

Synthese und Untersuchung der Lanthanoidoxidnitratre $LnONO_3$ ($Ln = Pr, Nd$ und $Sm-Yb$)

Synthesis and Studies of Lanthanide Oxide Nitrates $LnONO_3$ ($Ln = Pr, Nd,$ and $Sm-Yb$)

Simone Dill und Hans-Jürgen Meyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18,
D-72076 Tübingen

Sonderdruckerfordernungen an Prof. H.-J. Meyer. E-mail: juergen.meyer@uni-tuebingen.de

Z. Naturforsch. **61b**, 11 – 16 (2006); eingegangen am 27. September 2005

The lanthanide oxide nitrates $LnONO_3$ with $Ln = Pr, Nd,$ and $Sm-Yb$ were synthesised by thermal decomposition of hydrated lanthanide nitrates. The compounds were refined isotypically to $YONO_3$ in the tetragonal space group $P4/nmm$ and the structure is closely related to the $PbFCl$ -type. Because of the orientational disorder of NO_3^- in this structure refinement a possible superstructure is discussed.

Together with the oxide ions, the metal ions form $[Ln_2O_2]^{2+}$ layers, alternating with double $(NO_3)^-$ layers. Lattice parameters were determined by powder X-ray diffraction, and the structure of $HoONO_3$ was refined by Rietveld analysis. Some thermoanalytical data are given and magnetic properties were measured for $LnONO_3$ with $Ln = Nd, Sm, Eu,$ and Gd .

Key words: Lanthanide Oxide Nitrates, $LnONO_3$, Structure Determination,
Thermal Decomposition

Einleitung

Zersetzungen wasserhaltiger Lanthanoidnitratre zu Oxiden, die über Oxidnitratre als Zwischenstufen verlaufen, wurden bereits in den 1960er Jahren näher untersucht [1]. Im Allgemeinen weisen viele Vertreter der Oxidnitratre eine enge Verwandtschaft zu den Oxidhalogeniden auf. Sillén, der eine Reihe von Oxidhalogeniden entdeckte, führte eine Einteilung gemäß der Zahl an Halogenidschichten, die die $[M_2O_2]$ -Metalloxidschichten voneinander trennen, ein [2, 3]. Als klassische Beispiele sind die Verbindungen $BiPbO_2I$ [4] (X_1 -Typ) und $BiOI$ [5] (X_2 -Typ) zu nennen.

Die Oxidnitratre lassen sich weitgehend in dieses Schema einordnen. Beispiele für den X_1 -Typ sind die Verbindungen $BiMO_2NO_3$ mit $M = Ca, Sr, Ba, Pb$ [6], in deren tetragonalen bzw. orthorhombischen Strukturen sich alternierend Schichten aus Nitratgruppen und $[BiMO_2]^+$ -Schichten entlang [001] stapeln. Weitere Vertreter sind die Verbindungen $LnBi_2O_4NO_3$ mit $Ln = Y, Sm-Dy, Er, Yb$ [7]. Hier liegt ebenfalls eine Schichtstruktur aus $(LnBi_2O_4)^+$ - und $(NO_3)^-$ -Schichten vor, die sich strukturell von $MBiO_2NO_3$ durch den Aufbau der Metalloxidschichten unterscheidet. $YONO_3$ [8] lässt sich hingegen dem X_2 -Typ zuordnen und weist eine enge Verwandtschaft zum $PbFCl$ -

Typ (Matlockit) auf. Die Verbindung wurde in der Raumgruppe $P4/nmm$ verfeinert und besteht aus alternierenden, doppelten Nitratschichten und $[Y_2O_2]^{2+}$ -Schichten entlang [001].

Die Struktur von $LaONO_3$ wurde im Rahmen von *in-situ*-pulverdiffraktometrischen Untersuchungen der Zersetzung von $La(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ [9] behandelt und anhand von Pulverdaten (*ex-situ*) isotyp zu $YONO_3$ verfeinert (Anmerkung: Vermutlich handelt es sich bei der angegebenen Raumgruppe $P4/nmm$ (Nr. 123) um einen Übertragungsfehler, die richtige Raumgruppe ist für beide Verbindungen $P4/nmm$ (Nr. 129)). Im weiteren Verlauf der thermischen Zersetzung an Luft bildet sich $La_3O_4NO_3$, das sich über das monokline Oxidcarbonat $La_2O_2CO_3$ zu La_2O_3 zersetzt.

An anderer Stelle wird über ein hydrothermal dargestelltes $LaONO_3$ [10] berichtet, das nach Zhang *et al.* eine dreidimensionale Netzstruktur bildet, in der Lanthan zehnfach koordiniert ist und in der Raumgruppe $Pnma$ kristallisiert. Dabei handelt es sich um das erste und bisher einzige Oxidnitrat der Lanthanoide, das über Einkristall-Röntgendiffraktometrie charakterisiert wurde.

$CeONO_3$ ist nicht bekannt. Bisher konnte nur das wasserhaltige monokline $Ce_2O(NO_3)_6(H_2O)_6 \cdot 2 H_2O$

| | Gitterkonstanten [Å] | c/a-Verhältnis | Volumen [Å ³] | Synthesebedingungen [°C/1h] | Zersetzungstemperatur [°C] |
|------------------------|--------------------------------|----------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| LaONO ₃ [9] | a = 4,127(4) c = 9,239(1) | 2,239 | 157,36(1) | – | – |
| PrONO ₃ | a = 4,0426(4) c = 9,368(2) | 2,317 | 153,09(5) | 400 | 402 |
| NdONO ₃ | a = 4,0110(8) c = 9,377(2) | 2,338 | 150,87(7) | 390 | 435 |
| SmONO ₃ | a = 3,9670(3) c = 9,4236(8) | 2,376 | 148,30(2) | 440 | 434 |
| EuONO ₃ | a = 3,943(1) c = 9,462(4) | 2,400 | 147,1(1) | 390 | 423 |
| GdONO ₃ | a = 3,9227(6) c = 9,502(3) | 2,422 | 146,21(7) | 390 | 431 |
| TbONO ₃ | a = 3,9038(3) c = 9,533(2) | 2,442 | 145,27(4) | 350 | 360 |
| DyONO ₃ | a = 3,8818(4) c = 9,589(2) | 2,470 | 144,49(5) | 390 | 425 |
| HoONO ₃ | a = 3,8586(2) c = 9,686(2) | 2,510 | 144,21(3) | 390 | 425 |
| ErONO ₃ | a = 3,8380(3) c = 9,841(2) | 2,564 | 144,96(4) | 380 | 420 |
| TmONO ₃ | a = 3,8252(3) c = 9,934(2) | 2,597 | 145,35(3) | 390 | 411 |
| YbONO ₃ | a = 3,803(3) c = 10,032(9) | 2,638 | 145,1(3) | 350, mehrphasig | keine TG/DTA |

Tab. 1. Gitterkonstanten, Synthesebedingungen und Zersetzungstemperaturen für LnONO₃ mit Ln = La, Pr, Nd und Sm - Yb.

charakterisiert werden. Die Zersetzung zu CeO₂ verläuft über die Verbindungen Ce₂O(NO₃)₆ · 3 H₂O und Ce₂O(NO₃)₆ [11], deren Zusammensetzungen aus thermoanalytischen Daten bestimmt wurden.

In der Literatur werden weitere Lanthanoidoxidnitate vom Typ LnONO₃ zum Teil im Rahmen von thermoanalytischen und spektroskopischen Untersuchungen behandelt: Zersetzungen von Hydroxidnitraten der Lanthanoide verlaufen über Ln₂O₂(OH)NO₃ (Ln = La-Nd), LnONO₃ (Ln = La-Gd), Ln₃O₄NO₃ (Ln = La-Gd) und Ln₄O₅(NO₃)₂ (Ln = Dy-Yb). Für GdONO₃ wird aufgrund des tetragonalen Kristallsystems und der Reflexintensitäten angenommen, dass es im PbFCI-Typ kristallisiert [12]. Infrarot- und Raman-daten wurden von LnONO₃ (Ln = La, Gd, Eu und Dy) berichtet [13]. Mit Eu³⁺ dotierte Lanthanoidoxidnitate LnONO₃ (Ln = La, Gd) zeigen Photolumineszenz [14–17]. Neuere Experimente beschäftigen sich mit EuONO₃ in Kombination mit KNO₂ als Elektrodenmaterial für NO-Gas-Sensoren [18]. Laut aktuellen Untersuchungen findet die thermische Zersetzung von Yb(NO₃)₃ · 6 H₂O über zahlreiche Zwischenstufen statt, unter anderem tritt YbONO₃ als stabiles und kristallines Intermediat auf. Über detailliertere Strukturangaben wird auch an dieser Stelle nicht berichtet [19].

Bis heute fehlt in der Literatur eine vollständige Zusammenstellung der röntgenographischen Struktur-

daten der Lanthanoidoxidnitate vom Typ LnONO₃. Die Lanthanoidoxidnitate wurden daher nun gezielt dargestellt, röntgenographisch untersucht und ihre Zersetzungstemperaturen wurden mit Hilfe von DTA/TG-Messungen bestimmt. Ausgewählte Verbindungen wurden auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht.

Experimenteller Teil

Synthese

Die Sesquioxide der Lanthanoide Nd, Sm-Gd und Dy-Yb sowie Tb₄O₇ und Pr₆O₁₁ wurden in 2 N HNO₃ gelöst, die Lösungen bis zur Trockene eingedampft und die Rückstände im Simon-Müller-Ofen zwischen 360 und 400 °C für eine Stunde erhitzt. Dabei entstanden für Ln = Pr, Nd und Sm-Yb luftstabile Pulver mit der Zusammensetzung LnONO₃. Mit Cer und Lutetium konnten unter diesen Bedingungen keine entsprechenden Oxidnitate erhalten werden. Die Synthesebedingungen können Tab. 1 entnommen werden.

Röntgenographische Untersuchungen

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme (Winkelbereich 5° ≤ 2θ ≤ 130°, Aufnahmezeit 14 h, STOE Stadi-P, Ge-Monochromator, Cu-K_{α1}-Strahlung) der LnONO₃-Verbindungen konnten tetragonal primitiv indiziert werden. Die Ergebnisse der Indizierungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Eine Strukturverfeinerung wurde exemplarisch für HoONO₃ mit

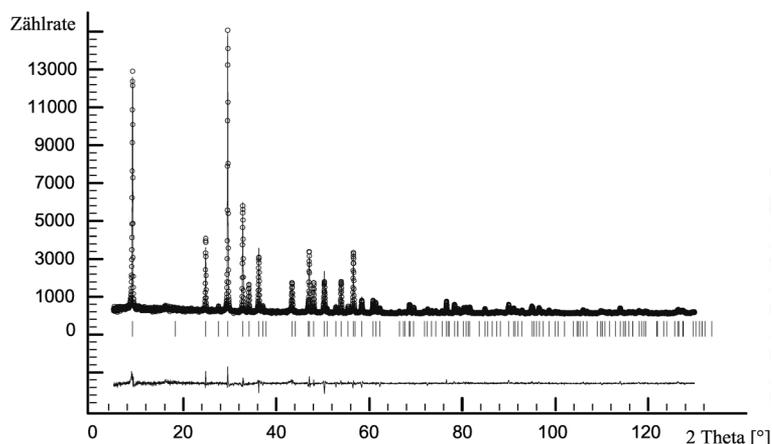


Abb. 1. Gemessenes (○) und berechnetes Pulverdiffraktogramm (–) von HoONO_3 mit Differenzkurve (unten). Die senkrechten Linien geben die Reflexlagen von HoONO_3 wieder.

Tab. 2. Röntgenographische Daten der Pulververfeinerung von HoONO_3 .

| | |
|---------------------------------|---|
| Raumgruppe | $P4/nmm$ (Nr. 129) |
| Gitterkonstanten | $a = 3,85688(6) \text{ \AA}$ $c = 9,6874(2) \text{ \AA}$ |
| Formelmasse | 242,93 g/mol |
| Datensammlung | STOE-STADI P |
| Strahlung | $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) |
| Winkelbereich | $5^\circ < 2\theta < 130^\circ$ |
| Messtemperatur | 298(2) K |
| Belichtungszeit | 14 h |
| Zahl der unabhängigen Reflexe | 107 bzw. 99 (Stufe 0,5) |
| Zahl der verfeinerten Parameter | 29 |
| R_{Bragg} | 7,1 % |
| R_{wp} | 12,8 % |
| R_{exp} | 5,71 % |
| R_{p} | 9,65 % |
| χ^2 | 4,99 |

Tab. 3. Lageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter (in $\text{pm}^2 \cdot 10^{-4}$) der Atome in HoONO_3 als Ergebnis der Pulververfeinerung.

| Atom | x | y | z | U_{eq}^* | Besetzungsfaktor |
|------|----------|-----|-----------|-------------------|------------------|
| Ho | 1/4 | 1/4 | 0,8831(1) | 0,014(1) | 1 |
| O(1) | 1/4 | 3/4 | 0 | 0,007(2) | 1 |
| N | 1/4 | 1/4 | 0,339(1) | 0,009(3) | 1 |
| O(2) | 1/4 | 1/4 | 0,458(1) | 0,010(2) | 1 |
| O(3) | 0,034(1) | 3/4 | 0,739(1) | 0,005(2) | 1/2 |

* U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

dem Programm Fullprof in der Raumgruppe $P4/nmm$ durchgeführt. Dabei wurden als Startparameter die Lagen von YONO_3 [8] verwendet. Abb. 1 zeigt den Vergleich der gemessenen und berechneten Diffraktogramme von HoONO_3 , sowie die Lage der Bragg-Reflexe und die Differenzkurve. Die Daten zur Strukturbestimmung sind in Tab. 2, Atomlagen in Tab. 3 und ausgewählte Bindungslängen in Tab. 4 angegeben.

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen (in \AA) und Bindungswinkel (in $^\circ$) von HoONO_3 .

| | | | | |
|-------------|------------|-------------|------------|----------|
| N-O(2) | 1,16(2) | N-O(3) | $2 \times$ | 1,33(1) |
| Ho-O(1) | $4 \times$ | Ho-O(3) | $4 \times$ | 2,524(5) |
| O(2)-N-O(3) | $2 \times$ | O(3)-N-O(3) | | 111,3(8) |

Magnetische Untersuchungen

Proben der Verbindungen NdONO_3 , SmONO_3 , EuONO_3 und GdONO_3 wurden in Gelatine kapseln gefüllt und mit einem SQUID-Magnetometer der Fa. Quantum-Design MPMS bei 100 Gauß im Temperaturbereich $5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ untersucht. Zur Berechnung des paramagnetischen Anteils an der Gesamtsuszeptibilität wurden bei der Korrektur die Gelatine kapseln mit einem Wert von $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ und die diamagnetischen molaren Ionenssuszeptibilitäten [20] berücksichtigt.

Thermoanalytische Untersuchungen

Zur Untersuchung des Zersetzungsverhaltens wurden die Oxidnitate (ca. 50 mg) in einer TG/DTA-Apparatur (Netzsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 429) in einem Korundtiegel an Luft mit einer Aufheizrate von 2 K/min bis auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Zersetzungstemperaturen (onset-Punkte) sind in Tab. 1 angegeben.

Ergebnisse und Diskussion

Strukturbeschreibung

Die hier untersuchten Lanthanoidoxidnitate LnONO_3 mit $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ und $\text{Sm}-\text{Yb}$ wurden isotyp zu YONO_3 [8] in der tetragonalen Raumgruppe $P4/nmm$ verfeinert. Die Struktur ist eng verwandt mit der PbFCl -Struktur. Auch eine Reihe von Oxidhalogeniden, wie z. B. YOCl [22] kristallisiert in diesem Strukturtyp. In der Struktur von YONO_3 stapeln sich

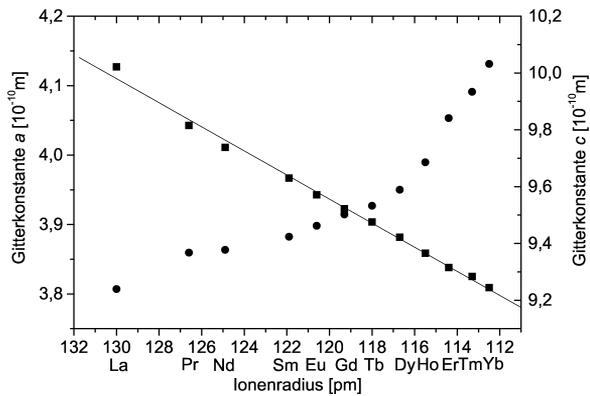


Abb. 2. Auftragung der Gitterkonstanten a (■) und der Gitterkonstanten c (●) gegen den Radius der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen.

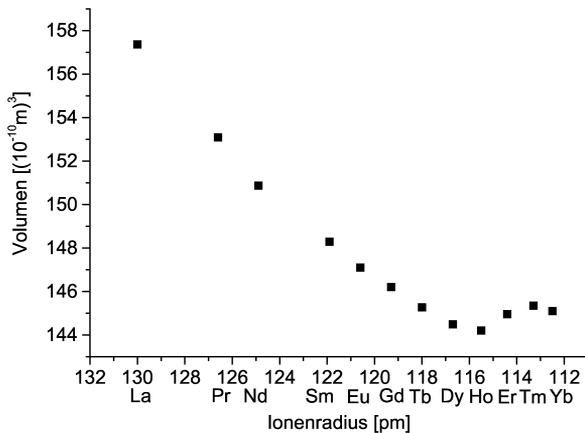


Abb. 3. Auftragung des Zellvolumens gegen den Radius der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen.

alternierend doppelte Schichten aus Nitratgruppen und $[Y_2O_2]^{2+}$ -Schichten entlang $[001]$. Die Oxidionen besetzen dabei die Tetraederlücken zwischen den Metallionen, und die Nitratgruppen nehmen die Position der Halogenide in den Oxidhalogeniden ein. Y wird von vier Oxidionen und vier Nitrationen koordiniert, so dass sich ein verzerrtes quadratisches YO_8 -Antiprisma ergibt. Die Strukturverfeinerung in der Raumgruppe $P4/nmm$ führt zu einer Fehlordnung der Nitrationen mit zwei unterschiedlichen Orientierungen parallel zu (100) und (010) . Die Wyckoff-Position $8i$ ist deshalb nur zur Hälfte mit $O3$ besetzt. Bei der Verfeinerung von $YONO_3$ wurden von Pelloquin *et al.* auch mögliche orthorhombische Raumgruppen ausprobiert [8]. Die Autoren berichten, dass sich dann jedoch die Sauerstoffatome zweier Nitratgruppen symmetriebedingt zu nahe kommen. Auch konnten

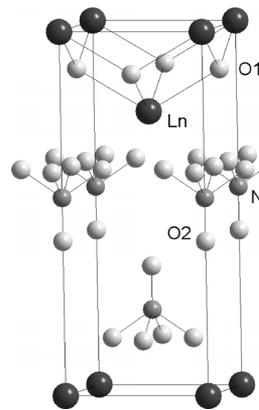


Abb. 4. Struktur von $LnONO_3$ mit $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu-Yb$. Zur besseren Übersicht wurde der Ursprung der Zelle um $-1/4, -1/4, 0,1169$ verschoben. Die Nitrat-Ionen sind als Superposition ihrer zwei fehlgeordneten Orientierungen gezeichnet.

sie keine zusätzlichen Überstrukturreflexe, die durch eine alternierende Anordnung der Nitratgruppen in der ab -Ebene auftreten sollten, beobachten. Abb. 4 zeigt die Struktur von $LnONO_3$ mit $Ln = Pr, Nd$ und $Sm-Yb$, gezeichnet anhand der Strukturdaten von $HoONO_3$. Die Lanthanoidionen sind in Form eines verzerrt quadratischen LnO_8 -Antiprismas umgeben.

Die für $HoONO_3$ berechneten N–O-Abstände ($1,16(2)$ Å und $2 \times 1,33(1)$ Å) stimmen gut mit den Abständen von $1,13(3)$ Å und $2 \times 1,33(2)$ Å in $YONO_3$ [8] überein. Der kürzeste Abstand zwischen den Sauerstoffatomen $O3$ benachbarter Nitratgruppen innerhalb einer Nitratschicht beträgt bei gleicher Orientierung der Nitratgruppen $1,67(1)$ Å und in $YONO_3$ $1,60(2)$ Å. Diese kurzen Abstände sprechen für eine Ordnung innerhalb der Schichten mit zueinander senkrecht stehenden Nitratgruppen, wie sie in der Untergruppe $Pbaa$ (nicht Standardaufstellung) mit $\sqrt{2}$ -fachen Gitterkonstanten a und b verwirklicht würde. Denkbar wäre auch eine Ordnung der Nitratgruppen in der ab -Ebene mit einer Fehlordnung in der c -Richtung.

Das Diffraktogramm von $HoONO_3$ wurde sorgfältig in Hinblick auf zusätzlich auftretende Reflexe untersucht. Abb. 5 zeigt einen Ausschnitt des aufgenommenen Diffraktogramms von $HoONO_3$ (unten) und der theoretisch berechneten Diffraktogramme für die ungeordnete Struktur in der Raumgruppe $P4/nmm$ (Mitte) und für die vollständig geordnete Struktur in der Untergruppe $Pbaa$ (oben). Die drei durch die Ordnung zusätzlich auftretenden Reflexe sind mit X gekennzeichnet. Aufgrund der geringen Intensität (1–2 %) der Reflexe kann aber keine eindeutige Zuordnung getroffen werden und die Strukturbeschreibung über das Fehlordnungsmodell in der Raumgruppe $P4/nmm$ erscheint hier sinnvoll.

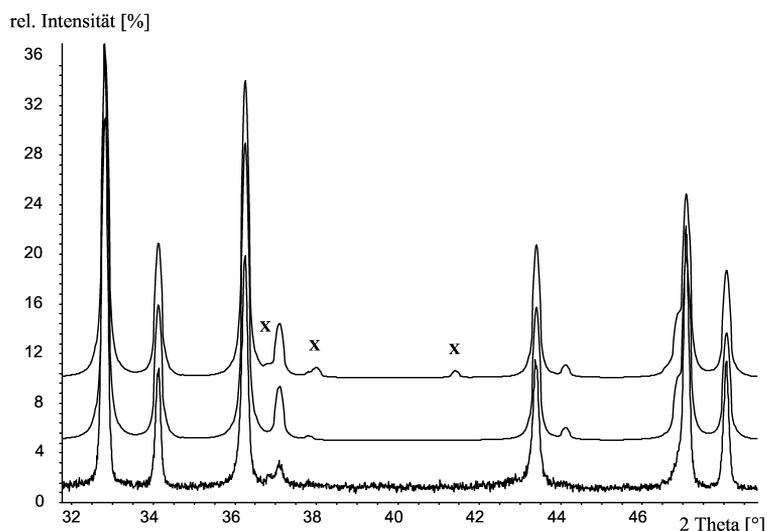


Abb. 5. Aufgenommenes Diffraktogramm von HoONO_3 (unten) und simulierte Diffraktogramme der fehlgeordneten Struktur von HoONO_3 in der Raumgruppe $P4/nmm$ (Mitte) sowie der geordneten Variante in der Untergruppe $Pbaa$ (oben). Die zusätzlich auftretenden Reflexe sind mit X gekennzeichnet.

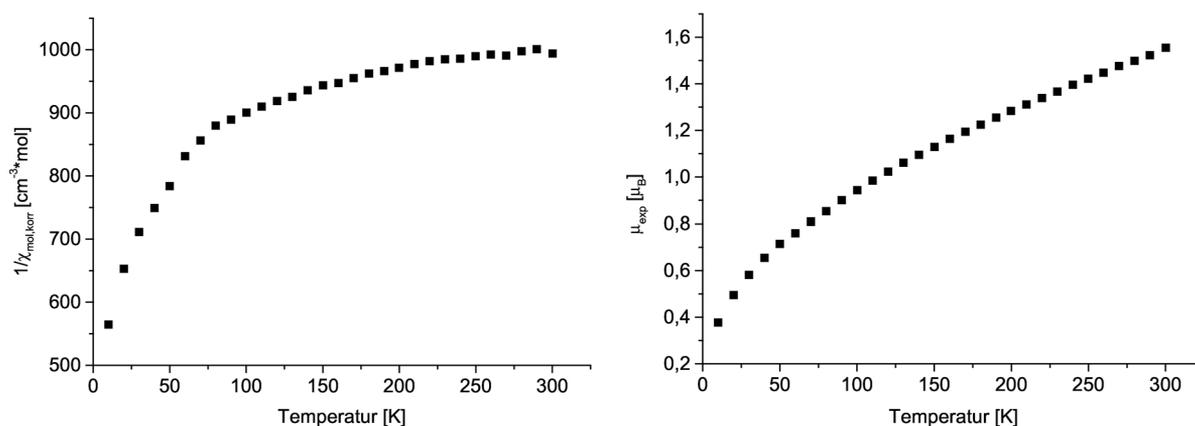


Abb. 6. Auftragung von $1/\chi_{\text{mol,korr}}$ (links) und μ_{exp} (rechts) gegen T für SmONO_3 .

Aus der Auftragung der Gitterkonstanten a gegen die Ionenradien [22] der Lanthanoide (KZ 8) resultiert ein linearer Verlauf. Erwartungsgemäß verringert sich die Gitterkonstante a mit abnehmendem Radius, c hingegen nimmt in dieser Reihe zu (Abb. 2). Dieser zunächst ungewöhnliche Verlauf lässt sich erklären, indem man den Abstand der Nitratschichten betrachtet: Damit sich bei Abnahme der Ionenradien der Lanthanoide, aus der eine Verkleinerung der Gitterkonstanten a resultiert, die Nitratgruppen zwischen den Nitratschichten nicht zu nahe kommen (O2-O2 Abstand zwischen den Schichten), rücken diese auseinander. Die Gitterkonstante c vergrößert sich. Daraus folgt ein zunächst abnehmendes Volumen von Pr-Ho, danach aber, da die Gitterkonstante c stärker zunimmt, als dass a abnimmt, eine leichte Volumenvergrößerung für Er und

Tm (Abb. 3). Das c/a -Verhältnis nimmt in der Reihe von Lanthan zu Ytterbium hin zu.

Magnetismus

Die Kurvenverläufe der Auftragungen von $1/\chi_{\text{mol,korr}}$ und μ_{exp} gegen T der Verbindungen NdONO_3 , SmONO_3 , EuONO_3 und GdONO_3 mit einer Koordinationszahl von acht für Ln^{3+} entsprechen den Erwartungen für dreiwertige Lanthanoid-Ionen in einem kubischen Ligandenfeld.

Beispielsweise ist bereits μ_{exp} des freien Sm^{3+} -Ions aufgrund energetisch eng liegender Multipletts temperaturabhängig, aber mit linearem Verhalten. Unter Berücksichtigung eines kubischen Ligandenfeldes ergeben sich bei $T < 200$ K Abweichungen vom linearen

Verlauf [20]. Abb. 6 bestätigt dieses Verhalten auch für SmONO_3 .

Die bei 300 K gemessenen magnetischen Momente betragen für NdONO_3 $3,52 \mu_B$, für SmONO_3 $1,55 \mu_B$, für EuONO_3 $3,43 \mu_B$ und für GdONO_3 $7,78 \mu_B$.

Thermoanalytische Untersuchungen

Untersuchungen zum Zersetzungsverhalten von LnONO_3 mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ und Tm zeigten, dass die endotherme Zersetzung mit Massenverlusten zwischen 12 und 15 % über eine nicht charakterisierte Zwischenstufe verläuft. Diese ist für $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$ und Ho relativ gut ausgeprägt und erstreckt sich über einen Temperaturbereich von 40

bis 80 K. Eine direkte Zersetzung unter vollständiger NO_x -Abgabe findet bei PrONO_3 und TbONO_3 statt. Bei NdONO_3 beobachtet man zwei Zwischenstufen (Massenverluste von 12 und 4 %), die zweite Stufe ist jedoch nicht sehr stark ausgeprägt. Diese Massenverluste lassen sich mit den in der Literatur [12] berichteten Zusammensetzungen $\text{Ln}_4\text{O}_5(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{NO}_3$ in Einklang bringen. Im Unterschied zu den Untersuchungen von Haschke [12], der für $\text{Ln} = \text{La-Gd}$ die Zusammensetzung $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{NO}_3$ und für $\text{Ln} = \text{Dy-Yb}$ die nitratreichere Zusammensetzung $\text{Ln}_4\text{O}_5(\text{NO}_3)_2$ berichtet, verläuft die Zersetzung gemäß den Massenverlusten für $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ und Tm über $\text{Ln}_4\text{O}_5(\text{NO}_3)_2$ und für $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ und Er über $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{NO}_3$.

-
- [1] W. W. Wendlandt, *Anal. Chim. Acta* **15**, 435 (1956).
 [2] L. G. Sillén, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **242**, 41 (1939).
 [3] L. G. Sillén, *Naturwissenschaften* **30**, 318 (1942).
 [4] J. Ketterer, V. Krämer, *Mater. Res. Bull.* **20**, 1031 (1985).
 [5] L. G. Sillén, *Z. Svensk. Kem. Tidskr.* **53**, 39 (1941).
 [6] P. Ziegler, I. Grigoraviciute, K. Gibson, J. Glaser, A. Kareiva, H.-J. Meyer, *J. Solid State Chem.* **177**, 3610 (2004).
 [7] N. Kumada, N. Takahashi, N. Kinomura, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **139**, 321 (1998).
 [8] D. Pelloquin, M. Louer, D. Louer, *J. Solid State Chem.* **112**, 182 (1994).
 [9] A.-E. Gobichon, J. P. Auffredric, D. Louer, *Solid State Ionics* **93**, 51 (1997).
 [10] Q. Zhang, C. Lu, W. Yang, S. Chen, Y. Yu, *Inorg. Chem. Commun.* **7**, 889 (2004).
 [11] N. Guillou, J. P. Auffredric, D. Louer, *J. Solid State Chem.* **112**, 45 (1994).
 [12] J. M. Haschke, *Inorg. Chem.* **13(8)**, 1812 (1974).
 [13] J.-C. G. Bünzli, E. Moret, J.-R. Yersin, *Helv. Chim. Acta* **66**, 762 (1978).
 [14] J.-C. G. Bünzli, B. Klein, V. Kasperek, J. Less-Common Met. **93**, 157 (1983).
 [15] J. Hölsä, M. Karppinen, *Eur. J. Solid. State Inorg. Chem.* **28**, 135 (1991).
 [16] J. Hölsä, M. Karppinen, E. Kestilä, *J. Alloys Compds* **207/208**, 65 (1994).
 [17] J. Hölsä, E. Kestilä, M. Karppinen, *Z. Phys. Chem.* **187**, 61 (1994).
 [18] A. Oda, S. Tamura, N. Imanaka, G. Adachi, *Chemical Sensors* **18 A**, 55 (2002).
 [19] B. A. A. Balboul, *Thermochim. Acta* **419**, 173 (2004).
 [20] M. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner Stuttgart-Leipzig (1999).
 [21] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **2**, 388 (1949).
 [22] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).