

Sr₃[Al₂N₄]: Ein Nitridoaluminat mit gewellten Tetraederketten $\frac{1}{\infty}[\text{AlN}_{4/2}^{3-}]$

Sr₃[Al₂N₄]: A Nitridoaluminate with Corrugated Tetrahedral Chains $\frac{1}{\infty}[\text{AlN}_{4/2}^{3-}]$

Wolfgang Blase, Gerhard Cordier*, Matthias Ludwig, Rüdiger Kniep

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Anorganische Chemie II,
Hochschulstraße 10, D-64289 Darmstadt

Z. Naturforsch. **49b**, 501–505 (1994); eingegangen am 22. November 1993

Nitridoaluminate, Tetrahedral Chain-Anions, Preparation, Crystal Structure

Sr₃[Al₂N₄] (Pnna, Nr. 52; $a = 590.1(3)$, $b = 1000.5(5)$, $c = 958.0(4)$ pm; $Z = 4$) was prepared from the elements (molar ratio Sr:Al = 3:1; reaction with N₂, 1 atm, 24 h; $T_{\text{max}} = 1100^\circ\text{C}$). The crystal structure contains corrugated chains $\frac{1}{\infty}[\text{AlN}_{4/2}^{3-}]$ which consist of distorted AlN₄ tetrahedra sharing common edges (Al–N: 188.5(7)–195.8(7) pm; N–Al–N: 95.0(3)–126.0(5)°). The nitrogen atoms form a distorted ccp arrangement. 3/4 of the octahedral holes are occupied by Sr atoms; 1/4 of the tetrahedral holes are occupied by Al atoms. Sr₃[Al₂N₄] can be described in terms of the Zintl concept (isosteric relation of $[\text{AlN}_2]^{3-}$ to SiS₂).

Einleitung

Aufgrund ihrer elektronischen, thermischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften sind die Nitride der leichteren Erdmetalle – Bor und Aluminium – von hohem technischen Interesse. Die Nitride zeichnen sich durch chemische Resistenz aus, sind temperaturbeständig bis weit über 1500 K und leiten den elektrischen Strom nicht. Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit von 285 Wm⁻¹K⁻¹ [1] findet Aluminiumnitrid als Substratmaterial in der Halbleitertechnik oder als wesentliche Komponente in Wärmeleitpasten Verwendung. Wegen der hohen Schmelzpunkte und der großen Härte werden Formteile und Halbzuge in erster Linie über Sinterprozesse hergestellt. Als Sinterhilfsstoffe für Hochtemperatur-Hochleistungskeramiken auf Aluminiumnitridbasis werden von Erdalkali-Erdmetallnitriden günstige Eigenschaften erwartet [2]. Systematische Untersuchungen an dieser Verbindungsklasse liegen jedoch bisher nicht vor [3]. Berichtet wurde bereits über die Darstellung der Verbindungen $\alpha\text{-Mg}_3\text{B}_2\text{N}_4$ und $\beta\text{-Mg}_3\text{B}_2\text{N}_4$ [4], $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{N}_3$ [5] und ihrer schwereren Homologen (Ca [6–8], Sr und Ba [6]) sowie über $\text{Mg}_3\text{Ga}_2\text{N}_3$ [9]. Von den Verbindungen CaGaN [10], $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{N}_4$ [11], Ca_6GaN_5 [12], $\text{Ca}_4\text{In}_2\text{N}$ [13] und $\text{Ca}_{18.5}\text{In}_8\text{N}_7$ [14] liegen Kristallstrukturbestimmungen vor. Nitridoaluminate des Magnesiums wurden in einigen Patentschriften er-

wähnt [2]. Mit Sr₃[Al₂N₄] ist nun erstmals die Synthese eines Strontium-Nitridoaluminats gelungen. Die Kristallstruktur enthält zu SiS₂ isostere Anionen $\frac{1}{\infty}[\text{AlN}_2^{3-}]$ -Anionen, die in dieser Verbindungsklasse – auch mit den höheren Homologen des Stickstoffs – bisher noch nicht beobachtet wurden.

Experimentelles

Zur Darstellung von Sr₃[Al₂N₄] wurden Gemenge aus Strontium und Aluminium im molaren Verhältnis Sr:Al = 3:1 unter Argon in Korund-Tiegeln bei 1000 °C aufgeschmolzen und abgeschreckt. Die Schmelzreguli wurden anschließend unter Stickstoff (statisch; 1 atm.) mit 50 °C/h auf 1100 °C aufgeheizt, 24 h bei dieser Temperatur belassen und mit 50 °C/h auf R.T. abgekühlt. Bis auf wenige Fremdreﬂexe geringer Intensität, die bisher nicht zugeordnet werden konnten, ließen sich die Röntgenpulverdiagramme der Reaktionsprodukte mit den Gitterkonstanten von Sr₃[Al₂N₄] indizieren. Sr₃[Al₂N₄] ist hydrolyseempfindlich und kristallisiert in Form farbloser, plattig ausgebildeter Kristalle, die z. T. auch bräunlich verfärbt sein können. Vereinzelt auftretende farblose, z. T. auch braun gefärbte Kristallbruchstücke konnten durch Einkristalluntersuchungen als SrO identifiziert werden.

Einkristallaufnahmen farbloser Kristalle von Sr₃[Al₂N₄] zeigten ein primitives Gitter orthorhombischer Symmetrie mit den Interferenzbedingungen Reﬂexe $0kl$ nur vorhanden für $k+l=2n$, Reﬂexe $h0l$ nur vorhanden für $l+h=2n$ und Reﬂexe $h k 0$ nur vorhanden für $h=2n$. Dies führte eindeutig zur Raumgruppe Pnna. Die Strukturlösung gelang über direkte Methoden [15] und an-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. G. Cordier.

schließende Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen [16]. Der R-Faktor konvergierte nach empirischer Absorptionskorrektur [17] und anisotroper Behandlung der Auslenkungs-Parameter gegen 0,042. Die kristallographischen Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung sind in Tab. I zusammengestellt. In Tab. II sind Bindungslängen und Winkel aufgelistet.

Tab. I. $\text{Sr}_3[\text{Al}_2\text{N}_4]$: Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung.

Kristallographische Daten			
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	Pnna, Nr. 52		
Gitterkonstanten [pm]	$a = 590,1(3)$ $b = 1000,5(5)$ $c = 958,0(4)$		
VEZ [10^6pm^3]	565,60		
Dichte (röntg.) [g/cm^3]	4,38		
Zahl der Formeleinheiten	4		
Datensammlung			
Diffraktometer	Vierkreis PHILIPS PW1100, MoK α -Strahlung Graphitmonochromator		
Gitterkonstanten	aus den Winkelwerten von 25 ausgewählten, zentrierten Reflexen		
Abtastverfahren	$\theta/2\theta$		
Zahl der Reflexe ($5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$)	1940		
Zahl der unabhängigen Reflexe	830		
Korrekturen	Absorption (empir. [17]) Polarisation, Lorentz		
μ (MoK α) [cm^{-1}]	296,91		
Verfeinerung der Struktur	SHELXL-93 [16]		
Zahl der verfeinerten Parameter	43		
Gütefaktor der Verfeinerung	0,777		
R_{iso} (668 Reflexe, $F^2 > 4\sigma(F^2)$)	$R_1 = 0,049$		
R_{iso} (alle Daten)	$R_1 = 0,065$, $WR_2 = 0,162$		
R_{anis} (alle Daten)	$R_1 = 0,036$, $WR_2 = 0,120$		
Max und Min der Differenzfouriersynthese	1,15, $-1,229 \text{ e } 10^6 \text{ pm}^{-3}$		
Atom- und Auslenkungsparameter			
8 Sr 1 auf 8e: $x y z$	$x = 0,1169(1)$ $y = 0,3445(1)$ $z = 0,9152(1)$ $U_{\text{eq}} = 81(3)$	$U_{11} = 78(3)$ $U_{22} = 78(3)$ $U_{33} = 86(3)$	$U_{23} = -16(3)$ $U_{13} = 9(3)$ $U_{12} = -22(3)$
4 Sr 2 auf 4c: $1/4 0 z$	$z = 0,9043(1)$ $U_{\text{eq}} = 85(4)$	$U_{11} = 93(5)$ $U_{22} = 93(4)$ $U_{33} = 70(4)$	$U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = 24(4)$
4 Al 1 auf 4c: $1/4 0 z$	$z = 0,2300(3)$ $U_{\text{eq}} = 51(13)$	$U_{11} = 36(13)$ $U_{22} = 63(13)$ $U_{33} = 55(13)$	$U_{23} = 0$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = 8(11)$
4 Al 2 auf 4d: $x 1/4 1/4$	$x = 0,1690(5)$ $U_{\text{eq}} = 41(13)$	$U_{11} = 25(13)$ $U_{22} = 43(13)$ $U_{33} = 56(13)$	$U_{23} = -5(11)$ $U_{13} = 0$ $U_{12} = 0$
8 N 1 auf 8e: $x y z$	$x = 0,3684(11)$ $y = 0,1455(6)$ $z = 0,1285(7)$ $U_{\text{eq}} = 85(28)$	$U_{11} = 74(28)$ $U_{22} = 47(26)$ $U_{33} = 135(23)$	$U_{23} = -23(23)$ $U_{13} = 31(25)$ $U_{12} = -44(23)$
8 N 2 auf 8e: $x y z$	$x = 0,0206(13)$ $y = 0,0968(7)$ $z = 0,3309(8)$ $U_{\text{eq}} = 120(31)$	$U_{11} = 133(32)$ $U_{22} = 93(39)$ $U_{33} = 135(31)$	$U_{23} = 7(26)$ $U_{13} = 50(26)$ $U_{12} = -67(26)$

Tab. I. (Fortsetzung).

$$U_{ij} = \exp[-2\pi^2[(ha^*)^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12} + \dots]]$$

$$U_{\text{eq}} = 1/3(\Sigma_i \Sigma_j U_{ij} a_i^* a_j^* (a_i a_j))$$

Weitere Angaben zur Strukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58051, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. II. Abstände und Winkel in der Kristallstruktur von $\text{Sr}_3[\text{Al}_2\text{N}_4]$ (alle Angaben in [pm] und $^\circ$, Standardabweichungen in Klammern).

Sr1–N1	250,8(7)	Sr2–N1	268,8(7)
N2	256,6(7)	N1	268,8(7)
N2	258,3(7)	N1	270,0(7)
N2	277,2(7)	N1	270,0(7)
N1	311,5(7)	N2	292,7(7)
N1	321,6(7)	N2	292,7(7)
Al1–N1	188,5(7) $2 \times$	Al2–N2	192,7(7) $2 \times$
N2	192,5(7) $2 \times$	N1	195,8(7) $2 \times$
N1–Al1–N2	97,5(3) $2 \times$	N2–Al2–N1	95,0(3) $2 \times$
N1–Al1–N2	112,8(4) $2 \times$	N1–Al2–N1	106,1(4)
N1–Al1–N1	117,9(6)	N2–Al2–N1	117,3(5) $2 \times$
N2–Al1–N2	119,7(5)	N2–Al2–N2	126,0(5)
N1–Al1	188,5(7)	N2–Al1	192,5(7)
–Al2	195,8(7)	–Al2	192,7(7)
Al1–N1–Al2	83,3(3)	Al1–N2–Al2	83,1(3)

Strukturbeschreibung und Diskussion

In der Kristallstruktur von $\text{Sr}_3[\text{Al}_2\text{N}_4]$ sind die Aluminiumatome verzerrt tetraedrisch von Stickstoff umgeben (Al–N 188,5(7) bis 195,8(7) pm;

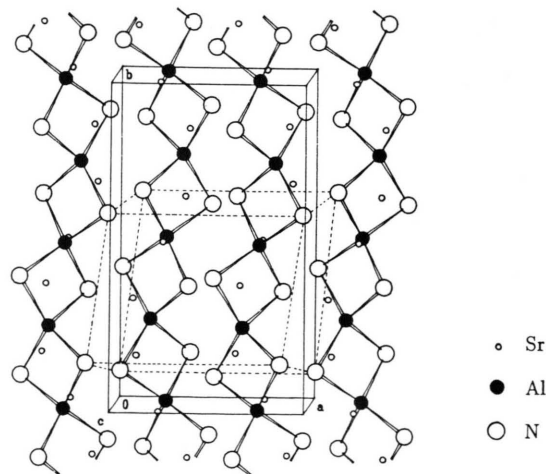
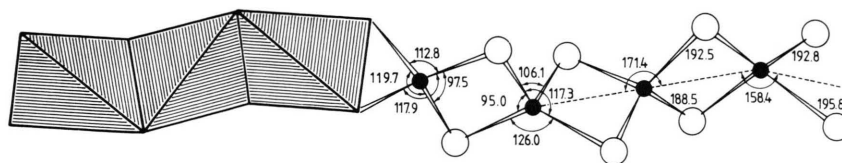


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Sr}_3[\text{Al}_2\text{N}_4]$. Eingezeichnet ist eine verzerrt kubische Elementarzelle, deren Oktaederlücken zu $3/4$ von Sr-, deren Tetraederlücken zu $1/4$ von Al-Atomen besetzt sind.

Abb. 2. Gewellte, SiSi_2 -isostere, $[\text{AlN}_{4/2}^{3-}]$ Tetraederkette in der Kristallstruktur von $\text{Sr}_3[\text{Al}_2\text{N}_4]$.

$\text{N}-\text{Al}-\text{N}$: $95,0(3)^\circ$ bis $126,0(5)^\circ$). Die AlN_4 -Tetraeder werden über gemeinsame Kanten zu Ketten $[\text{AlN}_{4/2}^{3-}]$ -verknüpft (Abb. 1). Die Ketten sind leicht gewellt ($\text{Al2}-\text{Al1}-\text{Al2}$ $171,4^\circ$ und $\text{Al1}-\text{Al2}-\text{Al1}$ $158,4^\circ$) und verlaufen parallel $[010]$. Die Strontiumatome $\text{Sr}(2)$ werden annähernd ideal, die Strontiumatome $\text{Sr}(1)$ stärker verzerrt oktaedrisch von Stickstoff koordiniert.

Die Kristallstruktur von $\text{Sr}_3[\text{Al}_2\text{N}_4]$ läßt sich als eine verzerrte dichteste Packung von Stickstoffatomen auffassen, deren Oktaederlücken $\{ \}^{[6]}$ zu drei Viertel von Strontium und deren Tetraederlücken $\{ \}^{[4]}$ zu einem Viertel von Aluminium besetzt sind (Abb. 2). $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{N}_4 - \{ \text{Sr}_3\Box \}^{[6]} \{ \text{Al}_2\Box_6 \}^{[4]} (\text{N}_{4/2})_2$ – fügt sich somit nahtlos in die Reihe von Verbindungen, die eindimensional unendliche Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern im Anionenteilverband enthalten (Tab. III). Die Struktur unterscheidet sich z. B. von $\text{K}_2[\text{SiP}_2]$ ($= \{ \text{K}_4 \}^{[6]} \{ \text{Si}_2\Box_6 \}^{[4]} (\text{P}_{4/2})_2$) bei gleicher Anzahl unbesetzter Tetraederlücken lediglich durch eine unbesetzte Oktaederlücke.

Tab. III. Vergleich der Bindungsabstände $d(\text{B}-\text{X})$ [pm] mit der Summe der Kovalenzradien [31] $d_1(\text{B}-\text{X})$ innerhalb der Ketten $[\text{BX}_2]$.

Verbindung	$d(\text{M}-\text{X})$	$d_1(\text{M}-\text{X})$	$d-d_1$	[Ref.]
SiSi_2	214,0	221	- 7	[32]
$\text{K}_2[\text{SiP}_2]$	227,0	227	0	[33]
$\text{Na}_3[\text{AlP}_2]$	239	233	6	[34]
$\text{K}_2\text{Na}[\text{AlP}_2]$	243	233	0	[34]
$\text{K}_2\text{Na}[\text{GaP}_2]$	246,2	233	3	[35]
$\text{K}_2\text{Na}[\text{InP}_2]$	263,9	254	4	[34]
SiSe_2	227,5	234	- 7	[32]
$\text{Na}[\text{AlSe}_2]$	239,0	240	- 1	[36]
$\text{K}_2[\text{SiAs}_2]$	238,1	238	0	[37]
$\text{K}_2[\text{GeAs}_2]$	245,7	243	3	[38]
$\text{Cs}_3[\text{SnAs}_2]$	263,0	261	2	[38]
$\text{Na}_3[\text{AlAs}_2]$	250,7	244	7	[39]
$\text{K}_2\text{Na}[\text{AlAs}_2]$	252	244	8	[34]
$\text{K}_2\text{Na}[\text{GaAs}_2]$	255,0	244	11	[35]
$\text{K}_2\text{Na}[\text{InAs}_2]$	272,1	262	10	[35]
$\text{Sr}_3[\text{Al}_2\text{N}_4]$	190,3	195	-4,8	[diese Arbeit]

In den bisher bekannten Kristallstrukturen von Verbindungen der Systeme $\text{A}-\text{B}-\text{X}$ (A = Erdalkalimetall, B = Erdmetall, X = P, As, Sb, Bi) liegen ebenfalls BX_4 -Tetraeder vor, die allerdings über gemeinsame Ecken und Kanten zu Oligomeren, Ketten oder Netzen verknüpft sind (Zusammenstellung der Literatur: [18]). Die Verbindungen sind – wie $\text{Sr}_3[\text{Al}_2\text{N}_4]$ – elektrovalent und lassen sich als Zintlphasen mit komplexen Anionen auffassen. $\text{Sr}_3[\text{Al}_2\text{N}_4]$ nimmt damit eine Sonderstellung ein: es ist die erste Verbindung aus der Erdalkali-Reihe, in der durch ausschließliche Kantenverknüpfung der Tetraedereinheiten SiSi_2 -isostere Ketten gebildet werden. In der Kristallstruktur der isoelektronischen Verbindung $\text{Ca}_3[\text{Al}_2\text{As}_4]$ [19] liegen dagegen durch Ecken- und Kantenverknüpfung der AlAs_4 -Tetraeder erzeugte Netze $[\text{B}_2\text{X}_4]$ vor, wie sie auch in den isosteren Anionen der Verbindungen $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{S}_4]$ [20] und $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Se}_4]$ [21] gefunden wurden. $\text{Ca}_3[\text{Ga}_2\text{As}_4]$ [22] weist ebenfalls Netze kanten- und eckenverknüpfter BX_4 -Tetraeder – jedoch anderer Maschenweite – auf, während die Tetraederverknüpfung über gemeinsame Ecken und Kanten in $\text{Sr}_3[\text{Al}_2\text{P}_4]$ [23] und $\text{Ca}_3[\text{In}_2\text{As}_4]$ [23] zu unendlichen Strängen $[\text{B}_2\text{X}_4]$ führt.

Ein Vergleich mit verwandten Alkali-Verbindungen mit SiSi_2 -analogen Anionenteilstrukturen zeigt in der Reihe $\text{A}_3[\text{InP}_2]$ (A = Na, K, Cs) [24–26] eine Abhängigkeit vom Radienverhältnis $R_{\text{A}}/R_{\text{X}}$. In Na_3InP_2 werden Raumnetze kantenverknüpfter $[\text{InP}_4]$ Tetraeder gebildet, beim Übergang zum größeren Kalium treten in K_3InP_2 SiSi_2 -isostere Ketten kantenverknüpfter $[\text{InP}_{4/2}]^{3-}$ Tetraeder auf. In $\text{Cs}_3[\text{InP}_2]$ schließlich werden neben SiSi_2 -isosteren Ketten $[\text{InP}_{4/2}]^{3-}$ oligomere $[\text{In}_2\text{P}_4]^{6-}$ Molekülanionen ausgebildet. Eine entsprechende Abhängigkeit vom Radienquotienten deutet sich auch für den Übergang von $\text{Sr}_3[\text{Al}_2\text{N}_4]$ zu $\text{Ca}_3[\text{Al}_2\text{N}_4]$ I und $\text{Ca}_3[\text{Al}_2\text{N}_4]$ II [27] an und ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Ein Vergleich der Atomabstände $d(\text{B}-\text{X})$ in SiS_2 -isosteren Baueinheiten zeigt eine signifikante Aufweitung der $(\text{B}-\text{X})$ Abstände innerhalb der $[\text{BX}_{4/2}^{3-}]$ -Ketten [28], die direkt proportional zur Größe der anionischen Ladung ist (Tab. III). Die Differenzen zwischen den Abständen $d(\text{B}-\text{X})$ und der Summe der Kovalenzradien $d_1(\text{B}-\text{X})$ betragen in den ungeladenen Verbänden SiS_2 und SiSe_2 7 pm und liegen in den ein- und zweifach negativ geladenen Polyanionen bei $-1 \text{ pm} < d_1 < 3 \text{ pm}$. Die größten Differenzen treten bei den dreifach negativ geladenen Anionen mit Werten von $6 \text{ pm} < d - d_1 < 14 \text{ pm}$ auf. In $\text{Sr}_3[\text{Al}_2\text{N}_4]$ dagegen beträgt die Differenz -4.8 pm und liegt damit im Bereich der ungeladenen Moleküle SiS_2 bzw. SiSe_2 . Der gemittelte Abstand $\text{Al}-\text{N}$ in $\text{Sr}_3[\text{Al}_2\text{N}_4]$ entspricht mit $192,4 \text{ pm}$ gut den Abständen von $188,9 \text{ pm}$ bzw. $190,3 \text{ pm}$ [29] in AlN oder 188 pm in

$\text{Li}_3[\text{AlN}_2]$ [30] und wird somit von der großen Ionenladung von -3 wenig beeinflusst.

Die hohe Elektronegativität des Stickstoffs in Verbindung mit einem kleinen Atomradius wirkt sich in der Verbindung $\text{Sr}_3[\text{Al}_2\text{N}_4]$ offensichtlich strukturell kaum aus. In den Kristallstrukturen der Erdalkaliverbindungen $\text{Ca}_{18,5}\text{In}_4\text{N}$ [14] bzw. Ca_6GaN_5 [12] dagegen liegen N^{3-} -Anionen neben $[\text{In}_4]^{4-}$ - bzw. trigonal planaren $[\text{GaN}_3]^{6-}$ -Anionen vor. Das Auftreten oktaedrisch von Erdalkalitionen koordinierter, und damit vom weiteren Verband separierter Nitridanionen wird auf die hohe Ladungsdichte am Stickstoff zurückgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

- [1] G. A. Slack, *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 641 (1987).
- [2] J. W. Dietz, US-Pat. 3531245.
- [3] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Structure and Bonding* **79**, 309–377 (1992).
- [4] V. P. Elyutin, N. I. Polunin, K. P. Burdina, *Dokl. Akad. Nauk SSR* **259**, 112 (1981).
- [5] S. N. Pikalov, N. V. Tarasenko, O. A. Sobokar, K. A. Bondarevich, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **3** (1989) 224–226. Übersetzt aus *Poroshk. Metall. (kiev)* **3** (315) (1989) 71, T. Endo, O. Fukunga, M. Iwata, *J. Mater. Sci.* **14**, 1676 (1979).
- [6] J. Goubeau, W. Anselment, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **310**, 248 (1961).
- [7] J. Gaudé, J. Lang, *Rev. Chim. Mineral.* **11**, 80 (1974).
- [8] T. Endo, O. Fukunaga, M. Iwata, *J. Mater. Sci.* **16**, 2227 (1981).
- [9] P. Verdier, R. Marchand, J. Lang, *C. R. Acad. Sc. Paris* **271**, 1002 (1970).
- [10] P. Verdier, P. L'Haridon, M. Maunaye, R. Marchand, *Acta Crystallogr.* **B30**, 226 (1974).
- [11] G. Cordier, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1253 (1988).
- [12] G. Cordier, P. Höhn, R. Kniep, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **591**, 58 (1990).
- [13] G. Cordier, S. Rönninger, *Z. Naturforsch.* **42b**, 825 (1987).
- [14] G. Cordier, S. Rönninger, 27. Diskussionstagung der Arbeitsgemeinschaft Kristallographie, Konstanz, 28.–30. 3. 1988, *Z. Kristallogr.* **182**, 60 (1988).
- [15] SHELXS-86; G. M. Sheldrick, in G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard (eds): *Crystallographic Computing* **3**, pp. 175–189 Oxford, University Press (1985).
- [16] Sheldrick, G. M. (1993), in preparation for *J. Appl. Cryst.*
- [17] DIFABS: An Empirical Method for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects, N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
- [18] $\text{Sr}_6\text{Al}_2\text{Sb}_6$: G. Cordier, M. Stelter, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **98**, 285 (1984); Ca_3AlSb_3 und $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Bi}_3$: G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Naturforsch.* **39b**, 727 (1984); $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$: G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **519**, 183 (1984); $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{Sb}_2$, $\text{Ca}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$ und $\text{Sr}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$: G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Naturforsch.* **40b**, 5 (1985); $\text{Ca}_{11}\text{InSb}_9$: G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Naturforsch.* **40b**, 868 (1985); Ba_3GaSb_3 , Ca_3GaAs_3 und Ca_3InP_3 : G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1100 (1985); G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **534**, 137 (1986); $\text{Sr}_3\text{In}_2\text{P}_4$ und $\text{Ca}_3\text{In}_2\text{As}_4$: G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Naturforsch.* **41b**, 1416 (1986); Sr_3GaSb_3 und Sr_3InP_3 : G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Naturforsch.* **42b**, 1268 (1987); $\text{Sr}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$ und $\text{Ba}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$: G. Cordier, M. Stelter, *Z. Naturforsch.* **43b**, 463 (1988); $\text{Ca}_{14}\text{GaAs}_{11}$: S. Kauzlarich, M. M. Thomas, D. A. Odink, M. M. Olmstedt, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7205 (1991); R. F. Gallup, C. Y. Fong, S. M. Kauzlarich, *Inorg. Chem.* **31**, 115 (1992); S. M. Kauzlarich, T. Y. Kuromoto, *Croatia Chemica Acta* **64**, 343 (1991); S. M. Kauzlarich, *Comments Inorg. Chem.* **10**, 75 (1990).
- [19] G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Naturforsch.* **41b**, 1416 (1986).
- [20] B. Eisenmann, M. Jakowski, W. Klee, H. Schäfer, *Rev. Chim. Miner.* **20**, 255 (1983).
- [21] W. Klee, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **33b**, 829 (1978).
- [22] G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *IIIrd European*

- Conference on Solid State Chemistry, Regensburg 1986, Book of Abstracts, Vol. 1. p. 63.
- [23] G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Naturforsch.* **41b**, 1416 (1986).
- [24] W. Blase, G. Cordier, *Z. Krist.* **195**, 105 (1991).
- [25] W. Blase, G. Cordier, M. Somer, *Z. Krist.* **195**, 109 (1991).
- [26] W. Blase, G. Cordier, M. Somer, *Z. Krist.* **195**, 123 (1991).
- [27] G. Cordier, M. Ludwig, R. Kniep, Publikation in Vorbereitung.
- [28] L. Ohse, M. Somer, W. Blase, G. Cordier, *Z. Naturforsch.* **48b**, 1027 (1993).
- [29] H. Schulz, K. H. Thiemann, *Solid State Comm.* **23**, 815–819 (1977).
- [30] R. Juza, F. Hund, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **257**, 13 (1948).
- [31] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1964).
- [32] J. Peters, B. Krebs, *Acta Crystallogr.* **B38**, 1970 (1982).
- [33] B. Eisenmann, M. Somer, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1336 (1976).
- [34] L. Ohse, M. Somer, W. Blase, G. Cordier, *Z. Naturforsch.* **48b**, 1027 (1993).
- [35] M. Somer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **613**, 19 (1992).
- [36] J. Weis, H. Schäfer, G. Schön, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1336 (1976).
- [37] W. M. Hurng, E. S. Peterson, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **28**, 4177 (1989).
- [38] B. Eisenmann, J. Klein, *J. Less Common Met.* **175**, 109 (1991).
- [39] H. Ochmann, G. Cordier, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1538 (1988).