

Neue Sesquisulfide der Lanthanoide im U_2S_3 -Typ: Tb_2S_3 und Dy_2S_3

New U_2S_3 -Type Sesquisulfides of the Lanthanides: Tb_2S_3 and Dy_2S_3

Thomas Schleid

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Callinstraße 9, W-3000 Hannover 1

Z. Naturforsch. **47b**, 45–50 (1992); eingegangen am 12. Juli 1991

Lanthanide Sesquisulfides, Crystal Structure

New sesquisulfides of the lanthanides with the U_2S_3 -type structure (M_2S_3 , $M = Tb$ and Dy) were prepared through the oxidation of $TbClH_{0.67}$ and $DyCl_2$, respectively, with appropriate amounts of sulfur in the presence of NaCl fluxes in silica protected sealed tantalum containers at 850 °C for at least seven days. The preparation from the elements ($2M + 3S$; $M = Tb$ and Dy) under otherwise analogous reaction conditions and temperatures was also successful when equimolar fluxes of NaCl were applied. The crystal structure was determined from single crystal data for Tb_2S_3 and Dy_2S_3 , both crystallizing with the U_2S_3 -type structure (orthorhombic, $Pnma$, $Z = 4$; Tb_2S_3 : $a = 1067.87(8)$, $b = 388.06(4)$, $c = 1049.07(7)$ pm; Dy_2S_3 : $a = 1062.45(7)$, $b = 386.59(4)$, $c = 1044.36(8)$ pm) when prepared under the above-mentioned conditions.

Einleitung

Tb_2S_3 gilt als dimorph [1]: Unter Normalbedingungen tritt es im sog. A-Typ [2] (Prototyp: $A-Gd_2S_3$ [3]), bei höheren Temperaturen und/oder Drücken im C-Typ [4], einer Defektvariante der Th_3P_4 -Struktur gemäß $M_{2.67}S_4$ ($\equiv M_2S_3$, Prototyp: $C-Ce_2S_3$ [5]), auf. Die Koordinationszahl des Kations beträgt 7 und 8 im A- (bekappte trigonale Prismen) und 8 im C-Typ (Trigon-Dodekaeder). Für Dy_2S_3 kommt, zusätzlich zum A- [2] und C-Typ [4, 6], oberhalb 1000 °C der D-Typ [2, 7] (Prototyp: $D-Ho_2S_3$ [8]) hinzu, in dem die Kationen je zur Hälfte sechs- und siebenfach koordiniert sind. Für Dy , Ho , Er und Tm wird dieser zum unter Normalbedingungen stabilen Strukturtyp. Für Yb und Lu gilt dies für den E-Typ [9] (Korund-Typ, Prototyp: $E-Lu_2S_3$ [10]) mit trigonal-antiprismatischer Koordination (C.N. 6) des Kations.

Systematische Hochdruck-Untersuchungen von Range *et al.* haben gezeigt, daß für $M = Ho-Lu$ (+ Y) der U_2S_3 - oder U-Typ (Prototyp: $U-Tm_2S_3$, früher Tm_2S_3 -III [11]) die Modifikation größter Dichte ist. Hier weisen die Kationen C.N. = 7 und (7+1) gegenüber den Sulfidionen auf. Die hohe Raumerfüllung des A-Typs wird jedoch nicht ganz erreicht. Da der A-Typ ab Ho bis hin zu Lu von der Hochdruckform III (U-Typ) als Modifikation größter Dichte abgelöst wird, verwundert, daß bei so ähnlichen molaren Volumina (Abb. 1) und Koordinationsverhältnissen gerade im Gebiet des

Überganges keine Koexistenz von A- und U-Typ möglich sein sollte.

Kürzlich wurde am Beispiel von Gd_2S_3 [12] gezeigt, daß die U_2S_3 -Struktur auch ohne hohen Druck erhalten werden kann. Dies gab Anlaß zu der Vermutung, daß auch andere Sesquisulfide der

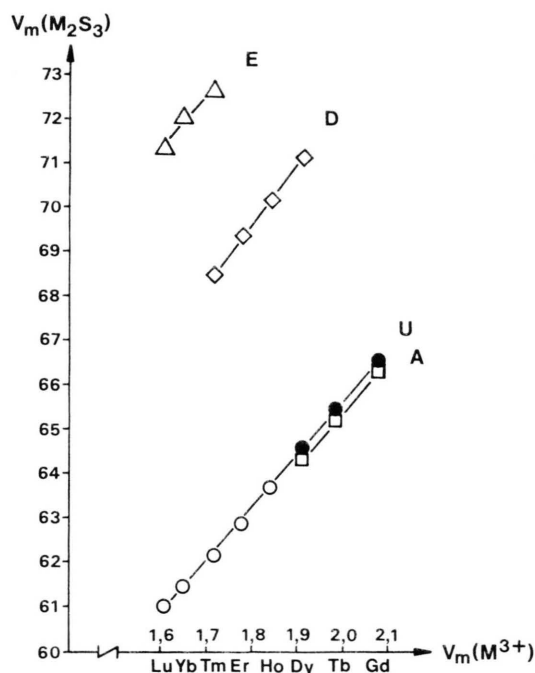
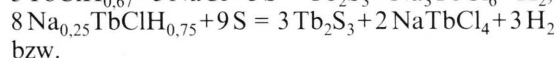
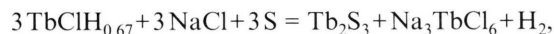


Abb. 1. Molare Volumina (V_m [cm³/mol]) von M_2S_3 -Modifikationen (A-, U-, D- und E-Typ) als Funktion des molaren Volumens (V_m) von M^{3+} ($M = Gd-Lu$). (Werte für $V_m(M_2S_3)$ nach [2, 11, 12, 24], Ionenradien (M^{3+} , C.N. 6) nach [25]).

Lanthanoide sowohl im A- als auch im U-Typ vorkommen könnten und legte nahe, durch ähnliche Präparationsmethoden Zugang zu weiteren Vertretern des U-Typs zu erhalten.

Experimentelles

$TbCl_3$ und $DyCl_3$ (gewonnen nach der „ NH_4Cl -Methode“ [13]) wurden zunächst in geeignete „reduzierte“ Chloride bzw. Chlorid-Hydride der entsprechenden Lanthanide überführt: Äquimolare Gemenge von $DyCl_2$ und $NaCl$ erhält man bei der metallothermischen Reduktion [14] von $DyCl_3$ mit Natrium (750 °C, 7 d, verschweißte Ta-Ampulle; vgl. etwa [15] zur Technik). $TbClH_{0,67}$ und $Na_{0,25}TbClH_{0,75}$ sind durch Synproportionierung [16] von Gemengen aus $TbCl_3$, Tb und TbH_2 (erhältlich aus den Elementen), letzteres in Gegenwart von Na , in geeigneten molaren Verhältnissen zugänglich (Ta-Ampulle, 750–900 °C, 7–10 d). Die Oxidation mit Schwefel (molare Verhältnisse: $S:Tb = 1:1$ bzw. $S:Dy = 1:2$) in verschweißten Ta-Ampullen (Aufheizrate: jeweils 2°/h bis 850 °C, dann 7 d bei dieser Temperatur), teils unter Zusatz von $NaCl$ als Flußmittel, liefert gemäß:



fast schwarze, an Bruchkanten dunkelrot durchscheinende, stäbchenförmige Einkristalle von Tb_2S_3 bzw. Dy_2S_3 im U_2S_3 -Typ. Phasenreine Pulverproben von Tb_2S_3 und Dy_2S_3 im U-Typ sind auch durch Umsetzung der Elemente (molares Verhältnis: $M:S = 2:3$; verschweißte Ta-Ampulle, 850 °C, 7 d) in Gegenwart von $NaCl$ als Flußmittel zugänglich.

Unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen, jedoch mit $CsCl$ anstelle von $NaCl$ als Flux, erhält man bei der Umsetzung der Elemente ($M = Tb$ und Dy sowie Schwefel) phasenreine Proben des A-Typs. Zügiges Auswaschen der Chlorid-Anteile mit dest. Wasser und anschließende Trocknung der Rückstände im Vakuumexsikkator hinterläßt in allen Fällen die reinen, unzersetzten Sesquisulfide, obwohl ein leichter H_2S -Geruch den ersten Waschvorgang begleitet. Völlig übereinstimmende Befunde liegen bereits für beide Formen (A- und U-Typ) von Gd_2S_3 [12] vor.

Geeignete Einkristalle von Tb_2S_3 und Dy_2S_3 wurden unter trockenem Paraffinöl ausgewählt, in dünnwandige Glaskapillaren eingeschmolzen, mit Hilfe röntgenographischer Filmmethoden auf ihre Qualität hin überprüft und anschließend anhand von Vierkreis-Diffraktometerdaten strukturell charakterisiert. Tab. I informiert über Einzelheiten der Datensammlungen und der Strukturverfeinerungen an Tb_2S_3 und Dy_2S_3 im U_2S_3 -Typ, in Tab. II sind die betreffenden Lageparameter und

	U- Tb_2S_3	U- Dy_2S_3
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)	
Strukturtyp	U_2S_3 (Z = 4)	
Gitterkonstanten		
a [pm]	1067,87(8)	1062,45(7)
b [pm]	388,06(4)	386,59(4)
c [pm]	1049,07(7)	1044,36(8)
molares Volumen		
V_m/cm^3mol^{-1}	65,45(1)	64,58(1)
Datensammlung	Vierkreisdiffraktometer Siemens-Stoë AED 2	
Strahlung	Mo-K α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07$ pm)	
Scan	ω (Breite und Geschwindigkeit: variabel)	
θ -Bereich	$2^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$	$2^\circ \leq \theta \leq 34^\circ$
F(000)	712	720
μ/cm^{-1}	312,29	342,48
Datenkorrektur	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren	
Absorption	ψ -scan für 10 unabhängige Reflexe	
Extinktion ($g \cdot 10^3$)	1,86(3)	1,16(3)
gemessene Reflexe	3992	4231
symmetrieunabhängig	995	1051
R_{int}	0,032	0,041
beobachtete Reflexe	981	1013
Kriterium	$ F_o \geq 2\sigma(F_o)$	
Strukturverfeinerung	Programm SHELX-76 [17]	
Streu faktoren	nach Cromer <i>et al.</i> [18]	
R	0,024	0,027
R_w	0,022	0,025
	$w = \sigma(F_o)^{-2}$	

Tab. I. U- Tb_2S_3 und U- Dy_2S_3 : Kristallographische Daten und ihre Bestimmung.

Tab. II. Lageparameter für $U-Tb_2S_3$ und $U-Dy_2S_3$.

	$U-Tb_2S_3$	$U-Dy_2S_3$
$x/a(M\ 1)$	0,98993(3)	0,98991(3)
$z/c(M\ 1)$	0,31317(3)	0,31304(3)
$x/a(M\ 2)$	0,30806(3)	0,30804(3)
$z/c(M\ 2)$	0,50434(4)	0,50429(3)
$x/a(S\ 1)$	0,0469(2)	0,0467(2)
$z/c(S\ 1)$	0,8731(2)	0,8733(2)
$x/a(S\ 2)$	0,8806(2)	0,8809(2)
$z/c(S\ 2)$	0,5548(2)	0,5551(2)
$x/a(S\ 3)$	0,2276(2)	0,2274(2)
$z/c(S\ 3)$	0,1981(2)	0,1973(2)

alle Teilchen besetzen die Punktlage 4c: $x, 1/4, z$

Tab. III. Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für $U-Tb_2S_3$ und $U-Dy_2S_3$.

	$U-Tb_2S_3$	$U-Dy_2S_3$
$U_{11}(M\ 1)$	114(2)	132(1)
$U_{22}(M\ 1)$	136(2)	151(2)
$U_{33}(M\ 1)$	115(1)	75(1)
$U_{13}(M\ 1)$	-6(1)	-6(1)
$U_{11}(M\ 2)$	112(1)	131(1)
$U_{22}(M\ 2)$	131(2)	146(2)
$U_{33}(M\ 2)$	154(2)	112(1)
$U_{13}(M\ 2)$	7(1)	10(1)
$U_{11}(S\ 1)$	125(8)	143(7)
$U_{22}(S\ 1)$	132(9)	163(8)
$U_{33}(S\ 1)$	139(8)	89(7)
$U_{13}(S\ 1)$	-3(6)	-10(6)
$U_{11}(S\ 2)$	127(8)	134(7)
$U_{22}(S\ 2)$	152(9)	164(8)
$U_{33}(S\ 2)$	108(7)	91(7)
$U_{13}(S\ 2)$	-4(6)	-11(5)
$U_{11}(S\ 3)$	113(7)	127(7)
$U_{22}(S\ 3)$	168(9)	191(9)
$U_{33}(S\ 3)$	148(8)	103(7)
$U_{13}(S\ 3)$	13(6)	13(6)

Koeffizienten (U_{ij}) des „anisotropen“ Temperaturfaktors der Form: $\exp [-2\pi^2 (a^{*2} h^2 U_{11} + \dots + b^{*2} c^{*2} k^2 l^2 U_{23} + \dots)]$, U_{ij} [pm^2]; für alle Teilchen gilt: $U_{12} = U_{23} = 0$.

in Tab. III die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren zusammengestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Nach Ausweis der Strukturbestimmungen (Tab. I–III) liegt für die beiden untersuchten Ein-

kristalle jeweils die Zusammensetzung M_2S_3 ($M = Tb$ und Dy) und die dem U_2S_3 analoge Struktur vor. Diese ist an Einkristallen der Hochdruckform (III) von Tm_2S_3 [11] und erst kürzlich an Gd_2S_3 [12] sowie für durch Hochdruckpräparation gewonnene Pulverproben von M_2S_3 –III mit $M = Ho$ – Lu (+ Y) [11] bei den Sesquisulfiden der Lanthanoide nachgewiesen worden. Bei den Seleniden, M_2Se_3 ($M = Gd$ – Dy [19]), ist sie bereits seit 1963 als sog. η -Form [20] bekannt.

Durch Oxidation von $MClH_{0,67}$ und $Na_{0,25}MClH_{0,75}$ ($M = Gd$ [12] und Tb) bzw. $DyCl_2$ mit Schwefel in Gegenwart von $NaCl$ wurden somit erstmals Einkristalle der betreffenden Sesquisulfide im U-Typ erhalten. Phasenreine Pulverproben entstehen auch aus den Elementen ($M:S = 2:3$) im $NaCl$ -Flux, der aufgrund der geringen Hydrolyseempfindlichkeit der Sesquisulfide durch Auswaschen mit dest. H_2O leicht zu entfernen ist. Analoge Umsetzungen von Y , Ho und Er mit Schwefel liefern dagegen stets Y_2S_3 , Ho_2S_3 und Er_2S_3 im D-Typ [21, 22]. Interessant erscheint, daß bei der Oxidation von $MClH_{0,67}$ ($M = Y$ und Er) mit Schwefel in Gegenwart von $NaCl$ ebenfalls die betreffenden Sesquisulfide im D-Typ erhalten werden, während für $M = Ho$ der U-Typ anfällt [22]. Dies könnte an dem von freigesetztem H_2 aufgebauten Überdruck (< 100 bar) innerhalb der Tantal-Ampulle liegen, der für Ho_2S_3 wohl noch ausreicht, um den U-Typ zu stabilisieren, für Y_2S_3 und Er_2S_3 jedoch nicht.

Bei der Betrachtung der molaren Volumina (V_m , Abb. 1) der verschiedenen Modifikationen (A-, U- und D-Typ) wird dies verständlich. Mit $V_m = 66,34; 65,19$ bzw. $64,32$ cm^3/mol ist der A-Typ von M_2S_3 ($M = Gd, Tb$ bzw. Dy) stets die Modifikation mit der größten Dichte ($D_x = 6,19; 6,35$ bzw. $6,55$ g/cm^3). Für den U-Typ dieser Elemente sind die entsprechenden Werte nur unwesentlich verschieden: $66,51; 65,45$ bzw. $64,58$ cm^3/mol und $6,17; 6,33$ bzw. $6,52$ g/cm^3 . Y_2S_3 und Er_2S_3 vermögen wohl aufgrund der zu kleinen Ionenradien von Y^{3+} und Er^{3+} den hochkoordinierten A-Typ (C.N. = 7 und 8) nicht mehr auszubilden. Der U-Typ ist trotz seiner nur geringfügig verschiedenen Koordinationsverhältnisse (C.N. = 7 und 7+1) für Y_2S_3 und Er_2S_3 nur unter der Aufbietung von Drücken von 10–20 kbar (bei 850–900 °C) als Hochdruckform (III) zu realisieren. Da für Dy_2S_3 , Tb_2S_3 und Gd_2S_3 der U-Typ nun ebenfalls erhalten werden

konnte, und sich dieser mit molaren Volumina von 64,58; 65,45 bzw. 66,51 cm^3/mol *nicht* als Hochdruckform erweist (hier sollte der A-Typ die Hochdruck-Modifikation sein!), stellt der U-Typ für Y_2S_3 ($V_m = 64,26 \text{ cm}^3/\text{mol}$) und Er_2S_3 ($V_m = 62,87 \text{ cm}^3/\text{mol}$) wohl die „Höchstdruck“-Form größter Dichte dar. Anhaltspunkte für die Existenz von A- Ho_2S_3 bei Drücken oberhalb 4 kbar und Temperaturen $\geq 1200^\circ\text{C}$ liegen zwar vor [23], doch scheint die Präparation und Charakterisierung reiner Proben schwierig. Für Holmium ist demnach noch nicht klar, ob der A-Typ ($V_m = 63,62 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $D_x = 6,70 \text{ g/cm}^3$ [23]) tatsächlich die Modifikation größter Dichte darstellt, kommen doch die Werte für den U-Typ ($V_m = 63,72 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $D_x = 6,69 \text{ g/cm}^3$ [22] sowie: $V_m = 63,68$ [11] und $63,62 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [23]) jenen des A-Typs sehr nahe. Die Bestimmung genauerer Daten für A- Ho_2S_3 anhand von Einkristall-Untersuchungen wäre wünschenswert, fraglich ist jedoch, ob sich hier der A-Typ (nur in engen Druck-Temperatur-Bereichen stabil, vgl. [23]) bei Raumtemperatur überhaupt metastabil (und einkristallin!) erhalten läßt.

Der D-Typ erweist sich mit niedrigeren Koordinationszahlen (C.N. = 6 und 7) für die Sesquisulfide M_2S_3 mit $M = Dy, Y, Ho, Er$ als die Modifikation des größten molaren Volumens ($V_m = 71,10$; $71,03$; $70,16$ bzw. $69,33 \text{ cm}^3/\text{mol}$). Für $M = Gd$

und Tb tritt er wohl nicht mehr auf. Erst schonende Präparationsbedingungen und/oder die Anwendung des geeigneten Flußmittels (hier: NaCl) machten den U-Typ für M_2S_3 ($M = Gd$ [12], Tb und Dy) überhaupt und für $M = Ho$ [22] auch ohne sehr hohe Drucke (z. B. 10 kbar und 900°C [11]) zugänglich. Unter ansonsten analogen Reaktionsbedingungen ($M:S = 2:3$, Tantal-Ampulle, $800\text{--}850^\circ\text{C}$, 7 d) läßt das Flußmittel CsCl dagegen in allen drei Fällen (Gd, Tb und Dy) den A-Typ der betreffenden Sesquisulfide entstehen. Für $M = Y, Ho$ und Er sind die unter den gleichen Bedingungen (CsCl-Flux) erhaltenen Produkte noch nicht charakterisiert.

Die Sesquisulfide M_2S_3 ($M = Tb$ und Dy) weisen sowohl im A- als auch im U-Typ zwei kristallographisch unterschiedliche Kationen M^{3+} auf. Der A-Typ enthält $M1^{3+}$ in achtfacher (doppelt bekapptes trigonales Prisma), $M2^{3+}$ in siebenfacher Koordination von S^{2-} (einfach bekapptes trigonales Prisma). Im U-Typ (Abb. 2) sind die Koordinationsverhältnisse nicht wesentlich verschieden: $M1^{3+}$ ist hier von sieben, $M2^{3+}$ dagegen von sieben plus einem Anion einfach- bzw. doppelt-bekappt trigonal prismatisch umgeben (vgl. Tab. IV bez. wichtiger interatomarer Abstände). Die unterschiedliche Verknüpfung der Koordinationspolyeder, die den Unterschied zwischen A- und U-Typ zu größeren Anteilen bestimmt, als das blo-

	U- Gd_2S_3	U- Tb_2S_3	U- Dy_2S_3
M1-S2 (2×)	277,2	275,6	274,2
-S1 (2×)	279,4	278,2	277,0
-S2'	280,2	279,1	278,1
-S3	282,7	280,4	279,1
-S3'	282,6	281,0	279,8
$\bar{d}(M1-S)$ (C.N. 7)	279,8	278,3	277,1
M2-S3 (2×)	286,2	283,6	281,8
-S1 (2×)	284,8	283,9	282,7
-S1'	287,6	285,6	284,0
-S2 (2×)	287,5	286,5	285,5
-S3'	333,2	332,6	331,9
$\bar{d}(M2-S)$ (C.N. 7)	286,4	284,8	283,4
$\bar{d}(M2-S)$ (C.N. 8)	292,2	290,8	289,5
M1-M1 ($\equiv M2-M2$, je 2×)	389,8	388,1	386,6
M1-M2	386,9	385,6	383,6
-M2	396,4	394,5	392,6
S2-S3	312,9	311,6	310,0
S-S (sonstige)	>344	>340	>338

Tab. IV. Wichtige interatomare Abstände [pm] in U- Tb_2S_3 und U- Dy_2S_3 im Vergleich mit U- Gd_2S_3 [12].

ße Absinken der Koordinationszahl eines der Kationen von 8 auf 7+1, wurde bereits am Beispiel von Gd_2S_3 [12] ausführlich beschrieben.

Herrn Professor G. Meyer danke ich für das Interesse an dieser Arbeit sowie für vielfältige Unterstützung durch die Bereitstellung von Institutsmitteln.

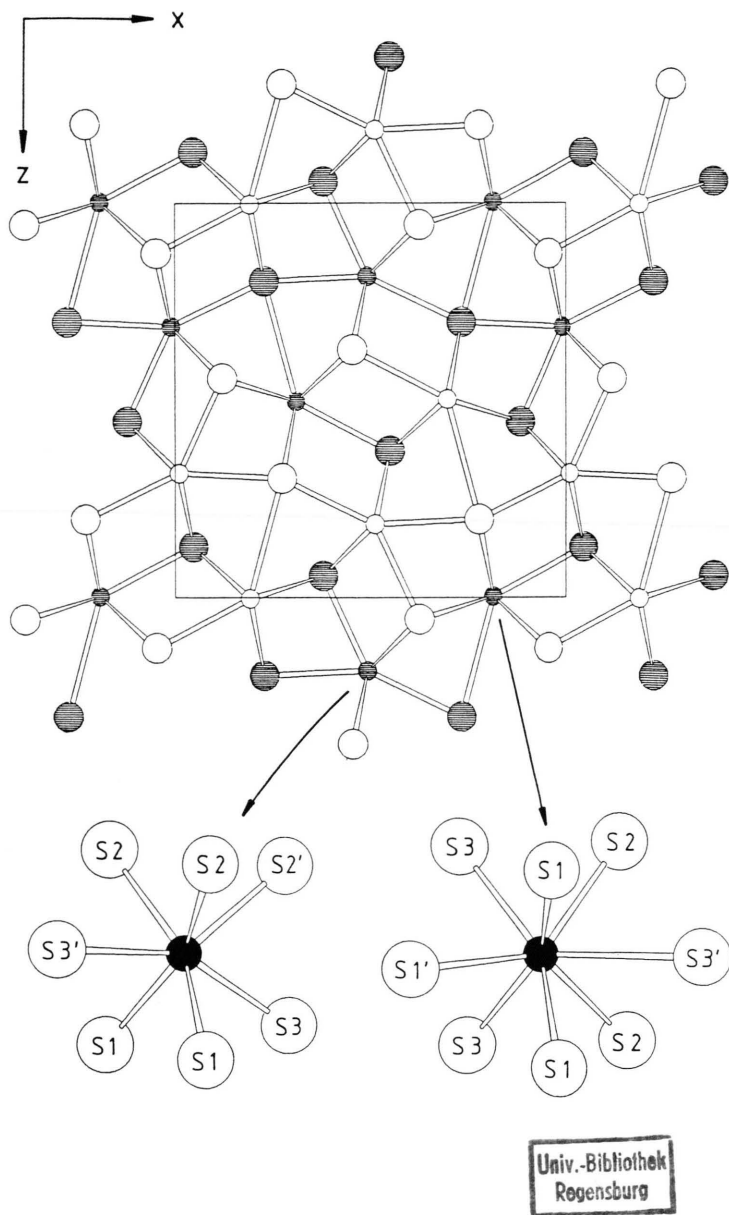


Abb. 2. Oben: Projektion der Kristallstruktur des U-Typs der Sesquisulfide M_2S_3 auf (010). (M: kleine, S: große Kreise; schraffiert in $y/b = 1/4$, offen in $y/b = 3/4$); unten: Koordinationspolyeder $[M1S_7]$ (links) und $[M2S_{(7+1)}]$ (rechts) von S^{2-} um M^{3+} .

- [1] G. Collin und J. Lories, C. R. Acad. Sci. Paris **260**, 5043 (1965).
- [2] A. W. Sleight und C. T. Prewitt, Inorg. Chem. **7**, 2282 (1968).
- [3] C. T. Prewitt und A. W. Sleight, Inorg. Chem. **7**, 1090 (1968).
- [4] J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, M. P. Pardo, S. M. Golabi und L. Domange, Acta Crystallogr. **19**, 14 (1965).
- [5] W. H. Zachariasen, Acta Crystallogr. **1**, 265 (1948); **2**, 57 (1949).
- [6] J. Flahaut, Med. Techn. Publ. Co. (MTP), Intern. Rev. Sci. Inorg. Chem., Ser. One **10**, 189 (1972).
- [7] J. Flahaut, M. Guittard, J. Lories und M. Patrie, 2ème Colloq. Natl. Chim. Hautes Temp., Paris, Ed. C.N.R.S. **1957**, pp. 51 (1959).
- [8] J. G. White, P. N. Yocom und S. Lerner, Inorg. Chem. **6**, 1872 (1967).
- [9] J. Flahaut, L. Domange, M. Guittard, M. P. Pardo und M. Patrie, C. R. Acad. Sci. Paris **257**, 1530 (1963).
J. Flahaut, L. Domange und M. P. Pardo, C. R. Acad. Sci. Paris **258**, 594 (1964).
- [10] K.-J. Range und R. Leeb, Z. Naturforsch. **30b**, 637 (1975).
- [11] K.-J. Range und R. Leeb, Z. Naturforsch. **30b**, 889 (1975).
- [12] Th. Schleid, Z. Anorg. Allg. Chem. **590**, 111 (1990).
- [13] G. Meyer und P. Ax, Mat. Res. Bull. **17**, 1447 (1982).
G. Meyer, Inorg. Synth. **25**, 146 (1989).
- [14] G. Meyer und Th. Schleid, J. Less-Common Met. **116**, 187 (1986); Inorg. Chem. **26**, 217 (1987).
- [15] J. D. Corbett, Inorg. Synth. **22**, 15 (1983).
- [16] G. Meyer, Sh.-J. Hwu, S. Wijeyesekara und J. D. Corbett, Inorg. Chem. **25**, 4811 (1986).
Th. Schleid und G. Meyer, J. Less-Common Met. **149**, 73 (1989).
- [17] G. M. Sheldrick, SHELX-76: Programm zur Kristallstrukturbestimmung aus Diffraktometerdaten, Cambridge U.K. (1976).
- [18] D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr. **A24**, 321 (1968).
D. T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).
- [19] J. Flahaut, L. Domange, M. Guittard und M. P. Pardo, Bull. Soc. Chim. Fr. **1965**, 326 (1965).
K.-J. Range und R. Leeb, Z. Naturforsch. **31b**, 685 (1976).
- [20] M. Guittard, J. Flahaut und L. Domange, C. R. Acad. Sci. Paris **256**, 427 (1963); M. Guittard, A. Benacerraf und J. Flahaut, Ann. Chim. Paris [13] **9**, 25 (1964).
- [21] Th. Schleid, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., in Vorbereitung.
- [22] Th. Schleid und F. Lissner, Z. Anorg. Allg. Chem., in Vorbereitung.
- [23] K.-J. Range, K. G. Lange und H. Drexler, Comments Inorg. Chem. **3**, 171 (1984).
- [24] K.-J. Range, H. Drexler, A. Gietl, U. Klement und K. G. Lange, Acta Crystallogr. **C46**, 487 (1990).
- [25] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. **A32**, 751 (1976).