

## BILDUNGSENTHALPIEN UND BINDUNGSVERHÄLTNISSE IN EINIGEN INTERMETALLISCHEN VERBINDUNGEN VOM NiAs-TYP

BRUNO PREDEL UND HINRICH RUGE

*Institut für Metallforschung der Universität Münster, Münster/Westfalen (Deutschland)*

(Eingegangen den 13. September 1971)

### ABSTRACT

The enthalpies of formation of the NiAs-phases  $\text{Cu}_2\text{In}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Ge}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ , NiSb, NiAs, NiTe and NiBi were determined by calorimetric experiments using liquid tin as a solvent. The phase  $\text{Cu}_2\text{In}$  (partially filled NiAs-type) was investigated in the entire range of homogeneity between 34 and 39 atom % In. The enthalpies of formation climb appreciably with decreasing amount of filling. A consideration of the relationship between the enthalpies of formation and lattice peculiarities of the NiAs-phases showed the strongly stabilizing influence of isle formation in these compounds.

### ZUSAMMENFASSUNG

Aus lösungskalorimetrischen Experimenten mit flüssigem Zinn als Lösungsmittel sind die Bildungsenthalpien der NiAs-Phasen  $\text{Cu}_2\text{In}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Ge}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ , NiSb, NiAs, NiTe und NiBi ermittelt worden. Die Phase  $\text{Cu}_2\text{In}$  (teilweise aufgefüllter NiAs-Typ) wurde in ihren gesamten Homogenitätsbereich zwischen 34 und 39 At.-% In untersucht. Die Bildungsenthalpien steigen hier mit abnehmendem Auffüllungsgrad merklich an. Eine Betrachtung des Zusammenhangs zwischen Bildungsenthalpien und gittergeometrischen Eigenheiten der NiAs-Phasen zeigte den starken stabilisierenden Einfluss der Inselbildung in diesen Verbindungen.

### EINFÜHRUNG

Die NiAs-Struktur lässt sich bekanntlich am einfachsten beschreiben als ein hexagonal dichtest gepacktes Gitter von Anionenbildnern (Elemente der Gruppen IIIB bis VIB), in dessen Oktaederlücken Übergangsmetalle oder IB-Metalle (ausser Silber) untergebracht sind. Charakteristisch ist die Fähigkeit, Übergangsmetallatome im Über- oder Unterschuss aufzunehmen. Für das Auftreten von NiAs-Phasen steht der Bereich zwischen den Zusammensetzungen  $\text{A}_2\text{B}$  („aufgefüllter“ oder Einlagerungstyp) und  $\text{AB}_2$  (Leerstellentyp) zur Verfügung. An welcher Stelle innerhalb dieses Bereiches eine individuelle Phase tatsächlich thermodynamisch stabil ist und welches ihre Homogenitätsbreite ist, hängt von einer Reihe verschiedenartiger Faktoren ab. Die in manchen Fällen recht erhebliche Elektronegativitätsdifferenz

zwischen A- und B-Atomen führte zunächst zu der Annahme starker heteropolarer Bindungsanteile<sup>1,2</sup>. Aufgrund zahlreicher Arbeiten aus neuerer Zeit kann jedoch als gesichert gelten, dass die Heteropolarität im allgemeinen von untergeordneter Bedeutung ist und nur in Sonderfällen wichtig wird.

Da die Mehrzahl der NiAs-Phasen eindeutig metallische Leitfähigkeit zeigt, kann bei ihnen die metallische Bindung als wesentlicher Bestandteil der Gesamtbinding angesehen werden. Es kommen jedoch Bildungsenthalpien bis zu  $-11$  kcal/g-Atom vor, die in dieser Höhe kaum durch metallische Bindungen allein erklärt werden können. Nach Klemm<sup>3</sup> erfolgt eine entscheidende Stabilisierung des Gitters durch kovalente Bindungen der A-Atome in Richtung der  $c$ -Achse. Die A-A-Abstände sind in  $c$ -Richtung besonders klein, Atombindungen können daher leicht ausgebildet werden. Wieweit die Abstände in der  $c$ -Richtung verkürzt werden können, hängt von der Polarisierbarkeit der Anionen ab, die ihrerseits diesem Zwang durch eine Deformation senkrecht dazu ausweichen müssen. Nach Ehrlich<sup>4</sup> liegt bei  $c/a = 1,63$  die obere Grenze für die Möglichkeit der Atombindungen. Die Verkürzung der  $c$ -Achse und die damit einhergehende Vergrößerung der Abstände in  $a$ -Richtung kann bis zu Werten von  $c/a = 1,23$  führen.

Eine Durchsicht der bekannten Fälle zeigt, dass das Achsenverhältnis des reinen NiAs-Gitters in dem relativ weiten Bereich von  $c/a = 1,31$  bis  $c/a = 1,95$  variabel ist, während die Abmessungen des aufgefüllten Typs nur sehr wenig (2%) um den Wert  $c/a = 1,25$  schwanken. In den Gittern des aufgefüllten Typs gibt es zwischen den Überschussmetallatomen und den benachbarten B-Atomen parallel (0001) besonders kurze Abstände, was auf verstärkte Bindungen hinweist<sup>5</sup>.

Nach Dehlinger<sup>6</sup> kann man davon ausgehen, dass die As-Atome sowohl untereinander als auch mit den Ni-Atomen metallisch verbunden sind, während zwischen den Ni-Atomen kovalente Bindungen durch die  $d$ -Elektronen bestehen. Gleichzeitig wird nicht ausgeschlossen, dass sich eine gewisse Heteropolarität bemerkbar machen kann. Von Imhagen<sup>7</sup> ist gezeigt worden, dass die Heteropolarität deutlich wird, wenn die B-Atome hinreichend elektronegativer sind (z.B. S und Se). Ferner ist die Zunahme der heteropolaren mit einer gleichzeitigen Abnahme der kovalenten Bindungsanteile zwischen A- und B-Atomen verbunden. Dehlinger<sup>8</sup> weist ferner auf den möglichen Einfluss eines Jahn-Teller Effektes auf die Bindung der A-Atome untereinander hin. So hat z.B. das kugelsymmetrisch eingebaute Ni-Atom fünf entartete  $d$ -Funktionen. Im NiAs-Gitter ist aber die Entartung beseitigt, die Zustände in Richtung der  $c$ -Achse sind stärker mit Elektronen besetzt. Die Folge muss eine Verstärkung der Bindung in dieser Richtung sein.

Aus dem elektrischen Leitungsverhalten schließt Wever<sup>9</sup>, dass für  $c/a > 1,633$  diskrete  $d$ -Niveaus für die A-Atome existieren, für  $c/a < 1,633$  dagegen Bänder. Die elektrische Leitfähigkeit ist ganz allgemein um so grösser, je kleiner das Achsenverhältnis wird, und sie ist im übrigen eng mit den magnetischen Eigenschaften der Phasen verknüpft.

Durch Messung der Bildungsenthalpie einer Reihe von NiAs-Phasen soll versucht werden, einen weiteren Einblick in die Natur dieser Strukturen zu erhalten.

## EXPERIMENTELLE HINWEISE

Die Bildungsenthalpien wurden als Differenz der Lösungsenthalpie der jeweiligen NiAs-Phase und der Lösungsenthalpien der zugehörigen Komponenten im flüssigen Zinn als Lösungsmittel ermittelt. Die Versuchsanordnung ist bereits früher beschrieben worden<sup>10</sup>. Es sind die in Tabelle I angegebenen NiAs-Phasen (ausgenommen NiSe) untersucht worden.

TABELLE I

GITTERKONSTANTEN  $c$  UND BILDUNGSENTHALPIEN EINIGER NiAs-PHASEN

Phase	$c$ (Å) <sup>18</sup>	$-\Delta H$ (cal/g-Atom)
Ni <sub>2</sub> Ge	5,046	8770
Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	5,168	9200
NiAs	5,034	8600
NiSb	5,142	10000
NiBi	5,36	930
NiSe	5,356	5000 <sup>14</sup>
NiTe	5,348	4260
Cu <sub>2</sub> In	5,249	2350

Die Proben wurden in geschlossenen Quarzampullen im Hochfrequenzofen erschmolzen. Die Legierungen NiTe und NiBi sind 4 Wochen bei 450° bis 500°C, alle anderen Proben 1 Woche lang wenig unterhalb des Schmelzpunktes zur Homogenisierung im Vakuum getempert worden. Die Überprüfung der Homogenität erfolgte röntgenographisch und metallographisch. Im Falle des NiBi konnte die metallographische Kontrolle infolge der starken Porosität der Proben nicht sicher angewandt werden. Das zur Herstellung der Legierungen verwendete Nickel enthielt 99,99% Ni. Alle anderen eingesetzten Elemente waren mindestens Fünfneuner-Materialien.

## VERSUCHSERGEBNISSE

*Cu<sub>2</sub>In*

Die Bildungsenthalpien von Legierungen dieser Phase sind in Abb. 1 als Funktion der Konzentration wiedergegeben. Die Fehlergrenze der Einzelwerte beträgt  $\pm 2\%$ . Zwischen den Endwerten  $\Delta H = -1970$  cal/g-Atom an der indiumarmen und  $\Delta H = -2730$  cal/g-Atom an der indiumreichen Seite des Homogenitätsgebietes ergibt sich ein leicht gekrümmter Verlauf. O. J. Kleppa<sup>11</sup> gibt die Werte  $\Delta H = -1900$  cal/g-Atom bei 34 und  $\Delta H = -1800$  cal/g-Atom bei 39 At.-% In an. Während der erste Wert gut mit dem hier gemessenen übereinstimmt, besteht gegenüber dem zweiten eine deutliche Diskrepanz.

*Ni<sub>2</sub>Ge*

Die Bildungsenthalpie wurde zu  $\Delta H = -8770$  cal/g-Atom bestimmt. Der Wert ist auf  $\pm 5\%$  genau.

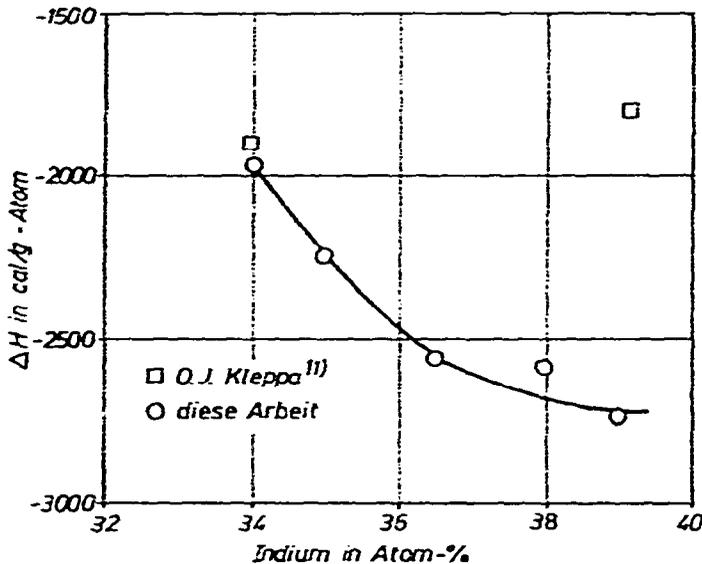


Abb. 1. Bildungsenthalpien in der  $\text{Cu}_2\text{In}$ -Phase.

### $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$

Die Messung ergab  $\Delta H = -9200 \text{ cal/g-Atom} \pm 2\%$ . Hultgren und Mitarb.<sup>12</sup> geben bei der gleichen Konzentration  $\Delta H = -7500 \text{ cal/g-Atom}$  an. Dieser Wert entstammt den Untersuchungen von Körber und Oelsen<sup>13</sup>, die das Verfahren der direkten Reaktionskalorimetrie benutzten, für das ein Fehler von mindestens  $\pm 1000 \text{ cal/g-Atom}$  angenommen werden dürfte.

### $\text{NiSb}$

Das Messergebnis beträgt  $\Delta H = -10000 \text{ cal/g-Atom}$  bei einer Genauigkeit von  $\pm 5\%$ . Der einzige bekannte Vergleichswert ist hier ebenfalls von Körber und Oelsen<sup>13</sup> gemessen worden und beträgt  $\Delta H = -7900 \text{ cal/g-Atom}$ .

### $\text{NiAs}$

Es ergab sich  $\Delta H = -8600 \text{ cal/g-Atom} \pm 5\%$ . Ein Vergleichswert, der wahrscheinlich relativ unsicher ist, lautet  $\Delta H = -6500 \text{ cal/g-Atom}$ <sup>14</sup>.

### $\text{NiTe}$

Die ermittelte Bildungsenthalpie beträgt  $\Delta H = -4260 \text{ cal/g-Atom} \pm 5\%$ . Der von Hultgren und Mitarb.<sup>12</sup> angeführte Wert von  $-9670 \text{ cal/g-Atom}$ , der auf Lösungsexperimenten in  $\text{HBr}$  durch Fabre<sup>15</sup> basiert, dürfte viel zu hoch sein. Möglicherweise handelt es sich um einen Fehler in der Grössenangabe dergestalt, dass die Grösse auf 1 Mol zu beziehen ist. Je g-Atom würden sich dann rund  $-4800 \text{ cal/g-Atom}$  ergeben, die unter Berücksichtigung der Ungenauigkeiten dem hier gemessenen Wert sehr nahe kommen. Kubaschewski<sup>14</sup> und auch Raynor<sup>16</sup> geben  $\Delta H = -4500 \text{ cal/g-Atom}$  an.

*NiBi*

Für diese Phase war nur eine vergleichsweise sehr ungenaue Bestimmung der Bildungsenthalpie möglich. Das Ergebnis  $\Delta H = -930$  cal/g-Atom dürfte mit einem Fehler von schätzungsweise 20% behaftet sein. Die starke Streuung der Einzelergebnisse könnte die Folge einer nicht exakten Homogenität der Probe sein, die sich röntgenographisch nicht mit der gleichen Sicherheit verfolgen liess, wie mit metallographischen Methoden, die hier, wie erwähnt, nicht anwendbar waren.

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die NiAs-Phasen gehören zu den intermetallischen Strukturen mit Inselbildung. Die Inseln sind im allgemeinen bestimmte ein-, zwei- oder dreidimensionale Gitterbereiche, in denen die Abstände der Atomrümpfe voneinander kleiner sind als im übrigen Kristall, in diesem speziellen Fall die Ni-Ketten parallel zur *c*-Achse. In ihnen ist das die Elektronen anziehende Potential im Mittel grösser und infolgedessen die Elektronenladung lokalisiert. Die Erfahrung lehrt, dass besonders *d*-Elektronen zu dieser Ladungsanhäufung neigen<sup>17</sup>. Es ist zu erwarten, dass die Elektronen um so stärker lokalisiert vorkommen, je kürzer die Abstände der Atomrümpfe in den Ketten sind. Die Stärke der Ladungsanhäufung, die einen zusätzlichen Beitrag durch die gegenseitige Abstossung der Rümpfe überkompensiert, sollte in den Werten der Bildungsenthalpien sichtbar werden. Die Ergebnisse bringen diese Tendenz deutlich zum Ausdruck, wie Tabelle I zeigt. Die Gruppe der ersten vier aufgeführten Phasen besitzt bei einem Abstand innerhalb der Ni-Ketten von grössenordnungsmässig 5,1 Å Bildungsenthalpien zwischen  $-8600$  und  $-10\,000$  cal/g-Atom. In der Gruppe der letzten vier Beispiele liegen die Bildungsenthalpien bei einem grösseren Kettenabstand von  $\approx 5,3$  Å nur noch zwischen  $-9300$  und  $-5000$  cal/g-Atom. Der Literaturwert für das Beispiel NiSe fügt sich ebenfalls gut in diese Reihe ein.

Dieser Befund ist als eine unmittelbare Bestätigung für den aussergewöhnlich starken stabilisierenden Effekt der Inseln in den NiAs-Phasen anzusehen. Je weniger ausgeprägt die Inselbildung ist, d. h. je grösser die Rumpfabstände innerhalb der Ketten sind, um so kleiner ist die Bildungsenthalpie und um so instabiler ist damit auch das gesamte Gitter. Es wird hier erstmals deutlich, in welcher energetischen Grössenordnung die Erniedrigung der Enthalpie liegt, wenn innerhalb der Ketten verstärkte Möglichkeiten zu kovalenten Bindungen bestehen. Einschränkend muss gesagt werden, dass der starke Effekt sicher nicht zur detaillierten Erläuterung kleiner  $\Delta H$ -Differenzen zwischen zwei beliebigen NiAs-Phasen dienen kann. Dabei müssten notwendigerweise auch noch die individuellen Besonderheiten jeder Phase berücksichtigt werden, die durch die Stellung der beteiligten Elemente im Periodensystem gegeben sind.

Die Phase Cu<sub>2</sub>In gehört zum teilweise aufgefüllten NiAs-Typ. Die Bildungsenthalpie steigt mit abnehmendem Auffüllungsgrad von  $-1970$  auf  $-2730$  cal/g-Atom (vgl. Abb. 1) an. Gleichzeitig ändern sich die Gitterdimensionen nur unwesentlich: Zwischen 36 und 41,3 At.-% In fällt die *a*-Achse von 4,280 auf 4,257 kX und wächst die *c*-Achse von 5,252 auf 5,271 kX<sup>19</sup>. Die Elektronegativitätsdifferenz  $\Delta E = 0,2$

zwischen Kupfer und Indium ist so klein, dass von dieser Seite her kein ausgeprägter Einfluss auf die Änderung der Bildungsenthalpie innerhalb des untersuchten, 5 At.-% umfassenden Konzentrationsintervalls zu erwarten ist.

Obwohl die Phase NiTe nicht zum aufgefüllten Typ gehört, über sie aber die bisher einzige vergleichbare Untersuchung vorliegt, soll hier auf das Ergebnis hingewiesen werden. Innerhalb ihres Existenzgebietes findet gleichfalls ein Anstieg der Bildungsenthalpie mit wachsendem B-Elementanteil statt<sup>20</sup>. Die Beträge wurden weiter oben nicht zum Vergleich mit dem eigenen Ergebnis herangezogen, weil sie in ihrem Absolutwert recht unsicher sein dürften. Einer späteren Arbeit<sup>21</sup> ist zu entnehmen, dass die Autoren die Messungen nicht im festen sondern im flüssigen Zustand vorgenommen haben. Trotzdem dürfte die Richtung der Änderung der  $\Delta H$ -Werte (nur auf diese soll es hier ankommen) richtig sein. Es ist in der Regel nicht zu erwarten, dass im Anstieg der  $\Delta H$ - $x$ -Kurve beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand Vorzeichenwechsel stattfindet. Im Fall des NiTe ist mit Sicherheit ein stark zunehmender heteropolarer Bindungsanteil mit wachsendem Tellurgehalt zu erwarten.

Dagegen wird man bei der Cu<sub>2</sub>In-Phase zwar eine Abnahme des metallischen Anteils vermuten können, wenn der Indiumgehalt zunimmt, ohne aber gleichzeitig in der Lage zu sein, eine Aussage über neu entstehende Bindungsanteile zu treffen. Ein Hinweis auf die vorherrschend metallische Bindung in den aufgefüllten Typen ist die grosse Ähnlichkeit des Gitters mit der  $\gamma$ -Messingstruktur<sup>22</sup>. Die Beträge der Bildungsenthalpien in der Cu<sub>2</sub>In-Phase sind ebenfalls typisch für intermetallische Verbindungen mit vorwiegend metallischem Charakter.

Die Phasen Ni<sub>2</sub>Ge, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, NiAs und NiSb zeichnen sich neben hohen Bildungsenthalpien durch hohe Schmelzpunkte aus, die etwa zwischen 1000 und 1200°C liegen. Alle vier Verbindungen schmelzen kongruent. Dagegen wird NiBi erst bei 655°C in peritektischer Reaktion gebildet. Die fünf genannten Phasen besitzen nur relativ kleine Homogenitätsbereiche und gehören dem Gebiet zwischen aufgefülltem und reinem NiAs-Typ an. NiSe und NiTe dagegen gehören zu den Leerstellentypen. Beide Phasen besitzen merkbliche Homogenitätsbereiche: 50 bis 57 At.-% Se im Fall NiSe<sup>23</sup> und 54 bis 66 At.-% Te im Fall NiTe<sup>24</sup>. Die Schmelztemperaturen sind bisher nicht bekannt.

Aufgrund von Suszeptibilitätsmessungen an verschiedenen aufgefüllten Typen<sup>25</sup> kann man davon ausgehen, dass in ihnen nur ein geringer Bruchteil der Ni-Atome mit unbesetztem  $3d$ -Zustand existiert, während die überwiegende Zahl der  $3d$ -Lücken durch die Valenzelektronen der B-Atome aufgefüllt ist und das Nickel im neutralen Zustand  $3d^{10}$  vorliegt. Magnetische Messungen<sup>26</sup> ergaben, dass im NiSb eine Elektronenkonfiguration wie im Kupfer vorliegt.

Die Höhe der Bildungsenthalpien vermittelt einen Eindruck davon, in welchem Ausmass die kovalenten Bindungen die Existenz dieser Typen energetisch begünstigen. Alle  $\Delta H$ -Beträge, die die Höhe von etwa 2 bis 3 kcal/g-Atom übersteigen, sind nicht mehr allein durch metallische Bindung verursacht. Von Kanematsu<sup>5</sup> ist folgende Vorstellung von den Bindungen zwischen den Überschussmetallatomen und den benachbarten B-Atomen entwickelt worden: Dadurch, dass sich zwischen den

$sp^2$ -Hybridorbitalen der B-Atome und den  $d^2s$ -Hybridorbitalen der Übergangsmetalle  $\sigma$ -Bindungen ausbilden, entstehen in den Ebenen senkrecht zur  $c$ -Achse kovalente Bindungen zwischen beiden Atomarten.

Die Leerstellentypen NiSe und NiTe haben nur noch etwa halb so hohe Bildungsenthalpien. Durch röntgenographische und Dichtemessungen<sup>27,28</sup> ist bekannt, dass die Addition von Se bzw. Te im Gitter praktisch über eine Subtraktion von Ni-Atomen geschieht. Doch gibt es noch keine gegenüber den aufgefüllten Typen vergleichbare Kenntnis der Bindungsverhältnisse. Die Bildungsenthalpien übertreffen um 2 bis 3 kcal/g-Atom die für metallische Bindungen charakteristischen Grössen. Die elektrische Leitfähigkeit des NiTe liegt mit rd.  $10^4 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  zwischen den für Halbleiter und metallische Leiter typischen Werten<sup>29</sup>. Die verwandten Phasen CrSe, MnSe, FeSe und FeTe sind Halbleiter, VTe und CoTe metallisch leitend. Die Bildungsenthalpien für NiSe und NiTe beziehen sich auf die leerstellenarmen Phasenbereiche nahe der Zusammensetzung AB und es ist, wie schon am Beispiel des NiTe gezeigt, mit einer starken Zunahme des ionogenen Bindungsanteils bei fortschreitender Entfernung von Ni-Atomen aus dem Gitter zu rechnen.

## DANK

Herrn Prof. Dr. Th. Heumann danken wir für die wohlwollende Förderung dieser Untersuchungen.

Desgleichen gilt unser Dank dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Forschungsmitteln.

## LITERATUR

- 1 F. Laves und H. J. Wallbaum, *Z. Angew. Mineral.*, 4 (1941) 17.
- 2 L. Castellitz und F. Halla, *Z. Metallk.*, 35 (1943) 222.
- 3 W. Klemm, *Naturwissenschaften*, 37 (1950) 150.
- 4 P. Ehrlich, *Z. Allg. Anorg. Chem.*, 260 (1949) 14.
- 5 K. Kanematsu, *J. Phys. Soc. Jap.*, 17 (1962) 85.
- 6 U. Dehlinger, *Z. Metallk.*, 55 (1964) 528.
- 7 K. H. Imhagen, Dissertation, Göttingen, 1956.
- 8 U. Dehlinger, *Z. Metallk.*, 60 (1969) 8.
- 9 H. Wever, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4 (1964) 322.
- 10 B. Predel und H. Ruge, im Druck.
- 11 O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.*, 60 (1956) 842.
- 12 R. Hultgren, R. I. Orr, P. D. Anderson und K. K. Kelley, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, Wiley and Sons, New York, 1963, und Supplements bis 1971.
- 13 F. Körber und W. Oelsen, *Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch.*, 19 (1937) 209.
- 14 O. Kubaschewski und E. L. Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, 1958, p. 262.
- 15 C. Fabre, *Compt. Rend.*, 105 (1887) 278.
- 16 G. V. Raynor, *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds*, NPL Symposium No. 9, 1959.
- 17 U. Dehlinger, *Theoretische Metallkunde*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1968, pp. 28–35.
- 18 W. B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*, 2nd edn., Pergamon Press, 1967, pp. 80–493.

- 19 E. S. Makarov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1943) 264.
- 20 M. S. Soboleva und Ya. W. Vasilev, *Vestn. Leningrad. Univ. Fiz. Khim.*, 3 (1962) 153.
- 21 M. Ettenberg, K. L. Komarek und E. Miller, *J. Solid-State Chem.*, 1 (1970) 583.
- 22 F. Laves und H. J. Wallbaum, *Z. Angew. Mineral.*, 4 (1941) 24.
- 23 J. E. Hiller und W. Wegener, *Neues Jahrb. Mineral., Abh.*, 94 (1960) 1147.
- 24 W. Klemm und N. Fratini, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 251 (1943) 222.
- 25 W. Michel, *Ann. Phys.*, 11 (1963) 321.
- 26 H. Schmid, *Cobalt*, 7 (1960) 26.
- 27 F. Gronvold und E. Jacobsen, *Acta Chem. Scand.*, 10 (1956) 1440.
- 28 A. Schneider und K. H. Imhagen, *Naturwissenschaften*, 44 (1957) 324.
- 29 V. P. Zuze und A. R. Regel, *Zh. Tech. Fiz.*, 25 (1955) 978.