Über Chloro- und Bromomercurate $\text{MHg}_5\text{X}_{11}$ ($\text{M} = \text{Tl}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

On Chloro- and Bromomercurates $\text{MHg}_5\text{X}_{11}$ ($\text{M} = \text{Tl}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Klaus Brodersen*, Klaus-Peter Jensen und Gerhard Thiele*

Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

Z. Naturforsch. **35b**, 253–258 (1980); eingegangen am 14. Dezember 1979

Crystal Structure, Chloromercurate, Bromomercurate, Thallium(I)

The structure of $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$, an example of the monoclinic phases $\text{MHg}_5\text{X}_{11}$ ($\text{M} = \text{Tl}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), which are found in the system alkali-halide-mercury(II)-halide, was determined by X-ray structure analysis. These compounds are double salts $\text{MX} \cdot 5 \text{HgX}_2$, because the structure is mainly formed from $\text{X}-\text{Hg}-\text{X}$ units.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit den in den Systemen Thallium(I)-halogenid/Quecksilber-(II)-halogenid auftretenden Phasen, da es sich bei diesen Verbindungen um potentielle Ionenleiter handeln könnte [1–3]. Außerdem erschienen Strukturuntersuchungen interessant, weil Verbindungen dieser beiden Kationen bekanntlich eine ungewöhnliche Vielfalt an strukturellen Merkmalen aufweisen.

Bei einer Reihe von Thallium(I)-Verbindungen werden für das Thallium ungewöhnliche Koordinationspolyeder gefunden. Der Aufbau kann in einigen Fällen, z. B. TlF und TlI , auf die Verzerrung einer hochsymmetrischen, energetisch günstigen Grundstruktur (NaCl -, CsCl -Typ) unter Einfluß eines „inert pair“-Effektes zurückgeführt werden.

Die Strukturchemie von Quecksilber(II)-Verbindungen wird durch das Auftreten von digonalen Einheiten vor allem bei Chlorokomplexen, von trigonalen und tetraedrischen Baugruppen vor allem bei Bromo- und Iodokomplexen geprägt. Bei den HgX_2 -Hanteln wird die Koordinationssphäre des Quecksilbers stets durch Wechselwirkung mit weiteren Liganden ergänzt; daher läßt sich in vielen Fällen eine Verwandtschaft zu Strukturen herleiten, in denen das Kation eine reguläre oktaedrische Umgebung besitzt.

Bisher konnte in den Systemen $\text{TlX}-\text{HgX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) das Auftreten von vier verschiedenen Strukturtypen nachgewiesen werden (s. Tab. I). Vollständige Strukturbestimmungen wurden bisher nur am Tl_4HgBr_6 [1] und Tl_4HgI_6 [2] vorgenommen. Für TlHgCl_3 war Isotypie zum NH_4CdCl_3 -Typ vermutet worden [10, 11], eine von uns durchgeführte Bestimmung der Strukturparameter zeigte jedoch, daß HgCl_2 -Gruppen mit kovalenter $\text{Hg}-\text{Cl}$ -Bindung vorliegen. In dieser Arbeit wird über den Aufbau der quecksilberreichen Phase $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ berichtet.

Präparative Untersuchungen

Das Zustandsdiagramm des Systems $\text{TlCl}-\text{HgCl}_2$ wurde von Huart [4] ermittelt. Im festen Zustand sind die Phasen $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$, TlHgCl_3 und $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ stabil, während der Tl_4HgBr_6 -Strukturtyp nur in Gegenwart von Bromidionen ausgebildet wird [6, 9]. Nur die Verbindung TlHgCl_3 schmilzt unzersetzt bei 224 °C, während sich die peritektischen Verbindungen $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ und $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ beim Erhitzen zersetzen. Nach eigenen thermoanalytischen Untersuchungen (Simultane DTA und TG im N_2 -Strom; DTA in geschlossenen Glasampullen mit ca. 50 mg Substanz) liegt der inkongruente Schmelzpunkt von $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ bei 201 °C, im offenen System verliert die Substanz jedoch bereits ab 160 °C durch Absublimation von HgCl_2 an Gewicht. In Umkehrung dieser Zersetzungsreaktion genügt es zur Darstellung der Verbindung thalliumreichere Phasen oder TlCl mit mindestens stöchiometrischen Mengen an HgCl_2 in geschlossenen Glasampullen auf 200 °C zu erhitzen. Auch die Darstellung von Einkristallen ist auf die-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Brodersen, Institut f. Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen oder an Prof. Dr. G. Thiele, Lehrstuhl f. Anorganische Chemie I der Universität, Albertstraße 21, D-7800 Freiburg.

Tab. I. Strukturtypen in den Systemen TlX-HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$).

Zusammensetzung	Molverhältnis $\text{HgX}_2 : \text{TlX}$	Raumgruppe	Verbindungen	Literatur
$\text{TlHg}_5\text{X}_{11}$	1:0,2	—	$\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ $\text{TlHg}_5\text{Br}_{11}$	[4] [4]
TlHgX_3	1:1	Pnma D_{2h}^6 — (Nr. 62 d. Int. Tab.)	TlHgCl_3 TlHgBr_3 $\text{TlHgCl}_x\text{Br}_{3-x}$	[5] [5] [6]
$\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{X}_{16}$	1:3,33	I4/m C_{4h}^5 — (Nr. 87 d. Int. Tab.)	$\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_x\text{Br}_{16-x}$	[5] [6]
Tl_4HgX_6	1:4	P4/mnc D_{4h}^6 — (Nr. 128 d. Int. Tab.)	Tl_4HgBr_6 Tl_4HgI_6 $\text{Tl}_4\text{HgBr}_x\text{Cl}_{6-x}$ $\text{Tl}_4\text{HgBr}_x\text{I}_{6-x}$	[1, 7] [2, 8] [6, 9] [7]

sem Wege möglich, wenn das TlCl-HgCl_2 -Gemisch bei ca. 210 °C aufgeschmolzen und anschließend langsam (1 °C/min) bis unter den Existenzbereich der Verbindung abgekühlt wird. Es werden farblose, kompakte Kristalle erhalten, die luft- und lichtstabil sind. Kristallisationsversuche aus wäßrigen Lösungen führen nicht zum Ziel, da auch bei hohem HgCl_2 -Überschuß lediglich TlHgCl_3 bzw. $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ erhalten wird. Die analytische und röntgenographische Untersuchung der Kristalle erbrachte keine Hinweise auf eine nennenswerte Phasenbreite. Die Analyse entsprach mit 12,5% Tl (ber. 12,8%), 63,0% Hg (ber. 62,8%) und 24,5% Cl (ber. 24,4%) im Rahmen der Fehlergrenzen der Zusammensetzung $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$; die Reflexe des Beugungsdiagramms waren bei allen Proben scharf und lagekonstant.

Strukturbestimmung

Einkristallaufnahmen mit Filmtechnik ergaben das Vorliegen einer C-zentrierten monoklinen Zelle, deren Abmessungen durch Least-Squares-Verfeinerung von Guinier-Daten (Standard $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) ermittelt wurden. Zur Strukturbestimmung wurde eine Kristallkugel mit einem PW 1100-Vierkreisdiffraktometer im ω -scan-Modus unter Verwendung graphit-monochromatisierter MoK_α -Strahlung ($\lambda = 70,926$ pm) im scan-Bereich $(0,80 \pm 0,20 \tan \theta)^\circ$ vermessen. Die periodische Überprüfung von drei Standardreflexen erbrachte keine Hinweise auf eine eventuelle Zersetzung während der mehrtägigen Messung bei 24 °C. An den Reflexintensitäten wurden die üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen, sowie eine Kugelabsorptionskorrektur nach Weber [12] durchgeführt ($R = 0,009(1)$ cm; $\mu \cdot R =$

4,4). Insgesamt wurden im Bereich $3^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$ der vollen Reflexionskugel 2043 Reflexe vermessen, deren Mittelung einen Satz von 460 unabhängigen Daten ergab. Die Bestimmung der Struktur wurde über Patterson- und Fourier-Methoden, sowie Full-Matrix Least-Squares-Verfeinerungen mit dem Programmsystem SHELX-76 [13] vorgenommen. Die zur Berechnung benötigten Koeffizienten zur Bestimmung der Atomformfaktoren für Hg, Tl und Cl, sowie die Dispersionskorrekturen wurden den Internationalen Tabellen [14] entnommen.

Das Strukturmodell wurde in der Raumgruppe C2/m entwickelt und unter Verwendung isotroper Temperaturparameter bis zu einem R -Wert von 0,113 verfeinert ($R = \Sigma \Delta / \Sigma |F_o|$; $\Delta = ||F_o| - |F_c||$). Nach Einführung anisotroper Temperaturparameter für die Schwermetalle konvergierte die Verfeinerung bei einem R -Wert von 0,078. Das geringe Reflexzahl-Parameter-Verhältnis ließ die Einführung von wei-

Tab. II. Kristallographische Daten von $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$.

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m-C_{2h}^2 (Nr. 12 d. Int. Tab.)
Gitterkonstanten	$a = 1171,6(11)$ pm $b = 1415,0(14)$ pm $c = 646,0(6)$ pm $\beta = 118,55(9)^\circ$
Elementarzellvolumen	$V = 940,7 \cdot 10^6$ pm ³
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 2$
Dichten	$d_{\text{pyk}} = 5,64$ g/cm ³ $d_{\text{rö}} = 5,47$ g/cm ³
linearer Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{MoK}_\alpha) = 488,9$ cm ⁻¹
Molgewicht	1597,30
F (0 0 0)	1335,69

Tab. III. Orts- und Temperaturparameter des $\text{TiHg}_5\text{Cl}_{11}$ mit Standardabweichungen. Der allgemeine Temperaturfaktor B wurde berechnet nach $B = \exp [-2\pi^2/\lambda^2 \cdot (a^*u_{11}h^2 + \dots + 2a^*b^*u_{12}hk + \dots)]$.

	Hg(1)	Hg(2)	Tl	Cl(1)	Cl(2)	Cl(3)	Cl(4)
Wyckoff	2a	8j	2b	4i	8j	8j	2d
Notierung	2a	8j	2b	4i	8j	8j	2d
Lagesymmetrie	2/m	1	2/m	m	1	1	2/m
x	0	0,1849(1)	1/2	0,1489(11)	0,4225(7)	0,2946(7)	1/2
y	0	0,3304(1)	0	0	0,2197(6)	0,3762(6)	0
z	0	0,6866(2)	0	0,3889(21)	0,6996(13)	0,0768(14)	1/2
u_{11}	0,0225(14)	0,0238(8)	0,0977(26)	0,0390(30)	0,0340(21)	0,0360(20)	0,0288(37)
u_{22}	0,0433(18)	0,0451(10)	0,0576(23)				
u_{33}	0,0289(16)	0,0225(8)	0,0521(21)				
u_{23}	0	0,0058(7)	0				
u_{13}	0,0014(12)	0,0038(6)	0,0461(20)				
u_{12}	0	0,0018(7)	0				

teren sechzehn Parametern für die anisotrope Verfeinerung der Chloratome wenig ratsam erscheinen, so daß lediglich eine gewichtete Verfeinerung ($w \sim 1/(\sigma_F^2 + 10^{-6}F^2)$) und eine isotrope Extinktionskorrektur ($F_{\text{kor}} = F_{\text{ber}} \cdot (1 - \kappa F^2/\sin\theta)$) durchgeführt wurde. Für κ ergab sich der Wert $5,9 \cdot 10^{-4}$, und der gewichtete R -Wert wurde zu $R_w = 0,046$ berechnet ($R_w = \Sigma w^{1/2}\Delta/\Sigma w^{1/2}|F_o|$).

Die Intensitätsstatistik lieferte keinen eindeutigen Hinweis auf Zentrosymmetrie, jedoch ergaben die Verfeinerungsversuche für Strukturmodelle, die in den azentrischen Raumgruppen $C2$ und Cm durch Entkopplung von Parametern entwickelt wurden, keine signifikanten Verbesserungen des Konvergenzverhaltens und der Standardabweichungen der Parameter. Die u_{ij} -Werte für das Thalliumatom sind recht hoch, jedoch dürfte es sich eher um eine Verfälschung durch Absorptionseffekte als um einen Hinweis auf einen Lagefehler handeln. Die Kristalldaten von $\text{TiHg}_5\text{Cl}_{11}$ sind in der Tab. II, die Orts- und Temperaturparameter in Tab. III zusammengestellt. Eine Tabelle der Strukturformeln ist von den Autoren anzufordern.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Eine Projektion der Elementarzelle des $\text{TiHg}_5\text{Cl}_{11}$ auf die ac -Ebene ist Abb. 1 zu entnehmen. Werden bei der Beschreibung dieser Kristallstruktur zunächst nur kovalente Bindungen betrachtet, so treten als Bausteine die für Quecksilber(II)-Chlorverbindungen charakteristischen linearen Cl–Hg–Cl-Hanteln hervor (s. Abb. 2 und 3). Die Hg–Cl-Abstände innerhalb der beiden kristallographisch unterschiedlichen HgCl₂-Gruppen ($d(\text{Hg–Cl}) = 227$ bis 231 pm, s. Tab. IV) sind mit den im festen HgCl₂

(225 pm) und bei hinsichtlich der Quecksilberkoordinaten verwandten Verbindungen, z.B. α -

Abb. 1. Projektion der Elementarzelle des $\text{TiHg}_5\text{Cl}_{11}$ längs b .

Abb. 2. ORTEP-Zeichnung der Elementarzelle des $\text{TiHg}_5\text{Cl}_{11}$. Es wurden nur die kovalenten Hg–Cl-Bindungen gezeichnet.

Abb. 3. ORTEP-Zeichnung der Elementarzelle des $\text{TIHg}_5\text{Cl}_{11}$. Es sind alle Verbindungslinien von den Hg-Atomen zu den koordinierenden Chlor-Atomen gezeichnet.

Tab. IV. Bindungslängen (in pm) und Winkel (in $^\circ$). Standardabweichungen in Klammern.

Polyeder um Hg(1):			
Hg(1) – Cl(1)	227,3(11)	2 ×	
Hg(1) – Cl(3)	320,1(11)	4 ×	
Cl(1) – Hg(1) – Cl(1)	180,0		
Cl(3) – Hg(1) – Cl(1)	86,2(3)		
Polyeder um Hg(2):			
Hg(2) – Cl(2)	230,4(8)		
Hg(2) – Cl(3)	230,8(8)		
Hg(2) – Cl(4)	306,7(5)		
Hg(2) – Cl(2)	316,1(9)		
Hg(2) – Cl(2)	319,5(9)		
Hg(2) – Cl(3)	325,5(9)		
Hg(2) – Cl(1)	327,0(11)		
Cl(3) – Hg(2) – Cl(2)	178,3(2)		
Polyeder um TI:			
TI – Cl(4)	323,0(6)	2 ×	
TI – Cl(2)	354,5(10)	4 ×	
TI – Cl(3)	368,7(10)	4 ×	
Cl(4) – TI – Cl(4)	180,0		

NH_4HgCl_3 (234 pm), $\text{NH}_4\text{HgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (237 pm) und $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (229 pm) gefundenen Werten vergleichbar [15, 16]. Zusätzlich zu diesen kovalenten Bindungen wird auch im $\text{TIHg}_5\text{Cl}_{11}$ die zweifache Koordination am Quecksilber durch zusätzliche,

elektrostatisch geprägte Wechselwirkungen mit weiteren Chloratomen ergänzt. Während die Umgebung um das Hg(1) im Ursprung der Zelle zu einem stark gestauchten Oktaeder führt ($d(\text{Hg} - \text{Cl}) = 320$ pm), ist die Abgrenzung der Koordinationssphäre um das Hg(2) schwieriger. Im Bereich von 307–327 pm sind fünf Chloratome zu finden. Drei von ihnen bilden mit der HgCl_2 -Gruppe eine extrem verzerrte Bipyramide, die restlichen Nachbarn Cl(3)^b und Cl(4) koordinieren vor zwei der seitlichen Dreieckflächen (s. Abb. 4).

Abb. 4. ORTEP-Zeichnung der Hg(2)-Umgebung.

Mit Ausnahme von Cl(4), das keiner Cl–Hg–Cl-Hantel angehört, sind alle Chloratome kovalent an ein Quecksilber gebunden. Da Cl(4) demnach als Anion Cl^- angesprochen werden kann, bietet sich eine Formulierung der Verbindung $\text{TIHg}_5\text{Cl}_{11}$ als Doppelsalz $\text{TI}(\text{Cl} \cdot 5\text{HgCl}_2)$ an.

Wie aus Abb. 3 zu entnehmen ist, sind die Polyeder um Hg(1) und Hg(2) kompliziert über gemeinsame Ecken, Kanten und Flächen verknüpft. In diesem Netzwerk werden Lücken gebildet, in die Thalliumatome eingelagert sind. Zur Koordinationssphäre des Thalliumatoms sind zehn Chloratome im Bereich 323–369 pm zu rechnen; anschließend folgt eine Lücke bis zu 411 pm. Acht davon bilden einen stark verzerrten Würfel; die zusätzlichen Chloratome besetzen Positionen vor zwei gegenüberliegenden Seitenflächen (s. Abb. 5). Benutzt man zum Vergleich den im $\text{TI}(\text{Cl})$ (CsCl-Typ) gefundenen Abstand von 332 pm, so fällt auf, daß nur die Bindungen zu diesen beiden Nachbarn Cl(4), die ihrerseits nicht kovalent am Quecksilber gebunden sind,

den Vergleichsabstand unterschreiten, während die Distanzen zu den übrigen acht Chlornachbarn wesentlich länger sind. Für die Bindungen zwischen

Abb. 5. ORTEP-Zeichnung der Tl-Umgebung.

Abb. 6a. Projektion des Elementarzellinhalts um $z = 0$ auf die ab -Ebene.

dem Thalliumatom und Cl(4), die eine parallel $[001]$ verlaufende $\frac{1}{\infty}[\text{TlCl}_{2/2}]$ -Kette bilden, ist deshalb ein kovalenter Anteil anzunehmen.

Projiziert man die Struktur längs der Normalen auf die ab -Ebene, so läßt sich eine Schichtung in den Höhen 0, $c/3$, $2c/3$ erkennen, mit zusätzlichen Cl(4) bei $c/2$.

In der Höhe 0 bilden die Anionen ein verzerrtes Quadratnetz, das jeweils zu einem Viertel durch Hg(1) und Tl-Atome zentriert wird (Abb. 6a). In die Folge dieser Schichten von Quadratnetzen werden zwei zentrierte Sechsecknetze von Anionen eingelagert (Abb. 6b), bei denen ein Drittel der trigonalen Lücken durch die Hg(2)-Atome besetzt sind. Die Sechsecknetze sind so angeordnet, daß die Koordination der Hg(1) zu einer verzerrt oktaedrischen, die der Hg(2) zu einer verzerrt trigonalbipyramidalen Umgebung ergänzt wird. Zwischen die Sechsecknetze sind die restlichen Cl(4)-Atome, die zu der $\frac{1}{\infty}[\text{TlCl}_{2/2}]$ -Kette gehören, bei $c/2$ eingelagert.

Abb. 6b. Die Stapelung der Anionen-Netze bei $z = 2/3$ (starke Striche) und $1/3$ (schwache Striche) mit eingelagerten Cl(4)-Atomen bei $z = 1/2$ (gestrichelte Kreise).

Verbindung	Gitterabmessungen in pm und °				relativer Fehler [%]
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	
KHg ₅ Cl ₁₁	1171,8	1411,5	644,2	118,48	± 0,2
TlHg ₅ Cl ₁₁	1171,6	1415,0	646,0	118,55	± 0,06
NH ₄ Hg ₅ Cl ₁₁	1179,1	1419,7	650,5	118,74	± 0,05
RbHg ₅ Cl ₁₁	1178,2	1418,7	652,3	118,94	± 0,04
CsHg ₅ Cl ₁₁	1188,9	1426,8	667,6	119,93	± 0,03
KHg ₅ Br ₁₁	1229,3	1519,0	678,9	118,62	± 0,1
TlHg ₅ Br ₁₁	1225,0	1508,2	675,6	118,60	± 0,08
NH ₄ Hg ₅ Br ₁₁	1228,4	1511,4	678,8	118,86	± 0,05

Tab. V. Kristallographische Daten von MHg₅X₁₁-Verbindungen (M = NH₄, K, Rb, Cs, Tl; X = Cl, Br). Raumgruppe C2/m.

Weitere Vertreter dieses Strukturtyps mit Alkalikationen

Die Kenntnis des strukturellen Aufbaus von TlHg₅Cl₁₁ legte den Versuch nahe, weitere Vertreter dieses Strukturtyps durch Umsetzung von HgX₂ mit Alkalihalogeniden darzustellen. Die Umsetzungen stöchiometrischer Mengen der Ausgangsprodukte in Glasampullen bei ca. 200 °C lieferten Reaktionsprodukte, deren Pulverdiagramme ebenfalls monoklin indiziert werden können. Die ermittelten Gitterabmessungen (s. Tab. V) lassen

eindeutig auf Isotypie schließen. Die Pulverdiagramme der durch thermoanalytische Untersuchungen von H. J. Seifert [17] dargestellten Cadmiumverbindungen entsprechender Zusammensetzung konnten dagegen bisher nicht indiziert werden, jedoch sind weiterführende Untersuchungen im Gange.

Herrn Dr. G. Liehr danken wir für die Durchführung der Diffraktometermessung. Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung mit Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

- [1] K. Brodersen, G. Thiele u. G. Görz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **401**, 217 (1973).
- [2] K. Brodersen, K. P. Jensen, D. Messer, G. Thiele, H. J. Berthold, D. Haas u. R. Tamme, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **456**, 29 (1979).
- [3] K. Brodersen, K. P. Jensen u. G. Thiele, *Z. Naturforsch.* **35b**, 259 (1980).
- [4] J. Huart, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **89** (1), 23 (1966).
- [5] J. Huart, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **88** (1), 65 (1965).
- [6] K. P. Jensen, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1977.
- [7] J. Huart u. A. Durif, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **87** (1), 103 (1964).
- [8] J. Huart u. A. Durif, *C. R. Acad. Sci.* **257**, 657 (1963).
- [9] G. Görz, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1972.
- [10] H. Brasseur u. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2886 (1938).
- [11] C. H. MacGillavry, H. Nijveld, S. Dierdorp u. J. Karsten, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **58**, 193 (1939).
- [12] K. Weber, *Acta Crystallogr.* **25**, 1174 (1969).
- [13] G. M. Sheldrick, *Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976, Fassung W. Kehr, Erlangen 1979.
- [14] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- [15] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Interscience, New York 1963.
- [16] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford 1975.
- [17] H. J. Seifert u. F. W. Koknat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **357**, 314 (1968).