

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

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

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; $T_{\max} = 1100$ °C). The crystal structure contains corrugated chains $\frac{1}{2}[\text{AlN}_{4/2}]^{3-}$ 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 [AlN₂]³⁻ to SiS₂).

Einleitung

Aufgrund ihrer elektronischen, thermischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften sind die Nitride der leichten 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 Halbzeuge 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 α -Mg₃B₂N₄ und β -Mg₃B₂N₄ [4], Mg₃B₂N₃ [5] und ihrer schwereren Homologen (Ca [6–8], Sr und Ba [6]) sowie über Mg₃GaN₃ [9]. Von den Verbindungen CaGaN [10], Ca₅Ga₂N₄ [11], Ca₆GaN₅ [12], Ca₄In₂N [13] und Ca_{18.5}In₈N₇ [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 $\frac{1}{2}[\text{AlN}_2]^{3-}$ -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-Tiegel 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 $hk0$ 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. Sr₃[Al₂N₄]: 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 ⁶ pm ³]	565,60
Dichte (röntg.) [g/cm ³]	4,38
Zahl der Formeleinheiten	4

Datensammlung

Diffaktometer	Vierkreis PHILIPS PW1100, MoK _α -Strahlung
Gitterkonstanten	Graphitmonochromator 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 296,91
μ (MoK _α) [cm ⁻¹]	SHELXL-93 [16]
Verfeinerung der Struktur	43
Zahl der verfeinerten Parameter	0,777
Gütefaktor der Verfeinerung	R _{iso} (668 Reflexe, $F^2 > 4\sigma(F^2)$)
R _{iso} (alle Daten)	R ₁ = 0,049
R _{anis} (alle Daten)	R ₁ = 0,065, WR ₂ = 0,162
Max und Min der	R ₁ = 0,036, WR ₂ = 0,120
Differenzfouriersynthese	1,15, -1,229 e 10 ⁶ pm ⁻³

Atom- und Auslenkungsparameter

8 Sr 1 auf 8e: x y z	x=0,11169(1) y=0,3445(1) z=0,9152(1)	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 _{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 _{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 _{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 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 ₁₁ = 133(32) U ₂₂ = 93(39) U ₃₃ = 135(31)	U ₂₃ = 7(26) U ₁₃ = 50(26) U ₁₂ = -67(26)
	U _{eq} =85(28)		U _{eq} =120(31)

Tab. I. (Fortsetzung).

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

$$U_{eq} = 1/3(\sum_i \sum_j U_{ij} a^*_i a^*_j (a_i a_j))$$

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 Sr₃[Al₂N₄] (alle Angaben in [pm] und [°], Standardabweichungen in Klammern).

Sr 1–N 1	250,8(7)	Sr 2–N 1	268,8(7)
N 2	256,6(7)	N 1	268,8(7)
N 2	258,3(7)	N 1	270,0(7)
N 2	277,2(7)	N 1	270,0(7)
N 1	311,5(7)	N 2	292,7(7)
N 1	321,6(7)	N 2	292,7(7)
Al 1–N 1	188,5(7) 2×	Al 2–N 2	192,7(7) 2×
N 2	192,5(7) 2×	N 1	195,8(7) 2×
N 1–Al 1–N 2	97,5(3) 2×	N 2–Al 2–N 1	95,0(3) 2×
N 1–Al 1–N 2	112,8(4) 2×	N 1–Al 2–N 1	106,1(4)
N 1–Al 1–N 1	117,9(6)	N 2–Al 2–N 1	117,3(5) 2×
N 2–Al 1–N 2	119,7(5)	N 2–Al 2–N 2	126,0(5)
N 1–Al 1	188,5(7)	N 2–Al 1	192,5(7)
–Al 2	195,8(7)	–Al 2	192,7(7)
Al 1–N 1–Al 2	83,3(3)	Al 1–N 2–Al 2	83,1(3)

Strukturbeschreibung und Diskussion

In der Kristallstruktur von Sr₃[Al₂N₄] sind die Aluminiumatome verzerrt tetraedrisch von Stickstoff umgeben (Al–N 188,5(7) bis 195,8(7) pm;

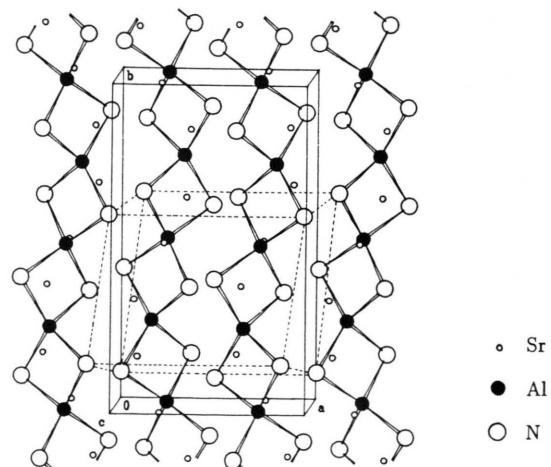
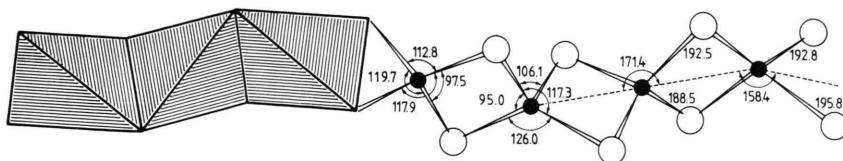


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Sr₃[Al₂N₄]. Eingezeichnet ist eine verzerrt kubische Elementarzelle, deren Oktaederlücken zu 3/4 von Sr-, deren Tetraederlücken zu 1/4 von Al-Atomen besetzt sind.

Abb. 2. Gewellte, SiS₂-isostere, $\frac{1}{2}[\text{AlN}_{4/2}^{3-}]$ Tetraederkette in der Kristallstruktur von Sr₃[Al₂N₄].

N—Al—N: 95,0(3) $^\circ$ bis 126,0(5) $^\circ$). Die AlN₄-Tetraeder werden über gemeinsame Kanten zu Ketten $\frac{1}{2}[\text{AlN}_{4/2}^{3-}]$ - verknüpft (Abb. 1). Die Ketten sind leicht gewellt (Al2—Al1—Al2 171,4 $^\circ$ und Al1—Al2—Al1 158,4 $^\circ$) und verlaufen parallel [010]. Die Strontiumatome Sr(2) werden annähernd ideal, die Strontiumatome Sr(1) stärker verzerrt oktaedrisch von Stickstoff koordiniert.

Die Kristallstruktur von Sr₃[Al₂N₄] 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). Sr₃Al₂N₄—{Sr₃□}^[6]{Al₂□₆}^[4] (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 K₂[SiP₂] (= {K₄}^[6]{Si₂□₆}^[4] (P_{4/2})₂) bei gleicher Anzahl unbesetzter Tetraederlücken lediglich durch eine unbesetzte Oktaederlücke.

Tab. III. Vergleich der Bindungsabstände d(B—X) [pm] mit der Summe der Kovalenzradien [31] d₁(B—X) innerhalb der Ketten $\frac{1}{2}[\text{BX}_2]$.

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

In den bisher bekannten Kristallstrukturen von Verbindungen der Systeme A—B—X (A = Erdalkimetall, B = Erdmetall, X = P, As, Sb, Bi) liegen ebenfalls BX₄-Tetraeder vor, die allerdings über gemeinsame Ecken und Kanten zu Oligomeren, Ketten oder Netzen verknüpft sind (Zusammenstellung der Literatur: [18]). Die Verbindungen sind – wie Sr₃[Al₂N₄] – elektrovalent und lassen sich als Zintlphasen mit komplexen Anionen auffassen. Sr₃[Al₂N₄] nimmt damit eine Sonderstellung ein: es ist die erste Verbindung aus der Erdalkali-Reihe, in der durch ausschließliche Kantenverknüpfung der Tetraedereinheiten SiS₂-isostere Ketten gebildet werden. In der Kristallstruktur der isoelektronischen Verbindung Ca₃[Al₂As₄] [19] liegen dagegen durch Ecken- und Kantenverknüpfung der AlAs₄-Tetraeder erzeugte Netze $\frac{2}{3}[\text{B}_2\text{X}_4]$ vor, wie sie auch in den isosteren Anionen der Verbindungen Ca[Al₂S₄] [20] und Ca[Al₂Se₄] [21] gefunden wurden. Ca₃[Ga₂As₄] [22] weist ebenfalls Netze kanten- und eckenverknüpfter BX₄-Tetraeder – jedoch anderer Maschenweite – auf, während die Tetraederverknüpfung über gemeinsame Ecken und Kanten in Sr₃[Al₂P₄] [23] und Ca₃[In₂As₄] [23] zu unendlichen Strängen $\frac{1}{2}[\text{B}_2\text{X}_4]$ führt.

Ein Vergleich mit verwandten Alkali-Verbindungen mit SiS₂-analogen Anionenteilstrukturen zeigt in der Reihe A₃[InP₂] (A = Na, K, Cs) [24–26] eine Abhängigkeit vom Radienverhältnis R_A/R_X. In Na₃InP₂ werden Raumnetze kantenverknüpfter [InP_{4/2}]³⁻ Tetraeder auf. In K₃[InP₂] schließlich werden neben SiS₂-isosteren Ketten [InP_{4/2}]³⁻ oligomere [In₂P₄]⁶⁻ Molekülionen ausgebildet. Eine entsprechende Abhängigkeit vom Radienquotienten deutet sich auch für den Übergang von Sr₃[Al₂N₄] zu Ca₃[Al₂N₄] I und Ca₃[Al₂N₄] II [27] an und ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Ein Vergleich der Atomabstände d(B–X) in SiS₂-isosteren Baueinheiten zeigt eine signifikante Aufweitung der (B–X) Abstände innerhalb der [BX_{4/2}³⁻]-Ketten [28], die direkt proportional zur Größe der anionischen Ladung ist (Tab. III). Die Differenzen zwischen den Abständen d(B–X) und der Summe der Kovalenzradien d₁(B–X) betragen in den ungeladenen Verbänden SiS₂ und SiSe₂ –7 pm und liegen in den ein- und zweifach negativ geladenen Polyanionen bei –1 pm < d₁ < 3 pm. Die größten Differenzen treten bei den dreifach negativ geladenen Anionen mit Werten von 6 pm < d–d₁ < 14 pm auf. In Sr₃[Al₂N₄] dagegen beträgt die Differenz –4,8 pm und liegt damit im Bereich der ungeladenen Moleküle SiS₂ bzw. SiSe₂. Der gemittelte Abstand Al–N in Sr₃[Al₂N₄] entspricht mit 192,4 pm gut den Abständen von 188,9 pm bzw. 190,3 pm [29] in AlN oder 188 pm in

Li₃[AlN₂] [30] und wird somit von der großen Ionennladung von –3 wenig beeinflußt.

Die hohe Elektronegativität des Stickstoffs in Verbindung mit einem kleinen Atomradius wirkt sich in der Verbindung Sr₃[Al₂N₄] offensichtlich strukturell kaum aus. In den Kristallstrukturen der Erdalkaliverbindungen Ca_{18,5}In₄N [14] bzw. Ca₆GaN₅ [12] dagegen liegen N³⁻-Anionen neben [In₄]⁴⁻- bzw. trigonal planaren [GaN₃]⁶⁻-Anionen vor. Das Auftreten oktaedrisch von Erdalkaliatomen 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. Jwata, 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] Sr₆Al₂Sb₆: G. Cordier, M. Stelter, H. Schäfer, J. Less-Common Met. **98**, 285 (1984); Ca₃AlSb₃ und Ca₅Al₂Bi₆; G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, Z. Naturforsch. **39b**, 727 (1984); Ca₁₄AlSb₁₁: G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, Z. Anorg. Allg. Chem. **519**, 183 (1984); Ca₅Ga₂Sb₂, Ca₅In₂Sb₆ und Sr₅In₂Sb₆; G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, Z. Naturforsch. **40b**, 5 (1985); Ca₁₁InSb₉: G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, Z. Naturforsch. **40b**, 868 (1985); Ba₃GaSb₃, Ca₃GaAs₃ und Ca₃InP₃; G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, Z. Naturforsch. **40b**, 1100 (1985); G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, Z. Anorg. Allg. Chem. **534**, 137 (1986); Sr₃In₂P₄ und Ca₃In₂As₄; G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, Z. Naturforsch. **41b**, 1416 (1986); Sr₂GaSb₃ und Sr₃InP₃; G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, Z. Naturforsch. **42b**, 1268 (1987); Sr₅Al₂Sb₆ und Ba₅In₂Sb₆; G. Cordier, M. Stelter, Z. Naturforsch. **43b**, 463 (1988); Ca₁₄GaAs₁₁: 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, Croatica 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, IIrd 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 Schnerring, 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).