

# Natriumnitridometallate, $\text{Na}_3\text{MN}_3$ , von Molybdän(VI) und Wolfram(VI) mit $[\text{CrO}_2\text{O}_{2/2}]$ -isosteren $[\text{MoN}_2\text{N}_{2/2}]^{3-}$ -Ketten

D. Ostermann, U. Zachwieja und H. Jacobs

Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, Postfach 500 500, W-4600 Dortmund 50 (Deutschland)

(Eingegangen am 22. Juli 1992)

## Abstract

Molybdenum as well as tungsten powder react with an excess of  $\text{NaNH}_2$  in autoclaves in a temperature range of 450–600 °C to sodium nitrido metallates(VI),  $\text{Na}_3\text{MN}_3$ .  $\text{Na}_3\text{MoN}_3$  forms dark-red transparent crystals. Its structure was determined from X-ray single crystal data: space group *Cc*,  $Z=8$ ,  $a=13.854(5)$  Å,  $b=10.889(2)$  Å,  $c=6.366(2)$  Å,  $\beta=117.23(3)^\circ$ ,  $R/R_w=0.065/0.072$  with  $N(F_o^2)\geq 3\sigma(F_o^2)=1745$ ,  $N(\text{var})=68$ .  $\text{Na}_3\text{MoN}_3$  contains chains of corner-sharing  $[\text{MoN}_2\text{N}_{2/2}]$ -tetrahedra in accordance with the extended Zintl–Klemm principle.  $\text{Na}_3\text{WN}_3$  powder is yellow and Guinier data revealed an isotypic structure to the molybdenum compound: space group *Cc*,  $Z=8$ ,  $a=13.777(3)$  Å,  $b=10.999(2)$  Å,  $c=6.401(2)$  Å,  $\beta=117.18(2)^\circ$ .

## Zusammenfassung

Molybdän- sowie Wolframpulver reagieren mit überschüssigem  $\text{NaNH}_2$  in Edelstahlautoklaven bei Temperaturen von 450–600 °C zu Natriumnitridometallaten(VI),  $\text{Na}_3\text{MN}_3$ . Beide Verbindungen hydrolysieren an der Luft innerhalb weniger Minuten zu  $\text{Na}_2\text{MO}_4$ .  $\text{Na}_3\text{MoN}_3$  bildet durchscheinende, dunkelrote Kristalle, deren Struktur durch Einkristallröntgendaten geklärt werden konnte: Raumgruppe *Cc*,  $Z=8$ ,  $a=13,854(5)$  Å,  $b=10,889(2)$  Å,  $c=6,366(2)$  Å,  $\beta=117,23(3)^\circ$ ,  $R/R_w=0,065/0,072$  mit  $Z(F_o^2)\geq 3\sigma(F_o^2)=1745$ ,  $Z(\text{var})=68$ . Im  $\text{Na}_3\text{MoN}_3$  liegen in Übereinstimmung mit dem erweiterten Zintl–Klemm-Konzept Ketten aus spitzenverknüpften  $[\text{MoN}_2\text{N}_{2/2}]$ -Tetraedern vor.  $\text{Na}_3\text{WN}_3$  ist gelb und nach Guinierdaten isotyp zur Molybdänverbindung: Raumgruppe *Cc*,  $Z=8$ ,  $a=13,777(3)$  Å,  $b=10,999(2)$  Å,  $c=6,401(2)$  Å,  $\beta=117,18(2)^\circ$ .

## 1. Einleitung

Der Kenntnisstand über ternäre Nitride von Metallen der 6. Nebengruppe beschränkt sich hauptsächlich auf Verbindungen mit Lithium [1, 2] und mit Erdalkalimetallen [3, 4], wobei die Präparation in den meisten Fällen ausgehend von den Elementen bzw. den binären Nitriden erfolgt. Nachdem Guyader u.a. [5] zum erstenmal durch Umsetzung des Oxidnitrids  $\text{NaGeON}$  mit  $\text{NH}_3$  zu einem ternären Nitrid eines schwereren Alkalimetalls gelangte, erschlossen Jacobs und von Pinkowski [6] durch die Reaktion von Tantal(V)-Verbindungen mit überschüssigem Alkalimetallamid einen neuen Syntheseweg zur Darstellung ternärer Nitride  $\text{MTaN}_2$  mit  $M\equiv\text{Na,K,Rb,Cs}$ .

Hier werden Ergebnisse vorgestellt, die wir bei der modifizierten Anwendung dieses Synthesepinzips auf Metalle der 6. Nebengruppe erhielten.

## 2. Experimentelles

Vorangegangene Arbeiten [7] haben gezeigt, daß Molybdän(VI)- und Wolfram(VI)-oxide im Gegensatz zu den entsprechenden Tantal(V)-oxiden [6] mit  $\text{NaNH}_2$  zu quaternären Oxidnitriden reagieren. Aus diesem Grund wurde auf die Metalle in elementarer Form als Edukte zurückgegriffen.

## 3. Darstellung

$\text{NaNH}_2$  wurde durch Umsetzung des Metalls (Fa. E. Merck, Darmstadt, 99,9%) mit  $\text{NH}_3$  (Fa. Messer-Griesheim, 99,999%) in einem Autoklav [8] erhalten. Mo und W (Reinheit: 99,95% bzw. 99,98%) wurden von der Fa. Ventron GmbH, Karlsruhe bezogen und im Fall von Wolfram durch Reduktion mit  $\text{H}_2$  in einer

Strömungsapparatur [9] bei 950 °C von oberflächlichen Oxidkontaminationen befreit.

Molybdänpulver reagiert innerhalb von 6 d bei 600 °C mit überschüssigem  $\text{NaNH}_2$  in einem Edelstahlautoklav ( $n_{\text{Na}}:n_{\text{Mo}} = 10:1$ ) zu  $\text{Na}_3\text{MoN}_3$ , welches unter den gewählten Bedingungen nicht phasenrein vorlag. Röntgenographisch war NaH als Nebenprodukt nachweisbar. Bei niedrigeren Temperaturen sinkt der Umsatzgrad, während bei niedrigeren  $n_{\text{Na}}:n_{\text{Mo}}$ -Verhältnissen eine weitere offenbar molybdänreichere Phase als Hauptprodukt anfällt. Sie sieht metallisch grau aus und ist sehr duktil.

Wolframpulver setzt sich innerhalb von 6 d bei 600 °C in Autoklaven mit  $\text{NaNH}_2$  ( $n_{\text{Na}}:n_{\text{W}} = 6:1$ ) zu  $\text{Na}_3\text{WN}_3$  um. Niedrigere Temperaturen und stöchiometrische Eduktverhältnisse rufen geringere Umsatzgrade hervor, während höhere  $n_{\text{Na}}:n_{\text{W}}$ -Verhältnisse die Bildung von Nebenprodukten zur Folge haben, welche röntgenographisch an Einkristallen und am Pulver als triklin Phase  $\text{Na}_4\text{WX}_4$  mit  $\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{NH}$  [10] charakterisiert werden konnten. NaH konnte als Begleitprodukt nicht nachgewiesen werden. Unter den gewählten Synthesebedingungen liegt  $\text{Na}_3\text{WN}_3$  ausschließlich mikrokristallin vor.

Alle Edukte und Produkte wurden in mit getrocknetem Argon gefüllten Handschuhkästen [8] gehandhabt. Die Phasengemische wurden zur Entfernung von  $\text{NH}_3$ -löslichen Verunreinigungen, wie z. B. durch Zersetzung überschüssigen Amids nach  $\text{NaNH}_2 \rightarrow \text{Na} + 1/2\text{N}_2 + \text{H}_2$  entstandenem, elementarem Natrium mit flüssigem  $\text{NH}_3$  bei Raumtemperatur gewaschen.

Wir nehmen an, daß die Nitride sich folgendermaßen bilden:  $\text{NaNH}_2$  zersetzt sich bei den Synthesetemperaturen in Autoklaven langsam. Der entstehende Wasserstoff diffundiert durch das Autoklavmaterial. Dadurch wird ein erheblicher  $\text{N}_2$ -Druck aufgebaut. Dieser begünstigt die Bildung der Nitride. Inwieweit Mo bzw. W vorher zu Amidometallaten o. ä. reagieren, kann von uns nicht beantwortet werden.

#### 4. Thermochemische Untersuchungen

DTA-Untersuchungen von optisch separierten  $\text{Na}_3\text{MoN}_3$ -Kristallen bis einschließlich 550 °C auf einem Thermoanalyser (TA 2000 der Fa. Mettler, Zürich) bei einer Aufheizrate von 4 °C  $\text{min}^{-1}$  in Al-Pfännchen unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas zeigten bei 490 °C einen reversiblen, endothermen DTA-Effekt, der nicht auf einem Schmelzvorgang beruht, da die Kristalle ihre äußere Form beibehielten.

$\text{Na}_3\text{MoN}_3$  und  $\text{Na}_3\text{WN}_3$  wurden in abgeschmolzenen Quarzglasampullen unter Vakuum bis maximal 950 °C erhitzt.  $\text{Na}_3\text{MoN}_3$  zerfällt noch unterhalb von 600 °C in Mo und die kubisch flächenzentrierte Hochtempe-

raturphase  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ , welche unterhalb von 600 °C in einem engen Homogenitätsbereich stabil ist [11]. Der Zerfall von  $\text{Na}_3\text{WN}_3$  setzt erst bei 800 °C ein, offenbar ohne die Bildung eines binären Nitrids als Zwischenstufe. Da sich bei Umsetzungen von Cr-Pulver mit  $\text{NaNH}_2$  unter analogen Bedingungen lediglich die binären Nitride CrN und  $\text{Cr}_2\text{N}$  bilden, ist eine Abnahme

TABELLE 1. Meßtechnische und kristallographische Daten zur röntgenographischen Strukturbestimmung von  $\text{Na}_3\text{MoN}_3$

Strahlung	Mo $K\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Kristallgröße	$0,2 \times 0,1 \times 0,2 \text{ mm}^3$
$1/\mu$	0,321 mm
Meßbereich	$1^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$
$h, k, l$	$\pm 19, -1$ bis 15, $-1$ bis 8
$R_{\text{intern}} (F_o)$	1,9%
Zellparameter	$a = 13,854(5) \text{ \AA}$ $b = 10,889(2) \text{ \AA}$ $c = 6,366(2) \text{ \AA}$ $\beta = 117,23(3)^\circ$ $V = 853,9 \text{ \AA}^3$
Dichte (rö)	$3,219 \text{ g cm}^{-3}$
Formeleinheiten	8
Absorptionskorrektur	empirisch [14] 57,5% min. rel. Transmission
Raumgruppe	Cc (Nr. 9)
$F_o$ asymm. Einheit	1775
davon $F_o^2 \geq 3\sigma F_o^2$	1745
Z (Var.)	68
$R/R_w$ ( $w=1$ )	0,065/0,072
Extinktionskoeff.	$1,53(5) \times 10^{-6}$
Max. Restel.-dichte	$2,8 \text{ e \AA}^{-3}$

TABELLE 2a. Punktlagen, Besetzungen, Lageparameter und isotrope Temperaturparameter in  $\text{\AA}^2$  für  $\text{Na}_3\text{MoN}_3$

Lage	Besetzung	x	y	z	B
4a	4 Mo(1)	0	0,23793(8)	0	0,50(1)
4a	4 Mo(2)	0,25034(9)	0,2511(1)	0,5752(2)	0,94(2)
4a	4 N(1)	0,004(1)	0,393(1)	0,906(3)	2,1(2)
4a	4 N(2)	0,022(1)	0,126(2)	0,822(4)	3,8(4)
4a	4 N(3)	0,242(1)	0,384(2)	0,735(3)	2,4(3)
4a	4 N(4)	0,2920(9)	0,127(1)	0,781(2)	1,0(2)
4a	4 N(5)	0,605(1)	0,285(1)	0,823(3)	2,1(2)
4a	4 N(6)	0,356(1)	0,290(2)	0,469(4)	3,6(4)
4a	4 Na(1)	0,4918(5)	0,2163(5)	0,015(1)	1,54(9)
4a	4 Na(2)	0,3806(6)	0,0206(6)	0,578(1)	2,0(1)
4a	4 Na(3)	0,6249(5)	0,0201(5)	0,814(1)	0,85(7)
4a	4 Na(4)	0,2379(7)	0,2483(8)	0,037(2)	3,2(2)
4a	4 Na(5)	0,6173(5)	0,5256(6)	0,628(1)	1,6(1)
4a	4 Na(6)	0,3641(7)	0,4864(9)	0,120(2)	3,8(2)

TABELLE 2b. Koeffizienten anisotroper Temperaturfaktoren  $U_{ij} \times 10^3$  in  $\text{\AA}^2$  für  $\text{Na}_3\text{MoN}_3$

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Mo(1)	8,4(3)	2,7(3)	10,7(3)	-0,3(4)	6,8(2)	-1,1(5)
Mo(2)	11,4(4)	10,4(4)	11,0(4)	2,4(4)	2,6(3)	2,5(4)

TABELLE 3.  $\text{Na}_3\text{WN}_3$ : Indizierung, gemessene und berechnete  $d$ -Werte (Guinier-Daten, Cu  $K\alpha_1$ -Strahlung) sowie Vergleich geschätzter und mit den Lage- und isotropen Temperaturparametern von Tabelle 2 berechneten Intensitäten (Programm LAZY-PULVERIX [13])

$h\ k\ l$	$d_{\text{gem}}$	$d_{\text{ber}}$	$I_{\text{gesch}}$	$I_{\text{ber}}$
1 1 -1	5,538	5,532	100	51,9
0 2 0	5,514	5,500	100	100
1 1 1	4,131	4,122	100	84,6
3 1 -1	4,101	4,091	100	81,0
1 3 -1	3,184	3,182	20	17,2
4 0 0	3,070	3,064	20	24,1
0 0 2	2,850	2,847	20	21,9
1 3 1	2,829	2,829	30	18,2
4 0 -2		2,827		17,8
3 3 -1	2,822	2,819	20	18,4
2 2 -2	2,768	2,766	20	12,6
0 4 0	2,753	2,750	20	32,6
4 2 0	2,678	2,677	50	69,5
0 2 2	2,529	2,528	40	31,7
4 2 -2	2,516	2,514	40	37,8
2 0 2	2,225	2,223	10	6,3
3 3 1	2,212	2,212	10	4,7
6 0 -2	2,205	2,204	10	6,2
5 3 -1	2,205	2,202	10	4,8
3 1 -3	2,094	2,095	10	11,0
1 5 -1	2,081	2,080	10	5,5
2 2 2	2,062	2,061	5	2,8
4 4 0	2,047	2,047	10	9,4
6 2 -2		2,045		2,8
0 4 2	1,977	1,978	20	21,4
4 4 -2	1,970	1,971	20	18,0
5 1 1	1,920	1,921	10	11,1
7 1 -1	1,911	1,912	10	10,4
3 3 -3	1,843	1,844	20	13,9
0 6 0	1,833	1,833	10	5,3
1 1 3	1,736	1,736	10	9,3
4 0 2	1,729	1,729	10	4,9
5 3 1	1,722	1,722	10	5,8
7 1 -3		1,722		9,2
4 2 2	1,649	1,649	10	12,1
8 2 -2	1,636	1,637	10	10,5
4 6 0	1,573	1,573	10	13,2

$a = 13,777(3)$  Å,  $b = 10,999(2)$  Å,  $c = 6,401(2)$  Å,  $\beta = 117,18(2)^\circ$  und  $V = 862,9$  Å<sup>3</sup>.

der thermodynamischen Stabilität von Alkalimetallnitridometallaten innerhalb der 6. Nebengruppe vom W zum Cr hin anzunehmen.

## 5. Röntgenographische Untersuchungen

An dunkelroten  $\text{Na}_3\text{MoN}_3$ -Kristallen wurden Präzessionsaufnahmen (Mo  $K\alpha$ ) angefertigt. Die ließen sich ebenso wie Guinierdiagramme mit einer monoklinen C-Zelle interpretieren. Das Sammeln von Intensitätsdaten geschah auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD 4, Fa. Enraf-Nonius) mit Mo  $K\alpha$ -Strahlung. Aufgrund der Auslöschungsbedingung  $h0l$  nur mit  $l = 2n$

vorhanden, standen die Raumgruppen  $Cc$  und  $C2/c$  zur Diskussion. Bei der Strukturrechnung (Direkte Methoden, Programmsystem SDP [12]) zeigte sich eindeutig, daß die azentrische Raumgruppe  $Cc$  zutrifft. Die Verfeinerung anisotroper Temperaturfaktoren gelang nur für die Mo-Atome. Meßtechnische und kristallographische Daten sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Im Falle von  $\text{Na}_3\text{WN}_3$  zeigt die Auswertung von Guinieraufnahmen (Vakuum Guinierkamera FR 552, Fa. Enraf-Nonius, Cu  $K\alpha_1$ ) in Tabelle 3, daß die Mo- und W-Verbindung isotyp sind.

## 6. Strukturbeschreibungen und Diskussion

Die Struktur von  $\text{Na}_3\text{MoN}_3$  ist aus eindimensional unendlich über Spitzen verknüpften  $[\text{MoN}_4]$ -Tetraedern aufgebaut, welche untereinander durch Na-Atome verbunden sind. Die auf diese Weise gebildeten  $[\text{MoN}_2\text{N}_{2/2}]$ -Ketten verlaufen zickzackförmig längs der Flächendiagonalen in Richtung [101] (vgl. Abb. 1).

Abstände und Winkel im  $\text{Na}_3\text{MoN}_3$  sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Die Abstände  $d(\text{Mo-N})$  der terminalen Stickstoffatome sind im Mittel etwa 0,1 Å kürzer als diejenigen der verbrückenden (vgl. Abb. 2).

Vergleichbare Abstandsdifferenzen beobachtet man z. B. auch in den  $[\text{CrO}_2\text{O}_{2/2}]$ -Tetraederketten von Chrom(VI)-oxid ( $d(\text{Cr-O})_{\text{terminal}} = 1,60$  Å und

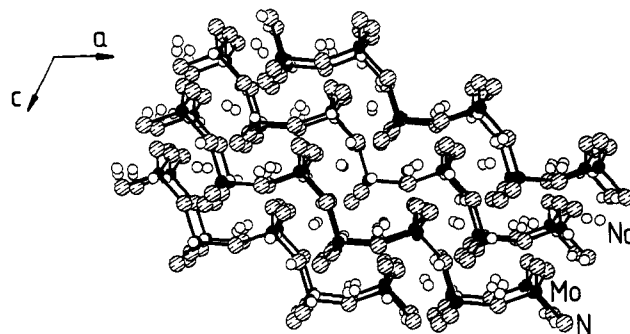


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Struktur von  $\text{Na}_3\text{MoN}_3$  in Richtung [010].

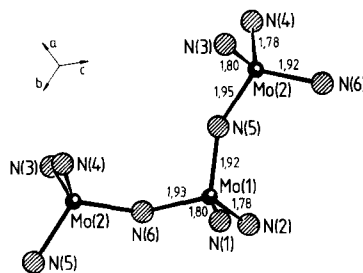


Abb. 2. Ausschnitt einer  $(\text{MoN}_2\text{N}_{2/2})$ -Kette im  $\text{Na}_3\text{MoN}_3$ .

TABELLE 4. Abstände und Winkel im  $\text{Na}_3\text{MoN}_3$  sind

Mo(1)–1 N(1)	1,80(2)	Mo(2)–1 N(3)	1,80(2)		
Mo(1)–1 N(2)	1,78(2)	Mo(2)–1 N(4)	1,78(1)		
Mo(1)–1 N(5)	1,92(1)	Mo(2)–1 N(5)	1,95(1)		
Mo(1)–1 N(6)	1,93(1)	Mo(2)–1 N(6)	1,92(1)		
$\angle$ N(1)–Mo(1)–N(2)	112,7(7)	$\angle$ N(3)–Mo(2)–N(4)	105,9(7)		
$\angle$ N(1)–Mo(1)–N(5)	110,7(6)	$\angle$ N(3)–Mo(2)–N(5)	108,4(5)		
$\angle$ N(1)–Mo(1)–N(6)	107,5(6)	$\angle$ N(3)–Mo(2)–N(6)	106,4(7)		
$\angle$ N(2)–Mo(1)–N(5)	109,1(7)	$\angle$ N(4)–Mo(2)–N(5)	108,5(5)		
$\angle$ N(2)–Mo(1)–N(6)	107,3(7)	$\angle$ N(4)–Mo(2)–N(6)	112,5(6)		
$\angle$ N(5)–Mo(1)–N(6)	109,5(6)	$\angle$ N(5)–Mo(2)–N(6)	114,7(7)		
$\angle$ Mo(1)–N(5)–Mo(2)	147,9(7)	$\angle$ Mo(1)–N(6)–Mo(2)	148(1)		
Na(1)–1 N(2)	2,48(2)	Na(2)–1 N(4)	2,35(1)	Na(3)–1 N(3)	2,41(1)
Na(1)–1 N(5)	2,51(1)	Na(2)–1 N(1)	2,44(2)	Na(3)–1 N(1)	2,44(1)
Na(1)–1 N(4)	2,65(1)	Na(2)–1 N(4)	2,45(1)	Na(3)–1 N(1)	2,54(2)
Na(1)–1 N(1)	2,69(2)	Na(2)–1 N(1)	2,60(1)	Na(3)–1 N(3)	2,63(2)
		Na(2)–1 N(6)	2,99(2)	Na(3)–1 N(5)	2,90(2)
Na(4)–1 N(3)	2,44(2)	Na(5)–1 N(4)	2,42(1)	Na(6)–1 N(2)	2,32(2)
Na(4)–1 N(4)	2,47(1)	Na(5)–1 N(2)	2,43(2)	Na(6)–1 N(3)	2,51(2)
Na(4)–1 N(5)	2,51(2)	Na(5)–1 N(2)	2,44(2)	Na(6)–1 N(3)	2,56(1)
Na(4)–1 N(2)	2,97(2)	Na(5)–1 N(5)	2,78(2)	Na(6)–1 N(6)	2,61(2)
		Na(5)–1 N(5)	2,94(2)		

Na–Na  $\geq 3,00$  Na–Mo  $\geq 3,06$ 

$d(\text{Cr}=\text{O}_{\text{verbrückend}}) = 1,75 \text{ \AA}$  [15]. Den kürzeren  $d(\text{Cr}=\text{O})$  der terminalen O-Atome werden Doppelbindungsanteile zugeschrieben. Auch hier zeigt sich die Tragweite des erweiterten Zintl-Klemm-Konzeptes [16]. Die isoelektronischen Baueinheiten  $[\text{MoN}_2\text{N}_{2/2}]^{3-}$  und  $[\text{CrO}_2\text{O}_{2/2}]$  weisen das gleiche Verknüpfungsmuster auf.

Die Abstände  $d(\text{Na}=\text{N})$  liegen bei stark variierender Koordination der Na-Atome in der gleichen Größenordnung wie z. B. bei  $\text{NaTaN}_2$  [6]. Neben einer offensichtlichen Zunahme der thermodynamischen Stabilität von Natriumnitridometallaten innerhalb der 6. Nebengruppe ist die Realisierung der für Mo und W höchstmöglichen Oxidationsstufe +6 unter reduzierenden Synthesebedingungen bemerkenswert. Die Kristalle von  $\text{Na}_3\text{MoN}_3$  sind in den Autoklaven bei Raumtemperatur in festem Na – entstanden durch Zersetzung von überschüssigem  $\text{NaNH}_2$  – eingebettet.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachbeihilfen.

## Literatur

- 1 R. Juza und J. Haug, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **309** (1961) 276.
- 2 A. Gudat, S. Haag, R. Kniep und A. Rabenau, *Z. Naturforsch.*, **45b** (1990) 111.
- 3 R. Karam und R. Ward, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 1849.
- 4 A. Gudat, P. Höhn, R. Kniep und A. Rabenau, *Z. Naturforsch.*, **46b** (1991) 566.
- 5 J. Guyader, P. L'Haridon, Y. Laurent, R. Jacquet und G. Raoult, *J. Solid State Chem.*, **54** (1984) 251.
- 6 H. Jacobs und E. von Pinkowski, *J. Less-Common Met.*, **146** (1989) 147.
- 7 D. Ostermann, *Diplomarbeit*, Universität Dortmund, 1988.
- 8 H. Jacobs und D. Schmidt, *Curr. Topics Mater. Sci.*, **8** (1982) 381.
- 9 D. Ostermann, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1992.
- 10 D. Ostermann, B. Harbrecht und H. Jacobs, in Vorbereitung.
- 11 P. Ettmayer, *Monatsh. f. Chem.*, **101** (1970) 127.
- 12 B. A. Frenz, in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsfeld und G. C. Bassi (Hrsgn.), *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft, 1978.
- 13 K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.*, **10** (1977) 73.
- 14 A. C. T. North, D. C. Phillips und F. Scott Mathews, *Acta Crystallogr.*, **A24** (1968) 351.
- 15 J. S. Stephens und D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.*, **B26** (1970) 222.
- 16 W. Bronger und P. Müller, *J. Less-Common Met.*, **100** (1984) 241.