# Synthese und Kristallstruktur von Pt<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>, der ersten ternären Verbindung im System Pt/Sn/Zn

Synthesis and Crystal Structure of Pt<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>, the First Ternary Compound of the Pt/Sn/Zn System

Rainer Lux und Harald Hillebrecht

<sup>a</sup> Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Albertstr. 21, D-79104 Freiburg, Germany

<sup>b</sup> Freiburger Materialforschungszentrum FMF, Stefan-Maier-Str. 25, D-79104 Freiburg, Germany Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Harald Hillebrecht. Fax: 0049-761-2036012. E-mail: harald.hillebrecht@ac.uni-freiburg.de

Z. Naturforsch. **61b**, 862 – 866 (2006); eingegangen am 2. März 2006

Professor Wolfgang Jeitschko zum 70. Geburtstag gewidmet

Single crystals of  $Pt_2Sn_2Zn_3$ , the first ternary compound in the system Pt/Sn/Zn, have been synthesised from the elements.  $Pt_2Sn_2Zn_3$  exhibits a new structure type (hP14,  $P6_3/mmc$ , Z=2, a=4.3367(5), c=15.532(3) Å, 402 reflections, 14 variables,  $R_1(F)=0.025$ ,  $wR_2(I)=0.059$ ) with motifs of the binary compounds. One Pt atom has a cubic environment (PtSn<sub>6</sub>Zn<sub>2</sub>), the second one forms an Edshammer polyhedron (PtSn<sub>2</sub>Zn<sub>9</sub>).  $Pt_2Sn_2Zn_3$  is one of the few examples of a ternary Sn/Zn compound of a transition metal.

Key words: Synthesis, Single Crystals, Structure Determination, Platinum Tin Zinc Compound

### **Einleitung**

Die meisten der "späten" Übergangsmetalle sind in der Lage, mit Zinn oder Zink binäre intermetallische Phasen zu bilden, in denen das Übergangsmetall als Minderkomponente enthalten ist [1-3].

Bei den Zinnverbindungen werden für die Übergangsmetalle häufig quadratische Antiprismen oder (seltener) quadratische Prismen als Koordinationspolyeder beobachtet, bei denen entsprechend der jeweiligen Zusammensetzung die quadratischen Basisflächen durch Übergangsmetallatome überkappt sind, so dass Koordinationszahlen von 8–10 resultieren. Als Beispiele hierfür seien MoSn<sub>2</sub> [4], Os<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub> [5], CoSn<sub>3</sub> [6] oder IrSn<sub>4</sub> [7] genannt.

In den Verbindungen mit Zink sind die Koordinationszahlen entsprechend dem kleineren Atomradius des Zinks durchweg im Bereich von 12 und es werden häufig Strukturen beobachtet, die sich auf mehr oder weniger komplexe Varianten des  $\gamma$ -Messings zurückführen lassen. Markante Beispiele sind hier die Phasen  $Co_2Zn_{15}$  [8],  $Rh_2Zn_{11}$ ,  $RhZn_{13}$  [9]  $Ir_7Zn_{19}$  und  $IrZn_{13}$  [10].

Auch für Platin sind binäre Phasen in den Systemen Pt/Sn und Pt/Zn wohlbekannt [1] und zeigen die

für die Verbindungen der "späten" Übergangsmetalle typischen Kristallstrukturen. In  $Pt_2Sn_3$ , einem eigenen Strukturtyp [11, 12], sind die Pt-Atome würfelförmig durch 7 Sn-Atome und 1 Pt-Atom koordiniert.  $PtSn_2$  [11, 12] bildet eine Fluorit-Struktur mit regulären  $PtSn_8$ -Würfeln aus. In  $PtSn_4$  sind quadratische  $PtSn_8$ -Antiprismen über Kanten zu Schichten verknüpft. Bei den Pt/Zn-Verbindungen  $Pt_7Zn_{12}$  [13] und  $Pt_4Zn_7$  [14] werden für die Pt-Atome pentagonale bzw. hexagonale Prismen gefunden, in denen die Basisflächen durch Pt-Atome überkappt sind. Für die zinkreichste Verbindung der ungefähren Zusammensetzung  $PtZn_4$  werden verschiedenen Ordnungsvarianten auf der Basis des γ-Messings beobachtet [13, 15].

In ternären Verbindungen können nun einerseits die Strukturelemente der binären Phasen dominieren, andererseits können aber durch die Kombination der verschiedenen Metalle auch völlig neue Strukturmotive realisiert werden, wie am Beispiel des  ${\rm Mo_7Sn_{12}Zn_{40}}$  mit seinen komplexen ikosaedrischen Strukturelementen gezeigt wurde [16]. Für den präparativen Zugang zu diesen ternären Phasen bietet sich die Verwendung von Metallschmelzen an [17–19].

Im System Pt/Sn/Zn sind bislang noch keine ternären Verbindungen beschrieben worden. Durch Um-

0932-0776 / 06 / 0700-0862 \$ 06.00 © 2006 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

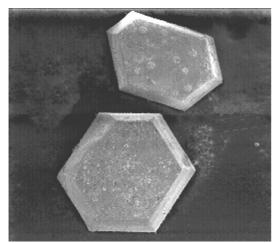


Abb. 1. REM-Aufnahme von Einkristallen des  $Pt_2Sn_2Zn_3$ ; Größe  $\it{ca.}~0,3$  mm.

setzung vom Platin in einer Sn/Zn-Schmelze konnte nun mit Pt<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub> die erste ternäre Phase hergestellt und charakterisiert werden, wobei die Kristallstruktur die Merkmale der binären Verbindungen widerspiegelt.

#### **Experimenteller Teil**

Synthese und Charakterisierung

Die Synthese von  $Pt_2Sn_2Zn_3$  erfolgte durch Umsetzung der Elemente, wobei ein Überschuss von Sn/Zn verwendet wurde. Platin, Zinn und Zink wurden im Verhältnis 1:4:2 gemischt, in einer evakuierten Quarzampulle eingeschmolzen, auf 1000 °C erhitzt und nach 3 Tagen mit 5 °C/h zunächst auf 600 °C, dann mit 12 °C/h auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach Entfernung des überschüssigen Metalls mit verdünnter wässriger Salzsäure blieben bronzefarbene hexagonale Prismen mit einer Kantenlänge von bis zu 1 mm zurück (Abb. 1).

Die röntgenographische Untersuchung eines Einkristalls mit dem Vierkreisdiffraktometer (Siemens P4, Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator) ergab eine hexagonale Elementarzelle mit den Gitterkonstanten a=4,3367(5) und c=15,532(3) Å. Die Vermessung einer vollen Ewald-Kugel lieferte einen Datensatz von 7255 Intensitäten, für den die Laue-Klasse 6/mmm und die Reflexionsbedingung hhl mit l=2n gefunden wurden. Nach Mittelung in der Laue-Klasse 6/mmm konnte in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit Direkten Methoden (SHELXL [20]) ein Strukturmodell entwickelt werden, das bei der anschließenden Verfeinerung problemlos konvergierte. Unter Verwendung von 402 unabhängigen Reflexen und 14 freien Parametern wurden Zuverlässigkeitswerte von  $R_1(F)=0,0250$  und  $wR_2(I)=0,0591$  erreicht. Die wechselseitige Freigabe der Besetzungs-

Tab. 1. Angaben zur Strukturbestimmung von Pt<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>.

Rel. Molmasse	922.70 -/1
	832,70 g/mol
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)
Zellabmessungen	a = 4,3367(5)  Å
	c = 15,532(3) Å
Zellvolumen	$V = 252,97 \text{ Å}^3$
Anzahl der Formeleinheiten	2
Röntgendichte	10,81 g/cm <sup>3</sup>
Messtemperatur	20 °C
Röntgenstrahlung	Mo- $K_{\alpha 1}$
$F(0\ 0\ 0)$	692,0
Messbereich $h, k, l$	$\pm 8; \pm 8; \pm 29$
max. $2\theta$	85°
Scantyp	$\Omega/2\theta$
Scanbreite	$0.70^{\circ} + 0.35 \times \tan \theta$
Max. Messzeit pro Reflex	45s
Messwerte	7255
davon unbeobachtet	547
unabhängige Reflexe	402
davon mit $I > 0$	402
davon mit $I > 2\sigma(I)$	324
Kristallform	hexagonales Prisma
Kristallabmessungen	$0.1 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}^3$
Absorptionskorrektur	empirisch; Ψ-scan
Interner Standard	0,0994 (0,0302)
Schwächungskoeffizient	$78,6 \text{ mm}^{-1}$
Extinktionskoeffizient ([20])	0,0201(11)
Restelektronendichte	$+3,29; -1,49 (0,49) e/Å^3$
Wichtungsfunktion ([20])	$1/[\sigma^2 \cdot F_0^2 + (0.0260 \cdot P)^2 + 1.00 \cdot P]$
	mit $P = (F_0^2 + 2 \cdot F_c^2)/3$
Zahl der Parameter	14
R-Werte	$R_1(F) = 0.0250; wR_2(I) = 0.0591$

parameter bestätigte die geordnete Verteilung der Metalle und zeigte keine Abweichungen. Weitere Angaben zur Strukturbestimmung sind in den Tabellen 1-3 zusammengestellt.

Zusätzliche Daten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 416313, der Autoren und des Zitates angefordert werden.

Das Pulverdiffraktogramm der nach Auflösung des Schmelzregulus verbliebenen Kristalle ließ sich vollständig mit der aus den Einkristalluntersuchungen erhaltenen hexagonalen Elementarzelle indizieren. Wie Abb. 2 zeigt, stimmen die berechneten Intensitäten sehr gut mit den beobachteten Werten überein.

EDX-Untersuchungen (Zeiss DSM 940, Link analytical Microprobe QX 2000 mit energiedispersivem Detektor) an Einkristallen bestätigten die röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung. Als Mittelwert aus fünf verschiedenen Messungen wurden 28,9% Pt, 28,6% Sn und 42,5% Zn gefunden. Aus Streuung der Messwerte kann eine Genauigkeit von *ca.* 0,5% abschätzt werden. Als Bezugspunkt dienten Einkristalle des PtSn<sub>2</sub>.

Atom	х	у	Z	Besetzung	$U_{ m eq}$	$U_{11} = U_{22}$	$U_{33}$
Pt1	0	0	0	1,005(3)	0,0134(1)	0,0135(1)	0,0133(2)
Pt2	1/3	2/3	1/4	0,989(4)	0,0146(1)	0,0142(1)	0,0155(2)
Zn1	2/3	1/3	1/4	0,994(11)	0,0204(3)	0,0139(4)	0,0333(9)
Zn2	0	0	0,33197(7)	0,993(6)	0,0168(2)	0,0182(3)	0,0142(4)
Sn	1/3	2/3	0,42802(4)	1,009(4)	0,0139(1)	0,0134(1)	0,0150(2)

Tab. 2. Ortskoordinaten, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter in  $Pt_2Sn_2Zn_3$  (Standardabweichungen in Klammer).  $U_{13} = U_{23} = 0$ ;  $U_{12} = \frac{1}{2}U_{11}$ .

Pt1	Zn2	2,610(1)	$2 \times$
	Sn	2,742(1)	$6 \times$
Pt2	Zn1	2,504(1)	$3 \times$
	Sn	2,765(1)	$2 \times$
	Zn2	2,809(1)	$6 \times$
Zn1	Pt2	2,504(1)	$3 \times$
	Zn2	2,809(1)	$6 \times$
Zn2	Zn2	2,546(2)	
	Pt1	2,610(1)	
	Pt2	2,809(1)	$3 \times$
	Zn1	2,809(1)	$3 \times$
	Sn	2,915(1)	$3 \times$
Sn	Pt1	2,742(1)	$3 \times$
	Pt2	2,765(1)	
	Zn2	2,915(1)	$3 \times$
	Sn	3,357(1)	$3 \times$

Tab. 3. Ausgewählte Abstände in  $Pt_2Sn_2Zn_3$  (Standardabweichungen in Klammer).

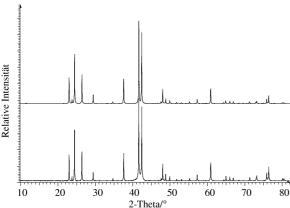


Abb. 2. Berechnetes (oben) und beobachtetes (unten) Pulverdiffraktogramm von  $Pt_2Sn_2Zn_3$ .

## **Ergebnisse und Diskussion**

#### Strukturbeschreibung

Pt<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub> kristallisiert in einem neuen, bemerkenswert einfachen Strukturtyp, der anschaulich auf der Basis Pt-zentrierter Koordinationspolyeder beschrieben werden kann (Abb. 3). Charakteristisches Merkmal sind leicht verzerrte Pt(Sn<sub>6</sub>Zn<sub>2</sub>)-Würfel, die über gemeinsame Kanten zu Schichten verknüpft sind. Die Verknüpfung der Würfel untereinander erfolgt dabei ausschließlich über gemeinsame Zinnatome, die jeweils drei Würfeln gleichzeitig angehören. Die Wür-

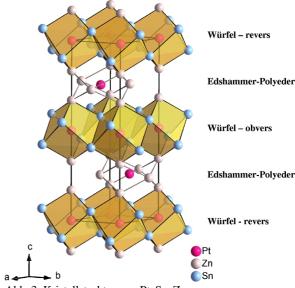


Abb. 3. Kristallstruktur von Pt<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>.

fel sind so orientiert, dass eine Raumdiagonale in Richtung der c-Achse verläuft. Diese Raumdiagonale wird von den Zinkatomen definiert. Die Schichten aus  $Pt(Sn_6Zn_2)$ -Würfeln sind in c-Richtung alternierend revers und obvers orientiert und weisen untereinander keine direkten Kontakte auf. Auf der Spiegelebene in z=1/4 und 3/4 der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  befinden sich weitere Pt- und Zn-Atome, die den Kontakt zwischen den Würfelschichten bilden und mit jeweils vier Atomen der Würfel oberhalb und unterhalb der Spiegelebene (drei Zn und ein Sn) um das zweite Pt-Atom ein Polyeder mit der Koordinationszahl 11 bilden:  $Pt(Zn_9Sn_2)$ . Dieses Polyeder tritt in intermetallischen Phasen relativ häufig auf und wird als Edshammer-Polyeder bezeichnet.

Entsprechend den unterschiedlichen Pt-Koordinationen kann die Pt<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>-Struktur als eine alternierende Abfolge von Sn-reichen und Zn-reichen Schichten aufgefasst werden, in denen die Strukturmotive der binären Phasen näherungsweise erhalten bleiben.

Die Koordinationen, die in Abb. 4 dargestellt sind, spiegeln diese Differenzierung wider. Für das würfelförmig umgebene Pt1 beträgt der Abstand zu den

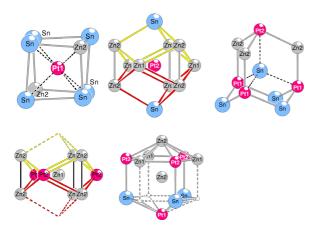


Abb. 4. Koordinationspolyeder in Pt<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>.

sechs koordinierenden Sn-Atomen 2,742 Å, was ziemlich exakt dem Wert in PtSn von 2,732 Å (NiAs-Typ) entspricht, in PtSn<sub>2</sub> ist er mit 2,786 Å etwas größer. Der Abstand zu den beiden Zn-Atomen, die den Würfel vervollständigen, beträgt 2,610 Å. Die Differenzierung der Abstände ist für das zweite Pt-Atom deutlicher. Die drei Bindungen zu den Zn1-Atomen sind mit 2,504 Å deutlich kürzer als die Abstände zu den sechs Zn2-Atomen (2,809 Å). Die beiden Pt2-Sn-Abstände sind mit 2,765 Å geringfügig länger als in den Pt1-Würfeln.

Trotz der deutlich unterschiedlichen Umgebungen von Pt1 und Pt2 liegen doch vergleichbare effektive Koordinationszahlen vor. Nach der einfachen Abschätzung von Bindungsordnungen durch Pauling ( $d_n = d_1 - 0.71$  Å log n;  $d_n$ : Abstand,  $d_1$ : Einfachbindungsabstand, n: Bindungsordnung [21]) erhält man mit der Summe der Atomradien als Einfachbindungsabstand ( $r_{Pt}$ : 1,38 Å,  $r_{Sn}$ : 1,58 Å,  $r_{Zn}$ : 1,37 Å (nach [22]) Werte von 15,3 für Pt1 und von 15,4 für Pt2.

Bei der Sn-Koordination zeigt sich die Nähe zum CaF<sub>2</sub>-Typ ebenfalls deutlich in den tetraedrisch angeordneten Pt-Atomen. Die Sn-Umgebung wird vervollständigt durch jeweils drei Zn- und drei Sn-Atome im Abstand von 2,914 bzw. 3,357 Å.

Die Koordination der beiden Zn-Atome ist sehr unterschiedlich. Zn1 ist neunfach koordiniert, wobei 6 Zn-Atome im Abstand von 2,809 Å ein trigonales Prisma bilden und die 3 Rechteckflächen durch Platin-Atome im Abstand von nur 2,504 Å überkappt werden. Im Vergleich zur Koordination des Pt1 sind die Basisflächen nicht überkappt, so dass eine ziemlich un-

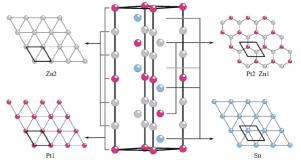


Abb. 5. Darstellung der Struktur von  $Pt_2Sn_2Zn_3$  über  $3^6$ - und  $6^3$ -Netze.

symmetrische Koordination resultiert. Auch die Kantenlängen des trigonalen Zn<sub>6</sub>-Prismas sind sehr ungleich. Die Kantenlänge der Basisflächen entspricht mit 4,337 Å der a-Gitterkonstanten, während die Kanten der Seitenflächen nur 2,537 Å lang sind. Zn2 ist 11-fach durch 4 Pt-, 3 Sn- und 4 Zn-Atome umgeben. Die Pt-Atome bilden ein Tetraeder mit einem kurzen (2,610 Å) und drei langen Abständen (2,809 Å). Die Flächen des Tetraeders werden durch ein Zn-(2,537 Å) und 3 Sn-Atome (2,914 Å) überkappt. 3 weitere Zn-Atome schließen die Koordination ab. Alternativ kann die Umgebung von Zn2 auch als Prisma mit einer durch Pt überkappten Dreiecksfläche (3 Sn-Atome) und einem mit Zn überkappten Sechseck (3 Zn- und 3 Pt-Atome) beschrieben werden. An der Zn2-Koordination zeigt sich deutlich der Größenunterschied zwischen Zn und Sn. Auch für die beiden Zn-Atome werden nach Pauling trotz der unterschiedlichen Umgebungen vergleichbare effektive Koordinationen erhalten (Zn1: 11,5, Zn2: 11,7).

Eine alternative Beschreibung der Kristallstruktur von  $Pt_2Sn_2Zn_3$  kann über Schichten erfolgen. Wie in Abb. 5 gezeigt ist, bilden die Atome Pt1, Zn1 und Sn jeweils ein  $3^6$ -Netz, Pt2 und Zn2 ein  $6^3$ -Netz. Die  $6^3$ -Netze befinden sich auf den Spiegelebenen in der Höhe z=1/4 bzw. 3/4, die Pt1-Schichten auf der Höhe z=0 bzw. z=1/2. Die übrigen Schichten liegen dazwischen, wobei die Sn-Schichten jeweils den Pt1-Schichten benachbart sind. Da die Abstände innerhalb der  $3^6$ -Netze 4,337 Å betragen, ist die Beschreibung auf der Basis von Schichten eher eine topologische Betrachtung.

Es ist bemerkenswert, dass es nicht gelang, unter ähnlichen Bedingungen eine analoge ternäre Verbindung des Palladiums herzustellen. Stattdessen wurden als Hauptprodukte PdSn<sub>2</sub> und PdSn<sub>4</sub> erhalten. Dies ist

umso erstaunlicher, als eine Vielzahl von Parallelen zwischen den jeweiligen binären Systemen Pt/Zn und Pt/Sn bzw. Pd/Zn und Pd/Sn existiert. So ist PtSn<sub>4</sub> zu PdSn<sub>4</sub> isotyp und die zinkreichen Phasen PtZn<sub>4</sub> [14] bzw. PdZn<sub>4</sub> [23] besitzen jeweils Strukturen vom γ-Messing-Typ. Als Erklärung könnte der einzige markante Unterschied dienen, der für die Strukturen von PdSn<sub>2</sub> und PtSn<sub>2</sub> beobachtet wird. Während PtSn<sub>2</sub> eine CaF<sub>2</sub>-Struktur ausbildet [11, 12], wird für PdSn<sub>2</sub> ein eigener Strukturtyp gefunden (RG *I*4<sub>1</sub>/*acd*, [24, 25]), in dem die Sn-Atome ein 3<sup>2</sup>434-Netz bilden, wie es für Sn-reiche Verbindungen der späten Übergangsmetalle typisch ist. Während Platin in PtSn<sub>2</sub> würfelförmig ausschließlich durch Zinn koordiniert wird, ist in PdSn<sub>2</sub> Palladium nicht nur durch Zinn als quadratisches An-

tiprisma koordiniert, sondern bildet durch Überkappung einer der quadratischen Basisflächen eine Pd-Pd-Bindung aus.

 $Pt_2Sn_2Zn_3$  ist bislang die einzige Verbindung in diesem Strukturtyp. Trotz umfassender Versuche [19] gelang es nicht, eines der Metalle (z. B.  $Pt \leftrightarrow Ir$ , Rh,  $Sn \leftrightarrow In$ , Ga) zu substituieren, wie es in vergleichbaren Fällen möglich war ( $Mo_7Sn_{12}Zn_{40}$ -Typ [17–19]. Trotzdem entsteht  $Pt_2Sn_2Zn_3$  in der Schmelze als einziges Reaktionsprodukt in einem weiten Zusammensetzungsbereich. So kann das Pt-Zn-Verhältnis von 1:2 bis 1:4 und das Pt-Sn-Verhältnis von 1:4 bis 1:20 variiert werden. Offensichtlich begünstigen spezielle elektronische und geometrische Faktoren die Stabilität von  $Pt_2Sn_2Zn_3$ .

- P. Villars, L. D. Calvert, Pearson's Handbook, Crystallographic Data for Intermetallic Phases, ASM International, Materials Park, Ohio (1997).
- [2] J.L. C. Daams, P. Villars, J. H. N. van Vucht, Atlas of Crystal Structures for Intermetallic Phases, ASM International, Materials Park, Ohio (1991).
- [3] H. Okamoto, Phase Diagrams for Binary Alloys, ASM International, Materials Park, Ohio (2000).
- [4] T. Wölpel, W. Jeitschko, Z. Anorg. Allg. Chem. 620, 467 (1994).
- [5] B. Künnen, D. Niepmann, W. Jeitschko, J. Alloys Compd. 309, 1 (2000).
- [6] A. Lang, W. Jeitschko, Z. Metallkd. 87, 759 (1996).
- [7] E.-L. Nordmark, O. Wallner, U. Häussermann, J. Solid State Chem. 168, 34 (2002).
- [8] M. Boström, S. Lidin, J. Solid State Chem. 166, 53 (2002).
- [9] N. Gross, G. Kotzyba, B. Künnen, W. Jeitschko, Z. Anorg. Allg. Chem. 627, 155 (2001).
- [10] W. Hornfeck, S. Freistein, B. Harbrecht, Z. Anorg. Allg. Chem. **630**, 271 (2004).
- [11] K. Schubert, H. Pfisterer, Z. Metallkd. 40, 405 (1949).
- [12] J. S. Carlton, M. Cordey-Hayes, I. R. Harris, J. Less-Common Met. 20, 105 (1970).
- [13] A. Johannson, S. Westman, Acta Chem. Scand. 24, 3471 (1970).

- [14] H. Nowotny, E. Bauer, A. Stempfl, H. Bittner, Monatsh. Chem. 83, 221 (1952).
- [15] S. Thimmaiah, K. W. Richter, S. Lee, B. Harbrecht, Solid State Sci. 5, 1309 (2003).
- [16] H. Hillebrecht, V. Kuntze, K. Gebhardt, Z. Kristallogr. 212, 840 (1997).
- [17] M. G. Kanatzidis, R. Pöttgen, W. Jeitschko, Angew. Chem. 117, 7156 (2005), Angew. Chem. Int. Ed. 43, 6996 (2005).
- [18] V. Kuntze, Dissertation, Universität Bonn (1997).
- [19] R. Lux, Dissertation, Universität Freiburg (2003).
- [20] G. M. Sheldrick, Programm SHELXL, Universität Göttingen (1997).
- [21] L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim (1962).
- [22] K. Schubert, Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Springer-Verlag, Berlin (1964), zitiert nach A. Weiss, H. Witte, Kristallstruktur und chemische Bindung, Verlag Chemie, Weinheim (1983).
- [23] V. A. Edström, S. Westman, Acta Chem. Scand. 23, 279 (1969).
- [24] E. Hellner, Z. Kristallogr. 107, 99 (1956).
- [25] B. Künnen, D. Niepmann, W. Jeitschko, J. Alloys Compd. 309, 1 (2000).