

Die Kristallstruktur des Natriumorthogermanats, Na_4GeO_4

Erich Halwax* und Horst Völlenkne

Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie, Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 19. Dezember 1984. Angenommen 14. Januar 1985)

The Crystal Structure of Sodium Orthogermanate, Na_4GeO_4

The crystal structure of the title compound has been determined from single crystal X-ray diffraction data and refined to $R = 0.125$. The unit cell is triclinic, space group $P\bar{1}$ (No. 2), $a = 5.688(1)$, $b = 5.701(1)$, $c = 8.583(1)$ Å, $\alpha = 81.32(1)$, $\beta = 71.50(1)$, $\gamma = 67.95(1)^\circ$ and $Z = 2$. The structure consists of isolated $[\text{GeO}_4]$ tetrahedra linked together by four- and five-coordinate sodium atoms. Na_4GeO_4 is isostructural with Na_4CoO_4 (which has been described to be non-centrosymmetric and for which a centrosymmetric model is presented), K_4GeO_4 , K_4SnO_4 and K_4PbO_4 .

(Keywords: Sodium orthogermanate; Crystal structure)

Einleitung

Von den Orthogermanaten der Alkalimetalle sind bisher Li_4GeO_4 , Na_4GeO_4 und K_4GeO_4 in der Literatur beschrieben worden^{1–3}. Während von der Lithium- und der Kaliumverbindung eine Strukturbestimmung vorliegt^{1,3}, waren von Na_4GeO_4 auf Grund von Untersuchungen an pulverförmigen Proben bislang nur die Zellparameter (triklin) und die Isotypie mit einer Reihe von Verbindungen der Zusammensetzung Na_4XO_4 ($X = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Sn}, \text{Pb}$) bekannt². Gleichzeitig wurde auf die mögliche Isotypie dieser Verbindungsreihe mit Verbindungen des Typs K_4XO_4 ($X = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ge}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{Pb}$) hingewiesen. Die Pulverdiagramme konnten seinerzeit ausgehend von Einkristalldaten für K_4SnO_4 , dessen Struktur bestimmt worden ist⁴, und den Zellparametern für Na_4SiO_4 indiziert werden, von dem eine Einkristalluntersuchung, jedoch keine Strukturbestimmung vorliegt⁵. Von den Verbindungen des Typs Na_4XO_4 wurde als erste die Struktur des Natriumorthocobaltats untersucht, für das die azentrische Raumgruppe $P1$ angegeben wird⁶,

während K_4GeO_4 , K_4SnO_4 und K_4PbO_4 ⁷ in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ verfeinert worden sind.

Auf Grund der vorliegenden Arbeit ist auch Na_4GeO_4 zentrosymmetrisch und isotyp mit K_4GeO_4 , K_4SnO_4 und K_4PbO_4 . Darüber hinaus dürfte das in der Literatur azentrisch beschriebene Na_4CoO_4 ebenfalls derselben Strukturfamilie zuzuordnen sein.

Experimentelles

Die Darstellung der Verbindung Na_4GeO_4 gelang durch Umsetzen von Na_2GeO_3 mit NaOH . Das Natriummetagermanat wurde durch Aufschmelzen eines äquimolaren Gemenges von Na_2CO_3 wasserfrei (p. A., Fa. Merck) und GeO_2 (99.999%, Fa. Fluka, Quarzform) und anschließendes Tempern des Reaktionsproduktes bei 700°C im Platintiegel erhalten. Für die Synthese des Orthogermanats wurde statt Platin das gegenüber alkalischen Schmelzen widerstandsfähigere Thoriumdioxid⁸ als Tiegelmateriale verwendet [ThO_2 -Tiegel mit den Abmessungen $1/2 \times 1/2 \times 3/64$ in., erhältlich über die Fa. Micropure, Driebergen (Niederlande)]. Die fein gepulverte Probe aus Na_2GeO_3 und NaOH (p. A., Fa. Merck) im molaren Verhältnis 1:2 wurde bei 450°C zur Reaktion gebracht (Haltezeit 10 min), bis über 1100°C erhitzt und anschließend 15 Stunden bei 750°C getempert.

Wegen des stark hygroskopischen Charakters von NaOH und Na_4GeO_4 mußten die präparativen Arbeiten in einer glove-box unter trockenem Stickstoff durchgeführt werden. Für die Einkristalluntersuchungen wurde aus dem spröden, leicht blaugrün gefärbten Schmelzkuchen ein geeignetes Kristallindividuum, das die Form eines dünnen Plättchens hatte, isoliert und in einer Kapillare aus Lindemannglas eingeschlossen.

Eine Drehkristallaufnahme ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter, Drehachse $[\bar{1}10]$, Translationsperiode $t = 6.37 \text{ \AA}$) wies neben den scharfen Reflexen des Einkristalls eine Reihe schwacher Interferenzlinien eines polykristallinen Produkts auf, die auch auf der Guinier-Aufnahme von Na_4GeO_4 gefunden werden konnten (Tab. 1). Bei dieser Phase handelt es sich wahrscheinlich um ein durch Zersetzung gebildetes Hydrat, das jedoch nicht näher untersucht wurde.

Die Bestimmung der Gitterparameter sowie die Messung der Intensitäten erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator). Die Zersetzung des Kristalls während der Datenkollektion wurde durch stündliche Messung dreier Referenzreflexe kontrolliert (ca. 13% Intensitätsverlust während der gesamten Meßzeit). Weitere Einzelheiten der Intensitätsmessung sind neben anderen Angaben Tabelle 2 zu entnehmen. Die angeführte Elementarzelle ist im reziproken Raum nach Dirichlet reduziert und ist identisch mit der reduzierten Niggli-Zelle⁹.

Bei der Umrechnung der Nettointensitäten in Strukturamplituden wurde die übliche Korrektur mit $1/L_p$ vorgenommen.

Ergebnisse

Die Struktur wurde mit direkten Methoden (MULTAN 78¹⁰, 180 normalisierte Strukturamplituden mit $E > 1.46$, 1 500 \sum_2 -Beziehungen, 8 Startreflexe) in der azentrischen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ bestimmt. Die statisti-

Tabelle 1. Auswertung eines Guinier-Diagramms von Na_4GeO_4 : P $\bar{1}$, $a = 5.691$ (1), $b = 5.703$ (1), $c = 8.589$ (2) Å, $\alpha = 81.32$ (1), $\beta = 71.49$ (1), $\gamma = 67.94$ (1)°, $\lambda = 1.54051$ Å; die Gitterparameter wurden mit dem Programm LATCON (X-ray 76²¹) verfeinert^a; kein innerer Standard

h	k	l	d_{ber}	d_{beob}	I_{beob}	I_{ber}
0	0	1	8.139	8.140	sss	2
0	1	0	5.282	5.285	s	10
1	0	0	5.056	5.057	s	12
1	0	1	4.977	4.978	st	79
1	1	1	4.547	4.526	mst	50
1	1	0	4.528			
0	1	1	4.506	4.505	mst	52
0	-1	1	4.360	4.359	mst	54
0	0	2	4.070	4.070	m	25
-1	0	1	3.834	3.833	mst	46
1	0	2	3.731	3.734	ss	6
1	1	2	3.577	3.577	m	36
-1	-1	1	3.549	3.549	m	22
0	1	2	3.281	3.280	s	7
0	-1	2	3.169	3.172	s	9
-1	1	0	3.144	3.145	ms	17
1	-1	1	3.100	3.099	ms	13
1	2	1	2.795	2.794	s	9
-1	1	1	2.791			
1	0	3	2.737	2.738	m	36
1	1	3	2.691	2.691	ms	13
2	1	0	2.673	2.671	mst	61
-1	-1	2	2.671			
0	2	0	2.641	2.638	sst ^b	100
2	0	1	2.636			
1	2	2	2.531			
2	0	0	2.528	2.531	ss	4
0	-2	1	2.486	2.484	ms	13
-1	-2	1	2.481			
0	1	3	2.450	2.450	ms	12
2	2	1	2.362	2.362	st ^b	71
-1	1	2	2.320	2.320	st	71
2	1	3	2.308	2.308	ss	5
2	2	2	2.274	2.273	ss	5
1	-1	3	2.233	2.233	st	68
1	2	3	2.160	2.159	m	23
-1	-2	2	2.109	2.108	ss	4
1	0	4	2.107			
1	1	4	2.093	2.093	ms	11
2	-1	1	2.068	2.070	ss	3
-2	-2	1	2.036	2.036	s	9
0	0	4	2.035			
2	-1	2	1.988	1.987	s	8
2	1	4	1.946	1.947	ss	5
-2	0	2	1.917	1.914	s(b)	12
-1	1	3	1.912			
1	-2	2	1.910			
-2	1	1	1.871	1.871	ss	4
2	0	4	1.866	1.861	s	4
0	-2	3	1.859			

Tabelle 1 (Fortsetzung)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{ber}	<i>d</i> _{beob}	<i>I</i> _{beob}	<i>I</i> _{ber}
2	3	1	1.813	1.812	s	7
3	2	2	1.799	1.800	ms ^b	7
2	2	4	1.789	1.789	ss	4
-1	2	2	1.778	1.778	s (b)	13
2	3	2	1.776			
-1	-2	3	1.775			
-2	-2	2	1.775			
3	2	0	1.719			
1	-2	3	1.717	1.719	s	10
1	0	5	1.697	1.697	ss	5
3	0	0	1.685	1.686	ss	6
2	3	3	1.667	1.669	ss	6
1	3	3	1.661	1.661	s	9
-3	-1	1	1.649	1.650	m	32
-2	-3	1	1.644	1.642	ms	16
2	1	5	1.643			
0	2	4	1.641			
0	0	5	1.628	1.627	ms	14
3	1	4	1.626			
-1	-3	2	1.620	1.620	m	36
2	-1	4	1.618			
2	-2	1	1.590	1.591	m	37
2	0	5	1.590			
0	-2	4	1.585	1.581	ms	16
3	2	4	1.580			
0	1	5	1.572	1.572	ms	14
1	2	5	1.540	1.541	s	10
0	-1	5	1.540			
3	0	4	1.529	1.528	s	7
2	3	4	1.520	1.518	s (b)	11
1	-2	4	1.517			
3	3	3	1.516			
3	-1	1	1.505	1.503	s (b)	7
0	3	3	1.502			
-2	2	1	1.501			
3	-1	2	1.495	1.493	s (b) ^b	4
-2	-3	2	1.494			
1	3	4	1.492	1.455	m (b) ^b	5
3	1	5	1.457			
0	-3	3	1.453			

sst = sehr stark, st = stark, mst = mittelstark, m = mittel, ms = mittelschwach, s = schwach, ss = sehr schwach, sss = sehr sehr schwach, b = breit.

^a Zum Vergleich die von *Olazcuaga et al.*² aus einer *Debye-Scherrer*-Aufnahme abgeleiteten Zellparameter (nach Transformation mit $\bar{1}0\bar{1}/\bar{1}00/010$: $a = 5.68$, $b = 5.72$, $c = 8.57 \text{ \AA}$, $\alpha = 81.1$, $\beta = 71.5$, $\gamma = 67.7^\circ$).

^b Koinzidenz mit Linien einer unbekanntem Phase, die auch auf einer Drehkristallaufnahme von Na_4GeO_4 gefunden wurden.

Tabelle 2. *Kristallographische Daten für Na₄GeO₄; Einzelheiten der Intensitätsmessung und Angaben zur Verfeinerung*

Raumgruppentyp	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Kristallabmessungen [mm]	0.27 × 0.23 × 0.04
<i>a</i> [Å]	5.688 (1)
<i>b</i>	5.701 (1) verfeinert mit
<i>c</i>	8.583 (1) dem Programm
α [°]	81.32 (1) PARAM (X-ray 76 ²¹)
β	71.50 (1)
γ	67.95 (1)
<i>V</i> [Å ³]; <i>Z</i>	244.5 (1); 2
<i>D_x</i> [g cm ⁻³]	3.105
ω -Bereich ($\omega/2\theta$ -scans)	2–30 (MoK α)
gemessene Reflexe (Halbkugel: $h \geq 0$)	1 556
symmetrieunabhängige Reflexe	1 421
Verfeinerungsmethode	full-matrix least squares, alle Atome isotrop
Zahl der verfeinerten Parameter mit $F_0 \geq 6\sigma(F_0)$ in die Verfeinerung einbezogene Reflexe	37 1 119
Gewichtsschema	$w = 1/[\sigma^2(F_0) + 0.0238 F_0^2]$
<i>R</i> ; <i>R_w</i>	0.125; 0.147

Tabelle 3. *Ortsparameter und isotrope Temperaturkoeffizienten für Na₄GeO₄, Raumgruppentyp P $\bar{1}$; Standardabweichungen der letzten Dezimalen in Klammern*

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> /Å ²
Na(1)	0.449 (1)	0.738 (1)	0.1053 (6)	0.014 (1)
Na(2)	0.740 (1)	0.258 (1)	0.4845 (6)	0.014 (1)
Na(3)	0.895 (1)	0.770 (1)	0.3226 (6)	0.015 (1)
Na(4)	0.981 (1)	0.236 (1)	0.0635 (6)	0.013 (1)
Ge	0.3436 (2)	0.2217 (2)	0.2550 (1)	0.0063 (4)
O(1)	0.140 (2)	0.036 (2)	0.306 (1)	0.010 (2)
O(2)	0.204 (2)	0.472 (2)	0.124 (1)	0.011 (2)
O(3)	0.355 (2)	0.352 (2)	0.424 (1)	0.014 (2)
O(4)	0.664 (2)	0.033 (2)	0.139 (1)	0.013 (2)

sche Verteilung der *E*-Werte und der *N*(*z*)-Test lieferten keinen eindeutigen Hinweis auf das Vorliegen eines Symmetriezentrums. Im Zuge der weiteren Rechnungen (SHELX 76¹¹) wurde die Struktur jedoch auf Grund der hohen Korrelation zwischen den äquivalenten Lagen der weitgehend zentrosymmetrischen Atomverteilung in der Raumgruppe P $\bar{1}$ weiterverfeinert. Nähere Angaben zur Verfeinerung finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 4. Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in der Struktur von Na_4GeO_4 ; Standardabweichungen der letzten Dezimalen in Klammern

Symmetrie-code:			
(I)	$x, 1 + y, z$	(V)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$
(II)	$1 - x, 1 - y, -z$	(VI)	$1 + x, 1 + y, z$
(III)	$1 + y, y, z$	(VII)	$2 - x, -y, -z$
(IV)	$1 - x, -y, 1 - z$		
Ge—O(1)	1.761 (9)	O(1)—Ge—O(2)	105.0 (4)
Ge—O(2)	1.781 (9)	O(1)—Ge—O(3)	114.4 (4)
Ge—O(3)	1.754 (9)	O(1)—Ge—O(4)	107.7 (4)
Ge—O(4)	1.781 (8)	O(2)—Ge—O(3)	109.0 (4)
		O(2)—Ge—O(4)	108.2 (4)
		O(3)—Ge—O(4)	112.2 (4)
Na(1)—O(2)	2.37 (1)	Na(2)—O(3)	2.26 (1)
Na(1)—O(2) ^{II}	2.38 (1)	Na(2)—O(3) ^V	2.28 (1)
Na(1)—O(1) ^I	2.38 (1)	Na(2)—O(1) ^{III}	2.31 (1)
Na(1)—O(4) ^{II}	2.43 (1)	Na(2)—O(1) ^{IV}	2.35 (1)
Na(1)—O(4) ^I	2.51 (1)	Mittel	2.30
Mittel	2.41	alle übrigen	> 3.60
alle übrigen	> 3.27		
Na(3)—O(3) ^V	2.36 (1)	Na(4)—O(2) ^{II}	2.33 (1)
Na(3)—O(4) ^I	2.36 (1)	Na(4)—O(2) ^{III}	2.37 (1)
Na(3)—O(2) ^{III}	2.37 (1)	Na(4)—O(4)	2.37 (1)
Na(3)—O(1) ^{VI}	2.38 (1)	Na(4)—O(4) ^{VII}	2.39 (1)
Mittel	2.37	Na(4)—O(1) ^{III}	2.48 (1)
		Mittel	2.39
alle übrigen	> 3.06	alle übrigen	> 3.81

Die Koeffizienten für die analytische Darstellung der Streukurven (neutrale Atome) sowie Real- und Imaginärteil der Korrekturterme für anomale Dispersion sind den International Tables for X-ray Crystallography¹² entnommen.

Die Atomparameter der verfeinerten Struktur sind in Tabelle 3, wichtige Abstände und Winkel in Tabelle 4 zusammengestellt.

Diskussion

Die Struktur des Na_4GeO_4 ist aus isolierten $[\text{GeO}_4]$ -Tetraedern aufgebaut, die über $[\text{NaO}_4]$ - und $[\text{NaO}_5]$ -Gruppen miteinander verknüpft sind (Abb. 1). Eine Dichtestpackung der Sauerstoffatome, wie sie annähernd in der analogen Lithiumverbindung (mit ausschließlich tetraedrischer Koordination des Lithiums) realisiert ist¹³, liegt nicht vor.

Der mittlere Ge—O-Abstand entspricht mit 1.769 Å den Werten in Li_4GeO_4 ¹ und K_4GeO_4 ³ und ist erwartungsgemäß größer als in anderen Germanaten der Alkalimetalle mit vernetzten $[\text{GeO}_4]$ -Tetraedern: für die $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$ -Gruppe in $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ ¹³ beträgt er 1.762 Å, in den Zweiereinfachketten der Metagermanate Li_2GeO_3 , Na_2GeO_3 , NaKGeO_3 und K_2GeO_3 ^{14–17} liegt er — gemittelt über acht Tetraeder — bei 1.754 Å.

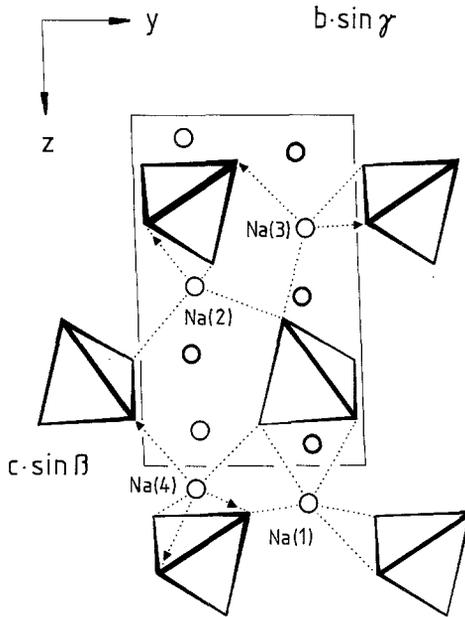


Abb. 1. Projektion der Struktur von Na_4GeO_4 , Blickrichtung \bar{a} ; die Pfeile weisen auf um \bar{a} verschobene Sauerstofflagen hin

Die Natriumatome Na(2) und Na(3) sind von Sauerstoff annähernd tetraedrisch koordiniert [Winkel \sphericalangle (ONaO) 88.1–123.5 und 93.4–122.2°]. Der Mittelwert der Na—O-Abstände (2.33 Å) stimmt mit Beispielen aus der Literatur für Na in 4-Koordination überein (2.319 Å in $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$ ¹⁸; 2.34 Å in $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{SiO}_4]_2$ ¹⁹). Das Koordinationspolyeder um Na(1) kann näherungsweise als ein entlang einer 4-zähligen Drehinversionsachse gestauchtes Tetraeder mit einem zusätzlichen Liganden auf dieser Achse beschrieben werden, die Koordination um Na(4) entspricht einer etwas deformierten tetragonalen Pyramide. Der mittlere Na—O-Abstand für Na(1) und Na(4) steht mit 2.40 Å im Einklang mit bekannten Werten für Na in 5-Koordination (2.398 Å in Na_2GeO_3 ¹⁵; 2.404 Å in

Tabelle 5. Gitterparameter der Orthoverbindungen Na_4XO_4 ($X = \text{Si, Ge, Co}$) und K_4XO_4 ($X = \text{Ge, Sn, Pb}$). Die Elementarzellen sind einheitlich auf die Zelle von Na_4GeO_4 entsprechend $\mathbf{a}' = \mathbf{M} \cdot \mathbf{a}$ transformiert (\mathbf{a} Spaltenmatrix der Translationsvektoren $\tilde{a}, \tilde{b}, \tilde{c}$)

Verbindung	Gitterparameter [Å] bzw. [°]		Zellvolumen [Å ³]	Transformations- matrix \mathbf{M}		
$\text{Na}_4\text{SiO}_4^5$	a' 5.59	α' 84.1	229.4	1	1	0
	b' 5.58	β' 69.5		1	0	0
	c' 8.51	γ' 67.4		0	0	-1
Na_4GeO_4	5.688	81.32	244.5	—		
	5.701	71.50				
	8.583	67.95				
$\text{Na}_4\text{CoO}_4^6$	5.724	80.8	248.1	0	1	1
	5.702	71.5		0	1	0
	8.648	68.1		-1	0	0
K_4GeO_4^3	6.406	80.26	330.6	0	-1	-1
	6.339	72.42		0	0	-1
	9.337	66.37		1	0	0
K_4SnO_4^4	6.51	80.1	357.0	0	1	0
	6.48	71.8		-1	0	0
	9.70	66.9		0	0	1
K_4PbO_4^7	6.586	79.74	374.2	1	0	0
	6.584	71.55		0	-1	0
	9.866	67.51		0	0	-1

NaKGeO_3^{16}). Die Sauerstoffatome O(1), O(2) und O(4) sind annähernd oktaedrisch koordiniert (1 Ge + 5 Na), während O(3) von 1 Ge- und 3 Na-Atomen in Form eines stark deformierten Tetraeders umgeben ist.

Vergleich der Struktur von Na_4GeO_4 mit bekannten Strukturen von Verbindungen des Typs Na_4XO_4 und K_4XO_4

Die Isotypie einer Reihe von Orthoverbindungen des Natriums mit den analogen Kaliumverbindungen war bisher auf Grund von Untersuchungen an pulverförmigen Proben vermutet worden². Zur Klärung dieser Frage wurden für Na_4GeO_4 , Na_4CoO_4 , K_4GeO_4 , K_4SnO_4 und K_4PbO_4 die Ortsparemeter der Atome und die Koordinationsverhältnisse der Alkalimetallatome miteinander verglichen.

Für das von *Jansen*⁶ azentrisch beschriebene Natriumorthocobaltat wurde ein zentrosymmetrisches Modell verwendet. Der Ursprung der zentrosymmetrischen Elementarzelle wurde als gewichtetes Mittel der

Schwerpunkte der Paare symmetriekorrelierter Atome erhalten, wobei als Gewicht der Reziprokwert des Quadrats des mittleren Fehlers der Ortsparameter diente. Die Differenzen zwischen den neu berechneten zentrischen und den ursprünglichen azentrischen Koordinaten⁶ betragen im Mittel 0.048 Å mit einem Maximalwert von 0.083 Å.

Die Elementarzellen wurden einheitlich auf die Zelle von Na_4GeO_4 (reduzierte Basis, Typ I²⁰) transformiert (Tab. 5) und die Ortsparameter auf den gleichen Ursprung bezogen. Die Alkalimetallatome sind in allen erwähnten Orthoverbindungen gegenüber Sauerstoff 4- und 5-koordiniert, nur in K_4GeO_4 weisen zwei Atome — K(1) und K(3) — eine um 1 höhere Koordinationszahl auf als die entsprechenden Atome in den übrigen Strukturen. Daraus ergeben sich auch zwangsläufig Unterschiede in der Umgebung der Sauerstoffatome: in K_4GeO_4 ist ein Sauerstoff — O(3) — höher koordiniert (1 Ge + 5 K) als die entsprechende Sauerstofflage in den übrigen Verbindungen (1 X + 3 M). Die drei anderen Sauerstofflagen dagegen weisen in allen Strukturen einheitlich die Koordination 1 X + 5 M auf.

Dank

Unser Dank gilt dem Interfakultären Rechenzentrum der Universität und der Technischen Universität Wien für die Rechenzeit und dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung bei der Anschaffung des Vierkreisdiffraktometers (Projekt Nr. 2178).

Literatur

- ¹ Völlenklee H., Wittmann A., Z. Kristallogr. **128**, 66 (1969).
- ² Olazcuaga R., Reau J.-M., Devalette M., Le Flem G., Hagenmuller P., J. Solid State Chem. **13**, 275 (1975).
- ³ Nowitzki B., Hoppe R., Z. anorg. allg. Chem. **505**, 105 (1983).
- ⁴ Marchand R., Piffard Y., Fournoux M., Acta Crystallogr. **B31**, 511 (1975).
- ⁵ Kautz K., Müller G., Schneider W., Glastechn. Ber. **43**, 377 (1970).
- ⁶ Jansen M., Z. anorg. allg. Chem. **417**, 35 (1975).
- ⁷ Brazel B., Hoppe R., Z. anorg. allg. Chem. **505**, 99 (1983).
- ⁸ Lux H., Renauer R., Betz E., Z. anorg. allg. Chem. **310**, 305 (1961).
- ⁹ Křivý I., Gruber B., Acta Crystallogr. **A32**, 297 (1976).
- ¹⁰ Main P., MULTAN 78. A system of computer programmes for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data. York: University of York. 1978.
- ¹¹ Sheldrick G. M., SHELX 76. Program for crystal structure determination. Cambridge: University of Cambridge. 1976.
- ¹² International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV. Birmingham: The Kynoch Press. 1974.
- ¹³ Völlenklee H., Z. Kristallogr. **153**, 131 (1980).
- ¹⁴ Völlenklee H., Z. Kristallogr. **154**, 77 (1981).

- ¹⁵ *Cruickshank D. W. J., Kálman A., Stephens J. S.*, Acta Crystallogr. **B34**, 1333 (1978).
- ¹⁶ *Halwax E., Völlenkke H.*, Z. Kristallogr. (im Druck).
- ¹⁷ *Halwax E., Völlenkke H.*, Z. Kristallogr. (im Druck).
- ¹⁸ *Plakhov G. F., Belov N. V.*, Sov. Phys. Crystallogr. **24**, 674 (1979).
- ¹⁹ *Plakhov G. F., Simonov M. A., Belov N. V.*, Sov. Phys. Crystallogr. **20**, 24 (1975).
- ²⁰ International Tables for Crystallography, Vol. A. Dordrecht: D. Reidel. 1983.
- ²¹ *Stewart J. M.*, The X-ray system of crystallographic programs. Technical report TR-445, University of Maryland. 1976.