

## Zur Kristallchemie von Oxovanadaten: $\gamma$ - $\text{CoV}_2\text{O}_6$ und $\text{MnV}_2\text{O}_6$

Hk. Müller-Buschbaum und M. Kobel

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität,  
Olshausenstrasse 40–60, W-2300 Kiel (F.R.G.)

(Eingegangen am 7. Februar 1991)

### Zusammenfassung

Die Kristallstrukturen von  $\gamma$ - $\text{CoV}_2\text{O}_6$  (I) und  $\text{MnV}_2\text{O}_6$  (II) wurden mit Röntgen-Einkristalltechnik untersucht. I kristallisiert im  $\text{NiV}_2\text{O}_6$ -Typ, Raumgruppe  $C_i^1-P\bar{1}$  mit  $a = 7,164$  Å;  $b = 8,872$  Å;  $c = 4,806$  Å;  $\alpha = 90,29^\circ$ ;  $\beta = 93,66^\circ$ ;  $\gamma = 102,05^\circ$ ;  $Z = 3$ . II gehört dem Brannerittyp an, Raumgruppe  $C_{2h}^3-C2/m$  mit  $a = 9,289$  Å;  $b = 3,535$  Å;  $c = 6,763$  Å;  $\beta = 112,64^\circ$ ;  $Z = 2$ . Die Kristallstrukturen und ihre Beziehungen zueinander werden diskutiert.

### Abstract

The crystal structures of  $\gamma$ - $\text{CoV}_2\text{O}_6$  (I) and  $\text{MnV}_2\text{O}_6$  (II) were examined by means of single-crystal X-ray crystallography. I crystallizes with the  $\text{NiV}_2\text{O}_6$  structure, space group  $C_i^1-P\bar{1}$ ;  $a = 7.164$  Å;  $b = 8.872$  Å;  $c = 4.806$  Å;  $\alpha = 90.29^\circ$ ;  $\beta = 93.66^\circ$ ;  $\gamma = 102.05^\circ$ ;  $Z = 3$ . II is of the Brannerite type, space group  $C_{2h}^3-C2/m$ ;  $a = 9.289$  Å;  $b = 3.535$  Å;  $c = 6.763$  Å;  $\beta = 112.64^\circ$ ;  $Z = 2$ . The crystal structures and their relationships to each other are discussed.

### 1. Einleitung

Betrachtet man die Reihe der Oxovanadate  $\text{M}^{2+}\text{V}_2\text{O}_6$ , so läßt sich ein kristallchemischer Strukturwandel erkennen, der im wesentlichen von der Größe des Kations  $\text{M}^{2+}$  abzuhängen scheint. Für viele Verbindungen mit  $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$  [1],  $\text{Mn}^{2+}$  [2, 3],  $\text{Co}^{2+}$  [4, 5],  $\text{Cu}^{2+}$  [6, 7],  $\text{Zn}^{2+}$  [8–10],  $\text{Cd}^{2+}$  [11] und  $\text{Hg}^{2+}$  [8], existiert die monokline Branneritstruktur [12] mit oktaedrisch koordiniertem  $\text{M}^{2+}$  und einer (5 + 1)-Koordinations für  $\text{V}^{5+}$ . Bei relativ großen  $\text{M}^{2+}$ -Ionen, so in  $\text{CaV}_2\text{O}_6$  [13] oder den Hochtemperaturmodifikationen von  $\text{CdV}_2\text{O}_6$  [14],  $\text{MnV}_2\text{O}_6$  und  $\text{MgV}_2\text{O}_6$  [15], liegt eine dem Brannerittyp verwandte Struktur vor, in der das Vanadium von Sauerstoff in Form einer trigonalen Bipyramide koordiniert ist. Bei den Ionen  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  erscheint ein weiterer Bautyp, welcher erst kürzlich an der Verbindung  $\text{NiV}_2\text{O}_6$  aufgeklärt werden konnte [16, 17]. Außerdem sei noch angemerkt, daß bei Synthesen unter hohem Druck viele dieser Substanzen im Columbittyp kristallisieren [2].

Trotz der an dieser Verbindungsklasse bereits durchgeführten vielfältigen Untersuchungen sind noch nicht von allen Substanzen die Strukturparameter detailliert ermittelt worden. In der Reihe der Brannerite wurden von  $\text{MnV}_2\text{O}_6$  bisher lediglich die Gitterkonstanten aus Röntgenpulverspektren bestimmt [3, 15]. Untersuchungen an Einkristallen mit Bestimmungen der Parameter sind noch nicht durchgeführt worden; der vorliegenden Beitrag berichtet darüber.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei  $\text{CoV}_2\text{O}_6$ . Die zum Brannerit isotype Hochtemperaturform  $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$  ist bereits eingehend untersucht worden [4, 5]. Zur unterhalb von  $662\text{ }^\circ\text{C}$  [18] stabilen  $\gamma$ -Form von  $\text{CoV}_2\text{O}_6$  existieren bislang nur Untersuchungen an mikrokristallinem Material, aus denen hervorgeht, daß eine Isotypie zu  $\text{NiV}_2\text{O}_6$  vorliegt. Nachdem die Struktur von  $\text{NiV}_2\text{O}_6$  durch eigene Untersuchungen kürzlich aufgeklärt werden konnte [17], gelang es uns, auch  $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$  erstmals einkristallin darzustellen und die Strukturparameter zu bestimmen.

## 2. Darstellung und röntgenographische Untersuchung von Einkristallen von $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ (I) und $\text{MnV}_2\text{O}_6$ (II)

Einkristalle von I wurden auf indirektem Wege über die Hochtemperaturform  $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$  und anschließende Phasenumwandlung knapp unterhalb des Umwandlungspunktes von  $662\text{ }^\circ\text{C}$  [18] dargestellt. Als Ausgangsstoffe wurden  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  im Verhältnis 1:1,5 innig vermengt, zu Tabletten verpreßt und in Argonatmosphäre auf  $710\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Das Cobaltoxalat geht hierbei durch Zersetzung in  $\text{CoO}$  über. Der Überschuß an  $\text{V}_2\text{O}_5$  diente, analog der Darstellung von  $\text{NiV}_2\text{O}_6$ -Kristallen [17], als Mineralisator. Nach 7 Tagen war die Probe deutlich kristallin; die Temperatur wurde anschließend auf  $660\text{ }^\circ\text{C}$  eingestellt und während weiterer 7 Tage langsam bis auf  $640\text{ }^\circ\text{C}$  abgesenkt. In der Reaktionsmischung fanden sich schwarze, fast würfelförmige und an einer Seite trapezartig abgeschrägte Kristalle, die nach der Analyse mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie (Elektronenmikroskop Leitz SR 50, EDX-System Link AN 10000) aus Kobalt und Vanadium mit einem Elementverhältnis von  $\text{Co}:\text{V}=1,02:1,99$  bestanden.

Da auch von II oberhalb von  $540\text{ }^\circ\text{C}$  eine Hochtemperaturmodifikation existiert, der Phasenübergang aber reversibel und kinetisch kaum gehemmt ist [15], ließen sich Kristalle dieser Verbindung in einem Arbeitsgang herstellen. Die Ausgangsstoffe  $\text{MnO}$  (durch 6-stündiges Erhitzen von  $\text{MnO}_2$  im Wasserstoffstrom bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  frisch hergestellt) und  $\text{V}_2\text{O}_5$  wurden im Verhältnis 1:2 innig vermengt, die Mischung in einem Platintiegel unter Stickstoffatmosphäre 2 h bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  geschmolzen und dann die Temperatur mit  $10\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$  auf  $350\text{ }^\circ\text{C}$  abgesenkt. In der erstarrten Schmelze fanden sich schwarze stäbchenförmige Kristalle, die nach Untersuchungen mit energiedispersiver Röntgenspektrometrie Mangan und Vanadium im Verhältnis  $\text{Mn}:\text{V}=1:1,72$  enthielten.

Mit Röntgenfilmaufnahmen konnte die Isotypie von I zu  $\text{NiV}_2\text{O}_6$  und von II zum Brannerit bestätigt werden. Hierbei erwiesen sich alle größeren Kristalle

TABELLE 1

Kristallographische Daten<sup>a</sup> für  $\gamma$ -CoV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (I) und MnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (II)

	I	II
Gitterkonstanten	$a = 7,164(5) \text{ \AA}$ $b = 8,872(14) \text{ \AA}$ $c = 4,806(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90,29(9)^\circ$ $\beta = 93,66(4)^\circ$ $\gamma = 102,05(9)^\circ$	$a = 9,289(11) \text{ \AA}$ $b = 3,535(2) \text{ \AA}$ $c = 6,763(7) \text{ \AA}$ $\beta = 112,64(3)^\circ$
Volumen	298,06 $\text{\AA}^3$	204,97 $\text{\AA}^3$
Raumgruppe	$C_i^1-P\bar{1}$	$C_{2h}^3-C2/m$
Auslöschungsbedingungen	keine	$hkl: h+k=2n$ $h0l: h=2n$ $0kl: k=2n$
Formeleinheiten pro EZ	$Z = 3$	$Z = 2$
Diffraktometer	Siemens AED2	Philips PW 1100 (mod. STOE)
Strahlung/Monochromator		Mo K $\alpha$ , Feinfokus/Graphit
2 $\theta$ -Bereich		$5^\circ < 2\theta < 70^\circ$
Schrittweite (grad 2 $\theta$ )		0,04
Meßmodus		2 $\theta/\Omega$ -scan
Korrekturen		Polarisations- u. Lorentzfaktor, empirische Korrektur [19]
Anzahl d. Reflexe	2359	262
( $F_o > 6\sigma F_o$ ) Gütefaktor	$R = 0,056$	$R = 0,053$

<sup>a</sup>Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE 2

Atomparameter<sup>a</sup> für  $\gamma$ -CoV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: in der Raumgruppe  $C_i^1-P\bar{1}$  sind folgende Punktlagen besetzt

	Lage	$x$	$y$	$z$	$B (\text{\AA}^2)$
Co(1)	(1c)	0,0	0,5	0,0	0,63(2)
Co(2)	(2i)	0,0199(1)	0,1685(1)	0,0203(2)	0,60(1)
V(1)	(2i)	0,7121(1)	0,9699(1)	0,4593(2)	0,51(2)
V(2)	(2i)	0,7115(1)	0,6067(1)	0,4550(2)	0,53(2)
V(3)	(2i)	0,5806(1)	0,2628(1)	0,1206(2)	0,48(2)
O(1)	(2i)	0,1657(7)	0,4888(5)	0,3469(10)	0,89(6)
O(2)	(2i)	0,8442(6)	0,6387(5)	0,1701(9)	0,74(6)
O(3)	(2i)	0,1798(6)	0,6989(5)	0,8905(9)	0,78(6)
O(4)	(2i)	0,1548(6)	0,0192(5)	0,8255(9)	0,70(6)
O(5)	(2i)	0,1671(7)	0,8931(5)	0,3415(10)	0,95(6)
O(6)	(2i)	0,7850(6)	0,7992(5)	0,6368(9)	0,70(6)
O(7)	(2i)	0,4762(6)	0,9143(5)	0,7011(9)	0,71(6)
O(8)	(2i)	0,4746(6)	0,5780(5)	0,7011(9)	0,70(6)
O(9)	(2i)	0,5236(7)	0,7534(5)	0,2015(10)	0,86(6)

<sup>a</sup>Standardabweichungen in Klammern.

TABELLE 3

Atomparameter<sup>a</sup> für  $\text{MnV}_2\text{O}_6$ : in der Raumgruppe  $C_{2v}^3-C2/m$  sind folgende Punktlagen besetzt

	Lage	$x$	$y$	$z$	$B$ ( $\text{\AA}^2$ )
Mn	(2a)	0,0	0,0	0,0	0,99(5)
V	(4i)	0,3094(2)	0,5	0,3524(3)	0,51(3)
O(1)	(4i)	0,1570(9)	0,5	0,1159(13)	0,99(13)
O(2)	(4i)	0,4656(10)	0,5	0,2884(14)	0,96(12)
O(3)	(4i)	0,1939(9)	0,5	0,5640(13)	0,78(11)

<sup>a</sup>Standardabweichungen in Klammern.

von II als verwachsen. Es konnte lediglich ein kleiner Kristall mit einem Längsdurchmesser von etwa 0,1 mm isoliert werden, der ein sauberes Beugungsbild zeigte. Mit Vierkreisdiffraktometermessungen wurden für beide Stoffe die kristallographischen Daten ermittelt, welche mit den Meßbedingungen in Tabelle 1 aufgeführt sind. Die Verfeinerung der Atomparameter erfolge mit dem Programm SHELX-76 [20]. Als Ausgangswerte wurden die Parameter isotypen Verbindungen (für I von  $\text{NiV}_2\text{O}_6$  [17] und für II von  $\alpha\text{-CoV}_2\text{O}_6$  [5]) eingesetzt. Die endgültigen Atomlagen sind in Tabelle 2 und 3 dargestellt, die wichtigsten Metall-Sauerstoff-Abstände gibt Tabelle 4 wieder.

### 3. Beschreibung der Kristallstruktur von $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ (I) und $\text{MnV}_2\text{O}_6$ (II)

Anhand der voranstehenden Röntgenstrukturanalyse kann festgestellt werden, daß I zum kürzlich gefundenen  $\text{NiV}_2\text{O}_6$ -Typ isotyp ist. Die Gitterkonstanten von I sind etwas größer als die von  $\text{NiV}_2\text{O}_6$ , was bei dem größeren Ionenradius des  $\text{Co}^{2+}$ -Ions gegenüber  $\text{Ni}^{2+}$  verständlich ist. Diese Tendenz zeigt sich auch deutlich in den Bindungslängen gegenüber den entsprechenden Ni-O-Abständen in  $\text{NiV}_2\text{O}_6$ , während eine solche in den V-O-Abständen beider Verbindungen nicht sichtbar ist. Die Sauerstoffpolyeder um  $\text{V}^{5+}$  sind in I lediglich etwas stärker verzerrt.

Einen Überblick über die Struktur von I zeigt Abb. 1. Man erkennt lineare Ketten aus kantenverknüpften  $\text{CoO}_6$ -Oktaedern entlang [010], welche über eindimensional unendliche Zickzack-Ketten aus kantenverknüpften  $\text{VO}_6$ -Oktaedern (V(1) und V(2)) miteinander verbunden sind. Über den Lücken in den Ausbuchtungen dieser Ketten befinden sich V(3) $\text{O}_4$ -Tetraeder.

Zum Vergleich zeigt Abb. 2 den Aufbau von II mit Branneritstruktur. Wie in I sind auch hier lineare Oktaederketten um die zweiwertigen  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen zu erkennen. Vanadium zeichnet sich durch eine (5+1)-Koordination aus, bei der ein V-O-Abstand deutlich länger als die übrigen ist. Dieser ist in Abb. 2 nicht in das Polyeder einbezogen, sondern nur als Bindung gezeichnet. So entsteht eine tetragonale Pyramide von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen um  $\text{V}^{5+}$  mit einem fernen sechsten Nachbarn. Die  $\text{VO}_5$ -Pyramiden bilden Zickzack-Ketten entlang [010], wobei deren Spitzen abwechselnd nach oben und nach unten zeigen.

TABELLE 4

Interatomare Abstände<sup>a</sup> (Å) für  $\gamma$ -CoV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (I) und MnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (II)

I			II		
Co(1)–O(1)	1,999(5)	(2x)	Mn–O(2)	2,095(10)	(2x)
Co(1)–O(2)	2,027(5)	(2x)	Mn–O(1)	2,233(5)	(4x)
Co(1)–O(3)	2,049(5)	(2x)			
Co(2)–O(2)	2,036(5)		V–O(2)	1,665(11)	
Co(2)–O(4)	2,037(5)		V–O(1)	1,679(7)	
Co(2)–O(4)	2,050(5)		V–O(3)	1,860(3)	(2x)
Co(2)–O(6)	2,070(5)		V–O(3)	2,094(11)	
Co(2)–O(3)	2,095(6)		V–O(2)	2,521(8)	
Co(2)–O(5)	2,122(5)				
V(1)–O(5)	1,609(5)				
V(1)–O(4)	1,709(5)				
V(1)–O(6)	1,892(5)				
V(1)–O(7)	1,981(5)				
V(1)–O(7)	2,087(5)				
V(1)–O(9)	2,393(5)				
V(2)–O(1)	1,616(5)				
V(2)–O(2)	1,708(5)				
V(2)–O(6)	1,873(5)				
V(2)–O(8)	1,993(5)				
V(2)–O(8)	2,103(5)				
V(2)–O(9)	2,351(6)				
V(3)–O(9)	1,668(5)				
V(3)–O(3)	1,683(5)				
V(3)–O(8)	1,775(5)				
V(3)–O(7)	1,778(5)				

<sup>a</sup>Standardabweichungen in Klammern.

Bezieht man das sechste Sauerstoffatom in die Koordinationssphäre des Vanadiums mit ein, so erhält man eine zusammenhängende Schicht aus einseitig gestreckten VO<sub>6</sub>-Oktaedern parallel zur  $a$ - $b$ -Ebene.

Vergleicht man die Sauerstoffumgebung von Vanadium in den untersuchten Verbindungen miteinander, so fällt auf, daß in II ausschließlich eine (5 + 1)-Koordination vorliegt, während in I die Koordinationszahlen 6 und 4 auftreten. die durchschnittliche Koordinationszahl aller V<sup>5+</sup>-Ionen in der Elementarzelle (EZ) beträgt hier 5½.

Abschließend sei die Kristallstruktur von I kurz dem Aufbau anderer Verbindungen der Zusammensetzung A<sup>2+</sup>M<sub>2</sub><sup>5+</sup>O<sub>6</sub> gegenüber gestellt. Hierher gehören die Columbit- [21, 22] und die tri- $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-Struktur [23, 24], die als geordnete Varianten des  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-Typs (Abb. 3(a)) aufgefaßt werden können. Ein typisches Strukturmerkmal des  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>-Typs sind Zickzack-Ketten kantenverknüpfter Oktaeder, wie sie auch in I beobachtet wurden. Ein zweites Verknüpfungsmuster mit linearen Ketten kantenverknüpfter Oktaeder geht auf den Rutiltyp (Abb. 3(b)) zurück [24, 25–27], zu dem auch die Variante

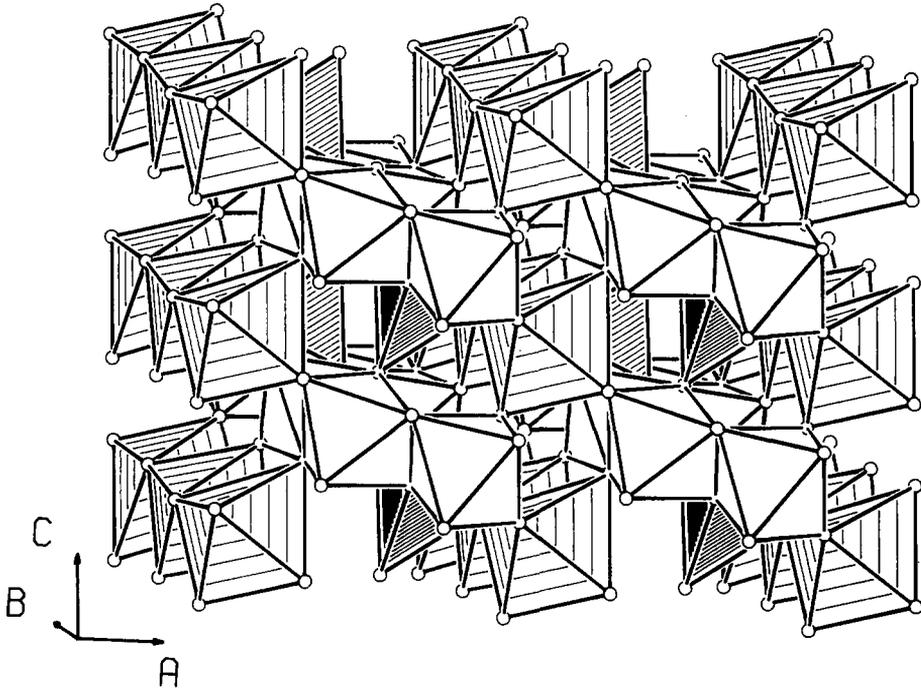


Abb. 1. Perspektivische Wiedergabe der Polyederverknüpfung in  $\gamma\text{-CoV}_2\text{O}_6$ :  $\text{CoO}_6$ -Oktaeder, weit schraffiert;  $\text{VO}_6$ -Oktaeder, nicht schraffiert;  $\text{VO}_4$ -Tetraeder, eng schraffiert; Sauerstoff, offene Kugel.

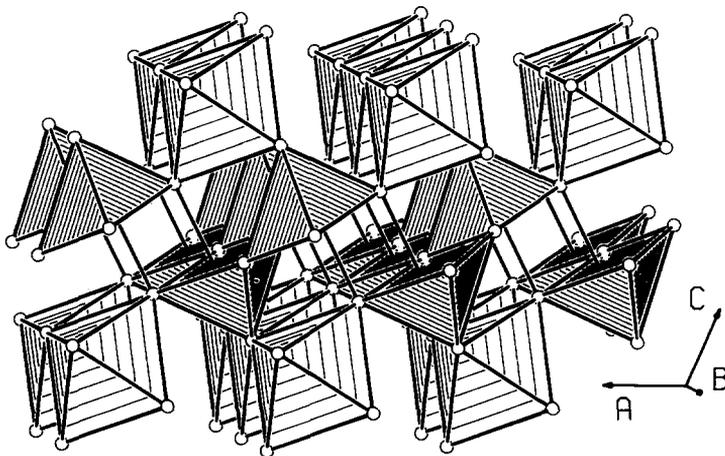


Abb. 2. Perspektivische Wiedergabe der Polyederverknüpfung in  $\text{MnV}_2\text{O}_6$ :  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder, weit schraffiert;  $\text{VO}_5$ -Pyramiden, eng schraffiert; Sauerstoff, offene Kugel.

des Trirutils [28, 29] gehört. Da Substanz I auch diese linearen Oktaederketten aufweist, nimmt sie kristallchemisch eine Stellung zwischen  $\alpha\text{-PbO}_2$ - und Rutiltyp ein.

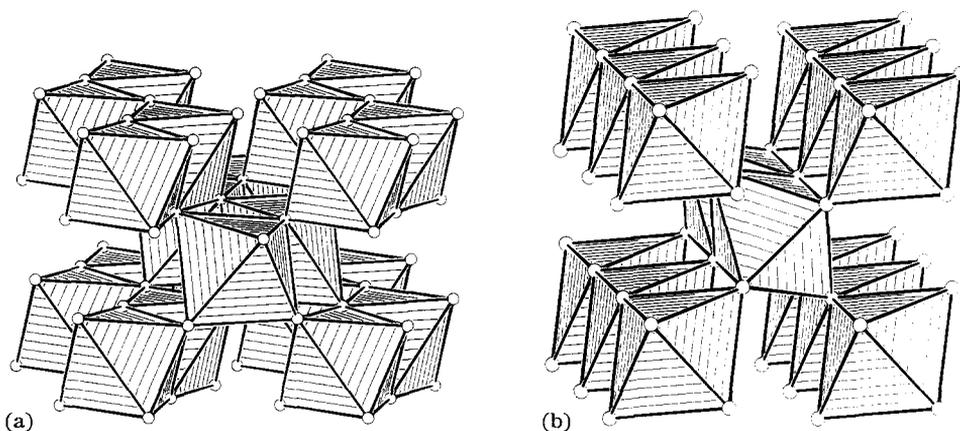


Abb. 3. Perspektivische Wiedergabe der Polyederverknüpfung in (a)  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ :  $\text{PbO}_6$ -Oktaeder, schraffiert; Sauerstoff, offene Kugel; (b)  $\text{TiO}_2$  (Rutil):  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder, schraffiert; Sauerstoff, offene Kugel.

Alle Rechnungen wurden auf der elektronischen Rechenanlage CRVAX der Universität Kiel durchgeführt und die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm [30, 31] erstellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Zusammenarbeit mbH., W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55277, des Autors und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

## Literatur

- 1 H. N. Ng und C. Calvo, *Can. J. Chem.*, **50** (1972) 3619.
- 2 M. Gondrand, A. Collomb, J. C. Joubert und R. D. Shannon, *J. Solid State Chem.*, **11** (1974) 1.
- 3 R. Kozłowski, J. Ziolkowski, K. Mocala und J. Haber, *J. Solid State Chem.*, **35** (1980) 1.
- 4 E. E. Sauerbrei, *M.Sc. Thesis*, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, 1972.
- 5 B. Jasper-Tönnies und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **508** (1984) 7.
- 6 C. Calvo und D. Manolescu, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **29** (1973) 1743.
- 7 T. Machej, R. Kozłowski und J. Ziolkowski, *J. Solid State Chem.*, **38** (1981) 97.
- 8 J. Angenault, *Rev. Chim. Miner.*, **7** (1970) 651.
- 9 J. Angenault und A. Rimsky, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **267** (1968) 227.
- 10 G. D. Andreotti, G. Calestani, A. Montenero und M. Bettinelli, *Z. Kristallogr.*, **168** (1984) 53.
- 11 J. C. Bouloux und J. Galy, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **3** (1969) 736.

- 12 R. Ruh und A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr.*, 21 (1966) 974.
- 13 G. Perez, B. Frit, J. C. Bouloux und J. Galy, *C.R. Acad. Sci. Paris*, C270 (1970) 952.
- 14 J. C. Bouloux, G. Perez und J. Galy, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 95 (1972) 130.
- 15 K. Mocala und J. Ziolkowski, *J. Solid State Chem.*, 69 (1987) 299.
- 16 A. Le Bail und M.-A. Lafontaine, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 27 (1990) 671.
- 17 Hk. Müller-Buschbaum und M. Kobel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 18 G. M. Clark und A. N. Pick, *J. Therm. Anal.*, 7 (1975) 289.
- 19 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 158.
- 20 G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, Version 1.1.1976, Cambridge.
- 21 J. H. Sturdivant, *A. Kristallogr.*, 75 (1930) 88.
- 22 H. Weitzel, *Z. Kristallogr.*, 144 (1976) 238.
- 23 G. Senegas und J. Galy, *J. Solid State Chem.*, 10 (1974) 5.
- 24 M. Waburg und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 508 (1984) 55.
- 25 K. Brandt, *Ark. Kemi Mineral. Geol.*, 17A (15) (1943) 1.
- 26 R. Wichmann und Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 503 (1983) 101.
- 27 A. Burdese und M. L. Borlera, *Met. Hal.*, 57 (1965) 150.
- 28 Hk. Müller-Buschbaum und R. Wichmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 536 (1986) 15.
- 29 B. Jasper-Tönnies, *Dissertation*, Kiel, 1984.
- 30 C. K. Johnson, *Rep. ORNL-3794, 1965 (Oak Ridge National Laboratory, TN)*.
- 31 K.-B. Plötz, *Dissertation*, Kiel, 1982.