

## Oxotellurate(IV) der Lanthanide: II. Die isotype Reihe $M_2Te_5O_{13}$ ( $M = Dy - Lu$ )

Oxotellurates(IV) of Lanthanides: II. The Isotypic Series  $M_2Te_5O_{13}$  ( $M = Dy - Lu$ )

Steffen F. Meier und Thomas Schleid

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Th. Schleid. Fax: +49(0)711/685-4241.

E-mail: schleid@iac.uni-stuttgart.de

Z. Naturforsch. **60b**, 720 – 726 (2005); eingegangen am 1. März 2005

For the shortly discovered formula type  $M_2Te_5O_{13}$  (triclinic,  $P\bar{1}$ ), the establishment of an isostructural series in the last third of the lanthanide family ( $M = Dy - Lu$ ) was possible. The excessive formula unit  $TeO_2$  additional to the well-known composition  $M_2Te_4O_{11}$  (monoclinic,  $C2/c$ ) leads to the slicing of the  $[M_2O_{10}]^{14-}$  layers which are typical for the tellurium-oxygen poorer compounds. By coupling together the bicapped trigonal prismatic ( $M1$ , CN = 8) and the pentagonal bipyramidal ( $M2$ , CN = 7) lanthanide-oxygen polyhedra *via* edges,  $[M_4O_{20}]^{28-}$  bands are formed stretching along the  $a$  axis and piling up to a primitive rod-packing. The linkage of these bands occurs parallel to the (010) plane *via* Te3 as well as *via* Te4 parallel to (100). Besides the usual 3+1 coordination, two of the five crystallographically independent tellurium sites are coordinated regularly fourfold ( $d(Te - O) \approx 186 - 213$  pm) and even 3+2-fold by oxygen atoms. The tellurium-oxygen polyhedra form corrugated layers running parallel to (101) which follow so close to each other that the tellurium-oxygen partial structure appears to be almost three-dimensional at a passing glance. As in  $M_2Te_4O_{11}$ -type representatives, the non-bonding electron pair (*lone pair*) of each  $Te^{4+}$  cation shows stereochemical activity which always appears to flock together in large tellurium neighboured positions.

**Key words:** Lanthanides, Oxotellurates(IV), Crystal Structures

### Einleitung

Als erster Vertreter des neuen Formeltyps  $M_2Te_5O_{13}$  für die Oxotellurate(IV) der dreiwertigen Lanthanide trat die champagnerfarbene und hydrolysestabile Holmiumverbindung in einkristalliner Form in Erscheinung, die im triklinen Kristallsystem (Raumgruppe  $P\bar{1}$ , Z = 2) strukturell charakterisiert werden konnte [1, 2]. Oxotellurate(IV) mit dieser Zusammensetzung entstanden allerdings erst bei der Umsetzung von Lanthanidsesquioxid ( $M_2O_3$ ) mit Tellurdioxid ( $TeO_2$ ) ab einem molaren Verhältnis von 1 : 7, dann jedoch annähernd phasenrein [1, 3]. Wird versucht, sie direkt mit einem molaren Verhältnis der Edukte von 1 : 5 zu synthetisieren, wie es die Summenformel  $M_2Te_5O_{13}$  suggeriert, so misslingt dies. Statt dessen bilden sich hierbei ausschließlich die  $M_2Te_4O_{11}$ -Vertreter [4–11], die somit gegenüber  $M_2Te_5O_{13}$  die wohl bevorzugten Verbindungen zu sein scheinen. Da sich für die Oxotellurate(IV) vom Formeltyp  $M_2Te_4O_{11}$  ( $M = La - Nd$ , Sm – Yb; Ausnahme: Lu [11]) [8] vor allem die Ver-

treter des vorderen Bereiches der leichten Lanthaniden als sehr gut zugänglich erwiesen haben, stellte sich zwangslässig die Frage, ob die Existenzgrenze der neuen Zusammensetzung ( $M_2Te_5O_{13}$ ) nun von  $Ho_2Te_5O_{13}$  [1, 2] aus auch bis an die beiden Enden des Bereiches der 4f-Elemente ausgeweitet werden könnte. In Richtung der schwereren Lanthanide ( $M = Er - Lu$ ) konnte dieses Vorhaben verwirklicht werden, in Richtung des Lanthans gelang die Ausweitung des Existenzbereiches jedoch nur noch bis hin zum direkten leichteren Nachbarn des Holmiums, nämlich für  $Dy_2Te_5O_{13}$ .

### Experimenteller Teil

Pulvergemenge aus  $M_2O_3$  ( $M = Dy - Lu$ ) und  $TeO_2$  im molaren Verhältnis 1 : 10 wurden mit dem 6-fachen Überschuss an CsCl als Flussmittel in evakuierten Kieselglasampullen (Restdruck ca.  $10^{-5}$  mbar) bei  $800^\circ C$  15 Tage lang getempert. Die sich anschließende Abkühlung erfolgte mit einer Geschwindigkeit von  $0,1^\circ C/min$ . Nach dem Öffnen der Ampullen konnten im Regulus große rechteckige und je nach Lanthanid-Triaktion farbige Plättchen ( $M = Dy, Yb, Lu$ :

Tab. 1. Kristallographische Daten für die Lanthanid(III)-Oxotellurate(IV)  $M_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$  ( $M = \text{Dy} - \text{Lu}$ ) und ihre Bestimmung<sup>a</sup>.  
 a) Kristallographische Daten. Kristallsystem: triklin, Raumgruppe:  $P\bar{1}$  (Nr. 2), Zahl der Formeleinheiten:  $Z = 2$ .

| Verbindung                            | Gitterkonstanten |             |             |                 |                |                 |  |  |                       |
|---------------------------------------|------------------|-------------|-------------|-----------------|----------------|-----------------|--|--|-----------------------|
|                                       | $a$<br>(pm)      | $b$<br>(pm) | $c$<br>(pm) | $\alpha$<br>(°) | $\beta$<br>(°) | $\gamma$<br>(°) | $V_m^b$<br>( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) | $D_x^c$<br>( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) | $r(M^{3+})^d$<br>(pm) |
| $\text{Dy}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 698,12(5)        | 863,71(7)   | 1058,46(9)  | 89,058(8)       | 86,842(8)      | 75,106(8)       | 185,43(4)  | 6,315(5)                                       | 116,7                 |
| $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 695,43(5)        | 862,68(7)   | 1056,72(9)  | 89,003(8)       | 86,810(8)      | 75,049(8)       | 184,14(4)  | 6,386(5)                                       | 115,5                 |
| $\text{Er}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 692,85(5)        | 861,73(7)   | 1055,07(9)  | 88,912(8)       | 86,778(8)      | 74,991(8)       | 182,91(4)  | 6,465(5)                                       | 114,4                 |
| $\text{Tm}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 690,39(5)        | 860,82(7)   | 1053,51(9)  | 88,823(8)       | 86,746(8)      | 74,934(8)       | 181,75(4)  | 6,514(5)                                       | 113,4                 |
| $\text{Yb}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 688,04(5)        | 860,01(7)   | 1052,05(9)  | 88,745(8)       | 86,713(8)      | 74,876(8)       | 180,65(4)  | 6,599(5)                                       | 112,5                 |
| $\text{Lu}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 685,78(5)        | 859,27(7)   | 1050,68(9)  | 88,669(8)       | 86,681(8)      | 74,818(8)       | 179,61(4)  | 6,658(5)                                       | 111,7                 |

<sup>a</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern 413664 ( $\text{Dy}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ ), 413665 ( $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ ), 413666 ( $\text{Er}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ ), 413667 ( $\text{Tm}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ ), 413668 ( $\text{Yb}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ ) und 413669 ( $\text{Lu}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ ) angefordert werden; <sup>b</sup> molares Volumen; <sup>c</sup> berechnete (röntgenographische) Dichte; <sup>d</sup> Radius des  $M^{3+}$ -Kations für CN = 8 (nach Shannon [14]).

b) *Messparameter.* Messgerät: Kappa-CCD (Fa. Nonius), verwendete Strahlung: Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 71,07$  pm; Graphit-Monochromator).

| Verbindung                            | Messbereich    |                |                | $F(000)$ | Absorptionskoeffizient |
|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------|------------------------|
|                                       | $\pm h_{\max}$ | $\pm k_{\max}$ | $\pm l_{\max}$ |          |                        |
| $\text{Dy}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 9              | 11             | 13             | 27,6     | 992                    |
| $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 11             | 13             | 17             | 35,0     | 996                    |
| $\text{Er}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 9              | 12             | 14             | 30,1     | 1000                   |
| $\text{Tm}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 8              | 11             | 13             | 27,5     | 1004                   |
| $\text{Yb}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 8              | 11             | 13             | 27,5     | 1008                   |
| $\text{Lu}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 11             | 14             | 17             | 36,4     | 1012                   |

c) *Datenreduktion.* Datenkorrekturen mittels Untergrund-, Polarisations- und Lorentzfaktoren; numerische Absorptionskorrektur: Programm X-SHAPE [15].

| Verbindung                            | Zahl der<br>gemessenen<br>Reflexe | davon<br>symmetrie-<br>unabhängig | $R_{\text{int}}$ | $R_{\sigma}$ | Zahl der<br>Reflexe mit<br>$ F_o  \geq 4\sigma(F_o)$ |
|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------|--------------|--|
|                                       |                                   |                                   |                  |              |  |
| $\text{Dy}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 18953                             | 2832                              | 0,050            | 0,029        | 2708   |
| $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 42421                             | 5370                              | 0,058            | 0,030        | 5147   |
| $\text{Er}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 31210                             | 3561                              | 0,071            | 0,028        | 3512   |
| $\text{Tm}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 20187                             | 2766                              | 0,058            | 0,028        | 2718   |
| $\text{Yb}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 19782                             | 2753                              | 0,043            | 0,027        | 2672   |
| $\text{Lu}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 42293                             | 5807                              | 0,091            | 0,052        | 5634   |

| Verbindung                            | $R_1$ | $R_1$ mit<br>$ F_o  \geq 4\sigma(F_o)$ | $wR_2$ | Goodness         | Extinktion | Restelektronendichte  |
|---------------------------------------|-------|--|--------|------------------|------------|---|
|                                       |       |  |        | of Fit<br>(GooF) | (g)        | $(\rho \text{ in } e^- \cdot 10^6 \text{ pm}^{-3})$<br>max.<br>min. |
| $\text{Dy}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 0,026 | 0,024                                  | 0,058  | 1,089            | 0,0029(1)  | 1,81<br>–2,00   |
| $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 0,028 | 0,026                                  | 0,064  | 1,111            | 0,0184(3)  | 2,98<br>–3,64   |
| $\text{Er}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 0,025 | 0,025                                  | 0,058  | 1,114            | 0,0114(2)  | 2,23<br>–2,54   |
| $\text{Tm}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 0,022 | 0,021                                  | 0,051  | 1,093            | 0,0069(1)  | 1,19<br>–1,50   |
| $\text{Yb}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 0,022 | 0,021                                  | 0,049  | 1,080            | 0,0162(2)  | 1,42<br>–1,83   |
| $\text{Lu}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ | 0,045 | 0,043                                  | 0,084  | 1,101            | 0,0241(7)  | 6,81<br>–5,97   |

d) *Strukturlösung und -verfeinerung.*

Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 [16]; Streufaktoren nach International Tables, Vol. C [17].

farblos,  $M = \text{Ho}$ : honigfarben,  $M = \text{Er}$ : blassrosa,  $M = \text{Tm}$ : fahlgrün) in lamellenartiger Anordnung, eingebettet in eine graue Matrix gesichtet werden, die sich in der nachfolgenden Untersuchung tatsächlich als Vertreter des Formeltyps  $M_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$  herausstellten. Oberhalb des Regulus rekristallisierte als Sublimat überschüssiges  $\text{TeO}_2$  [12, 13] in Form von einzelnen farblosen Polyedern und Spießen.

Vergleicht man zum Beispiel das gemessene Pulverdiffraktogramm (Stadi P-Diffraktometer, Fa. Stoe; Cu-K $\alpha 1$ -Strahlung,  $\lambda = 154,06$  pm, Germanium-Monochromator) einer mit Wasser gewaschenen Probe aus dem Regulus mit einem simulierten von  $\text{Lu}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ , so ist an den intensitätssstarken Peaks, die nicht  $\text{Lu}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$  zugeordnet werden können, abzuleiten, dass die hellgraue Matrix des Schmelzkuchens ebenfalls aus überschüssigem  $\text{TeO}_2$  besteht. Die Gegenüberstellung in Abb. 1 zeigt zudem anschau-

lich das für die  $M_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ -Vertreter charakteristische Peaktriplett bei  $27,2^\circ \leq 2\theta \leq 28,2^\circ$  ( $2\theta$ -Werte hier speziell für  $M = \text{Lu}$ ), durch welches auch isotype Pulverproben dieser Zusammensetzung immer recht sicher anhand ihres Pulverdiffraktogramms identifiziert werden können. Aus dem Schmelzkuchen wurde je einer der hydrolysestabilen, plattenförmigen Individuen der isotypen  $M_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ -Serie ( $M = \text{Dy} - \text{Lu}$ ) für Einkristalluntersuchungen präpariert und auf einem Kappa-CCD-Diffraktometer (Fa. Nonius) gemessen. Die kristallographischen Daten und weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen sind in den Tabellen 1 bis 4 zusammengestellt.

## Strukturbeschreibung und Diskussion

In der triklinen Kristallstruktur des Verbindungstyps  $M_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$  ( $M = \text{Dy} - \text{Lu}$ ) besetzt jedes Atom der Sum-





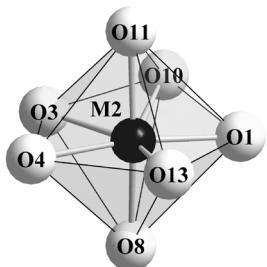
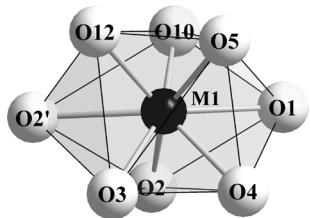


Abb. 2. Koordinationspolyeder um  $M_1$  und  $M_2$ .

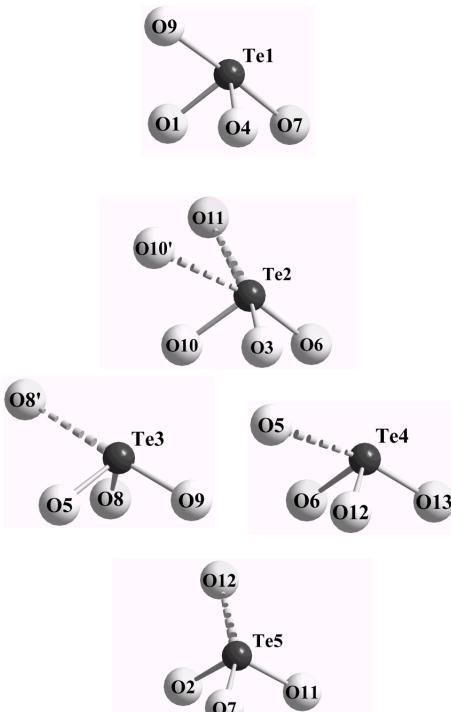


Abb. 4. Koordinationspolyeder um  $\text{Te}_1$  –  $\text{Te}_5$ .

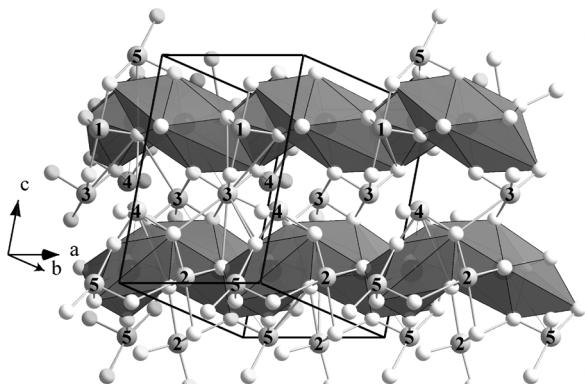


Abb. 3. Bandartige Lanthanid-Sauerstoff-Teilstruktur  $\infty \{[(M_1)_2(M_2)_2\text{O}_{20}]^{28-}\}$  längs [100].

entstehen dadurch Bänder, die längs [100] verlaufen (Abb. 3) und sich gemäß der *Niggli*-Schreibweise als  $\infty \{[(M_1)_2(M_2)_2\text{O}_{20}]^{28-}\}$  formulieren lassen. Die Gegenüberstellung mit der im  $\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ -Typ [4] vorliegenden Schicht  $\infty \{[\text{M}_2\text{O}_{10}]^{14-}\}$  zeigt, dass die Bänder aus diesem Netz als gleichsam über Auf trennung durch die „chemische Schere“  $\text{TeO}_2$  hervorgehend konstruiert werden können.

Ein Vergleich der Tellurlagen ergibt, dass  $\text{Te}_3$ ,  $\text{Te}_4$  und  $\text{Te}_5$  analog zu den Telluratomen im  $\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ -Typ [4] von drei nahen und einem weiter entfernten Sauerstoffatom umgeben werden (Abb. 4). Die Tellurlagen  $\text{Te}_1$  und  $\text{Te}_2$  sind hingegen von Sauerstoff vierfach bzw. mit CN = 3+2 koordiniert (Abb. 4). Insbesondere bei der  $[(\text{Te}_1)\text{O}_4]$ -Koordination

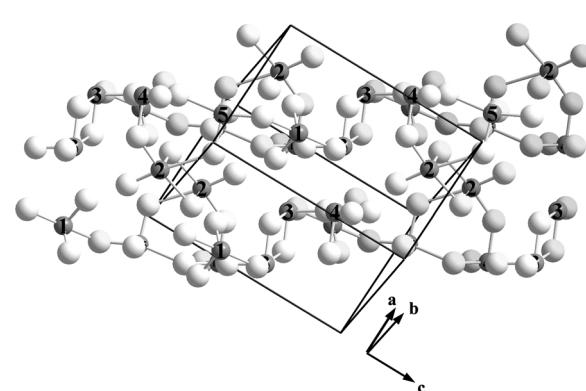


Abb. 5. Gewellte Oxotellurat(IV)-Schicht parallel zur (101)-Ebene.

( $d(\text{Te}_1 - \text{O}) \approx 186 - 213$  pm; vgl. Tab. 3) kommt die Verwandtschaft zum binären Tellurdioxid ( $\text{TeO}_2$ ) sehr gut zum Ausdruck, denn sowohl die  $\psi_{eq}^1$ -trigonal-bipyramidalen Koordinationsfiguren als auch die Te–O-Abstände ähneln den strukturellen Gegebenheiten im tetragonalen Paratellurit ( $\alpha\text{-TeO}_2$ :  $d(\text{Te} - \text{O}) \approx 190$  und 210 pm, je 2×) [12] und im orthorhombischen Tellurit ( $\beta\text{-TeO}_2$ :  $d(\text{Te} - \text{O}) = 188$ , 193, 207 und 220 pm) [13] frappierend. Eine Konstruktion von Tellur-Sauerstoff-Ketten als Basiselemente der Tellur-

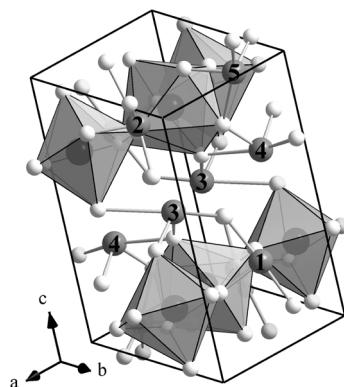


Abb. 6. Blick auf die Elementarzelle der  $M_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ -Struktur längs [110].

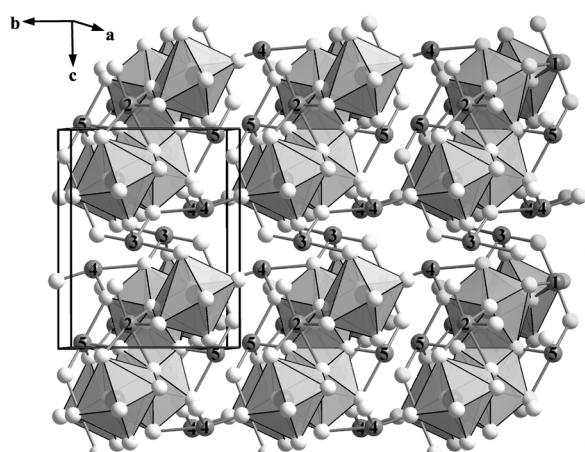


Abb. 7. Verknüpfung der längs [100] verlaufenden  $\frac{1}{2}[(M1)_2(M2)_2\text{O}_{20}]^{28-}$ -Bänder durch Oxotellurat(IV)-Baugruppen (bzw. über Te3 und Te4).

Sauerstoff-Teilstruktur scheint aufgrund der Vielfalt von Koordinationszahlen und -polyedern allerdings nicht mehr anschaulich möglich. Es ist daher einfacher, von einer parallel (101) verlaufenden gewellten Schicht zu sprechen, die von allen Telluratomen zusammen mit den sie koordinierenden Sauerstoffatomen gebildet wird (Abb. 5). Das *nicht*-bindende Elektronenpaar (*lone pair*) der  $\text{Te}^{4+}$ -Kationen tritt hingegen genauso wie im Formeltyp  $M_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  [8] durch sterische Aktivität in Erscheinung. Dies kann sowohl an den Polyedern sämtlicher Telluratome (Te1–Te5) erkannt werden als auch in der Projektion der Elementarzelle (Abb. 6), die stets große tellurbenachbarbare Hohlräume aufweist, in denen sich die stereochemische *lone-pair*-Aktivität gleichsam zusammenzurottet scheint.

Versucht man abschließend einen Überblick über die Wechselwirkungen zwischen den beiden Teilstruk-

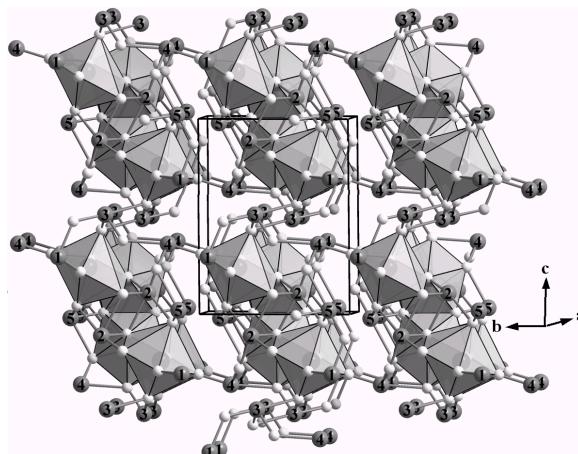


Abb. 8. Komplettes Modell der triclinen  $M_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ -Struktur.

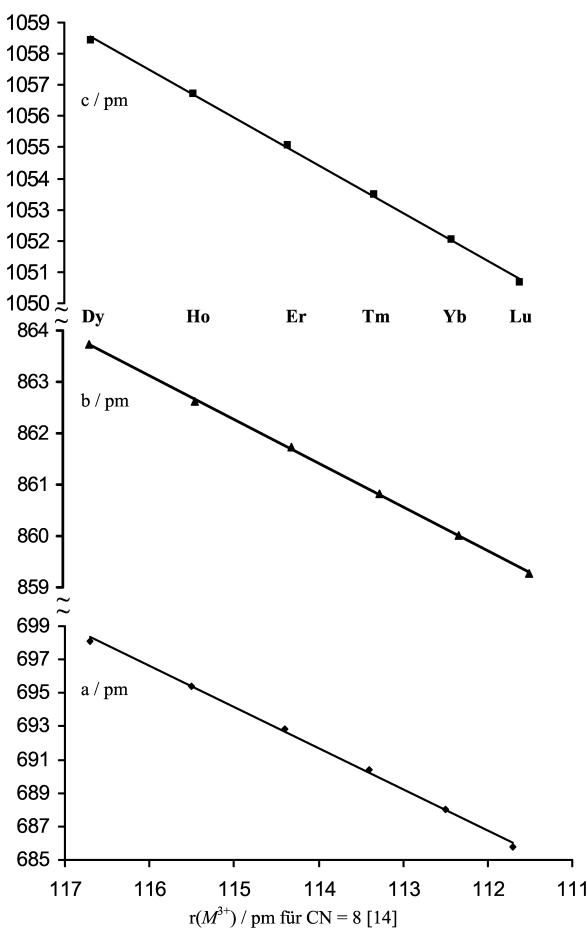


Abb. 9. Auftragung der Einkristallgitterkonstanten der triclinen Lanthanid(III)-Oxotellurate(IV)  $M_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$  ( $M = \text{Dy} – \text{Lu}$ ) gegen den  $M^{3+}$ -Ionenradius [14] der Lanthanid(III)-Kationen.

turen zu gewinnen, so lohnt es, dies anhand der Strukturveränderung beim Übergang vom  $\text{Nd}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ - zum  $\text{Ho}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$ -Typ [2] zu tun. Das Hauptmerkmal dieses Übergangs ist die Auflösung der  $^2\{[\text{M}_2\text{O}_{10}]^{14-}\}$ -Schicht zu  $^1\{[(\text{M1})_2(\text{M2})_2\text{O}_{20}]^{28-}\}$ -Bändern. Die Separierung der Bänder untereinander erfolgt in der (101)-Ebene durch zusätzliche Te<sub>3</sub>-Atome. Weitere Unterschiede bestehen bei der Verknüpfung jener Bänder, die aus unterschiedlichen, jedoch hier aufgetrennten Schichten stammen. Statt wie im Formeltyp  $\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  [4, 8] die Schichten über eine ( $\text{M}-\text{O}-\text{Te}2-\text{O}6-\text{Te}2-\text{O}-\text{M}$ )-Sequenz zu verknüpfen, sind die Bänder im Formeltyp  $\text{M}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$  nunmehr über ( $\text{M}1-\text{O}-\text{Te}4-\text{O}-\text{M}1$ )-Abfolgen in Richtung [010] miteinander verbunden (Abb. 7 und 8).

Aus den selben Gründen wie für die Vertreter des Formeltyps  $\text{M}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  [4–11] geschildert, bewirkt das vom Dysprosium bis zum Lutetium kleiner werdende Lanthanid(III)-Kation auch für die isostrukturelle Reihe  $\text{M}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$  eine sukzessive Verkleinerung der Elementarzelle im Verlauf der Lanthanidenkontraktion. Die Achslängen der Metrik nehmen hierbei von  $a \approx 698$ ,  $b \approx 864$ ,  $c \approx 1059$  pm für  $\text{Dy}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$  bis

nach  $a \approx 686$ ,  $b \approx 859$ ,  $c \approx 1051$  pm für  $\text{Lu}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$  annähernd linear ab (Abb. 9). Jedoch auch die Winkel der triklinen Metrik verändern sich stetig in geringem Umfang. Ausgehend von  $\text{Dy}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$  mit  $\alpha \approx 89,1^\circ$ ,  $\beta \approx 86,8^\circ$ ,  $\gamma \approx 75,1^\circ$  bis zu  $\text{Lu}_2\text{Te}_5\text{O}_{13}$  mit  $\alpha \approx 88,7^\circ$ ,  $\beta \approx 86,7^\circ$ ,  $\gamma \approx 74,8^\circ$  nehmen alle Winkel stetig etwas ab (vgl. Tab. 1). Eine plausible Erklärung für diesen Umstand kann nicht gegeben werden. Auf der anderen Seite hat dieser Effekt aber auch keine merklichen Auswirkungen auf die Kristallstruktur. Über Lanthanid(III)-Oxotellurate(IV) der Zusammensetzung  $\text{M}_2\text{Te}_3\text{O}_9$  [18] (z. B. monoklines  $\text{Dy}_2\text{Te}_3\text{O}_9$  und triklines  $\text{Lu}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ ) werden wir demnächst berichten [19].

#### Dank

Wir danken den Herren Dr. Falk Lissner und Dr. Ingo Hartenbach für die Einkristallmessungen, Herrn Dr. Herbert Thurn für die Durchführung der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen sowie dem Land Baden-Württemberg für die finanzielle Unterstützung durch Personal- und Sachmittel.

- 
- [1] F. A. Weber, Dissertation, Univ. Stuttgart (1999); F. A. Weber, Th. Schleid, Z. Kristallogr. **Suppl. 17**, 136 (2000).
  - [2] F. A. Weber, S. F. Meier, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **627**, 2225 (2001).
  - [3] S. F. Meier, Staatsexamensarbeit, Univ. Stuttgart (2000); Dissertation, Univ. Stuttgart (2002).
  - [4] A. Castro, R. Enjalbert, D. Lloyd, I. Rasines, J. Galy, J. Solid State Chem. **85**, 100 (1990).
  - [5] M. J. Redman, W. P. Binnie, J. R. Carter, J. Less-Common Met. **16**, 407 (1968).
  - [6] C. Parada, J. A. Alonso, I. Rasines, Inorg. Chim. Acta **111**, 197 (1986).
  - [7] I. Ijjaali, Ch. Flaschenriem, J. A. Ibers, J. Alloys Compds. **354**, 115 (2003).
  - [8] S. F. Meier, Th. Schleid, Z. Naturforsch. **59 b**, 881 (2004).
  - [9] Y.-L. Shen, J.-G. Mao, J. Alloys Compds. **385**, 86 (2004).
  - [10] M. L. Lopez, M. L. Veiga, F. Fernandez, A. Jerez, C. Pi-co, J. Less-Common Met. **166**, 367 (1990).
  - [11] P. Höss, G. Starkulla, Th. Schleid, Acta Crystallogr., in Vorbereitung.
  - [12] J. Leciejewicz, Z. Kristallogr. **116**, 345 (1961); O. Lindqvist, Acta Chem. Scand. **22**, 977 (1968); T. G. Worlton, R. A. Beyerlein, Phys. Rev. **B 12**, 1899 (1975); I. P. Kondratyuk, L. A. Muradyan, Yu. V. Pisarevskii, V. I. Simonov, Kristallografiya **32**, 609 (1987); P. A. Thomas, J. Phys. **C 21**, 4611 (1988).
  - [13] T. Ito, H. Sawada, Z. Kristallogr. **102**, 13 (1939); H. Beyer, Naturwissenschaften **52**, 155 (1965); H. Beyer, Z. Kristallogr. **124**, 228 (1967).
  - [14] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A **32**, 751 (1976).
  - [15] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, Programm HABITUS (als STOE-Version X-SHAPE), Giesen, Karlsruhe, Darmstadt 1995.
  - [16] G. M. Sheldrick, Programmpaket SHELX-97, Göttingen 1997.
  - [17] A. J. C. Wilson (ed.), International Tables for Crystallography, Vol. C, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, Boston, London (1992).
  - [18] S. F. Meier, Th. Schleid, Z. Kristallogr. **Suppl. 19**, 113 (2002).
  - [19] S. F. Meier, Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem., in Vorbereitung.