

ZUR THERMISCHEN ZERSETZUNG DER 3d-ÜBERGANGSMETALLOXALATE*

Gy. BAKCSY UND A. J. HEGEDÜS

TUNGSRAM Forschungsinstitut, 1340 Budapest (Ungarn)

(Eingegangen am 12. Juli 1974)

ABSTRACT

Thermal decomposition of cobalt, manganese, and nickel oxalates has been investigated in vacuum and air with the use of a vacuum microbalance, and in air by derivatography. It was found that in vacuum, in the first step, the cobalt and manganese oxalates are decomposed into oxides, but the nickel oxalate into metallic nickel—depending on the magnitude of the crystal field stabilization energy. In secondary reactions, oxides of Co and Mn will partly be reduced by the evolved CO to the metal, and a minute part of the metallic Ni can be oxidized depending on the partial pressures of the O₂, CO₂, and H₂O components of the residual gas. In air, the first step of the thermal decomposition is the Me²⁺ → Me³⁺ oxidation of the central cation; this is also obtained from the linear relationship between the temperature of the maximum decomposition rate and the ionization energy. Some inconsistencies found in the literature have been elucidated. Deviations appearing in inert and oxidative atmosphere—with lower and higher partial pressure of O₂—showed that the thermal stability of the solid complexes is influenced by the surrounding atmosphere similar to the stability of dissolved complexes in a solvent.

ZUSAMMENFASSUNG

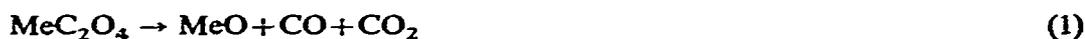
Die thermische Zersetzung des Kobalt-, Mangan- und Nickeloxalates im Vakuum und Normalatmosphäre wurde mit einer Vakuummikrowaage bzw. mit einem Derivatograph untersucht. Im Vakuum zersetzte sich das Co- und Mn-Oxalat im ersten Schritt zu CoO und MnO, das Ni-Oxalat zu Ni, von der Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie abhängig. Erst im zweiten Schritt wird das CoO und MnO durch das entstandene CO teilweise zu Metall reduziert, dagegen das Ni durch das O₂, CO₂ und/oder H₂O des Restgases teilweise zu NiO oxidiert. In Luft ist die Oxidation des Zentralkations Me²⁺ → Me³⁺ der Anfangsschritt der Zersetzung, worauf der lineare Zusammenhang zwischen Temperaturen der DTG-Maxima und Ionisationsenergien der Zentralkationen hinweist. Die Unterschiede zwischen der Zersetzung in inerte und oxidierende Atmosphäre, bei niedrigeren und bei höheren

*Vorgetragen von A. J. Hegedüs am 4. ICTA in Budapest, 8–13. Juli, 1974.

Sauerstoffpartialdrucken, erweckten die Vermutung, dass die Stabilität der festen Komplexe durch die umgebende Atmosphäre ähnlich beeinflusst wird, wie die Stabilität der gelösten Komplexe durch das Lösungsmittel.

EINFÜHRUNG

Der thermische Abbau des Mangan-, Kobalt- und Nickeloxalates war bereits öfters Gegenstand thermoanalytischer Untersuchungen¹⁻¹⁰. Daraus geht hervor, dass noch immer ein grundlegender Meinungsunterschied zwischen den Autoren besteht. Teilweise wird der Reaktionsablauf



als primärer Schritt angenommen, während die Reaktion



als sekundärer Schritt¹⁻⁴ bezeichnet wird.

Andere Autoren⁵⁻¹⁰ betrachten jedoch die nachfolgende Gleichung:



als primären Schritt, wobei Oxidation des Metalles nachträglich stattfindet.

Macklen⁴ vertritt z.B. die Ansicht, dass die thermische Stabilität der Oxalate der „1. Übergangsreihe“ durch die Elektronegativität des Metalls bestimmt wird, indem die Me-O-Bindung des Metaloxalates



mit zunehmender Elektronegativität (Tabelle 1) stärker und die O-C-Bindung dagegen schwächer wird. Deshalb zersetzt sich das NiC_2O_4 in N_2 -Inertatmosphäre

TABELLE 1

ELEKTRONEGATIVITÄTSWERTE

	Macklen ⁴	Pauling ¹¹	Allerd-Rochow ¹¹
Mn	1,55	1,55	1,60
Fe	1,80	1,83	1,64
Co	1,89	1,88	1,70
Ni	1,91	1,91	1,75

bei der niedrigsten und das MnC_2O_4 bei der höchsten Temperatur. Es entspricht deshalb die Reaktion (1) dem primären und Reaktion (2) dem sekundären Vorgang. So steht die Gleichgewichtsreaktion (2) im Vordergrund der Betrachtungen, wobei im

Fall vom MnO und FeO die Hinreaktion und im Fall von CoO und NiO die Rückreaktion überwiegt.

Kornijenko¹² hat die chemischen Potentiale, die Gleichgewichtskonstanten und die Endprodukte für die Kobalt- und Nickeloxalatzersetzung in N₂-Atmosphäre angegeben (Tabelle 2). Wenn überhaupt von einem Zusammenhang die Rede sein

TABELLE 2
THERMOCHEMISCHE DATEN NACH KORNIJENKO¹²

Reaktion (2) für	μ_1 (298°K)	log K _p (298°K)	Produkt
CoO	10,3	7,6	Co + CoO
NiO	10,2	7,0	Ni

kann, so lassen diese Werte die leichtere Reduzierbarkeit des CoO erkennen, was mit den gefundenen Reaktionsprodukten nicht im Einklang steht. Da das chemische Potential die Änderung der freien Enthalpie bedeutet, müsste sich nach den angegebenen Werten beiden Oxide gleichermassen zu Metall reduzieren.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

Für die durchgeführten Untersuchungen¹³ wurde eine Sartorius 4102 elektronische Vakuummikrowaage¹⁴ und ein MOM G-425 Derivatograph¹⁵ verwendet. Die Mikrowaage wurde durch einen programmierbaren Ofen ergänzt. Die Registrierung des Restgasdruckes erfolgte bei laufender Evakuierung. Als Untersuchungsmaterialien dienten MnC₂O₄·2H₂O, CoC₂O₄·2H₂O (Laboratory Reagent BDH) und NiC₂O₄·2H₂O (p.a. Tungsram, Budapest), deren Metallgehalt thermogravimetrisch (Reduktion mit H₂) kontrolliert wurde.

Die thermoanalytischen Untersuchungen des MnC₂O₄·2H₂O ergab nach Abb. 1 bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5°C min⁻¹ bis 500°C in Luft Mn₂O₃ oder MnO_{1,5}, im Vakuum MnO. Im Falle von CoC₂O₄·2H₂O entstand unter gleichen

TABELLE 3
AUSWERTUNG DER TA-KURVEN

	Mn-Oxalat		Co-Oxalat		Ni-Oxalat	
	Luft	Vakuum	Luft	Vakuum	Luft	Vakuum
Anfang der Zersetzung (°C)	220	325	240	320	280	275
Maximale Zersetzungsgeschwindigkeit (°C)	280	385	275	365	320	315
Stöchiometrie der Probe bei 500°C in Luft	MnO _{1,50}		CoO _{1,33}		NiO _{1,00}	
	N ₂	MnO _{1,00}	CoO _{0,16}		NiO _{0,20}	
	Vakuum	MnO _{1,00}	CoO _{0,33}		NiO _{0,03}	

Versuchsbedingungen in Luft Co_3O_4 oder $\text{CoO}_{1,33}$, im Vakuum $\text{CoO}_{0,38}$ (Abb. 2). Das $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ baute sich in Luft zu NiO , im Vakuum zu Ni ab (Abb. 3). Die Auswertung der Messreihe ist in Tabelle 3 wiedergegeben, die Werte für 1 atm N_2 sind von Macklen⁴ übernommen worden. Tabelle 4 enthält die Versuchsdaten der Messungen mit der Vakuummikrowaage.

TABELLE 4
MESSDATEN DER VAKUUMMIKRO-TA

Einwaage (mg)	Aufheizung ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	Maximaler Restgasdruck (Torr)	Abweichung vom theor. Ni-Gehalt (%)
2,83	0,5	$4,0 \cdot 10^{-3}$	-0,70
4,65	5	$1,7 \cdot 10^{-2}$	+0,22
5,21	2,5	$1,6 \cdot 10^{-2}$	null
5,94	1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	+0,17
7,96	9	$2,5 \cdot 10^{-2}$	+0,30
11,64	1	$1,3 \cdot 10^{-2}$	+0,17

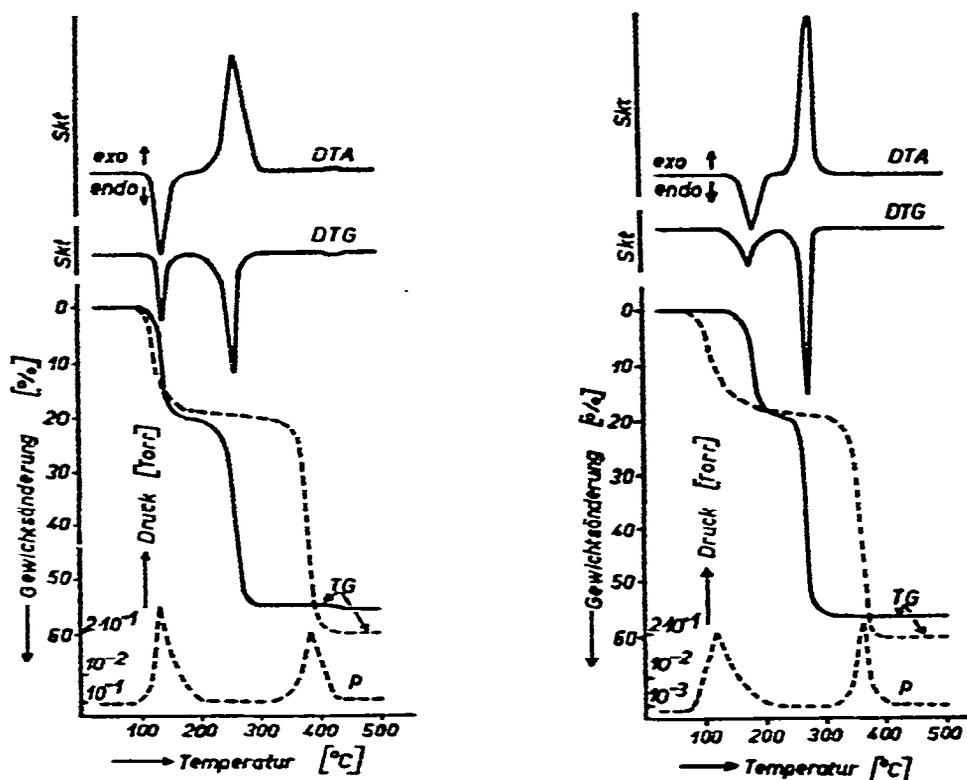


Abb. 1. Thermischer Zerfall des $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. —, in Luft ($5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 100 mg, Pt-Tiegel); und ---, im Vakuum ($5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 5 mg, Quartziegel).

Abb. 2. Thermischer Zerfall des $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. —, in Luft ($5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 100 mg, Pt-Tiegel); und ---, im Vakuum ($5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 5 mg, Quartziegel).

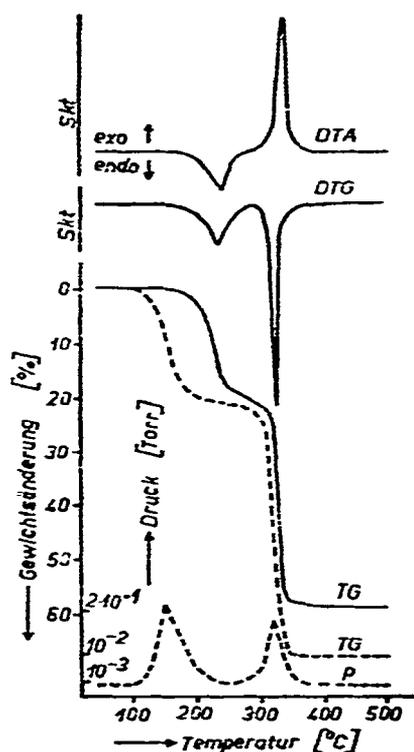


Abb. 3. Thermischer Zerfall des $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. — in Luft (5°C min^{-1} , 100 mg, Pt-Tiegel); und ---, im Vakuum (5°C min^{-1} , 5 mg, Quarztiegel).

Für die Kristallstruktur des in Luft erhaltenen Anhydrates (218 mg $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5°C min^{-1} bis 275°C) fanden wir:

d	3,654	2,335	2,135	1,826	1,738	1,446	1,316	1,239
I	100	33	12	10	24	6	4	4
hkl	110	210	211	220	300	320	400	330

Aus der Linienbreite ergab sich ein durchschnittlicher Kristallitdurchmesser von 96 Å.

3. DISKUSSION

Wenn man die Werte in Tabelle 3 vergleicht fällt sofort auf, dass sich bei der Zersetzung von Nickeloxalat die Stöchiometrie im Vakuum nach Ni-Metall verschiebt, obwohl die Reaktion (2) hier viel weniger zur Geltung kommen dürfte wie in N_2 von 1 atm Nickeloxalat zersetzt sich also — gemäss Tabelle 3 auch thermochemisch begründet — im ersten Schritt zu Metall, der Reaktion (2) entsprechend, was auch neuste Untersuchungen bestätigen¹⁶. Gegenüber den thermochemischen Erwartungen läuft dagegen beim Kobaltoxalat zuerst die Reaktion (1) an, weil das infolge dieser Reaktion entstandene CoO durch Reaktion (2) im Vakuum weniger reduziert wurde

als in N_2 von Normaldruck. Andere Autoren¹⁷⁻¹⁹ sind zu ähnlichen Ergebnissen gelangt. Bei der Zersetzung von CoC_2O_4 im Vakuum bestätigt sich also die Hypothese der (1)→(2)-Reaktionsreihenfolge, die Zersetzung des NiC_2O_4 widerspricht ihr jedoch, geradeso wie auch der Annahme von Macklen⁴, dass die Stärke der Me-O- und C-O-Bindungen von der Elektronegativität des Kations abhängt.

Wir sind der Meinung, dass seit den Arbeiten von Hanawalt et al.²⁰, Mazzi und Caravelli²¹ und anderen^{22,23} die klassische Formel (4) überholt ist und von einer räumliche oktaedrische Konfiguration, deren Strukturformel in Abb. 4 wiedergegeben ist^{24,25}, ausgegangen werden muss. IR-spektroskopische Aufnahmen²⁶ weisen beim Dihydrat auf elektrovalente Bindung, d.h. auf einen „high-spin“ Komplex hin. Dies ist in Übereinstimmung mit Röntgenanalysen²¹⁻²³, wonach das Ni^{2+} in der Mitte eines Oktaeders mit $2H_2O$ -Sauerstoffen und 4 coplanaren Oxalatsauerstoffen koordinativ verbunden ist. Nach der Dehydratisierung in Luft bis $270^\circ C$ (Abb. 3) entstand ein überraschend ähnliches IR-Spektrum. Daraus haben wir darauf gefolgert, dass sich die Koordinationszahl des Nickels infolge der Dehydratisierung nicht ändert¹³ und die 6 Ecken des Oktaeders im Anhydrat von Oxalatsauerstoffen besetzt werden (Abb. 4), wobei die Sauerstoffatome nicht unbedingt von drei^{24,25} sondern

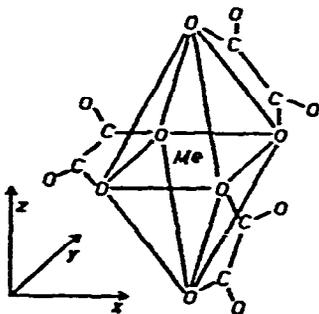


Abb. 4. Strukturformel der 3d-Übergangsmetalloxalate^{24,25}.

auch von mehreren Oxalatanionen herkommen können. Die exakte Kristallstruktur der besprochenen wasserfreien Oxalate wurde bisher noch nicht bestimmt, doch zeigen Röntgenaufnahmen^{16,27} (ASTM 14-713, 14-807) eine weitgehende Umgruppierung. Auch neuste Untersuchungen auf dem gebiet der Mössbauer-Spektroskopie²⁸ scheinen unsere Folgerungen zu unterstützen.

Aus der weitüberwiegend elektrostatischen und nur schwachkovalenten Bindung der Liganden folgt, dass sich die Me-O-Bindung nicht mit steigender⁴ sondern mit abnehmender Elektronegativität des Übergangsmetalls verstärkt. Wenn man von der Formel in Abb. 4 ausgeht und für die Bildungswärme des NiC_2O_4 $\Delta H_{298} = -206 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Lit. 29), für die Umwandlungen $Ni(f) \rightarrow Ni(g)$ $101 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Lit. 30), $2O_2 \rightarrow 4O$ $236 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Lit. 31), $2C(f) \rightarrow 2C(g)$ $340 \text{ kcal mol}^{-1}$ setzt, so ergibt sich für die gesamte Bindungsenergie $883 \text{ kcal mol}^{-1}$, woraus nach der Subtraktion der einzelnen Bindungsenergien von 63, 170 und $352 \text{ kcal mol}^{-1}$ für C-C, C-O und

$2C=O$, nur $298/6 = 49,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die 6 koordinativen Ni–O-Bindungen bleiben. Demnach sind die Ni–O-Bindungen auch theoretisch die schwächsten Bindungen des Moleküls besonders dann, wenn man berücksichtigt, dass die Resonanz der C–O- und C=O-Bindungen, fernerhin die numerische Abnahme der C–C-Bindungen zu Gunsten von C=C-Bindungen, eine weitere Schwächung der Ni–O-Bindungen zur Folge hat. Dasselbe gilt für das Co-, Fe- und Mn-Oxalat. Die thermische Zersetzung beginnt also bei allen vier Oxalaten mit der Aufspaltung der Me–O-Bindung, unabhängig davon, ob das Endprodukt ein Oxid oder Metall ist. Macklens⁴ Annahme, dass die Zersetzung im Falle eines Metallendproduktes mit der Aufspaltung der Me–O- und im Falle eines Oxidendproduktes nicht mit der Aufspaltung der Me–O-Bindung anfängt, lässt sich also bestreiten.

Man trifft aber auch dann auf Widersprüche, wenn man den Zersetzungsprozess schrittweise durchdenkt. Bei einer sukzessiven Aufspaltung der Me–O-Bindungen werden diese nämlich schon beim Erreichen einer Koordinationszahl von ≤ 4 so stark werden, dass sich die primäre Bildung des Ni nicht mehr erklären lässt. Bei gleichzeitiger Aufspaltung von allen 6 Bindungen wird dagegen die Entstehung des MnO unverständlich.

Den unterschiedlichen Ablauf der CoC_2O_4 - und NiC_2O_4 -Zersetzung konnten wir auch beim Einbeziehung der in Tabelle 5 zusammengefassten thermochemischen Daten nicht befriedigend interpretieren.

TABELLE 5
GEGENÜBERSTELLUNG KENNZEICHNENDER THERMOCHEMISCHER DATEN

	NiC_2O_4	CoC_2O_4	MnC_2O_4
$MeC_2O_4 \Delta H_{298}$ (kcal mol ⁻¹)	-206	-211	-241
Σ Bindungsenergie (kcal mol ⁻¹)	883	889	902
$MeO \Delta H_{298}$ (kcal mol ⁻¹)	-58,4	-57,5	-92,0
$Me(f) \rightarrow Me(g)$ (kcal)	101	102	68
<i>Mögliche Zersetzungsreaktionen in Inertatmosphäre und im Vakuum</i>	ΔH_{298} (kcal mol ⁻¹)	ΔH -Unterschied zwischen Zersetzung zu Metall und Carbonat	
$NiC_2O_4 \rightarrow NiO + CO + CO_2$	+28		
$NiC_2O_4 \rightarrow Ni + 2CO_2$	+18	2	
$NiC_2O_4 \rightarrow NiCO_3 + CO$	+16		
$CoC_2O_4 \rightarrow CoO + CO + CO_2$	+34		
$CoC_2O_4 \rightarrow Co + 2CO_2$	+23	10	
$CoC_2O_4 \rightarrow CoCO_3 + CO$	+13		
$MnC_2O_4 \rightarrow MnO + CO + CO_2$	+29		
$MnC_2O_4 \rightarrow Mn + 2CO_2$	+53	49	
$MnC_2O_4 \rightarrow MnCO_3 + CO$	+4		

Es ist nun bekannt, dass bei den oktaedrischen Komplexen (Abb. 4) die energiegleichen d-Orbitale des Zentralatoms in zwei energiereichere d_{xy} - und drei energieärmere d_z -Orbitale aufgespalten sind. Dadurch liegt eine in den z-Richtungen schwach

gestreckte tetragonale Bipyramide vor^{24,32}, bei welcher die beiden Sauerstoffe in Richtung der z -Achse schwächer gebunden sind. Infolge thermischer Anregung werden also zuerst diese Sauerstoffe abgespalten, wobei aus dem oktaedrischen Ligandenfeld ein tetraedrisches entsteht. Da die Oxalatliganden eine „high-spin“ Komplexverbindung mit einem mittelstarken Ligandenfeld und stark ionischen Bindungen^{26,33} bilden, darf ein Vergleich zwischen der oktaedrischen und tetraedrischen Ligandenfeldstabilisierungsenergien (ΔE_L) gemäss Tabelle 6 gemacht werden³³. Unter Berücksichtigung, dass die oktaedrische Orbitalaufspaltung ($10 D_q \cong 30 \text{ kcal}$) annähernd doppelt so viel Energie benötigt, wie eine tetraedrische Orbitalaufspaltung ($D_q = 2D'_q$).

TABELLE 6

VERGLEICH DER STABILISIERUNGSENERGIEN VON OXALATLIGANDENFELDERN
IN $D_q/2 = D_q \cong 15 \text{ kcal EINHEITEN}$

Me^{2+} Zentralkation	Mn	Fe	Co	Ni
Oktaedrische Konf.	0	8	16	24
Tetraedrische Konf.	0	6	12	8
Differenz	0	2	4	16

Man sieht, dass die Stabilisierungsenergie im Falle des Ni^{2+} bei oktaedrischer Konfiguration dreimal so gross ist wie bei tetraedrischer, während im Falle der übrigen Kationen nur sehr kleine Unterschiede vorhanden sind. Damit lässt sich der schrittweise Sauerstoffabbau beim Mn-, Fe- und Co-Oxalat der zu den entsprechenden Oxiden führt ohne weiteres erklären, während beim Ni-Oxalat die zur Aufspaltung des oktaedrischen Komplexes nötige Energie den vollständigen Zerfall der Verbindung herbeiführt.

Wenn man auf Grund der Erdalkalimetalloxalate, des Cd-, Cu- und Zn-Oxalates³⁴, ja aller Oxalate die thermisch leichter als die entsprechenden Carbonate zersetzt werden, auch in gegenwärtigen Fall an einen Zersetzungsablauf über die Carbonate denkt, so ergibt sich aus Tabelle 5, dass die Enthalpieänderung bei der Reaktion $MeC_2O_4 \rightarrow MeCO_3$ für Co und Mn wesentlich kleiner ist als die Enthalpieänderung bei den Reaktionen $MeC_2O_4 \rightarrow MeO$ bzw. $MeC_2O_4 \rightarrow Me$. Im Falle von Ni liegt praktisch kein entscheidender Unterschied vor. Mit dieser Reaktionsreihenfolge lässt sich der Befund wonach das CoC_2O_4 im Vakuum überwiegend zum Oxid, das NiC_2O_4 dagegen grösstenteils zum Metall abgebaut wird, auch thermochemisch leicht erklären.

In oxidierender Atmosphäre verläuft die Zersetzung grundverschieden, was sich z.B. in den abweichenden Anfangstemperaturen der Zersetzung in Inertgas- und Luftatmosphäre widerspiegelt. Nach Macklen⁴ erhält man in Gegenwart von Sauerstoff deshalb niedrigere Anfangstemperaturen, weil die Zersetzung mit der Oxidation des zentralen Übergangsmetallions beginnt. Deswegen besteht auch ein Zusammenhang zwischen der Elektronegativität des Zentralions und der Differenz der Anfangs-

temperaturen in inerte und oxidierende Gasatmosphäre. Wir konnten diese Hypothese anhand unserer Messungen, die ein lineares Verhältnis zwischen maximaler Zersetzungsgeschwindigkeit und $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{3+}$ -Ionisationsenergie ergaben (Abb. 5), unterstützen.

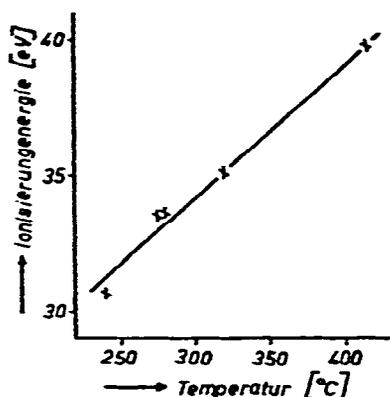


Abb. 5. Zusammenhang zwischen Ionisationsenergie $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{3+}$ und Temperatur des DTG-Maximums bei einigen 3d-Übergangsmetalloxalaten.

LITERATUR

- 1 V. P. Kornijenko, *Ukr. Chim. Zh.*, 23 (1957) 159.
- 2 A. Boule und J. L. Doremieux, *C.R. H. Acad. Sci.*, 248 (1959) 2211.
- 3 R. David, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1960) 719.
- 4 E. D. Macklen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 2689.
- 5 J. Robin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1954) 1078.
- 6 J. A. Allen und D. E. Scaife, *J. Phys. Chem.*, 58 (1954) 667.
- 7 H. G. Wiedemann und D. Nehring, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 304 (1960) 137.
- 8 P. D. Garn und J. E. Kessler, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 952.
- 9 D. Dollimore, D. L. Griffiths und D. Nicholson, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2617; *Progr. Vac. Microbalance Techn.*, 1 (9) (1972) 217.
- 10 My. Le Van, G. Perinet und P. Bianco, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 361.
- 11 F. A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Div. John Wiley and Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 1972.
- 12 V. P. Kornijenko, *Kinet. Katal.*, 9 (1968) 535.
- 13 A. J. Hegedüs, G. Berend und Gy. Bakcsy, Bericht Nr. 158-301/1969, Tungram Forschungsinst., Budapest, 1969; Gy. Bakcsy und A. J. Hegedüs, Bericht Nr. 158-301/1970, Tungram Forschungsinst., Budapest, 1970.
- 14 A. J. Hegedüs und K. Martin, *VI. Int. Symp. für Mikrochem.*, 7-11. Sept., 1970, Vol. C, D, Verlag der Medizinischen Akademie, Wien, 1970, S. 165.
- 15 L. Erdey, F. Paulik und J. Paulik, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 10 (1956) 61; J. Paulik, *Hung. Sci. Instrum.*, (1973) 45.
- 16 H. G. Wiedemann und G. Bayer, *Z. Anal. Chem.*, 266 (1973) 97.
- 17 G. Perinet, My. Le Van und P. Bianco, *C.R. H. Acad. Sci., Ser. C*, 266 (1968) 1152.
- 18 J. Amiel und C. Paulmier, *C.R. H. Acad. Sci.*, 255 (1962) 2443.
- 19 J. P. Lagier, R. Ouahes und C. Paulmier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 1082.
- 20 ASTM 14-703; *Anal. Chem.*, 10 (1938) 475.
- 21 F. Mazzi und C. Garavelli, *Period. Mineral.*, 26 (1957) 269; und 28 (1959) 243.
- 22 H. Schmitter, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 9 (1967) 445.
- 23 R. Deyrieux, Ch. Berro und A. Péneloux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 25.

- 24 A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon, Oxford, 1962, S. 941.
- 25 P. B. Dorain, *Symmetrie und anorganische Strukturchemie*, Vieweg, Braunschweig, 1972, S. 75.
- 26 A. B. Kiss, Unveröffentlicht, Tungsram Forschungsinst., Budapest, 1970.
- 27 D. Broadbent, D. Dollimore und J. Dollimore, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 278 und 1491.
- 28 H. Förster, K. Meyer und K. Nagorny, *Z. Phys. Chem., Neue Folge*, 87 (1973) 64.
- 29 *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Syst.-Nr. 57, Nickel, Teil B, Lieferung 2, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1966, S. 875.
- 30 R. T. Grimley, R. P. Burns und M. G. Inghram, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 551.
- 31 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1962, S. 80 und 82.
- 32 K. Krogmann und R. Mattes, *Z. Kristallogr.*, 118 (1963) 291.
- 33 L. E. Sutton, *Chemische Bindung und Molekülstruktur*, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961, S. 92 und 95.
- 34 K. P. Pribylov und D. Sch. Fasullina, *Zh. Neorg. Chim.*, 14 (1969) 660.