

Azide mit zwei verschiedenen Metallatomen

Harald Krischner

Abteilung für Strukturforschung, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 3. April 1984. Angenommen 13. April 1984)

Azides Containing Two Different Metal Atoms

Crystal structures of azides containing two different metal atoms are discussed. Elements with higher electronegativity have the greatest influence on the structures. They form finite or infinite metal azide complexes, the degree of covalent binding between $M(II)$ and azide groups raises with increasing ionisation potential of the metal, the stability of complex azides is not influenced seriously thereof. The arrangement of $M(I)$ -ions is influenced to a large extent by the stereochemistry. The azide groups are essentially asymmetrical with $N-N$ -distances between 1.10 and 1.28 Å, the mean distance is 1.18 (3) Å. Azide groups are slightly bent [$N-N-N = 177 (5)^\circ$] and are always coordinated to several metal atoms. Frequently the central nitrogen atoms of azide groups are located closer to $M(I)$ -ions than terminal nitrogens. Some complex azides contain water which is situated beside the azide groups within the coordination polyhedra.

(Keywords: Azide structures; Complex azides; Crystal structure)

Einleitung

Die Kristallstrukturen von Azidverbindungen haben schon frühzeitig das Interesse von Theoretikern und Praktikern erweckt. Azidgruppen, die aus drei annähernd linear angeordneten Stickstoffatomen aufgebaut werden, sind nicht kugelsymmetrisch und beeinflussen daher die Kristallstrukturen in charakteristischer Weise. Bisher wurden Strukturuntersuchungen vor allem an Aziden vorgenommen, die nur eine Art von Metallatomen enthalten¹. Diese Untersuchungen blieben unvollständig, da verschiedene Azide wegen ihrer hohen Explosivität nicht untersucht werden können. Die Präparation komplexer Azide, die erst in den letzten Jahren in breiterem Umfang durchgeführt wurde, eröffnet neue Möglichkeiten. Wegen der relativ hohen Stabilität dieser Verbindungen können Kristallstrukturanalysen an vielen neuen Azidverbindungen durchgeführt werden und damit einen Beitrag zum Verständnis der Azidstrukturen leisten.

Einteilung einfacher Azide

Nach strukturellen Gesichtspunkten lassen sich die Azide, wie Müller¹ ausgeführt hat, in drei Gruppen einteilen.

Die erste Gruppe stellen *ionische Azide* dar, die aus Kationen und N_3^- -Ionen aufgebaut werden. Der Abstand zwischen dem Metallion und einem Endstickstoffatom des Azidions entspricht der Summe beider Ionenradien. Ionische Azide sind chemisch stabil, in polaren Lösungsmitteln leicht löslich und zersetzen sich erst bei erhöhter Temperatur. Vor allem Alkali- und Erdalkaliazide werden zur Gruppe der ionischen Azide gerechnet.

Die zweite Gruppe umfaßt *koordinative Azide*. Diese sind aus einem hochpolymeren Kristallnetzwerk aufgebaut, in dem Metallatome über Azidgruppen miteinander verbunden sind. Die Abstände zwischen den Metallatomen und den Azidgruppen sind kürzer als in den ionischen Aziden. Zu dieser Gruppe zählen vor allem Schwermetallazide, die vielfach hochexplosive Verbindungen darstellen.

In der dritten Gruppe werden *molekulare Azide* zusammengefaßt, die auch als *kovalente Azide* bezeichnet werden. Hier bilden Azidgruppen einen kovalent gebundenen Teil eines Moleküls. Die N–N-Abstände innerhalb einer Azidgruppe unterscheiden sich voneinander. Molekulare Azide sind meist weniger explosiv als koordinative Azide. Vor allem Nichtmetallazide sowie einige Übergangsmetallazide können zu dieser Gruppe gerechnet werden.

Komplexe Azide

Die Einteilung der Azide nach strukturellen Gesichtspunkten wurde für Azide vorgenommen, die nur eine Art von Metallatomen enthalten und die als *einfache Azide* zu bezeichnen sind. Befinden sich in einer Azidverbindung zwei oder mehrere verschiedene Metallatome, so handelt es sich um *komplexe Azide*. Metallatome können in diesen Verbindungen in verschiedener Weise gebunden werden, und die besprochene Einteilung nach strukturellen Gesichtspunkten ist nur bedingt anwendbar.

Im Folgenden wird eine Übersicht über Strukturuntersuchungen an komplexen Aziden gegeben, die in den letzten Jahren durchgeführt wurden. Zur Untersuchung gelangten vor allem Azide, die einwertige und zweiwertige Metallatome enthalten und Verbindungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Kristallstruktur bilden. Da Metallatome mit höherer Elektronegativität den stärksten Einfluß auf die Strukturen ausüben, wird die folgende Zusammenstellung der Strukturmerkmale nach der Koordination der zweiwertigen Metallatome vorgenommen.

Azidverbindungen mit der Koordinationszahl vier um Zink

Die Koordinationszahl vier wurde bisher ausschließlich bei komplexen Zinkaziden beobachtet. Sie haben die Zusammensetzung $M_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$ und kristallisieren orthorhombisch. Zink wird tetraedrisch von vier Endstickstoffatomen verschiedener Azidgruppen umgeben, die $\text{Zn}(\text{N}_3)_4$ -Tetraeder haben weder Stickstoffatome noch Azidgruppen gemeinsam. Der mittlere Zn–N-Abstand beträgt 2,02 (8) Å, Zn–N–N = 122 (6)°.

Jede Azidgruppe ist nur mit einem Endstickstoffatom zu Zink und $M(I)$ -Ionen koordiniert, das zweite N-Atom ist einem oder mehreren $M(I)$ -Ionen benachbart.

$K_2Zn(N_3)_4$ kristallisiert in der Raumgruppe $Pbca$ mit $Z = 8$ (Lit.²). Die Kaliumionen werden von je acht Endstickstoffatomen verschiedener Azidgruppen umgeben, die Azidgruppen sind schichtweise angeordnet und liegen parallel zueinander.

Die drei weiteren Verbindungen der Zusammensetzung $M_2Zn(N_3)_4$ mit $M = Cs, Rb$ und Tl sind isotyp und kristallisieren in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $Pca 2_1$ mit $Z = 4$ (Lit.^{3,4}). Ein $M(I)$ -Ion ist in allen drei Verbindungen zu neun Azidgruppen koordiniert, das zweite $M(I)$ -Ion wird von acht oder neun Azidgruppen umgeben. Bei einigen Azidgruppen unterscheiden sich die Abstände mittlerer und endständiger Stickstoffatome zu $M(I)$ -Ionen nur wenig, einige Mittelstickstoffatome haben kürzere Abstände zum Zentralatom.

Ein Vergleich der Kristallstrukturen komplexer Zinkazide mit reinem $Zn(N_3)_2$ ist nicht möglich, da Strukturdaten fehlen. Lediglich die Gitterkonstanten zweier Modifikationen des $Zn(N_3)_2$ sind bekannt^{5,6} sowie die Gitterkonstanten von Hydraten der Zusammensetzung $Zn(N_3)_2 \cdot 2 H_2O$ (7) und $Zn(N_3)_2 \cdot 3 H_2O$ (Lit.⁸).

Die Kristallstrukturen von zwei Verbindungen des Zinkazides mit NH_3 bzw. Pyridin wurden bestimmt. $Zn(N_3)_2(NH_3)_2$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pnma$ (Lit.⁹). $Zn(N_3)_2(C_5H_5N)_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$ (Lit.¹⁰). Zink wird in beiden Verbindungen tetraedrisch von vier Stickstoffatomen umgeben, wobei zwei N-Atome von Azidgruppen stammen und die beiden anderen vom NH_3 bzw. Pyridin. Die mittleren $Zn-N$ -Abstände betragen 1,99 (3) Å, $Zn-N-N = 128^\circ$.

Mittels mikroskopischer Kontaktpräparate wurden komplexe Zinkazide folgender Zusammensetzung nachgewiesen¹¹: $KZn_3(N_3)_7$ oder $KZn_4(N_3)_9$, $Cs_3Zn_2(N_3)_7$ und $CsZn_2(N_3)_5$. Weitere Angaben über diese Verbindungen fehlen bis jetzt.

Zinkazidverbindungen zeigen Analogien zu den Zinkhalogeniden. $ZnCl_2$ kristallisiert in mehreren Modifikationen, Zink wird tetraedrisch von vier Liganden umgeben¹². Auch sind verschiedene komplexe Zinkhalogenide bekannt, deren Strukturen sich ähnlich wie bei den komplexen Zinkaziden von der Struktur des K_2SO_4 herleiten lassen¹³.

Azidverbindungen mit der Koordinationszahl sechs um Nickel

Bisher wurden die Kristallstrukturen von fünf komplexen Aziden mit Nickel untersucht. In allen Verbindungen wird Nickel oktaedrisch von sechs Azidgruppen umgeben, $Ni-N = 2,11$ (5) Å, $Ni-N-N = 121$ (5)°.

Tabelle 1. *Strukturdaten komplexer Azide*

Azidverbindungen mit der Koordinationszahl vier um Zink (Tetraeder)						
Formel, Literatur	Gitterkonstanten	Krist.Daten	Koordination	M-N (Å)	M-N-N(°)	
$K_2Zn(N_3)_4$ (2)	a = 14.40(1)	orthorhombisch	Zn: 4N	2.00(2)	123(2)	
	b = 11.70(1)	Pbca, Z = 8	K(1): 8N	2.95(12)	123(12)	
	c = 11.29(1)	R = 0.087	K(2): 8N	3.03(20)	120(14)	
$Cs_2Zn(N_3)_4$ (3)	a = 21.98(1)	orthorhombisch	Zn: 4N	2.03(5)	120(7)	
	b = 6.79(1)	Pca2 ₁ , Z = 4	Cs(1): 8N	3.31(14)	121(10)	
	c = 7.45(1)	R = 0.11	Cs(2): 9N	3.31(7)	115(20)	
$Rb_2Zn(N_3)_4$ (4)	a = 20.906(6)	orthorhombisch	Zn: 4N	2.01(8)	121(7)	
	b = 6.604(2)	Pca2 ₁ , Z = 4	Rb(1): 9N	3.21(14)	122(11)	
	c = 7.231(2)	R = 0.073	Rb(2): 9N	3.14(16)	116(16)	
$Tl_2Zn(N_3)_4$ (4)	a = 20.600(7)	orthorhombisch	Zn: 4N	2.03(14)	122(7)	
	b = 6.666(4)	Pca2 ₁ , Z = 4	Tl(1): 9N	3.13(13)	120(9)	
	c = 6.954(3)	R = 0.088	Tl(2): 9N	3.10(23)	115(16)	
Azidverbindungen mit der Koordinationszahl sechs um Nickel (Oktaeder)						
$K_4Ni(N_3)_6 \cdot 2H_2O$ (14)	a = 6.535(1)	$\alpha = 99.78(3)$ triklin	Ni: 6N	2.12(1)	119(3)	
	b = 10.819(1)	$\beta = 89.31(3)$ P $\bar{1}$, Z = 2	K(1,2): 9N	3.06(16)	110(19)	
	c = 11.454(1)	$\gamma = 94.55(3)$ R = 0.032	K(3,4): 6N+3H ₂ O	3.00(6)	126(19)	
$Rb_4Ni(N_3)_6 \cdot 2H_2O$ (14)	a = 6.716(1)	$\alpha = 99.81(3)$ triklin	Ni: 6N	2.11(2)	121(2)	
	b = 10.984(1)	$\beta = 89.41(3)$ P $\bar{1}$, Z = 2	Rb(1): 9N	3.16(12)	109(19)	
	c = 11.808(1)	$\gamma = 94.91(3)$ R = 0.053	Rb(3,4): 6N+3H ₂ O	3.07(11)	126(18)	
$Cs_4Ni(N_3)_6 \cdot 2H_2O$ (14)	a = 6.995(1)	$\alpha = 100.18(5)$ triklin	Ni: 6N	2.12(2)	124(1)	
	b = 11.162(1)	$\beta = 89.31(5)$ P $\bar{1}$, Z = 2	Cs(1,2): 9N	3.33(8)	108(18)	
	c = 12.489(1)	$\gamma = 95.12(5)$ R = 0.041	Cs(3,4): 6N+3H ₂ O	3.23(9)	128(18)	
$Cs_2Ni(N_3)_4 \cdot H_2O$ (14)	a = 17.335(2)	orthorhombisch	Ni: 6N	2.11(2)	120(5)	
	b = 11.249(1)	Pbca, Z = 8	Cs(1): 10N	3.34(11)	124(20)	
	c = 11.291(1)	R = 0.033	Cs(2): 7N+2H ₂ O	3.39(6)	96(13)	
$Ba_2Ni(N_3)_6 \cdot 3H_2O$ (15)	a = 10.624(2)	monoklin	Ni: 6N	2.09(12)	119(10)	
	b = 9.359(1)	$\beta = 110.72(3)$ Cc, Z = 4	Ba(1): 8N+2H ₂ O	3.01(9)	127(16)	
	c = 16.275(3)	R = 0.075	Ba(2): 8N+2H ₂ O	2.88(5)	135(14)	
Azidverbindungen mit der Koordinationszahl sechs um Cadmium (Oktaederketten)						
$K_2Cd(N_3)_4$ (18)	a = 14.272(2)	monoklin	Cd: 6N	2.37(3)	122(3)	
	b = 3.787(1)	$\beta = 92.83(2)$ C2/m, Z = 2	K: 8N	2.95(14)	123(9)	
	c = 8.887(2)	R = 0.063				
$KCd(N_3)_3 \cdot H_2O$ (18)	a = 11.991(2)	orthorhombisch	Cd: 6N	2.37(9)	120(4)	
	b = 3.712(1)	Pnma, Z = 4	K: 7N+2H ₂ O	2.95(13)	130(20)	
	c = 17.292(2)	R = 0.074				
$Tl_8Cd_3(N_3)_{14}$ (19)	a = 8.614(4)	$\alpha = 99.92(1)$ triklin	Cd(1,2): 6N	2.35(4)	117(6)	
	b = 10.532(4)	$\beta = 107.73(2)$ P $\bar{1}$, Z = 1	Tl(1,2): 8N	3.09(17)	114(18)	
	c = 11.769(9)	$\gamma = 113.54(3)$ R = 0.087	Tl(3): 8N	3.06(19)	104(12)	
			Tl(4): 8N	2.96(9)	109(7)	
Azidverbindungen mit der Koordinationszahl sechs um Calcium (Oktaeder)						
$Ca(N_3)_3N(CH_3)_4$ (25)	a = 9.345(1)	tetragonal	Ca: 6N	2.35(1)	159(16)	
	c = 6.948(3)	Pnmm, Z = 2				
		R = 0.0644				
$Cs_6Ca(N_3)_8 \cdot 2H_2O$ (26)	a = 8.904(1)	$\alpha = 83.31(2)$ triklin	Ca(1,2): 4N+2H ₂ O	2.43(4)	123(2)	
	b = 9.507(1)	$\beta = 88.32(2)$ P $\bar{1}$, Z = 2	Cs(1-6): 8N	3.31(8)	110(17)	
	c = 16.341(2)	$\gamma = 84.94(2)$ R = 0.071				

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Azidverbindungen mit der Koordinationszahl sieben um Calcium (pentagonale Bipyramiden)						
Cs ₇ Ca ₄ (N ₃) ₁₅ (29)	a = 9.338(1)	α = 92.59(1)	triklin	Ca(1,2): 7N	2.49(9)	133(12)
	b = 10.786(3)	β = 107.86(1)	P $\bar{1}$, Z = 1	Cs(1): 7N	3.35(13)	110(24)
	c = 11.684(2)	γ = 113.69(1)	R = 0.041	Cs(2,3): 8N	3.33(9)	108(26)
				Cs(4): 9N	3.35(8)	102(17)
CsCa(N ₃) ₃ ·H ₂ O (30)	a = 6.846(1)	α = 71.59(1)	triklin	Ca: 6N+1H ₂ O	2.50(6)	133(15)
	b = 7.557(1)	β = 82.80(1)	P $\bar{1}$, Z = 2	Cs: 8N+1H ₂ O	3.31(7)	114(27)
	c = 8.810(1)	γ = 81.09(1)	R = 0.034			
Cs ₅ Ca ₂ (N ₃) ₉ ·2H ₂ O (31)	a = 15.586(1)		monoklin	Ca(1,2): 6N+1H ₂ O	2.48(9)	128(14)
	b = 25.806(6)	β = 99.33(5)	P2 ₁ /n, Z = 4	Cs(1-4): 8N	3.28(9)	108(11)
	c = 6.884(5)		R = 0.066	Cs(5): 6N	3.28(9)	108(9)
Azidverbindungen mit der Koordinationszahl acht um Calcium und Strontium						
K ₂ Ca(N ₃) ₄ ·4H ₂ O (32)	a = 18.769(2)		orthorhombisch	Ca: 4N+4H ₂ O	2.65(1)	119(4)
	b = 10.944(2)		Ccca, Z = 4	K: 6N+2H ₂ O	2.92(8)	111(18)
	c = 6.139(3)		R = 0.039			
K ₂ Sr(N ₃) ₄ ·4H ₂ O (33)	a = 18.981(2)		orthorhombisch	Sr: 4N+4H ₂ O		
	b = 11.009(2)		Ccca, Z = 4	K: 6N+2H ₂ O		
	c = 6.239(1)		isotyp zu (32)			
Cs ₂ Sr(N ₃) ₄ ·4H ₂ O (34)	a = 20.615(3)		orthorhombisch	Sr: 4N+4H ₂ O		
	b = 11.137(2)		Ccca, Z = 4	Cs: 6N+2H ₂ O		
	c = 6.367(2)		isotyp zu (32)			
K _x Sr _y (N ₃) _z (H ₂ O) _w (33,35)	a = 6.38 - 6.44 (6.69)		orthorhombisch	Sr: KZ 8		
	b = 10.92 - 10.82 (10.58)		C222, Z = 1	K: KZ 8		
	c = 6.27 - 6.23 (6.11)		statistisch			
Cs ₂ Sr(N ₃) ₄ (36)	a = 12.642(1)		orthorhombisch	Sr: 8N	2.70(9)	138(19)
	b = 14.545(2)		Cmcm, Z = 4	Cs(1): 8N	3.38(11)	87(11)
	c = 11.833(1)		R = 0.063	Cs(2): 8N	3.22(8)	126(17)
CsSr(N ₃) ₃ (37)	a = 9.174(1)		monoklin	Sr: 8N	2.70(4)	131(12)
	b = 10.173(3)	β = 120.15(5)	C2/c, Z = 4	Cs: 8N	3.28(11)	100(17)
	c = 9.008(2)		R = 0.042			
Azidverbindungen mit der Koordinationszahl neun um Barium (trigonale Prismen und 3 Atome)						
CsBa ₂ (N ₃) ₅ (38)	a = 12.928(2)		orthorhombisch	Ba: 9N	2.91(8)	120(9)
	b = 10.966(1)		Pnma, Z = 4	Cs: 7N	3.31(16)	93(16)
	c = 8.858(1)		R = 0.068			

Die N-N-Abstände innerhalb der Azidgruppen sind an der zu Nickel koordinierten Seite deutlich länger als an der anderen Seite.

Drei isotype Verbindungen der Zusammensetzung $M_4Ni(N_3)_6 \cdot 2H_2O$ mit $M = K, Rb$ und Cs wurden untersucht¹⁴. Sie kristallisieren triklin, die $Ni(N_3)_6$ -Oktaeder haben weder Azidgruppen noch Stickstoffatome gemeinsam. Zwei $M(I)$ -Ionen werden von neun Azidgruppen umgeben, die beiden anderen sind sechs Azidgruppen und drei Wassermolekülen benachbart. Jede Azidgruppe ist mit einem Stickstoffatom zu Nickel und zwei $M(I)$ -Ionen koordiniert, mit dem zweiten N-Atom nur zu $M(I)$ -

Ionen. Mittelstickstoffatome von Azidgruppen haben häufig kürzere Abstände zu $M(\text{I})$ -Ionen als die entsprechenden Endstickstoffatome.

$\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{N}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert orthorhombisch, die $\text{Ni}(\text{N}_3)_6$ -Oktaeder sind über vier Azidgruppen miteinander verbunden, wodurch sich $\text{Ni}(\text{N}_3)_4$ -Schichten bilden¹⁴. Zwischen den Schichten befinden sich die Caesiumionen, von denen eines von zehn Azidgruppen umgeben wird, das andere von sieben Azidgruppen und zwei Wassermolekülen. Zwei Azidgruppen sind mit beiden endständigen Stickstoffatomen zu Nickel und Caesium koordiniert, zwei Azidgruppen nur mit einem.

$\text{Ba}_2\text{Ni}(\text{N}_3)_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert monoklin und unterscheidet sich von den anderen hier besprochenen Verbindungen, da es zwei verschiedene Metallatome $M(\text{II})$ enthält¹⁵. Nickel bildet $\text{Ni}(\text{N}_3)_6$ -Oktaeder, die isoliert voneinander angeordnet sind. Die Bariumionen werden von acht Stickstoffgruppen und zwei Wassermolekülen umgeben. Jede Azidgruppe ist mit einem N-Atom zu einem Nickel, einem Barium sowie zu Wasser koordiniert, mit dem zweiten N-Atom zu Barium und Wasser.

Ein Vergleich mit $\text{Ni}(\text{N}_3)_2$ ist nicht möglich, da keine Daten verfügbar sind. Ein Vergleich mit Nickelhalogeniden zeigt Übereinstimmungen, da Nickel in NiCl_2 oktaedrisch von sechs Liganden umgeben wird¹⁶. Auch sind verschiedene komplexe Nickelhalogenide mit oktaedrisch koordiniertem Nickel bekannt¹⁷.

Azidverbindungen mit der Koordinationszahl sechs um Cadmium

Drei komplexe Azide mit Cadmium wurden bisher untersucht. Cadmium wird in allen Strukturen oktaedrisch von sechs Endstickstoffatomen verschiedener Azidgruppen umgeben. Die $\text{Cd}(\text{N}_3)_6$ -Oktaeder sind in verschiedener Weise miteinander verknüpft, wodurch sich Ketten mit unterschiedlichen Bauelementen ausbilden. Die $\text{Cd}-\text{N}$ -Abstände betragen 2,37 (6) Å, $\text{Cd}-\text{N}-\text{N} = 120$ (4)°.

$\text{K}_2\text{Cd}(\text{N}_3)_4$ kristallisiert monoklin¹⁸, die $\text{Cd}(\text{N}_3)_6$ -Oktaeder sind über gegenüberliegende Kanten zu $\text{Cd}(\text{N}_3)_4$ -Ketten verbunden. Die Kaliumionen werden von acht Azidgruppen umgeben. Die Azidgruppen sind zu Cadmium und Kalium koordiniert, eine an beiden Seiten. Die $\text{N}-\text{N}$ -Abstände der an Cadmium gebundenen N-Atome sind länger als die anderen.

$\text{KCd}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert orthorhombisch¹⁸, die $\text{Cd}(\text{N}_3)_6$ -Oktaeder sind über vier Kanten mit Nachbaroktaedern verknüpft, wodurch sich $\text{Cd}(\text{N}_3)_3$ -Doppelketten ausbilden. Jedes Kaliumion wird von sieben Azidgruppen und zwei Wassermolekülen umgeben. Die Stickstoffgruppen sind mit einem N-Atom an bis zu drei Cadmiumatome und zu Kalium koordiniert, an der anderen Seite der Azidgruppen befinden sich Kaliumionen und Wasser. Die $\text{N}-\text{N}$ -Abstände innerhalb der Azidgruppen sind an der Seite des Cadmiums deutlich länger.

$\text{Tl}_8\text{Cd}_3(\text{N}_3)_{14}$ kristallisiert triklin¹⁹. Zwei $\text{Cd}(\text{N}_3)_6$ -Oktaeder sind über eine Kante miteinander verbunden und über je eine Ecke mit Einfachoktaedern verknüpft, wodurch sich $\text{Cd}_3(\text{N}_3)_{14}$ -Ketten bilden. Dazwischen befinden sich die Thalliumatome, die von je acht Azidgruppen umgeben werden. Die Azidgruppen sind jeweils nur mit einem Endatom zu Cadmium und Thallium koordiniert, die anderen Endstickstoffatome haben bis zu vier Thalliumatome in ihrer unmittelbaren Umgebung.

Von einer weiteren komplexen Azidverbindung der Zusammensetzung $\text{Tl}_2\text{Cd}(\text{N}_3)_4$ sind lediglich die Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle bekannt²⁰.

Ein Vergleich mit der Kristallstruktur von $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ kann nicht vorgenommen werden, da auch von dieser Verbindung lediglich die Gitterkonstanten der orthorhombischen Zelle bekannt sind²¹.

Die Kristallstruktur eines Cadmiumazides mit Pyridin der Zusammensetzung $\text{Cd}(\text{N}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ ist bekannt²². Die tetragonale Struktur wird aus CdN_6 -Oktaedern aufgebaut, vier Stickstoffatome stammen von Azidgruppen, zwei vom Pyridin. Die Cd – N-Abstände unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander und betragen 2,35 (1) Å. Die Cadmiumoktaeder sind über Azidgruppen miteinander verbunden, die Pyridinringe befinden sich an gegenüberliegenden Ecken der Oktaeder und sind gegeneinander geneigt.

Komplexe Cadmiumazide haben ähnliche Strukturen wie Cadmiumhalogenide. CdCl_2 enthält CdCl_6 -Oktaeder, die über gemeinsame Chloratome verknüpft sind²³. NH_4CdCl_3 und eine größere Anzahl komplexer Cadmiumhalogenide werden ebenfalls aus CdX_6 -Oktaedern aufgebaut, die kettenförmig aneinandergereiht sind. Während der Fertigstellung des Manuskriptes wurde die Kristallstruktur des $\text{KCdCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bestimmt⁴⁵, die große Ähnlichkeiten zu der entsprechenden Azidverbindung erkennen läßt.

Azidverbindungen mit der Koordinationszahl sechs um Calcium

Während die meisten Metallatome $M(\text{II})$ in allen komplexen Aziden die gleiche Koordination aufweisen, treten bei Calcium die Koordinationszahlen sechs, sieben und acht auf. In zwei Verbindungen ist Calcium sechskoordiniert, die Koordinationspolyeder sind Oktaeder. Die Ca – N-Abstände betragen 2,35 (1) und 2,43 (4) Å, die Ca – O-Abstände 2,30 (1) Å, Ca – N – N = 123 (2)°.

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Ca}(\text{N}_3)_3$ kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $\text{P}4/\text{mmm}$ mit $Z = 2$ (Lit.²⁵). Calcium wird oktaedrisch von sechs Azidgruppen umgeben, die als Verbindung zu Nachbaroktaedern fungieren. Die Tetramethylammoniumionen sind dazwischen angeordnet. Die Endstickstoffatome der Azidgruppen sowie die Kohlenstoffatome sind stark

fehlgeordnet. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind nur entlang der *a*-Achse positiv, entlang der *c*-Achse aber deutlich negativ.

$\text{Cs}_6\text{Ca}(\text{N}_3)_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert triklin²⁶. Calcium wird oktaedrisch von vier Azidgruppen und zwei Wassermolekülen umgeben. Die CaX_6 -Oktaeder haben weder Azidgruppen noch Stickstoff- oder Sauerstoffatome gemeinsam. Die Caesiumionen werden von acht Azidgruppen umgeben, einige Mittelstickstoffatome von Azidgruppen haben kürzere Abstände zu Caesium als die Endstickstoffatome. Vier Azidgruppen sind zu Calcium und Caesium koordiniert, die vier anderen ausschließlich zu Caesium.

Oktaedrisch koordiniertes Calcium wird auch in CaCl_2 (Lit.²⁷) und in $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ (Lit.²⁸) beobachtet, in dem die Oktaeder um Calcium aus drei OH-Gruppen und drei Chloridionen aufgebaut werden und Schichten bilden.

Azidverbindungen mit der Koordinationszahl sieben um Calcium

Die Koordinationspolyeder mit der Koordinationszahl sieben sind pentagonale Bipyramiden, die Azidgruppen oder Azidgruppen und Wassermoleküle enthalten. Die Bipyramiden sind über eine gemeinsame Kante zu Doppelpolyedern verknüpft, die in verschiedener Weise über Azidgruppen miteinander verbunden werden. $\text{Ca}-\text{N} = 2,48$ (6) Å, $\text{Ca}-\text{O} = 2,40$ (3) Å, $\text{Ca}-\text{N}-\text{N} = 131$ (13)°.

In $\text{Cs}_7\text{Ca}_4(\text{N}_3)_{15}$, das triklin kristallisiert²⁹, wird ein Doppelpolyeder um die Calciumatome Ca(1) mit einem zweiten Doppelpolyeder um die Ca(2)-Atome über Azidgruppen verknüpft, wodurch sich $\text{Ca}_4(\text{N}_3)_{15}$ -Ketten bilden. Die Caesiumionen sind dazwischen angeordnet und werden sehr unregelmäßig von acht oder neun Azidgruppen umgeben. Mittelstickstoffatome haben häufig kürzere Abstände zu Caesium als die Endatome der Azidgruppen. Jede Azidgruppe ist zu Calcium und Caesium koordiniert, fünf N_3 -Gruppen an beiden Seiten.

$\text{CsCa}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert triklin³⁰, die Calciumatome werden von sechs Azidgruppen und einem H_2O umgeben. Zwei pentagonale Bipyramiden haben zwei Stickstoffatome gemeinsam und bilden Doppelpolyeder der Zusammensetzung $\text{Ca}_2(\text{N}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die über Azidgruppen mit Nachbarpolyedern verknüpft sind. Die Caesiumionen werden von acht Azidgruppen und einem Wassermolekül umgeben. Alle drei Azidgruppen sind zu Calcium und Caesium koordiniert, zwei davon an beiden Seiten.

Die dritte Verbindung mit Calcium der Koordinationszahl sieben hat die Zusammensetzung $\text{Cs}_5\text{Ca}_2(\text{N}_3)_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und kristallisiert monoklin³¹. Jedes Calciumatom wird von sechs Azidgruppen und einem H_2O umgeben und hat mit einem zweiten Calciumpolyeder zwei Stickstoffatome gemeinsam. Die Verknüpfung dieser Doppelpolyeder der Zusammensetzung

$\text{Ca}_2(\text{N}_3)_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erfolgt über vier Azidgruppen. Zwischen den Doppelpolyederketten befinden sich die Caesiumionen, die von je acht Azidgruppen umgeben werden. Nur acht der neun Azidgruppen sind zu Calcium koordiniert, zwei davon an beiden Seiten.

*Azidverbindungen mit der Koordinationszahl acht um Calcium
und Strontium*

Die Koordinationszahl acht um $M(\text{II})$ -Atome tritt bei den Erdalkalimetallen Calcium und Strontium auf. Während Calcium in verschiedenen Koordinationen auftritt, wurde Strontium bisher in Azidverbindungen ausschließlich mit der Koordinationszahl acht beobachtet. Die Koordinationspolyeder achtkoordinierter Erdalkalimetalle sind etwas verzerrte Antiprismen, die Metall-Stickstoffabstände entsprechen weitgehend der Summe der Ionenradien.

$\text{K}_2\text{Ca}(\text{N}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Ccca* (Lit. ³²). Calcium wird von vier Azidgruppen und vier Wassermolekülen umgeben, Kalium von sechs Azidgruppen und zwei H_2O . Die beiden Azidgruppen sind symmetrisch, eine ist mit beiden Endstickstoffatomen zu Calcium und Kalium koordiniert, die andere nur zu Kalium.

Isotyp zu $\text{K}_2\text{Ca}(\text{N}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sind die Verbindungen $\text{K}_2\text{Sr}(\text{N}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Lit. ³³) und $\text{Cs}_2\text{Sr}(\text{N}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Lit. ³⁴).

Die Kristallstruktur einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{K}_{2,24}\text{Sr}_{1,34}(\text{N}_3)_{4,92}(\text{H}_2\text{O})_{6,16}$, die orthorhombisch in der Raumgruppe *C 222* kristallisiert, wurde bestimmt ³⁵. Sie stellt ein Glied einer Mischkristallreihe von Kalium-Strontium-Azidhydraten dar, in der Kalium und Strontium sowie Stickstoffatome und Wasser über bestimmte Gitterpositionen verteilt sind. Die Mischkristalle sind nur in einem beschränkten Konzentrationsbereich stabil, als hypothetische Endpunkte der Mischkristallreihe können die Verbindungen $\text{Sr}(\text{N}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{Sr}(\text{N}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ angesehen werden ³³.

$\text{Cs}_2\text{Sr}(\text{N}_3)_4$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Cmcm* mit $Z = 8$ (Lit. ³⁶). Strontium und Caesium werden von je acht Azidgruppen umgeben, einige Mittelstickstoffatome von Azidgruppen haben kürzere Abstände zu Caesium als die Endatome. Alle Azidgruppen sind zu Strontium und Caesium koordiniert, zwei an beiden Seiten.

$\text{CsSr}(\text{N}_3)_3$ kristallisiert monoklin und ist pseudohexagonal ³⁷. Strontium und Caesium werden von je acht Azidgruppen umgeben, jede Azidgruppe ist mit beiden Endatomen zu Strontium und Caesium koordiniert. Einige Mittelstickstoffatome von Azidgruppen befinden sich näher am Caesium als die Endatome.

Die komplexen Azide des Calciums und Strontiums zeigen Übereinstimmungen mit den Kristallstrukturen der einfachen Azide. In $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$

und in $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ werden die Erdalkalitionen von acht Azidgruppen in Form verzerrter Antiprismen umgeben⁴⁶.

Azidverbindungen mit der Koordinationszahl neun um Barium

$\text{CsBa}_2(\text{N}_3)_5$ kristallisiert orthorhombisch, jedes Bariumion wird von neun Endstickstoffatomen verschiedener Azidgruppen umgeben. Die Koordinationsfiguren sind trigonale Prismen mit je einem Atom über den rechteckigen Prismenflächen. Die Koordinationspolyeder sind über Kanten, Ecken und Azidgruppen miteinander verbunden. Alle vier Azidgruppen sind mit beiden Endatomen zu Barium koordiniert. Die Caesiumionen sind zwischen den Bariumpolyedern angeordnet und werden von sieben Azidgruppen umgeben. Einige Mittelstickstoffatome von Azidgruppen befinden sich etwas näher am Caesium als die Endatome.

Ähnliche Koordinationspolyeder mit neunkoordiniertem Barium werden auch in $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ (Lit.³⁹) und in $\text{Ba}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Lit.⁴⁰) nachgewiesen. Analogien sind auch zu den Bariumhalogeniden vorhanden. In BaCl_2 wird Barium von neun Liganden umgeben⁴¹, und in $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind sieben Cl^- und zwei H_2O um Barium angeordnet⁴².

Der Einfluß der Metallatome auf die Kristallstrukturen

Sind zwei verschiedene Metallatome in einer Azidstruktur vorhanden, so übt das Element mit der höheren Elektronegativität den größten Einfluß auf die Struktur aus. *Evans, Yoffe* und *Gray*⁴³ konnten für einfache Azide zeigen, daß der kovalente Bindungsanteil zwischen Metall und Azidgruppe mit steigender Differenz zwischen Ionisierungspotential des Metalles und Elektronenaffinität des Azidradikales (dieser Wert beträgt ca. 3,05 eV) zunimmt. Im gleichen Maße verringert sich die Stabilität einfacher Azide, und die Tendenz zu spontanem Zerfall (Explosion) nimmt zu. Bei komplexen Aziden erhöht sich mit steigendem Ionisierungspotential des Metalles ebenfalls der kovalente Bindungsanteil zwischen Metall und Azidgruppe, was sich vor allem in einer Veränderung der Koordinationszahlen äußert. Die Stabilität der komplexen Azide wird dadurch in viel geringerem Maße beeinflusst als bei einfachen Aziden.

Nimmt man den Metall-Azidabstand als Maß für die Bindungsstärke, so lassen sich Strukturen am besten vergleichen, indem man scheinbare Ionenradien für das Stickstoffatom in der Azidgruppe berechnet (R_N). In Tabelle 2 ist diese Größe für Mittelwerte der Metall-Azidabstände angegeben.

Die einwertigen Metalle haben eine geringere Elektronegativität und ein kleineres Ionisierungspotential. Sie werden zwischen den Koordinationspolyedern der stärker gebundenen Elemente eingebaut, wobei vor

Tabelle 2. Radien der Stickstoffatome in Azidgruppen (RN) in Abhängigkeit vom Ionisierungspotential der Metalle (kleinste gemessene Werte sind in Klammern gesetzt)

Element	Ionisierungspotential (eV)	Koord. Zahl	RN (Å)	RN min.
Zink	9,4	4	1,28 (2)	(1,14)
Cadmium	9,0	6	1,39 (1)	(1,29)
Nickel	7,6	6	1,42 (1)	(1,21)
Calcium	6,1	6	1,40 (5)	(1,34)
		7	1,50 (1)	(1,33)
		8	1,66 (1)	(1,66)
Strontium	5,7	8	1,58 (1)	(1,49)
Barium	5,2	9, 10	1,59 (7)	(1,45)
Thallium	6,1	8, 9	1,60 (6)	(1,30)
Kalium	4,3	8, 9	1,66 (5)	(1,43)
Rubidium	4,2	9	1,67 (4)	(1,48)
Caesium	3,9	6 bis 10	1,64 (5)	(1,33)

allem sterische Gesichtspunkte maßgeblich sind. Ein Hinweis dafür ist die wechselnde Koordinationszahl einwertiger Kationen, die bei Caesium zwischen sechs und zehn N-Atomen schwankt und die auch innerhalb einer Struktur verschieden sein kann. Die Bindungswinkel der Azidgruppen, die bei den $M(II)$ -Atomen nur geringfügig von 120° abweichen, sind bei den $M(I)$ -Ionen im Durchschnitt geringer und zeigen wesentlich größere Schwankungen.

Der geringe Einfluß einwertiger Kationen auf die Strukturen komplexer Azide wird durch den Umstand bekräftigt, daß verschiedene Kationen isotype Verbindungen bilden, wie die komplexen Zinkazide und Nickelazide beweisen. Andererseits sind einige Elementpaare in der Lage, verschieden zusammengesetzte Azidstrukturen aufzubauen, als Beispiel seien Caesium und Calcium oder Caesium und Strontium angeführt. Das Radienverhältnis der $M(II):M(I)$ -Elemente ist nur eine von vielen Bedingungen, welche die Bildung komplexer Azide beeinflussen.

Über die Bildungsmöglichkeiten und über die Zusammensetzung komplexer Azide lassen sich kaum Vorhersagen treffen. Auch besagt der Umstand, daß etwa im System Kaliumazid-Bariumazid-Wasser bei Raumtemperatur bisher kein komplexes Azid hergestellt werden konnte, durchaus nicht, daß sich nicht bei anderen Temperaturen komplexe Azide bilden können. Auch blieben bisher Versuche erfolglos, komplexe Azide zwischen Ammonium und Calcium sowie zwischen Ammonium und Strontium herzustellen. Weitere systematische Untersuchungen müssen daher in dieser Richtung vorgenommen werden.

Das Verhalten von Azidgruppen in komplexen Aziden

Die N–N-Abstände innerhalb der Azidgruppen sind in den meisten komplexen Aziden nicht gleich lang. Bei Metall-Azidkomplexen, deren Metall-Stickstoffabstände kleiner sind als die Summe der Ionenradien, sind die N–N-Abstände an der Seite der Azidgruppe, die an das $M(II)$ -Atom koordiniert ist, im Durchschnitt länger als der zweite Abstand. Die N–N-Abstände können zwischen 1,10 und 1,28 Å schwanken, der mittlere Abstand beträgt 1,18 (3) Å und stimmt mit N–N-Abständen in einfachen ionischen Aziden gut überein⁴⁴.

Die meisten Azidgruppen sind nicht völlig linear, einzelne N–N–N-Winkel weichen signifikant von 180° ab. Der Mittelwert der N–N–N-Winkel beträgt 177 (5) Å.

Azidgruppen sind immer zu mehreren Metallatomen koordiniert. Dieser Umstand dürfte wesentlich zur hohen Stabilität komplexer Azide beitragen. Bei vielen komplexen Aziden, und das scheint ein Charakteristikum dieser Verbindungen zu sein, befinden sich mittlere N-Atome von Azidgruppen näher an den $M(I)$ -Ionen als die entsprechenden Endstickstoffatome.

Die Anordnung der Azidgruppen wird in erster Linie durch die $M(II)$ -Atome bedingt, die bei optimaler Raumausnutzung Bindungswinkel von 120° anstreben. Die Lage der Azidgruppen zueinander ist weitgehend ungeordnet. Die Umgebung der Stickstoffatome ist sehr verschieden, einige sind an bis zu vier Metallatome koordiniert. In der unmittelbaren Nachbarschaft einiger Stickstoffatome befinden sich zehn Stickstoffatome, andere haben kein einziges benachbartes N-Atom.

Eine statistische Auswertung der Stickstoffabstände zwischen verschiedenen Azidgruppen zeigt keine Bevorzugung von Kontakten zwischen End-End-, End-Mittel- und Mittel-Mittel-Stickstoffatomen. Auch die mittleren N–N-Abstände sind innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Aus den kürzesten N–N-Abständen zwischen den Azidgruppen berechnet sich der Radius eines Azidstickstoffes zu 1,50 (2) Å, aus den kürzesten $M(I)$ –N-Abständen resultiert ein Wert von 1,51 (6) Å. Verwendet man den Mittelwert aller $M(I)$ –N-Abstände, so berechnet sich der Radius eines Azidstickstoffes zu 1,63 (4) Å. Nach diesen Überlegungen ist die Azidgruppe zylindrisch mit einer Länge von 5,36 bis 5,62 Å [$2 \times 1,50$ (1,63) + $2 \times 1,18$] und einem Radius von 1,50 bis 1,63 Å.

Die Anordnung der Azidgruppen um die Metallatome ist in komplexen Aziden vielfach ähnlich wie in einfachen Aziden. Komplexe Azide sind häufig ähnlich zusammengesetzt wie die entsprechenden Halogenide, die Kristallstrukturen sind meistens niedriger symmetrisch und weisen Besonderheiten auf, die durch die Azidgruppen bedingt werden.

Der Einbau von Wasser in komplexen Aziden

Komplexe Azide enthalten häufig Wasser, das immer in erster Koordinationssphäre neben Azidstickstoffen sowohl um $M(I)$ -Atome als auch um $M(II)$ -Atome eingebaut wird. Die $M-H_2O$ -Abstände unterscheiden sich nur wenig von den $M-N$ -Abständen, sind im Mittel aber etwas kürzer. Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu Azidgruppen konnte in einigen Verbindungen nachgewiesen werden.

Der Einbau von Wasser in erster Koordinationssphäre tritt auch bei den Hydraten einfacher Azide auf, als Beispiel sei $Ba(N_3)_2 \cdot H_2O$ genannt⁴⁰. Auch bei Halogeniden, wie in $BaCl_2 \cdot H_2O$, befindet sich Wasser neben Chloridionen in den Koordinationspolyedern⁴².

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich danke ich für die Förderung dieses Forschungsprojektes (Projekt Nr. 4222).

Literatur

- ¹ Müller U., *Structure and Bonding* **14**, 141 (1973).
- ² Brunner A. C., Krischner H., *Z. Kristallogr.* **142**, 24 (1975).
- ³ Platzer G. F., Krischner H., *Z. Kristallogr.* **141**, 363 (1975).
- ⁴ Krischner H., Baumgartner O., Maier H. E., Saracoglu A. I., *Z. Kristallogr.* **164**, 89 (1983).
- ⁵ Yoganarasimhan S. R., Jain R. C., *Indian J. Chem.* **7**, 808 (1969).
- ⁶ Winkler H., Krischner H., *Indian J. Chem.* **13**, 611 (1975).
- ⁷ Sood R. K., Yoganarasimhan S. R., *Indian J. Chem.* **9**, 1403 (1971).
- ⁸ Krischner H., Winkler H., *Z. anorg. allg. Chem.* **413**, 94 (1975).
- ⁹ Agrell I., Vannerberg N. G., *Acta Chem. Scand.* **25**, 1630 (1971).
- ¹⁰ Agrell I., *Acta Chem. Scand.* **24**, 1247 (1970).
- ¹¹ Winkler H. G., Spath H. T., Torkar K., *Monatsh. Chem.* **106**, 535 (1975).
- ¹² Oswald H. R., Jaggi H., *Helv. Chim. Acta* **43**, 72 (1960).
- ¹³ Brehler B., *Z. Kristallogr.* **109**, 68 (1957).
- ¹⁴ Maier H. E., Krischner H., Paulus H., *Z. Kristallogr.* **157**, 277 (1981).
- ¹⁵ Walitzi E. M., Krischner H., Saracoglu A. I., *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- ¹⁶ Pauling L., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **15**, 709 (1929).
- ¹⁷ Balz D., Plieth K., *Z. Electroch.* **59**, 545 (1955).
- ¹⁸ Clegg W., Krischner H., Saracoglu A. I., Sheldrick G. M., *Z. Kristallogr.* **161**, 307 (1982).
- ¹⁹ Krischner H., Kratky Ch., Maier H. E., *Z. Kristallogr.* **161**, 225 (1982).
- ²⁰ Haselmair H., Krischner H., *Z. anorg. allg. Chem.* **463**, 75 (1980).
- ²¹ Bassiere M., *Compt. Rend.* **204**, 1573 (1937).
- ²² Agrell I., *Acta Chem. Scand.* **24**, 3575 (1970).
- ²³ Wyckoff R. W. G., *Crystal Structures*, 1, S. 271. New York: Interscience. 1963.
- ²⁴ Wells A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, S. 358. Oxford: Clarendon Press. 1962.
- ²⁵ Krischner H., Mautner F. A., Kratky Ch., *Z. anorg. allg. Chem. in Vorbereitung.*
- ²⁶ Krischner H., Saracoglu A. I., Mautner F. A., Kratky Ch., *Z. Kristallogr.* **165**, 85 (1983).

- ²⁷ Bever A. K., Van Nieuwenkamp W., Z. Kristallogr. **90 A**, 374 (1935).
²⁸ Feitknecht W., Oswald H. R., Forsberg H. E., Chimia (Aarau) **13**, 113 (1959).
²⁹ Krischner H., Mautner F. A., Kratky Ch., Z. Kristallogr., im Druck.
³⁰ Krischner H., Mautner F. A., Kratky Ch., Acta Cryst. **C 39**, 941 (1983).
³¹ Saracoglu A. I., Krischner H., Kratky Ch., Z. Kristallogr. **165**, 79 (1983).
³² Krischner H., Maier H. E., Baumgartner O., Z. Kristallogr. **153**, 63 (1980).
³³ Paar W., Krischner H., Z. anorg. allg. Chem. **479**, 212 (1981).
³⁴ Hofer F., Diplomarbeit, Technische Universität Graz 1979.
³⁵ Walitzi E. M., Krischner H., Z. Kristallogr. **147**, 75 (1978).
³⁶ Krischner H., Maier H. E., Baumgartner O., Z. Kristallogr. **155**, 211 (1981).
³⁷ Krischner H., Maier H. E., Baumgartner O., Z. Kristallogr. **155**, 201 (1981).
³⁸ Krischner H., Saracoglu A. I., Kratky Ch., Z. Kristallogr. **159**, 225 (1982).
³⁹ Walitzi E. M., Krischner H., Z. Kristallogr. **132**, 19 (1970).
⁴⁰ Walitzi E. M., Krischner H., Z. Kristallogr. **137**, 368 (1973).
⁴¹ Döll W., Klemm W., Z. anorg. Chem. **241**, 239 (1939).
⁴² Vainstein B. K., Pinsker Z. G., Zhur. Fiz. Khim. **23**, 1058 (1949).
⁴³ Evans B. L., Yoffe A. D., Chem. Rev. **59**, 515 (1959).
⁴⁴ Pringle G. E., Noakes D. E., Acta Cryst. **B 24**, 262 (1968).
⁴⁵ Ledesert M., Z. Kristallogr. **165**, 199 (1983).
⁴⁶ Krischner H., Kelz G., Z. anorg. allg. Chem. **494**, 203 (1982).