

Lithiums erschweren die Synthese unter den notwendigen Hochtemperaturbedingungen. Hinzu kommt, dass Bor und borreiche Boride zur Einlagerung von Fremdatomen neigen, sodass Probleme bei der eindeutigen Charakterisierung der Reaktionsprodukte auftreten (z. B. „ KB_6 “/KB₅C).^[9]

In früheren Arbeiten konnten wir zeigen, dass die Verwendung von Metallschmelzen einen präparativen Zugang zu Verbindungen bietet, die mit konventionellen Hochtemperatursynthesen nicht erhalten werden.^[10,11] Durch Umsetzung von Bor und Kohlenstoff in einer Li/Sn-Schmelze unter Verwendung von Bornitrid-Innentiegeln und Tantal-Ampullen konnten nun mit Li₂B₁₂C₂ und LiB₁₃C₂ die ersten borreichen Boridcarbide des Lithiums in einkristalliner Form hergestellt und charakterisiert werden (Abbildung 1).

Boridcarbide

DOI: 10.1002/ange.200502325

Li₂B₁₂C₂ und LiB₁₃C₂: farblose borreiche Boridcarbide des Lithiums**

Natascha Vojteer und Harald Hillebrecht*

Professor Gerhard Thiele zum 70. Geburtstag gewidmet

Borreiche Boride und Boridcarbide enthalten Polyeder aus Bor-Atomen und sind daher eine Verbindungsklasse mit einzigartiger Strukturchemie.^[1] Sie sind für eine Reihe von Anwendungen im Bereich der Materialwissenschaften von Interesse, z. B. als Hochtemperaturwerkstoffe,^[2] Hartstoffe,^[3] Verbundwerkstoffe,^[4] Hochtemperatur-Halbleiter^[5] und Hochtemperatur-Thermoelektrika.^[6] Im System Li/B/C war bislang die als Heterographit zu beschreibende Phase LiBC^[7] als einzige ternäre Verbindung vollständig charakterisiert. Borreiche Boridcarbide des Lithiums waren bisher unbekannt.^[8] Hauptgrund hierfür sind präparative Schwierigkeiten, denn die hohe Reaktivität und der hohe Dampfdruck des

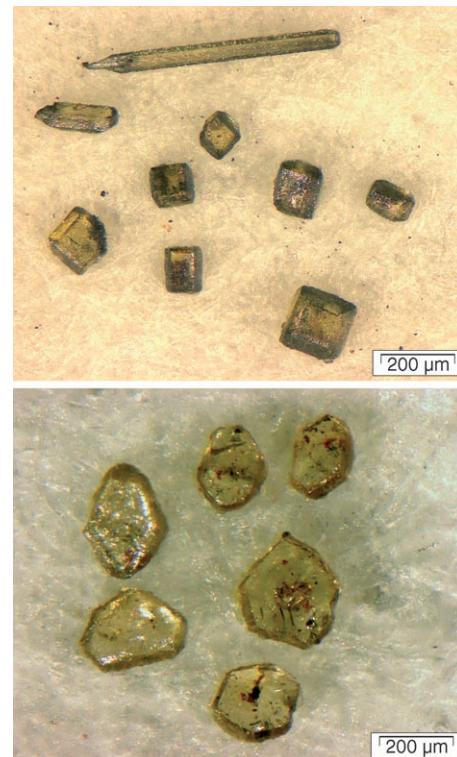


Abbildung 1. Eukaryotische Kristalle von Li₂B₁₂C₂ (oben) und LiB₁₃C₂ (unten).

Li₂B₁₂C₂ bildet blass grüngelbe rechteckige Plättchen und Säulen. Die Kristallstruktur (Raumgruppe Amm2, $Z=2$, $a=4.706(1)$, $b=9.010(2)$, $c=5.652(1)$ Å),^[12] die einen neuartigen Strukturtyp repräsentiert, enthält B₁₂-Ikosaeder, die zu einer hexagonal-primitiven Packung angeordnet sind (Abbildung 2). Zwischen den Schichten befinden sich C₂-Einheiten und die Li-Atome. Innerhalb einer Schicht sind die Ikosaeder über vier Spitzen mit exohedralen B-B-Abständen von 1.756(2) Å verknüpft. Ungewöhnlich für borreiche Boride ist die Verknüpfung der Schichten über die Kanten der Ikosaeder, wie sie bislang nur im monoklinen MgB₁₂C₂,^[10d,11] in Mg₃B₅₀C₈^[11] und in SE_{1-x}B₁₂Si₃/SE_{3-x}B₃₆Si₈C₂ (SE = Seltenerelement)^[13] beobachtet wurde. Diese exohedralen Abstände sind mit 1.821(2) Å relativ groß, üblich sind Werte von 1.70 bis 1.75 Å. Die B-B-Abstände innerhalb des Ikosaeders

* Dipl.-Chem. N. Vojteer, Prof. Dr. H. Hillebrecht
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Albertstraße 21, 79100 Freiburg (Deutschland)
Fax: (+49) 761-203-6012
E-mail: harald.hillebrecht@ac.uni-freiburg.de

** Wir danken Dr. H. Rotter und A. Becherer für die Aufnahme der Schwingungsspektren sowie Dr. Martin Ade und Dr. Müller-Sigmund, Universität Freiburg, Institut für Mineralogie und Geochemie, für die Unterstützung bei den WDX-Untersuchungen.

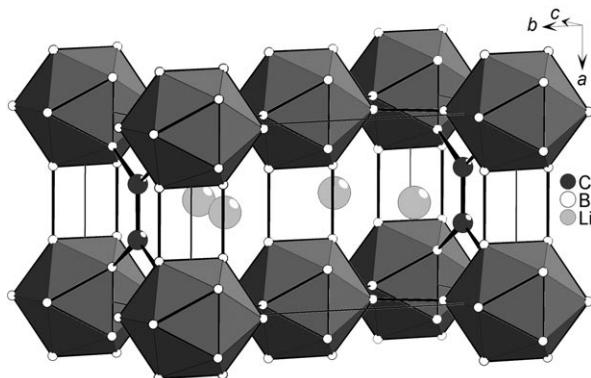


Abbildung 2. Kristallstruktur von $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2$ mit B_{12} -Ikosaedern, C_2 -Einheiten (schwarz) und Li-Atomen (grau).

liegen in einem für borreiche Boride typischen Bereich von 1.717(4) bis 1.842(2) Å mit einem Mittelwert von 1.810 Å. Die C_2 -Einheiten zwischen den Ikosaederschichten weisen einen C-C-Abstand von 1.374(2) Å auf. Jedes C-Atom bildet außerdem zwei C-B-Bindungen mit 1.587(3) bzw. 1.599(3) Å Länge, was der Summe der Atomradien entspricht. Da die Bindungswinkel um die C-Atome zwischen 119.3(1) und 120.7(1)° liegen, kann von einer sp^2 -Hybridisierung und dem Vorliegen einer C-C-Doppelbindung ausgegangen werden. Die Li-Atome weisen zwei Li-C-Abstände von 2.250(3) Å und insgesamt zehn Li-B-Abstände zwischen 2.211(3) und 2.600(2) Å auf (Mittelwert: 2.407 Å).

Das kovalente Bindungsgerüst aus B_{12} -Ikosaedern und C_2 -Einheiten könnte in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Amm*m (oder *Cmmm* als Standardaufstellung) bei gleichen Zellabmessungen beschrieben werden. Die Symmetriereduktion zur azentrischen Struktur erfolgt ausschließlich durch die Li-Atome. Insgesamt bildet jedes B_{12} -Ikosaeder zwölf exohedrale Bindungen, acht zu benachbarten Ikosaedern und vier zu den C_2 -Einheiten. Entsprechend den Regeln von Wade zur Stabilität und elektronischen Struktur von Clustern, die durch Longuet-Higgins^[14] auf Festkörperstrukturen übertragen wurden, benötigt ein *closo*-Cluster mit exohedralen Zweielektronen-Zweizentren(2e2c)-Bindungen zur optimalen Stabilisierung zwei zusätzliche Elektronen, die im Fall des $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2$ durch die Li-Atome zur Verfügung gestellt werden. Die elektronische Situation lässt sich als $(\text{Li}^+)_2[(\text{B}_{12})^{2-}]^2\text{C}_2$ oder, bei Berücksichtigung des dreidimensionalen Bindungsgerüstes, als $(\text{Li}^+)_2[(\text{B}_{12})\text{C}_2]^{2-}$ beschreiben.

Die zweite Verbindung, $\text{LiB}_{13}\text{C}_2$, bildet nahezu farblose Einkristalle (Abbildung 1). Sie kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Imma* mit $a = 5.668(1)$, $b = 10.820(2)$ und $c = 8.040(1)$ Å (Abbildung 3).^[12] Auch hier sind die B_{12} -Ikosaeder zu einer hexagonal-primitiven Packung angeordnet und über vier exohedrale B-B-Bindungen mit einem Abstand von 1.771(2) Å zu Schichten senkrecht zur b -Achse verknüpft. Im Unterschied zum $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2$ sind die Schichten jedoch nicht über Ikosaederkanten, sondern über Spitzen verknüpft (1.796(2) Å). Der Mittelwert der endohedrealen B-B-Abstände, die von 1.756(1) bis 1.839(1) Å reichen, beträgt 1.808 Å. Zwischen den Ikosaederschichten sind die trigonal-prismatischen Lücken je zur Hälfte mit den Li-Atomen und

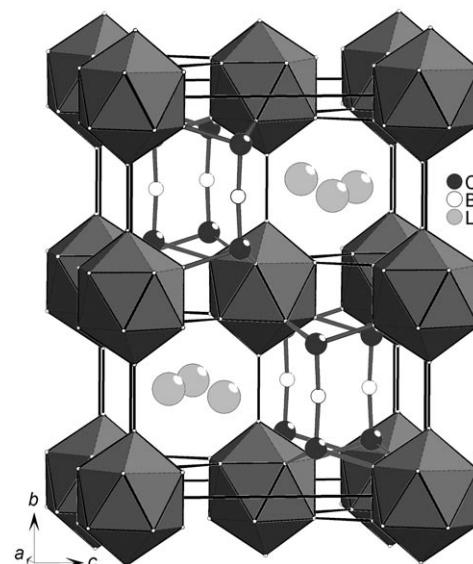


Abbildung 3. Kristallstruktur von $\text{LiB}_{13}\text{C}_2$ mit B_{12} -Ikosaedern, CBC-Einheiten (C schwarz, B weiß) und Li-Atomen (grau).

fast perfekt linearen CBC-Gruppen (C-B-C-Winkel: 174.9(2)°) besetzt. Die CBC-Einheiten sind senkrecht zu den Schichten angeordnet, d.h. in Richtung der b -Achse. Die C-Atome sind verzerrt tetraedrisch von drei Bor-Atomen der Ikosaeder im Abstand von 1.617(1) Å (2×) und 1.629(1) Å sowie dem zentralen Boratom der CBC-Gruppe im Abstand von 1.413(1) Å koordiniert. Dieser Abstand ist relativ klein, wird aber ganz ähnlich in Al_3BC_3 (1.441 Å),^[10a] $\text{Mg}_3\text{B}_{50}\text{C}_8$ (1.450 Å),^[11] Sc_2BC_2 (1.475 Å),^[15] Lu_3BC_3 (1.446 Å)^[16] und im Borcarbid B_{13}C_2 (1.429 Å)^[17] beobachtet. Die Li-Atome sind bei einer Koordinationszahl von 11 ausschließlich von Bor-Atomen umgeben, wobei die Abstände mit 2.500(3) bis 2.751(1) Å (Mittelwert: 2.617 Å) deutlich größer sind als in $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2$.

Strukturremisch ist $\text{LiB}_{13}\text{C}_2$ damit neben Na_2B_{29} ,^[18] MAlB_{14} ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}, SE$)^[19] und dem orthorhombischen $\text{MgB}_{12}\text{C}_2$ ^[11] eine weitere Variante des MgB₇-Typs.^[20] Jedes B_{12} -Ikosaeder bildet zwölf exohedrale 2e2c-Bindungen, wobei jeweils sechs zu benachbarten Ikosaedern führen und sechs zu den C-Atomen der CBC-Gruppe. Nach den Regeln von Wade und Longuet-Higgins kann die elektronische Struktur als $(\text{Li}^+)_2[(\text{B}_{12})^{2-}]^2(\text{CBC}^+)$ bzw. $\text{Li}^+(\text{B}_{12}\text{CBC})^-$ formuliert werden. Das kovalente Grundgerüst ist damit isoelektronisch zum kohlenstofffreien Borcarbid $\text{B}_4\text{C} = (\text{B}_{11}\text{C})\text{CBC}$.

Die Schwingungsspektren von $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2$ und $\text{LiB}_{13}\text{C}_2$ sind in Abbildung 4 dargestellt. Ein Vergleich mit Literaturdaten ergibt, dass bei borreichen Boriden mit B_{12} -Ikosaedern Banden bis ca. 1200 cm⁻¹ auftreten (z.B. α -rhomboedrisches Bor,^[21] B_6As ,^[21] SiB_3 ,^[22] $\text{MgB}_{12}\text{Si}_2$,^[23]), wobei die größte Ähnlichkeit zum Borcarbid B_4C bzw. B_{13}C_2 zu erwarten ist.^[24] Damit ist die starke Raman-Bande bei 1477 cm⁻¹ im Spektrum von $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2$ eindeutig der C-C-Schwingung zuzuordnen. Ein Vergleich mit Literaturdaten für C_2H_4 (1619 cm⁻¹), C_2Cl_4 (1571 cm⁻¹), C_2Br_4 (1547 cm⁻¹) und C_2I_4 (1465 cm⁻¹)^[25] bestätigt einerseits den Doppelbindungscharakter, anderer-

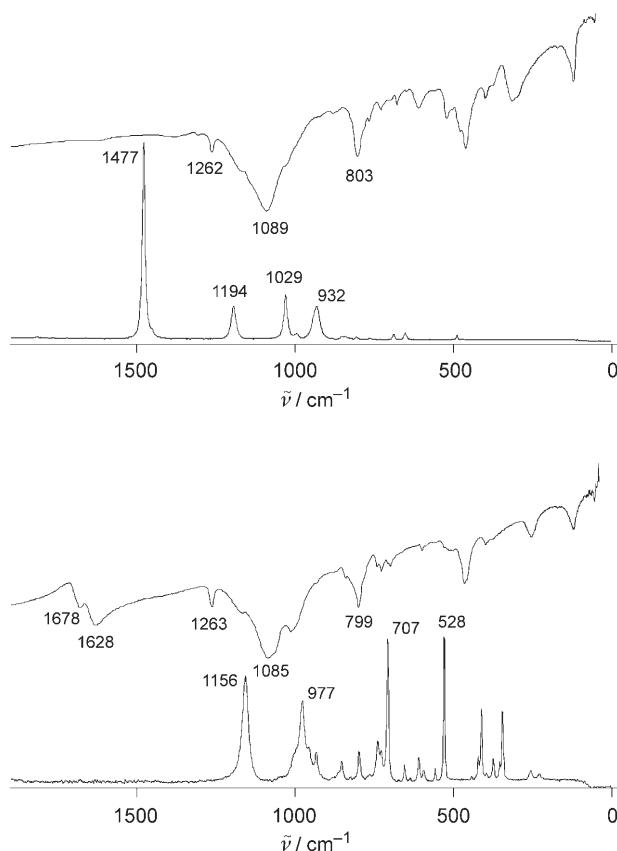


Abbildung 4. Schwingungsspektren von $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2$ (oben) und $\text{LiB}_{13}\text{C}_2$ (unten).

seits wird die Frequenz durch den Einbau in das Ikosaedergerüst erwartungsgemäß zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

Ebenfalls eindeutig ist im Spektrum von $\text{LiB}_{13}\text{C}_2$ die intensive IR-Bande bei 1628 cm^{-1} der antisymmetrischen Valenzschwingung der CBC-Gruppe zuzuordnen. Die schwache Schulter bei 1678 cm^{-1} wird durch die Isotopenaufspaltung $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ erklärt und stützt diese Zuordnung. Bei B_{13}C_2 liegt diese Bande bei 1571 cm^{-1} (^{10}B : 1604 cm^{-1} ; ^{11}B : 1558 cm^{-1})^[24b] und bei Al_3BC_3 bei 1580 cm^{-1} .^[10a] Die niedrigeren Frequenzen spiegeln die etwas größeren B-C-Abstände wider (B_{13}C_2 : 1.429 \AA ; Al_3BC_3 : 1.441 \AA). Die Zuordnung der weiteren Banden ist wegen der starken Kopplung der Schwingungen innerhalb des kovalenten Bindungsgerüstes aus B_{12} -Ikosaedern und C_2 - oder CBC-Einheiten nur anhand einer detaillierten Berechnung möglich, die derzeit Gegenstand weiterer Arbeiten ist.^[20b]

$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2$ und $\text{LiB}_{13}\text{C}_2$ sind die ersten borreichen Boridcarbide des Lithiums. Als markante Ausnahme bei dieser Substanzklasse sind sie stöchiometrisch zusammengesetzt und haben bemerkenswert einfache Kristallstrukturen. Beide Verbindungen lassen sich mit verdünnter HCl aus der überschüssigen Metallschmelze abtrennen, d.h., im Unterschied zu den binären Boriden^[7a,26] und Carbiden des Lithiums sind sie säure- und hydrolysestabil. Beide Verbindungen sind nahezu farblos, was für borreiche Boride ebenfalls ungewöhnlich ist, sich aber mit den einfachen Elektronenabzähl-

regeln nach Wade und Longuet-Higgins in Einklang befindet. Die Schwingungsspektren lassen sich entsprechend den vorliegenden Strukturelementen problemlos interpretieren. Die erstmals synthetisierten Verbindungen lassen neue Eigenschaften erwarten, die für die Entwicklung von Materialien wie Ionenleiter (ungewöhnlich große Li-B-Abstände in $\text{LiB}_{13}\text{C}_2$), Batteriesysteme, Thermoelektrika, Supraleiter (für borreiche Boride vorhergesagt^[27]), keramische Systeme, reaktive Keramiken und Verbundwerkstoffe von großem Interesse sind.

Experimentelles

$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2$ und $\text{LiB}_{13}\text{C}_2$ wurden aus den Elementen in einer Zinn-Schmelze synthetisiert (molare Zusammensetzung Sn/Li/B/C = 45:33:20:2 bis 38:36:21:5, Gesamtansatz: 1–1.5 g). Die Ausgangskomponenten wurden in BN-Tiegel (Durchmesser innen 12 mm, außen 14 mm; Höhe 3 cm), die in Ta-Ampullen eingeschweißt waren, 70 h bei 1300°C umgesetzt. Die überschüssige Schmelze wurde mit wässriger HCl entfernt. Im Rückstand verblieben neben schwarzen Einkristalle des Li_2B_{14} ^[7a,26] hauptsächlich gut ausgebildete, blass-grüne Einkristalle von $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2$ (max. Länge: 1 mm) und wenige farblose Einkristalle von $\text{LiB}_{13}\text{C}_2$ (max. 0.5 mm). Für die weiteren Untersuchungen wurden die Einkristalle unter dem Mikroskop mechanisch abgetrennt. Im Unterschied zu $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2$ erscheinen die Einkristalle des $\text{LiB}_{13}\text{C}_2$ an den Kanten und Ecken deutlich angegriffen. Beide Verbindungen sind gleichermaßen hydrolysestabil. Dies könnte so gedeutet werden, dass aus kinetischen Gründen $\text{LiB}_{13}\text{C}_2$ bevorzugt zu Beginn der Synthese entsteht und sich später in das stabilere $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2$ umwandelt.

Analytik: Da borreiche Boride häufig Fremdatome aufnehmen und wegen der hohen Reaktionstemperaturen und der hohen Reaktivität des Lithiums mit Verunreinigungen (Tiegelmaterial, Metallschmelze, Ausgangskomponenten) zu rechnen ist, wurden die Einkristalle bezüglich ihrer Zusammensetzung durch wellenlängendiffusive Röntgenschichtspektroskopie (WDX) charakterisiert. Dabei wurde nachgewiesen, dass keine der beiden Verbindungen schwerere Elemente als Kohlenstoff enthält, und das B/C-Verhältnis wurde qualitativ bestätigt.

Die Zuordnung von Li, B und C auf der Basis der Strukturverfeinerung ist eindeutig. Bei Freigabe der Besetzungs faktoren werden für Bor und Kohlenstoff Werte zwischen 99 und 102 % erhalten, bei Standardabweichungen von 1 %. Auch die Temperaturfaktoren und R-Werte bestätigen die eindeutige Zuordnung. Bemerkenswert ist weiterhin, dass die Li-Atome eindeutig lokalisiert und mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden können. Es gibt keinerlei Anzeichen für eine häufig zu beobachtende Fehlordnung oder Unterbesetzung ($\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2$: Li-Besetzung 102(4)%; $\text{LiB}_{13}\text{C}_2$: Li-Besetzung 102(4)%).

Die Schwingungsspektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer IFS66v mit FT-Raman-Zusatz (RFA106, Nd-YAG-Laser) der Fa. Bruker aufgenommen. Die WDX-Messungen wurden mit einem CAMECA SX 100 am Institut für Mineralogie und Geochemie der Universität Freiburg durchgeführt. Als Standard diente $\text{Al}_{2.7}\text{B}_{48}\text{C}_2$.^[28] Es wurden spezielle Analysatorkristalle verwendet, und die Probenoberflächen wurden zur Vermeidung von Kontaminationen mit einem Sauerstoffjet behandelt.

Eingegangen am 4. Juli 2005

Online veröffentlicht am 22. November 2005

Stichwörter: Boridcarbide · Festkörperstrukturen · Lithium · Schwingungsspektroskopie · Strukturaufklärung

- [1] a) V. I. Matkovich, *Boron and Refractory Borides*, Springer, Berlin, **1977**; b) T. Lundström in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, **1994**.
- [2] a) K. K. Chawla, *Ceramic Composites*, Chapman&Hall, London, **1993**; b) „Structure and Properties of Composites“: T. W. Chou in *Material Science and Technology, Vol. 13*, Verlag Chemie, Weinheim, **1993**.
- [3] a) R. Riedel, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 549; b) R. Telle, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, *22*, 93.
- [4] a) D. C. Halverson, A. Pyzik, I. Aksay, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **1985**, *6*, 736; b) A. Pyzik, D. Beamon, *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 305.
- [5] a) D. Emin, *Phys. Today* **1987**, *40*, 55; b) G. A. Samara, H. L. Tardy, E. Venturini, T. L. Aselage, D. Emin, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 1468.
- [6] C. Wood, *Rep. Prog. Phys.* **1988**, *51*, 459.
- [7] a) G. Mair, Dissertation, Universität Stuttgart, **1984**; b) M. Wöhrle, R. Nesper, G. Mair, M. Schwarz, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1153.
- [8] P. Rogl, *Phase Diagrams of Ternary Metal-Boron-Carbon Systems*, ASM, Ohio Park, **1998**.
- [9] a) A. Ammar, M. Ménétrier, A. Villesuzanne, S. Matar, B. Chevalier, J. Etourneau, G. Villeneuve, J. Rodríguez-Carvajal, H.-J. Koo, A. I. Smirnov, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4974; b) B. Albert, K. Schmitt, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3406.
- [10] a) H. Hillebrecht, F. Meyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2499; b) H. Hillebrecht, M. Ade, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 935; c) H. Hillebrecht, K. Gebhardt, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1445; d) V. Adasch, K.-U. Hess, H. Hillebrecht, Ger. Offen. DE 102004014315A1 20050512, **2005** CAN 142:413894 AN 2005:408030.
- [11] V. Adasch, Dissertation, Universität Bayreuth, **2005**.
- [12] Strukturbestimmungen: Mo_{Kα}-Strahlung, STOE-IPDS II, Graphit-Monochromator, Lorentz- und Polarisationskorrektur, keine Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit Direkten Methoden des Programm paketes SHELXTL (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen), Verfeinerung mit SHELXTL; Li₂B₁₂C₂: orthorhombisch, $a = 4.706(1)$, $b = 9.010(2)$, $c = 5.652(1)$ Å, Raumgruppe *Amm2*, $Z = 2$, $2\theta_{\max} = 70^\circ$, $\mu = 0.09 \text{ mm}^{-1}$, 2658 gemessene Reflexe, 603 unabhängige Reflexe mit $I > 0$, 47 Variablen, $R_1(F) = 0.033$, $wR_2(I) = 0.082$, $+0.58/-0.30 \text{ e}^- \text{Å}^{-3}$; Li₂B₁₂C₂: orthorhombisch, $a = 5.668(1)$, $b = 10.820(2)$, $c = 8.040(1)$ Å, Raumgruppe *Imma*, $Z = 4$, $2\theta_{\max} = 70^\circ$, $\mu = 0.09 \text{ mm}^{-1}$, 6078 gemessene Reflexe, 607 unabhängige Reflexe mit $I > 0$, 46 Variablen, $R_1(F) = 0.041$, $wR_2(I) = 0.115$, $+0.84/-0.30 \text{ e}^- \text{Å}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-415556 (Li₂B₁₂C₂) und 415557 (LiB₁₃C₂) angefordert werden.
- [13] a) F. X. Zhang, F. F. Xu, T. Mori, Q. L. Liu, T. Tanaka, *J. Solid State Chem.* **2003**, *170*, 75; b) J. R. Salvador, D. Bilc, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 872; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 844.
- [14] H. C. Longuet-Higgins, M. de V. Roberts, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1955**, *230*, 110.
- [15] a) J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, J. Bauer, *J. Less-Common Met.* **1990**, *158*, 239; b) Y. Shi, A. Leithe-Jasper, T. Tanaka, *J. Solid State Chem.* **1999**, *148*, 250.
- [16] a) O. Oeckler, C. Jardin, H. Mattausch, A. Simon, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, J. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1389; b) C. Jardin, H. Hillebrecht, J. Bauer, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, R. Gaultier, *J. Solid State Chem.* **2003**, *176*, 609.
- [17] A. Kirfel, A. Gupta, G. Will, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 1052.
- [18] B. Albert, K. Hofmann, C. Fild, H. Eckert, M. Schleifer, R. Gruehn, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2531.
- [19] a) I. Higashi, *J. Less-Common Met.* **1981**, *82*, 317; b) S. Okada, T. Tanaka, A. Sato, T. Shishido, K. Kudou, K. Nakajima, T. Lundström, *J. Alloys Compd.* **2005**, *395*, 231; c) V. Matkovich, J. Economy, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, *26*, 616; d) M. Korsukova, V. Gurin, *J. Alloys Compd.* **1992**, *187*, 39.
- [20] a) R. Naslain, A. Guette, P. Hagenmüller, *J. Less-Common Met.* **1976**, *47*, 1; b) N. Vojteer, Diplomarbeit, Universität Freiburg, **2005**.
- [21] D. R. Tallant, T. L. Aselage, A. N. Campbell, D. Emin, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 5649.
- [22] a) B. Hirsche, Dissertation, Universität Bayreuth, **2005**; b) J. R. Salvador, D. Bilc, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1973; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1929.
- [23] T. Ludwig, H. Hillebrecht, *J. Solid State Chem.*, angenommen.
- [24] a) H. Werheit, H. W. Rotter, F. D. Meyer, H. Hillebrecht, S. O. Shalamberidze, T. G. Abzianidze, G. G. Esadze, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 569; b) H. Werheit, T. Au, R. Schmeichel, S. Shalamberidze, G. Kalandadze, A. Eristavi, *J. Solid State Chem.* **1999**, *145*, 79.
- [25] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Thieme, Stuttgart, **1981**.
- [26] G. Mair, R. Nesper, H.-G. von Schnerring, *J. Solid State Chem.* **1988**, *75*, 30.
- [27] S. Gunji, H. Kamimura, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 13665.
- [28] F. D. Meyer, Dissertation, Universität Freiburg, **1998**.