

Received: July 10, 1981

ZUR STRUKTUR VON  $\text{CaPdF}_4$ ,  $\text{CdPdF}_4$ ,  $\text{HgPdF}_4$  UND  $\text{HP-PdF}_2$ 

BERND G. MÜLLER

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen, Fachbereich 14 - Chemie, Heinrich-Buff-Ring 58, D 6300 Gießen (BRD)

## ZUSAMMENFASSUNG

Einkristalle von  $\text{CaPdF}_4$  (purpur) und  $\text{CdPdF}_4$  (dunkelblau) wurden durch Erhitzen von  $\text{CaF}_2$  ( $\text{CdF}_2$ ) mit  $\text{PdF}_2$  auf  $820^\circ\text{C}$  ( $900^\circ\text{C}$ ) in verschweißten Pd-(Pt)Rohren erhalten ( $t \approx 20-30$  d).  $\text{CaPdF}_4$  kristallisiert tetragonal ( $\text{KBrF}_4$ -Typ) mit  $a = 5.521$ ,  $c = 10.570$  Å (RG.  $I4/mcm - D_{4h}^{18}$ , Nr. 140),  $Z = 4$ , 283 unabhängige Reflexe,  $R = 0.083$ ;  $R_w = 0.079$ ,  $\text{CdPdF}_4$  ist kubisch (Flußspatvariante) mit  $a = 5.403$  Å (RG.  $\text{Pa}\bar{3} - T_h^6$ , Nr. 205)  $Z = 4$ , 165 unabhängige Reflexe,  $R = 0.047$ ;  $R_w = 0.032$ . Die Hochdruckmodifikation von  $\text{PdF}_2$ , dargestellt durch Erhitzen von  $\text{PdF}_2$  in verschlossenen Pt-Probenrträgern auf ca.  $450^\circ\text{C}$  unter einem Druck von ca. 60 kbar sowie ' $\text{HgPdF}_4$ ', beide schwarz, mit  $a = 5.327$  bzw.  $a = 5.43$  Å sind isotyp.  $\text{CaPdF}_4$  ist diamagnetisch,  $\text{CdPdF}_4$  und  $\text{HP-PdF}_2$  sind antiferromagnetisch.

## SUMMARY

Single crystals of  $\text{CaPdF}_4$  (purple) and  $\text{CdPdF}_4$  (dark blue) have been obtained by heating  $\text{CaF}_2$  ( $\text{CdF}_2$ ) with  $\text{PdF}_2$  at  $820^\circ\text{C}$  ( $900^\circ\text{C}$ ) for ca. 20-30 d in sealed Pd (Pt) tubes.  $\text{CaPdF}_4$  crystallizes tetragonal ( $\text{KBrF}_4$ -Type) with  $a = 5.521$ ,  $c = 10.570$  Å (space group  $I4/mcm - D_{4h}^{18}$ , No. 140)  $Z = 4$ , 283 unique reflexions,  $R = 0.083$ ;  $R_w = 0.079$ ,  $\text{CdPdF}_4$  cubic ( $\text{CaF}_2$ -variant) with  $a = 5.403$  Å (space group  $\text{Pa}\bar{3} - T_h^6$ , No. 205)  $Z = 4$ , 165

unique reflexions,  $R = 0.047$ ,  $R_w = 0.032$ . The high pressure modification of  $\text{PdF}_2$ , obtained by heating  $\text{PdF}_2$  in closed Pt-tubes under a pressure of  $\approx 60$  kbar and ' $\text{HgPdF}_4$ ', both black,  $a = 5.327 \text{ \AA}$  and  $a = 5.43 \text{ \AA}$  are isotypic.  $\text{CaPdF}_4$  is diamagnetic,  $\text{CdPdF}_4$  and  $\text{HP-PdF}_2$  are antiferromagnetic.

## EINLEITUNG

Infolge der mit der Darstellung reiner (d.h. metall- und sauerstofffreier) Proben von  $\text{PdF}_2$  verbundenen, nicht unbedeutlichen Schwierigkeiten [1] sind ternäre Fluoride des zweiwertigen Palladiums erst in jüngster Zeit [1 - 6] bekannt und näher untersucht worden. Im wesentlichen sind bislang die folgenden Verbindungsgruppen, die sich je nach Begleitkomponenten bzw. Formeltyp deutlich hinsichtlich der Koordinationssphäre des Palladiums (und damit in Farbe und magnetischen Eigenschaften) voneinander unterscheiden, bekannt geworden:

$\text{Me}^{\text{I}}\text{PdF}_3$  [ $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K, Rb, Tl, Cs}$ ]<sup>1</sup>][2], braunviolett, antiferromagnetisch, Perowskit-Typ; C.N. [ $\text{Pd}^{2+}$ ] = 6.

$\text{Me}_2^{\text{I}}\text{PdF}_4$  [ $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}$ ][2], gelb, vermutlich diamagnetisch, unbekannter Strukturtyp; C.N. [ $\text{Pd}^{2+}$ ] = 4.

$\text{Me}_3^{\text{I}}\text{PdF}_5$  [ $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Rb, Cs}$ ], gelb, diamagnetisch, eigener Typ [P4/mbm]; C.N. [ $\text{Pd}^{2+}$ ] = 4 [3].

$\text{Me}^{\text{I}}\text{Pd}_2\text{F}_5$  [ $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Cs}$ ], orangebraun, antiferromagnetisch, eigener Typ [Imma]; C.N. [ $\text{Pd}^{2+}$ ] = 4, 6 [4].

$\text{Me}^{\text{II}}\text{PdF}_4$  [ $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$ ][1], [5], rot bis orange, diamagnetisch,  $\text{KBrF}_4$ -Typ; C.N. [ $\text{Pd}^{2+}$ ] = 4.

$\text{Me}^{\text{II}}\text{PdF}_4$  [ $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Cd, Pd, Hg}$ ]<sup>2</sup>][6], [7], [8], blau bzw. schwarz, antiferromagnetisch, eigener Typ; C.N. [ $\text{Pd}^{2+}$ ] = 6 (+2).

$\text{Me}_{0,5}^{\text{II}}\text{Pd}_{0,5}\text{F}_2$  [ $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Zn, Mn, Co, Cu, Ni, Mn}$ ][8], [9], violett, antiferromagnetisch, Mischkristalle vom Rutiltyp; C.N. [ $\text{Pd}^{2+}$ ] = 6.

$\text{Me}^{\text{I}}\text{PdMe}^{\text{III}}\text{F}_6$  [ $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K, Rb, Cs}$ ;  $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Sc, In, Fe etc.}$ ][10],  
braun bis violett,  $\text{RbNiCrF}_6$ -Typ (bzw. Varianten), antiferromagnetisch; C.N. [ $\text{Pd}^{2+}$ ] = 6.

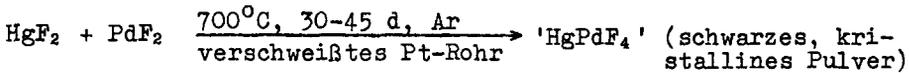
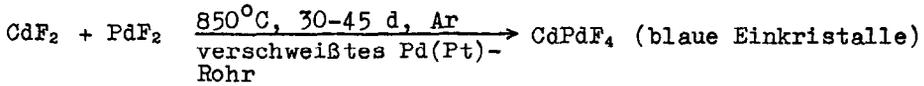
$\text{PdMe}^{\text{IV}}\text{F}_6$  [ $\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Ge, Sn, Pt}$ ][11], paramagnetisch,  $\text{LiSbF}_6$ -Typ;  
C.N. [ $\text{Pd}^{2+}$ ] = 6.

- <sup>1</sup> Die Existenz von ' $\text{CsPdF}_3$ ' ist unklar; alle Versuche, hier- von Einkristalle zu ziehen, scheiterten bislang. Statt dessen wurde beim Tempern inniger Gemenge von  $\text{CsF} + \text{PdF}_2$  (Molverhältnis 1 : 1) stets braun-orange Kristalle der mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmten Zusammensetzung  $\text{CsPdPdF}_5$  erhalten; hierin ist Palladium sowohl planarqua- dratisch als auch oktaedrisch von Fluor umgeben.
- <sup>2</sup> Die kubische Form von  $\text{HgPdF}_4$  wurde bislang (bei  $T < 600^\circ\text{C}$ ) nur unrein erhalten; es liegen Anzeichen dafür vor, daß sich bei  $T > 700^\circ\text{C}$  eine weitere Phase bildet.

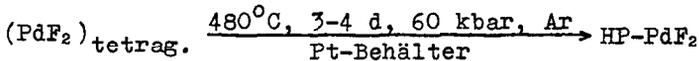
Da einerseits bislang von keiner der oben aufgeführten Ver- bindungen (Verbindungsklassen) eindeutige Aussagen hinsicht- lich ihrer Struktur anhand von Einkristalluntersuchungen möglich waren bzw. durchgeführt wurden, andererseits aber alle Verbindungen (außer  $\text{HgPdF}_4$ ) thermisch erstaunlich stabil sind und unzersetzt schmelzen ( $\text{PdF}_2$  selbst schmilzt bei  $T > 950^\circ\text{C}$ ), war es naheliegend, von einzelnen, ausgewählten Ver- tretern Einkristalle zu ziehen und diese röntgenographisch näher zu untersuchen. Im folgenden wird zunächst über Ver- bindungen der Zusammensetzung  $\text{Me}^{\text{II}}\text{PdF}_4$  ( $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca, Cd, Hg, Pd}$ ) berichtet.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Über die Darstellung von Einkristallen von  $\text{PdF}_2$  und  $\text{CaPdF}_4$  wurde bereits berichtet, desgleichen über Analysen, magnetische Eigenschaften und den aus Pulverdaten (Guinier- aufnahmen nach Jagodzinski) abgeleiteten Strukturvorschlag für  $\text{CaPdF}_4$  [1].  $\text{HgPdF}_4$  bzw. Einkristalle von  $\text{CdPdF}_4$  wurden in ähnlicher Weise wie  $\text{CaPdF}_4$  dargestellt:



HP-PdF<sub>2</sub> (die mit CdPdF<sub>4</sub> isotype Hochdruckmodifikation) wurde gemäß:



als schwarzes Pulver erhalten. Während kristalline Proben von CdPdF<sub>4</sub> und CaPdF<sub>4</sub> praktisch luftbeständig sind, zersetzen sich HgPdF<sub>4</sub>, vor allem HP-PdF<sub>2</sub> an feuchter Luft rasch.

#### STRUKTURBESTIMMUNG

Tab. 1 faßt Meßdaten bzw. -ergebnisse der Einkristalluntersuchungen von CaPdF<sub>4</sub> bzw. CdPdF<sub>4</sub> zusammen. Strukturrechnungen in der ebenfalls möglichen Raumgruppe P2<sub>1</sub>3 - T<sup>4</sup> (Nr. 198) führen zum gleichen Ergebnis (gleicher R-Wert, geringfügig unterschiedliche Abstände). Zur Strukturbeschreibung wurde die zentrische Raumgruppe Pa3̄ - T<sup>6</sup><sub>h</sub> (Nr. 205) gewählt. In beiden Fällen erfolgte die Strukturaufklärung mittels Patterson- und Differenzfouriersynthese nach der Schweratommethode. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen, d.h. Gitterkonstanten, Lageparameter, Abstände, Winkel sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben. Zum Vergleich sind die entsprechenden Größen der zugrunde liegenden, binären Fluoride CdF<sub>2</sub> bzw. PdF<sub>2</sub> teilweise mit aufgeführt. Aus Platzgründen wird auf die Wiedergabe von F<sub>o</sub>/F<sub>c</sub>- bzw. hkl, I<sub>o</sub>/I<sub>c</sub> sowie d-Werte verzichtet. Für HP-PdF<sub>2</sub> und 'HgPdF<sub>4</sub>' wurden folgende Gitterkonstanten (aus Simon-Guinieraufnahmen) erhalten: a = 5.327 Å bzw. a = 5.43 Å.

TABELLE 1

<u>Me<sup>II</sup>Pd<sup>II</sup>F<sub>4</sub> (Me<sup>II</sup> = Ca, Cd): Messdaten und -ergebnisse</u>		
<u>Messgrösse</u>	<u>CaPdF<sub>4</sub></u>	<u>CdPdF<sub>4</sub></u>
Gerät	Philips PW 1100	Syntex 21
Strahlung	MoK <sub>α</sub>	MoK <sub>α</sub>
θ-Bereich	4° < θ < 35°	4° < θ < 30°
Scan	ω	ω
Scanbreite	1.3°	1°
Scangeschwind.	0.06°/sec	0.5 - 29.3°/min
μ	67.2	114.2
N (Zahl symm.unabhängiger Reflexe)	283	165
<u>Gitterkonstanten</u> (Guinier - de Wolff)	a = 5.52 <sub>5</sub> Å c = 10.56 <sub>1</sub> Å	a = 5.40 <sub>3</sub> Å
Auslöschungen (Weissenberg/Präzessionsaufnahmen)	hkl : h + k + l = 2n hk0 : (h + k = 2n) 0kl : l(k) = 2n hhl : (l = 2n)	0kl : k = 2n h0l : (l = 2n) hk0 : (h = 2n)
<u>Raumgruppe</u>	I4/mcm-D <sub>4h</sub> <sup>10</sup> (140)	Pa3-T <sub>h</sub> <sup>6</sup> (205)
<u>Punktlagen</u>		
<u>CaPdF<sub>4</sub></u>	Ca (4a) 0,0,1/4; 0,0,3/4. Pd (4d) 0,1/2,0; 1/2,0,0. F (16l) x,1/2+x,z; x̄,1/2-x,z; 1/2+x,x̄,z; 1/2-x,x,z; x̄,1/2-x,z̄; x,1/2+x,z̄; 1/2-x,x,z̄; 1/2+x,x̄,z̄.	(0,0,0; 1/2,1/2,1/2) +
<u>CdPdF<sub>4</sub></u>	(Cd,Pd) (4a) 0,0,0; 0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0. F (8c) x,x,x; 1/2+x,1/2-x,x̄; x̄,1/2+x,1/2-x; 1/2-x,x̄,1/2+x; x̄,x̄,x̄; 1/2-x,1/2+x,x; x,1/2-x,1/2+x; 1/2+x,x,1/2-x;	

TABELLE 2

 $Me^{II}Pd^{II}F_4$  ( $Me^{II} = Ca, Cd$ ): Lageparameter, Temperaturfaktoren

 $CaPdF_4$  [ $R = 0.083$ ;  $R_w = 0.079$  ( $w = Kl\sigma^2(F_0)$ ;  $K = 2.3238$ )]

Atom	Pkt.lage	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ca	(4a)	0.0	0.0	0.25	76(9)	76(9)	63(12)	0.0	0.0	0.0
Pd	(4d)	0.0	0.5	0.0	50(3)	50(3)	22(4)	0.0	0.0	-7(4)
F	(16f)	0.1774(10)	0.6774(10)	0.1354(6)	93(16)	93(16)	92(23)	-31(15)	-31(15)	-22(21)

 $CdPdF_4$  [ $R = 0.047$ ;  $R_w = 0.032$ ;  $K = 1.7356$ ]

Atom	Pkt.lage	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cd	(4a)	0.0	0.0	0.0	95(1)	95(1)	95(1)	31(2)	31(2)	31(2)
Pd	(4a)	0.0	0.0	0.0	95(1)	95(1)	95(1)	31(2)	31(2)	31(2)
F	(8c)	0.335(5)	0.335(5)	0.335(5)	153(7)	153(7)	153(7)	37(10)	37(10)	37(10)

 Der anisotrope Temperaturfaktor  $T_{hkl}$  ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^4$ ) (Standardabweichungen in Klammern) lautet:

$$T_{hkl} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*2 + U_{22}k^2b^*2 + U_{33}l^2c^*2 + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$$

TABELLE 3

 $Me^{II}Pd^{II}F_4$  ( $Me^{II} = Ca, Cd, Pd$ ): Interatomare Abstände

 $CaPdF_4$ 

Atom	Ca	Pd	F	C.N.
Ca	3.90 <sub>7</sub>	3.83 <sub>1</sub>	$\frac{8}{2}$ 8 × 2.36 <sub>7</sub>	8
Pd	3.83 <sub>1</sub>	3.90 <sub>7</sub>	$\frac{4}{1}$ 4 × 1.99 <sub>1</sub>	4
F	$\frac{2}{2}$ 2 × 2.36 <sub>7</sub>	$\frac{1}{1}$ 1 × 1.99 <sub>1</sub>	2.67 <sub>3</sub>	3

 $CdPdF_4$  [HP-PdF<sub>2</sub>]

Atom	Cd/Pd	F	C.N.
Cd	3.82 <sub>0</sub>	$\frac{6}{3}$ 6 × 2.20 <sub>5</sub>	6
Pd	[3.76 <sub>7</sub> ]	[6 × 2.17 <sub>5</sub> ]	
F	$\frac{3}{1}$ 3 × 2.20 <sub>5</sub> [3 × 2.17 <sub>5</sub> ]	$\frac{2.84}{7}$ [3 × 2.77 <sub>7</sub> ] [3 × 2.83 <sub>3</sub> ]	3

 $CdF_2$ 

Atom	Cd	F	C.N.
Cd	3.81 <sub>0</sub>	8 × 2.33 <sub>3</sub>	8
F	$\frac{4}{4}$ 4 × 2.33 <sub>3</sub>	2.69 <sub>4</sub>	4

 $PdF_2$ 

Atom	Pd	F	C.N.
Pd	3.39 <sub>1</sub>	$\frac{6}{3}$ 4 × 2.15 <sub>7</sub> 2 × 2.17 <sub>5</sub>	6
F	$\frac{3}{1}$ 2 × 2.15 <sub>7</sub> 1 × 2.17 <sub>5</sub>	1 × 2.66 <sub>6</sub> 8 × 3.06 <sub>3</sub>	3

Zur Berechnung der interatomaren Abstände wurden für HP-PdF<sub>2</sub> und 'HgPdF<sub>4</sub>' der für CdPdF<sub>4</sub> ermittelte Parameter von  $x = 0.335$  zugrunde gelegt. Für 'HgPdF<sub>4</sub>' ergab sich damit:  $d_{\text{Pd-F}} = 6 \times 2.217 \text{ \AA}$  ( $2 \times 3.176 \text{ \AA}$ ),  $d_{\text{F-F}} = 2.871 \text{ \AA}$ .

TABELLE 4

Me<sup>II</sup>Pd<sup>II</sup>F<sub>4</sub> (Me<sup>II</sup> = Ca, Cd): Winkel

CdPdF<sub>4</sub>

Cd/Pd	F(2)	F(3)	F(4)	F(5)	F(6)
F(1)	80.41	180.00	99.59	80.41	99.59
F(2)		99.59	80.41	99.59	180.00
F(3)			80.41	99.59	80.41
F(4)				180.00	99.59
F(5)					80.41

CaPdF<sub>4</sub>

Pd	F(2)	F(3)	F(4)
F(1)	91.78	88.22	180.00
F(2)		180.00	88.22
F(3)			91.78

STRUKTURBESCHREIBUNG

Da die Struktur von CaPdF<sub>4</sub>, also die des zugrunde liegenden KBrF<sub>4</sub>-Typs bekannt ist, wird auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet. Der Gang von c/a der jeweils tetragonalen Elementarzellen deutet jedoch auf eine strukturelle Beziehung zu CdPdF<sub>4</sub> bzw. HP-PdF<sub>2</sub> hin (ähnliches gilt auch für Me<sup>II</sup>AgF<sub>4</sub> [12]).

Me <sup>II</sup>	Ba	Pb	Sr	Ca	Cd	Hg
c/a (MePdF <sub>4</sub> )	1.79	1.84	1.86	1.91	2.0	2.0
c/a (MeAgF <sub>4</sub> )	1.90	-	1.94	1.98	1.99	1.98

Im Prinzip liegt allen Strukturen eine kubisch flächenzentrierte Anordnung der Metallatome zugrunde. Geht man vom Calciumfluorid-Typ aus, so sind die Fluoratome in jeweils unterschiedlicher Weise aus den Tetraederlücken ausgelenkt. Pd<sup>2+</sup> erhält damit in CaPdF<sub>4</sub> die im allgemeinen von nd<sup>8</sup>-Systemen (n = 4,5; z.B. auch Ag<sup>3+</sup>, Au<sup>3+</sup>) bevorzugte planar-quadratische

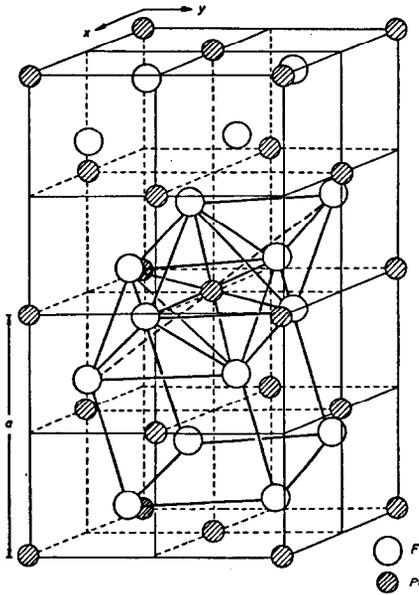


Abb. 1 Elementarzelle  $\text{CdPdF}_4$

Umgebung, in  $\text{CdPdF}_4$  bzw.  $\text{HP-PdF}_2$  eine bislang bei  $\text{Pd(II)}$ -Verbindungen nicht beobachtete, stark verzerrt oktaedrische Umgebung. In Abb. 1 ist, zur Verdeutlichung der Koordinationssphäre des Palladiums, die verdoppelte Elementarzelle von  $\text{CdPdF}_4$  wiedergegeben. Die Auslenkung von  $\text{F}^-$  aus den Positionen bei  $\text{CaF}_2$  erfolgt längs der Raumdiagonalen  $[111]$  derart, daß der reguläre Würfel, den die Fluoratome im  $\text{CaF}_2$ -Typ bilden, zu einem regulären Rhomboeder gestaucht werden. Für Palladium sowohl in  $\text{CdPdF}_4$  als auch  $\text{HP-PdF}_2$  sind (verglichen mit  $\text{PdF}_2$ ) die Abstände  $\text{Pd}^{2+}-\text{F}^-$  nahezu unverändert. Für Cadmium verkürzt sich infolge der Erniedrigung der Koordinationszahl der Abstand von  $d(\text{Cd}-\text{F}) = 2.33_3 \text{ \AA}$  ( $8x$ ) ( $\text{CdF}_2$ ) auf  $d = 2.20_5 \text{ \AA}$  ( $6x$ ) ( $\text{CdPdF}_4$ ). Die für Hochdruckmodifikationen zu erwartende, höhere Packungsdichte äußert sich bei  $\text{HP-PdF}_2$ , vgl. Tab. 3, nur in einer Verkürzung der übernächsten Fluor-Fluor-Abstände.

#### MAGNETISCHE MESSUNGEN

$\text{CaPdF}_4$  ist, wie zu erwarten, diamagnetisch [1]. Das magnetische Verhalten von  $\text{HP-PdF}_2$  ähnelt stark dem von  $\text{PdF}_2$ , allerdings mit niederem Ordnungspunkt (160 K statt 220 K), vgl. auch [6], [13].  $\text{CdPdF}_4$  schließlich verhält sich wie magnetisch 'verdünntes'  $\text{HP-PdF}_2$ , d.h. ebenfalls antiferromagnetisch, die Ordnungstemperatur ( $T_N \approx 80 \text{ K}$ ) liegt deutlich unterhalb der von  $\text{HP-PdF}_2$ . Damit schließt sich  $\text{CdPdF}_4$  magnetisch der Mischkristallreihe  $\text{Pd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_2$  [7] an.

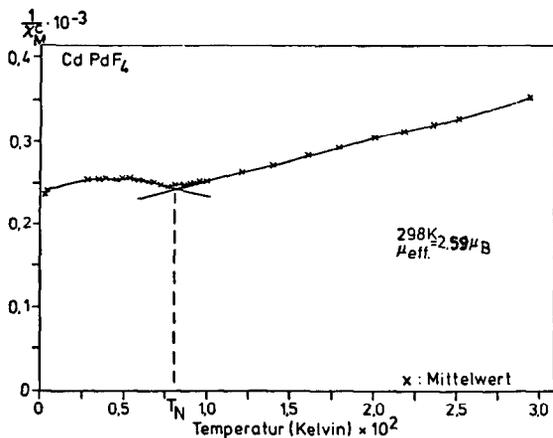


Abb. 2 gibt den Verlauf der Kurve  $1/\chi_M - T$  für  $\text{CdPdF}_4$  wieder, das magnetische Moment liegt bei  $\mu_{\text{eff}}$  (294.7 K) = 2.58 B.M.

Abb. 2 Magn. Eigenschaften von  $\text{CdPdF}_4$

#### DANKSAGUNG

Herrn Prof. Hoppe danke ich für die Bereitstellung von Sach- und Personalmittel und sein stets förderndes Interesse.

#### LITERATURNACHWEIS

- 1 B. MÜLLER u. R. HOPPE, Mat. Res. Bull. 7, 1297 (1972)
- 2 E. ALTER u. R. HOPPE, Z. anorg. allg. Chem. 408, 115 (1974)
- 3 B.G. MÜLLER, unveröffentlicht
- 4 B.G. MÜLLER, unveröffentlicht
- 5 B. MÜLLER u. R. HOPPE, Naturwissenschaften 58, 268 (1971)
- 6 B.G. MÜLLER, 5. Europäisches Fluorsymposium, Avimore 1974
- 7 B.G. MÜLLER, Naturwissenschaften 66, 519 (1979)
- 8 D. PAUS u. R. HOPPE, Z. anorg. allg. Chem. 431, 207 (1977)
- 9 B. MÜLLER u. R. HOPPE, unveröffentlicht (Diss. B. Müller) Giessen, 1972)
- 10 R.R. JESSE u. R. HOPPE. Z. anorg. allg. Chem. 428, 91 (1977)
- 11 N. BARTLETT and P.R. RAO, Proc. Chem. Soc. LONDON, p. 393 (1964)
- 12 R.H. ODENTHAL u. R. HOPPE, Z. anorg. allg. Chem. 385, 92 (1971)
- 13 A. TRESSAUD, J.L. SOUBEYROUX, H. TOUHARA, G. DEMAZEAU et F. LANGLAIS, Mat. Res. Bull. Vol. 16, 207-214 (1981)