Verfeinerung der Kristallstruktur von Te₂O₃(SO₄)*

Von

Helmut Mayer und Günther Pupp

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie, Technische Universität Wien, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 16. November 1975)

Refinement of the Crystal Structure of Te₂O₃(SO₄)

The crystal structure of ditellurium(IV)-trioxide sulfate, Te₂O₃(SO₄)—space group Pmn2₁— C_{2v}^7 ; a = 8.879 (2), b = 6.936 (2), c = 4.646 (4) Å, Z = 2—has been determined and refined by least-squares, using three-dimensional X-ray data (1188 independent reflexions) to a final R-value of 6.3%.

The crystal structure comprises puckered tellurium(IV) oxygen layers in which the tellurium atoms are linked together by three oxygen bridges (Te—O 1.907, 1.945, 2.011 Å). The SO₄ groups are arranged between these layers. Two oxygen atoms of each SO₄ group are bonded to two adjacent tellurium atoms of one layer [Te—O(\rightarrow S) 2.270 Å] and the tellurium atoms show a (3 + 1) coordination. A third oxygen atom of the SO₄ group is in weak interaction with two adjacent tellurium atoms of the same layer (Te—O 2.603 Å) whereas the fourth oxygen atom has distances of 2.866 Å to two adjacent tellurium atoms of the next layer and effects a very weak interaction between the $\frac{2}{\alpha}$ Te₂O₃-layers.

Einleitung

Das basische Tellur(IV)-sulfat 2 TeO₂ · SO₃ wurde bereits 1834 von Berzelius¹ dargestellt. Die röntgenographische Charakterisierung der Verbindung durch die Angabe von d-Werten erfolgte durch Rosický, Loub und Pavel². Ein Strukturvorschlag für diese Verbindung wurde von Hubková, Loub und Syneček³ veröffentlicht. Diese Arbeit enthält jedoch keine Gegenüberstellung von beobachteten (F_0) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren und auch keine Angabe über die Zuverlässig-

^{*} Herrn Prof. Dr. R. Kieffer zu seinem 70. Geburtstag gewidmet.

keit (R-Wert) der Kristallstruktur. Vor allem die Abstände und Bindungswinkel der SO₄-Gruppe weichen erheblich von den aus der Literatur⁴ bekannten Werten ab, so daß diese einfache Verbindung zu einem signifikanten Vergleich mit anderen Te(IV)—Sauerstoffverbindungen bisher nicht herangezogen werden konnte. Aus diesem Grund scheint daher eine neuerliche Kristallstrukturbestimmung bzw. -verfeinerung gerechtfertigt.

Experimenteller Teil

Für die Darstellung des Ditellur(IV)trioxidsulfats, Te₂O₃(SO₄), werden in der Literatur die verschiedensten Verfahren beschrieben, die jedoch meist nur zu feinkristallinen Produkten oder stark verwachsenen Kristallen führen^{5, 6}. Kristalle für die vorliegende röntgenographische Strukturuntersuchung wurden durch Hydrothermalsynthese erhalten. Tellur(IV)oxid (TeO₂, 99,999%) wurde mit der 2- bis 4fachen Menge 96proz. H₂SO₄ überschichtet und bei Atmosphärendruck, in ein Quarzglasrohr eingeschmolzen, auf 250–280 °C erhitzt; innerhalb von 100–150 Stdn. bildeten sich bis zu 1 mm große Kristalle.

Für die röntgenographische Untersuchung wurden mit Hilfe einer Kristallschleifapparatur kugelförmige Kristalle hergestellt, was jedoch auf Grund der ausgeprägten Spaltbarkeit der Kristalle nach (010) nur annähernd gelang.

	vorlieg. Arbeit	Hubková et al. ³
	${f Te_2O_3(SO_4)}\ Molgew.~399,26\ orthorhombisch\ Pmn2_1C_{2v}^7\ (Nr.~31)$	$P2_{1}mn$
a [Å]	8,879 (1)	$8,90 \ (=b)$
<i>b</i>	6.936 (1)	6,88 (= c)
C	4,646 (2)	$4,68 \ (=a)$
V [Å ³]	286,1	286,6
Z	2	2
$\rho_{rs} \left[g \cdot cm^{-3} \right]$	4,63	4,63
$\rho_{exp} \left[g \cdot cm^{-3} \right]$	4,60(1)	4,61
μMo-Kα [cm ⁻¹]	116,6	—

Tabelle 1. Kristalldaten

Die kristallographischen Daten der Verbindung $Te_2O_3(SO_4)$ (Tab. 1) wurden auf einem automatischen 4-Kreisdiffraktometer (Philips PW 1100) bestimmt und stimmen weitgehend mit den Angaben von *Hubková* et al.³ überein. Die weitere Strukturverfeinerung bestätigt auch die Raumgruppe $P2_1mn-C_{2v}^7$. Die Aufstellung der Elementarzelle erfolgte entsprechend den International Tables for X-Ray Crystallography⁷.

Für die Strukturverfeinerung wurden mit dem Einkristalldiffraktometer (Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator) mit einem $\theta/2 \theta$ -Scan mit einer

Basis-Scanweite von $\theta = 1,2^{\circ}$ und einer Scangeschwindigkeit von 2°/min bis 2 $\theta = 90^{\circ}$ 1347 unabhängige Reflexintensitäten gemessen. Mit einer 3 σ -Grenze wurden davon 1188 Reflexintensitäten als beobachtet klassifiziert. Der verwendete Kristall hatte annähernd die Form einer Kugel mit einem Durchmesser von 0,147 (5) mm. Die Umrechnung der Intensitätswerte in Strukturfaktoren F_0 erfolgte unter Berücksichtigung der Lorentzund Polarisationsfaktoren sowie einer Absorptionskorrektur für kugelförmige Kristalle ($\mu R = 0.85$)⁷.

Die Verfeinerung* der Kristallstruktur erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate, wobei die von *Hubková* et al.³ veröffentlichten Para-

Atom	Punkt- lage	x	y	z	B (Å ²)
Те	4 (b)	0,3008 (1)	0,6782(1)	0,2500	0,39 (1)
\mathbf{S}	2(a)	0	0,0210(8)	0,3270(13)	0,35(7)
O (1)	4 (b)	0,365(1)	0,946(2)	-0,003 (3)	0,5(2)
O(2)	2 (a)	0	0,166(3)	0,089(4)	0,9(3)
O(3)	2 (a)	0	0,416(2)	0,648(4)	0,5(2)
O(4)	4 (b)	0,261(1)	0,406(2)	0,377(3)	0,6(2)
O (5)	2 (a)	0	0,825(3)	0,207(5)	1,1(3)

Tabelle 2. Atomparameter und isotrope Temperaturkoeffizienten für Te₂O₃(SO₄); Raumgruppe Pmn2₁---C⁷_{2v}; Standardabweichung der letzten Stellen in Klammern

meter als Ausgangswerte dienten. Nach 6 Zyklen der Ausgleichsrechnung wurde mit isotropen Temperaturkoeffizienten und unter Zugrundelegung der Atomformfaktoren für neutrale Atome⁷ für die beobachteten 1188 Reflexe ein R-Wert von 6,3% errechnet. Die Änderung der Atomparameter gegenüber den Ausgangswerten³ betrafen vor allem die Positionen der Sauerstoffatome. Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 2 angegeben. Die beobachteten (F_0) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren zeigen gute Übereinstimmung und keine einzige ungewöhnliche Abweichung^{**}.

Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

Die interatomaren Abstände ($\leq 3,00$ Å) und Winkel sind in Tab. 3 zusammengestellt (siehe auch Abb. 1) und stimmen mit den aus der Literatur bekannten Werten sehr gut überein^{8, 14}. Jedes Telluratom ist

^{*} Verwendetes Programmsystem: X-Ray System (Version Juli 1970), J. M. Stuart, F. A. Kundell und J. C. Baldwin (University of Maryland) mit Korrekturen von D. Schwarzenbach (Universität Lausanne).

^{**} Die Tabellen der F_0 - und F_c -Werte sind am Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie der Technischen Universität Wien hinterlegt, eine Kopie wird auf Wunsch zugesandt.

Tabelle 3. Interatomare Abstände (Å) und Winkel (Grad) für To₂O₃(SO₄) (Standardabweichung der letzten Stellen in Klammern)

		× M	× N													
	111,1 (8)	107, 2 (6)	110,6(6)	110,0(8)	109,45				130.8(8)	127,2(6)	139,9 (5)		128.1(7)	151,3(2)	107, 6 (4)	
	$ \underbrace{ \begin{array}{c} 0 \ (1) \\ 0 \ (1) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ $	0 (1) - S - 0 (2)	0(1) - S - 0(5)	0(2) - S - 0(5)	Mittelwert				Te-O (3)-Te	Te-O (4)-Te	Te0 (4')Te		Te-O(1)-S	Te-0 (2)-S	T_{e-0} (5)-S	
	$1,455\ (11)$	1,495(20)	$1,468\ (19)$	1,468					3,510(1)	3,538(1)	3,368(5)	3,594(4)				
	S_{-0} (1)	$S_{-0}(2)$	$S_{-0}(5)$	Mittelwert					Te-Te	$\mathrm{Te-Te'}$	T_{eS}	$T_{e-S'}$				
•	86,2~(6)	77,3(5)	121,9(5)	70,7 (5)	85,3 (6)	85.9(5)	100,9(5)	109.4(5)	85,5(5)	81.5(5)	84.6(5)	78,7 (5)	164.8(4)	161,9(6)	150.5(5)	
	O (3)TeO (4')	O(4) - Te - O(5)	$O(5) - T_{0} O(2)$	$0(2) - T_{e} - 0(3)$	$0 (4) - T_{e} - 0 (3)$	$O(4) - T_{0} O(4')$	O(4) - Te - O(5)	0 (4) - Te - 0 (2)	0 (1) - Te - 0 (3)	0 (1) - Te - 0 (4')	$0 (1) - T_{\theta} - 0 (5)$	0 (1)—Te—0 (2)	O(4) - Te - O(1)	0(3) Te-0 (5)	0(2) Te-0(4')	
	1,907 (11)	1,945~(06)	2.011(11)	2,270(11)	~	2,603(14)	2,866(06)									
	T_{e-0} (4)	Te-0 (3)	$T_{0} = 0$ (4')	$T_{e} = 0$ (1)		T_{e-0} (2)	$T_{0} = 0$									

H. Mayer und G. Pupp:

von drei Sauerstoffatomen in einem Abstand $\leq 2,01$ Å (Mittelwert 1,95 Å) umgeben. Ein viertes Sauerstoffatom, das der SO₄-Gruppe angehört, hat mit 2,270 Å einen, bez. auf den Mittelwert, 16% größeren Abstand, so daß die Telluratome eine (3 + 1)-Koordination gegenüber den Sauerstoffatomen aufweisen. Als Koordinationspolyeder ergibt sich die für das vierwertige Tellur typische, deformierte, trigonal-



Abb. 1. Die Te(IV)—O-Koordination im Te₂O₃(SO₄) in stereographischer Projektion. (Volle Kreise: Projektion der Pole auf der Oberseite; leere Kreise: Projektion der Pole auf der Unterseite)

bipyramidale Anordnung, bei der eine äquatoriale Position unbesetzt ist^{8, 9}.

Wie Untersuchungen über die Stereochemie des Te(IV) gegenüber Sauerstoff⁸ zeigen, ergibt sich für die Längen der drei kürzesten Te—O-Abstände bei praktisch unveränderter Richtung der Bindungen ein Häufigkeitswert bei ca. 1,907 Å, während dies für den viertkürzesten Abstand bei zwar gleichbleibender Bindungsrichtung nicht zutrifft. In einem von Zemann⁸ erstellten Histogramm der Längen für den viertkürzesten Abstand bis Te—O $\leq 3,00$ Å (was der Summe der Van der Waalsschen Radien entspricht) trat zwischen 2,20 und 2,36 Å eine Lücke auf; sie wurde als Trennungsintervall zwischen der Koordinationszahl 3 und 4 diskutiert. Der Te—O(1)-Abstand von (Te₂O₃)SO₄ mit 2,270 Å ist nach den Te—O-Abständen in den Verbindungen Fe₂Te₄O₁₁ [Te—O 2,25 (2) und 2,30 (2)]¹⁰, CuTeO₃ [Te—O 2,32 (2)]¹¹



Abb. 2. Die Kristallstruktur von $Te_2O_3(SO_4)$ mit eingezeichneten SO_4 -Tetraedern. *a* Projektion in Richtung [001], *b* Projektion in Richtung [010]

und dem Mineral Mroseit $CaTeO_2(CO_3)$ [Te-O 2,31 (1) Å]¹² eine weitere Bestätigung für den kontinuierlichen Übergang zwischen der 3erund 4er-Sauerstoffkoordination des Te(IV)-Atoms.

Die für die SO4-Gruppe gefundenen Abstände und Bindungswinkel

(Tab. 3) entsprechen den in der Literatur angegebenen Mittelwerten $(S-O 1,45-1,49; O-S-O 108-112^{\circ})^4$.

Der Strukturverband des $Te_2O_3(SO_4)$ ist in Abb. 2a und 2b in entsprechenden Projektionen dargestellt. In Abb. 2a sind die charakteristischen stark gewellten ${}_{\infty}^{2}$ Te₂O₃-Schichten parallel (010) zu erkennen, in denen die Telluratome in Form von Sechser-Ringen angeordnet sind (Abb. 2b). Jedes Telluratom ist über die Sauerstoffatome O (4), O (4') und O (3) mit den drei nächsten Telluratomen verbunden. Der mittlere Te-O-Te-Bindungswinkel beträgt 132,6°. Zwischen diesen Schichten sind die SO₄-Gruppen so angeordnet, daß jeweils die zwei Sauerstoffatome O(1) einer Gruppe zu zwei benachbarten Te-Atomen einer $^{2}{}_{\infty}$ Te₂O₃-Schicht einen Abstand von 2,270 Å aufweisen und somit in die erweiterte Koordinationssphäre des Te(IV)-Atoms einbezogen werden müssen, das dadurch eine (3 + 1)-Sauerstoffkoordination erhält. Das Sauerstoffatom O (2) der SO₄-Gruppe weist zu den beiden benachbarten Te-Atomen derselben Schicht einen Abstand von 2,603 Å auf, während das Sauerstoffatom O (5) zu zwei Te-Atomen der nächsten ²/_mTe₂O₃-Schicht einen Abstand von 2,866 Å hat und nur zu einer schwachen Wechselwirkung zwischen den Schichten führt, was auch durch die ausgezeichnete Spaltbarkeit parallel (010) zum Ausdruck kommt.

Daß die Abstände Te-O (2) und Te-O (5) mit 2,603 bzw. 2,866 Å bei der Betrachtung der Te(IV)-O-Koordination zu berücksichtigen sind, ergibt sich auch aus der Berechnung der Bindungsvalenzsummen nach Shannon und Brown¹³ und Brown¹⁴. Diese Autoren haben aus umfangreichen experimentellen Daten einen empirischen Zusammenhang zwischen Bindungsvalenz (s) und Bindungslänge (R) für Te(IV)-O-Abstände ermittelt, der durch die Beziehung $s = s_0 (R/R_0)^{-N}$ wiedergegeben wird. Unabhängig vom Bindungscharakter wird dadurch ein quantitativer Vergleich der Bindungsstärken auch bei unregelmäßigen Koordinationspolyedern ermöglicht, wie sie z. B. bei Verbindungen mit den isoelektronischen Ionen Sn(II), Sb(III), Te(IV), J(V) und Xe(VI) auftreten. Aus Tab. 4 ist zu ersehen, daß nicht nur den Te-O-Abständen zu den O(4), O(3), O(4') und O(1), sondern auch zu den O(2)und O (5)-Sauerstoffatomen mit der Bindungsvalenz 0,27 bzw. 0,18 ein nicht zu vernachlässigender Bindungsanteil zukommt. Das entspricht im weitesten Sinn einer verzerrten oktaedrischen Koordination (Abb. 1), wobei einseitig längere Bindungsabstände auftreten. Die in trans-Stellung befindlichen Bindungen, jeweils ein längerer und ein kürzerer Bindungsabstand, weisen jeweils annähernd gleiche Bindungsvalenzsummen auf. Bereits in einer früheren Arbeit⁸ wurde darauf hingewiesen, daß die über die 4er-Sauerstoffkoordination hinausgehenden Sauerstoffatome (bis ≤ 3.0 Å) nicht statistisch um das Te(IV)-Atom verteilt sind, sondern gewisse räumliche Bereiche vermeiden. Berücksichtigt man in

	$R_0=1,831,\ s_0=1,333,\ N=4,5$ R	$* \hspace{0.5cm} egin{array}{c} { m S} \\ R_{0} = 1,466, s_{0} = 1,5, N = 4,0 * \\ R \end{array}$	0
2 O (1)	2,270 (11) 0,51 (1)	$\begin{array}{cccc} 1,455 \ (11) & 1,55 \ (4) \\ 1,455 \ (11) & 1,55 \ (4) \end{array}$	$egin{array}{c} 0,51\ (1)\ 1,55\ (4)\ 2.06\ (5) imes 2\ =\ 4.12\ \end{array}$
$\mathrm{O}\left(2 ight) \mathrm{Te}+\mathrm{S}\left[2\mathrm{Te}+\mathrm{S} ight]$	2,603 (14) $0,27$ (1)	1,495 (20) 1,39 (7)	$\begin{array}{c} 0.27 (1) \\ 0.27 (1) \\ 1.39 (7) \\ 1.93 (9) \end{array}$
[2 Te] O (3)	1,945 (06) 1,02 (1)		$\frac{1,02}{2,04} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \\ 2 \\ 0 \\ 4 \\ 2 \\ 2 \\ 0 \\ 4 \\ 2 \\ 2 \\ 0 \\ 4 \\ 2 \\ 0 \\ 4 \\ 2 \\ 0 \\ 4 \\ 2 \\ 0 \\ 4 \\ 2 \\ 0 \\ 4 \\ 2 \\ 0 \\ 4 \\ 2 \\ 0 \\ 4 \\ 2 \\ 0 \\ 4 \\ 1 \\ 0 \\ 2 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0$
[2 Te]	$\begin{array}{cccc} 1,907 (11) & 1,11 (3) \\ 2,011 (11) & 0,87 (2) \end{array}$		$\frac{1,11\ (3)}{0,87\ (2)}$ $\frac{1,98\ (5)\times 2}{1,98\ (5)\times 2} = 3,96$
O(5) O (5)	2,866 (06) 0,18 (0)	1,468(19) $1,49(7)$	$\begin{array}{c} 0,18\\ 0,18\\ 0,18\\ 1,49\ (7)\\ 1,85\ (7)\\ 1,85\end{array}$
	$\Sigma 2 { m Te} = 7,92$	Σ S = 5,98	$\Sigma 7 0 = 13,90$
* Individuelle Para	umeter für den Zusammenhang zwi	schen Bindungsstärke und Bindungslänge	für M —O-Bindungen

Tabelle 4. Berechnung der Bindungsstärken in Te₂O₃(SO₄) nach Brown und Shannon¹³ und Brown¹⁴

728

H. Mayer und G. Pupp:

s \ldots Bindungsstärke bei der Länge $R(\hat{\Lambda})$;

 $s_0 \ldots$ ideale Bindungsstärke bei der Länge R_0 (Å); $N \cdots$ Konstante für ein Kationen/Anionen-Paar.

entsprechend der Formel $s = s_0 \ (R/R_0)^{-N}$.

Te(IV)—O- und Te(IV)—F-Verbindungen die sechs kürzesten Abstände, so zeigt sich allgemein, daß die Sauerstoff- bzw. Fluoratome gegenüber den Tellur(IV)-Atomen eine verzerrt oktaedrische Anordnung aufweisen¹⁴. Für die Te(IV)—(O, F)-Koordination ergibt sich ein kontinuierlicher Übergang von $3 \rightarrow (3 + 1) \rightarrow 4 \rightarrow (3 + 2) \rightarrow 5$, was schematisch nach Brown¹⁴ in Abb. 3 dargestellt ist. In diesem Schema tritt das für Te(IV) als typisch angesehene Koordinationspolyeder, die ditrigonale Bipyramide mit der unbesetzten äquatorialen Position als spezieller



Abb. 3. Schematische Darstellung der Te(IV)—X (= O, F)-Koordination (Koordinationszahl) nach $Brown^{14}$

Fall auf und erfaßt auch alle anderen bisher beschriebenen Koordinationsanordnungen.

Vergleicht man die Kristallstrukturen der Verbindungen Te₂O₃(SO₄) und Te₂O₃(HPO₄)¹⁵ miteinander, so zeigt sich, daß beide ²/₂Te₂O₃-Schichten enthalten, in denen die Te(IV)-O-Polyeder über Ecken zu Sechser-Ringen verbunden sind. Im Te₂O₃(HPO₄) sind zwei Sauerstoffatome der (HPO_4) -Gruppe in die 4er-Sauerstoffkoordination des Te(IV)miteinbezogen und weisen einen Te-O(\rightarrow P)-Abstand von 2,09 und 2,12 Å auf. Im Te₂O₃(SO₄) hingegen gehören zwei Sauerstoffatome der (SO_4) -Gruppe nur einer erweiterten (3 + 1)-Te(IV)-Sauerstoffkoordination an. Die Te-O(\rightarrow S)-Abstände betragen 2,27 Å und sind mit jenen im Mineral Mroseit CaTeO₂(CO₃)¹² vergleichbar, in dem die Te(IV)-Atome zu einem Sauerstoffatom der (CO₃)-Gruppe einen Abstand von 2,31 Å aufweisen. Die Einbeziehung der (HPO₄)-Gruppen in die ²₂Te₂O₃-Schichten, was durch die relativ starken Te- $O(\rightarrow P)$ -Bindungen zum Ausdruck kommt, dürfte ein wesentlicher Grund für die starke Verzerrung der Schichten sein. Während die ²_∞Te₂O₃-Schichten im $Te_2O_3(SO_4)$ die Symmetrie m aufweisen, sind sie im $Te_2O_3(HPO_4)$ asymmetrisch.

Die Rechenarbeiten wurden am EDV-Zentrum der Technischen Universität Wien durchgeführt.

730 H. Mayer u. a.: Verfeinerung der Kristallstruktur von Te₂O₃(SO₄)

Der Oesterreichischen Nationalbank sind wir für die finanzielle Unterstützung bei der Anschaffung wissenschaftlicher Geräte zu Dank verpflichtet.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich danken wir für die Bereitstellung des Einkristalldiffraktometers.

Literatur

- ¹ J. J. Berzelius, Untersuchungen über die Eigenschaften des Tellurs. Annalen der Physik und Chemie **32**, 577 (1834).
- ² J. Rosický, J. Loub und J. Pavel, Z. anorg. allg. Chem. 334, 312 (1965).
- ³ H. Hubková, J. Loub und V. Syneček, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **31**, 4353 (1966).
- ⁴ B. J. Wuensch, Sulfur. Handbook of Geochemistry. II/-1 (1969) 16-A-1-19. Berlin-Heidelberg-New York: Springer.
- ⁵ Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie. System-Nr. 11, Tellur, 8. Aufl., S. 359. Berlin: Verlag Chemie. 1940.
- ⁶ J. Loub und H. Hubková, Z. Chem. 5, 341 (1965).
- ⁷ International Tables for X-Ray Crystallography. Vol. I (1969), Vol. II (1972), Vol. III (1968), Vol. IV (1974). Birmingham: The Kynoch Press.
- ⁸ J. Zemann, Mh. Chem. 102, 1209 (1971).
- ⁹ R. J. Gillespie, Angew. Chem. 79, 885 (1967).
- ¹⁰ F. Pertlik, Tschermaks Min. Petr. Mitt. 18, 39 (1972).
- ¹¹ O. Lindqvist, Acta Chem. Scand. 26, 1423 (1972).
- ¹² R. Fischer, F. Pertlik und J. Zemann, Canad. Mineral. 13, 383 (1975).
- ¹³ I. D. Brown und R. D. Shannon, Acta Cryst. A 29, 266 (1973).
- ¹⁴ I. D. Brown, J. Solid State Chem. 11, 214 (1974).
- ¹⁵ H. Mayer, Z. Krist. 141, 354 (1975).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. H. Mayer Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie Technische Universität Wien Getreidemarkt 9 A-1060 Wien Österreich