

# 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  $850^\circ C$  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  $1000^\circ C$  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

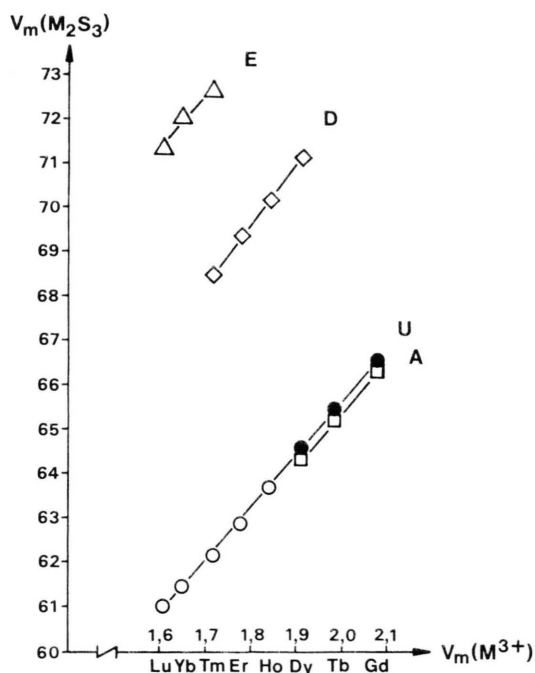
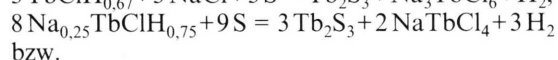
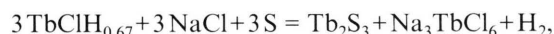


Abb. 1. Molare Volumina ( $V_m$  [cm<sup>3</sup>/mol]) von  $M_2S_3$ -Modifikationen (A-, U-, D- und E-Typ) als Funktion des molaren Volumens ( $V_m$ ) von  $M^{3+}$  ( $M = Gd-Lu$ ). (Werte für  $V_m(M_2S_3)$  nach [2, 11, 12, 24], Ionenradien ( $M^{3+}$ , C.N. 6) nach [25]).

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 $\alpha$ (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71,07$ pm)	
Scan	$\omega$ (Breite und Geschwindigkeit: variabel)	
$\theta$ -Bereich	$2^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$	$2^\circ \leq \theta \leq 34^\circ$
F(000)	712	720
$\mu/cm^{-1}$	312,29	342,48
Datenkorrektur	Untergrund, Polarisations- und Lorentzfaktoren	
Absorption	$\psi$ -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]	
Streufaktoren	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<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und U–Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

	U–Tb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	U–Dy <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
$x/a$ (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<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und U–Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

	U–Tb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	U–Dy <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
U <sub>11</sub> (M 1)	114(2)	132(1)
U <sub>22</sub> (M 1)	136(2)	151(2)
U <sub>33</sub> (M 1)	115(1)	75(1)
U <sub>13</sub> (M 1)	–6(1)	–6(1)
U <sub>11</sub> (M 2)	112(1)	131(1)
U <sub>22</sub> (M 2)	131(2)	146(2)
U <sub>33</sub> (M 2)	154(2)	112(1)
U <sub>13</sub> (M 2)	7(1)	10(1)
U <sub>11</sub> (S 1)	125(8)	143(7)
U <sub>22</sub> (S 1)	132(9)	163(8)
U <sub>33</sub> (S 1)	139(8)	89(7)
U <sub>13</sub> (S 1)	–3(6)	–10(6)
U <sub>11</sub> (S 2)	127(8)	134(7)
U <sub>22</sub> (S 2)	152(9)	164(8)
U <sub>33</sub> (S 2)	108(7)	91(7)
U <sub>13</sub> (S 2)	–4(6)	–11(5)
U <sub>11</sub> (S 3)	113(7)	127(7)
U <sub>22</sub> (S 3)	168(9)	191(9)
U <sub>33</sub> (S 3)	148(8)	103(7)
U <sub>13</sub> (S 3)	13(6)	13(6)

Koeffizienten (U<sub>ij</sub>) des „anisotropen“ Temperaturfaktors der Form:  $\exp[-2\pi^2(a^*h^2 U_{11} + \dots + b^*c^*kl2U_{23} + \dots)]$ , U<sub>ij</sub> [pm<sup>2</sup>]; für alle Teilchen gilt: U<sub>12</sub> = U<sub>23</sub> = 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<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (M = Tb und Dy) und die dem U<sub>2</sub>S<sub>3</sub> analoge Struktur vor. Diese ist an Einkristallen der Hochdruckform (III) von Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [11] und erst kürzlich an Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [12] sowie für durch Hochdruckpräparation gewonnene Pulverproben von M<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–III mit M = Ho–Lu (+ Y) [11] bei den Sesquisulfiden der Lanthanoide nachgewiesen worden. Bei den Seleniden, M<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (M = Gd–Dy [19]), ist sie bereits seit 1963 als sog.  $\eta$ -Form [20] bekannt.

Durch Oxidation von MClH<sub>0,67</sub> und Na<sub>0,25</sub>MClH<sub>0,75</sub> (M = Gd [12] und Tb) bzw. DyCl<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O leicht zu entfernen ist. Analoge Umsetzungen von Y, Ho und Er mit Schwefel liefern dagegen stets Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> im D-Typ [21, 22]. Interessant erscheint, daß bei der Oxidation von MClH<sub>0,67</sub> (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<sub>2</sub> aufgebauten Überdruck (< 100 bar) innerhalb der Tantal-Ampulle liegen, der für Ho<sub>2</sub>S<sub>3</sub> wohl noch ausreicht, um den U-Typ zu stabilisieren, für Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> jedoch nicht.

Bei der Betrachtung der molaren Volumina (V<sub>m</sub>, Abb. 1) der verschiedenen Modifikationen (A-, U- und D-Typ) wird dies verständlich. Mit V<sub>m</sub> = 66,34; 65,19 bzw. 64,32 cm<sup>3</sup>/mol ist der A-Typ von M<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (M = Gd, Tb bzw. Dy) stets die Modifikation mit der größten Dichte (D<sub>x</sub> = 6,19; 6,35 bzw. 6,55 g/cm<sup>3</sup>). Für den U-Typ dieser Elemente sind die entsprechenden Werte nur unwesentlich verschieden: 66,51; 65,45 bzw. 64,58 cm<sup>3</sup>/mol und 6,17; 6,33 bzw. 6,52 g/cm<sup>3</sup>. Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> vermögen wohl aufgrund der zu kleinen Ionenradien von Y<sup>3+</sup> und Er<sup>3+</sup> 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<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nur unter der Aufbietung von Drücken von 10–20 kbar (bei 850–900 °C) als Hochdruckform (III) zu realisieren. Da für Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Tb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 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  $Y_2S_3$  ( $V_m = 64,26 cm^3/mol$ ) und  $Er_2S_3$  ( $V_m = 62,87 cm^3/mol$ ) wohl die „Höchstdruck“-Form größter Dichte dar. Anhaltspunkte für die Existenz von A- $Ho_2S_3$  bei Drücken oberhalb 4 kbar und Temperaturen  $\geq 1200^\circ C$  liegen zwar vor [23], doch scheint die Präparation und Charakterisierung reiner Proben schwierig. Für Holmium ist demnach noch nicht klar, ob der A-Typ ( $V_m = 63,62 cm^3/mol$ ,  $D_x = 6,70 g/cm^3$  [23]) tatsächlich die Modifikation größter Dichte darstellt, kommen doch die Werte für den U-Typ ( $V_m = 63,72 cm^3/mol$ ,  $D_x = 6,69 g/cm^3$  [22] sowie:  $V_m = 63,68$  [11] und  $63,62 cm^3/mol$  [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.  $69,33 cm^3/mol$ ). 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  $900^\circ C$  [11]) zugänglich. Unter ansonsten analogen Reaktionsbedingungen ( $M:S = 2:3$ , Tantal-Ampulle,  $800-850^\circ C$ , 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 <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	U-Tb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	U-Dy <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
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<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und U-Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub> im Vergleich mit U-Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [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.

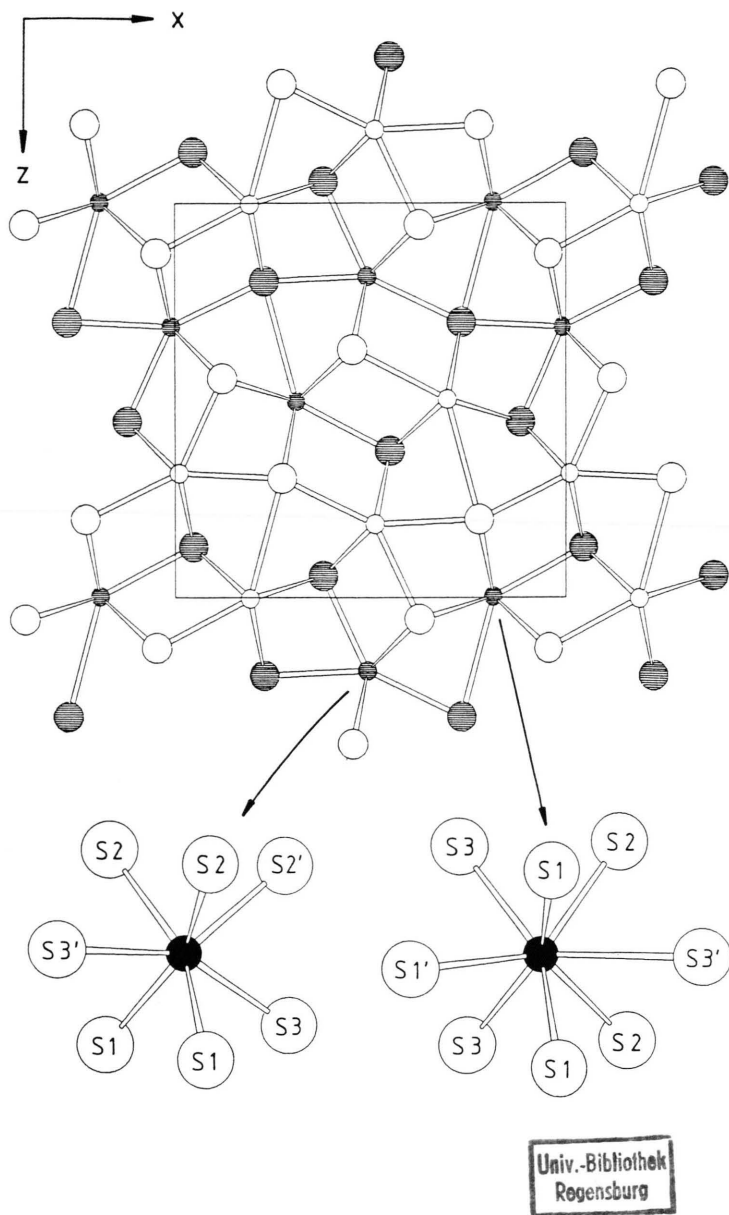


Abb. 2. Oben: Projektion der Kristallstruktur des U-Typs der Sesquisulfide  $M_2S_3$  auf (010). (M: kleine, S: große Kreise; schraffiert in  $y/b = 1/4$ , offen in  $y/b = 3/4$ ); unten: Koordinationspolyeder  $[M1S_7]$  (links) und  $[M2S_{(7+1)}]$  (rechts) von  $S^{2-}$  um  $M^{3+}$ .

- [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).