

## Über Kristallstruktur und Hochtemperaturverhalten von $Zr_2ON_2$

E. Füglein<sup>a</sup>, R. Hock<sup>b</sup> und M. Lerch<sup>a\*</sup>

Würzburg, <sup>a</sup> Lehrstuhl für Silicatchemie und <sup>b</sup> Institut für Mineralogie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1996.

**Inhaltsübersicht.** Durch Festkörperreaktion von  $ZrO_2$  mit  $Zr_3N_4$  läßt sich  $Zr_2ON_2$  darstellen. Pulverbeugungsdaten des  $Zr_2ON_2$  wurden in der Bixbyitstruktur verfeinert. Die erhaltenen Ergebnisse deuten auf das Vorliegen einer Stickstoff-

Sauerstoff-Ordnung hin.  $Zr_2ON_2$  zerfällt bei Temperaturen oberhalb von 800 °C in eine Zirconiumoxidenitrid-Phase mit Fluoritstruktur, Stickstoff und ZrN. Die Zersetzungsreaktion wurde mit Röntgenpulvermethoden in situ untersucht.

## Crystal Structure and High Temperature Behavior of $Zr_2ON_2$

**Abstract.**  $Zr_2ON_2$  has been prepared by solid state reaction of  $ZrO_2$  with  $Zr_3N_4$ . The crystal structure (Bixbyite-type) was refined using X-ray and neutron powder diffraction methods. The results indicate a nitrogen-oxygen-ordering. As detected by high temperature XRD experiments,  $Zr_2ON_2$

decomposes at temperatures above 800 °C to a fluorite type zirconium oxidenitride phase, nitrogen gas, and ZrN.

**Keywords:** Zirconium oxidenitride; bixbyite structure; N/O-ordering; high temperature behavior; powder diffraction

### 1 Einleitung

Im System  $ZrO_2$ - $Zr_3N_4$  sind bislang vier Oxidenitridphasen beschrieben. Neben den sauerstoffreichen  $\beta$ -Typ-Phasen [z. B. 1, 2] ist auch die erstmals von Gilles et al. [3–5] dargestellte  $\gamma$ -Phase  $Zr_2ON_2$  bekannt. Die Synthese erfolgte durch Reaktion eines entsprechenden  $ZrO_2$ / $ZrN$ -Gemisches im Ammoniakstrom bei Temperaturen um 1000 °C [3–5]. Zwei weitere Verfahren zur Darstellung der  $\gamma$ -Phase sind in der Literatur beschrieben: Ohashi et al. [6] berichteten über eine Umsetzung von  $\beta$ - $ZrNCl$  mit  $ZrO_2$  im Ammoniakstrom bei 900–1000 °C; Bondars [7] gelang die Synthese der  $\gamma$ -Phase durch ‚Plasma-spraying‘.

$Zr_2ON_2$  kristallisiert in der Bixbyitstruktur [3–7], die als Überstruktur (geordnete Anionen-Leerstellen) des Fluorit-Typs betrachtet werden kann. Die sauerstoffreichen Oxidenitride des Zirconiums ( $\beta$ -Typ-Phasen) zeigen bei ca. 950 °C einen Phasenübergang in Strukturen mit statistisch verteilten Anionenleerstellen.

Diese Materialien zeigen möglicherweise interessante Ionenleitungseigenschaften [8]. In situ Hochtemperaturuntersuchungen am  $Zr_2ON_2$  wurden unseres Wissens bislang nicht durchgeführt.

Die Möglichkeit einer Stickstoff-Sauerstoff-Ordnung in Zirconiumoxidenitriden wurde bereits mehrfach diskutiert [z. B. 8, 9]. Kürzlich konnte eine geordnete N/O-Verteilung für die sauerstoffreichere  $\beta'$ -Phase mittels Neutronenbeugung nachgewiesen werden [10]. Für die  $\gamma$ -Phase ist über mögliche Ordnungsphänomene im Anionengitter bislang nichts bekannt.

Im folgenden wird über Untersuchungen zum Hochtemperaturverhalten der  $\gamma$ -Phase berichtet. Es werden experimentelle Hinweise auf eine Stickstoff-Sauerstoff-Ordnung in  $Zr_2ON_2$  diskutiert.

### 2 Experimentelle Angaben

#### *Synthese und Charakterisierung*

stoffgehalt quantitativ in einer IR-Zelle durch Messung der CO<sub>2</sub>-Menge bestimmt. Der Stickstoffgehalt ergibt sich aus der thermischen Leitfähigkeit des Trägergases (Helium).

Das zitronengelbe Pulver ist bei Raumtemperatur oxidations- und hydrolysebeständig.

Für die röntgenographischen Hochtemperaturuntersuchungen wurde ein STOE STADIP Pulverdiffraktometer (Cu-K $\alpha_1$  Strahlung,  $\lambda = 154,06$  pm) mit graphitbeheiztem Ofen und ortsempfindlichem Detektor verwendet. Die Aufheizrate betrug 50 °C/Minute. Nach einer Wartezeit von jeweils 15 Minuten zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts erfolgte die Datensammlung über 30 Minuten. Die Gitterkonstanten wurden mit Hilfe des Programms VISUAL X<sup>POW</sup> [12] verfeinert. Für die Röntgen-Pulverbeugungsuntersuchungen bei Raumtemperatur wurde ein Philips PW 1710 Diffraktometer (Cu-K $\alpha$  Strahlung,  $\lambda = 154,18$  pm) benutzt. Die Rietveld-Verfeinerungen wurden mit den Programmen LHPM [13] und WYRIET [14] durchgeführt. Die Meßparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zur Profilanpassung wurde eine Pseudo-Voigt Funktion verwendet. Die Gütefaktoren sind in der folgenden Weise definiert:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w(y_{obs} - y_{calc})^2}{\sum w(y_{obs})^2}} \quad R_{Bragg} = \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum I_{obs}}$$

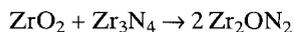
$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P + C)}{\sum w(y_{obs})^2}} \quad S = R_{wp}/R_{exp}$$

**Tabelle 1** Kristallographische Daten von Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> und ihre Bestimmung

	Zr <sub>2</sub> ON <sub>2</sub>
Farbe	zitronengelb
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	Ia3
Gitterkonstante	1013,32(3) pm
Zellvolumen	V = 1040,5 · 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	Z = 16
Berechnete Dichte	$\rho = 5,78$ g/cm <sup>3</sup>
Diffraktometer	Philips PW1710
Wellenlänge	154,18 pm
Anzahl der gemessenen Profilpunkte	4176 (30 s/Schritt)
Winkelbereich	16,5°–100° 2 Theta
Anzahl der verfeinerten Parameter	12
R <sub>wp</sub>	0,073
R <sub>Bragg</sub>	0,025
R <sub>exp</sub>	0,051
S	1,43

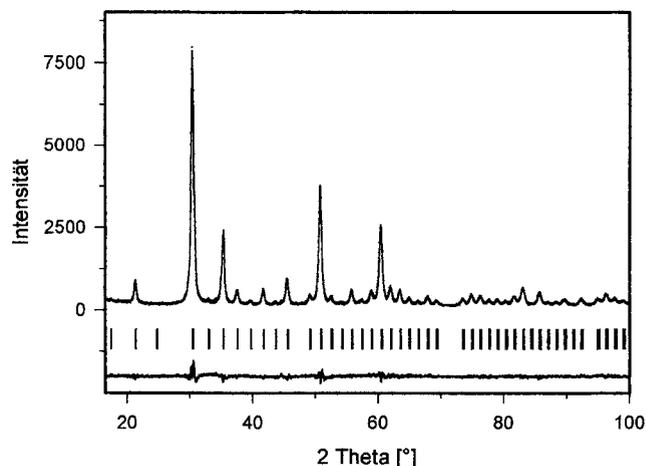
### 3 Ergebnisse und Diskussion

Durch Umsetzung von Zirconiumdioxid mit Zirconiumnitrid entsteht gemäß



die  $\gamma$ -Phase, ein zitronengelbes Pulver. Dieser Syntheseweg hat gegenüber den in der Literatur beschriebenen

Möglichkeiten [3–7] den Vorteil, daß ein phasenreines Produkt entsteht.



**Abb. 1** Röntgenpulverdiagramm von Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> (T = 25 °C) und Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung

Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> kristallisiert in der Bixbyitstruktur (Raumgruppe Ia3) [3–7]. Abbildung 1 zeigt ein Röntgenpulverdiagramm von Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung. Die verfeinerten Strukturparameter sind in Tabelle 2a zusammengestellt, ausgewählte Bindungslängen in Tabelle 3. Die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und berechneten Beugungsdiagramm ist gut, was auch an den Gütefaktoren (siehe Tab. 1) ersichtlich ist.

Die Bixbyitstruktur leitet sich vom Fluorit-Typ ab, aus dem 1/4 der Anionen, je zwei pro AX<sub>8</sub>-Würfel,

**Tabelle 2 a** Verfeinerte Parameter von Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> (Aufstellung in Ia3). In eckigen Klammern sind zum Vergleich die aus Neutronenbeugungsdaten [7] verfeinerten Ergebnisse angegeben

Atom	x	y	z	B <sub>iso</sub>
Zr 1	0 [0]	0 [0]	0 [0]	0,45(3) [0,5(2)]
Zr 2	0,2832(4) [0,275(1)]	0 [0]	1/4 [1/4]	0,45(3) [0,5(2)]
O/N	0,357(2) [0,368(2)]	0,129(2) [0,132(3)]	0,093(2) [0,108(2)]	2,9(1) [2,9(2)]

**Tabelle 2 b** Parameter von Zr<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> für die Aufstellung in der Raumgruppe Ibca

Atom	x	y	z
Zr 1	0	0	0
Zr 2 a	0,2832	0	1/4
Zr 2 b	1/4	0,2832	0
Zr 2 c	0	1/4	0,2832
N a	0,357	0,129	0,093
O b	0,093	0,357	0,129
N c	0,129	0,093	0,357

**Tabelle 3** Ausgewählte Bindungslängen [pm] in  $Zr_2ON_2$  (Aufstellung in Ia3)

Zr 1-O/N	6×216
Zr 2-O/N	2×213
Zr 2-O/N	2×219
Zr 2-O/N	2×228

entfernt wird. Es lassen sich zwei unterschiedliche Arten von 6fach koordiniertem Zirconium unterscheiden: Bei einem Viertel der Polyeder wurden zwei auf einer Raumdiagonale des Würfels liegende Anionen entfernt, bei den anderen Polyedern zwei auf einer Flächendiagonale. Der mittlere Bindungsabstand Zr-(O, N) liegt mit 219 pm erwartungsgemäß zwischen dem in  $Zr_3N_4$  (224 pm [11]) und dem in  $Zr_7O_8N_4$  (215 pm [15]).

Bedingt durch sehr ähnliche Streufaktoren von Stickstoff und Sauerstoff ist eine Unterscheidung dieser Elemente mit herkömmlichen Röntgenbeugungsmethoden nicht möglich. An Proben ausreichender Menge sollte die Unterscheidung mit Neutronenbeugungsexperimenten aufgrund der unterschiedlichen Streulängen der Elemente ( $b_O = 5,805(4)$  fm;  $b_N = 9,36(2)$  fm) hingegen prinzipiell möglich sein. Ein Hinweis auf das Vorliegen einer N/O-Ordnung ist unter Verwendung des MAPLE-Konzeptes nach Hoppe [z. B. 16–19] erhältlich, wenn die Kristallstrukturen der binären Verbindungen bekannt sind. Über die Kristallstruktur von  $Zr_3N_4$  wurde von uns kürzlich berichtet [11], die der Modifikationen des  $ZrO_2$  sind seit langem bekannt. Da sich  $Zr_2ON_2$  strukturell vom Fluorit-Typ des kubischen  $ZrO_2$  ableitet, stellt sich die Frage, ob die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile monokline Phase oder die kubische Modifikation des Zirconiumdioxids zur Berechnung verwendet werden soll. Ein Vergleich der Madelunganteile der Gitterenergie (MAPLE) zeigt eine nur geringe Differenz der Werte zwischen beiden Phasen: monoklin 12714 kJ/mol; kubisch (Zellabmessungen extrapoliert aus Dotierungsexperimenten mit  $Y_2O_3$ :  $a = 509$  pm) 12702 kJ/mol. Für die Berechnungen wurde der Wert von 12702 kJ/mol verwendet. Tabelle 4 ist zu entnehmen, daß der MAPLE-Wert für  $Zr_2ON_2$  mit statistischer Verteilung von Sauerstoff und Stickstoff (28344 kJ/mol) eine Abweichung von 0,9% zur Summe der binären Verbindungen mit 28600 kJ/mol ( $1/2$  (44498 kJ/mol ( $Zr_3N_4$ ) + 12702 kJ/mol ( $ZrO_2$ ))) zeigt. Eine geordnete Verteilung von Sauerstoff und Stickstoff auf getrennten Lagen ist in der Raumgruppe Ia3 jedoch nicht möglich. Die Betrachtung der maximalen Untergruppen von Ia3 zeigt, daß dies für die nicht-isomorphen Untergruppen nur in der Raumgruppe Ibca (t3) möglich ist. Hier wird die in Ia3 48zählige Lage von N/O in drei 16-zählige Lagen aufgespalten (Tab. 2b). Eine Rechnung in der isomorphen Untergruppe mit  $a' = 3a$  war aus programmtechnischen

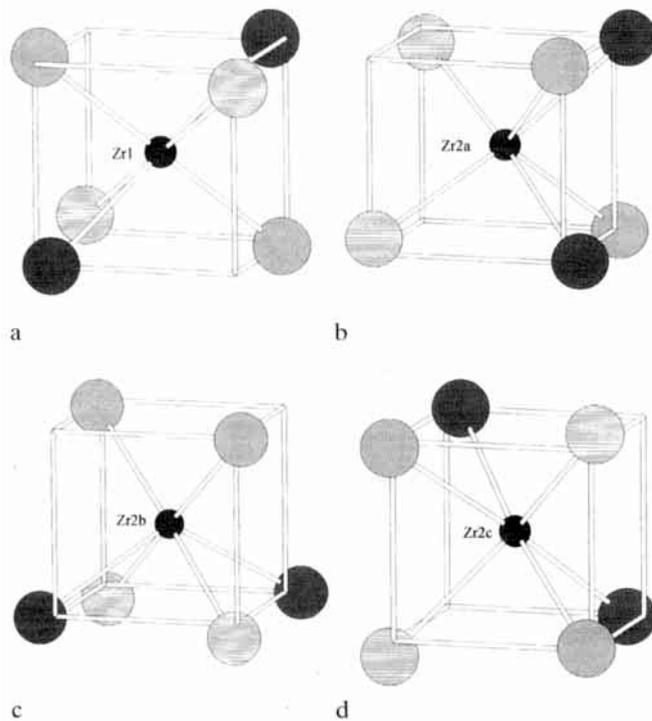
**Tabelle 4** Motive der gegenseitigen Zuordnung und Madelung-Anteile der Gitterenergie (MAPLE) für  $Zr_2ON_2$  (Aufstellung in Ibca) im Vergleich mit den binären Komponenten  $ZrO_2$  (kubisch) und  $Zr_3N_4$ . Die Bezeichnung a, b, c für die Atome entspricht den Lagen x, y, z; z, x, y; y, z, x bezogen auf die Koordinaten x, y, z in Ia3

	Motive der gegenseitigen Zuordnung			
	N/O a	N/O b	N/O c	CN
Zr 1	2/1	2/1	2/1	6
Zr 2 a	2/1	2/1	2/1	6
Zr 2 b	2/1	2/1	2/1	6
Zr 2 c	2/1	2/1	2/1	6
CN	4	4	4	

MAPLE [kJ/mol]		
$Zr_2ON_2$ (statistische N/O-Verteilung)	$0,5 ZrO_2^a + 0,5 Zr_3N_4^b$	$Zr_2ON_2$ (geordnete N/O-Verteilung)
$8469 \times 0,5 (Zr1)^{4+}$	$8258 \times 0,5 (Zr)^{4+ a}$	$8469 \times 0,5 (Zr1)^{4+}$
$8217 \times 0,5 (Zr2 a)^{4+}$	$8358 \times 0,5 (Zr1)^{4+ b}$	$8309 \times 0,5 (Zr2 a)^{4+}$
$8217 \times 0,5 (Zr2 b)^{4+}$	$8638 \times 0,5 (Zr2)^{4+ b}$	$8225 \times 0,5 (Zr2 b)^{4+}$
$8217 \times 0,5 (Zr2 c)^{4+}$	$8017 \times 0,5 (Zr3)^{4+ b}$	$8115 \times 0,5 (Zr2 c)^{4+}$
3928 (N/O a) <sup>2,67-</sup>	2221 (O) <sup>2- a</sup>	4768 (Na) <sup>3-</sup>
3928 (N/O b) <sup>2,67-</sup>	$4901 \times 0,5 (N1)^{3- b}$	2480 (Ob) <sup>2-</sup>
3928 (N/O c) <sup>2,67-</sup>	$4903 \times 0,5 (N2)^{3- b}$	4768 (Nc) <sup>3-</sup>
	$4800 \times 0,5 (N3)^{3- b}$	
	$4880 \times 0,5 (N4)^{3- b}$	
28344 $\Delta = 0,9\%$	28600	$\Delta = 0,1\%$ 28575

Gründen nicht durchführbar. Es ergibt sich in der Raumgruppe Ibca für die geordnete Struktur ein MAPLE-Wert von 28575 kJ/mol (Tab. 4), was einer Abweichung von nur noch 0,1% zur Summe der binären Verbindungen ausmacht. Diese sehr gute Übereinstimmung weist auf eine N/O-Ordnung in  $Zr_2ON_2$  hin. Die Koordinationspolyeder für das Ibca Modell sind in Abbildung 2 dargestellt; es treten nur  $ZrO_2N_4$ -Oktaeder auf. Trotz der sehr guten Übereinstimmung wurden weitere Ordnungsmodelle in niedersymmetrischen Raumgruppen betrachtet, um mögliche geordnete Startmodelle zur Verfeinerung von Neutronenbeugungsdaten zu erhalten. Hierbei ergab sich, daß beispielsweise in der Raumgruppe  $I2_12_12_1$  die MAPLE-Werte mit dem Auftreten von  $ZrO_4N_2$  und  $ZrN_6$  Polyedern deutlich schlechter werden, während hingegen z. B. in der Raumgruppe Pcca vergleichbare Werte zu den Rechnungen in Ibca zu erhalten sind.

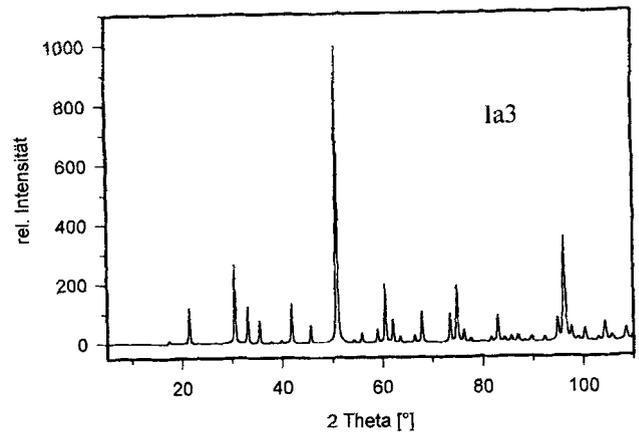
Von Bondars [7] wurden Neutronenbeugungsuntersuchungen (MANII, FRM-Garching) an der  $\gamma$ -Phase durchgeführt, die mittels ‚Plasma-spraying‘ dargestellt worden war. Dieses Syntheseverfahren hat den Vorteil, daß für Neutronenbeugungsuntersuchungen ausreichende Probenmengen dargestellt werden können. Der Nachteil der Methode liegt im Auftreten großer Mengen von Sekundärphasen (mehr als 60% ZrN) und einer sehr breiten Verteilungsfunktion der Kristallitgrößen. Angaben über eine N/O-Ordnung in



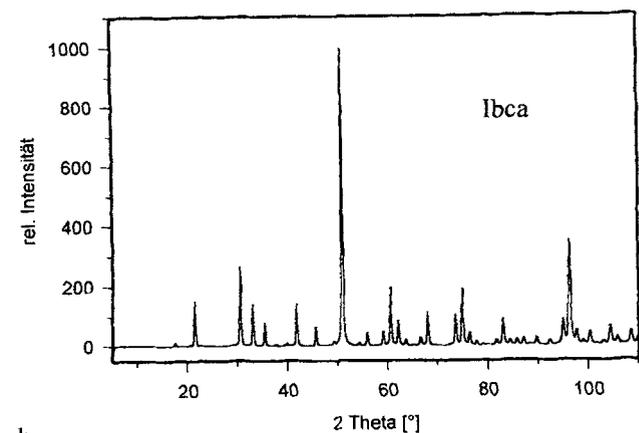
**Abb. 2** Schematische Darstellung der  $ZrO_2N_4$ -Polyeder (geordnetes  $Ibca$  Modell entsprechend Tab. 4): N a: hell, quergestreift; O b: dunkel; N c: hell, schräggestreift. Zum Vergleich mit der Fluorit-Struktur sind die unverzerrten Würfel eingezeichnet. Im  $Ia3$  Modell mit statistisch verteilten Anionen sind die Polyeder für Zr2a, Zr2b und Zr2c äquivalent.

$Zr_2ON_2$  wurden von *Bondars* nicht gemacht. Wir führten Verfeinerungen dieser Neutronenbeugungsdaten mit verschiedenen, durch die elektrostatischen Rechnungen als wahrscheinlich anzusehenden Ordnungsmodellen durch. Verglichen mit dem Modell einer statistischen Anionenverteilung ( $Ia3$ ) ergaben sich keine signifikanten Verbesserungen der Anpassung für Modelle mit geordneter Verteilung von Sauerstoff und Stickstoff. Ein Vergleich simulierter Beugungsdiagramme für die Modelle in  $Ia3$  und  $Ibca$  (Abb. 3) zeigt, daß eine Unterscheidung mit Pulvermethoden, selbst mit einer guten Zählstatistik und der Verwendung phasenreiner Proben, kaum möglich ist. Eine Analyse der Reflexintensitäten in den verschiedenen Raumgruppen zeigt (z. B.  $hkl$  in  $Ia3$  im Vergleich mit  $hkl$ ,  $lhk$ ,  $klh$  in  $Ibca$ ), daß eine solche Unterscheidung hingegen mit Neutronen-Einkristallmethoden problemlos möglich wäre.

Ein Vergleich der aus Röntgen- und Neutronendaten verfeinerten Lageparameter und Debye-Waller-Faktoren ist in Tabelle 2 a dargestellt. Wie aus Neutronenbeugungsuntersuchungen an Zirconiumoxidnitriden des  $\beta$ -Typs bekannt ist [10], führen die unterschiedlichen mittleren Bindungsabstände Zr-O bzw. Zr-N in den Zr(O, N)-Polyedern zum Auftreten des sehr großen Debye-Waller-Faktors für die Anio-



a



b

**Abb. 3** Simulierte Neutronenpulverdiagramme ( $\lambda = 159,4$  pm) für  $Zr_2ON_2$  im  $Ia3$  Modell (oben) und im geordneten  $Ibca$  Modell (unten)

nenlage in der gemittelten Struktur. Ein Versuch, die Anionenlagen für Sauerstoff und Stickstoff aus Neutronenbeugungsdaten getrennt und mit dann kleineren Debye-Waller-Faktoren zu verfeinern, gelang für  $Zr_2ON_2$  nicht.

Obwohl die Neutronenbeugungsuntersuchungen keine eindeutigen Schlüsse auf das Vorliegen einer N/O-Ordnung bei  $Zr_2ON_2$  zulassen, läßt sich aus den MAPLE-Rechnungen auf eine Stickstoff-Sauerstoff-Ordnung in  $Zr_2ON_2$  schließen, wie sie von Thompson [9] für alle Zirconiumoxidnitride postuliert wurde und für die  $\beta$ -Phase ( $Zr_7O_{11}N_2$ ) kürzlich mittels Neutronenbeugung bewiesen werden konnte [10]. Eine genaue Bestimmung des Ordnungstyps ist nicht möglich. Das in dieser Arbeit näher vorgestellte Modell in der Raumgruppe  $Ibca$  ist dasjenige mit der höchsten Symmetrie. Versuche, die Struktur des  $Zr_2ON_2$  mit orthorhombischer Metrik zu verfeinern, ergaben keine signifikanten Abweichungen vom pseudokubischen Wert der Gitterkonstanten.

Das thermische Verhalten der  $\gamma$ -Phase wurde mittels Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie bis zu Temperaturen von 1000 °C untersucht. An Luft

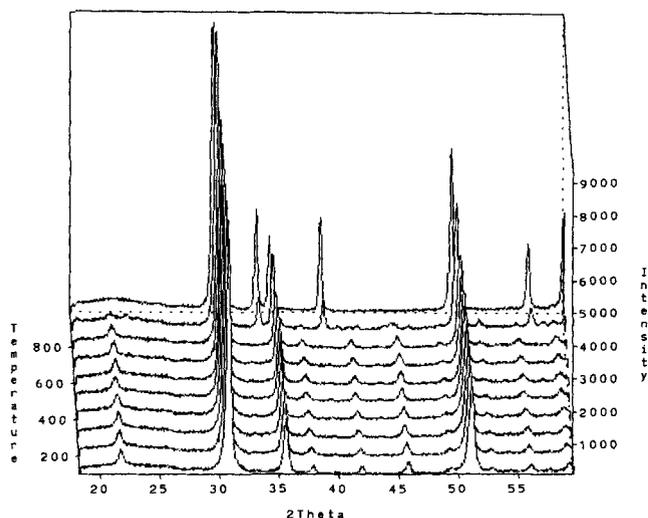


Abb. 4 Hochtemperatur-Röntgenpulverdiagramme der  $\gamma$ -Phase bei Temperaturen zwischen 100 °C und 1000 °C

zeigt sich bei etwa 500 °C eine Reaktion mit dem Luft-sauerstoff zu  $\text{ZrO}_2$ . Das Verhalten unter Stickstoff ist in Abbildung 4 dargestellt. Deutlich ist die Zersetzung in eine Zirconiumoxidnitrid-Phase mit Fluoritstruktur und  $\text{ZrN}$  zu erkennen. Bei dieser Reaktion wird gleichzeitig Stickstoff frei. Der Übergang von der Bixbyitstruktur in die Fluoritstruktur mit statistisch verteilten Anionenleerstellen zeigt sich am Verschwinden der Überstrukturreflexe sowie am thermischen Verhalten (Abb. 5). Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient im Bereich zwischen 100 °C und 800 °C ergibt sich zu  $\alpha_1 = 9,73 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Die thermische Ausdehnung nimmt im Bereich der Zersetzung extrem stark zu, was hauptsächlich auf die Änderung der Zusammensetzung (Stickstoffabgabe) zurückzuführen ist. Im System  $\text{ZrO}_2\text{-Zr}_3\text{N}_4$  führt der Übergang in eine sauerstoffreichere Phase mit geringerer Konzentration an Leerstellen zu einem Anstieg des Zellvolumens, was durch in situ Untersuchungen an Proben mit verschiedenen Stickstoffgehalten gezeigt werden konnte [8]. Der Einfluß der Leerstellenordnung auf die thermische Ausdehnung ist vergleichsweise gering [8].

Wir danken Herrn Dr. B. Bondars (Riga), Herrn Dr. H. Boysen und Herrn Prof. Dr. F. Frey (München) für die Überlassung der Neutronenbeugungsdaten. Herrn Prof. Dr. G. Müller und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) sei für die großzügige Bereitstellung von Mitteln gedankt.

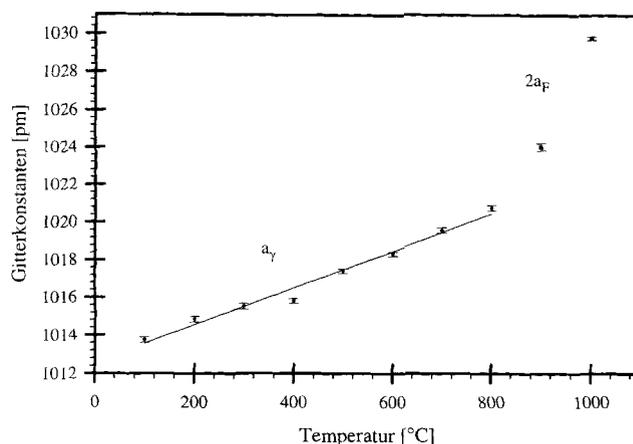


Abb. 5 Thermische Ausdehnung von  $\text{Zr}_2\text{ON}_2$ . Oberhalb von 800 °C ist eine Fluorit-Typ-Phase mit dem Gitterparameter  $a_f$  zu beobachten.

## Literatur

- [1] Y. B. Cheng, D. P. Thompson, *Spec. Ceram.* **1992**, 9, 149.
- [2] M. Lerch, *J. Am. Ceram. Soc.*, im Druck.
- [3] J. C. Gilles, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 22, 2118.
- [4] R. Collongues, J. C. Gilles, A. M. Lejus, M. Perez y Jorba, D. Michel, *Mat. Res. Bull.* **1967**, 2, 837.
- [5] J. C. Gilles, *Corros. Anticorros.* **1964**, 12, 15.
- [6] M. Ohashi, H. Yamamoto, S. Yamanaka, M. Hattori, *Mat. Res. Bull.* **1993**, 28, 513.
- [7] B. Bondars, unveröffentlichter 'preliminary research report', München, 1991.
- [8] M. Lerch, O. Rahäuser, *J. Mater. Sci.*, im Druck.
- [9] D. P. Thompson, *Proc. 2nd ECRS*, Augsburg, **1991**, 35.
- [10] M. Lerch, H. Boysen, P. Radaelli, in Vorbereitung.
- [11] M. Lerch, E. Füglein, J. Wrba, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 367.
- [12] STOE, *VISUAL X<sup>POW</sup>*, Darmstadt, 1994.
- [13] R. J. Hill, C. J. Howard, *Report AAECM12*, Australien Atomic Energy Commission, Lucas Heights Research Laboratories, New South Wales, Australia, 1986.
- [14] J. Schneider, *WYRIET, Version 3*, Pöcking, 1994.
- [15] E. Füglein, R. Hock, M. Lerch, H. Boysen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, eingereicht.
- [16] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52.
- [17] R. Hoppe, *Adv. Fluorine Chem.* **1970**, 6, 387.
- [18] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 7.
- [19] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 106.