NOTIZEN

Ho_4C_7, Y_4C_7: Carbide mit C_3^{4-}- und C^{4-}-Ionen

Ho_4C_7, Y_4C_7:
Carbides with C_3^{4-} and C^{4-} Ions

Hansjürgen Mattausch, Thomas Gulden, Reinhard K. Kremer, Jörg Horakh, Arndt Simon*

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart

Z. Naturforsch. **49b,** 1439–1443 (1994); eingegangen am 17. Mai 1994

Holmium Carbide, Yttrium Carbide, Crystal structure, Allenylide Ions, Paramagnetic Behaviour

The new compounds Ho_4C_7 and Y_4C_7 have been prepared by reaction of stoichiometric amounts of the metals and C in closed Ta capsules at 1450 and 1300 K, respectively. With HoF_3 as a flux, black, needle like single crystals of Ho_4C_7 were obtained, which are air and moisture sensitive. Ho_4C_7 crystallizes in the space group $P2_1/n$ (No. 14) with lattice constants a = 368.06(3), b = 1251.8(1), c = 1364.4(2) pm and β = 96.62(1)°, Y_4C_7 with a = 370.08(5), b = 1258.9(1), c = 1371.8(1) and β = 96.61(1)°.

Two different kinds of carbon species occur in the two structures: isolated C^{4-} ions and C_3^{4-} units, respectively. The C^{4-} ions are octahedrally surrounded by Ho-atoms. The Ho_6C octahedra are condensed to form double chains parallel [100]. The chains are linked via C_3^{4-} ions, which occupy positions above the edges of the Ho octahedra. Additional Ho atoms are located in voids between the C_3^{4-} units.

The compounds are electrically semiconducting. Ho_4C_7 has a magnetic Curie-Weiss behaviour with θ = −28(4) K and μ_{eff} = 8.8(2) μ_B.

Einleitung

Das Allenylidanion C_3^{4-} ist seit längerer Zeit von Mg_2C_3 [1–3], $Sc_5Re_2C_7$ [4] und Li_4C_3 [5] bekannt. In Sc_3C_4 [6] und $Ca_3Cl_2C_3$ [7] konnte erstmals das C_3^{4-}-Ion anhand einer Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Die C–C-Bindung in der $(C{=}C{=}C)^{4-}$-Einheit ist in beiden Verbindungen ungefähr 134 pm lang. Das Ion ist nicht, wie erwartet, linear. Der C–C-Bindungswinkel beträgt bei Sc_3C_4 175,8° und bei $Ca_3Cl_2C_3$ 169,0°. Die Winkelung wird nach [8] auf Packungseffekte in der Struktur zurückgeführt. In Sc_3C_4 liegen neben C_3^{4-}- und C_2^{4-}-Einheiten noch C^{4-}-Ionen vor, so daß die Verbindung als $(Sc^{3+})_{30}(C_3^{4-})_8(C_2^{2-})_2(C^{4-})_{12}6\,e^-$ formuliert werden kann. Weiterhin wurden die nach Röntgenpulveraufnahmen isotypen Verbindungen Ln_3C_4 mit Ln = Ho–Lu und $Y_3C_{4-x}B_x$ dargestellt [6].

Bei Untersuchungen im System Ho/F/C erhielten wir neben messingfarbenen Plättchen von Ho_2CF_2 [9] schwarze, nadelförmige Einkristalle, deren Zusammensetzung sich nach einer Einkristallröntgenstrukturanalyse als Ho_4C_7 herausstellte.

Wir berichten über die gezielte Präparation und die Struktur von Ho_4C_7.

Später erhielten wir bei unseren Untersuchungen an Y-Carbiden das isotype Y_4C_7.

Experimentelles

1. Präparation

Ln-Metall liegt in sublimierter Form vor (99,99%; Universal Matthey, Karlsruhe). C wird als Graphitpulver (Merck, Darmstadt) eingesetzt. Zur Darstellung von Ho_4C_7 werden Ho und C (4:7; insgesamt 2–3 g) unter Ar im Lichtbogen in eine Ta-Kapsel eingeschweißt und auf 1450 K erhitzt. Nach 5 Tagen Reaktionsdauer erhält man Produkte, die Ho_4C_7 nur in Spuren enthalten. Fügt man jedoch etwa 20% HoF_3 als Flux hinzu, so wird die Ausbeute an Ho_4C_7 auf bis zu 50% gesteigert.

Ho_4C_7 bildet schwarze, nadelförmige Kristalle, die bis zu einer Länge von 2 mm wachsen. Sie sind gegen Luft und Feuchtigkeit empfindlich.

Y_4C_7 wird bereits bei 1300 K ohne Flux erhalten.

2. Charakterisierung

2.1 Röntgenographische Untersuchungen

Die Gitterkonstanten werden nach der modifizierten Guinier-Technik [10] bestimmt (CuKα_1:

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Simon.

0932–0776/94/1000–1439 $06.00 © 1994 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved.

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. I. Ortsparameter und Auslenkungsparameter U_{ij} ($pm^2 \times 10^{-1}$) für Ho_4C_7 in $P2_1/n$; alle Atome auf 4e (Standardabweichung).

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ho(1)	0,1946(3)	0,0149(1)	0,8928(1)	5(1)	6(1)	2(1)	−1(1)	1(1)	−1(1)
Ho(2)	0,7418(3)	0,0389(1)	0,6184(1)	5(1)	6(1)	1(1)	1(1)	1(1)	0(1)
Ho(3)	0,6589(3)	0,8041(1)	0,7898(1)	4(1)	6(1)	2(1)	1(1)	2(1)	1(1)
Ho(4)	0,2722(3)	0,7618(1)	0,0077(1)	6(1)	7(1)	2(1)	−1(1)	1(1)	−1(1)
C(1)	0,268(7)	0,117(2)	0,0531(2)	6(4)*					
C(2)	0,836(7)	0,641(2)	0,674(2)	6(4)*					
C(3)	0,289(6)	0,888(2)	0,546(2)	5(4)*					
C(4)	0,127(7)	0,918(2)	0,727(2)	7(4)*					
C(5)	0,222(6)	0,672(2)	0,845(2)	5(4)*					
C(6)	0,222(7)	0,893(2)	0,635(2)	7(4)*					
C(7)	0,059(7)	0,651(2)	0,757(2)	6(4)*					

* Diese Atome wurden nur mit isotropem Auslenkungsparameter verfeinert. Die Komponenten U_{ij} beziehen sich auf einen Temperaturfaktor der Form $\exp\{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2\,(U_{12}hka^*b^* + U_{13}hla^*c^* + U_{23}klb^*c^*))\}$.

λ = 154,056 pm; interner Standard Si mit a = 543,035 pm; Koinzidenzmaßstab; Ausgleichsrechnung). Zur Charakterisierung sind die größten beobachteten d-Werte (pm) einer Guinier-Aufnahme angegeben (geschätzte Intensitäten in Klammern).

a) Ho_4C_7

596,6(10); 366,7(15); 363,7(8); 331,0(10); 327,0(30); 313,0(30); 305,0(25); 301,0(15); 298,3(100); 293,5(35); 284,2(8); 275,9(5); 275,0(5); 274,2(15); 265,1(25); 262,9(40); 247,5(20); 244,6(8); 237,8(5); 229,8(5); 227,5(10); 219,3(5); 212,8(10); 200,5(10); 199,4(5); 194,1(6); 192,7(8); 189,5(15); 183,5(10); 182,8(15); 181,8(10); 181,2(15); 178,0(10); 165,4(5); 163,4(7); 162,3(5); 160,5(15); 159,5(10); 157,9(10); 155,5(5); 149,3(20); 148,3(5); 146,7(10); 135,7(5); 131,5(3); 128,5(5); 124,5(5).

b) Y_4C_7

599,2(10); 368,3(10); 365,7(5); 332,8(7); 328,5(30); 314,7(20); 306,7(20); 302,6(15); 300,0(100); 294,9(30); 285,7(10); 277,4(5); 276,5(8); 275,7(15); 266,5(30); 264,3(50); 248,8(20); 245,8(8); 239,1(8); 231,1(5); 228,6(10); 220,5(5); 213,6(15); 201,4(10); 200,5(5); 195,2(7); 193,7(10); 190,5(15); 184,4(10); 183,5(15); 182,7(10); 182,0(15); 178,8(10); 166,1(5); 164,3(5); 163,0(5); 161,4(10); 160,3(8); 158,7(8); 156,3(5); 150,1(20); 149,1(5); 147,5(10); 136,3(3); 142,7(3); 129,2(5); 125,1(5).

Daraus errechnen sich die Gitterkonstanten von Y_4C_7 zu a = 370,08(5), b = 1258,9(1), c = 1371,8(1) pm und β = 96,61(1)°, von Ho_4C_7 zu a = 368,06(3), b = 1251,8(1), c = 1364,4(2) pm und β = 96,62(1)°. Nach Einkristalluntersuchungen kristallisiert Ho_4C_7 monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$-C_{2h}^5 (Nr. 14) (aus Präzessions- und Weißenbergaufnahmen). Von Ho_4C_7 wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer $P2_1$ (Fa. Syntex) mit MoKα-Strahlung im Bereich $3{,}0° \leq 2\vartheta \leq 55{,}0°$ die Intensitäten von insgesamt 1712 Reflexen $0 \leq h \leq 4$, $0 \leq k \leq 16$, $-17 \leq l \leq 17$, gemittelt 1427, davon 1293 mit $F \geq 4\sigma(F)$ vermessen. Sie wurden empirisch (ψ-scan) auf Absorption korrigiert. Die Kristallstruktur wurde mit dem Programmsystem SHELXTL-PLUS [11] gelöst und verfeinert. Die Zuverlässigkeitsfaktoren betragen R = 0,058 und R_w = 0,057 mit $w^{-1} = \sigma^2(F)$. In Tab. I sind die Ortskoordinaten zusammen mit den anisotropen Auslenkungsparametern angegeben*.

2.2 Elektrische Leitfähigkeit

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden mit einer Vierpunktmethode an Sinterbruchstücken von Y_4C_7 durchgeführt. Die Kontaktierung erfolgte mittels Silberleitkleber. Alle Handhabungen einschließlich der temperaturabhängigen Messung des Widerstandes wurden in einem Handschuhkasten durchgeführt.

* Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58272, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

2.3 Magnetische Untersuchungen

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Ho_4C_7 wurde mittels eines Quantum Design MPMS Squid Magnetometers bei einer Feldstärke von 0,05 Tesla im Temperaturbereich zwischen 2 K und 300 K an einer Probe von ausgelesenen Kristallen (*ca.* 500 μg) bestimmt. Da unterhalb von 40 K thermische Hysteresen beobachtet werden, wurde ein Temperaturzyklus sowohl an der im Nullfeld gekühlten Probe als auch an der im Magnetfeld abgekühlten Probe durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1 zeigt die Struktur von Ho_4C_7 in einer Zentralprojektion [12] längs [100]. Nach Guinier-Aufnahmen ist Y_4C_7 damit isotyp. Man erkennt zwei verschiedene Sorten von Carbid-Anionen. Die C-Atome C(2), C(7), C(5)- und C(3), C(6), C(4) sind zu C_3-Gruppen verknüpft (kleine, schwarze Kreise), die C(1)-Atome liegen isoliert in der Struktur vor (kleine, leere Kreise). Diese C(1)-Atome werden oktaedrisch von den Ho-Atomen Ho(1), Ho(3) und Ho(4) koordiniert. Die Ho_6C-Oktaeder sind parallel [100] über *trans*-Kanten zu Ketten kondensiert, die ihrerseits über gemeinsame Kanten zu Doppelsträngen $(Ho_1Ho_{1/3}Ho_{2/3}Ho_{2/2}C)_2$ verknüpft sind. Dieses Motiv ist von mehreren Verbindungen metallreicher Seltenerdcarbidhalogenide wie Gd_3I_3C [13], $Gd_6I_7C_2$ [14], oder $Sc_7Cl_{10}C_2$ [15] bekannt. Ähnlich wie in $Sc_7Cl_{10}C_2$ gibt es in Ho_4C_7 neben diesen an der Clusterkondensation beteiligten Metallatomen noch isolierte Ho^{3+}-Ionen (Ho(2)).

Die C_3-Gruppen koordinieren end-on die Ho-Oktaeder über allen freien Kanten nach Art des M_6X_{12}-Clusters [14]. Die koordinierbaren X^a-Positionen [16] über den nicht unmittelbar an der Kondensation beteiligten Oktaederecken bleiben unbesetzt. Über die C_3-Gruppen, die immer gleichzeitig zu zwei Doppelsträngen gehören, erfolgt die Vernetzung in der *bc*-Ebene. Dadurch entstehen parallel [100] Kanäle, in denen sich die isolierten Ho^{3+}-Ionen befinden. Sie werden von den C_3-Einheiten in unregelmäßiger Art side-on und end-on siebenfach koordiniert, wie im rechten Teil von Abb. 1 dargestellt ist.

Diese Beschreibung der Kristallstruktur von Ho_4C_7 läßt allerdings unberücksichtigt, daß die Ho–Ho-Abstände eine solche Differenzierung in Clustermetallatome und isolierte Ho^{3+}-Ionen nicht gestatten. Die kürzesten Metall–Metall-Abstände innerhalb der kondensierten Oktaeder liegen zwischen 340 und 370 pm, die des isolierten

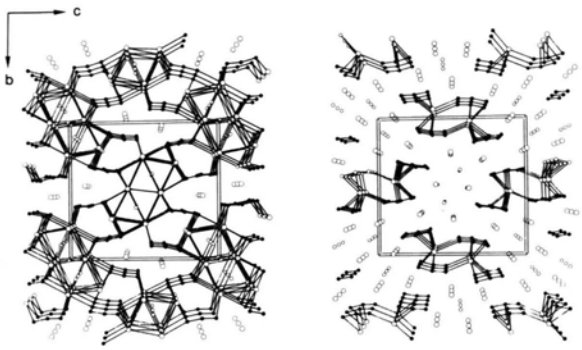

Abb. 1. Zentralprojektion der Struktur von Ho_4C_7 längs [100] [12]. Y-, C-Atome sind mit abnehmender Größe gezeichnet. Isolierte C-Atome sind leere, kleine und allenylidische C-Atome gefüllte, kleine Kreise. Im linken Teil der Abbildung ist die Koordination um Ho-Oktaeder-Doppelketten, im rechten Teil um die isolierten Ho-Atome hervorgehoben.

Atomes Ho(2) zu den nächst benachbarten Atomen Ho(3), Ho(4) und Ho(2) zwischen 355 und 370 pm. Die Oktaederdoppelketten werden durch Anfügen von Ho(2)-Atomen beidseitig erweitert, so daß in alternativer Beschreibung Einheiten aus Tetraedern, Doppeloktaedern, Tetraedern vorliegen, die parallel [100] zu Strängen verknüpft sind.

In der Struktur von Ho_4C_7 liegen, wie bereits erwähnt, zwei kristallographisch unterschiedliche C_3-Gruppen vor. In der ersten Sorte, (I), aus den Atomen C(2), C(7) und C(5) sind die C–C-Abstände ausgeglichen und betragen 131 und 132 pm. Sie sind gegenüber dem für eine Doppelbindung erwarteten Abstand (135 pm, [17]) etwas verkürzt, stimmen aber gut mit dem für Allen aus spektroskopischen Daten bestimmten Wert von 131,1 pm bzw. 133,5 pm [18, 19] überein. In dem aus C(3), C(6) und C(4) gebildeten C_3-Ion, (II), gibt es mit 127 pm einen kurzen und mit 138 pm einen langen C–C-Abstand (gemittelt 132,5 pm). Dies ist nicht außergewöhnlich. So werden z.B. stark unterschiedliche C–C-Abstände (122 und 139 pm) innerhalb der C=C=C-Einheit in den Bis(alkenylallenyliden)rutheniumkomplexen $R_2C{=}C{=}C{=}Ru{=}C{=}C{=}CR_2$ [20] durch merkliche Beiträge mesomerer Formen mit C–C-Einfach- und C≡C-Dreifachbindungen im Sinne von $C{=}C{=}C \longleftrightarrow C{-}C{\equiv}C$ erklärt. Die starke Differenzierung der C–C-Abstände in (II) bei Ho_4C_7 ist jedoch in erster Linie auf Packungseffekte zurückzuführen. Das sehr asymmetrische Koordinationspolyeder um Ho(2) wird durch die beschriebene Verzerrung von (II) geschlossener und die Koordinationszahl wird auf sieben plus zwei er-

Tab. II. Die kürzesten Abstände (pm) in Ho_4C_7 (Standardabweichung).

Ho(1) – Ho(1): 342,3(2), 349,7(2), 367,8(1); Ho(2): 392,9(2); Ho(3): 348,7(1), 352,0(1); Ho(4): 352,8(1), 358,8(1), 362,3(2); C(1): 252(2), 254(2), 261(2); C(2): 258(2), 259(2); C(4): 254(2)
Ho(2) – Ho(1): 392,9(2); Ho(2): 363,6(2), 367,8(1); Ho(3): 354,7(1), 378,8(1); Ho(4): 368,0(1), 382,4(2); C(3): 240(2), 263(2); C(4): 245(2); C(5): 247(2), 258(2); C(6): 252(2), 266(2); C(7): 255(2)
Ho(3) – Ho(1): 348,7(1), 352,0(1); Ho(2): 354,7(1), 378,8(1); Ho(3): 367,8(1); Ho(4): 348,2(2); 355,7(2); C(1): 234(2); C(2): 270(2); C(4): 246(2), 248(2); C(5): 248(2), 268(2); C(7): 248(2)
Ho(4) – Ho(1): 352,8(1), 358,8(1), 362,3(2); Ho(2): 368,0(1), 382,4(2); Ho(3): 348,2(2), 355,7(2); Ho(4): 367,8(1); C(1): 248(2), 255(2); C(2): 256(2); C(3): 267(2), 267(2); C(5): 246(2)
C(1) – Ho(1): 252(2), 254(2), 261(2); Ho(3): 234(2); Ho(4): 248(2), 255(2)
C(2) – Ho(1): 258(2), 259(2); Ho(3): 270(2); Ho(4): 256(2); C(7): 132(3)
C(3) – Ho(2): 240(2), 263(2); Ho(4): 267(2), 267(2); C(6): 127(3)
C(4) – Ho(1): 254(2); Ho(2): 245(2); Ho(3): 246(2), 248(2); C(6): 138(3)
C(5) – Ho(2): 247(2), 258(2); Ho(3): 248(2); 268(2); Ho(4): 246(2); C(7): 131(3)
C(6) – Ho(2): 252(2), 266(2); C(3): 127(3); C(4): 138(3)
C(7) – Ho(2): 255(2); Ho(3): 248(2); C(2): 132(3); C(5): 131(3)

höht. Die Allenylid-Anionen sind entgegen der Erwartung nicht linear gebaut. (I) besitzt einen Bindungswinkel von 167,5° und (II) von 169,2°. Auch die C_3^{4-}-Anionen in Sc_3C_4 (175,8°) [6], in $Ca_3Cl_2C_3$ (169,0°) [7] und in dem Ru-Allenylid (171,4°) [20] sind gewinkelt. Nach Bandstrukturrechnungen an $Ca_3Cl_2C_3$ und Sc_3C_4 [8] ist die Winkelung nicht auf elektronische Einflüsse zurückzuführen. Als Ursache werden vielmehr Packungseffekte der Kristallstruktur angesehen.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde an Y_4C_7 bestimmt. Es zeigt halbleitendes Verhalten, wie es durch die Formulierung $(Y_4)^{12+}(C_3^{4-})_2C^{4-}$ erwartet war.

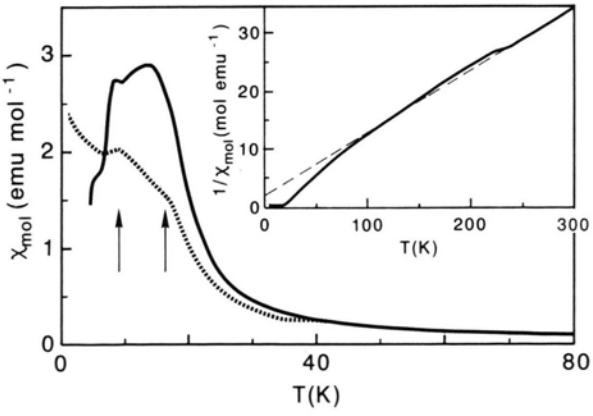

Abb. 2. Molsuszeptibilität und reziproke Molsuszeptibilität (Einschub) von Ho_4C_7 bei 0,05 T (pro Grammatom Ho). Durchgezogene Linie: Suszeptibilität nach Kühlung ohne Feld; gestrichelte Linie: Suszeptibilität bei Kühlung im Feld. Pfeile siehe Text.

Die magnetische Suszeptibilität (Abb. 2) zeigt für hohe Temperaturen ($\geq$225 K) ein Curie-Weiss-Verhalten mit einer Curie-Weiss-Temperatur θ von −28(4) K (siehe Abb. 2, Einschub), was auf bevorzugt antiferromagnetische Austauschkopplung zurückzuführen ist. Das effektive magnetische Moment μ_{eff}, aus den Meßdaten oberhalb 250 K erhalten, beträgt 8,8(2) μ_B und ist damit deutlich gegenüber dem erwarteten Moment des freien Ho^{3+}-Ions erniedrigt. Eine Erklärung hierfür könnte in geringfügigen Verunreinigungen der untersuchten Probe oder in Kristallfeldaufspaltungen zu suchen sein. Unterhalb 200 K liegt die reziproke Suszeptibilität zunehmend unter der Curie-Weiss-Geraden, was auf eintretende ferromagnetische Korrelationen hinweist. Zwischen 80 K und etwa 25 K folgt die Suszeptibilität schließlich einem Curie-Weiss-Gesetz mit einer Curie-Weiss-Temperatur von $\approx$17 K. Unterhalb etwa 25 K steigt die Suszeptibilität sehr stark an, und es ist ein charakteristischer Unterschied zwischen feld- und nullfeldgekühlter Suszeptibilität zu beobachten. Dies ist offenbar mit einem sehr komplexen Ordnungsverhalten im Bereich der Mictomagnete zu erklären und muß auf sehr unterschiedliche Intra- und Interclusteraustauschkopplungen zurückgeführt werden. Die Suszeptibilität zeigt bei Kühlung ohne Feld ein breites plateauartiges Maximum mit einem scharfen Abfall unterhalb 8 K und einer weniger starken Abnahme oberhalb etwa 14 K. Die Suszeptibilität zeigt bei Kühlung im Feld bei den genannten Temperaturen ebenfalls Anomalien, die allerdings weniger stark ausgeprägt sind (siehe Pfeile in Abb. 2).

Dank

Wir danken Herrn R. Eger für Hilfe bei der Probenpräparation, Frau N. Weishaupt für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, Frau E. Brücher für die Messung der magnetischen Suszeptibilität.

[1] J. F. Cordes, Z. Naturforsch. **13b,** 622 (1958).
[2] A. K. Holliday, G. Hughes, S. M. Walker, Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 1, Pergamon Press, New York (1973).
[3] H. Fjellvag, P. Karen, Inorg. Chem. **31,** 3260 (1992).
[4] R. Pöttgen, W. Jeitschko, Z. Naturforsch. **47b,** 358 (1992).
[5] R. West, P. A. Carney, I. C. Mineo, J. Am. Chem. Soc. **87,** 3788 (1965).
[6] R. Pöttgen, W. Jeitschko, Inorg. Chem. **30,** 427 (1991).
[7] H.-J. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **593,** 185 (1991).
[8] R. Hoffmann, H.-J. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **607,** 57 (1992).
[9] J. K. Cockcroft, R. K. Kremer, Hj. Mattausch, N. P. Raju, A. Simon, J. Alloys Compd. **183,** 241 (1992).
[10] A. Simon, J. Appl. Cryst. **3,** 11 (1970).
[11] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Göttingen (1992).
[12] C. K. Johnson, ORTEP-ORNL-3794, Oak Ridge Nat. Lab., Oak, Ridge (1971).
[13] Hj. Mattausch, R. K. Kremer, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. **619,** 741 (1993).
[14] A. Simon, Angew. Chem. **100,** 164 (1988); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **27,** 160 (1988).
[15] S.-J. Hwu, J. D. Corbett, K. R. Poeppelmeier, J. Solid State Chem. **57,** 43 (1985).
[16] H. Schäfer, H. G. Schnering, Angew. Chem. **76,** 833 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3,** 117 (1964).
[17] H. A. Stuart, Die Struktur des freien Moleküls; Springer, Berlin; **I,** 165 (1952).
[18] A. Almenningen, O. Bastiansen, M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. **13,** 1699 (1959).
[19] R. C. Lord, P. Venkateswarlu, J. Chem. Phys. **20,** 1237 (1952).
[20] N. Pirio, D. Touchard, P. H. Dixneuf, M. Fettouhi, L. Ouhahab, Angew. Chem. **104,** 664 (1992).