

Ternäre Thallium-Übergangsmetall-Chalkogenide mit ThCr_2Si_2 -Struktur

Kurt Klepp und Herbert Boller*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

* Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien,
Österreich

(Eingegangen 11. Oktober 1977. Angenommen 25. Oktober 1977)

Ternary Thallium Transition Metal Chalcogenides With the ThCr_2Si_2 -Structure

The existence of ternary chalcogenides of general composition TlT_2X_2 ($T = \text{Fe, Co, Ni}$, $X = \text{S}$; $T = \text{Fe, Co, Ni, Cu}$, $X = \text{Se}$) crystallizing in the ThCr_2Si_2 -structure type has been established. The crystal structure of TlCo_2S_2 was refined from single crystal diffractometer data. The dimensions of the tetragonal unit cells are: TlFe_2S_2 : $a = 3.755(1)$, $c = 13.35(1)$ Å; TlCo_2S_2 : $a = 3.7410(5)$, $c = 12.956(5)$ Å; TlNi_2S_2 : $a = 3.792(1)$, $c = 12.77(1)$ Å; TlFe_2Se_2 : $a = 3.890(1)$, $c = 14.00(1)$ Å; TlCo_2Se_2 : $a = 3.847(1)$, $c = 13.54(1)$ Å; TlNi_2Se_2 : $a = 3.866(1)$, $c = 13.41(1)$ Å; TlCu_2Se_2 : $a = 3.852(1)$, $c = 14.01(1)$ Å. These phases are the first chalcogenides found to crystallize in the ThCr_2Si_2 -structure type. Unlike the already known representatives of this structure type they show a pronounced partial ionic character. Interatomic distances as well as the relations to the alkali thiometallates of Co and Mn are discussed.

Experimentelles

a) Ausgangsmaterialien

Eisen: Pulver, 99,9%; Th. A. Edison Inc., Kobalt: Pulver, 99,9%; Leytes Metal and Chemical Corp., Nickel: Pulver, 99,99%; Koch Light, Kupfer: Pulver, elektrolytisch: Merck, Selen: Pulver, 99,999%; Koch Light, Schwefel: sublimiert: Alfa Ventron, Thallium: Stangen, 99,99%; Alfa Ventron.

Thallium wurde in Form der binären Chalkogenide eingesetzt, welche zuvor durch Zusammenschmelzen der Elemente in evakuierten Glasampullen hergestellt worden waren. Die Übergangsmetalle wurden durch Reduktion mit hochreinem Wasserstoff von Oxiden gereinigt.

b) Herstellung der Proben

Stöchiometrische Mengen von gepulvertem TlS bzw. TlSe, Übergangsmetall und Chalkogen wurden gut vermischt und in unter einem Vak. von 10^{-4} torr

abgeschmolzenen Quarzglasampullen schrittweise auf 1050 °C erhitzt. Die Proben wurden einige Std. bei dieser Temp. belassen, danach im Verlauf einer Woche auf 800 °C abgekühlt und schließlich in Eiswasser abgeschreckt. Die Herstellung der ternären Kupfer-Chalkogenide erfolgte bei 700 °C. Sie wurden bei 400 °C getempert und dann abgeschreckt. Ein Teil der Proben wurde gepulvert und vier Wochen bei 400 °C getempert.

c) Röntgenographische Untersuchung

Von allen Proben wurden *Debye—Scherrer*-Aufnahmen angefertigt (CoK α -Strahlung, Fe-Filter). Außerdem wurden die kristallographischen Daten aller Verbindungen durch Drehkristall- und *Weissenberg*-Aufnahmen sichergestellt.

Die Phasen TlT_2X_2 ($T = \text{Fe, Co, Ni, Cu}$; $X = \text{S, Se}$)

Auf die oben beschriebene Weise wurden metallisch glänzende Ingots erhalten, die sich durch eine grobkristalline Struktur mit ausgeprägter Spaltbarkeit entlang einer Ebene auszeichneten, was eine Schichtstruktur nahelegte. Mit Ausnahme der Proben im System $Tl—Cu—S$ ergab eine Auswertung der Pulverdiagramme das Vorliegen isotyper Phasen bei der Zusammensetzung TlT_2X_2 . Lediglich im Falle des $TlCo_2Se_2$ gelang es nicht, röntgenographisch vollkommen einphasige Präparate herzustellen. Ein merklicher Homogenitätsbereich der Phasen konnte nicht nachgewiesen werden. Die bei 400 °C getemperten Proben zeigten gegenüber den bei 800 °C homogenisierten Präparaten (mit Ausnahme des $TlNi_2S_2$, das bei dieser Temperatur nicht mehr stabil ist) keinen Unterschied.

Drehkristall- und *Weissenberg*-Aufnahmen ergaben für alle Verbindungen innenzentrierte tetragonale Elementarzellen mit sehr ähnlichen Dimensionen. Auf Grund der Einkristalldaten wurden die Pulverdiagramme indiziert und die Gitterparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Hilfe eines Computerprogrammes verfeinert (Tab. 1).

Tabelle 1. Gitterparameter und Dichten der TlT_2X_2 -Phasen

Verbindung	a , Å	c , Å	c/a	V , Å ³	d_x	d_{pyk}
$TlFe_2S_2$	3,755 (1)	13,35 (1)	3,555	188,3 (3)	6,71	6,53
$TlCo_2S_2$	3,7410 (5)	12,956 (5)	3,463	181,3 (1)	7,08	7,02
$TlNi_2S_2$	3,792 (1)	12,77 (1)	3,368	183,6 (2)	6,98	—
$TlFe_2Se_2$	3,890 (1)	14,00 (1)	3,599	211,9 (3)	7,43	—
$TlCo_2Se_2$	3,847 (1)	13,54 (1)	3,519	200,4 (3)	7,96	—
$TlNi_2Se_2$	3,866 (1)	13,41 (1)	3,469	200,4 (3)	7,95	—
$TlCu_2Se_2$	3,852 (2)	14,01 (1)	3,638	207,9 (4)	7,82	—

Die Elementarzelle enthält, nach der an $TlCo_2S_2$ mit Toluol als Sperrflüssigkeit bestimmten Dichte, zwei Formeleinheiten. Die *Laue*-Klasse 4/mmm und die systematischen Auslöschungen ($h+k+l=2n$) führten zu den Raumgruppen I422, I4mm, I4m, I4m2, I42m und I4/mmm. Stöchiometrie und Zellabmessungen legten Isotypie mit dem $ThCr_2Si_2$ -Typ¹ nahe, der in der höchstsymmetrischen Raumgruppe I4/mmm kristallisiert.

Die Verfeinerung der Kristallstruktur von TlCo_2S_2

Zur Sicherstellung der vorgeschlagenen Kristallstruktur und zu ihrer Verfeinerung wurden zwei Sätze jeweils symmetrieunabhängiger Intensitäten eines scheibenförmigen Kristalls ($0,15 \times 0,15 \times 0,015$ mm) mit Hilfe eines automatischen Vierkreisdiffraktometers (Philips PW 1100, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator in ϑ - 2ϑ -scans bis zu einem maximalen ϑ -Wert von $30^\circ \approx \text{Cu}$ -Bereich) vermessen. Die beiden Intensitätssätze wurden gemittelt. Von den auf diese Weise erhaltenen 106 Reflexen wurden 13 Reflexe, deren Intensität kleiner als $3\sigma(I)$ war, von der Verfeinerung ausgeschlossen. Für die Berechnungen wurde das Programmsystem X-RAY, Version 1972² herangezogen. Die Atomformfaktoren wurden analytisch dargestellt als

$$f(\sin \vartheta/\lambda) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp(-b_i \sin^2 \vartheta/\lambda^2) + c,$$

wobei für alle Atome die Koeffizienten von *Cromer* und *Mann*³ benutzt wurden. Die Least-Squares-Verfeinerung auf der Basis des ThCr_2Si_2 -Typs mit isotropen Temperaturfaktoren und einer der Zählstatistik entsprechenden Wichtung ergab bereits nach wenigen Zyklen einen *R*-Wert von 0,070. Eine weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren erschien wegen der ungünstigen Absorptionsverhältnisse im Einkristallscheibchen, für die keine geeignete Korrektur zur Verfügung stand, nicht sinnvoll und wurde daher nicht durchgeführt.

Die auf diese Weise erhaltenen Strukturdaten von TlCo_2S_2 sind zusammen mit den wichtigsten interatomaren Abständen in Tab. 2 wiedergegeben. Die beobachteten und berechneten Strukturamplituden sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 2. TlCo_2S_2 : Raumgruppe $I4/mmm-D_{4h}^{17}$ (Nr. 139). Strukturparameter und interatomare Abstände

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> , Å ²	
2 Tl in (2 a)	0	0	0	1,77 (09)	
4 Co in (4 d)	0	0,5	0,25	0,86 (11)	
4 S in (4 e)	0	0	0,3474 (6)	0,80 (14)	
Tl—S (8)	3,302 (5)	Co—S (4)	2,257 (5)	S—S (4)	3,657 (9)
Tl—Co (8)	3,740 (1)	Co—Co (4)	2,645 (0)	S—S (4)	3,741 (1)
Tl—Tl (4)	3,741 (1)	Co—Co (4)	3,741 (1)	S—S (1)	3,954 (6)

Die Isotypie der anderen Thallium-Übergangsmetall-Chalkogenide wurde an Hand ihrer Pulverintensitäten überprüft. Mit Hilfe eines Computerprogrammes wurden für jede Verbindung mehrere Pulverdiagramme, mit jeweils variiertem *z*-Parameter für die 4e-Position, berechnet und mit den visuell bestimmten Filmintensitäten verglichen. Dieser Vergleich ergab, daß die Selenide etwas höhere *z*-Werte besitzen ($\approx 0,36$).

Als Beispiel ist in Tab. 4 die Auswertung einer Pulveraufnahme von TlFe_2Se_2 angegeben. Dem berechneten Pulverdiagramm liegt ein *z*-Parameter von 0,357 zugrunde.

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturaktoren von TiCo_2S_2

$(h\ k\ l)^*$	F_0	F_c	$(h\ k\ l)^*$	F_0	F_c
2 0 0	194,0	217,9	4 2 4	57,7	57,1
4 0 0	120,5	112,0	3 3 4	5,7	0,6
1 1 0	83,4	91,2	1 0 5	115,7	116,0
3 1 0	56,5	53,9	3 0 5	72,7	69,0
5 1 0	22,9	25,2	5 0 5	29,9	31,3
2 2 0	139,5	167,8	2 1 5	91,9	87,7
4 2 0	95,9	94,1	4 1 5	48,7	45,5
3 3 0	30,8	36,8	3 2 5	54,6	55,6
1 0 1	116,7	112,7	4 3 5	28,3	31,3
3 0 1	71,0	63,9	0 0 6	178,5	177,7
5 0 1	29,6	26,3	2 0 6	64,1	59,0
2 1 1	88,4	83,6	4 0 6	31,2	32,5
4 1 1	44,5	40,0	1 1 6	186,2	198,1
3 2 1	49,7	50,1	3 1 6	125,7	125,6
4 3 1	23,2	26,3	2 2 6	43,3	47,7
0 0 2	25,6	32,9	4 2 6	22,6	26,8
2 0 2	32,0	27,6	3 3 6	79,6	87,7
4 0 2 <i>L</i>	14,9	11,4	1 0 7	71,9	72,3
1 1 2	185,4	192,9	3 0 7	42,1	42,1
3 1 2	116,1	112,5	2 1 7	54,2	54,7
5 1 2	55,0	52,5	4 1 7	26,1	26,2
2 2 2	18,9	20,8	3 2 7	30,1	33,0
4 2 2 <i>L</i>	13,6	8,1	0 0 8	162,2	171,3
3 3 2	68,3	74,4	2 0 8	125,0	133,5
1 0 3	165,1	177,4	4 0 8	68,7	74,3
3 0 3	110,5	102,5	1 1 8	37,8	37,8
5 0 3	48,7	49,5	3 1 8	23,7	23,8
2 1 3	128,1	129,3	2 2 8	95,4	107,7
4 1 3	71,5	69,7	4 2 8	60,1	63,0
3 2 3	82,8	83,8	3 3 8 <i>L</i>	13,8	14,9
4 3 3	45,8	49,5	1 0 9	104,5	106,7
0 0 4	185,0	189,9	3 0 9	68,4	70,5
2 0 4	139,9	139,8	2 1 9	82,4	85,8
4 0 4	74,7	69,2	4 1 9	47,2	49,4
1 1 4	17,7	13,0	3 2 9	53,4	58,8
3 1 4 <i>L</i>	11,0	5,9	0 010 <i>L</i>	16,8	2,4
5 1 4 <i>L</i>	11,0	2,7	2 010 <i>L</i>	9,7	8,3
2 2 4	100,1	107,5	4 010 <i>L</i>	12,5	5,2
1 110	85,9	95,5	3 013	18,5	22,0
3 110	56,2	61,5	2 113	25,0	27,8
2 210	12,6	2,4 <i>L</i>	3 213 <i>L</i>	17,0	17,5
3 310	43,4	42,5	0 014	47,4	32,6
1 011	96,1	82,1	2 014	29,9	26,7
3 011	55,7	55,5	1 114	105,8	94,2
2 111	62,2	67,0	3 114	74,3	67,8

* Die Intensitäten der mit *L* bezeichneten Reflexe sind kleiner als $3\sigma(I)$.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

$(h k l)^*$	F_0	F_c	$(h k l)^*$	F_0	F_c
4 111	38,4	39,0	2 214	25,4	21,7
3 211	46,1	46,4	1 015	66,3	50,0
0 012	123,4	122,7	2 115	45,9	41,7
2 012	111,5	100,9	0 016	66,1	54,2
1 112	38,5	32,6	2 016	48,2	45,3
3 112	24,2	21,5	1 116 L	17,8	4,0
2 212	89,8	84,4	1 017	63,6	48,8
1 013	40,6	35,4	0 018 L	9,6	8,6

* Die Intensitäten der mit L bezeichneten Reflexe sind kleiner als 3σ (I).

Tabelle 4. Pulveraufnahme von TlFe_2Se_2 (Debye—Scherrer-Kamera, $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung)

$(h k l)$	$10^4 \cdot \sin^2 \theta_0$	$10^4 \cdot \sin^2 \theta_c$	I_c	I_0
0 0 2	—	164	2,2	—
1 0 1	566	570	14,5	s
0 0 4	654	654	9,8	ss
1 0 3	902	897	100,0	sst
1 1 0	1053	1059	18,6	s ⁺
1 1 2	1219	1222	40,8	st
0 0 6	1483	1472	3,5	s
1 0 5	1552	1551	19,9	m
1 1 4	—	1713	1,5	—
2 0 0	2114	2118	25,0	m ⁺
2 0 2	—	2281	0,3	—
1 1 6 } 1 0 7 }	2532	2531 } 2533 }	27,8 } 0,2 }	m ⁺
0 0 8	2620	2616	6,5	s
2 1 1	2686	2688	2,6	sss
2 0 4	2775	2772	3,8	ss
2 1 3	3015	3015	27,5	st
2 0 6	3591	3590	2,8	ss
2 1 5 } 1 1 8 }	3672	3669 } 3675 }	8,8 } 2,7 }	s ⁺
1 0 9	3845	3841	4,1	s
0 010	—	4088	0,1	—
2 2 0	4227	4236	7,2	s
2 2 2	—	4399	0,1	—
2 1 7	—	4650	0,1	—
2 0 8	4729	4734	9,0	s ⁺
3 0 1	—	4806	0,4	—
2 2 4	—	4890	1,3	—

Tabelle 4 (Fortsetzung)

$(h \ k \ l)$	$10^4 \cdot \sin^2 \theta_0$	$10^4 \cdot \sin^2 \theta_c$	I_c	I_0
3 0 3 } 1 110 }	5134	5133 } 5147 }	5.7 } 1.2 }	s
3 1 0	5295	5295	2.8	ss
3 1 2 } 1 011 }	5470	5458 } 5476 }	6.4 } 5.2 }	m
2 2 6	5709	5707	1.5	ss
3 0 5	5785	5787	2.2	ss
0 012	—	5886	0.7	—
3 1 4	—	5949	0.4	—
2 1 9	5961	5959	4.4	s
2 010	—	6206	0.2	—
3 1 6 } 3 0 7 }	6769	6766 } 6768 }	12.7 } 0.0 }	m
2 2 8	6846	6852	6.3	s
3 2 1	—	6924	0.6	—
1 112	—	6945	0.1	—
3 2 3	7253	7251	9.0	m
1 013	—	7438	0.3	—
2 111	7604	7594	9.1	m
3 2 5 } 3 1 8 }	7905	7905 } 7911 }	4.2 } 2.8 }	s ⁺
2 012 } 0 014 }	8003	8004 } 8012 }	2.9 } 0.6 }	ss
3 0 9	8072	8076	2.2	sss
2 210	—	8324	0.2	—
4 0 0	8470	8472	4.9	ss
4 0 2	—	8635	0.1	—
3 2 7	—	8886	0.0	—
4 1 1	—	9042	0.7	—
1 114	9072	9071	12.1	m
4 0 4	—	9126	1.2	—
4 1 3	9370	9369	15.4	m
3 110	—	9383	2.7	—
3 3 0	—	9531	2.3	—
2 113	—	9556	1.0	—
3 3 2	9693	9694	6.2	s
3 011	9711	9712	11.1	m
1 015	—	9727	0.7	—

Diskussion

Die oben beschriebenen Phasen sind die ersten Chalkogenide, die im ThCr_2Si_2 -Typ kristallisieren. Zahlreiche Phasen dieses Strukturtyps wurden in Systemen mit Th, U, Erdalkalimetallen oder Seltenerdelementen einerseits, Übergangsmetallen und IVb-Elementen andererseits

gefunden^{1, 4-9}. Zwei Phosphide dieses Strukturtyps, LiCu_2P_2 ¹⁰ und $\text{CaNi}_{1,95}\text{P}_2$ ¹¹ konnten in jüngster Zeit ebenfalls nachgewiesen werden. Die Chalkogenide zeigen jedoch deutliche Unterschiede zu den bisher bekannten Phasen dieses Typs, was an Hand einer Besprechung der interatomaren Abstände im TlCo_2S_2 gezeigt werden soll.

Die Kobaltatome sind tetraedrisch von vier Schwefelatomen umgeben, der Co—S-Abstand von 2,26 Å entspricht der Summe der kovalenten Radien (2,27 Å). Durch Verknüpfung über Kanten werden von den $[\text{CoS}_4]$ -Tetraedern Schichten ausgebildet, zwischen die Thalliumatome eingelagert sind, so daß sie von acht Schwefelatomen in den Ecken eines leicht tetragonal verzerrten Würfels koordiniert werden. Der große Tl—S-Abstand von 3,30 Å legt ionische Bindungsverhältnisse nahe (Summe der Ionenradien 3,25 Å). Dieser partiell ionische Charakter ist auch die Ursache für den großen Abstand zwischen den Schichten (S—S: 3,95 Å) und für das hohe c/a -Verhältnis. Bei den bisher bekannten Verbindungen dieses Strukturtyps werden charakteristische c/a -Werte, zwischen 2,3 und 2,7 (gegenüber 3,46 beim TlCo_2S_2), gefunden. Ein besonders geringer Abstand zwischen den Schichten wird beim LiCu_2P_2 ¹⁰ beobachtet (P—P: 2,14 Å). Bei dieser Verbindung werden P_2 -Paare gebildet. Paarbildung wird auch bei einigen Siliciden angenommen. In weiterer Folge beeinflußt der große Abstand zwischen den Schichten beim TlCo_2S_2 auch die Koordination um das Thalliumatom. Bei den bisher bekannten Phasen dieses Typs beträgt die Koordination um das Zentralatom 16, da die Übergangsmetallatome hinreichend nahe sind. Der große Tl—Co-Abstand von 3,74 Å im TlCo_2S_2 läßt annehmen, daß das Thalliumatom primär lediglich von den acht Schwefelatomen koordiniert wird. Ein weiteres sehr auffälliges Merkmal sind die geringen Co—Co-Abstände innerhalb der Schichten (2,65 Å), die auf eine starke metallische Bindung der Übergangsmetallatome schließen lassen.

Abschließend läßt sich also sagen, daß die beschriebenen Chalkogenide einen ausgesprochenen partiell ionischen Charakter besitzen; der überwiegend metallische Bindungscharakter, der in den bisher bekannten Vertretern dieses Strukturtyps beobachtet wurde, scheint hier auf Wechselwirkungen zwischen den Übergangsmetallatomen innerhalb der Schichten beschränkt zu sein.

Eng verwandt mit den hier besprochenen Chalkogeniden sind die von *Bronger* und *Böttcher*¹² gefundenen Verbindungen vom Typ $A_2T_3S_4$ ($A = \text{Rb, Cs}$; $T = \text{Mn, Co}$). Auch bei diesen treten analoge Schichten kantenverknüpfter Schwefel-Tetraeder auf. Die Übergangsmetallatome befinden sich in den Zentren der Tetraeder, doch sind nur drei Viertel der Plätze besetzt. Die Übergangsmetallatome ordnen sich auf eine komplizierte Weise, die zu Auslenkungen der Übergangsmetallato-

me von ihrer „idealen“ Position und in der Folge auch zu Verrückungen der Alkali- und Chalkogenatome führt. Diese Verbindungen besitzen orthorhombische Symmetrie. Die nahe Verwandtschaft zu den TlT_2S_2 -Phasen zeigt sich darüber hinaus bei einem Vergleich der Zelldimensionen, in den Beziehungen

$$\begin{aligned} a_{\text{A}_2\text{T}_3\text{S}_4} &\hat{=} a_{\text{TlT}_2\text{S}_2} \cdot \sqrt{2} \\ b_{\text{A}_2\text{T}_3\text{S}_4} &\hat{=} 2 a_{\text{TlT}_2\text{S}_2} \cdot \sqrt{2} \\ c_{\text{A}_2\text{T}_3\text{S}_4} &\hat{=} c_{\text{TlT}_2\text{S}_2} \end{aligned}$$

Mit dem ThCr_2Si_2 -Typ eng verwandt ist auch der Strukturtyp des TlAgTe_2 ¹³. Man kann ihn aus jenem erhalten, indem man in jeder Übergangsmetallatomschicht die Hälfte der Atome in solcher Weise abzieht, daß die verbleibenden Atome wieder 4^4 -Netze bilden, die jeweils auf Lücke angeordnet sind. Dieser Strukturtyp wurde von *Kutoglu*¹⁴ bei den Verbindungen TlFeS_2 und TlFeSe_2 gefunden. Ihre Gitterkonstanten (TlFeS_2 : $a = 3,753$, $c = 13,342$ Å; TlFeSe_2 : $a = 3,881$, $c = 12,965$ Å) sind mit den Zellabmessungen der von uns gefundenen Thallium-Eisen-Chalkogenide praktisch identisch. Es gelang uns allerdings nicht, die von *Kutoglu*¹⁴ beschriebenen Verbindungen herzustellen, obwohl es sich zweifellos um dieselben Phasen handelt. Hingegen erhielten wir bei dieser Zusammensetzung stets die von *Wandji* und *Kom*¹⁵ beschriebenen monoklinen Kristallarten, von denen das TlFeS_2 auch als Mineral (Raguinit) vorkommt¹⁶. Proben in den Schnitten $\text{TlFe}_{2-x}\text{S}_2$ und $\text{TlFe}_{2-x}\text{Se}_2$ ($0 < x < 1$) enthielten stets die beiden Randphasen und ließen keine nennenswerte Tendenz einer Unterbesetzung der Eisenpositionen in den ThCr_2Si_2 -Phasen erkennen.

An dieser Stelle möchten wir Herrn Professor Dr. *Kurt Komarek* für die Förderung dieser Arbeit herzlich danken.

Herrn Dr. *H. Völlenkle* vom Institut für Mineralogie und Strukturchemie der Technischen Universität Wien danken wir für seine freundliche Hilfe bei den Messungen am PW 1100.

Die Rechnungen wurden an den Anlagen Cyber 74 (EDV-Zentrum an der TU Wien) und Cyber 73 (EDV-Zentrum an der Universität Wien) durchgeführt.

Literatur

- ¹ *Z. Ban* und *M. Sikirica*, *Acta Cryst.* **18**, 594 (1965).
- ² *J. M. Stewart*, *G. J. Kruger*, *H. L. Ammon*, *C. Dickinson* und *S. R. Hall*, Computer Science Center, Univ. of Maryland.
- ³ *D. T. Cromer* und *J. B. Mann*, *Acta Cryst.* **A 24**, 321 (1968).
- ⁴ *Z. Ban* und *M. Sikirica*, *Z. anorg. allg. Chem.* **356**, 96 (1967).
- ⁵ *W. Rieger* und *E. Parthé*, *Mh. Chem.* **100**, 444 (1969).

- ⁶ *B. Eisenmann, N. May, W. Müller, H. Schäfer, A. Weiss, J. Winter und G. Ziegler*, *Z. Naturforsch.* **25 b**, 1850 (1970).
- ⁷ *N. May und H. Schäfer*, *Z. Naturforsch.* **27 b**, 864 (1972).
- ⁸ *W. Dörrenscheidt, N. Niess und H. Schäfer*, *Z. Naturforsch.* **31 b**, 890 (1976).
- ⁹ *R. Marazza, R. Ferro, G. Rambaldi und G. Zanicchi*, *J. Less Common Metals* **53**, 193 (1977).
- ¹⁰ *H. Schlenger, H. Jacobs und R. Juza*, *Z. anorg. allg. Chem.* **385**, 177 (1971).
- ¹¹ *A. Mewis*, *Z. Naturforsch.* **32 b**, 351 (1977).
- ¹² *W. Bronger und P. Böttcher*, *Z. anorg. allg. Chem.* **390**, 1 (1972).
- ¹³ *R. M. Imamov und Z. G. Pinsker*, *Kristallografija [russ.]* **9**, 743 (1964).
- ¹⁴ *A. Kutoglu*, *Naturwissenschaften* **61**, 125 (1974).
- ¹⁵ *R. Wandji und J. K. Kom*, *C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **275 C**, 813 (1972).
- ¹⁶ *Y. Laurent, P. Picot und R. Pierrot*, *Bull. Soc. franc. Miner.-Crist.* **92**, 38 (1969).