

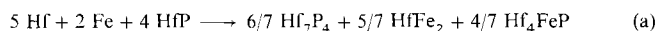
Das binäre Phosphid Hf_7P_4 – ein unerwartetes Syntheseprodukt**

Holger Kleinke und Hugo F. Franzen*

Professor Hans Georg von Schnering
zum 65. Geburtstag gewidmet

Trotz zahlreicher Untersuchungen binärer, ternärer und sogar quaternärer Pnictide und Chalkogenide der elektronenarmen Übergangsmetalle können auch heute noch neue binäre Verbindungen in diesen Systemen gefunden werden. Erst kürzlich wurden z. B. $\text{Zr}_2\text{P}^{[1]}$, $\text{Zr}_{1+x}\text{Te}_2^{[2]}$, $\text{Hf}_2\text{Se}_3^{[3]}$, $\text{Hf}_3\text{Te}_2^{[4]}$, $\text{Nb}_2\text{Te}_3^{[2]}$, $\text{Ta}_3\text{S}_2^{[5]}$, $\text{Ta}_2\text{Se}^{[6]}$, $\text{Ta}_2\text{Te}_3^{[7]}$ und $\text{Ta}_6\text{Te}_5^{[8]}$ hergestellt. Dabei stellten sich immer mehr die Unterschiede in der Chemie metallreicher Verbindungen von Hf und Zr sowie von Nb und Ta heraus: Zu keiner dieser Verbindungen existiert (bisher) das entsprechende Gegenstück mit dem homologen Metallatom, und die stöchiometrisch äquivalenten Phosphide $\text{Zr}_2\text{P}^{[1]}$ und $\text{Hf}_2\text{P}^{[9]}$ (oder $\text{Nb}_2\text{P}^{[10]}$ und $\text{Ta}_2\text{P}^{[11]}$) kristallisieren in unterschiedlichen Strukturtypen; dasselbe gilt für Nb_2Te_3 und Ta_2Te_3 oder $\text{Zr}_2\text{S}^{[12]}$ und $\text{Hf}_2\text{S}^{[13]}$. Im Fall ternärer Nb/Ta-Sulfide^[14] und -Telluride^[15] konnte gezeigt werden, daß das 5d-Metallatom die Atomlagen mit der höheren Metall-Metall-Bindungsordnung bevorzugt. Dementsprechend haben die binären Chalkogenide der 5d-Metalle Strukturen mit der höheren Zahl an Metall-Metall-Kontakten (vgl. z. B. Zr_2S mit Hf_2S und Nb_2Te_3 mit Ta_2Te_3).

Unter diesen Gesichtspunkten war es überraschend festzustellen, daß Hf_7P_4 ^[16] isostrukturell mit Zr_7P_4 ^[19] ist. Hf_7P_4 konnte durch Aufschmelzen von Hf, Fe und HfP im Molverhältnis 5:2:4 im Lichtbogen mit den bereits beschriebenen Arbeitstechniken^[20] synthetisiert werden. Das Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm der gemörserten Probe bestand ausschließlich aus den Reflexen von Hf_7P_4 , HfFe_2 und Hf_4FeP . Dies ist mit einer Reaktion gemäß Gleichung (a) in Einklang.



Einkristalle von Hf_7P_4 wurden durch sechsstündiges Tempern der Reaktionsmischung im Induktionsofen bei einer Temperatur von 1400 °C erhalten. Das zeigt, daß Hf_7P_4 thermodynamisch stabil ist; seine Bildung ist nur kinetisch gehemmt. Alle unsere Versuche, Hf_7P_4 ohne Zusatz von Fe herzustellen, führten lediglich zu Mischungen aus $\text{Hf}_2\text{P}^{[10]}$ und Hf_3P_2 ^[21]. Daraus, daß die EDS-Untersuchung des vermessenen Einkristalls keine meßbaren Mengen Fe ergab, ist zu folgern, daß kein Eisen in die Struktur von Hf_7P_4 eingebaut ist – in Einklang mit der Gleichförmigkeit der isotropen Temperaturfaktoren des Strukturmodells von Hf_7P_4 . Da die größte Lücke in der Struktur im Abstand von nur ca. 2.2 Å von vier Hf- und zwei P-Atomen umgeben ist, wird auch eine partielle Besetzung dieser Position mit Fe aus sterischen Gründen ausgeschlossen: Ein Hf-Fe-Abstand von 2.2 Å entspräche einer unrealistischen Bindungsordnung von 4.7, errechnet nach der Pauling-Beziehung (b)

$$d(n) = d(1) - 0.6 \lg n \quad (\text{b})$$

[*] Prof. Dr. H. F. Franzen, Dr. H. Kleinke
Ames Laboratory – DOE, Iowa State University
Ames, IA 50011 (USA)
Telefax: Int. + 515/294-5718
E-mail: franzen@ameslab.gov

[**] H. K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Postdoktoranden-Stipendium. Das Ames Laboratory wird von der Iowa State University für das US Department of Energy unter der Vertragsnummer D-7405-Eng-82 betrieben. Diese Arbeit wurde auch vom Office of the Basic Energy Sciences, Materials Science Division, Department of Energy, gefördert.

mit $r_{\text{Hf}} = 1.452$ und $r_{\text{Fe}} = 1.170$ Å^[22] (n = Bindungsordnung). Neben dem eindeutigen Ergebnis der EDS-Untersuchung sprechen auch noch folgende Gründe gegen eine statistische Präsenz anderer Heteroatome: 1) Die hohe Ausbeute macht den Einbau einer signifikanten Menge an Fremdatomen in Hf_7P_4 unwahrscheinlich. 2) Nach dem Aufschmelzen im Lichtbogen in einer Argonatmosphäre wurde das Tempern im Hochvakuum ($p = 10^{-7}$ Torr) durchgeführt, so daß kaum Verunreinigungen auftreten können. Selbst wenn man eine Stabilisierung von Hf_7P_4 durch Sauerstoff in Betracht zieht, wo auch immer dieser herkommen mag, ergibt die Lückenanalyse der Hf_7P_4 -Struktur keine sinnvollen Sauerstoffpositionen: Entweder wären die resultierenden Hf-O-Abstände zu klein (< 1.76 Å innerhalb der Hf_6 -Oktaeder, gegenüber Hf-O-Bindungslängen von 2.05 Å in der Struktur von monoklinem HfO_2)^[23], oder aber es würden P-O-Abstände < 2.4 Å auftreten. Letzteres ist wegen der anzunehmenden gefüllten Valenzschalen von P und O nicht zu vermuten. Ohnehin wurde in keiner der Lücken eine signifikante Restelextronendichte ermittelt.

Das Flußmittel Eisen scheint essentiell für die Bildung von Hf_7P_4 zu sein. Wir nehmen an, daß darin auch der Grund zu sehen ist, daß die Existenz von Hf_7P_4 trotz umfangreicher Studien der Hf-reichen binären^[24] und ternären Phosphide^[25] bisher verborgen blieb. Obwohl Flußmittel bereits zuvor erfolgreich genutzt wurden, um brauchbare Einkristalle metallreicher Verbindungen wie Hf_3Te_2 (mit KCl als Flußmittel)^[4] und Zr_2S (mit Cr)^[26] zu züchten, wurden die meisten der zu Beginn erwähnten Pnictide und Chalkogenide durch Reduktion einer metallärmeren Verbindung mit dem entsprechenden Metall oder auch ausgehend von den Elementen hergestellt, was häufig nur zu sehr kleinen Kristallen führte. Nach unserer Kenntnis ist die Synthese von Hf_7P_4 das erste Beispiel dafür, daß ein Flußmittel die Synthese eines metallreichen Phosphids ermöglicht, das anders anscheinend nicht herstellbar ist.

Hf_7P_4 kristallisiert im Nb_7P_4 -Strukturtyp, der Fragmente der kubisch dichtesten Packung enthält. Die vier kristallographisch verschiedenen P-Atome befinden sich in ein-, zwei- und dreifach überdachten trigonalen Hf-Prismen, mit Hf-P-Bindungsängen zwischen 2.57(2) und 3.24(2) Å. In einer alternativen Betrachtungsweise kann dieser Strukturtyp ausgehend von kondensierten Fragmenten der M_6X_8 -Cluster beschrieben werden^[27]. In der Struktur von Hf_7P_4 treten zwei Varianten kondensierter M_6X_8 -Cluster auf, die jeweils über gemeinsame Ecken zu unendlichen Ketten parallel zu [010] verknüpft sind: Ein Hf_5 -Fragment des Hf_6P_8 -Clusters, in dem ein Hf-Atom aus der äquatorialen Ebene des Oktaeders fehlt, befindet sich zwischen zwei kristallographisch verschiedenen Hf_6P_8 -Oktaedern, die durch äquatoriale Hf-Atome zu gewinkelten Ketten parallel [101] verbunden sind. Diese Ketten sind durch fette Linien in Abbildung 1 hervorgehoben. Weiterhin sind diese Ketten untereinander durch gemeinsame P-Atome sowie Hf-Hf-Bindungen verknüpft. Dadurch gehören alle Hf-Atome entweder zu Hf_5 - oder zu Hf_6 -Einheiten.

Die kürzesten Hf-Hf-Bindungen treten zwischen den apikalen und den basalen Atomen der kondensierten Cluster auf (von 3.025(3) bis 3.194(2) Å), wohingegen die Abstände innerhalb der Basalebenen signifikant größer sind (zwischen 3.437(4) und 3.684(4) Å). Wie man an der Länge der b -Achse sieht, sind die Oktaeder tetragonal gestaucht, so daß die Hf-Hf-Abstände zwischen den Spitzen 3.5209(9) Å betragen. Von daher bietet sich eine Betrachtung dieser Einheiten als zentrierte Würfel an. Dieses Modell sollte jedoch nicht zu weit getrieben werden, weil die Hf-Hf-Abstände zwischen den Würfeln (von 3.223(4) bis 3.413(4) Å) sogar kürzer sind als die innerhalb der Würfel.

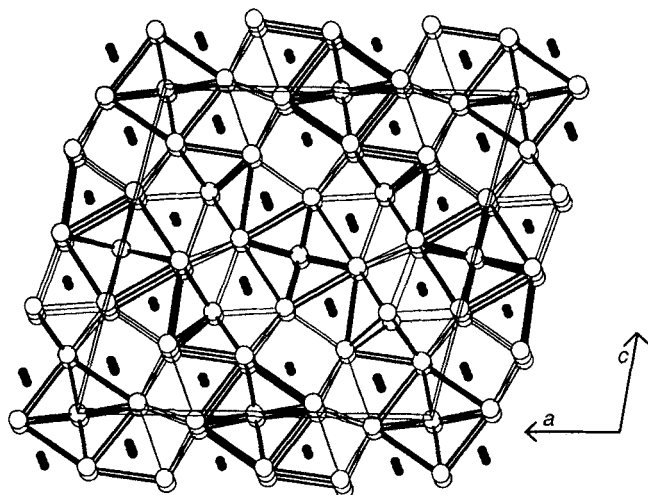


Abb. 1. Projektion der Struktur von Hf_7P_4 längs $[010]$, die die Hf_5 - und Hf_6 -Cluster betont. Kleine, schwarze Kreise: P; große, weiße Kreise: Hf.

Äußerst ungewöhnlich im Vergleich mit anderen metallreichen Verbindungen benachbarter 4d- und 5d-Elemente ist, daß diese metallreiche Verbindung isostrukturell mit ihrer homologen 4d-Verbindung (Zr_7P_4 ^[19]) ist. Aufgrund früherer Vergleiche homologer Verbindungen der Titan- und Vanadiumgruppe^[28] sollte Hf nämlich eine Struktur mit mehr Metall-Metall-Bindungen als in der Zr-Verbindung bevorzugen.

Die beobachtete Kontraktion des Volumens der Elementarzelle von fast 5% von Zr_7P_4 zu Hf_7P_4 kann nicht vollständig mit den unterschiedlichen Radien von Zr und Hf (1.452 gegenüber 1.442 Å^[22]) erklärt werden. Obwohl die Unterschiede bei den drei kristallographischen Achsen zwischen 1 und 3% (*b*-Achse) variieren, ist kein signifikanter Trend bei den einzelnen zwischenatomaren Wechselwirkungen auszumachen. Die größten Abweichungen treten bei den Hf-Hf-Abständen parallel zu $[010]$ auf, die der Länge der *b*-Achse entsprechen und daher nur schwach bindenden Charakter haben. Alle anderen Bindungen sind im Fall von Hf_7P_4 ungefähr 1.5% kürzer.

Um die Konsequenzen der Kontraktion der Elementarzelle zu untersuchen, haben wir die Pauling-Bindungsordnungen nach Gleichung (b)^[22] für Zr_7P_4 und Hf_7P_4 sowie die Mulliken-Überlappungspopulationen (MOPs) für Hf_7P_4 und theoretisches Hf_7P_4 mit den Gitterkonstanten und Atompositionen von Zr_7P_4 nach der Extended-Hückel-Methode berechnet^[29]. Die Parameter für Hf und P wurden der Literatur entnommen^[4, 30].

Die berechnete COOP-Kurve (Crystal Orbital Overlap Population) besteht aus zwei voneinander deutlich getrennten Teilen (abgesehen von den Phosphor-3s-Orbitalen unterhalb des Energiefensters): Bei niedrigerer Energie, zwischen -14.5 und -12 eV, dominieren die Phosphor-3p-Zustände, die durch Mischen mit den 6s-, 6p- und 5d-Hf-Zuständen zu stark bindenden Hf-P-Wechselwirkungen führen, während in der Region des Fermi-Niveaus E_F die bindenden Hf-d-Zustände vorherrschen. Anders als bei metallreicheren Verbindungen^[31] sind nicht alle Metall-Metall-bindenden Zustände gefüllt (Abb. 2).

Die berechneten COOP-Kurven von Zr_7P_4 und Nb_7P_4 (Parameter der Literatur entnommen^[32]) sind sehr ähnlich. Wegen der höheren Elektronegativität von Nb ist dessen d-Block zu niedrigeren Energien verschoben und überlappt daher mit dem p-Block von P. Die höhere Zahl an Valenzelektronen führt nicht nur zu vollständig gefüllten Nb-Nb-bindenden Zuständen, sondern auch zur Besetzung antibindender Orbitale (Abb. 3). Insgesamt betrachtet sind sowohl die Nb-Nb- als auch die Nb-P-

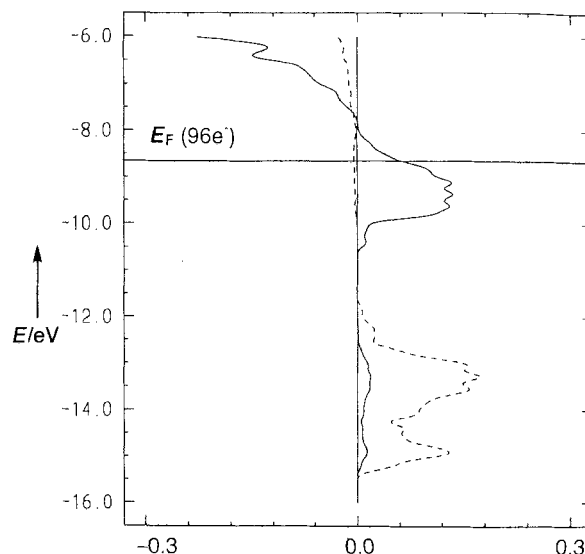


Abb. 2. COOP-Kurve für Hf_7P_4 ; durchgezogene Linie: Hf-Hf-, gestrichelte Linie: Hf-P-Wechselwirkungen. Die linke Hälfte des Diagramms umfaßt die antibindenden, die rechte die bindenden Wechselwirkungen.

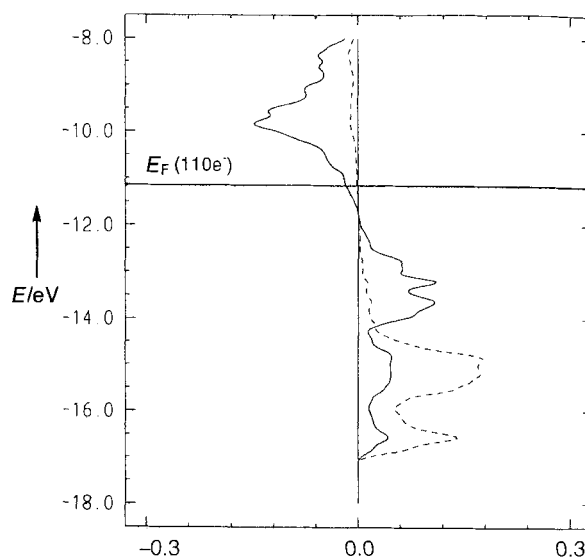


Abb. 3. COOP-Kurve für Nb_7P_4 ; durchgezogene Linie: Nb-Nb-, gestrichelte Linie: Nb-P-Wechselwirkungen. Die linke Hälfte des Diagramms umfaßt die antibindenden, die rechte die bindenden Wechselwirkungen.

Überlappungspopulationen deutlich größer als die entsprechenden Überlappungspopulationen bei Hf_7P_4 .

Nach der Volumenkontraktion von Zr_7P_4 zu Hf_7P_4 zeigen alle Atomlagen den gleichen Trend: Die Metall-Metall-Überlappungspopulationen steigen um 2.8% vom theoretischen Hf_7P_4 im Zr_7P_4 -Strukturmodell (gemittelte Gesamt-MOP_{Hf-Hf} = 0.996) zum berechneten Strukturmodell von Hf_7P_4 (gemittelte MOP_{Hf-Hf} = 1.024), und ähnlich nehmen die Metall-Nichtmetall-Überlappungspopulationen zu (0.948 gegenüber 0.964, was einer Steigerung von 1.7% entspricht). Dementsprechend ändern sich die gemittelten Pauling-M-M-Bindungsordnungen von 2.56 (Zr_7P_4) zu 2.77 (Hf_7P_4) und die M-P-Bindungsordnungen von 2.44 zu 2.70. Dies deutet an, daß die Kontraktion der Elementarzelle nicht nur durch den kleineren Radius von Hf verursacht wird.

Die höhere Metall-Metall-Bindungsordnung in der Struktur von Hf_7P_4 kann sowohl mit der größeren Ausdehnung der 5d-

Orbitale als auch mit den Elektronenkonzentrationsregeln von Brewer und Engel^[33] erklärt werden. Nach Brewer und Engel bestimmen die s- und p-Elektronen des Leitungsbandes die Struktur, und in innenorientierten Strukturen neigen Zr und Hf zur $d^{2.7}sp^{0.3}$ - bzw. $d^{2.5}sp^{0.5}$ -Konfiguration. Die höhere Zahl an s- und p-Elektronen ermöglicht es Hafnium, stärkere Metall-Metall-Bindungen zu bilden.

Zugleich führen die stärkeren Metall-Metall-Bindungen zu einer energetischen Erniedrigung der Hf-zentrierten Bindungsorbitale, was einen höheren „rückbindenden“ kovalenten Charakter der Hf-P-Bindungen bedingt, der einer höheren Überlappungspopulation entspricht. Anders ausgedrückt: Hf ist elektronegativer als Zr und bildet daher die kovalenteren M-P-Wechselwirkungen.

Im allgemeinen führen relativistische Effekte zu einer radialen Kontraktion der s- und p-Orbitale sowie zu einer Expansion der d-Orbitale^[34]; dies trifft hier besonders auf Hf zu, weil die Bedeutung relativistischer Effekte mit Z^2 zunimmt^[35]. Die Folge ist eine relative Volumenkontraktion des Hf-Phosphids wegen der kleineren s- und p-Orbitale, die strukturbestimmend sind. Da allerdings die für die Berechnung der Bindungsordnung verwendeten Radien aus experimentellen Daten abgeleitet wurden und Experimente notwendigerweise relativistische Effekte erfassen, sind diese bei Vergleichen, die von den Radien ausgehen, bereits berücksichtigt. Deshalb ist das Vorliegen signifikant höherer Bindungsordnungen bei Hf_3P_4 ein Anzeichen dafür, daß die relativistischen Effekte nicht allein für die beobachtete Kontraktion der Elementarzelle verantwortlich sein können.

Alle Gesichtspunkte ergänzen sich und führen zu dem Schluß, daß Hf, verglichen mit Zr, in metallreichen Verbindungen stets stärker an seinesgleichen und kovalenter an das Nichtmetall gebunden ist. Im allgemeinen sollten analoge Argumente auch die strukturellen Unterschiede in den metallreichen Verbindungen von Nb und Ta erklären können. Zusammengefaßt ist festzustellen, daß der allgemeine Trend in den Unterschieden des Bindungsverhaltens von Zr und Hf, der in vielen Verbindungen mit sehr unterschiedlichen Kristallstrukturen beobachtet wurde, auch anhand isostruktureller Verbindungen wie Zr_7P_4 und Hf_7P_4 untersucht werden kann.

Eingegangen am 14. März 1996 [Z8927]

Stichworte: Festkörperstrukturen · Hafniumverbindungen · Orbitalpopulationen · Phosphorverbindungen

- [15] H. Kleinke, W. Tremel, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1992**, 7, 139.
- [16] Kristallstrukturanalyse von Hf_3P_4 : Die Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle (Raumgruppe $C2/m$) aus Guinier-Pulveraufnahmen im Vakuum waren (50° Reflexe, $Cu_K\alpha$) $a = 15.488(5)$, $b = 3.526(1)$, $c = 14.553(5)$ Å, $\beta = 104.83(3)^\circ$, $V = 768.3(8)$ Å³ und aus der Verfeinerung von 14 zentrierten Reflexen, die mit einem AFC6R-Diffraktometer erhalten wurden (RIGAKU, 23° C, $Mo_K\alpha$), $a = 15.654(6)$, $b = 3.5209(9)$, $c = 14.596(7)$ Å, $\beta = 104.43(3)^\circ$, $V = 779(1)$ Å³. Experimentelle Details der Datensammlung: $Z = 4$, $\rho = 11.872$ g cm⁻³, $\mu = 940.89$ cm⁻¹, $2\theta_{max} = 70^\circ$, min./max. Transmission: 0.61/1.37; Verfeinerung und Absorptionskorrektur (Ψ -Scan, gefolgt von DIFABS[17]) mit dem TEXSAN-Programmpaket[18]; endgültige R -Werte: $R(F) = 0.058$, $R_w = 0.056$, $GOF = 1.386$ für 669 unabhängige, als beobachtet eingestufte Reflexe ($I < 3\sigma(I)$) und 57 Variable. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405208 angefordert werden.
- [17] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 159–166.
- [18] TEXSAN: *Single Crystal Structure Analysis Software*, Version 5.0, Molecular Structure Corporation, The Woodlands, TX, **1989**.
- [19] P.-J. Ahlén, S. Rundqvist, *Z. Kristallogr.* **1989**, 189, 149–153.
- [20] H. Kleinke, H. F. Franzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, im Druck.
- [21] T. Lundström, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 2191–2199.
- [22] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1948**.
- [23] C. E. Curtis, L. M. Doney, J. R. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.* **1954**, 37, 458–465.
- [24] T. Lundström, P. Tansuriwongs, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 704–705.
- [25] G. J. Miller, J. Cheng, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2962–2968; J. Cheng, H. F. Franzen, *J. Solid State Chem.* **1996**, 121, 362–371.
- [26] X. Yao, H. F. Franzen, *J. Less-Common Met.* **1988**, 142, L27–L29.
- [27] A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 23–44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 1–22.
- [28] H. F. Franzen, M. Köckerling, *Prog. Solid State Chem.* **1995**, 23, 265–289.
- [29] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397–1412; M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6093–6098. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 871–906; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 846–878.
- [30] E. Clementi, C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **1974**, 14, 177–478.
- [31] T. Hughbanks, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, 19, 329–372.
- [32] R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7240–7255.
- [33] L. Brewer in *Alloying* (Hrsg.: J. L. Walter, M. R. Jackson, C. T. Sims), ASM International, Metal Park, OH, **1988**, Kap. 1.
- [34] P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563–594.
- [35] P. Pykkö, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 83, 432–436.

Photoinduzierter Energie- und Elektronentransfer in supramolekularen Porphyrinsystemen

Christopher A. Hunter* und Robert K. Hyde

Die Natur verwendet komplexe Chromophoranordnungen, um Sonnenenergie einzufangen und in ein chemisches Potential umzuwandeln, das seinerseits die Chemie von photosynthetisierenden Organismen antreibt^[1]. Alle diese Chromophore sind nichtkovalent an ein Proteingerüst gebunden, das sie für schnelle Energie- und gerichtete Elektronentransfers im richtigen Abstand und in der richtigen räumlichen Anordnung hält. Dadurch gelingt die Umwandlung der Sonnenenergie mit einer hohen Quantenausbeute. Wollen wir die funktionellen Eigenschaften dieser Systeme nachahmen, müssen wir wahrscheinlich Strategien zur Konstruktion von ähnlich großen und dabei strukturell gut definierten Anordnungen vieler Chromophore entwickeln^[2–4]. Wasserstoffbrückenbindungen sind erfolgreich

[*] Dr. C. A. Hunter, R. K. Hyde
Krebs Institute for Biomolecular Science, Department of Chemistry
University of Sheffield
Sheffield S37HF (Großbritannien)

[**] Wir danken dem Lister Institute (CAH) sowie der University of Sheffield und Zeneca Specialities (RKH) für die finanzielle Unterstützung.

- [1] P.-J. Ahlén, S. Rundqvist, *Z. Kristallogr.* **1989**, 189, 117–124.
- [2] H. Kleinke, W. Tremel, 25. Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Münster) **1995**, Abstr. Pap. S. 240.
- [3] I. M. Schewe-Miller, V. G. Young, Jr., *J. Alloys Compd.* **1994**, 216, 113–115.
- [4] R. L. Abdon, T. Hughbanks, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2414–2416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2328–2330.
- [5] H. Wada, M. Onoda, *Mater. Res. Bull.* **1989**, 24, 191–196; S.-J. Kim, K. S. Nanjundaswamy, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 159–164.
- [6] B. Harbrecht, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1696–1698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1660–1662.
- [7] M. Conrad, B. Harbrecht, *J. Alloys Compd.* **1992**, 187, 181–192.
- [8] M. Conrad, B. Harbrecht, *IVth Eur. Conf. Solid State Chem.* (Dresden) **1992**, Abstr. Pap. S. 324.
- [9] T. Lundström, N.-O. Ersson, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 1801–1808.
- [10] Y. B. Kuzma, S. V. Orishchin, Y. F. Lomnitskaya, T. Glov'jak, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR Ser. B: Geol. Khim. Biol. Nauki* **1988**, 2, 47–49.
- [11] A. Nylund, *Acta Chem. Scand.* **1966**, 20, 2393–2401.
- [12] B. R. Conrad, H. F. Franzen, *High Temp. Sci.* **1971**, 3, 49–55.
- [13] H. F. Franzen, J. Graham, *Z. Kristallogr.* **1966**, 123, 133–138.
- [14] X. Yao, H. F. Franzen, *J. Solid State Chem.* **1990**, 86, 88–93; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1426–1427; *J. Alloys Compd.* **1992**, 182, 299–312; X. Yao, G. J. Miller, H. F. Franzen, *ibid.* **1992**, 183, 7–17; K. S. Nanjundaswamy, T. Hughbanks, *J. Solid State Chem.* **1992**, 98, 278–290.