

Einlagerungsphasen vom Typ $Me_x[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]^*$

($Me = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$)

Von

H. Boller und R. Sobczak

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien,
A-1090 Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Februar 1971)

Intercalation Phases of $Me_x[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$ Typ ($Me = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$)

$\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ forms intercalation phases with the transition metals of the first long period. The elements Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co and Ni occupy the octahedral voids in the sulphur double layers of $3s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$. Copper is intercalated into the tetrahedral voids of $1s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$. The temperature dependence of the paramagnetic susceptibilities exhibits *Curie—Weiss* behaviour indicating ferromagnetic ordering for $\text{Mn}_x[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$ and $\text{Fe}_x[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$ and antiferromagnetic ordering for $\text{V}_x[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$, $\text{Cr}_x[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$, $\text{Co}_x[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$, and $\text{Cu}_x[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$ at low temperatures. The structural and magnetic properties of these phases are discussed.

$\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ bildet mit den Übergangsmetallen der ersten langen Periode Einlagerungsphasen. Die Elemente Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni besetzen teilweise die oktaedrischen Lücken in den Schwefeldoppelschichten von $3s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$. Kupfer wird in die tetraedrischen Lücken in $1s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ eingelagert. Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilitäten zeigt *Curie—Weiss*-Verhalten, das auf ferromagnetische Ordnung in $\text{Mn}_x[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$ und $\text{Fe}_x[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$ und antiferromagnetische Ordnung in $\text{V}_x[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$, $\text{Cr}_x[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$, $\text{Co}_x[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$ und $\text{Cu}_x[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$ bei tiefen Temperaturen hinweist. Die strukturellen und magnetischen Eigenschaften dieser Phasen werden diskutiert.

Es ist bekannt, daß die Disulfide von Niob und Tantal mit den Übergangsmetallen der ersten langen Periode Einlagerungsverbindungen**

* Herrn Prof. Dr. *Hans Nowotny* in Verehrung gewidmet.

** Bezüglich des Ausdrucks „Einlagerungsverbindungen“ sei bemerkt, daß im deutschen Sprachgebrauch eine gewisse Zweideutigkeit insofern besteht, als dieser Begriff nicht nur im hier verwendeten Sinne (intercalation compounds), sondern auch im Sinne von Interstitialverbindungen (Carbide, Nitride, Oxide etc.) verwendet wird.

bilden, bei denen die oktaedrischen bzw. tetraedrischen Lücken in den S—S-Doppelschichten teilweise aufgefüllt sind^{1, 2, 3, 4}. Es hat sich nun gezeigt, daß auch das kürzlich aufgefundene Komplexcarbidge $\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ ⁵ analoge Einlagerungsphasen bildet.

Die Darstellung dieser Verbindungsklasse erfolgte glatt durch zweitägiges Glühen der pulverförmigen Mischungen von $\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$, das im allgemeinen in der stark gestörten 3s-Form vorlag, und den entsprechenden Metallen bei 1000° C in Quarzröhrchen.

Der auffallendste Unterschied zwischen Pulveraufnahmen von $\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ einerseits und den so gebildeten Phasen andererseits liegt neben der Gitteraufweitung im Kristallisationsgrad. Während in $\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ die Reflexe mit $h - k = 3n$ als Folge des ausgeprägten Schichtcharakters mit Stapelfehlern stark verbreitert und geschwächt sind, werden diese Reflexe mit zunehmendem Metalleinbau deutlich schärfer und stärker. Besonders ausgeprägt ist dies bei den Mn-, Fe-, Co- und Ni-haltigen Produkten mit maximaler Me-Konzentration, deren Pulverdiagramme bis zu hohen ϑ -Werten scharfe Linien aufweisen.

Einlagerungsphasen vom 3s-Typ

Die Metalle Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni stabilisieren die rhomboedrische 3s-Form von $\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$. Die aus Pulveraufnahmen ermittelten Gitterparameter bei maximalem Übergangsmetallgehalt sind in Tab. 1 angeführt. Die beobachtete Gitteraufweitung sowie die Verringerung der Stapelfehler sprechen für einen Einbau der kleinen Metallatome in die Oktaederlücken der Schwefeldoppelschichten von 3s- $\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$. Da jedoch

Tabelle 1. Gitterparameter der Phasen $Me_x[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$

	a , Å	c , Å	c/a
3s- $\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$	3.27 ₆	25.62	7.820
Ti \sim 0,3[$\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$]	3.29 ₃	25.79	7.832
V \sim 0,25[$\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$]	3.29 ₇	25.63	7.772
Cr \sim 0,3[$\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$]	3.29 ₃	25.48	7.736
Mn _{0,33} [$\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$]	3.28 ₆	26.30	8.002
Fe _{0,33} [$\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$]	3.290	25.80	7.839
Co _{0,33} [$\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$]	3.29 ₇	25.24	7.655
Ni _{0,25} [$\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$]	3.28 ₆	25.33	7.708
1s- $\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$	3.26 ₅	8.33 ₇	2.615
Cu \sim 0,6[$\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$]	3.290	8.940	2.717

¹ K. Koerts, Acta Cryst. **16**, 432 (1963).

² J. M. van den Berg, J. Less Common Metals **13**, 363 (1967).

³ F. Hulliger und E. Pobitschka, J. Solid State Chem. **1**, 117 (1970).

⁴ K. Anzenhofer, J. M. van den Berg, P. Cossee und J. N. Helle, J. Phys. Chem. Solids **31**, 1057 (1970).

⁵ O. Beckmann, H. Boller und H. Nowotny, Mh. Chem. **101**, 945 (1970).

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Diffraktometeraufnahme von $\text{Fe}_{0,33}[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$ ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung)

(hkl)	$\sin^2 \vartheta_{\text{beob.}} \cdot 10^4$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}} \cdot 10^4$	Int. _{beob.}	Int. _{ber.}	
(0003)	79	80	ssst	304	
(0006)	322	321	6	3.6	
(0009)	723	723}	130	{ 31	
(1011)	742	741}			
(0112)	769	768	0.5	0.6	
(1014)	874	875	80	99	
(0115)	955	955	106	113	
(1017)	1169	1170	64	74	
(00012)	1287	1286}	174	{ 29	
(0118)	1306	1304}			
(10110)	1627	1625	4	4	
(01111)	1812	1813	6	7.6	
(00015)	2010	2009	9	7.2	
(1120)	2196	2196	64	65	
(10113)	2243	2241}	62	{ 38	
(1123)	2276	2276}			
(01114)	—	2482	—	0.1	
(1126)	2521	2527	1	1	
(00018)	2892	2893}	38	{ 2.4	
(1129)	2925	2919			23
(0221)		2937			
(2022)	—	2964	—	0.0	
(10116)	3021	3018}	34	{ 20	
(0224)	3072	3071}			
(2025)	3151	3151	15	16	
(01117)	3313	3313}	28	{ 14	
(0227)	3363	3366}			
(11212)	3488	3482}	53	{ 33	
(2028)		3500}			23
(02210)		—			
(00021)	3942	3938}	8	4	
(10119)		3955}			2
(20211)	4007	4008	1	2	
(11215)	4206	4205	11	12	
(01120)	4307	4304	17	14	
(02213)	4434	4437	10	12	
(20214)	—	4678	—	0.0	
(10122)	—	5053	—	0.1	
(11218)	5086	5089	6	5.7	
(2131)	5131	5133}	15	{ 11	
(00024)		5142}			2.4
(1232)		5160}			
(02216)	5210	5214	7	8	
(2134)	5267	5267	14	12	
(1235)	5348	5347	16	14	
(01123)	—	5455	—	0.1	
(20217)	5507	5509	6	6	
(2137)	5558	5562	13	12	
(1238)	5696	5696	21	24	

auch eine Besetzung der Tetraederplätze oder eine Me —Ta-Substitution ohne Auffüllung von Lücken denkbar sind, wurden diese drei Strukturmodelle unter Zugrundelegung der diffraktometrisch gewonnenen Pulverintensitäten von $3s\text{-Fe}_{0,33}[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$ nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Der deutlich bessere R -Wert des Strukturmodells mit statistischer Besetzung der Oktaederplätze ($R = 9.1\%$) gegenüber den beiden anderen Modellen ($R = 13.9\%$ für Besetzung der Tetraederlücken, 14.4% für Fe—Ta-Substitution) beweist, daß dieser Strukturvorschlag im wesentlichen richtig ist. Eine mögliche Ordnung der Me -Atome, etwa gemäß einer Vergrößerung der a -Achse um einen Faktor $\sqrt{3}$ oder $\sqrt{2}$, wie sie bei $Me_x\text{NbS}_2$ und $Me_x\text{TaS}_2$ beobachtet wurde, ist dadurch jedoch nicht ausgeschlossen, da die resultierenden Überstrukturlinien nur sehr schwach waren. Tab. 2 gibt die Auswertung einer Diffraktometeraufnahme von $\text{Fe}_{0,33}[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$ wieder. Die ermittelten Atomparameter sind (Raumgruppe $R\bar{3}m\text{---}D_{3d}^5$):

$$\begin{aligned} &1 \text{ Fe in } 3 \text{ b)} \\ &6 \text{ Ta in } 6 \text{ c)} \quad z = 0.3776 \pm 3 \quad B = 0.50 \\ &6 \text{ S in } 6 \text{ c)} \quad z = 0.2257 \pm 17 \quad B = 0.43 \\ &3 \text{ C in } 3 \text{ a)} \end{aligned}$$

Die wichtigsten Atomabstände betragen: Ta—C: 2.217 \AA , Fe—S: 2.434 \AA , Ta—S: 2.507 \AA , Ta—Ta: 2.95_0 \AA , und Fe—Ta: 3.15_8 \AA .

Im Falle von $3s\text{-Fe}_x[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$ scheint sich die Einlagerungsphase zumindest bei hoher Temperatur (1000°C) durch sukzessive Auffüllung der Oktaederlücken in $3s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ zu entwickeln, da die Reihe: $x = 0, 0.075, 0.15, 0.25, 0.33, 0.5$ mit steigendem x eine stetige Vergrößerung der Elementarzelle bis $x_{\text{max}} \approx 0.33$ ergab. Es ist jedoch möglich, daß dieser homogene Bereich durch langes Tempern bei tieferer Temperatur in geordnete Phasen zerfällt. Bei den anderen Übergangsmetallen wurde lediglich der maximale Auffüllungsgrad, dessen genaue Bestimmung Schwierigkeiten bereitet, abgeschätzt. Er liegt zwischen $x_{\text{max}} = \frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$. Für die Elemente Ti, V, Cr und Ni dürfte x_{max} näher bei der unteren Grenze des angegebenen Bereiches liegen, während x_{max} für Mn, Fe, Co etwa $\frac{1}{3}$ beträgt.

Die Einlagerungsverbindung $\text{Cu}_{\sim 0,6}[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$

Pulveraufnahmen von Proben mit kleinen Kupfergehalten zeigen ein gegenüber $1s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ nur unbedeutend aufgeweitetes Gitter mit allerdings wesentlich verbessertem Kristallisationsgrad. Eine ähnliche mineralisierende Wirkung zeigen auch kleine Mengen von Silber. Bei Kupfereinwaagen entsprechend $x = 0.45$ — 0.70 beobachtet man eine

zweite Phase mit gegenüber $1s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ stark vergrößerter Elementarzelle. Da man in diesem Bereich immer praktisch dieselben Gitterparameter findet, handelt es sich hier offensichtlich um eine von $1s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ verschiedene Phase mit nur sehr geringem Homogenitätsbereich. Als wahrscheinliche Zusammensetzung wurde $\text{Cu}_{\sim 0,6}[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$ angenommen. Die Intensitäten der Pulveraufnahmen lassen sich am besten mit der Annahme einer Auffüllung der tetraedrischen Lücken in $1s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ wiedergeben (Punktlage 2 d in der Raumgruppe $\bar{P}3m1\text{---}D_{3d}^3$ mit

Tabelle 3. Auswertung und Intensitätsberechnung einer Pulveraufnahme von $\text{Cu}_{0,6}[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$ (CrK α -Strahlung)

$$z_{\text{Cu}} = 0.44, z_{\text{Ta}} = 0.127, z_{\text{S}} = 0.682$$

(hkl)	$\sin^2 \vartheta_{\text{beob.}} \cdot 10^4$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}} \cdot 10^4$	Int. _{beob.}	Int. _{ber.}
(0001)	166	170	sst	100
(0002)	660	656	sss	0.6
(0003)	1479	1477	s	9
(10 $\bar{1}$ 0)	1618	1616	m	28
(01 $\bar{1}$ 1)	1778	1778	m, d*	{ 5
(10 $\bar{1}$ 1)				{ 33
(01 $\bar{1}$ 2)	2271	2271	st	{ 42
(10 $\bar{1}$ 2)				{ 33
(0004)	2631	2626	ms	11
(01 $\bar{1}$ 3)	3085	3091	m, d	{ 31
(10 $\bar{1}$ 3)				{ 4
(0005)	4105	4102	s	3
(01 $\bar{1}$ 4)	4233	4241	s, d	{ 1
(10 $\bar{1}$ 4)				{ 12
(11 $\bar{2}$ 0)	4846	4846	mst	26
(11 $\bar{2}$ 1)	5009	5009	ms	8
(11 $\bar{2}$ 2)	—	5502	—	0
(01 $\bar{1}$ 5)	5718	5718	ms, d	{ 10
(10 $\bar{1}$ 5)				{ 0
(0006)	—	5911	—	0
(11 $\bar{2}$ 3)	6323	6323	ms	9
(2000)	6464	6462	s	5
(02 $\bar{2}$ 1)	6617	6625	ms	{ 10
(20 $\bar{2}$ 1)				{ 1
(02 $\bar{2}$ 2)	7110	7117	mst	{ 10
(20 $\bar{2}$ 2)				{ 12
(11 $\bar{2}$ 4)	—	7472	—	28
(01 $\bar{1}$ 6)	7490	7522	mst, d*	{ 10
(10 $\bar{1}$ 6)				{ 12
(02 $\bar{2}$ 3)	7939	7938	ms	{ 2
(20 $\bar{2}$ 3)				{ 17
(0007)	8035	8039	s	5
(11 $\bar{2}$ 5)	8956	8949	m	25

* d = diffus.

$z_{\text{Cu}} \approx 0.44$, statistisch besetzt). Allerdings ist die Übereinstimmung nicht vollkommen, da die Intensitäten teilweise durch Vorhandensein einer Textur und einer Fehlordnung verfälscht sind, wenn auch in geringerem Maße als bei Cu-freiem $1s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ (Tab. 3).

Es wurde eine Probe $\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C Cu}_{0,6}$ hergestellt und davon später Pulveraufnahmen gemacht (nach einigen Wochen). Sie liefern eine Elementarzelle ($a = 3.267 \text{ \AA}$ und $c = 8.548 \text{ \AA}$), die praktisch gleich der von $1s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ ist. Diese Beobachtung und auch einige Intensitätsänderungen (z. B. die deutliche Verstärkung der Reflexe [0002] und [0004]) legen die Annahme nahe, daß $\text{Cu}_{0,6}\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ bei Zimmertemperatur langsam in metallisches Kupfer und $1s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$ zerfällt, das wahrscheinlich noch geringe Spuren von Cu enthält. Diese Reaktion ist reversibel, da man durch Erhitzen im Quarzröhrchen auf 1000°C im wesentlichen die Einlagerungsverbindung zurückerhält.

Tabelle 4. Magnetische Eigenschaften der Phasen $Me_x[\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}]$

			$\theta, (^\circ\text{K})$	$\mu_{\text{gem.}}^*$	$\mu_{\text{ber.}}^*$	vorgeschlagene Rumpfelektronen- konfiguration
$3s\text{-Ta}_2\text{S}_2\text{C}$	temperaturunabhängig paramagnetisch $\chi_g = 0.25 \cdot 10^{-6}$	—	0	—	—	
Ti	$x = 0.3$ temperaturunabhängig paramagnetisch $\chi_g = 0.35 \cdot 10^{-6}$	—	0	0		d^0
V	$x = 0.3$ antiferromagnetisch	— 70	1.9	1.73		d^1
Cr	$x = 0.25$ $x = 0.30$ antiferromagnetisch	— 70 — 77	2.5 2.6	2.83		d^2
Mn	$x = 0.25$ $x = 0.33$ schwach ferromagnetisch	11 5	4.9 4.6	4.90		d^4
Fe	$x = 0.25$ $x = 0.33$ ferromagnetisch	63 60	3.6 3.4	3.88		d^5
Co	$x = 0.25$ $x = 0.33$ antiferromagnetisch	— 180 — 200	2.5 2.4	2.83		d^6
Ni	$x = 0.25$ $x = 0.3$ temperaturunabhängig paramagnetisch $\chi_g = 0.7 \cdot 10^{-6}$	— —	0 0	0		d^8
Cu	$x = 0.6$ antiferromagnetisch	— 200	1.6	1.73		d^9

* In μ_B .

Magnetische Messungen

Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen wurden mit einem in der Literatur⁶ beschriebenen Gerät zwischen 80 und 1400° K durchgeführt. Sie erfolgten bei verschiedenen Feldstärken oberhalb von 10 000 Oe, um durch Extrapolation gegen unendliche Feldstärke den Einfluß eventueller ferromagnetischer Verunreinigungen eliminieren zu können.

Ti^{4+d^0}	V^{4+d^1}	Cr^{4+d^2}	Mn^{3+d^4}	Fe^{3+d^5}	Co^{3+d^6}	Ni^{2+d^8}	Co^{2+d^9}	
								$a_1(d_{z^2})$
								$e_2(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$
								$e_1(d_{xz}, d_{yz})$
0	1,73	2,53	4,9	3,88	2,83	0	1,73	μ (in μ_B) ber.
0	1,9	2,6	4,9	3,6	2,5	0	1,6	μ (in μ_B) gem.
								$t(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$
								$e(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$

Abb. 1. Vorgeschlagene Einelektronentermschemata in den $3s-Me_x[Ta_2S_2C]$ -Phasen

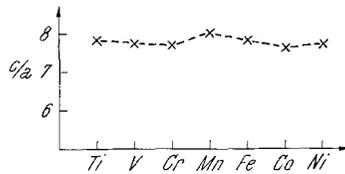


Abb. 2. Verlauf der Achsenverhältnisse von $Me_x[Ta_2S_2C]$ bei maximalem x

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten sämtlicher untersuchten Proben $Me_xTa_2S_2C$ folgt in guter Näherung einem modifizierten Curie—Weisschen Gesetz:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} + A$$

Die aus den Messungen errechneten magnetischen Daten sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Diskussion

Das strukturehemische Verhalten der Phasen $Me_xTa_2S_2C$ schließt sich an die Regelmäßigkeiten an, die von Me_xNbS_2 und Me_xTaS_2

⁶ R. Sobczak und H. Bittner, Rev. Chim. Minér. **6**, 983 (1969).

bekannt sind. So besetzen die Elemente Ti bis Ni die Oktaederplätze der 3s-Form, deren disulfidartiges Strukturelement sich von 1s-TaS₂ herleitet. Kupfer besetzt statistisch die Tetraederlücken und stabilisiert die 1s-Form, die mit 2s-MoS₂ strukturchemisch verwandt ist. Dieser Strukturwechsel läßt sich auch hier durch die Annahme deuten, daß die eingelagerten Metallatome (-ionen) noch zusätzliche $Me-Ta$ -Kontakte bevorzugen. Auch die Besetzungszahlen entsprechen weitgehend den bei den Disulfiden beobachteten Werten.

Mit steigender Gruppennummer des Übergangsmetalles nimmt der Paramagnetismus zunächst zu. Er erreicht sein Maximum bei Mangan und fällt dann bis zum Nickel, für das kein magnetisches Moment mehr gefunden wird, ab. Die gemessenen magnetischen Momente lassen sich gut mit den in Abb. 1 dargestellten Termschemata für die freien d-Elektronen erklären. Dabei wurde die Aufspaltung der Niveaus im trigonalen Kristallfeld in Rechnung gestellt. Die Annahme, daß der $a_1(d_{z^2})$ -Term so hoch liegt, daß sich bei Fe, Co, Ni low-spin-Konfigurationen ausbilden, folgt aus der offensichtlichen $Me-Ta$ -Wechselwirkung in Richtung der z-Achse. Der Verlauf der magnetischen Momente zeigt für Mn und Ni einen Sprung, der einem formalen Wertigkeitswechsel von Me^{4+} zu Me^{3+} bei Mn und von Me^{3+} zu Me^{2+} bei Ni entspricht. Parallel zu diesem Befund ist auch der Verlauf der Achsenverhältnisse (Abb. 2), die bei Mn und Ni einen Anstieg aufweisen, der durch eine Vergrößerung des Atom-(Ionen-)volumens der eingelagerten Elemente verursacht wird. Diese Diskontinuitäten hängen möglicherweise mit der halben bzw. vollständigen Auffüllung der energetisch tiefer und relativ nahe beieinander liegenden e_1 - und e_2 -Niveaus zusammen.

Bei Kupfer, das den magnetischen Messungen zufolge eine d^9-10 -Konfiguration besitzt, müßte auch noch der energetisch hochliegende a_1 -Zustand besetzt werden. Das läßt verstehen, weshalb Kupfer die Tetraederplätze bevorzugt.

Die positiven bzw. negativen paramagnetischen Curietemperaturen lassen auf ferro- bzw. antiferromagnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen schließen. Dies ist bemerkenswert, da die nächsten $Me-Me$ -Abstände in einer Schicht etwa 3.3 Å, zwischen zwei benachbarten Schichten jedoch etwa 9.2 Å betragen. Wegen der Besetzung von nur höchstens einem Drittel der freien Positionen sind die mittleren Abstände 5.7 Å bzw. 10 Å. Es wäre interessant zu prüfen, ob möglicherweise eine zweidimensionale Ordnung auftritt.

Wir danken Herrn Professor Dr. H. Nowotny für zahlreiche interessante Diskussionen.