

Die Kristallstruktur von Ru_2Ge_3

Von

H. Völlenkle

Aus dem Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie
der Technischen Hochschule Wien, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Juli 1974)

The Crystal Structure of Ru_2Ge_3

The crystal structure of Ru_2Ge_3 has been determined and refined by Fourier synthesis using pseudo-tetragonal X-ray data resulting from twinned crystals. The true symmetry is orthorhombic with space group Pnca-D_{2h}^{14} and the lattice parameters are: $a = 5.718$, $b = 11.436$ and $c = 9.240$ Å. Ru_2Ge_3 is a member of the $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ structure family which is characterized by the occurrence of different compositions in the range TB_{2-x} ($x \leq 0.75$, $T =$ transition metal and $B =$ group III or IV metal). The compounds Ru_2Si_3 , Os_2Si_3 , Os_2Ge_3 , and $\text{Ir}_2(\text{Ga}_{0.6}\text{Ge}_{0.4})_3$ are isostructural.

Die Verbindung Ru_2Ge_3 wurde erstmals von *Wallbaum*¹ als Rutheniumdigermanid, RuGe_2 , beschrieben. *Raub* und *Fritzsche*² ordneten der Phase die Zusammensetzung Ru_2Ge_3 zu und indizierten sie in Analogie zum isotypen Silicid Ru_2Si_3 ³ mit einer tetragonalen Zelle: $a = 5,709$ und $c = 4,650$ Å. In der Folge führten Einkristalluntersuchungen auf eine Verdoppelung der Gitterparameter der tetragonalen Zelle ($a = 11,405$ und $c = 9,270$ Å)⁴. Auf Grund der ungewöhnlichen Auslöschungsgesetze vermutete *Schwomma*⁵ jedoch, daß nur tetragonale Pseudosymmetrie vorliegt, die durch eine verzwilligte, niedriger symmetrische Zelle zustande kommt. Schlußuntersuchungen mit polarisiertem Licht erhärteten diese Vermutung, da sie in den einzelnen Kristalliten deutlich Zwillingslamellen erkennen ließen.

Das Rutheniumgermanid gehört einer großen Gruppe von Verbindungen der allgemeinen Formel TB_{2-x} * an, die als gemeinsames strukturelles Merkmal eine tetragonale Unterzelle mit diamantartiger

* $T =$ Übergangsmetall, $B =$ Al, Ga, Si, Ge, Sn, As.

Anordnung der *T*-Metallatome aufweisen^{4, 6, 7, 8}. Charakteristisch für diese Strukturen ist ferner die sehr unterschiedliche Vervielfachung der *c*-Achse bei gleichbleibender *a*-Achse. Eine Vervielfachung der *a*-Achse wurde bisher nur bei der speziellen Zusammensetzung T_2B_3 des Rutheniumgermanids beobachtet. Die Struktur des entsprechenden Stannids, Ru_2Sn_3 , ist bereits bekannt⁹; sie weist jedoch eine in dieser Gruppe übliche Länge der *a*-Achse auf ($a = 6,172$ und $c = 9,915$ Å).

Experimenteller Teil

Die Proben wurden aus verpreßten Metallpulvern mit Hilfe eines Hochfrequenzofens erschmolzen und anschließend in evakuierten Quarzröhrchen bei 1000 °C homogenisiert. Von einem Kristall mit den Abmessungen $0,007 \times 0,005 \times 0,0025$ cm wurden *Weissenberg*-aufnahmen mit ungefilterter CuK-Strahlung um die Achsen [001] und [100] der pseudotetragonalen Zelle angefertigt. Die (*hk*0)- und (0*kl*)-Reflexe wurden visuell durch Vergleich mit einer Schwärzungsskala geschätzt und mit den üblichen *Lorentz*- und *Polarisations*-faktoren korrigiert.

Bestimmung der Kristallstruktur

Die Einkristallaufnahmen zeigten einwandfrei tetragonale *Laue*-symmetrie (4/*mmm*) und die von *Schwomma*⁵ beschriebenen Auslöschungsgesetze: (*hkl*) nur mit *h* oder $k = 2n$, (*hk*0) nur mit *h* oder $k = 4n$ und (0*kl*) nur mit $k + l = 2n$ vorhanden. Die beiden ersten Bedingungen sind als Raumgruppenauslöschung allein nicht zu erklären. Zu einer zwanglosen Interpretation gelangt man jedoch durch die Annahme zweier sich überlagernder orthorhombischer Beugungsmuster (Abb. 1). Als Symmetrieelemente kommen für die Überlagerung die Diagonalebene (110) bzw. (110) der tetragonalen Zelle in Betracht. Die daraus resultierende orthorhombische Elementarzelle — die bereits von *Schwomma*⁵ als die wahrscheinlichste erkannt wurde — besitzt nun folgende Abmessungen:

$$\begin{aligned} a &= 5,718 \text{ (4)}, \\ b &= 11,436 \text{ (8)} \quad \text{und} \\ c &= 9,240 \text{ (6) \AA}. \end{aligned}$$

Die nach der Transformation in die orthorhombische Indizierung verbleibenden Auslöschungsbedingungen sind nun alle erklärbar und führen direkt zur Raumgruppe $Pnca-D_{2h}^{14}$ (0*kl*: $k + l = 2n$, *h*0*l*: $l = 2n$ und *hk*0: $h = 2n$).

Für das erste Strukturmodell wurden die Ru-Atome auf den idealisierten Positionen der diamantartigen Unterzelle dieser Verbindungsgruppe untergebracht. Untersucht man nun die Anordnungsmöglichkeiten der Ge-Atome in einem durch $a/2$ begrenzten Ausschnitt dieser

Unterkelle, so verbleibt aus sterischen Gründen nur so geringer Spielraum, daß hier in erster Näherung die Positionen der Struktur von Ru₂Sn₃⁹ übernommen werden können. Offen bleibt jetzt lediglich die relative Anordnung dieser Gruppierungen zueinander, die in der Struktur von Ru₂Sn₃ durch die vierzähligen Inversionsachsen gegeben ist. In der rhombischen Zelle von Ru₂Ge₃ stehen zwei mögliche Varianten zur Verfügung: die zweizählige Achse (hier parallel zur *c*-Achse)

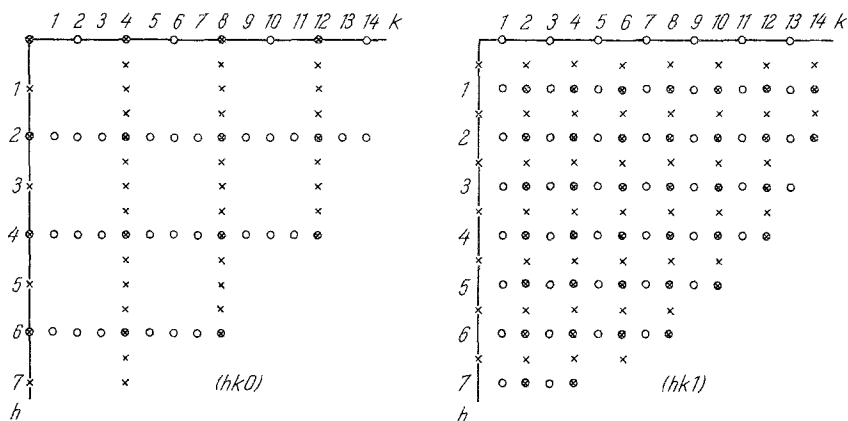


Abb. 1. $(hk0)$ - und $(hk1)$ -Ebenen des pseudotetragonalen reziproken Gitters eines verzwilligten Kristalls von Ru₂Ge₃; die angegebenen Indices beziehen sich auf das durch Kreise gekennzeichnete Teilgitter, das zweite Teilgitter ist durch Kreuze markiert

verläuft durch den Ursprung oder durch $0, \frac{1}{4}, 0$. Es wurden beide Modelle gerechnet, wobei nur das letztere konvergierte. Die *z*-Parameter waren gegenüber jenen von Ru₂Sn₃ wegen des Symmetriezentrums um $3/16$ zu vermindern; in der Aufstellung Pnca liegt das Symmetriezentrum nun in $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$.

Einige Schwierigkeiten bereiteten noch die koinzidierenden Reflexe (vgl. Abb. 1). Für die erste Rechnung wurden alle von Koinzidenzen stammenden F_0 -Werte durch $|\sqrt{2}|$ dividiert, was einer Halbierung der Intensität entspricht. Diese Aufteilung der Intensitäten wurde für jede Verfeinerungsstufe mit dem jeweils letzten Verhältnis der Quadrate der berechneten Strukturamplituden der koinzidierenden Reflexe fortgeführt. Dieses Verfahren konvergierte ohne Schwierigkeiten bis zu einem *R*-Wert* von 0,091 für die beobachteten Reflexe. Die Ver-

* $R = (\sum |F_0| - |F_c|) / \sum |F_0|$.

feinerung wurde mit Fourier- und Differenz-Fourier-Projektionen nach den drei Achsenrichtungen durchgeführt. Die koinzidierenden Reflexpaare sind in Tab. 1a und b jeweils untereinander geschrieben und mit einer Klammer verbunden. Von den 38 ($hk0$)-Reflexen koinzidierten nur 24% und von den 74 ($0kl$)-Reflexen 47%, wobei die über-

Tabelle 1a. *Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für Ru_2Ge_3 ; ($hk0$)-Reflexe*

h	k	l	$ F_0 $	$ F_c $	h	k	l	$ F_0 $	$ F_c $
2	0	0	290	245	2	10	0	40	49
0	4	0	306	258	2	11	0	—	30
4	0	0	363	338	2	13	0	147	180
0	8	0	364	339	2	14	0	42	57
6	0	0	484	492	4	1	0	79	50
0	12	0	442	449	4	2	0	151	126
4	4	0	532	529	4	3	0	135	114
2	8	0	535	532	4	4	0	532	529
6	4	0	213	235	4	5	0	126	114
2	12	0	231	255	4	6	0	184	185
6	8	0	310	322	4	7	0	152	141
4	12	0	324	336	4	8	0	269	277
0	2	0	30	23	4	9	0	48	50
0	6	0	90	85	4	10	0	52	59
0	10	0	122	116	4	11	0	42	47
0	14	0	77	90	6	1	0	37	30
2	1	0	—	4	6	2	0	60	78
2	2	0	56	50	6	3	0	121	102
2	3	0	205	207	6	4	0	213	235
2	4	0	628	640	6	5	0	48	55
2	5	0	—	2	6	6	0	153	146
2	6	0	52	46	6	7	0	67	65
2	7	0	136	141	6	8	0	310	322
2	9	0	77	89					

lagernden ($0kl$)-Reflexe den kompletten ($h0l$)-Datensatz darstellen (Tab. 1b). Aus den letzten Differenzsynthesen erhält man eine durchschnittliche Standardabweichung von etwa 0,001 für die verfeinerten Atomparameter (Tab. 2).

Diskussion

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, besteht zwischen den Strukturen der Phasen Ru_2Ge_3 und Ru_2Sn_3 eine ausgeprägte Ähnlichkeit. Die Abweichung der Ru-Atome von den idealisierten Lagen in der diamant-

Tabelle 1b. *Beobachtete und berechnete Strukturamplituden für Ru₂Ge₃; (0kl)- und (h0l)-Reflexe*

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_0 $	$ F_c $	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$ F_0 $	$ F_c $
0	2	2	290	241	0	12	2	30	27
1	0	2	227	188	6	0	2	172	157
0	2	4	156	126	0	12	4	175	159
1	0	4	189	153	6	0	4	85	78
0	2	6	253	231	0	12	6	45	59
1	0	6	385	351	6	0	6	103	135
0	2	8	152	126	0	14	2	122	137
1	0	8	145	121	7	0	2	109	121
0	2	10	311	281	0	0	2	—	10
1	0	10	156	141	0	0	4	57	40
0	4	0	267	258	0	0	6	337	337
2	0	0	252	244	0	0	8	449	460
0	4	2	58	61	0	0	10	127	108
2	0	2	89	94	0	1	1	—	23
0	4	4	136	160	0	1	3	39	33
2	0	4	19	22	0	1	5	327	285
0	4	6	228	207	0	1	7	149	105
2	0	6	206	187	0	1	9	—	19
0	4	8	388	378	0	1	11	180	270
2	0	8	375	366	0	2	0	—	24
0	4	10	57	57	0	3	1	—	41
2	0	10	17	17	0	3	3	41	64
0	6	2	618	671	0	3	5	46	32
3	0	2	606	658	0	3	7	158	148
0	6	4	215	184	0	3	9	195	206
3	0	4	216	186	0	3	11	44	33
0	6	6	362	339	0	5	1	145	168
3	0	6	452	424	0	5	3	99	98
0	6	8	105	106	0	5	5	106	89
3	0	8	211	213	0	5	7	—	28
0	6	10	332	312	0	5	9	155	128
3	0	10	211	198	0	5	11	—	19
0	8	0	360	355	0	6	0	100	90
4	0	0	359	354	0	7	1	106	121
0	8	2	107	94	0	7	3	189	210
4	0	2	229	202	0	7	5	—	62
0	8	4	155	139	0	7	7	202	198
4	0	4	255	229	0	7	9	280	249
0	8	6	69	63	0	9	1	158	138
4	0	6	130	120	0	9	3	—	6
0	8	8	267	266	0	9	5	143	126
4	0	8	291	289	0	9	7	194	216
0	10	2	284	286	0	9	9	—	5
5	0	2	208	210	0	10	0	138	138
0	10	4	85	65	0	11	1	195	200
5	0	4	29	22	0	11	3	62	49
0	10	6	107	124	0	11	5	92	112
5	0	6	165	192	0	11	7	71	88
0	10	8	26	23	0	13	1	—	32
5	0	8	121	104	0	13	3	71	49
0	12	0	452	529	0	13	5	161	204
6	0	0	499	584	0	14	0	112	124

artigen Unterzelle beträgt in Ru_2Ge_3 maximal $0,14 \text{ \AA}$, ein Wert, der z. B. unter der entsprechenden Abweichung in $\text{Rh}_{17}\text{Ge}_{33}$ mit $0,18 \text{ \AA}$ ¹⁰ oder Ir_4Ge_5 mit $0,2 \text{ \AA}$ ¹¹ liegt. Dies erklärt auch die große Neigung der Verbindung zur Zwillingsbildung, da sich das Ruthenium-teiligitter, fast unbeeinflusst von der Orientierung der Zwillingsindividuen, über

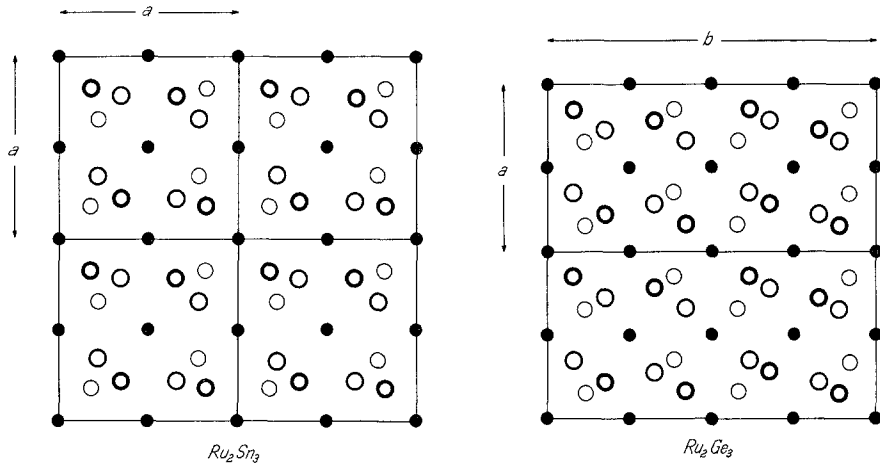


Abb. 2. Die Strukturen von Ru_2Sn_3 und Ru_2Ge_3 , projiziert auf (001)

Tabelle 2. Atomparameter und Punktlagen für Ru_2Ge_3
(Raumgruppe Nr. 60 $Pnca$)

Atom	Punktlage	x	y	z
Ru (1)	4 (c)	0	0,25	0,930
Ru (2)	4 (c)	0	0,25	0,453
Ru (3)	8 (d)	0,007	0,997	0,812
Ge (1)	8 (d)	0,161	0,078	0,566
Ge (2)	8 (d)	0,283	0,177	0,276
Ge (3)	8 (d)	0,350	0,113	0,902

den gesamten Bereich eines Kristallits erstreckt. Beschreibt man die Struktur als Viererschichtfolge eines pseudo-hexagonalen schichtförmigen Bauelements parallel (110) der tetragonalen Unterzelle^{6, 12}, so kann die Zwillingsbildung als Übergang auf ein enantiomorphes Schichtelement interpretiert werden.

Bei der Diskussion dieser Struktur drängt sich immer wieder die Frage auf, weshalb gerade bei Ru_2Ge_3 eine Verdoppelung der a -Achse auftritt und bei Ru_2Sn_3 nicht. Vergleicht man die interatomaren Ab-

stände von Ru₂Ge₃ (Tab. 3) mit jenen von Ru₂Sn₃⁹, so fällt besonders die Erhöhung der Koordinationszahl des Atoms Ru (3) von [6] in Ru₂Sn₃ auf [7] in Ru₂Ge₃ auf. Der Mittelwert über die Koordinationszahlen aller Ru-Atome erhöht sich damit von 6,5 auf 7,0. In Abb. 3 sind die mittleren Koordinationszahlen der *T*-Metalle der verfeinerten Struk-

Tabelle 3. *Interatomare Abstände* [Å] für Ru₂Ge₃ (< 3,5 Å)

Ru (1)—Ru (1)	3,13	2 ×	Ru (2)—Ru (2)	2,99	2 ×
—Ru (3)	3,09	2 ×	—Ru (3)	3,11	2 ×
—Ge (2)	2,42	2 ×	—Ge (1)	2,41	2 ×
—Ge (3)	2,37	2 ×	—Ge (1)	2,77	2 ×
—Ge (3)	2,56	2 ×	—Ge (2)	2,45	2 ×
			—Ge (2)	2,92	2 ×
Ru (3)—Ru (1)	3,09		Ge (2)—Ru (1)	2,42	
—Ru (2)	3,11		—Ru (2)	2,45	
—Ru (3)	3,08	2 ×	—Ru (2)	2,92	
—Ge (1)	2,44		—Ru (3)	2,56	
—Ge (1)	2,61		—Ru (3)	2,56	
—Ge (1)	2,65		—Ge (1)	2,84	
—Ge (2)	2,56	2 ×	—Ge (1)	2,99	
—Ge (3)	2,51	2 ×	—Ge (1)	3,17	
—Ge (3)	3,09		—Ge (2)	2,99	
			—Ge (3)	3,00	
			—Ge (3)	3,06	
Ge (1)—Ru (2)	2,41		Ge (3)—Ru (1)	2,37	
—Ru (2)	2,77		—Ru (1)	2,56	
—Ru (3)	2,44		—Ru (3)	2,51	
—Ru (3)	2,61		—Ru (3)	2,51	
—Ru (3)	2,65		—Ru (3)	3,09	
—Ge (1)	3,11	2 ×	—Ge (1)	2,83	
—Ge (2)	2,84		—Ge (1)	2,88	
—Ge (2)	2,99		—Ge (1)	3,30	
—Ge (2)	3,17		—Ge (2)	3,00	
—Ge (3)	2,83		—Ge (2)	3,06	
—Ge (3)	2,88		—Ge (3)	3,40	2 ×
—Ge (3)	3,30				

turen dieser Verbindungsgruppe gegen die Zusammensetzung 2—*x* aufgetragen. Bei der Berechnung der Koordinationszahlen wurden dabei nur *B*-Metall-Atome berücksichtigt, deren Abstand zum Zentralatom nicht größer als die um 10% erhöhte Summe der Metallradien nach Pauling¹⁴ ist. Wie aus Abb. 3 zu erkennen ist, fügt sich das Rutheniumgermanid mit der mittleren *K. Z.* von 7,0 glatt in den Kurvenverlauf ein, während das Stannid deutlich unterhalb liegt. Dieser Effekt findet eine einfache Erklärung, wenn man die Abhängigkeit

der *K. Z.* vom Radienquotienten r_T/r_B berücksichtigt: die im Bereich der Kurve liegenden Verbindungen weisen einen Quotienten von 0,92—0,98 auf, Ru_2Sn_3 hingegen von 0,82 und das ebenfalls etwas abweichende $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ von 0,88.

Entscheidend dürfte nun sein, daß der Ru_2Sn_3 -Typ wegen der nur 2fachen *c*-Achse und der relativ hohen tetragonalen Symmetrie

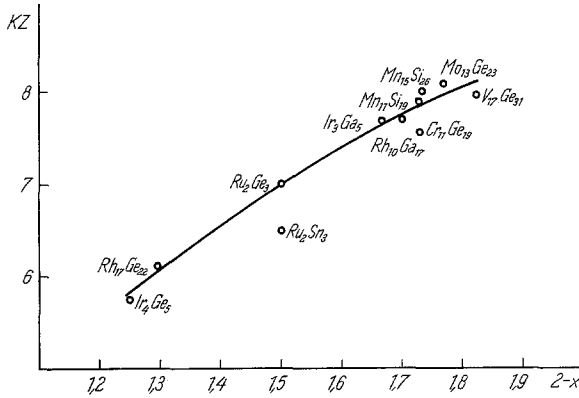


Abb. 3. Mittlere Koordinationszahl der Übergangsmetallatome gegenüber den *B*-Gruppen-Elementen in Verbindungen des Typs TB_{2-x} , aufgetragen gegen $2-x$

Tabelle 4. Gitterparameter der isotypen Verbindungen T_2B_3
($T = \text{Ru, Os, Ir}$; $B = \text{Si, Ge, Ga}$)

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Literatur
Ru_2Si_3	5,537 (4)	11,074 (8)	8,954 (5)	4, 6
Ru_2Ge_3	5,718 (4)	11,436 (8)	9,240 (6)	6, 12
Os_2Si_3	5,579	11,158	8,962	13
Os_2Ge_3	5,755	11,511	9,267	7
$\text{Ir}_2(\text{Ga}_{0,6}\text{Ge}_{0,4})_3$	5,722 (3)	11,444 (6)	9,360 (5)	6, 12

auf die beobachtete mittlere *K. Z.* von 6,5 praktisch festgelegt ist. Die für die Anpassung der *K. Z.* an größere Radienquotienten erforderliche Flexibilität wird im Ru_2Ge_3 -Typ offenbar durch die Überstruktur mit 2facher *a*-Achse erreicht. Eine strukturelle Alternative stellt natürlich eine Erhöhung der Vervielfachung der *c*-Achse bei geringfügig geänderter Zusammensetzung dar: $\text{Ru}(\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95})_{1,507}$ ($c = 319,0 \text{ \AA}$) oder $\text{Rh}(\text{Ga}_{0,5}\text{Ge}_{0,5})_{1,487}$ ($c = 181,9 \text{ \AA}$)^{6, 12}.

Tabelle 5. Auswertung einer Pulveraufnahme von Ir₂(Ga_{0,6}Ge_{0,4})₃
(Guinierkamera, CuK α_1 -Strahlung)

h	k	l	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität beob.
0	1	1	11,3	11,3	< 0,5	ss
1	1	1	29,4	29,5	1	s
0	2	2	45,2	45,2	66	st
1	0	2	45,2			
1	1	2	49,7	50,0	1	s
0	1	3	65,5	65,5	2	ms
1	3	1	65,7			
0	4	0	72,5	72,4	33	mst
2	0	0	72,5			
1	3	2	86,0	85,9	2	ms
1	2	3	97,2	97,0	16	m
1	4	1	97,4	97,5	14	m
2	2	1	97,4			
2	0	2	99,6	100,3	1	ss
0	4	2	99,6			
2	3	0	113,2	113,1	2	ms
1	4	2	117,7	117,6	100	sst
2	2	2	117,7			
0	5	1	120,0	119,8	1	ms
1	0	4	126,5	126,2	1	s
0	2	4	126,5			
1	1	4	131,0	130,6	1	s
1	2	4	144,6	144,7	92	sst
2	4	0	145,0			
2	4	1	151,7	151,6	2	ms
0	1	5	173,8	173,6	5	ms-d
0	5	3	174,2			
2	3	3	174,2	181,0	1	s
0	4	4	180,8			
1	6	1	188,0	188,2	2	s
3	2	1	188,0			
0	6	2	190,2	190,1	37	mst
3	0	2	190,2			
1	5	3	192,3	192,2	1	ss
3	1	2	194,7	194,5	< 0,5	ss
1	6	2	208,3	209,0	1	ss
3	2	2	208,3			
1	3	5	228,2	228,1	1	s
3	1	3	228,6			
2	6	0	235,6	235,3	< 0,5	ss
2	6	1	242,3	242,7	1	ss
3	4	1	242,3			
2	2	5	259,9	258,6	3	ms
1	4	5	259,9			
1	0	6	261,9	261,9	8	m
0	2	6	261,9			

Tabelle 5 (Fortsetzung)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$		Intensität	
			ber.	beob.	ber.	beob.
2	6	2	262,7	262,7	9	m
3	4	2	262,7			
1	7	2	267,2	267,4	1	s
0	6	4	271,4	271,2	1	ss
3	0	4	271,4			
2	3	5	282,6	282,6	1	ms
0	7	3	282,9			
1	6	4	289,6	289,3	30	mst
3	2	4	289,6			
0	8	0	289,9			
4	0	0	289,9			

Isotype Verbindungen

In Tab. 4 sind die mit Ru_2Ge_3 isotypen Verbindungen zusammengestellt. Die Radienquotienten aller Verbindungen liegen im Bereich von 0,93—0,98. Für Ru_2Si_3 und Os_2Si_3 ist die Isotypie durch Einkristallaufnahmen gesichert^{4, 5}; für Os_2Ge_3 und $\text{Ir}_2(\text{Ga}_{0,6}\text{Ge}_{0,4})_3$ wurde sie an Hand einer Intensitätsrechnung für ein Pulverdiagramm mit den Atomparametern von Ru_2Ge_3 nochmals kontrolliert und bestätigt gefunden. In Tab. 5 ist die Auswertung einer *Guinieraufnahme* von $\text{Ir}_2(\text{Ga}_{0,6}\text{Ge}_{0,4})_3$ wiedergegeben; die für die Überstruktur entscheidenden Reflexe besitzen ungerade Indices *k*.

Für die wohlwollende Förderung dieser Art bin ich Herrn Prof. Dr. A. Wittmann zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. O. Schwomma danke ich für die Überlassung der Unterlagen seiner seinerzeitigen Untersuchungen.

Weiters danke ich der Oesterreichischen Nationalbank, durch deren Unterstützung wissenschaftliche Geräte angeschafft werden konnten.

Die Rechenarbeiten wurden an der Rechenanlage IBM 7040 des Rechenzentrums der Technischen Hochschule Wien durchgeführt.

Literatur

- ¹ H. J. Wallbaum, *Naturwissensch.* **32**, 76 (1944).
- ² E. Raub und W. Fritzsche, *Z. Metallkde.* **53**, 779 (1962).
- ³ J. H. Buddery und A. J. E. Welch, *Nature [London]* **167**, 362 (1951).
- ⁴ O. Schwomma, H. Nowotny und A. Wittmann, *Mh. Chem.* **94**, 681 (1963).
- ⁵ O. Schwomma, Dissertation, Univ. Wien, 1964.

- ⁶ H. Völlenkke, A. Preisinger, H. Nowotny und A. Wittmann, Z. Kristallogr. **124**, 9 (1967).
- ⁷ G. Fliher, H. Völlenkke und H. Nowotny, Mh. Chem. **99**, 2408 (1968).
- ⁸ W. B. Pearson, Acta Cryst. [Kopenhagen] **B 26**, 1044 (1970).
- ⁹ O. Schwomma, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **95**, 1538 (1964).
- ¹⁰ W. Jeitschko und E. Parthé, Acta Cryst. [Kopenhagen] **22**, 417 (1967).
- ¹¹ G. Fliher, H. Völlenkke und H. Nowotny, Mh. Chem. **99**, 877 (1968).
- ¹² H. Völlenkke, A. Wittmann und H. Nowotny, Mh. Chem. **97**, 506 (1966).
- ¹³ O. Schwomma, H. Nowotny und A. Wittmann, Mh. Chem. **94**, 924 (1963).
- ¹⁴ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung. Weinheim: Verlag Chemie. 1968.

*Dr. H. Völlenkke
Institut für Mineralogie,
Kristallographie und Strukturchemie
Technische Hochschule Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich*