

Der Einfluß homöopolarer Bindungsanteile auf die Struktur anorganischer Salze

IV. Salzartige Verbindungen

H. Krebs und H. Weyand

(Z. Naturforsch. **29 a**, 614–619 [1974]; eingegangen am 23. Dezember 1973 *)

*The Influence of Homopolar Bond Parts on the Structure of Inorganic Salts.
IV. Salt-like Compounds.*

It is shown that the s- and p-orbitals of the alkali atom valency electrons participate in the bond system of the alkali halogenides. The so-called ionic bond is merely an approximation. To prove this, the electron density distribution in LiF, the quadrupole and the superhyperfine electron-nucleon interaction in Cr³⁺-dotted LiF, NaF and NaCl, and the influence of the s-orbitals on the superconducting properties of compounds containing alkali atoms are considered.

Einleitung

In drei früheren Arbeiten^{1–3} und in einer Monographie⁴ haben wir darauf hingewiesen, daß selbst in typischen Salzen die atomaren Orbitale der Valenzelektronen stark unedler Metalle für die Bildung der Kristallgitter von Bedeutung sind und ihre Überlappung mit Orbitalen der Valenzelektronen von elektronegativen Elementen eine Fülle von kristallchemischem Material zu deuten gestattet. Bei unseren Untersuchungen über die Ursache der Supraleitung⁵ sind wir wieder auf dieses Problem gestoßen. Wir möchten daher schon länger zurückliegende Rechnungen und Überlegungen zur Natur der chemischen Bindung in typischen Salzen veröffentlichten. Das experimentelle Material, das unsere Überlegungen aus den Jahren 1959/1960 als richtig erscheinen läßt, ist nun umfangreicher geworden.

Der Übergang von der „homöoparen“ zur „ionogenen“ Bindung

Um den Übergang der homöoparen Bindung in die heteropolare (ionogene) zu veranschaulichen, sind in Abb. 1 die Valenzelektronenwolken der freien Atome in den Atompaaaren CC, BN, BeO und LiF wiedergegeben (vgl. ⁴). Für die gezeigten Elemente wurden die Elektronendichten der kugelförmig gebauten Atome im Grundzustand nach den Methoden von Hartree und Fock⁶ berechnet. Die mit $4\pi r^2$ multiplizierte Elektronendichte ρ ist über dem Abstand r vom jeweiligen Atomkern aufgetragen, wobei der Abstand der Atomkerne eines Paares gleich dem Atomabstand in der jeweiligen Struktur (Diamant, Zinkblende bzw. Kochsalz) gewählt wurde.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Krebs, D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55.

* Eingang der 1. und 2. Fassung am 22. 8. 1972 und 28. 6. 1973.

Dabei bedeutet $4\pi r^2 \rho dr$ die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in einer Kugelschale mit Radius r und Dicke dr zu finden. In den tetraedrischen Strukturen ist davon jedem (sp^3)-Hybrid ein Viertel zuzuordnen. Die dargestellten Kurven geben also bis auf den Faktor 4 die radiale Elektronendichte der freien Atome in den Bindungsorbitalen an. In der Kochsalzstruktur kann man in Analogie dazu annehmen, daß von einem Atom ein Sechstel des angegebenen

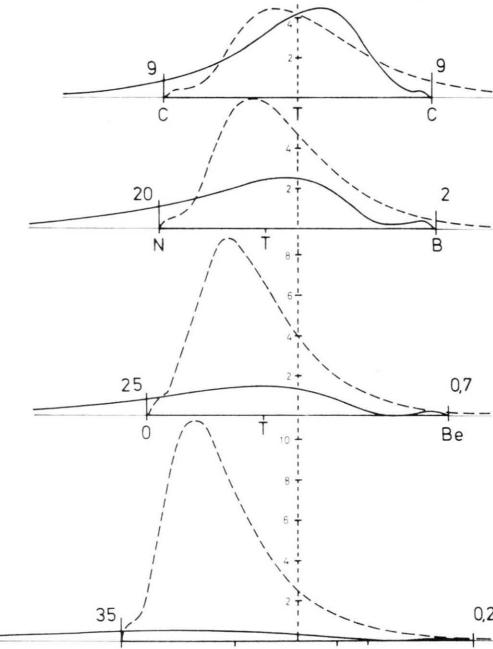


Abb. 1. Darstellung der gegenseitigen Durchdringung der Valenzelektronenwolken in der Reihe CC, BN, BeO und LiF. Abszissen: Abstand r ; Ordinaten: $4\pi r^2 \rho$ in Elektronen pro \AA^3 ; — Elektronen des rechten Atoms; - - - Elektronen des linken Atoms. Die Zahlen an den Kernen geben den Prozentgehalt der Valenzelektronen außerhalb einer Kugel mit einem Radius an, der dem Kernabstand zweier benachbarter Atome entspricht. T = Tetraederradien nach Pauling⁷; G = Goldschmidtscher Ionenradius; P = Ionenradius nach Pauling.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Wertes der Elektronendichte für jede Bindung zur Verfügung steht. Den gezeichneten Kurven kann in bezug auf die Bindung keine quantitative Bedeutung beigemessen werden. Sie sollen nur ein grobes Bild für die gegenseitige Durchdringung der Elektronenwolken zweier benachbarter Atome geben und insbesondere in der gewählten Verbindungsreihe in qualitativer Weise die zunehmende Verschiebung der Bindungselektronen zum elektronegativen Partner darstellen.

Man erkennt deutlich, daß sich im Diamant die Elektronenwolken gegenseitig gut durchdringen. 91% der Valenzelektronen eines C-Atoms im Grundzustand liegen innerhalb einer Kugel, deren Radius dem CC-Abstand entspricht. Beim Übergang zum BN wird die Kernladung eines Atoms erhöht, die des anderen erniedrigt. Das bewirkt ein Zusammenziehen der Elektronenwolke des N und eine solche Ausbreitung derjenigen des B, daß 20% seiner Valenzelektronen außerhalb der entsprechenden Kugel liegen. Wie man sieht, ist die Verschiebung des Elektronenpaars zu einem Bindungspartner eine Folge der unterschiedlichen Ausdehnung und Besetzungszahl der Orbitale, die ihrerseits mit der effektiven Kernladung zusammenhängen. Der Chemiker ist gewohnt, die Verschiebung des bindenden Elektronenpaars zum Nichtmetallatom nach Pauling⁷ durch eine Mesomerie zwischen homöopolarer und heteropolarer Bindung zum Ausdruck zu bringen. Auf diese Beschreibung werden wir weiter unten noch zurückkommen.

Beim Übergang zum BeO und LiF wird der Unterschied in den effektiven Kernladungen immer größer, so daß die Elektronenwolke des Nichtmetallatoms sich immer mehr zusammenzieht und die des Metallatoms sich immer mehr ausbreitet. Im LiF sind nur noch 0,2% der Elektronen des F-Atoms außerhalb der oben definierten Kugel. Die Ausdehnung des Li-Atoms ist aber so groß, daß sein Valenzelektron im 2s-Zustand mit 35% Wahrscheinlichkeit außerhalb dieser Kugel liegt. Man erkennt deutlich, wie das 2s-Elektron weitgehend eintaucht in die Wirkungssphäre des hochgeladenen Fluorkerns, so daß man annähernd sagen kann, daß sein Verhalten wesentlich durch den Fluorkern bestimmt ist, daß es wesentlich zum F-Atom gehört. Die effektiven Kernladungen, die auf die insgesamt acht Valenzelektronen einwirken, verhalten sich etwa wie 1:7. Da die Energie der Bindung proportional dem Quadrat der Kernladung ist, wird das Verhalten der

Valenzelektronen in der Nachbarschaft des Fluorkerns so gut wie völlig von diesem bestimmt. Der Einfluß des Li-Kerns ist gering, seine 2s-Eigenfunktion wird in der Nähe des F-Kerns völlig verändert. Die Annäherung durch das ionogene Bild, das alle acht Valenzelektronen allein dem F-Atom zuordnet und ein F-Ion postuliert, erscheint auch in dieser Darstellung berechtigt. Die Annäherung wird, wie das Bild zeigt, um so schlechter, je mehr der Unterschied in den effektiven Kernladungen zurückgeht.

Aber selbst im Extremfall des LiF wird die Bindungseigenfunktion nicht nur vom F-Kern geprägt (Ionenbild), sondern auch vom Li-Kern mit bestimmt; die Valenzelektronen unterliegen beiden Kernkräften. Der Einfluß des Li-Kernes macht sich nur im Raum zwischen den beiden Atomen und in der Nähe des Li-Kernes bemerkbar. Es lassen sich aus den 2s-Eigenfunktionen des Li und F sowie in gleicher Weise aus den 2p-Eigenfunktionen molekulare Orbitale aufbauen, die der Geometrie des Gitters angepaßt sind. Hinsichtlich der p-Eigenfunktion ist eine solche Darstellung äquivalent derjenigen, die wir für das PbS angegeben haben^{2, 4}. Diese muß, wie das Experiment zeigt (siehe weiter unten), das Verhalten der Valenzelektronen in der Nähe des Li-Kernes besser wiedergeben als das Ionenmodell. Gegenüber der letzteren hat eine solche Beschreibung den Nachteil, daß quantenmechanische Rechnungen heute noch nicht möglich sind. Die Annäherung durch das ionogene Bild unter Berücksichtigung der Verzerrung der Elektronenwolken des F-Ions durch elektrostatische^{8, 9} und Austauschwechselwirkung mit dem Li⁺-Ion⁹ ist natürlich nahelegender und leichter durchführbar.

Annäherung der Elektronendichte im LiF durch Ionen und Atome

Die Elektronendichte im LiF ist von Krug, Witte und Wölfel¹⁰ röntgenographisch gemessen worden. Die gefundene Elektronendichte wurde lediglich auf Grund des ionogenen Bildes diskutiert. Es wurde gezeigt, daß dem F- und Li-Atom jeweils zehn bzw. zwei Valenzelektronen zuzuordnen sind, wenn man die Unterteilung des Raumes, der zu den beiden Atomen gezählt wird, durch das Minimum der Elektronendichte zwischen den Atomen begrenzt. Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit der Annahme von F⁻- und Li⁺-Ionen. Andererseits interessiert die Frage, welche Elektronendichte nach dem Bild der kovalenten Bindung zu erwarten ist. Wir

haben dabei geprüft, welche Elektronendichte auf der Verbindungsgeraden zwischen dem Li- und F-Kern resultiert, wenn man einerseits die Elektronendichte der Ionen und andererseits in der gleichen Näherung wie oben die der freien Atome im Grundzustand überlagert. Wir sind uns dabei bewußt, daß die Angabe der Elektronendichte des 2s-Elektrons für das Li-Atom in der Nähe des F-Kerns nicht mehr sinnvoll ist. Abbildung 2 zeigt das Ergebnis.

Überraschend ist, daß beide Überlagerungskurven sich annähernd decken. Die Abweichungen sind wesentlich geringer als die Differenz zur experimentell gemessenen Elektronendichte. Beide Betrachtungsweisen – die ionogene wie die kovalente – führen zum gleichen Ergebnis. Dies hängt damit zusammen, daß sich das Valenzelektron des Li-Atoms weit weg vom Kern befindet und praktisch in die Hülle des F-Atoms eintaucht. Die Knotenfläche des 2s-Elektrons des Li liegt bei 0,45 Å, und erst bei 0,7 Å ist seine Elektronendichte genügend angewachsen, daß man in der Zeichnung einen Unterschied zwischen der Elektronendichte des Li-Atoms und des Li⁺-Ions erkennen kann.

Die gute Darstellung durch das ionogene Bild ist, wie man sieht, wesentlich an die Tatsache geknüpft, daß sich das Valenzelektron des Li weit weg vom Kern befindet, so daß man das Li-Atom aufteilen

kann in einen Li⁺-Kern und ein Valenzelektron. Die Spektren der Alkalimetalle sind noch relativ wasserstoffähnlich, und sie lassen sich mit einem Valenzelektron im Kraftfeld eines Li⁺-Ions in erster Näherung darstellen. Das entspricht der Anwendung des ionogenen Bildes auf ein einzelnes Atom. So wie beim freien Atom die Zerlegung in Ion und Elektron eine Annäherung darstellt, so ist auch das ionogene Bild für das LiF eine entsprechende Näherung. In beiden Fällen vernachlässigt man die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das 2s- bzw. 2p-Elektron in der Nähe des Li⁺-Rumpfes, die (wie unten in Abb. 2 gezeigt) im Falle des LiF größer ist als im Li-Atom.

Diskussion der Differenz zwischen experimentell gefundener und in nullter Näherung berechneter Elektronendichte im LiF

Überraschenderweise ist die gemessene Elektronendichte in ca. 0,7 Å Entfernung vom Li-Kern doppelt so hoch als die berechnete. Man ist zunächst geneigt anzunehmen, daß dies durch eine Temperaturbewegung des Li-Atoms bedingt sein kann. Wir haben daher die Elektronendichte des Li⁺-Ions ausgerechnet, die sich bei Berücksichtigung der Temperaturbewegung eines nicht deformierbaren Ions mit dem in der Literatur angegebenen Temperaturfaktor¹⁰ ergibt. Mathematisch handelt es sich dabei um

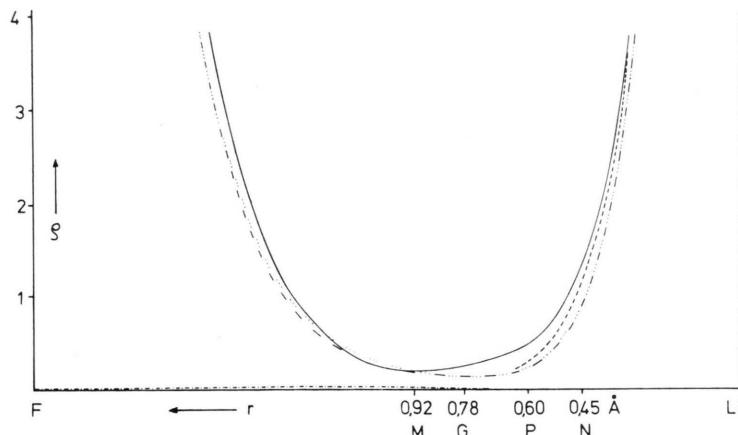


Abb. 2. Vergleich der gemessenen und berechneten Elektronendichten ρ (in Elektronen pro \AA^3) auf einer [100]-Geraden im Gitter des LiF.
— gemessen; - - - berechnet für Li- und F-Atome; berechnet für Li⁺- und F⁻-Ionen; - - - - berechnet für das gefaltete Li⁺-Ion; - - - - berechnet für das 2s-Elektron des Li-Atoms. M = Minimum der gemessenen Elektronendichte; G = Goldschmidtscher Ionenradius des Li⁺; P = Paulingscher Ionenradius des Li⁺; N = Knotenfläche des 2s-Elektrons des Li.

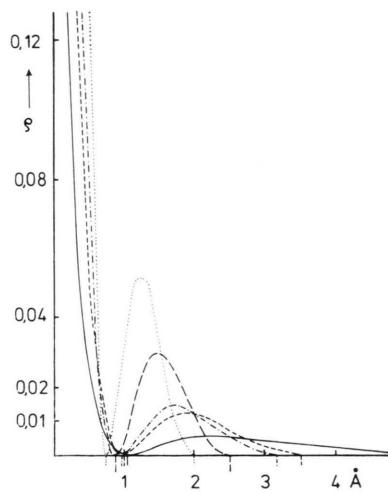


Abb. 3. Elektronendichte ρ (in Elektronen pro \AA^3) eines s-Elektrons für ein Wasserstoffatom in einem kugelförmigen Hohlraum.
— $E = -1/4$ Rydberg;
- - - $E = -1/9$ Rydberg;
- - - - $E = 0$ Rydberg;
- - - - - $E = +3/8$ Rydberg;
. $E = +1$ Rydberg.

eine Faltung der Elektronendichte des ruhenden Ions mit der sich aus dem Temperaturfaktor ergebenden Aufenthaltswahrscheinlichkeitsfunktion. Das Ergebnis zeigt Abb. 2 („gefaltetes Li^+ -Ion“). Die Temperaturbewegung kann den genannten Effekt also nicht bewirken.

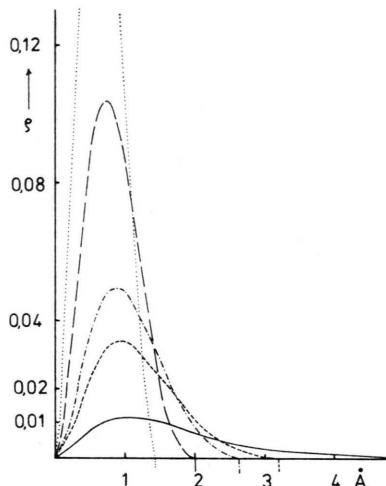


Abb. 4. Elektronendichte ϕ (in Elektronen pro \AA^3) eines p-Elektrons für ein Wasserstoffatom in einem kugelförmigen Hohlraum. Energieeigenwerte der Funktionen wie in Abbildung 3.

Der Raum, der einem Atom im Kristallgitter zur Verfügung steht, ist begrenzt. Sommerfeld und Weller haben vor vielen Jahren darauf hingewiesen, daß dies in den Gittern der Metalle zu einer Kompression der Valenzelektronenwolke führen müsse. Sie entwickelten in einer Arbeit¹¹ die Eigenfunktionen für ein Wasserstoffatom, welches sich in einem kugelförmigen Käfig befindet. Die mathematischen Funktionen waren aber so kompliziert, daß ihre explizite Ausrechnung praktisch nicht möglich war. Es wurden daher nur die Lagen von Knotenflächen angegeben. Mit der Integrieranlage des Rheinisch-Westfälischen Instituts für Instrumentelle Mathematik in Bonn war jedoch die Lösung des Radialanteils der Schrödinger-Gleichung für das in einer Kugel eingesperzte Wasserstoffatom leicht durchführbar. Abbildung 3 und 4 zeigen das Ergebnis für das 2s- und 2p-Elektron. Für den Energieeigenwert (in Rydberg) $E = -1/9$ entspricht die Funktion eines 3s- bzw. 3p-Elektrons bis zur 2. bzw. 1. Knotenfläche, lediglich die Normierung ist anders. Man erkennt bei den 2s-Funktionen, daß sich die Knotenfläche — wie zu erwarten — mit Verkleinerung des

Tab. 1. Energieeigenwerte (E) für 2s- und 2p-Elektronen eines Wasserstoffatoms in einem kugelförmigen Hohlraum mit dem Radius r ; Radien (r') der Knotenflächen für die 2s-Orbitale (E in Rydberg, r und r' in a_0 , a_0 = Bohrscher Radius = 0,53 \AA).

E	r'	s	p
		r	r
$-1/4$	2	∞	∞
$-1/9$	1,902	7,098	6,000
0	1,836	6,156	5,087
$+3/8$	1,661	4,768	3,800
$+1$	1,468	3,822	2,966

Käfigs dem Kern nähert (Tabelle 1). Für unser Problem ist die Beobachtung wichtig, daß eine Kompression des 2s-Elektrons eine besonders starke Erhöhung der Elektronendichte mit sich bringt in einer Entfernung vom Atomkern, die ungefähr 50% größer ist, als dem Radius der Knotenfläche entspricht. Dies ist aber gerade das, was beim LiF beobachtet wird (Abbildung 2). Man kann daraus schließen, daß die Valenzelektronen die s- und p-Quantenzustände am Li-Atom mitbesetzen, und daß die Kompression zu den experimentell beobachteten überhöhten Elektronendichten in der angegebenen Entfernung vom Li-Kern führt.

Schoknecht¹² hat die Elektronendichte im NaCl bestimmt und dabei auch Fehlergrenzen angegeben. Wir haben berechnet, welche Elektronendichten bei der Überlagerung der Dichtekurven für das Na^+ - und das Cl^- -Ion einerseits und das Na- und das Cl^{13} -Atom andererseits resultieren. Erwartungsgemäß stimmen die beiden Überlagerungskurven weitgehend überein. Man findet experimentell vom Elektronenminimum aus gesehen zum Na-Kern hin eine höhere Dichte als den theoretischen Kurven entspricht. Der Effekt ist aber nicht so stark ausgeprägt wie beim LiF. Man muß berücksichtigen, daß zu seinem Nachweis die röntgenographische Meßgenauigkeit wie auch die Berechnung der Elektronendichte in den einzelnen Atomen und Ionen viel genauer sein muß als im LiF.

Weiss, Witte und Wölfel¹⁴ haben beim CaF_2 eine relativ hohe Elektronendichte in den Hohlräumen des Gitters und auf den Verbindungslinien zwischen den F-Atomen gefunden. Eine Überlagerung der Elektronendichtekurven von Ca^{++} - und F^- -Ionen bzw. Ca- und F-Atomen führt auch hier zu fast identischen Kurven. Die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Elektronendichtekurven sind größer als in den oben angeführten Fällen. Eine

Diskussion erscheint uns schwieriger. Die effektive Kernladung des Ca ist relativ hoch, und d-Quantenzustände spielen bei der Bindung sicher eine wesentliche Rolle. Ferner ist die Geometrie des Gitters komplizierter, und es sind Hohlräume vorhanden, in welche die Elektronen ausweichen können.

Weitere Folgen der chemischen Bindung durch Valenzelektronen mit weit ausgedehnten Orbitalen

Die mit Hilfe der Elektron-Kern-Doppelresonanz-Methode (ENDOR) gemessenen Superhyperfein- und Quadrupolwechselwirkungsparameter des Cr⁺ Ions in LiF, NaF und NaCl bis zur 9. Nachbarschaftsschale ließen sich durch die Überlappung der Orbitale der Ionen nicht deuten¹⁵. Wesentlich für die Spinwechselwirkung des ⁶S-Zustandes 3d⁵ am Cr⁺-Ion mit den Kernspins der Nachbaratome sind nach unserer Meinung die Molekülbahnen, die sich aus den 4s- und 4p-Orbitalen des Cr⁺, den 2s- und 2p-Orbitalen am Li (bzw. 3s und 3p am Na) und den s- und p-Orbitalen der Halogenatome bilden lassen. Rechnungen auf dieser Basis wurden nicht durchgeführt, sie sind auch nur in grober Näherung möglich, da die Kompression und starke Verzerrung der Orbitale der Alkaliatome nicht leicht erfaßt werden kann. Eine Beteiligung von 4s-Orbitalen des Cr⁺ haben schon Simanek und Müller angenommen¹⁶.

Auf den Einfluß der s-Orbitale der Alkaliatome als Ursache der Supraleitung bei den Verbindungen CsK, NaBi und den hexagonalen und tetragonalen Wolframbronzen haben wir schon hingewiesen⁵. In einer weiteren Veröffentlichung werden wir die Überlappung dieser s-Funktionen mit passenden Orbitalen der Valenzelektronen der Bindungspartner zeichnerisch darstellen.

Schlußwort

Früher wurde bei Bindungsbetrachtungen von Feststoffen das ionogene Modell wegen seiner Einfachheit immer dann angewandt, wenn dies irgendwie möglich war. Es wurden außer den in Wasser ionogen löslichen Festkörpern (Beispiel NaCl, CsCl) auch aus wäßriger Lösung gefällte Substanzen (PbS, CuJ), ferner Kristalle, deren Bestandteile als Ionen vorkommen können (CaS) und sogar darüber hin-

aus noch weitere, schwer verdampfbare Substanzen (SiO₂) als ionogen aufgebaut angesehen.

Pauling⁷ setzte die ψ -Funktion von Molekülen als Linearkombination von ψ -Funktionen der homöopolaren und ionogenen Grenzstruktur an und deutete diesen quantenmechanischen Ansatz als Mesomerie zwischen den Grenzstrukturen. Er teilte die Bindung daraufhin in Prozentsätze an homöopolarer und ionogener Bindung auf und korrelierte diese empirisch mit den Elektronegativitäten.

Diese Paulingschen Überlegungen einer Mesomerie zwischen homöopolaren und ionogenen Grenzstrukturen sind in die Vorstellungen der Chemiker eingegangen, soweit sich die homöopolaren Grenzstrukturen mit Bindungsstrichen bzw. lokalisierten Elektronenpaaren zwischen den Atomen schreiben lassen. Dies ist für die Hauptgruppenelemente in der Regel (unter Verwendung von Hybriden aus s- und p-Orbitalen) nur für Koordinationszahlen ≤ 4 möglich. Bei höheren Koordinationszahlen (vor allem 6 und 8), wenn solche Hybride nicht möglich sind, sondern nicht hybridisierte, nach mehreren Seiten bindende Atomorbitale die Bindung bewerkstelligen, wird immer noch das rein ionogene Bild verwendet. Die homöopolaren Bindungsanteile werden dann meist nicht berücksichtigt.

Die strukturellen und physikalischen Eigenschaften des PbS haben wir auf Überlappung der p σ -Elektronen entlang der Kantenrichtungen der Elementarzelle zurückgeführt².

Dieser Artikel sollte zeigen, daß selbst bei ganz typischen Salzen die Besetzung der durch die Ionisierung freigewordenen Orbitale noch in Erscheinung tritt. Bei LiF handelt es sich dabei nicht nur um den 2s-Zustand. Wegen der besseren Überlappung beteiligen sich auch die 2p-Orbitale an der Bindung.

Herrn P. F. Müller danken wir für die Berechnung der Eigenfunktionen des in einem kugelförmigen Hohlraum befindlichen Wasserstoffatoms mit Hilfe der Integrieranlage des Rheinisch-Westfälischen Instituts für Angewandte Mathematik in Bonn. Herr B. Dawson stellte uns freundlicherweise seine Berechnung der Elektronendichteverteilung im Chloratom vor der Veröffentlichung zur Verfügung. Herrn H. Thurn danke ich für anregende Diskussionen.

Für finanzielle Unterstützung der Arbeit sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet.

- ¹ H. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. **278**, 82 [1955].
² H. Krebs, Acta Cryst. Kopenhagen **9**, 95 [1956].
³ H. Krebs, Z. Elektr. Chem. **61**, 925 [1957].
⁴ H. Krebs, Grundzüge der anorganischen Kristallchemie, F. Enke, Stuttgart 1968; übersetzt von P. H. L. Walter, Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry, McGraw-Hill, London 1968.
⁵ H. Krebs, Z. Naturforsch. **23 a**, 332 [1968]; **24 a**, 848 [1969].
⁶ Vgl. D. R. Hartree, The Calculation of Atomic Structures, Wiley, New York 1957.
⁷ L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1945.
⁸ K. Fajans u. G. Joos, Z. Physik **23**, 1 [1924].
⁹ M. I. Petraschen, T. L. Gutman u. M. Balarin, Nachr. Lenin-grad Univ. Nr. **22**, 28 [1958].
¹⁰ J. Krug, H. Witte u. E. Wölfel, J. Phys. Chem. N. F. **4**, 36 [1955].
¹¹ A. Sommerfeld u. H. Welker, Ann. Phys. **32**, 56 [1938].
¹² G. Schoknecht, Z. Naturforsch. **12 a**, 983 [1957].
¹³ B. Dawson, Acta Cryst. **13**, 403 [1960].
¹⁴ A. Weiss, H. Witte u. E. Wölfel, Z. Phys. Chem. N. F. **10**, 98 [1957].
¹⁵ H. Ziegler, Phys. Stat. Sol. (b) **49**, 367 [1972].
¹⁶ E. Simanek u. K. A. Müller, J. Phys. Chem. Sol. **31**, 1027 [1970].