



Oktaedrische Pd²⁺-Koordination und ferromagnetische Ordnung in Pd(S₂O₇)**

Jörn Bruns, Matthias Eul, Rainer Pöttgen und Mathias S. Wickleder*

Es ist lange bekannt, dass die elektronische d⁸-Konfiguration des zweiwertigen Palladiums in der Regel zu einer quadratisch-planaren Koordination des Metalls in seinen Verbindungen führt. Nur für Liganden, die zu einer schwachen Ligandenfeldaufspaltung führen, wird auch die oktaedrische Koordination beobachtet. Beispielhaft hierfür können die Fluoride des Palladiums genannt werden, bei denen sowohl für die bekannten Modifikationen von PdF₂^[1-4] als auch für die polynären Verbindungen APdF₃ (A = K, Rb),^[2] PdZrF₆,^[5] CsPd₂F₅,^[6] PdAu₂F₈,^[7] LiPdGaF₆ und RbPdAlF₆^[8] nahezu unverzerrte [PdF₆]-Oktaeder beobachtet werden. Demgegenüber findet man beim Einsatz von Oxidliganden nahezu immer die typisch quadratisch-planare Umgebung. Das einfachste Beispiel ist die Struktur von PdO selbst, die aus eckenverknüpften [PdO₄]-Polyedern aufgebaut ist,^[9] zumindest im Festkörper.^[10] Erweitert man die Betrachtung auf komplexe Liganden mit Sauerstoffdonoratomen, so wird auch hier die Koordinationschemie von Pd²⁺ klar von der quadratisch-planaren Metallumgebung dominiert. Eine oktaedrische Sauerstoffumgebung für Pd²⁺ kann in rigiden Netzwerken realisiert werden, die den Ionen gewissermaßen eine oktaedrische Koordination aufzwingen. Dieses beobachtet man beispielsweise in den Strukturen von Ca₂PdWO₆^[11] und PdAs₂O₆,^[12] die eng verwandt sind mit den Strukturen von Perowskit und Aluminiumtrichlorid und unbesetzte Oktaederlücken in dichtesten Packungen von Oxidionen aufweisen. Zwei weitere interessante Beispiele stammen aus der Chemie der Polyoxometallate: In den Anionen [Pd₁₃(AsPh)₈O₃₂]⁶⁻ und [Pd₁₃Se₈O₃₂]⁶⁻ befindet sich jeweils eines der dreizehn Pd²⁺-Ionen in oktaedrischer bzw. kubischer Koordination von Sauerstoffatomen.^[13] Darüber hinaus wurde ein Oxalat-basiertes Netzwerk beschrieben, in dem laut röntgenographischen Pulveruntersuchungen und Röntgenabsorptionsmessungen (EXAFS) die Pd²⁺-Ionen in verzerrt-oktaedrischer Sauerstoffkoordination vorliegen.^[14]

[*] M. Sc. J. Bruns, Prof. Dr. M. S. Wickleder

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Institut für Reine und Angewandte Chemie
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, 26129 Oldenburg (Deutschland)
E-Mail: mathias.wickleder@uni-oldenburg.de

Dipl.-Chem. M. Eul, Prof. Dr. R. Pöttgen
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung der Metallindustrie im Nordwesten für finanzielle Unterstützung sowie Dipl.-Chem. Wolfgang Saak für die Sammlung der röntgenographischen Daten.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201107197> zu finden.

In Anbetracht der bisher mühsamen Studien zur Stabilisierung der ungewöhnlichen, oktaedrischen Pd²⁺-Koordination ist es höchst erstaunlich, dass wir nun eine nahezu perfekte oktaedrische Sauerstoffkoordination für Pd²⁺ im Disulfat Pd(S₂O₇) realisieren konnten. Die Verbindung bildet sich in Form extrem feuchtigkeitsempfindlicher, blauer Kristalle bei der Reaktion von elementarem Palladium mit SO₃ (Abbildung 1). Es ist das erste Mal, dass dieser Koordinati-

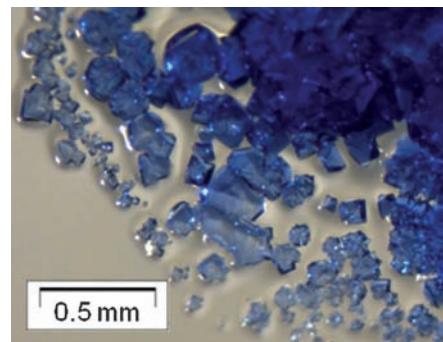


Abbildung 1. Einkristalle von Pd(S₂O₇).

onstyp für Pd²⁺ mit einfachen komplexen Oxoanionen beobachtet wird. Im Rahmen unserer Arbeiten, die auf die Synthese und Charakterisierung neuartiger Edelmetallpräkursoren abzielen,^[15] haben wir bereits eine ganze Reihe von Palladium(II)-Verbindungen mit komplexen Oxoanionen erhalten, z. B. das Nitrat (NO)₂[Pd(NO₃)₄]^[16] und die Oxoselate Pd(SeO₄), Pd(SeO₃) und Pd(Se₂O₅).^[17] Die letzten beiden wurden unabhängig auch von Ling und Albrecht-Schmitt beschrieben.^[18] In diesen Verbindungen liegt Pd²⁺ ebenso wie in den literaturbekannten ternären Nitraten,^[19] Iodaten,^[20] Phosphaten^[21] und dem Sulfat Pd(SO₄)^[22] in nahezu perfekter quadratisch-planarer Koordination vor, wobei die Abstände Pd–O einheitlich bei etwa 200 pm liegen.

Demgegenüber befindet sich das Pd²⁺-Ion in Pd(S₂O₇) in oktaedrischer Umgebung von sechs einzähnig angreifenden S₂O₇²⁻-Gruppen (Abbildung 2). Die Abstände Pd–O erstrecken sich dabei von 217.5(1) bis 223.9(1) pm, mit einem mittleren Wert von 220.1 pm. Die geringfügigen Unterschiede in den Abständen können nicht als Jahn-Teller-Verzerrung gedeutet werden. Ob sie elektronische Ursachen haben oder auf Packungseffekte zurückzuführen sind, sollen theoretische Rechnungen zeigen, die wir zurzeit durchführen. Die Winkel O–Pd–O innerhalb des [PdO₆]-Oktaeders weichen maximal um 4.8° von den Idealwerten (90° bzw. 180°) ab. Die sechs an das Pd²⁺-Ion gebundenen Disulfatgruppen sind kristallographisch äquivalent und verknüpfen über ihre terminalen Sau-

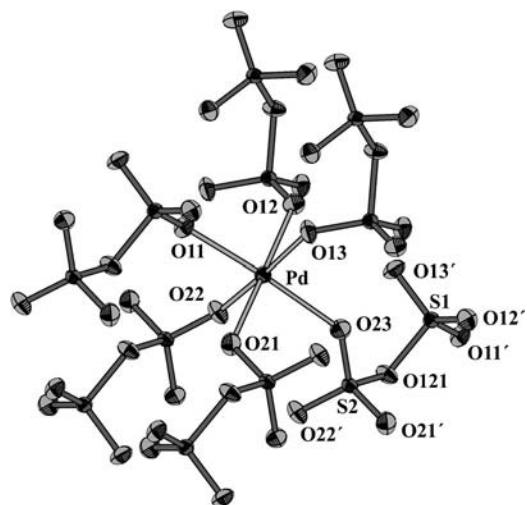


Abbildung 2. Struktur und Atombenennung des $[Pd(S_2O_7)_{6/6}]$ -Polyeders. Die Schwingungsellipsoide sind für 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Pd–O11 218.2(1), Pd–O12 223.9(1), Pd–O13 217.9(1), Pd–O21 221.5(1), Pd–O22 217.5(1), Pd–O23 221.9(1), S1–O11 144.2(1), S1–O12 144.5(1), S1–O13 145.0(1), S1–O121 163.0(1), S2–O21 145.0(1), S2–O22 143.9(1), S2–O23 144.7(1), S2–O121 161.5(1); S1–O121–S2 122.77(6).

erststoffatome gemäß $[\infty Pd(S_2O_7)_{6/6}]$ jeweils sechs Palladium-Atome unter Ausbildung einer dreidimensionalen Struktur (Abbildung 3). Die Abstände S–O innerhalb des Anions betragen im Mittel 145 pm zu den terminalen Sauerstoffatomen und 161.5(1) bzw. 163.0(1) pm zu den Sauerstoffatomen der O–S–O–Brücke. Sie entsprechen damit den bisher dokumentierten Werten für Disulfate.^[23]

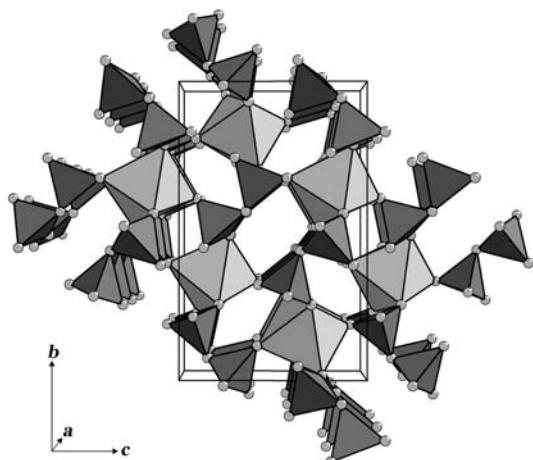


Abbildung 3. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $Pd(S_2O_7)$ entlang der [100]-Richtung; die $[PdO_6]$ -Oktaeder sind hellgrau, die eckenverknüpften Tetraeder der $S_2O_7^{2-}$ -Anionen dunkelgrau gezeichnet.

Die ungewöhnliche Pd^{2+} -Koordination in $Pd(S_2O_7)$ führt zu einer elektronischen $t_{2g}^6 e_g^2$ -Konfiguration des Palladium-Atoms mit zwei ungepaarten Elektronen, die ein paramagnetisches Verhalten erwarten lassen. Die Temperaturab-

hängigkeit der magnetischen und reziproken magnetischen Suszeptibilität von $Pd(S_2O_7)$ ist in Abbildung 4 gezeigt. Die inverse magnetische Suszeptibilität (χ^{-1}) zeigt oberhalb von

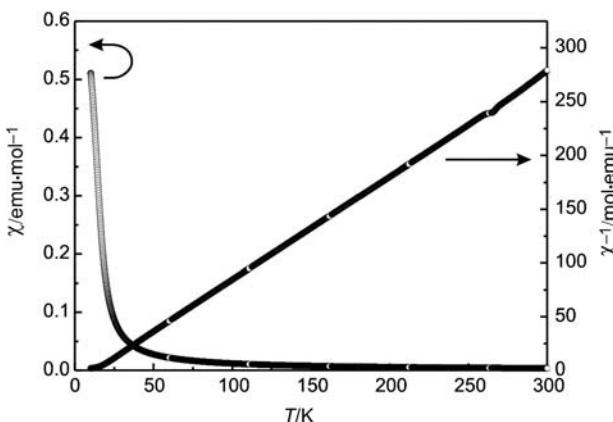


Abbildung 4. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (χ und χ^{-1}) von $Pd(S_2O_7)$ gemessen bei 10 kOe.

30 K eine lineare Temperaturabhängigkeit. Die kleine Anomalie bei etwa 265 K ist ein Messarteffekt, der durch eine automatische Neuzentrierung der Probe in der Messspule verursacht wird. Die Anpassung der χ^{-1} -Daten zwischen 50 und 300 K mit dem Curie-Weiss-Gesetz liefert ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{eff} = 2.89(1) \mu_B/Pd\text{-Atom}$ und eine Weiss-Konstante von $\theta_p = 11.6(2) \text{ K}$. Der theoretische Spin-only-Wert ($S = 1$) von $2.83 \mu_B$ für ein High-Spin-d⁸-Ion deckt sich nahezu perfekt mit dem experimentellen Wert. Die positive Weiss-Konstante weist auf eine ferromagnetische Wechselwirkung hin. Dies wäre das erste Beispiel für ferromagnetische Ordnung in einer oxidischen Palladiumverbindung. Von den eingangs erwähnten Verbindungen^[11–14] wurde bisher nur $PdAs_2O_6$ magnetisch im Detail untersucht. Es ist ebenfalls paramagnetisch, ordnet aber bereits bei 150 K antiferromagnetisch.^[12]

Um die mögliche ferromagnetische Ordnung genauer zu untersuchen, wurden Tieffeld-Suszeptibilitätsmessungen an $Pd(S_2O_7)$ bei Nullfeldkühlung (zero-field cooled, ZFC) und Feldkühlung (field cooled, FC) durchgeführt (Abbildung 5). Diese Messungen belegen klar die ferromagnetische Ordnung, und aus der Ableitung der χ -Daten der FC-Kurve ergibt sich eine Curie-Temperatur von $T_C = 11.7(2) \text{ K}$. In der ZFC-Kurve nimmt die Suszeptibilität zunächst zwischen 4.5 und 10 K zu und anschließend ab. Dieses Verhalten kann Domäneneffekten zugeschrieben werden und wird sehr oft für sogenannte weiche Ferromagnete beobachtet. Die ermittelte Ordnungstemperatur ist erheblich geringer als die antiferromagnetische Ordnungstemperatur von $PdAs_2O_6$ ($T_N = 150 \text{ K}$).^[12] Sie liegt aber in derselben Größenordnung wie die antiferromagnetischen Ordnungstemperaturen, die für die Nickeloxide $NiTa_2O_6$ ($T_N = 26 \text{ K}$),^[24] $NiAs_2O_6$ ($T_N = 30 \text{ K}$)^[25] und $NiSb_2O_6$ ($T_N = 30\text{--}35 \text{ K}$)^[26,27] ermittelt wurden, in denen Ni^{2+} ebenfalls in d⁸-High-Spin-Konfiguration vorliegt.

Zur weiteren Untersuchung der ferromagnetischen Ordnung wurden Magnetisierungsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt (Abbildung 6). Im para-

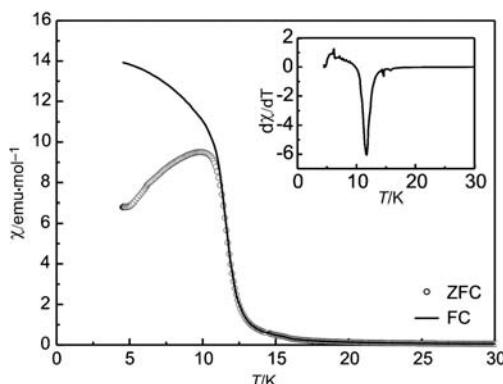


Abbildung 5. Magnetische Suszeptibilität von $\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_7)$ gemessen im Bereich von 4.5–30 K in einem Nullfeld- und feldgekühlten Zustand (ZFC und FC) bei einem externen Feld von 100 Oe. Der Einschub zeigt die Ableitung $d\chi/dT$ der FC-Kurve zur Ermittlung der Curie-Temperatur (T_C).

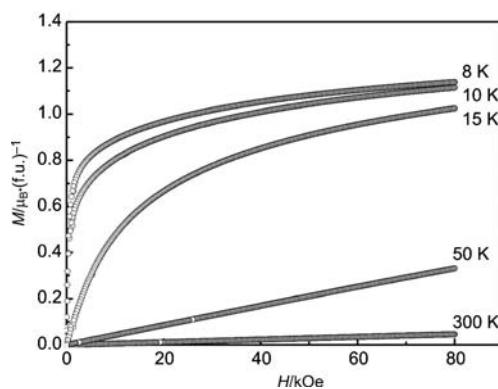


Abbildung 6. Magnetisierungsisothermen für $\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_7)$ bei 8, 10, 15, 50 und 300 K.

magnetischen Temperaturbereich (50 und 300 K) nimmt die Magnetisierung wie erwartet linear mit dem angelegten externen Feld zu. Bei 15 K wird eine leichte Krümmung beobachtet, die auf das Einsetzen der kurzreichweiten ferromagnetischen Wechselwirkung zurückzuführen ist. Unterhalb der Curie-Temperatur T_C (8 und 10 K) zeigt die Magnetisierung einen steilen Anstieg bei schwachen externen Feldern und eine beginnende Sättigung bei starken Feldern. Es wird keine Hysterese beobachtet, sodass es sich bei $\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_7)$ um einen weichen Ferromagneten handelt. Das Sättigungsmoment ($\mu_{\text{s.m.}}$), welches bei 8 K und 80 kOe beobachtet wird, beträgt $1.14(1) \mu_{\text{B}}/\text{Pd-Atom}$ und ist damit geringfügig größer als der theoretische Wert von $1 \mu_{\text{B}}$ für ein Spin-only-System mit $S = 1$.

Experimentelles

Vorsicht: Oleum und SO_3 sind starke Oxidationsmittel und mit Vorsicht zu handhaben. Während und nach der Reaktion kann die Glasampulle unter merklichem Druck stehen. Es ist notwendig, die Ampulle vor dem Öffnen mit flüssigem N_2 zu kühlen.

Synthese von $\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_7)$: Für die Erzeugung von SO_3 werden in einem 1000 mL-Dreihalskolben 30 g P_4O_{10} (97%, Merck, Darmstadt)

vorgelegt. Der Kolben wird mit einem Tropftrichter versehen, der mit 30 mL Oleum (65% SO_3 , puriss, Merck, Darmstadt) gefüllt ist. 0.1 g Pd-Pulver (Heraeus, Hanau) wird in eine dickwandige Glasampulle ($l = 250 \text{ mm}$, $\varnothing = 20 \text{ mm}$, \varnothing Wand = 2 mm) gegeben, die mit dem SO_3 -Entwickler verbunden wird. Bei 150°C wird nun das SO_3 ausgetrieben und in der Reaktionsampulle mit flüssigem N_2 ausgefroren. Die Ampulle wird abgeschmolzen und in einem Widerstandsofen auf 120°C erhitzt. Nach zwei Tagen wird über einen Zeitraum von 100 h auf 25°C abgekühlt. Das Produkt besteht aus einer großen Zahl blauer Kristalle, und die Umsetzung ist bezogen auf das eingesetzte Palladium quantitativ. $\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_7)$ ist extrem feuchtigkeitsempfindlich und muss unter strikt inerten Bedingungen gehandhabt werden.

Strukturanalyse: In einer Handschuhbox wurden einige Kristalle in perfluoriertes Inertöl (AB128333, ABCR, Karlsruhe) überführt. Unter einem kühlenden Stickstoffstrom wurde ein geeigneter Kristall in ein Markröhrenchen ($\varnothing = 0.1 \text{ mm}$) präpariert, welches direkt in den kalten N_2 -Strom (-120°C) des Einkristalldiffraktometers überführt wurde (κ -APEX II, Bruker, Karlsruhe). Nach Überprüfung der Kristallgüte wurde die Intensitätsdatensammlung durchgeführt. $\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_7)$: blauer Block ($0.13 \times 0.12 \times 0.04 \text{ mm}$), monoklin, $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 502.20(1)$, $b = 1280.50(1)$, $c = 804.30(1) \text{ pm}$, $\beta = 91.409(1)^\circ$, $V = 517.06(2) \text{ \AA}^3$, $\rho = 3.63 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max.}} = 80.10^\circ$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71.073 \text{ pm}$, 153 K, 13643 Reflexe, 3181 symmetrieeunabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0334$, $R_{\text{w}} = 0.0233$), numerische Absorptionskorrektur ($\mu = 43.7 \text{ cm}^{-1}$, min./max. Transmission = 0.598/0.852, Programme X-RED 1.22 und X-SHAPE 1.06: Stoe, Darmstadt 2001 und 1999), Strukturlösung mit Direkten Methoden, full-matrix-least-square-Verfeinerung (92 Parameter) nach $|F^2|$ (Programme SHELXS-97 und SHELXL-97: G. M. Sheldrick, Programs for the solution and refinement of crystal structures, Göttingen 1997), $R_1 = 0.0181$, $wR_2 = 0.0471$ für 2891 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $R_1 = 0.0212$, $wR_2 = 0.0478$ für alle 3181 Reflexe, max./min. Restelektronendichte = $0.97/-0.92 \text{ e}^{-\text{\AA}^{-3}}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-423612 angefordert werden.

IR-Spektroskopie: Wegen der Empfindlichkeit von $\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_7)$ wurde eine Probe in der Handschuhbox in den Probenhalter eines FTIR-Spektrometers (PlatinumATR, Tensor 27, Bruker) eingebracht und anschließend sofort gemessen. Wichtige IR-Banden in cm^{-1} : 1367(w), 1261(m), 1196(m), 1032(s), 984(s), 930(s), 791(s), 698(m), 656(m), 581(m).

Magnetochemie: Die magnetischen Messungen wurden mithilfe des Quantum Design Physical Property Measurement Systems (PPMS) unter Nutzung der VSM-Option durchgeführt. Für die VSM-Messungen wurden 17.5 mg einer polykristallinen $\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_7)$ -Probe unter Argonatmosphäre in eine Polypropylenkapsel präpariert. Die Kapsel wurde am Probenhalter des Geräts angebracht, um die magnetischen Eigenschaften im Temperaturbereich 4.5–300 K mit magnetischen Flussdichten bis zu 80 kOe zu bestimmen.

Eingegangen am 11. Oktober 2011
Online veröffentlicht am 30. November 2011

Stichwörter: Disulfate · Kristallstruktur · Magnetische Eigenschaften · Palladium

- [1] N. Bartlett, R. Maitland, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 747–748.
- [2] B. Bachmann, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 387–391.
- [3] B. G. Müller, *J. Fluorine Chem.* **1982**, *20*, 291–299.
- [4] A. Tressaud, J. L. Soubeyroux, H. Touhara, G. Demazeau, F. Langlais, *Mater. Res. Bull.* **1981**, *16*, 207–214.
- [5] B. Bachmann, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 189–192.

- [6] N. Ruchaud, J. Grannec, A. Tressaud, G. Férey, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1958–1962.
- [7] H. Bialowons, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 434–438.
- [8] M. Müller, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1385–1394.
- [9] O. Glemser, G. Geuschel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 281, 44–53.
- [10] Es gibt Hinweise, dass PdO die NaCl-Struktur einnimmt, wenn es in Form ultradünner Schichten abgeschieden wird (J. Kumar, R. Saxena, *J. Less-Common Met.* **1989**, 147, 59–71).
- [11] Z. M. Fu, W. X. Li, *Sci. China Ser. A* **1996**, 39, 981–990.
- [12] D. Orosel, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1131–1133.
- [13] N. V. Izarova, M. H. Dickman, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadio, V. Ramachandran, N. S. Dalal, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7504–7506.
- [14] F. Pointillart, C. Train, F. Villain, P. Gredin, L.-M. Camoreau, M. Gruselle, G. Aullon, S. Alvarez, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1327–1334.
- [15] a) M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2112–2114; b) M. S. Wickleder, O. Büchner, *Z. Naturforsch. B* **2001**, 56, 1340–1343; c) M. S. Wickleder, K. Esser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 911–912; d) M. S. Wickleder, O. Büchner, C. Wickleder, S. el Sheik, G. Brunklaus, H. Eckert, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5860–5864; e) O. Büchner, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1079–1083; f) M. S. Wickleder, O. Büchner, F. Gerlach, M. Necke, K. Al-Shamery, T. Wich, T. Luttermann, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5181–5185; g) M. Pley, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1036–1039; h) M. Pley, M. S. Wickleder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 529–535; i) M. Pley, M. S. Wickleder, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4262–4264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4168–4170; j) M. Pley, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1753; k) M. Pley, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 592–595; C. Logemann, M. S. Wickleder, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11111–11116.
- [16] M. S. Wickleder, F. Gerlach, S. Gagelmann, J. Bruns, M. Necke, K. Al-Shamery, *Angew. Chem.*, eingereicht.
- [17] A. Arndt, M. S. Wickleder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4335–4339.
- [18] J. Ling, T. E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5686–5690.
- [19] a) Y. Laligant, G. Férey, A. Le Bail, *Mater. Res. Bull.* **1991**, 26, 269–275; b) S. P. Khranenko, I. A. Baidina, S. A. Gromilov, A. V. Belyaev, *Zh. Strukt. Khim.* **2000**, 41, 862–866; *J. Struct. Chem. (USSR)* **2000**, 41, 709–712; c) S. P. Khranenko, I. A. Baidina, S. A. Gromilov, A. V. Belyaev, *Zh. Strukt. Khim.* **2005**, 46, 1103–1108; *J. Struct. Chem. (USSR)* **2005**, 46, 1063–1065; d) L. I. Elding, B. Noren, A. Oskarsson, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 114, 71–74.
- [20] a) J. Ling, T. E. Albrecht-Schmitt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 652–655; b) C.-F. Sun, C.-L. Hu, X. Xu, J.-G. Mao, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9581–9589.
- [21] K. K. Palkina, S. I. Maksimova, A. V. Lavrov, N. A. Chalisova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1978**, 242, 829; K. Panagiotidis, R. Glaum, J. Schmedt auf der Günne, W. Hoffbauer, H. Görzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2371–2376.
- [22] T. Dahmen, P. Rittner, S. Boeger-Seidl, R. Gruehn, *J. Alloys Compd.* **1994**, 216, 11–19.
- [23] a) K. Ståhl, R. W. Berg, K. M. Eriksen, R. Fehrmann, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2009**, 65, 551–557; K. Ståhl, T. Balic-Zunic, F. da Silva, K. M. Eriksen, R. W. Berg, R. Fehrmann, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 1697–1704; b) H. Lynton, M. R. Truter, *J. Chem. Soc.* **1960**, 5112–5118; I. D. Brown, D. B. Crump, R. J. Gillespie, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2319–2323; c) J. Douglade, R. Mercier, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 1062–1067; F. W. B. Einstein, A. C. Willis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, 37, 218–220; d) M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 621–622.
- [24] M. Takano, T. Takada, *Mater. Res. Bull.* **1970**, 5, 449–454.
- [25] A. M. Nakua, J. E. Greedan, *J. Solid State Chem.* **1995**, 118, 402–411.
- [26] J.-P. Turbil, J.-C. Bernier, *C. R. Séances Acad. Sci. Ser. C* **1973**, 277, 1347–1349.
- [27] E. Ramos, M. L. Veiga, F. Fernández, R. Saéz-Puche, C. Pico, *J. Solid State Chem.* **1991**, 91, 113–120.