Ternäre Erdalkali-Element(V)-Verbindungen AMg_2B_2 mit $\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba}$ und $\text{B} = \text{As, Sb, Bi}$

Ternary Alkaline Earth-Element(V)-Compounds AMg_2B_2
with $\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba}$ and $\text{B} = \text{As, Sb, Bi}$

KLAUS DELLER und BRIGITTE EISENMANN

Abteilung II für Anorganische Chemie im
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule in Darmstadt

(Z. Naturforsch. **32b**, 612–616 [1977]; eingegangen am 31. März 1977)

Intermetallic Compounds, Alkaline Earth Pnictides, Crystal Structure

The new compounds AMg_2B_2 ($\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba}$; $\text{B} = \text{As, Sb, Bi}$) have been prepared and structurally characterized by X-ray single crystal investigations. They are isotypic and crystallize trigonally in the ordered *anti*- La_2O_3 ($\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$)-type. The lattice constants (in Å $\pm$ 0.01) are

	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
CaMg_2As_2	4.34	7.13	1.64	BaMg_2Sb_2	4.77	8.10	1.70
SrMg_2As_2	4.41	7.41	1.68	CaMg_2Bi_2	4.73	7.68	1.62
BaMg_2As_2	4.48	7.74	1.73	SrMg_2Bi_2	4.79	7.93	1.66
CaMg_2Sb_2	4.66	7.58	1.63	BaMg_2Bi_2	4.86	8.22	1.69
SrMg_2Sb_2	4.70	7.83	1.66				

The compounds belong to the Zintl-phases, the coordination polyhedra of the element(V)-atoms are compared with those in the A_2B and A_5B_3 compounds.

Von den Verbindungen des Mg mit den Elementen der V. Hauptgruppe As, Sb und Bi sind die Phasen Mg_3As_2 ¹, Mg_3Sb_2 ^{2,3} und Mg_3Bi_2 ² seit langem bekannt. Sie kristallisieren in zwei Modifikationen, dem *anti*- La_2O_3 - und dem *anti*- Mn_2O_3 -Typ. Versuche verschiedener Arbeitsgruppen zur Darstellung der analogen Verbindungen der schwereren Erdalkalimetalle Ca, Sr, Ba waren hingegen bisher erfolglos. Stattdessen wurden im erdalkalireichen Gebiet dieser Zweistoffsysteme die Verbindungen der Stöchiometrie A_2B und A_5B_3 ($\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba}$; $\text{B} = \text{As, Sb, Bi}$) aufgefunden und durch vollständige Röntgenstrukturanalysen charakterisiert^{4–12}. Zur Untersuchung der Unstetigkeit im Übergang von den Mg-Element(V)-Verbindungen zu den Element(V)-Verbindungen der Elemente Ca, Sr, Ba haben wir nun die ternären AMg_2B_2 -Verbindungen mit $\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba}$ und $\text{B} = \text{As, Sb, Bi}$ dargestellt, sie analytisch abgesichert und strukturell aufge-

klärt. Hinweise für die Existenz von Verbindungen dieser Zusammensetzung gab es bisher nur aus thermochemischen Messungen im Dreistoffsystem Ca/Mg/Bi¹³.

Darstellung und analytische Charakterisierung

Zur Darstellung der Antimonide und Wismutide wurden Gemenge der Elemente Ca bzw. Sr bzw. Ba, Mg und Sb bzw. Bi im Verhältnis 1:2:2 unter Argonatmosphäre in Korundtiegeln zunächst auf ca. 650–750 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur setzte, erkenntlich an der stark exothermen Wärmetönung, die Reaktion der Komponenten miteinander ein. Die Ansätze wurden dann auf 1200 °C erhitzt, bei dieser Temperatur ca. 15 Min. belassen und anschließend über einen Zeitraum von ca. 12 Stunden abgekühlt. Die Arsenide wurden dagegen aus stöchiometrischen Ansätzen in evakuierten Quarzglasampullen synthetisiert, die Darstellungstemperaturen betrugen hier ca. 800–900 °C. Die erhaltenen Reguli waren im Falle der Antimonide und Wismutide metallisch glänzend mit ausgeprägt plättchenförmigem Bruch. Es konnten daraus Einkri-

Sonderdruckanforderungen an Dr. BRIGITTE EISENMANN, Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Abt. II für Anorg. Chemie, Hochschulstr. 4, D-6100 Darmstadt.

Tab. I. Kristallographische Daten der ternären Verbindungen AMg₂B₂ mit A = Ca, Sr, Ba und B = As, Sb, Bi.
(Zum Vergleich sind die Daten der binären Mg₃B₂-Verbindungen mit aufgeführt.)

Verbindung	β -Mg ₃ As ₂ nach JUZA <i>et al.</i> ¹	CaMg ₂ As ₂	SrMg ₂ As ₂	BaMg ₂ As ₂
Raumgruppe	P $\bar{3}$ m1-D _{3d} ³	P $\bar{3}$ m1-D _{3d} ³	P $\bar{3}$ m1-D _{3d} ³	P $\bar{3}$ m1-D _{3d} ³
Achsen [Å]	$a = 4,26_4$ $c = 6,73_8$	$a = 4,34 \pm 0,01$ $c = 7,13 \pm 0,01$	$a = 4,41 \pm 0,01$ $c = 7,41 \pm 0,01$	$a = 4,48 \pm 0,01$ $c = 7,74 \pm 0,01$
c/a	1,58	1,64	1,68	1,73
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	106,09	116,5	124,8	134,53
Zahl der Formeleinheiten/EZ	1	1	1	1
Dichte rö. [g/cm ³]	3,48	3,40	3,81	4,14
Dichte exp. [g/cm ³]	3,41			
Atomparameter	1 Mg auf 1a 2 Mg auf 2d 2 As auf 2d	1 Ca auf 1a U = 0,0079(3) 2 Mg auf 2d z = 0,6342(4) U = 0,0097(5) 2 As auf 2d z = 0,2507(1) U = 0,0061(2) 3,3 (235 unab- hängige Reflexe)	1 Sr auf 1a 2 Mg auf 2d 2 As auf 2d	1 Ba auf 1a 2 Mg auf 2d 2 As auf 2d
R-Wert				

Verbindung	α -Mg ₃ Sb ₂ nach BRAUER <i>et al.</i> ³	CaMg ₂ Sb ₂	SrMg ₂ Sb ₂	BaMg ₂ Sb ₂
Raumgruppe	P $\bar{3}$ m1-D _{3d} ³	P $\bar{3}$ m1-D _{3d} ³	P $\bar{3}$ m1-D _{3d} ³	P $\bar{3}$ m1-D _{3d} ³
Achsen [Å]	$a = 4,568 \pm 0,003$ $c = 7,229 \pm 0,004$	$a = 4,66 \pm 0,01$ $c = 7,58 \pm 0,01$	$a = 4,70 \pm 0,01$ $c = 7,83 \pm 0,01$	$a = 4,77 \pm 0,01$ $c = 8,10 \pm 0,01$
c/a	1,58	1,63	1,66	1,70
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	130,6	142,6	150,0	159,6
Zahl der Formeleinheiten/EZ	1	1	1	1
Dichte rö. [g/cm ³]	4,02	3,87	4,20	4,47
Dichte exp. [g/cm ³]	4,09	3,95		
Atomparameter	1 Mg auf 1a B = 2,1(2) Å ² 2 Mg auf 2d z = 0,6339(9) B = 1,4(1) Å ² 2 Sb auf 2d z = 0,2283(1) B = 1,05(2) Å ²	1 Ca auf 1a U = 0,0157(5) 2 Mg auf 2d z = 0,6315(5) U = 0,0173(7) 2 Sb auf 2d z = 0,2460(1) U = 0,0084(1)	1 Sr auf 1a U = 0,0118(4) 2 Mg auf 2d z = 0,6286(8) U = 0,0142(10) 2 Sb auf 2d z = 0,2571(1) U = 0,0053(2)	1 Ba auf 1a U = 0,0170(14) 2 Mg auf 2d z = 0,6247(22) U = 0,0161(45) 2 Sb auf 2d z = 0,2680(4) U = 0,0100(12) 10,6 (212 unab- hängige Reflexe)
R-Wert				

Verbindung	α -Mg ₃ Bi ₂ nach ZINTL und HUSEMANN ²	CaMg ₂ Bi ₂	SrMg ₂ Bi ₂	BaMg ₂ Bi ₂
Raumgruppe	P $\bar{3}$ m1-D _{3d} ³	P $\bar{3}$ m1-D _{3d} ³	P $\bar{3}$ m1-D _{3d} ³	P $\bar{3}$ m1-D _{3d} ³
Achsen [Å]	$a = 4,666$ $c = 7,401$	$a = 4,73 \pm 0,01$ $c = 7,68 \pm 0,01$	$a = 4,79 \pm 0,01$ $c = 7,93 \pm 0,01$	$a = 4,86 \pm 0,01$ $c = 8,22 \pm 0,01$
c/a	1,59	1,62	1,66	1,69
Volumen der Elementarzelle [Å ³]	140,4	148,8	157,6	168,42
Zahl der Formeleinheiten/EZ	1	1	1	1
Dichte rö. [g/cm ³]	5,81	5,65	5,84	5,95
Dichte exp. [g/cm ³]	5,94	5,8		
Atomparameter	1 Mg auf 1a 2 Mg auf 2d 2 Bi auf 2d	1 Ca auf 1a U = 0,0096(24) 2 Mg auf 2d z = 0,6299(20) U = 0,0100(29) 2 Bi auf 2d z = 0,2422(2) U = 0,0055(5) 6,2 (200 unab- hängige Reflexe)	1 Sr auf 1a 2 Mg auf 2d 2 Bi auf 2d	1 Ba auf 1a U = 0,0131(5) 2 Mg auf 2d z = 0,6274(15) U = 0,0191(23) 2 Bi auf 2d z = 0,2641(1) U = 0,0115(2) 6,4 (366 unab- hängige Reflexe)
R-Wert				

stalle in Form dünner, silbrig spiegelnder Platten mit gelegentlich auch ausgebildeten Seitenkanten isoliert werden. Die Arsenide kristallisierten unter diesen Bedingungen weniger gut. Auch hier konnten aber aus den Reguli dünne, einkristalline Plättchen losgebrochen werden, die, wie die Regulusbruchstücke, rotbraun und durchsichtig waren.

Sämtliche Verbindungen waren empfindlich gegen feuchte Luft, wobei sich die Oberflächen der Kristalle innerhalb weniger Minuten mit schwarzen Zersetzungsprodukten überzogen. Die Zersetzlichkeit nahm dabei von den Wismutiden zu den Arseniden zu, innerhalb einer Reihe wurden die Ba-Verbindungen rascher angegriffen als die Sr- oder gar die Ca-Verbindungen. Zur Analyse wurden aus gut kristallisierten Ansätzen von BaMg_2As_2 und CaMg_2Sb_2 Einkristallkonglomerate unter dem Stereomikroskop ausgelesen, in konz. HNO_3 gelöst und die Erdalkalimetalle sowie das Antimon atomabsorptionsspektrometrisch, das Arsen photometrisch über Silberdiäthylthiocarbaminat¹⁴ bestimmt.

BaMg_2As_2 (in Gew. %)

Ber.	Ba 40,9	Mg 14,48	As 44,62,
Gef.	Ba 40,3	Mg 14,5	As 45,2.

CaMg_2Sb_2 (in Gew. %)

Ber.	Ca 12,06	Mg 14,64	Sb 73,3,
Gef.	Ca 12,5	Mg 14,0	Sb 73,7.

Die Dichten wurden nach der Pyknometermethode unter trockenem Xylol gemessen.

Strukturbestimmung

Zur röntgenographischen Charakterisierung wurden von allen Verbindungen Einkristalle in Markröhrchen eingeschmolzen und Weißenberg ($\text{CuK}\alpha$)- und Precessionaufnahmen ($\text{MoK}\alpha$) angefertigt. Die Gitterkonstanten (Tab. I) wurden aus mit Si gezeichneten Weißenbergaufnahmen ermittelt. Alle Verbindungen kristallisieren trigonal und sind nach den Dimensionen der Elementarzelle und Intensitätsverlauf der Reflexe einander isotyp. Es wurden keine Hinweise auf Phasenbreiten gefunden. Da keine gesetzmäßigen Auslöschungsbedingungen beobachtet wurden, waren mit der beobachteten Lauesymmetrie $3m\bar{1}$ die Raumgruppen $\text{P}3m\bar{1}$, $\text{P}3\bar{1}$ und $\text{P}321$ möglich. Von allen Verbindungen mit Ausnahme der Phasen SrMg_2Bi_2 , SrMg_2As_2 und BaMg_2As_2 wurden vollständige Röntgenstrukturanalysen durchgeführt, so daß bezüglich ihrer Parameter für die Elemente der V. Hauptgruppe am

Beispiel der Ca-Verbindungen und für die Erdalkalimetalle am Beispiel der Antimonide jeweils eine vollständige Reihe untersucht wurde. Hierzu wurden im Falle der Phasen CaMg_2As_2 , CaMg_2Sb_2 , SrMg_2Sb_2 , CaMg_2Bi_2 und BaMg_2Bi_2 leistenförmig geschnittene Einkristalle um die a -Achse gedreht und die Intensitätsdaten von 4 bis 6 Schichtlinien an einem automatischen Zweikreisdiffraktometer (Stoe Stadi 2, Graphitmonochromator, ω -scan, $\text{MoK}\alpha$) vermessen. Die erhaltenen Daten wurden bezüglich der Absorption nach der Kristallgestalt korrigiert¹⁵. Die Intensitätsdaten der Verbindung BaMg_2Sb_2 wurden aus integrierten, visuell abgeschätzten Precessionaufnahmen ($\text{MoK}\alpha$) der Schichtebenen $h0l$, $h1l$ und $h2l$ gewonnen. Alle Verbindungen zeigten nach Symmetrie, Achsen und Intensitätsverlauf der Reflexe Isotypie zum *anti*- La_2O_3 -Typ. Strukturfaktorrechnungen mit diesem Modell und der Vergleich mit den experimentellen Daten zeigten die Richtigkeit dieses Vorschlags. Zur Verfeinerung der freien z -Parameter in der Raumgruppe $\text{P}3m\bar{1}$ wurde von den Atomlagen im α - Mg_3Sb_2 ausgegangen und diese über least-squares-Cyclen verfeinert. Außerdem wurde eine isotrope Temperaturkorrektur eingeführt¹⁵. Die erhaltenen Werte sind in Tab. II zusammengestellt.

Diskussion

Nach der Strukturbestimmung besetzen in den ternären Verbindungen von den beiden unterschiedlichen Mg-Punktlagen im α - Mg_3Sb_2 die schweren Erdalkaliatome die Lage 1a, die Mg-Atome die Lage 2d. Die Erdalkaliatome Ca, Sr bzw. Ba nehmen damit von den beiden für die Metallatome zur Verfügung stehenden Positionen diejenige mit der größeren Koordinationszahl ($12 + 6$) ein, die Mg-Atome haben die Koordinationszahl 10. Die Element(V)-Atome, die ebenfalls die Lage 2d einnehmen, sind

Abb. 1. Koordinationspolyeder (schematisiert) um die Element(V)-Atome in den Verbindungen AMg_2B_2 . (A-Atome: große, helle Kreise; Mg: große, dunkle Kreise.) Die Buchstaben beziehen sich auf Tab. II.

Tab. II. Atomabstände [Å] (Standardabweichungen in Klammern) und Koordinationszahlen in den durch vollständige Strukturanalyse charakterisierten Verbindungen. (A = Ca, Sr, Ba, B = As, Sb, Bi.)
(Zum Vergleich sind die Atomabstände des α - Mg_3Sb_2 mit aufgeführt (3).)

Bezeichnung in Abb. 1	Abstand zwischen	Häufigkeit	Koordina- tionszahl	$CaMg_2As_2$	α - Mg_3Sb_2 (3)	$CaMg_2Sb_2$	$SrMg_2Sb_2$	$BaMg_2Sb_2$	$CaMg_2Bi_2$	$BaMg_2Bi_2$
	A – B	6 ×	12 + 6	3,079(1)	3,111(5)	3,274(1)	3,380(1)	3,507 (2)	3,304 (1)	3,550 (1)
	A – Mg	6 ×		3,618(2)	3,736(5)	3,879(3)	3,978(4)	4,102(13)	3,941(11)	4,155 (9)
	A – A	6 ×		4,43 (1)	4,568(3)	4,66 (1)	4,70 (1)	4,77 (1)	4,73 (1)	4,86 (1)
	Mg – B	3 ×		2,639(3)	2,819(5)	2,846(4)	2,859(6)	2,888(18)	2,902(15)	2,946(13)
	Mg – B	1 ×		2,733(3)	2,933(5)	2,922(4)	2,907(6)	2,889(18)	2,976(15)	2,986(13)
	Mg – Mg	3 ×		3,153(3)	3,272(5)	3,349(4)	3,380(7)	3,415(21)	3,382(18)	3,503(15)
	Mg – A	3 ×	10	3,618(2)	3,736(5)	3,879(3)	3,978(4)	4,102(13)	3,941(11)	4,155 (9)
	B – Mg	3 ×		2,639(3)	2,819(5)	2,846(4)	2,859(6)	2,889(18)	2,902(15)	2,946(13)
a	B – Mg	1 ×		2,733(3)	2,933(5)	2,922(4)	2,907(6)	2,888(18)	2,976(15)	2,986(13)
b	B – A	3 ×		3,079(1)	3,111(5)	3,274(1)	3,380(1)	3,507 (2)	3,304 (1)	3,550 (1)
c										

nur von ungleichnamigen Nachbarn umgeben, wobei die Koordinationszahl 7 ausgebildet wird. Das Polyeder ist in Abb. 1 dargestellt. Es stellt ein verzerrtes trigonales Antiprisma dar, in dem die Ecken der Dreiecksflächen senkrecht zur dreizähligen Achse jeweils nur von Mg bzw. dem schweren Erdalkaliatom besetzt sind. Über der Dreiecksfläche aus Mg-Atomen sitzt entlang der dreizähligen Achse ein weiteres Mg-Atom. Die Struktur kann durch Kantenverknüpfung der Polyeder um die Element(V)-Atome beschrieben werden, wie es in Abb. 2 dargestellt ist, Abb. 2a zeigt die Lage der Polyeder in bezug zur Elementarzelle.

In der Anordnung um die Element(V)-Atome treten drei verschiedene Atomabstände zu den Erd-

alkaliatomen auf (Abb. 1, Tab. II). Betrachtet man diese Abstände am Beispiel der Reihe $MgMg_2Sb_2$ zu $BaMg_2Sb_2$, so beobachtet man den zu erwartenden Gang zu längeren Abständen nicht nur beim Abstand zum schwereren Erdalkalimetall, sondern gleichsinnig auch beim Abstand zu den drei Mg-Atomen in der Ebene senkrecht zur dreizähligen Achse. Letzterer Abstand steigt in dieser Reihe von 2,82 Å auf 2,89 Å. Ein gegenläufiges Verhalten findet man hingegen beim Abstand zum Mg-Atom auf der dreizähligen Achse. Hier werden bei Mg_3Sb_2 2,93 Å und bei $BaMg_2Sb_2$ 2,89 Å gemessen, so daß insgesamt beim Einbau der schwereren Erdalkaliatome gleichmäßigere Mg-Sb-Abstände resultieren. Die Atomabstände sind in Tab. II zusammengestellt.

Vergleicht man darüber hinaus die Koordinationsverhältnisse in den Mg_3B_2 - bzw. AMg_2B_2 -Phasen mit denen in den A_2B - sowie A_5B_3 -Verbindungen (A = Ca, Sr, Ba; B = As, Sb, Bi), so findet man in den A_2B - und A_5B_3 -Strukturen für alle Atome höhere Koordinationszahlen. Da aber die Koordinationszahlen um die Erdalkaliatome oft schon innerhalb eines Strukturtyps sehr unterschiedlich sind und gleichartige Abstände innerhalb eines Polyeders sich über recht weite Bereiche erstrecken, ist diese Koordinationszahländerung offensichtlich nur für die Umgebung der Element(V)-Atome als signifikant anzusehen. Hier beobachtet man – wie oben gezeigt – in den Mg_3B_2 - und AMg_2B_2 -Verbindungen stets als Koordinationspolyeder das trigonale Antiprisma mit einem zusätzlichen Atom über einer Dreiecksfläche – also KZ 7 (Abb. 3a). In der zweiten Modifikation der Mg_3B_2 -Verbindungen, dem *anti*- Mn_2O_3 -Typ, errei-

Abb. 2. Die Atomordnung in den AMg_2B_2 -Verbindungen (A = Ca, Sr, Ba; B = As, Sb, Bi).

a Lage der Polyeder um die Element(V)-Atome in bezug zur Elementarzelle.

b Verknüpfung der Polyeder.

(Die Polyeder sind durch unterschiedliche Schwärzung gegeneinander abgesetzt.)

Kleine Kreise: As, Sb, Bi; große, gepunktete Kreise: Mg; große, schwarze Kreise: Ca, Sr, Ba.

chen die Element(V)-Atome sogar nur die Koordinationszahl 6 (Abb. 3 b).

Die A_2B - ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) sowie die A_5B_3 -Verbindungen ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) und Ca_5As_3 vom Mn_5Si_3 -Typ hingegen zeigen um die Element(V)-Atome die Koordinationszahl 9. Als Polyeder ist das tetragonale Antiprisma mit einem zusätzlichen Atom über einer Vierecksfläche ausgebildet (Abb. 3 c). Die Verbindungen Ca_5Sb_3 und Ca_5Bi_3 , die in einem eigenen Strukturtyp kristallisieren, bilden gleichsam das Verbindungsglied zwischen Mg_3B_2 und den A_2B - bzw. A_5B_3 -Typen, hier wird neben dem Polyeder mit der Koordinationszahl 9 auch ein Polyeder mit der Koordinationszahl 8 um die Element(V)-Atome gefunden (Abb. 3 d). Ähnliche Erdalkalipolyeder der Koordinationszahl 8 und 9 um die Element(V)-Atome treten auch in den Verbindungen $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$ und $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$ ¹⁶ auf, während die Koordinationszahl 7 bisher in Element(V)-Verbindungen der höheren Erdalkalimetalle nicht beobachtet wurde. So blieben auch Versuche, analoge Verbindungen $\text{AA}'_2\text{B}_2$ der höheren Erdalkalimetalle wie etwa BaCa_2Sb_2 oder BaCa_2Bi_2 darzustellen, bisher erfolglos.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. HERBERT SCHÄFER möchten wir für die Förderung dieser Arbeiten und anregende Diskussionen herzlich danken.

Abb. 3. Schematisierte Koordinationspolyeder um die Element(V)-Atome in den Verbindungen
 a Mg_3B_2 und AMg_2B_2 im *anti*- La_2O_3 -Typ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$).
 b Mg_3B_2 im *anti*- Mn_2O_3 -Typ ($\text{B} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$).
 c A_2B ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$), A_5B_3 im Mn_5Si_3 -Typ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) und Ca_5As_3 .
 d Ca_5Sb_3 , Ca_5Bi_3 .

- ¹ R. JUZA u. R. KROEBEL, Z. Anorg. Allgem. Chem. **331**, 187 [1964].
- ² E. ZINTL u. E. HUSEMANN, Z. Phys. Chem. **B 21**, 138 [1933].
- ³ M. MARTINEZ-RIPOLL, A. HAASE u. G. BRAUER, Acta Crystallogr. **B 30**, 2006 [1974].
- ⁴ K. DELLER u. B. EISENMANN, Z. Naturforsch. **30b**, 66 [1975].
- ⁵ B. EISENMANN u. H. SCHÄFER, Z. Naturforsch. **29b**, 13 [1974].
- ⁶ M. MARTINEZ-RIPOLL u. G. BRAUER, Acta Crystallogr. **B 30**, 1083 [1974].
- ⁷ M. MARTINEZ-RIPOLL, A. HAASE u. G. BRAUER, Acta Crystallogr. **B 30**, 2004 [1974].
- ⁸ M. MARTINEZ-RIPOLL, A. HAASE u. G. BRAUER, Acta Crystallogr. **B 29**, 1715 [1973].

- ⁹ M. MARTINEZ-RIPOLL u. G. BRAUER, Acta Crystallogr. **B 29**, 2717 [1973].
- ¹⁰ G. NAGORSEN u. A. HÜTZ, Z. Metallkd. **65**, 618 [1974].
- ¹¹ G. NAGORSEN u. A. HÜTZ, Z. Metallkd. **66**, 314 [1975].
- ¹² G. NAGORSEN u. A. HÜTZ, Z. Metallkd. **67**, 118 [1976].
- ¹³ S. HÖSEL, Z. Phys. Chem. **219**, 205 [1961].
- ¹⁴ J. FRIES u. H. GETROST, Organische Reagenzien für die Spurenanalyse, E. Merck (Darmstadt), 1975.
- ¹⁵ G. SHELDRIK, Programmsystem Shel-X, Cambridge (1976), unveröffentlicht.
- ¹⁶ K. DELLER u. B. EISENMANN, Z. Naturforsch. **31b**, 29 [1976].