Darstellung und Kristallstruktur des Cs_2Se_5 mit einer Anmerkung zum Rb_2TeSe_4

Preparation and Crystal Structure of Cs_2Se_5 with a Remark about Rb_2TeSe_4

Uwe Kretschmann und Peter Böttcher*

Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen, Templergraben 55, D-5100 Aachen

Z. Naturforsch. **40b**, 895–899 (1985); eingegangen am 16. März 1985

Polychalcogenides, Crystal Structure

Cs_2Se_5 results from the reaction of the elements in liquid ammonia. It crystallizes with the K_2S_5 -type structure (space group $\text{P}2_12_12_1$; $Z = 4$). The cell constants are as follows: $a = 7.420(2) \text{ \AA}$, $b = 18.879(4) \text{ \AA}$, $c = 7.105(1) \text{ \AA}$. The structure is characterized by unbranched chains Se_5^{2-} with a *trans* conformation.

Rb_2TeSe_4 is synthesized from a mixture of Rb_2Se_3 , Se, and Te (melting-reaction, 600°C , 5 days). Its structure is isotypic with Rb_2Te_5 (space group $\text{C}2/m$, $Z = 2$). The cell constants are: $a = 11.473(3) \text{ \AA}$, $b = 8.590(1) \text{ \AA}$, $c = 5.253(1) \text{ \AA}$, $\beta = 119.75(2)^\circ$. The structure contains an infinite polyanion of sixmembered rings of tellurium and selenium, connected *via* common vertices.

1. Einleitung

Im Verlauf der Untersuchungen chalkogenreicher Chalkogenide der Hauptgruppenmetalle der allgemeinen Zusammensetzung MX_n ($\text{M} \triangleq$ Alkalimetall, Erdalkalimetall, Tl^+ , NR_4^+ ; $\text{X} \triangleq$ S, Se, Te; $n = 2-7$) sind inzwischen die Strukturen der folgenden Dialkalimetallpentachalkogenide bekannt:

$\alpha\text{-Na}_2\text{S}_5$	K_2S_5	Rb_2S_5	Cs_2S_5
		Rb_2Se_5	Cs_2Se_5
		Rb_2Te_5	Cs_2Te_5

Der dominierende Strukturtyp ist der *trans*-konformierte X_5^{2-} -Ketten enthaltende K_2S_5 -Typ, in dem außer den hier aufgeführten Beispielen K_2S_5 [1], Rb_2S_5 , Rb_2Se_5 [2], Cs_2S_5 [3] und Cs_2Se_5 [diese Arbeit] auch noch Tl_2S_5 [4] kristallisiert. Das $\alpha\text{-Na}_2\text{S}_5$ [5] ist eines der wenigen Beispiele für ein Pentachalkogenid, welches *cis*-konformierte X_5^{2-} -Ketten enthält; es kristallisiert in einem eigenen Strukturtyp.

Die Anionenteilgitter der beiden Telluride Rb_2Te_5 und Cs_2Te_5 sind ganz anders aufgebaut; sie werden durch eindimensional unendliche Polyanionen aus spitzenverknüpften Tellurhexringen charakterisiert. Beide Strukturen sind sehr ähnlich, aber nicht identisch [6, 7].

Uns interessierte zunächst die Frage nach der Struktur des Cs_2Se_5 . Darüber hinaus sollten Verbindungen $\text{M}_2\text{Te}_{5-x}\text{Se}_x$ ($x = 1\cdots 4$) dargestellt werden, um zu prüfen, inwieweit man in die Tellurpolyanionen Selen einbauen kann. Über die ersten Ergebnisse soll hier berichtet werden.

2. Darstellung des Cs_2Se_5

Die Synthese des Cs_2Se_5 gelingt durch Umsetzung der Elemente Caesium (99,93%, α -Ventron) und Selen (99,99%, Fluka) im Molverhältnis 2:5 in flüsigem Ammoniak. Die verwendete Apparatur ist gegenüber früher verwendeten [8, 9] zum Zwecke der besseren Dosierbarkeit der Alkalimetall-Ammoniak-Lösungen modifiziert. Ihre wichtigsten Teile sind in Abb. 1 dargestellt. Zunächst wird in einem Argon-Trockenkasten von einer vorher gewogenen, etwa 1 g Caesium enthaltenden Ampulle die Spitze abgebrochen. Die geöffnete Ampulle wird in die Einfüllvorrichtung ① überführt. Nach dem Ausschleusen wird ihre äußere Glashülle entfernt und die Vorrichtung schnell im kräftigen Argon-Gegenstrom in die Öffnung ② des Tropftrichters ③ geschoben. Durch gelindes Erwärmen des oberen Teils des Tropftrichters wird das Caesium flüssig und kann durch kurzzeitiges Anlegen eines leichten Unterdrucks in der Apparatur aus der Ampulle ausfließen und auf die Fritte tropfen. Nach Entfernen der Einfüllvorrichtung ① von der Apparatur kann die leere Ampulle unter den beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen zurückgewogen werden. Nun wird die berech-

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. P. Böttcher.

Abb. 1. Apparatur zur Darstellung von Polychalkogeniden MX_n ($\text{M} \triangleq$ Alkalimetall, Erdalkalimetall; $\text{X} \triangleq$ S, Se, Te; $n = 2 \dots 6$).

nete Menge Selen durch die Öffnung ④ im Argon-Gegenstrom eingefüllt. Anschließend wird, bei geschlossenem Hahn ⑤, über Natrium vorgetrocknetes Ammoniak aus dem Vorratsgefäß ⑥ in den Tropftrichter ③ und das Reaktionsgefäß ⑦ einkondensiert. Dabei dient der angeschmolzene Glaskragen ⑧ als spezieller Kühlmittelbehälter für den Tropftrichter. Durch Öffnen des Hahnes ⑤ wird die Alkalimetall-Ammoniak-Lösung in kleinen Portionen zu der ständig gerührten Ammoniak-Chalkogen-Suspension gegeben. Nach Beendigung der Reaktion wird für etwa eine Stunde weitergerührt, dann wird das Ammoniak aus dem Reaktionsgefäß ⑦ langsam in das Vorratsgefäß ⑥ zurückdestilliert.

Das Rohprodukt wird im Hochvakuum bei 60–80 °C während mehrerer Stunden von anhaften-

dem Restammoniak befreit. Cs_2Se_3 fällt unter diesen Bedingungen im allgemeinen als grauschwarzes, recht gut kristallisiertes Produkt an. In seltenen Fällen erhält man heterogene Gemenge, die bei 450 °C (Korundtiegel in Glasampulle, 3–4 Tage) homogenisiert werden können.

Die pyknometrisch bestimmte Dichtezahl ergibt sich zu 4,24, die röntgenographische Dichte errechnet sich zu 4,408 g cm^{-3} . Die relativ hohe Diskrepanz rührt mit aller Wahrscheinlichkeit von hartnäckig anhaftenden Ammoniak-Resten her.

Die Pulverdiagramme sowohl der Rohprodukte als auch der homogenisierten Proben sind identisch und lassen sich mit den aus der Einkristallstrukturuntersuchung erhaltenen atomaren Lageparametern vollständig und widerspruchsfrei indizieren.

3. Strukturermittlung des Cs_2Se_3

Ein Kristall der Abmessungen 0,15 mm $\times$ 0,10 mm $\times$ 0,05 mm wird in ein vorher mit Königswasser gereinigtes Markröhrchen eingeschmolzen und auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (Nonius) mit monochromatisierter $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung vermessen (Meßbereich: $1^\circ \leq \theta \leq 24^\circ$; $0 \leq h \leq 10$, $0 \leq k \leq 27$, $0 \leq l \leq 10$; ω - θ -scan, maximal 120 s/Reflex). In der asymmetrischen Einheit verbleiben 1404 beobachtete Strukturamplituden, von denen diejenigen 685 bei den Verfeinerungen verwendet werden, die die Bedingung $|F_{\text{obs}}| \geq 3\sigma|F_{\text{obs}}|$ erfüllen.

Die durch Verfeinerung von 25 zufällig ausgewählten Reflexen des Einkristalls erhaltenen Gitterkonstanten lauten: $a = 7,420(2)$ Å, $b = 18,879(4)$ Å, $c = 7,105(1)$ Å. Sie stimmen innerhalb der dreifachen Standardabweichung mit den aus den Pulverdiagrammen erhaltenen überein. Die Auslöschungsgesetze führen zu der Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$ (Nr. 19), die Zahl der Formeleinheiten ergibt sich zu 4.

Alle ermittelten Werte weisen darauf hin, daß Isotypie mit den im K_2S_5 -Typ kristallisierenden Verbindungen vorliegt. Ein auf dieser Grundlage erstellter Strukturvorschlag konvergiert schnell mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bei anisotroper Beschreibung der Temperaturparameter bei einem gewichteten R -Wert von 0,059 (SDP-Programmsystem [10], VAX 11/730-Rechner (D. E. C.) des Instituts für Anorganische Chemie, Gewicht $w = \sigma_{F_{\text{obs}}}^{-2}$) (Tab. II).

Tab. I. Cs₂Se₅: interatomare Abstände [Å] und Winkel [Grad].

Polyselenidkette		Se–Cs (<4,15)		Cs–Se (<4,15)	
Abstände zwischen gebundenen Atomen		Se(1) ^I –Cs(1) ^{II}	3,674(8)	Cs(1) ^I –Se(5) ^{II}	3,669(8)
Se(1)–Se(2)	2,33(1)	–Cs(1) ^I	3,692(8)	–Se(1) ^{II}	3,674(8)
Se(2)–Se(3)	2,38(1)	–Cs(2) ^{III}	3,711(8)	–Se(1) ^I	3,692(8)
Se(3)–Se(4)	2,34(1)	–Cs(1) ^I	3,739(8)	–Se(4) ^I	3,702(8)
Se(4)–Se(5)	2,29(1)	–Cs(2) ^{IV}	3,892(8)	–Se(2) ^{II}	3,736(8)
		–Cs(1) ^{II}	3,930(8)	–Se(1)	3,739(8)
				–Se(4) ^{II}	3,769(8)
Abstände zwischen nicht gebundenen Atomen		Se(2) ^I –Cs(2) ^{III}	3,705(9)	–Se(5) ^I	3,806(8)
		–Cs(1) ^{II}	3,736(8)	–Se(1) ^{II}	3,930(8)
		–Cs(2) ^{III}	3,745(9)		
Se(1)–Se(3)	3,80(1)	Se(3) ^I –Cs(2) ^I	3,894(9)	Cs(2) ^I –Se(5) ^I	3,545(7)
Se(2)–Se(4)	3,74(1)			–Se(5) ^{III}	3,681(9)
Se(3)–Se(5)	3,81(1)	Se(4) ^I –Cs(1) ^I	3,702(8)	–Se(2) ^{III}	3,705(9)
		–Cs(1) ^{II}	3,769(8)	–Se(1) ^{III}	3,711(8)
Bindungswinkel		–Cs(2) ^I	3,834(8)	–Se(2) ^{III}	3,745(9)
Se(1)–Se(2)–Se(3)	107,2(4)	–Cs(2) ^{III}	3,867(9)	–Se(5) ^{III}	3,751(9)
Se(2)–Se(3)–Se(4)	104,6(4)	Se(5) ^I –Cs(2) ^I	3,545(7)	–Se(4) ^I	3,834(8)
Se(3)–Se(4)–Se(5)	110,8(4)	–Cs(1) ^{II}	3,669(8)	–Se(4) ^{III}	3,867(9)
		–Cs(2) ^{III}	3,681(9)	–Se(1) ^{IV}	3,892(8)
Diederwinkel		–Cs(2) ^{III}	3,751(9)	–Se(3) ^I	3,893(9)
Se(1)/Se(2)/Se(3)–		–Cs(1) ^I	3,806(8)		
Se(2)/Se(3)/Se(4)	78,3				
Se(2)/Se(3)/Se(4)–		Cs–Cs (<5,5)			
Se(3)/Se(4)/Se(5)	64,4	Cs(1) ^I –Cs(1) ^{II}	4,383(6)	2×	
		Cs(1) ^I –Cs(2) ^{III}	4,277(6)		
		Cs(1) ^I –Cs(2) ^{IV}	4,354(6)		

Bedeutung der Superskripts: I (x, y, z); II (1/2–x, $\bar{y}$, 1/2+z); III (1/2+x, 1/2–y, $\bar{z}$); IV ($\bar{x}$, 1/2+y, 1/2–z).

Vierkreisdiffraktometer CAD 4

Strahlung:	AgK α , 55 KV, 20 mA
Kristallgröße:	0,15 mm × 0,1 mm × 0,05 mm
1/ μ (AgK α):	0,07 mm
Meßbereich:	0,01° ≤ θ ≤ 27°, ω - θ -scan
	0 ≤ h ≤ 10, 0 ≤ k ≤ 27, 0 ≤ l ≤ 10
Maximale Meßzeit:	120 s
Asymmetrische Einheit:	1404 F _{obs} mit F _{obs} ² ≥ 0,01 σ (F _{obs} ²), davon 685 F _{obs} mit F _{obs} ² ≥ 3 σ (F _{obs} ²)
Gitterkonstanten:	a = 7,420(2) Å b = 18,879(4) Å c = 7,105(1) Å
Rauminkremente:	Cs ⁺ , 26 cm ³ mol ^{–1} ; Se ₅ ^{2–} , 98 cm ³ mol ^{–1}
Zahl der Formeleinheiten:	4
Raumgruppe:	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , Nr. 19
Punktlagen:	alle Atome in 4a
R _{anisotrop} :	0,078 (ungewichtet); 0,059 (gewichtet)
Maximale Restelektronendichte der Differenz-Fourier-Synthese:	2,5 e Å ^{–3}
Röntgenographische Dichte:	4,408 g cm ^{–3}
Pyknometrische Dichtezahl:	4,24

Tab. II. Strukturdaten des Cs₂Se₅.Tab. III. Cs₂Se₅, Lageparameter und Temperaturfaktoren U_{ij} · 10³ [Å].

	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cs(1)	0,4193(6)	0,5140(2)	0,6202(6)	25(2)	26(2)	50(2)	– 3(2)	– 4(3)	3(3)
Cs(2)	0,2493(7)	0,8390(2)	0,0783(7)	35(2)	24(2)	49(2)	2(3)	4(4)	2(3)
Se(1)	0,923(1)	0,5217(3)	0,601(1)	40(4)	32(3)	38(4)	– 1(4)	– 3(5)	2(5)
Se(2)	0,8668(9)	0,6237(4)	0,425(1)	34(5)	49(4)	46(4)	9(4)	9(5)	7(4)
Se(3)	0,123(1)	0,6987(4)	0,458(1)	84(7)	29(4)	62(6)	–16(5)	9(6)	– 5(4)
Se(4)	0,338(1)	0,6503(4)	0,255(1)	48(5)	39(4)	49(4)	– 6(4)	– 2(5)	18(4)
Se(5)	0,245(1)	0,6576(3)	0,949(1)	20(3)	27(3)	74(5)	– 1(4)	13(5)	–12(4)

4. Diskussion der Struktur des Cs_2Se_5

Cs_2Se_5 kristallisiert im K_2S_5 -Typ ([1]; Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$; $Z = 4$). Wegen der Raumgruppen-Symmetrie müssen die vier in der Elementarzelle enthaltenen *trans*-konformierten Se_5^{2-} -Ketten gleiche Händigkeit aufweisen. Für das untersuchte Kristallindividuum ist die absolute Konfiguration bestimmt worden; es treten rechtshändige Se_5^{2-} -Schrauben auf (Abb. 2).

Alle charakteristischen Winkel und Abstände schließen sich dem ausführlich an anderer Stelle diskutierten Gang an bzw. ergänzen das dort entwickelte Bild [3].

Die vier Bindungsabstände in der Polyanionkette betragen $\text{Se}(1)–\text{Se}(2)$ 2,33 Å, $\text{Se}(2)–\text{Se}(3)$ 2,38 Å, $\text{Se}(3)–\text{Se}(4)$ 2,34 Å und $\text{Se}(4)–\text{Se}(5)$ 2,29 Å. Die bei Berücksichtigung der dreifachen Standardabweichung untereinander gleichlangen terminalen Bindungen sind kürzer als die mittleren; von den beiden mittleren ist der Abstand $\text{Se}(2)–\text{Se}(3)$ besonders lang (Tab. I).

Abb. 2. Projektion der Struktur des Cs_2Se_5 auf die b – c -Ebene längs $[100]$. Höhenangaben in Bruchteilen der a -Achse. Schwarze Kreise: Caesium; offene Kreise: Selen.

Die drei nicht durch Bindungen verknüpften Atompaare in der Kette ($\text{Se}(1) \cdots \text{Se}(3)$, $\text{Se}(2) \cdots \text{Se}(4)$, $\text{Se}(3) \cdots \text{Se}(5)$) weisen Abstände von 3,80 Å, 3,74 Å und 3,81 Å auf. Sie sind, ebenso wie im einzig weiteren bisher bekannten Pentaselenid Rb_2Se_5 [2], etwas größer als der kürzeste Abstand zwischen zwei verschiedenen Se_5^{2-} -Ketten (3,69(1) Å). Die Polyanionen in den Seleniden können also nicht als vollständig voneinander isolierte Spezies angesehen werden. Dieser Trend verstärkt sich noch, wenn man zu den Telluriden übergeht. Die Verhältnisse und die Konsequenzen, die daraus folgen, sind ebenfalls an anderer Stelle ausführlich diskutiert worden [3, 6, 7].

Die Zahl der die Kettenatome $\text{Se}(1)–\text{Se}(5)$ koordinierenden Caesium-Atome nimmt fast symmetrisch von den Kettenenden zur Kettenmitte hin ab: $\text{Se}(1)$ wird von sechs Cs, $\text{Se}(2)$ von drei Cs, $\text{Se}(3)$ von einem Cs, $\text{Se}(4)$ von vier Cs und $\text{Se}(5)$ von fünf Cs umgeben (Tab. I). Umgekehrt werden die Caesiumatome von neun bzw. zehn Selenatomen umgeben (Tab. I).

Schließlich fügen sich sowohl die Bindungswinkel als auch die Dieder-Winkel in das bislang entwickelte Bild ein, wobei insbesondere die Dieder-Winkel die für *trans*-konformierte X_5^{2-} -Ketten zu erwartenden Werte annehmen (Tab. I).

5. Zur Darstellung und Struktur von Rb_2TeSe_4

Die Verbindung wird dargestellt, indem man Gemenge aus Rb_2Se_3 , Se und Te einer Schmelzreaktion unterzieht (Korundtiegel in Quarzampulle; 600 °C, 5 Tage). Ein geeignetes Gemenge der gewünschten Zusammensetzung erhält man auch dann, wenn man metallisches Rubidium, Selen und Tellur in der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Apparatur in flüssigem Ammoniak umsetzt. Diese Rohprodukte werden dann durch die sich anschließende Schmelzreaktion homogenisiert.

Rb_2TeSe_4 fällt als mikrokristallines, grauschwarzes Produkt an, seine pyknometrisch bestimmte Dichtezahl beträgt 4,38 (röntgenographische Dichte: 4,464 g cm^{-3}). Es ist bisher nicht gelungen, geeignete Einkristalle zu erhalten. Die Zusammensetzung und die Gitterkonstanten lassen jedoch Isotypie zu dem Pentatellurid Rb_2Te_5 [6] vermuten:

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [Grad]
Rb_2TeSe_4	11,473(3)	8,590(1)	5,253(1)	119,75(2)
Rb_2Te_5	12,166(3)	9,140(1)	5,758(1)	121,09(2)

Rb_2Te_5 enthält eindimensional-unendliche Polyanionen, welche aus einer Baugruppe entwickelt werden können, die aus einem zentralen, vierbindigen und vier zweibindigen Telluratomen besteht: $\frac{1}{2}[\text{TeTe}_4^{2-}]$. In dem für die Struktur des Rb_2TeSe_4 zugrunde gelegten Vorschlag ist davon ausgegangen worden, daß die vier Selenatome die vier zweibindigen Telluratome im Anion des Rb_2Te_5 substituieren. Damit wäre das Anion des Rb_2TeSe_4 in der Form $\frac{1}{2}[\text{TeSe}_4^{2-}]$ beschreibbar. Auf der Grundlage dieser Überlegungen ist eine Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (X-Ray 72 [11]) durchgeführt worden, wobei die $|F_{\text{obs}}|$ -Werte durch entsprechende Datenreduktion der Intensitäten einer Pulveraufnahme erhalten worden sind (Pulver-Diffraktometer STADI 2/PL, Fa. Stoe; $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung, fokussierender Graphit-Monochromator; $56 |F_{\text{obs}}|$ bis $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 0,37$).

Die Rechnungen konvergieren für isotrope, individuelle Temperaturparameter bei einem konventionellen R -Wert von 0,11; aus den atomaren Lageparametern lassen sich die in Abb. 3 eingezeichneten interatomaren Abstände und Winkel im Polyanion errechnen.

Abb. 3. Ausschnitt aus einer der eindimensional-unendlichen Anion-Ketten $\frac{1}{2}[\text{TeSe}_4^{2-}]$ des Rb_2TeSe_4 . Schraffierte Kreise: Tellur; offene Kreise: Selen.

Mit der bei dieser Genauigkeit der Verfeinerung notwendigen Vorsicht ergibt sich folgende Interpretation: Der Strukturvorschlag ist richtig; insbesondere behält das zentrale, vierbindige Tellur seine strukturelle Sonderstellung bei. Seine Rolle kann nicht von Selenatomen übernommen werden. Der Selen-Selen-Abstand von 2,5 Å ist gegenüber sonst beobachteten Abständen von 2,35 Å zu lang. Der Tellur-Selen-Abstand jedoch liegt bei dem vorhersagbaren Wert: In allen Telluriden, die eine dem Rb_2Te_5 vergleichbare Baueinheit aus vierbindigem Tellur enthalten, liegt der Tellur-Tellur-Abstand zwischen dem vierbindigen und den zweibindigen Atomen stets bei 3,05 Å. Verglichen mit dem als kovalenten Einfachbindungsabstand geltenden Wert für Tellur von 2,75 Å ist das eine Aufweitung von 11%. Dementsprechend sollte der Tellur-Selen-Abstand im Anion des Rb_2TeSe_4 um den gleichen Betrag größer sein als die Summe der kovalenten Radien von Tellur und Selen ($1,18 \text{ Å} + 1,38 \text{ Å} = 2,56 \text{ Å}$; $2,56 \text{ Å} + 0,28 \text{ Å} = 2,84 \text{ Å}$). Diese Erwartung trifft genau ein.

Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD xxxxx, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] B. Kelly und P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 1314.
- [2] P. Böttcher, Z. Kristallogr. **150**, 65 (1979).
- [3] P. Böttcher und K. Kruse, J. Less-Common Met. **83**, 115 (1982).
- [4] B. Leclerc und T. S. Kabré, Acta Crystallogr. **B31**, 1675 (1975).
- [5] P. Böttcher und R. Keller, Z. Naturforsch. **39b**, 577 (1984).
- [6] P. Böttcher und U. Kretschmann, J. Less-Common Met. **95**, 81 (1983).
- [7] P. Böttcher und U. Kretschmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **491**, 39 (1982).
- [8] H. Föppl, E. Busmann und F.-K. Frohrath, Z. Anorg. Allg. Chem. **314**, 12 (1962).
- [9] F. Fehér und H.-J. Berthold, Z. Anorg. Allg. Chem. **273**, 144 (1953).
- [10] B. A. Frenz in Computing in Crystallography, H. Schenk et al., Hrsg., Delft University Press, Delft 1978.
- [11] J. U. Stewart, G. J. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickinson und S. R. Hall, Computer Science Center, Univ. of Maryland, Technical Report TR-192, 1972.