

## Die Kristallstruktur von $\text{Ca}_9(\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x})(\text{AsO}_4)_6(\text{AsO}_3\text{OH})$ mit $x \sim 0,5$

Oswald Baumgartner<sup>a</sup> und Franz Pertlik<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie, Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

<sup>b</sup> Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, A-1010 Wien, Österreich

(Eingegangen 5. Juli 1982. Angenommen 2. September 1982)

*The Crystal Structure of  $\text{Ca}_9(\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x})(\text{AsO}_4)_6(\text{AsO}_3\text{OH})$  with  $x \sim 0.5$*

The crystal structure of  $\text{Ca}_9(\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x})(\text{AsO}_4)_6(\text{AsO}_3\text{OH})$  with  $x \sim 0.5$  ( $a = 10.73$ ,  $c = 37.74$  Å; space group  $R\bar{3}c-C_{3v}^6$ ;  $Z = 6$ ) was solved from 985 independent X-ray intensities collected on a 4-circle diffractometer, and refined to  $R = 5.7\%$  for all data. This compound is isotopic to  $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$ , a structure of the whitlockite-type.

[*Keywords: Crystal structure, arsenate;  $\text{Ca}_9(\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x})(\text{AsO}_4)_6(\text{AsO}_3\text{OH})$ ,  $x \sim 0.5$ , structure*]

### Einleitung

In den letzten Jahren wurde gezeigt, daß folgende Phasen strukturell sehr eng verwandt sind: Das Mineral Whitlockit<sup>1</sup>,  $[\text{Ca}_{18,19}(\text{Mg}_{1,17}\text{Fe}_{0,83})\text{H}_{1,62}(\text{PO}_4)_{14}]$ , hydrothermal synthetisiertes  $\text{Ca}_{13}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ <sup>2</sup>,  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ <sup>3</sup> und Mg-haltiges  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ <sup>4</sup>, wobei die beiden letzteren Verbindungen aus Schmelzen erhalten wurden. Nach Gopal und Calvo<sup>5</sup> ist die ebenfalls aus einer Schmelze erhaltene Phase  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  auch zu dieser Gruppe zu zählen.

Im Rahmen von Synthesen im System  $\text{CaO}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  unter hydrothermalen Bedingungen (max. 250 °C, Sättigungsdampfdruck der Komponenten) wurden zwei kristalline Phasen erhalten, die für eine röntgenographische Strukturanalyse geeignet waren. Es handelte sich dabei um Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ <sup>6</sup> sowie um eine Verbindung, die vorerst an Hand des Pulverdiagramms als „ $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ “ identifiziert wurde<sup>7,5</sup>.

Da die Kristalle der hier beschriebenen Phase „Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>“ unter anderen Bildungsbedingungen als die von<sup>5</sup> strukturell untersuchten Kristalle synthetisiert wurden, wurde ihre Kristallstruktur röntgenographisch untersucht.

### Experimentelles

Gitterparameter und *Lauesymmetrie* wurden vorerst mittels *Weissenberg*-Filmaufnahmen bei Drehung um [00.1] überprüft. Die Auslöschungsbedingungen (*hk.l*-Reflexe nur mit  $-h+k+l=3n$  und  $\bar{h}\bar{k}.l$ -Reflexe nur mit  $l=2n$ ) entsprachen den Raumgruppen R3c und R $\bar{3}c$ , wobei auf Grund der Strukturbestimmung R3c als wahre Raumgruppe gefunden wurde.

Für die Strukturanalyse wurde ein durch das Rhomboeder {10.4} begrenzter Kristall mit  $\sim 0,08$  mm Kantenlänge auf einem Philips-Vierkreis-Einkristalldiffraktometer PW 1100 mit MoK $\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) untersucht. Die Messung der Reflexe (*hk.l* und  $\bar{h}\bar{k}.l$ ) erfolgte mit  $\vartheta/2\vartheta$ -Scans in einem Winkelbereich bis  $\vartheta = 30^\circ$  mit einer Scan-Geschwindigkeit von 0,5 bis 1,0°/min und einer Scan-Weite von 1,3°. Der asymmetrische Datensatz entstand durch Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe mit einem internen  $R_i$ -Wert von 0,03 ( $R_i = (\sum |I_{\text{mean}} - I|) / 2\sum I$ ) und enthielt 985 Reflexe, von denen 676 mit  $I \geq 3\sigma_I$  als beobachtet klassifiziert wurden. Die Intensitäten wurden unter Berücksichtigung des *Lorentz*- und *Polarisationsfaktors* in Strukturamplituden umgerechnet.

Ausgehend von den Parametern für die Struktur des Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>5</sup>, jedoch ohne die Atome mit der Punktsymmetrie 3 [As (1), Ca (4), Ca (5) und O (10) nach<sup>5</sup>] wurde in einigen Verfeinerungszyklen nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) ein *R*-Wert von etwa 0,10 erhalten (Streukurven: „Int. Tab. f. X-ray Cryst.“<sup>8</sup>). Eine nachfolgende *Fouriersum*mation zeigte eindeutig die Atompositionen des As (1) O<sub>4</sub>-Tetraeders sowie die Lage des Atoms Ca (4). Unter Berücksichtigung dieser Atome konvergierte die Verfeinerung nach einigen weiteren Zyklen bei  $R = 0,057$  für alle 985 symmetrieunabhängigen Reflexe. Für 676 Reflexe mit  $I \geq 3\sigma_I$  ergab sich ein *R*-Wert von 0,051. In einer abschließenden *Fouriersum*mation war keine Orientierungsunordnung der As (1) O<sub>4</sub>-Gruppe feststellbar, ebenso konnten keine weiteren als die angegebenen Atompositionen gefunden werden. Bei Verwendung der Streukurve für Ca wurde für die Position Ca (4) eine Besetzungsdichte von 0,75 erhalten.

Zur Klärung, ob nun diese Position unterbesetzt ist oder ein weiteres Element mit einer kleineren Ordnungszahl als Ca auf diese Position zu liegen kommt, wurden die Kristalle radiochemisch untersucht.

Diese Analyse zeigte in den untersuchten Kristallen einen Gehalt zwischen 0,5 und 1,0 Gew% Mg. Die große Ungenauigkeit dieser Analyse ist auf die geringe zur Verfügung stehende Probenmenge von nur  $\sim 4$  mg zurückzuführen. Das Magnesium stammt aus dem als Ausgangssubstanz verwendeten Kalziumazetat, welches als Verunreinigung 0,2 Gew% Mg enthalten hat (Analytiker: *F. Kluger*). Diese chemische Analyse zusammen mit der rechnerisch ermittelten Besetzungsdichte läßt den Schluß zu, daß die Position *M* [= Ca (4) nach<sup>5</sup>] von Ca- und Mg-Atomen etwa im Verhältnis 1:1 statistisch besetzt ist.

Da nach der Strukturanalyse die hier beschriebene Verbindung ladungsmäßig nicht ausgeglichen war, lag die Vermutung nahe, daß ein geringer Teil

der O-Atome durch OH-Gruppen ersetzt sind. Das Atom O (10) ist als einziges nur an Arsen gebunden, wobei der As (1) — O (10)-Abstand um 0,03 Å größer ist als der Mittelwert der restlichen As—O-Abstände. Aus diesen Gründen wurde angenommen, daß O (10) als Donator einer H-Brücke fungiert.

Zum Nachweis dieser H-Brücke wurde pulverisiertes Material auf ein Aluminiumnetz mechanisch aufgepreßt und bei 120°C getrocknet. Durch diese Präparation war eine IR-Untersuchung im Durchlicht ohne Trägersubstanz möglich. IR-Untersuchungen an einem Einkristall waren wegen der zu geringen Größe der einzelnen Individuen nicht durchführbar. Das IR-Spektrum zeigte bei etwa 3320  $\text{cm}^{-1}$  eine Absorptionsbande, die der OH-Streckfrequenz zugeordnet wurde. Die Lage dieser Bande läßt eine schwache Wasserstoffbrücke erwarten. Eine grobe Abschätzung an Hand der Intensität dieser Absorptionsbande ergab zwischen 0,5 und 1,0 Gew%  $\text{H}_2\text{O}$ .

An Hand der Strukturanalyse, des Mg-Nachweises und der IR-Untersuchung ist die chemische Formel der hier beschriebenen Verbindung mit  $\text{Ca}_9(\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x})(\text{AsO}_4)_6(\text{AsO}_3\text{OH})$ ,  $x \sim 0,5$ , zu schreiben.

Die Kristalldaten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Ortsparameter und anisotrope Temperaturparameter sind in Tabelle 2 angegeben. Eine Liste mit dem Vergleich von  $F_0$  und  $F_c$  kann auf Anforderung vom Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien erhalten werden.

Tabelle 1. Kristalldaten von  $\text{Ca}_9(\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x})(\text{AsO}_4)_6(\text{AsO}_3\text{OH})$  mit  $x \sim 0,5$

---

$a = 10,730 (1) \text{ \AA}$	$c = 37,736 (11) \text{ \AA}$
Raumgruppe $R3c - C_{3v}^6$	$Z = 6$
$\mu (\text{MoK}\alpha) = 115,5 \text{ cm}^{-1}$	

### Diskussion

Die wichtigsten interatomaren Abstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die erhaltenen Werte entsprechen gut der kristallchemischen Erfahrung; trotzdem sind zwei Bemerkungen notwendig:

Die erste betrifft die  $M$ —O-Abstände im  $\text{MO}_6$ -Oktaeder und die errechnete Besetzungsdichte der Atomposition  $M$ :

a) der Mittelwert (2,16 Å) der sechs  $M$ —O-Abstände liegt etwa zwischen einem mittleren Mg—O-Abstand von 2,10 Å und einem mittleren Ca—O-Abstand von 2,36 Å (Werte für oktaedrische Koordination im  $\text{MgCO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$ <sup>9</sup>),

b) bei Freigabe der Besetzung in den Verfeinerungszyklen erhält man an der Position  $M$  eine Elektronendichte, die etwa der Ordnungszahl 16 entspricht [= (Ca + Mg)/2].

Diese Ergebnisse sprechen, wie auch die chemische Analyse (siehe

Tabelle 2. Ortsparameter und anisotrope Temperaturparameter ( $\times 10^{-4}$ ) mit Festlegung des Ursprungs in Richtung der polaren

Atom	Punktlage	$x$	$y$	$z$
Ca (1)	18 b	0,2804 (8)	0,1423 (9)	—0,1886 (2)
Ca (2)	18 b	0,3882 (8)	0,1742 (7)	0,0119 (2)
Ca (3)	18 b	0,2871 (7)	0,1556 (7)	—0,0809 (2)
$M$	6 a	0,0	0,0	0,2449 (5)
As (1)	6 a	0,0	0,0	—0,0002 (2)
As (2)	18 b	0,3150 (4)	0,1405 (4)	0,1090 (0)*
As (3)	18 b	0,3519 (4)	0,1548 (4)	0,2116 (1)
O (1)	18 b	0,2792 (19)	0,0778 (19)	0,0682 (5)
O (2)	18 b	0,2343 (27)	0,2313 (29)	0,1212 (6)
O (3)	18 b	0,2765 (26)	—0,0069 (24)	0,1347 (5)
O (4)	18 b	0,4944 (27)	0,2495 (30)	0,1163 (6)
O (5)	18 b	0,4029 (25)	0,0367 (29)	0,2000 (5)
O (6)	18 b	0,4233 (27)	0,3096 (26)	0,1892 (5)
O (7)	18 b	0,1700 (27)	0,0682 (31)	0,2057 (7)
O (8)	18 b	0,4058 (24)	0,1974 (22)	0,2548 (4)
O (9)	18 b	—0,0224 (20)	0,1373 (19)	—0,0131 (5)
O (10)	6 a	0,0	0,0	0,0458 (18)

dort), für eine statistische Besetzung dieser Position mit Ca- und Mg-Atomen im Verhältnis  $\sim 1:1$ . Zu erwähnen ist, daß selbst auf lange belichteten *Weissenberg*-Filmaufnahmen keine Zwischenschichtreflexe beobachtbar waren, welche auf eine Vervielfachung der Elementarzelle auf Grund einer Ordnung zwischen Mg und Ca auf der Position  $M$  schließen lassen. Für die die  $M$ -Atome koordinierenden O-Atome waren auch keine auffälligen Temperaturparameter zu beobachten. Die Genauigkeit der vorliegenden Strukturbestimmung ist jedoch zu gering, um derartige Effekte zu finden.

Die zweite Bemerkung betrifft den Abstand As(1)—O(10) mit 1,74 Å. Diese Größe entspricht sehr gut einem Abstand As—O(H), wie er vergleichsweise auch in den Strukturen folgender Minerale gefunden wurde (wegen chemischer Verwandtschaft sei hier nur ein Vergleich mit „basischen“ Kalziumarsenaten gegeben):

Weilit,  $\text{CaAsO}_3\text{OH}^{10}$ ,

Haidingerit,  $\text{CaAsO}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}^{11}$ ,

Pharmacolit,  $\text{CaAsO}_3\text{OH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^{12}$ ,

Sainfeldit,  $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}^{13}$ ,

Guérinit,  $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3\text{OH})_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}^{14}$ ,

Ferarrisit,  $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3\text{OH})_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}^{15}$ ,

Picropharmacolit,  $\text{Ca}_4\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3\text{OH})_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}^{16}$ ,

Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stellen. (\*):

Achse ATF = exp.  $[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2klb^*c^*U_{23} + \dots)]$

$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
83 (33)	88 (35)	173 (30)	-70 (33)	-15 (25)	31 (33)
104 (34)	40 (32)	149 (29)	17 (22)	-13 (27)	50 (25)
312 (33)	156 (32)	235 (26)	-91 (26)	-129 (22)	196 (30)
235 (26)	$U_{11}$	204 (39)	0	0	$\frac{1}{2}U_{11}$
64 (11)	$U_{11}$	568 (50)	0	0	$\frac{1}{2}U_{11}$
57 (15)	28 (18)	140 (14)	-4 (14)	16 (14)	20 (13)
74 (15)	77 (18)	87 (14)	-5 (12)	-20 (13)	31 (14)
98 (90)	174 (106)	252 (90)	131 (84)	-28 (74)	81 (82)
193 (120)	332 (138)	212 (125)	-28 (115)	68 (106)	227 (111)
202 (119)	168 (117)	137 (94)	52 (86)	31 (93)	92 (102)
100 (106)	35 (121)	222 (109)	80 (120)	-56 (86)	2 (113)
124 (101)	347 (130)	112 (89)	11 (89)	-25 (81)	178 (95)
246 (128)	337 (138)	207 (113)	222 (104)	161 (102)	123 (109)
74 (108)	192 (143)	376 (157)	33 (110)	80 (104)	102 (103)
332 (170)	170 (160)	189 (133)	13 (155)	-13 (122)	190 (158)
116 (111)	93 (93)	157 (116)	52 (74)	50 (81)	83 (88)
43 (110)	$U_{11}$	1608 (524)	0	0	$\frac{1}{2}U_{11}$

Machatschkiit,  $\text{Ca}_{6-x}\text{Na}_x(\text{AsO}_4)(\text{AsO}_3\text{OH})_3(\text{PO}_4)_{1-x}(\text{SO}_4)_x \cdot 15\text{H}_2\text{O}$   
 ( $x \sim 0,3$ )<sup>17</sup>.

Die Lage einer Absorptionsbande im IR-Spektrum bei  $3320\text{ cm}^{-1}$  deutet auf die Ausbildung einer schwachen Wasserstoffbrücke in dieser Verbindung hin. Als Akzeptor dieser Brücke muß eines der drei dem Atom O (10) benachbarten Sauerstoffatome [O (1)] mit einem Abstand  $\text{O} (10) - \text{O} (1) = 2,81 \text{ \AA}$  angenommen werden. Wahrscheinlich liegt eine statistische Wechselwirkung zwischen jeweils einem der drei Atome O (1) und dem an O (10) gebundenen Wasserstoff vor.

Weder in der vorliegenden Struktur noch in jener der isotypen synthetischen Verbindung  $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})^2$  ist eine Orientierungsunordnung des auf der dreizähligen Achse liegenden  $\text{XO}_4$ -Tetraeders festgestellt worden. Eine derartige Unordnung wurde im Gegensatz dazu in der Struktur des zum gleichen Typ zählenden Minerals Whitlockit<sup>1</sup> angegeben.

Das  $\text{Ca}_9(\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x})(\text{AsO}_4)_6(\text{AsO}_3\text{OH})$  mit  $x \sim 0,5$  ist ein weiterer Vertreter einer strukturell sehr eng verwandten Verbindungsgruppe und insbesondere mit der Kristallstruktur von synthetischem  $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})^2$  vergleichbar. Bezüglich ausführlicher Diskussionen dieses „Strukturtyps“ und der strukturellen Verwandtschaft sei auf folgende Arbeiten verwiesen: *Gopal* und *Calvo*<sup>5</sup>; *Gopal* et al.<sup>2</sup>; *Dickens* et al.<sup>3</sup>; *Calvo* und *Gopal*<sup>1</sup>; *Schroeder* et al.<sup>4</sup>.

Tabelle 3. *Interatomare Abstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) im  $\text{Ca}_9(\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x})(\text{AsO}_4)_6(\text{AsO}_3\text{OH})$  mit  $x \sim 0,5$ . Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Stelle. In den Ca-Polyedern sind nur die Ca—O-Abstände angegeben, in den  $[\text{AsO}_4]$ -Tetraedern neben den As—O- und O—O-Abständen auch die O—As—O-Winkel*

---

Ca (1) — O (2) = 3,02 (3)	Ca (2) — O (1) = 2,40 (2)	Ca (3) — O (1) = 2,52 (2)
— O (3) = 2,48 (3)	— O (2) = 2,45 (3)	— O (2) = 2,38 (4)
— O (4) = 2,55 (3)	— O (3) = 2,34 (3)	— O (3) = 2,44 (2)
— O (4') = 2,48 (4)	— O (5) = 2,82 (4)	— O (5) = 2,41 (3)
— O (5) = 2,44 (3)	— O (6) = 2,71 (3)	— O (6) = 2,79 (3)
— O (6) = 2,26 (3)	— O (7) = 2,53 (4)	— O (8) = 2,61 (2)
— O (8) = 2,43 (2)	— O (7') = 2,44 (3)	— O (8') = 2,51 (4)
— O (9) = 2,52 (3)	— O (9) = 2,36 (3)	— O (9) = 2,92 (4)

$$\begin{aligned} M - O (4) &= 2,15 (4) 3 \times \\ &— O (7) = 2,17 (4) 3 \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{As (1)} - O (9) &= 1,68 (3) 3 \times \\ &— O (10) = 1,74 (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} O (9) - O (9) &= 2,78 (3) 3 \times \\ &— O (10) = 2,74 (6) 3 \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} O (9) - \text{As (1)} - O (9) &= 112 (1) 3 \times \\ &— O (10) = 107 (1) 3 \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{As (2)} - O (1) &= 1,65 (2) \\ &— O (2) = 1,66 (4) \\ &— O (3) = 1,72 (2) \\ &— O (4) = 1,70 (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{As (3)} - O (5) &= 1,67 (4) \\ &— O (6) = 1,67 (2) \\ &— O (7) = 1,70 (4) \\ &— O (8) = 1,71 (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} O (1) - O (2) &= 2,78 (4) \\ &— O (3) = 2,66 (3) \\ &— O (4) = 2,79 (4) \\ O (2) - O (3) &= 2,86 (5) \\ &— O (4) = 2,70 (6) \\ O (3) - O (4) &= 2,66 (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} O (5) - O (6) &= 2,85 (4) \\ &— O (7) = 2,69 (6) \\ &— O (8) = 2,68 (3) \\ O (6) - O (7) &= 2,73 (5) \\ &— O (8) = 2,72 (3) \\ O (7) - O (8) &= 2,87 (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} O (1) - \text{As (2)} - O (2) &= 115 (1) \\ &— O (3) = 105 (1) \\ &— O (4) = 113 (1) \\ O (2) - \text{As (2)} - O (3) &= 115 (2) \\ &— O (4) = 107 (2) \\ O (3) - \text{As (2)} - O (4) &= 102 (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} O (5) - \text{As (3)} - O (6) &= 117 (2) \\ &— O (7) = 106 (2) \\ &— O (8) = 105 (1) \\ O (6) - \text{As (3)} - O (7) &= 108 (2) \\ &— O (8) = 107 (1) \\ O (7) - \text{As (3)} - O (8) &= 114 (2) \end{aligned}$$

H-Brücke:

$$O (10) - O (1) = 2,81 (4)$$

### Dank

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. *J. Zemann* für anregende Diskussion, den Herren Dr. *R. Fischer* und Dr. *K. Mereiter* für Hilfe bei den numerischen Berechnungen und Herrn *F. Kluger* für die Durchführung der chemischen Analysen. Rechenzeit wurde vom „Interuniversitären Rechenzentrum Wien“ zur Verfügung gestellt, die Synthese von der „Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien“ gefördert. Weiters wurde diese Arbeit vom „Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich“ durch die Projekte Nr. 2178 und Nr. 3735 apparativ unterstützt. Die Berechnungen wurden mit Programmen von *G. Sheldrick* (SHELX-76) durchgeführt.

### Literatur

- 1 *Calvo C., Gopal R.*, Amer. Min. **60**, 120 (1975).
- 2 *Gopal R., Calvo C., Ito J., Sabine W. K.*, Canad. J. Chem. **52**, 1155 (1974).
- 3 *Dickens B., Schroeder L. W., Brown W. E.*, J. Solid State Chem. **10**, 232 (1974).
- 4 *Schroeder L. W., Dickens B., Brown W. E.*, J. Solid State Chem. **22**, 253 (1977).
- 5 *Gopal R., Calvo C.*, Canad. J. Chem. **49**, 1036 (1971).
- 6 *Pertlik F.*, Monatsh. Chem. **111**, 399 (1980).
- 7 *Stahl-Brasse R., Ariguib-Kbir N., Guerin H.*, Bull. Soc. Chim. **1971**, 2828.
- 8 International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV. Revised and Supplementary Tables (*Ibers J. A., Hamilton W. C.*, Hrsg.). Birmingham: Kynoch Press. 1974.
- 9 *Effenberger H., Mereiter K., Zemann J.*, Z. Kristallogr. **156**, 233 (1981).
- 10 *Ferraris G., Chiari G.*, Acta Cryst. **B 26**, 403 (1970).
- 11 *Ferraris G., Jones W. D., Yerkess J.*, Acta Cryst. **B 28**, 209 (1972).
- 12 *Ferraris G.*, Acta Cryst. **B 25**, 1544 (1969).
- 13 *Ferraris G., Abbona F.*, Bull. Soc. franç. Min. Crist. **95**, 35 (1972).
- 14 *Catti M., Ferraris G.*, Acta Cryst. **B 30**, 1789 (1974).
- 15 *Catti M., Chiari G., Ferraris G.*, Bull. Minéral. **103**, 541 (1980).
- 16 *Catti M., Ferraris G., Ivaldi G.*, Amer. Min. **66**, 385 (1981).
- 17 *Effenberger H., Mereiter K., Pimminger M., Zemann J.*, Tschermarks Min. Petr. Mitt. **30**, 145 (1982).
- 18 *Gopal R., Calvo C.*, Nature Phys. Sci. **237**, 30 (1972).