{FeM}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Cr}$)

U. Bentrup

*Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e. V. Rudower Chaussee 5
D-12484 Berlin, Germany*

Eingegangen den 7. Juli 1995; angenommen den 9. August 1995

Zusammenfassung

Die thermische Entwässerung der Fluoridhydrate $\text{FeAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeVF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeCrF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurde thermoanalytisch, röntgenographisch und IR-spektroskopisch untersucht.

Die erste Entwässerungsstufe unter quasi-isobaren Bedingungen ist durch die Bildung der Dihydrate $\text{FeMF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ charakterisiert, welche mit $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isotyp sind. Die weitere Entwässerung verläuft unterschiedlich. Als wasserfreie Verbindung konnte lediglich FeAlF_5 erhalten werden. Bei den anderen untersuchten Verbindungen entstehen im Ergebnis der zweiten Entwässerungsstufe $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeVF}_5 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeCrF}_5 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$. Alle diese Phasen lassen sich ähnlich FeAlF_5 orthorhombisch indizieren. Diese orthorhombische Struktur wird offenbar durch geringe Mengen Wasser stabilisiert, denn die vollständige Entwässerung bewirkt deren Zersetzung. Im Ergebnis werden FeF_2 und die jeweiligen rhomboedrischen MF_3 -Phasen erhalten. FeAlF_5 ist bis etwa 600°C beständig und zerfällt dann ebenfalls zu FeF_2 und $\alpha\text{-AlF}_3$. $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist erstmals phasenrein dargestellt worden. Ausgehend von den Gitterparametern gibt es strukturelle Bezüge sowohl zu $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als auch zu HTB-FeF_3 .

Thermal dehydration of the fluoride hydrates $\text{FeM}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Cr}$)

Abstract

The thermal dehydration of the fluoride hydrates $\text{FeAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeVF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCrF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ has been investigated by thermoanalytical, X-ray and i.r. spectroscopic methods. The first dehydration step under quasi-isobaric conditions is characterized by the

formation of $\text{FeMF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ phases. They are isotypic with $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The following dehydration proceeds differently. Only FeAlF_5 has been found as definite dehydrated phase. Due to the second dehydration step, phases $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeVF}_5 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCrF}_5 \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ have been formed. Similar to FeAlF_5 , all these phases can be indicated orthorhombic. Obviously this orthorhombic structure has been stabilized by traces of water because the complete dehydration leads to the decomposition of this structure accompanied by the formation of FeF_2 and the rhomboedrical MF_3 -phases. The compound FeAlF_5 is stable up to 600°C , then it decomposes by forming FeF_2 and $\alpha\text{-AlF}_3$. $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ has been prepared as pure phase at the first time. Following from the lattice parameters structural relations exist between $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and HTB-FeF_3 .

Keywords: Mixed-metal fluoride heptahydrates; Thermal dehydration; Thermal analysis

1. Einleitung

Durch die thermische Zersetzung von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}](\text{Al}, \text{Fe})\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ läßt sich FeAlF_5 darstellen [1]. Allerdings ist diese Verbindung stets mit FeF_2 und $\alpha\text{-AlF}_3$ verunreinigt. Auf der Suche nach einer anderen Darstellungsmethode stießen wir auf die Heptahydrate des Typs $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Gemäß den Untersuchungen von Gallagher und Ottaway [2, 3] erfolgt der thermische Abbau der Heptahydrate zunächst über eine Dihydratstufe, welche jedoch nicht bei allen untersuchten Verbindungen als separate Stufe erfaßt werden konnte. Die Entwässerung der Dihydrate erfolgt im Temperaturbereich von 200 bis 300°C und führt zu meist amorphen Produkten, welche sich oberhalb 250°C zu MF_2 und HTB-MF_3 ¹) zersetzen. Bei Temperaturen über 500°C entstehen die rhomboedrischen MF_3 -Phasen neben MF_2 .

Wir haben nun versucht, über die thermische Entwässerung von $\text{FeAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ unter quasi-isobaren Bedingungen zu kristallinem, möglichst reinem FeAlF_5 zu gelangen. In Kenntnis der widersprüchlichen Ergebnisse die Dehydration von $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ betreffend [3, 6–9] haben wir diese Verbindung neben $\text{FeVF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeCrF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in unsere Untersuchungen mit einbezogen. Über die erhaltenen Resultate soll im folgenden berichtet werden.

2. Experimenteller Teil

Zur **Darstellung** der Heptahydrate $\text{FeMF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurde zunächst eine Lösung von 1g Fe in $50\text{ ml } 20\%$ iger HF hergestellt, zu der eine Lösung des jeweiligen dreiwertigen Metalls ($1,0\text{g Al}$, $1,0\text{g Cr}$, $1,43\text{g Fe}$, $3,2\text{g VCl}_3$) in 40% iger HF zugegeben wurde. Diese

¹ Von den Autoren wurden diese Phasen nicht näher charakterisiert. Aus dem Vergleich der angegebenen d -Werte in [3] folgt aber daß es sich um $\text{FeF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit HTB -Struktur handelt [4, 5]. Der Wassergehalt ist meist viel geringer [5], wobei dies keine Auswirkung auf die Struktur hat.

Im Folgenden werden die wasserhaltigen orthorhombischen FeF_3 -Phasen als HTB-FeF_3 bezeichnet. Ist FeF_3 angegeben, so handelt es sich um die wasserfreie rhomboedrische Form.

Lösung wurde zur Kristallisation stehen gelassen, der Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und luftgetrocknet.

Die Identifizierung der Verbindungen erfolgte röntgenographisch und IR-spektroskopisch. Alle erhaltenen Heptahydrate $\text{FeMF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sind isotyp.

Thermoanalytische Untersuchungen erfolgten an einem modifizierten Derivatographen Q 1500-D (MOM Budapest) in selbsterzeugter Atmosphäre.

Aufnahmebedingungen: Einwaage 200 mg, Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min, Referenzsubstanz Al_2O_3 , Atmosphäre Reinststickstoff 25 l/h, Sauggeschwindigkeit 16 l/h. Quasi-isobare Messungen in selbsterzeugter Atmosphäre erfolgten in einem konischen Pt-Tiegel. Für die *nicht* isobaren Messungen wurde ein offener Pt-Tiegel gleichen Volumens verwendet (Einzelheiten s. [10]).

Die DSC-Messungen erfolgten an einem DSC 7 (Perkin-Elmer) mit folgenden Aufnahmebedingungen: Einwaage 10–20 mg, Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min, Atmosphäre Reinststickstoff 1,6 l/h, Aluminium-Pfännchen (geschlossen und mit Löchern).

IR-Spektren wurden an einem FTIR-Spektrometer Mattson Galaxy 5020 mit KBr-Preßlingen aufgenommen.

Röntgenographische Untersuchungen wurden sowohl mit einer Guinier-de Wolff-Kamera als auch mit Pulverdiffraktometern (STOE, URD 6) durchgeführt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die thermische Entwässerung aller untersuchten Verbindungen verläuft unter quasi-isobaren Bedingungen (thermischer Abbau in selbsterzeugter Atmosphäre [10]) im wesentlichen über zwei Stufen (Abb. 1 und 2). Die erste thermogravimetrische Stufe entspricht der Abgabe von fünf Molen Wasser, das heißt, zunächst werden die Dihydrate gebildet. Im Vergleich zu den Untersuchungen von Gallagher und Ottaway [2] fanden wir deutlich voneinander getrennte Entwässerungsstufen, so daß es auf diese Weise gelang, die Dihydrate $\text{FeAlF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeVF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und auch $\text{FeCrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu isolieren und zu charakterisieren.

Strukturell sind alle neu dargestellten Dihydrate – die ermittelten Gitterparameter sind in Tab. 1 zusammengefaßt – mit $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [11] isotyp. Während die Fe/Al-, Fe/V- und Fe/Cr-Dihydrate in nur *einer* weiteren Stufe entwässert werden, verläuft die Entwässerung von $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in deutlich aufgetrennten *zwei* Stufen (Abb. 1c und 2c). Auf diese Problematik wird weiter unten gesondert eingegangen.

Die Entwässerung von $\text{FeAlF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ führt auf direktem Wege zu reinem FeAlF_5 . Aus Pulverdaten wurde die Struktur ab initio bestimmt [1]. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch (Tab. 2) und stellt den Aristotyp der Verbindungen des Typs $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5$ dar. Kennzeichnend für die Netzwerkstruktur sind trans-Ketten eckenverknüpfter AlF_6 -Oktaeder und rutilähnliche Ketten kantenverknüpfter $\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}_6$ -Oktaeder in c-Richtung.

Im Ergebnis der Entwässerung von $\text{FeVF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhielten wir bei 400°C ein Produkt, welches sich analog FeAlF_5 indizieren ließ (Tab. 2), lediglich die c-Achse mußte verdoppelt werden. IR-spektroskopisch waren jedoch noch geringe Spuren

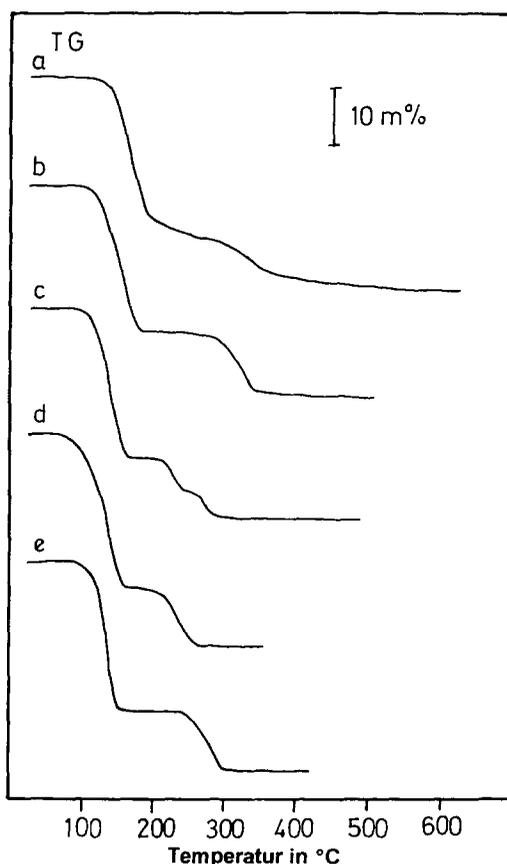


Abbildung 1. TG-Kurven der thermischen Entwässerung unter quasi-isobaren Bedingungen

Wasser nach zuweisen, so daß die Zusammensetzung korrekter Weise mit $\text{FeVF}_5 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ beschrieben werden muß. Der kleine exotherme Effekt in der DTA-Kurve von $\text{FeVF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bei 475°C ist auf eine teilweise Oxydation von V^{III} zurückzuführen, welche mit dem Zerfall von $\text{FeVF}_5 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ unter Bildung von FeF_2 und VF_3 gekoppelt ist.

Die Chrom-Verbindung verhält sich ähnlich. Hier wird bei 384°C ein Produkt erhalten, welches neben geringen Mengen einer Pyrochlorphase (eine solche wurde beispielsweise von Charpin und Macheteau [7] bei der Entwässerung von $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ beschrieben) eine weitere Phase enthält, die sich ebenfalls unter Verdopplung der c-Achse analog FeAlF_5 indizieren ließ (Tab. 2). IR-spektroskopisch war jedoch auch hier noch Wasser nachzuweisen, so daß die Zusammensetzung korrekter Weise mit $\text{FeCrF}_5 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ beschrieben werden muß. Nach einem geringen endothermen Effekt bei 460°C , welcher auf die Abgabe der restlichen 0,4 Mol Wasser zurückzuführen ist, konnte röntgenographisch lediglich FeF_2 und CrF_3 nachgewiesen werden. Das heißt, wie bei der Vanadium-Verbindung beobachtet, führt die Abgabe

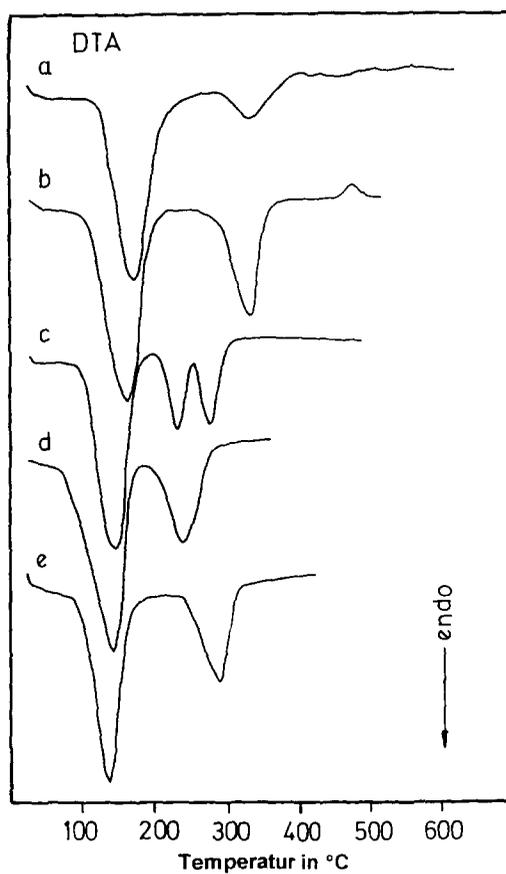


Abbildung 2. DTA-Kurven der thermischen Entwässerung unter quasi-isobaren Bedingungen

- a) $\text{FeCrF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{FeVF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,
 c) $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, d) $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, nicht quasi-isobar,
 e) $\text{FeAlF}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 1
 Gitterparameter (in pm) der Verbindungen $\text{FeM}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Verbindung	a	b	c	Literatur
$\text{FeAlF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	714,9	1046,1	668,2	diese Arbeit
$\text{FeVF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	752,2	1088,2	665,4	diese Arbeit
$\text{FeCrF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	743,5	1077,1	670,7	diese Arbeit
$\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	747,7	1086,2	665,2	[11]

Tabelle 2

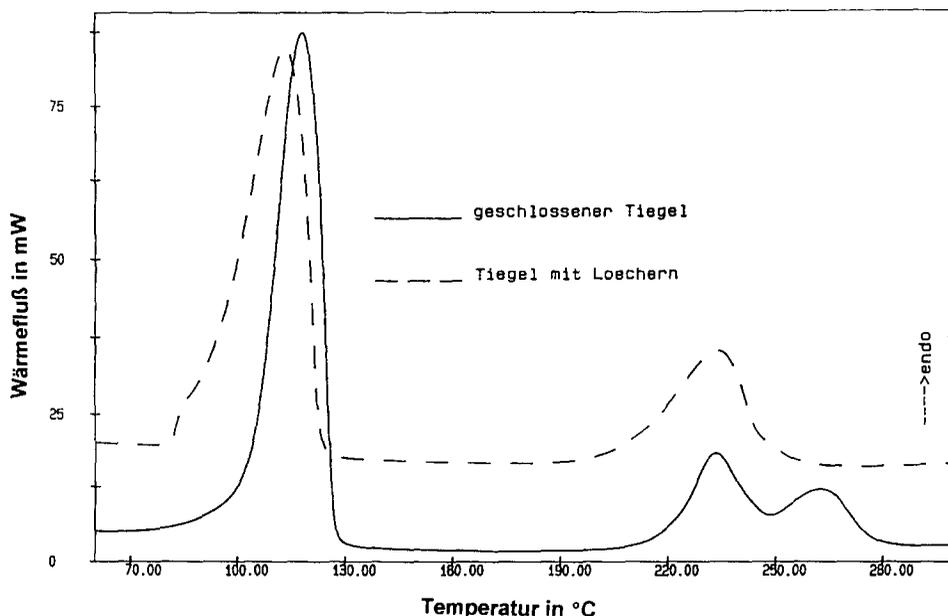
Gitterparameter (in pm) der Verbindungen $\text{FeM}^{\text{III}}\text{F}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sowie HTB-FeF_3

Verbindung	a	b	c	$V \cdot 10^6 \text{pm}^3$	Literatur
FeAlF_5	742,9	620,3	355,7	163,9	[1]
$\text{FeVF}_5 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$	739,9	651,1	756,9	368,3	diese Arbeit
$\text{FeCrF}_5 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$	740,5	651,4	757,8	365,5	diese Arbeit
$\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	756,8	1298,9	372,5	366,2	diese Arbeit
HTB-FeF_3	742,3	1273,0	752,6	711,2	[5]

des restlichen Wassers gleichzeitig zur Zerstörung der orthorhombischen Struktur unter Bildung der thermodynamisch stabilen Phasen FeF_2 und MF_3 .

Die thermische Entwässerung von $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verläuft – wie bereits erwähnt – zweistufig (Abb. 1c, 2c) mit DTA-Peaks bei 235 und 278°C.

Diese zweistufige Entwässerung des Dihydrats wird jedoch nur unter quasi-isobaren Bedingungen (geschlossener Tiegel) beobachtet. Unter konventionellen Bedingungen (offener Tiegel) wird nur eine Stufe gefunden (Abb. 1d, 2d). Auch DSC-Untersuchungen erbrachten das gleiche Ergebnis (Abb. 3). Im geschlossenen Tiegel (Deckel perforiert, N_2 -Strom) erfolgt die Entwässerung von $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zweistufig. Läßt man den Stickstoff jedoch durch den Tiegel strömen (Al-Pfännchen mit Löchern), so verläuft die Entwässerung nur einstufig. Das bedeutet, daß die Entwässerung vom Wasserdam-

Abbildung 3. DSC-Kurven der thermischen Entwässerung von $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

partialdruck abhängig ist. Folglich wird bei Realisierung eines bestimmten Wasserdampfpartialdruckes (selbsterzeugte Atmosphäre im geschlossenen Tiegel) die Bildung einer metastabilen Phase begünstigt.

Zur Klärung des Sachverhalts wurde die Entwässerung des Dihydrats bei ausgewählten Temperaturen unterbrochen, und die Entwässerungsprodukte röntgenographisch und IR-spektroskopisch untersucht.

Als Zwischenprodukte erhielten wir nach der zweiten Entwässerungsstufe bei 250°C ein grauvioletes, unmittelbar nach der dritten Entwässerungsstufe bei 280°C ein grauweißes und schließlich oberhalb 300°C ein hellbraunes Produkt.

Bei der grau violetten Phase handelt es sich um die gleiche Verbindung, die Gallagher und Ottaway [3] als A' beschrieben. Allerdings konnten die Autoren diese Phase A' nie in reiner Form erhalten. Es wurden zwar d-Werte angegeben, aber keine Gitterparameter bestimmt. Über den Wassergehalt der Produkte wurden keine Aussagen gemacht.

Die grauviolette Phase, die wir fanden, ist weder mit der von Charpin und Macheteau [7] beschriebenen Phase $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 0,95\text{H}_2\text{O}$ identisch, noch enthält sie HTB- FeF_3 , FeF_3 oder FeF_2 . Vielmehr handelt es sich in unserem Falle offenbar um eine phasenreine Verbindung (Abb. 4).

Wir haben diese grauviolette Phase orthorhombisch indizieren können. Die Gitterparameter sind denen von FeAlF_5 verwandt (Tab. 2). Aus dem IR-Spektrum der Verbindung folgt eindeutig das Vorhandensein von H_2O , wobei letzteres ähnlich

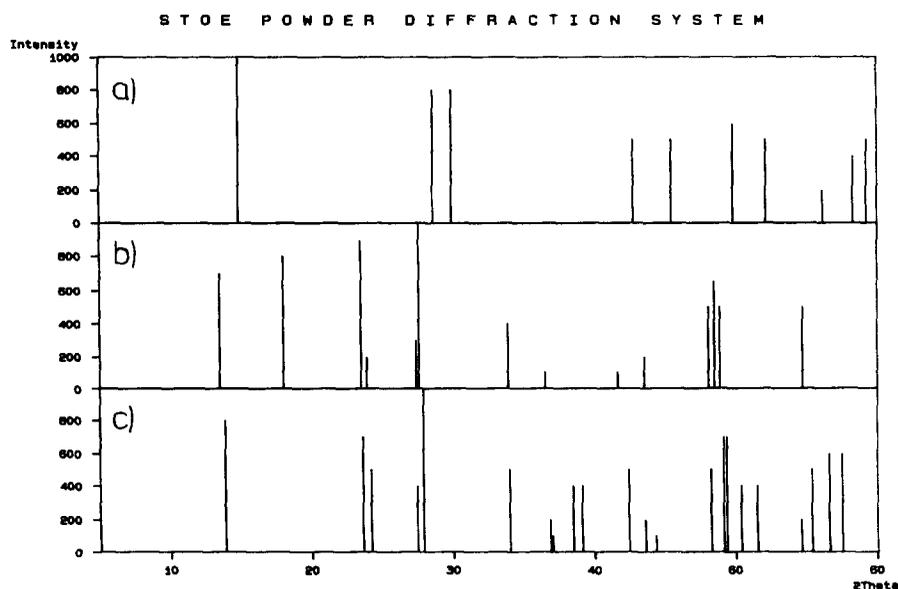


Abbildung 4. Vergleich der Röntgenpulverdiagramme von

- a) $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 0,95\text{H}_2\text{O}$ [7], b) $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [diese Arbeit]
 c) HTB- FeF_3 [4]

gebunden wie im Dihydrat vorliegt (Abb. 5). Aus dem thermoanalytisch bestimmten Masseverlust ergibt sich die Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Unmittelbar nach der dritten Entwässerungsstufe bei 280°C sind röntgenographisch FeF_2 und HTB-FeF_3 nachweisbar. Der IR-spektroskopisch ermittelte Wassergehalt von HTB-FeF_3 ist äußerst gering. Nach vollständiger Entwässerung oberhalb 300°C werden FeF_3 und FeF_2 als Reaktionsprodukte erhalten.

Die Bildung von Fe_2F_5 – wie von Brauer und Eichner [8] beschrieben – konnten wir, wie andere Autoren auch [2, 3, 6, 7, 9], nicht bestätigen.

Aus unseren Untersuchungen folgt vielmehr, daß weder Fe_2F_5 , FeVF_5 , noch FeCrF_5 stabil sind. Eine dem FeAlF_5 verwandte orthorhombische Struktur wird zwar

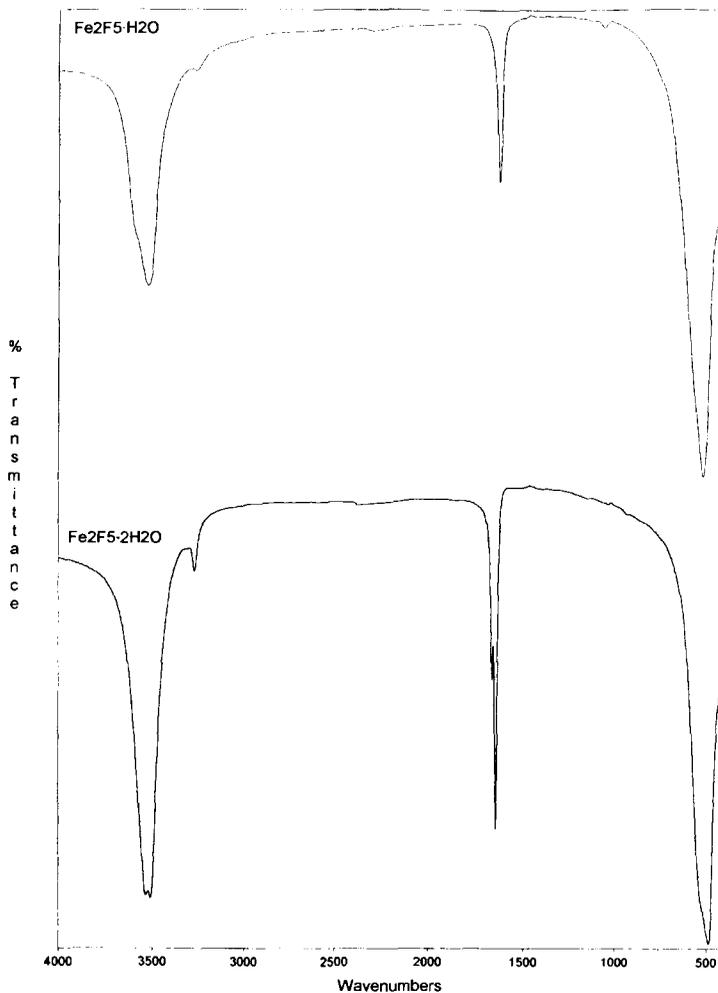


Abbildung 5. Vergleich der IR-Spektren von $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

gefunden, ist jedoch offenbar durch Wasser stabilisiert. Bei vollständiger Entfernung des Wassers bricht die Struktur zusammen, es werden FeF_2 und MF_3 gebildet. Da es sich bei $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ um eine metastabile Phase handelt, wird ihr Entstehen maßgeblich durch die Reaktionsbedingungen bestimmt. Die früheren Untersuchungen zur thermischen Entwässerung von $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3, 6–9] erfolgten unter jeweils verschiedenen, untereinander nicht vergleichbaren Reaktionsbedingungen. Infolgedessen ist es nicht verwunderlich, wenn unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden.

Durch die von uns angewandte quasi-isobare Reaktionsführung gelang es erstmals, $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ reproduzierbar und phasenrein darzustellen.

Arbeitet man *nicht* quasi-isobar und unterbricht die Entwässerung im zweiten Effekt (s. Abb. 1d, 2d) bei 240°C , so erhält man HTB- FeF_3 neben FeF_2 . IR-spektroskopisch ist noch Wasser nachweisbar.

Die von Charpin und Macheteau [7] gefundene kubische Pyrochlorphase $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$ entspricht von der Zusammensetzung her der unsrigen, jedoch nicht strukturell. Die Ausbildung der Pyrochlorstruktur scheint den speziellen Reaktionsbedingungen geschuldet, ist aber immer auch an das gleichzeitige Auftreten von HTB- FeF_3 und FeF_2 gebunden [7, 9].

Schließlich sei an dieser Stelle bemerkt, daß es durchaus Ähnlichkeiten zwischen den Strukturen von $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, FeAlF_5 und HTB- FeF_3 gibt. Auch aus dem Vergleich der Gitterparameter wird dieser Sachverhalt deutlich (Tab. 1 und 2). Für die Entwässerung von $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{I})$ zu $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{II})$ läßt sich beispielsweise ableiten

$$b_{\text{I}}/\sqrt{2} \rightarrow a_{\text{II}}, \quad c_{\text{I}} \cdot 2 \rightarrow b_{\text{II}}, \quad a_{\text{I}}/2 \rightarrow c_{\text{II}}.$$

Somit wird auch aus kristallgeometrischer Sicht die Produktfolge



Äußere Parameter wie Temperatur und Wasserdampfpartialdruck spielen dabei eine wesentliche Rolle sowohl im Hinblick auf die Bildung als auch die Struktur der Phasen.

Danksagung

Frau W. Winkler und Frau Dr. R. Wutzler sei an dieser Stelle für die Hilfe bei den experimentellen Arbeiten sowie bei der röntgenographischen Auswertung gedankt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.

References

- [1] J.L. Fourquet, Y. Calage und U. Bentrup, J. Solid State Chem., 108 (1994) 189.
- [2] K.J. Gallagher und M.R. Ottaway, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1977, 2212.

- [3] K.J. Gallagher und M.R. Ottaway, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1975, 978.
- [4] M.Y. Macheteau und P. Charpin, *C.R. Acad. Sc., C 275 (1972) 443*.
- [5] M. Leblanc, G. Ferey, P. Chevallier, Y. Calage und R. De Pape, *J. Solid State Chem.*, 47 (1983) 53.
- [6] D.B. Brown, E.G. Walton und J.A. Dilts, *J. Chem. Soc.*, 1980, 845.
- [7] P. Charpin und M.Y. Macheteau, *C.R. Acad. Sci, C 280 (1975) 61*.
- [8] G. Brauer und M. Eichner, *Z. anorg. allg. Chem.*, 296 (1958) 13.
- [9] Y. Laligant, G. Ferey und J. Pannetier, *Chemica Scripta*, 28 (1988) 101.
- [10] D.-H. Menz und U. Bentrup, *Z. anorg. allg. Chem.*, 576 (1989) 186.
- [11] Y. Laligant, J. Pannetier, P. Labbe und G. Ferey, *J. Solid State Chem.*, 62 (1986) 274.