

## Ein neues metastabiles Zinkoxovanadat: $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$

Meinhard Waburg und Hanskarl Müller-Buschbaum\*

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, D-2300  
Kiel, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 12. April 1985. Angenommen 29. April 1985)

*About a New Metastable Compound:  $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$*

For the first time  $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$  was prepared and investigated by single crystal X-ray methods. The metastable compound exists between a  $\text{CO}_2$ -Laser generated flux and the solid  $\text{ZnO}/\text{V}_2\text{O}_5$  material. The quenched light brown crystals show a monoclinic symmetry (space group  $\text{C}_2^2\text{—P}2_1$ ,  $a = 10.488(5)$ ,  $b = 8.198(6)$ ,  $c = 9.682(5)$  Å;  $\beta = 118.66(4)^\circ$ ;  $Z = 4$ ).  $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$  has a characteristic Zn/O-framework with incorporated  $\text{V}^{5+}$  in tetrahedral coordination. The relationship to  $\text{Zn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  and the calculation of the madelung part of lattice energy (MAPLE) in respect to the metastable character are discussed.

(Keywords: Zinc; Vanadium; Oxygen; X-Ray; Crystal Structure)

### Einleitung

In einer Reihe von Untersuchungen wurde gezeigt, daß sich die Kristallchemie der Zink-Oxotantalate deutlich von der der entsprechenden Oxoniobate unterscheidet. Als Beispiel seien die Verbindungen  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ <sup>1</sup>,  $\text{ZnTa}_2\text{O}_6$ <sup>1</sup>,  $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ <sup>2</sup> und  $\text{Zn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ <sup>3</sup> aufgeführt. Die Synthese von Einkristallen der Formel  $\text{Zn}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  gelang bisher nicht, so daß die kristallchemischen Vergleiche zur kürzlich untersuchten Verbindung  $\text{Zn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ <sup>4</sup> noch ausstehen. Es sei hier darauf hingewiesen, daß die überwiegende Zahl aller nicht Zink enthaltenden Oxoniobate und -tantalate diese Unterschiede nicht aufweisen. Interessant ist in diesem Zusammenhang eine Untersuchung der entsprechenden Oxovanadate des Zinks. Im Zweistoffsystem  $\text{ZnO—V}_2\text{O}_5$  wurden bereits eine Reihe von Verbindungen an Einkristallen untersucht. Die älteste Untersuchung betrifft  $\text{ZnV}_2\text{O}_6$ <sup>5</sup>, welches mit  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ <sup>1</sup> und  $\text{ZnTa}_2\text{O}_6$ <sup>1</sup> keine Verwandtschaft besitzt.  $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ <sup>6</sup> ähnelt den Diphosphaten ( $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_x$ ) und wandelt sich bei 615 °C in die Thortveititstruktur um. Schließlich wurde auch

$\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ <sup>7</sup> aufgeklärt, welches wiederum mit  $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ <sup>2</sup> und  $\text{Zn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ <sup>3</sup> keine gemeinsamen Strukturmerkmale besitzt. Die Synthese von  $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$  stand bisher aus, um die Abgrenzung der Oxovanadate zu den Oxoniobaten/-tantalaten zu komplettieren. Mit Hochtemperaturmethoden gelang es, eine metastabile Form von  $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$  einkristallin darzustellen. Diese Verbindung besitzt eine unerwartete Ähnlichkeit zu der ebenfalls metastabilen Tantalverbindung  $\text{Zn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ . Über dieses neue Oxovanadat kann jetzt berichtet werden.

## Ergebnisse

### *Darstellung und Kristallstrukturaufklärung von $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$*

Oxovanadate lassen sich wegen des niedrigen Schmelzpunktes von  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Fp.: 690 °C) in widerstandsbeheizten Elektroöfen darstellen. Mit dieser Methode wurden die in der Einleitung erwähnten Verbindungen präpariert. Mit der gleichen Technik gelang es jedoch nicht, Einkristalle von  $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$  zu züchten, obwohl eine Reaktion von ZnO mit  $\text{V}_2\text{O}_5$  anhand von Pulverdiffraktogrammen nachweisbar war. Erhitzt man Preßlinge aus ZnO und  $\text{V}_2\text{O}_5$  (4 : 1) mit schwach fokussierter  $\text{CO}_2$ -Laser-Energie weit über ihren Schmelzpunkt, so entstehen an der Phasengrenze zwischen Schmelze und nicht erschmolzenem Reaktionsgut Einkristalle von  $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ , die durch spontanes Abschalten der Energiezufuhr abgeschreckt und stabilisiert werden können. Die hellbraunen Kristalle zerfallen beim Tempern unterhalb des Schmelzpunktes von  $\text{V}_2\text{O}_5$ , wodurch der metastabile Charakter von  $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$  bewiesen ist. Da  $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$  bisher unbekannt war, ist nicht sicher, ob es von dieser Verbindung eine Tieftemperaturform gibt.

Die Zusammensetzung der Einkristalle wurde mit der energiedispersiven Meßtechnik (Elektronenmikroskop Jeol T 200, EDX-System PGT-III) ermittelt. Auswertungen der Röntgenfluoreszenzspektren mit der rechnerischen Standardkorrektur (NOSTAND) zeigen das Verhältnis der Metalle  $\text{Zn} : \text{V} = 2 : 1$ , welches schließlich durch die komplette Strukturaufklärung bestätigt wurde.

Mit Film- und Vierkreisdiffraktometerdaten (SIEMENS AED 2) wurden die systematisch beobachtbaren Reflexe ( $hkl$ ), ( $h0l$ ) alle Ordnungen vorhanden; ( $0k0$ ) mit  $k = 2n$  und die Gitterkonstanten

$$a = 10.488 (5) \quad b = 8.198 (6) \quad c = 9.682 (5) \text{ \AA} \\ \beta = 118.66 (4)^\circ$$

bestimmt. Charakteristische Raumgruppen sind  $\text{C}_{2h}^2$ — $\text{P}2_1/\text{m}$  und  $\text{C}_2^2$ — $\text{P}2_1$ . Während der Strukturverfeinerung mußte die höhersymmetrische Raumgruppe verlassen werden. Mit 2211 symmetrieunabhängigen Reflexen ( $F_0 > 6\sigma F_0$ ) wurden *Pattersonsynthesen* berechnet und mit direkten

Tabelle 1. Parameter für  $Zn_4V_2O_9$  mit Standardabweichungen in Klammern. In der Raumgruppe  $C_{2v}^2-P2_1$  besetzen alle Atome die Punktlage 2a

	x	y	z	B[Å <sup>2</sup> ]
Zn <sub>I</sub>	0,2245(3)	0,4462(6)	0,1637(4)	0,74(5)
Zn <sub>II</sub>	0,2581(4)	0,9476(6)	0,5082(4)	0,53(4)
Zn <sub>III</sub>	0,7871(3)	0,3926(6)	0,1880(4)	0,53(4)
Zn <sub>IV</sub>	0,2596(4)	0,3226(6)	0,5154(4)	0,65(5)
Zn <sub>V</sub>	0,2301(3)	0,8296(6)	0,1611(4)	0,43(4)
Zn <sub>VI</sub>	0,3901(3)	0,1471(6)	0,1025(3)	0,47(4)
Zn <sub>VII</sub>	0,2811(3)	0,4682(6)	0,8429(4)	0,36(4)
Zn <sub>VIII</sub>	0,9147(4)	0,6825(6)	0,1057(4)	0,62(4)
V <sub>I</sub>	0,4800(5)	0,1293(7)	0,8394(5)	0,42(6)
V <sub>II</sub>	0,9702(4)	0,1186(7)	0,5025(5)	0,25(6)
V <sub>III</sub>	0,5564(4)	0,1463(7)	0,5153(5)	0,25(5)
V <sub>IV</sub>	0,9987(4)	0,1215(7)	0,1488(5)	0,38(6)
O <sub>I</sub>	0,631(2)	0,136(3)	0,820(2)	0,59(23)
O <sub>II</sub>	0,156(2)	0,469(3)	0,604(2)	0,50(24)
O <sub>III</sub>	0,670(2)	0,976(3)	0,595(2)	0,65(27)
O <sub>IV</sub>	0,660(2)	0,321(3)	0,605(3)	0,70(28)
O <sub>V</sub>	0,890(2)	0,635(3)	0,545(2)	0,56(23)
O <sub>VI</sub>	0,764(2)	0,486(3)	0,987(2)	0,60(26)
O <sub>VII</sub>	0,639(2)	0,467(3)	0,247(2)	0,58(25)
O <sub>VIII</sub>	0,396(2)	0,143(3)	0,527(2)	0,79(25)
O <sub>IX</sub>	0,080(2)	0,632(3)	0,066(2)	0,54(23)
O <sub>X</sub>	0,747(2)	0,832(3)	0,004(2)	0,43(24)
O <sub>XI</sub>	0,512(2)	0,161(3)	0,328(3)	1,11(32)
O <sub>XII</sub>	0,152(2)	0,670(2)	0,829(2)	0,38(24)
O <sub>XIII</sub>	0,605(2)	0,816(3)	0,223(3)	0,99(31)
O <sub>XIV</sub>	0,539(2)	0,119(3)	0,038(2)	0,77(28)
O <sub>XV</sub>	0,952(2)	0,571(3)	0,301(2)	0,72(27)
O <sub>XVI</sub>	0,872(2)	0,764(3)	0,794(3)	0,91(29)
O <sub>XVII</sub>	0,122(2)	0,795(3)	0,535(2)	0,67(27)
O <sub>XVIII</sub>	0,937(2)	0,428(2)	0,801(2)	0,54(25)

Methoden kombiniert (MULTAN<sup>8</sup>). Die endgültig verfeinerten Parameter (SHELX<sup>9</sup> in Verbindung mit der Rechenanlage PDP 10) sind in Tab. 1 zusammengestellt. Der Gütefaktor über 2211 Reflexe beträgt ohne weitere Korrekturen bei isotroper Verfeinerung der Temperaturfaktoren  $R = 0,085$ . Jede Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten  $Zn_4V_2O_9$ . Ein Abdruck der  $F_0/F_c$ -Tabellen erfolgt an anderer Stelle<sup>10</sup>. Tab. 2 enthält die wichtigsten Metall-Sauerstoffabstände.

Tabelle 2. Interatomare Abstände [ $\text{\AA}$ ] für  $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$  mit Standardabweichungen in Klammern

$\text{Zn}_I - \text{O}_I$	: 2,12(2)	$\text{Zn}_{II} - \text{O}_{IV}$	: 1,99(3)
- $\text{O}_{III}$	: 2,07(2)	- $\text{O}_V$	: 2,07(2)
- $\text{O}_{IX}$	: 2,04(2)	- $\text{O}_{VII}$	: 2,09(2)
- $\text{O}_X$	: 2,01(2)	- $\text{O}_{VIII}$	: 2,10(2)
- $\text{O}_{XVI}$	: 1,95(3)	- $\text{O}_{XVII}$	: 2,01(2)
		- $\text{O}_{XVIII}$	: 2,70(2)
$\text{Zn}_{III} - \text{O}_{VI}$	: 2,00(2)	$\text{Zn}_{IV} - \text{O}_{II}$	: 2,06(2)
- $\text{O}_{VII}$	: 1,99(3)	- $\text{O}_{III}$	: 2,01(3)
- $\text{O}_{XII}$	: 1,97(2)	- $\text{O}_V$	: 2,07(2)
- $\text{O}_{XV}$	: 2,12(2)	- $\text{O}_{VIII}$	: 2,02(2)
- $\text{O}_{XVII}$	: 2,50(2)	- $\text{O}_{XIII}$	: 2,23(2)
		- $\text{O}_{XVI}$	: 2,68(2)
$\text{Zn}_V - \text{O}_I$	: 2,10(2)	$\text{Zn}_{VI} - \text{O}_{VI}$	: 1,94(2)
- $\text{O}_{IV}$	: 1,99(2)	- $\text{O}_X$	: 2,00(2)
- $\text{O}_{VI}$	: 1,95(2)	- $\text{O}_{XI}$	: 1,93(2)
- $\text{O}_{IX}$	: 2,13(2)	- $\text{O}_{XIV}$	: 1,96(3)
- $\text{O}_{XVIII}$	: 2,11(2)		
$\text{Zn}_{VII} - \text{O}_{II}$	: 2,04(2)	$\text{Zn}_{VIII} - \text{O}_{VI}$	: 2,16(2)
- $\text{O}_X$	: 1,99(2)	- $\text{O}_{IX}$	: 1,99(2)
- $\text{O}_{XII}$	: 2,10(2)	- $\text{O}_X$	: 1,98(2)
- $\text{O}_{XIII}$	: 2,03(3)	- $\text{O}_{XV}$	: 1,97(2)
- $\text{O}_{XIV}$	: 2,08(2)	- $\text{O}_{XVIII}$	: 2,44(2)
$\text{V}_I - \text{O}_I$	: 1,68(2)	$\text{V}_{II} - \text{O}_{II}$	: 1,74(2)
- $\text{O}_{VII}$	: 1,74(2)	- $\text{O}_V$	: 1,74(2)
- $\text{O}_{XIII}$	: 1,73(2)	- $\text{O}_{XV}$	: 1,72(2)
- $\text{O}_{XIV}$	: 1,72(2)	- $\text{O}_{XVII}$	: 1,68(2)
$\text{V}_{III} - \text{O}_{III}$	: 1,76(2)	$\text{V}_{IV} - \text{O}_{IX}$	: 1,84(2)
- $\text{O}_{IV}$	: 1,75(2)	- $\text{O}_{XII}$	: 1,74(2)
- $\text{O}_{VIII}$	: 1,74(2)	- $\text{O}_{XVI}$	: 1,67(2)
- $\text{O}_{XI}$	: 1,65(2)	- $\text{O}_{XVIII}$	: 1,70(2)

*Beschreibung des Aufbaus von  $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$* 

Die voranstehende Strukturaufklärung zeigt für  $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$  eine komplizierte Verknüpfung von Zn/O-Polyedern. In dieses Gerüst ist  $\text{V}^{5+}$  isoliert eingebunden ( $\text{V}^{5+}$  erhält tetraedrische Umgebung), so daß auf den ersten

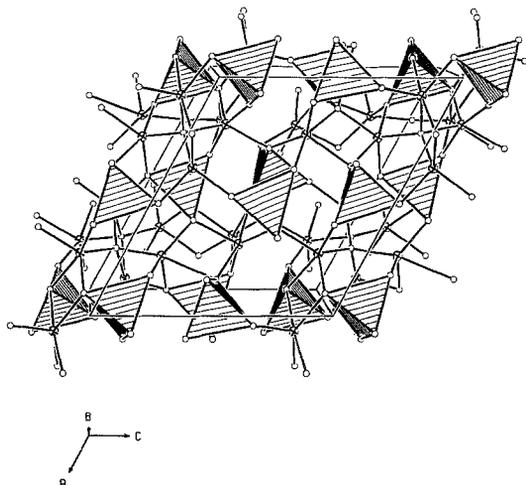


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Atomanordnung von  $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$  längs  $[010]$ ; die  $\text{VO}_4$ -Tetraeder sind schraffiert

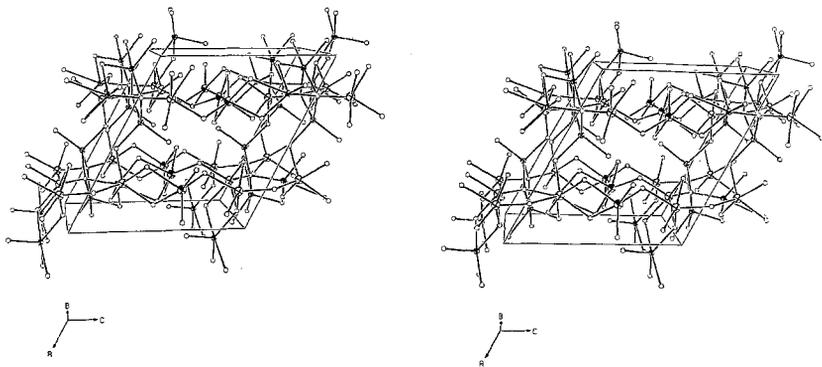


Abb. 2. Stereographische Darstellung des Zink-Sauerstoff-Gerüsts der Verbindung  $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$  längs  $[010]$ ; Zn in tetraedrischer Koordination =  $\oplus$ ; Zn mit C.N.  $4 + 1 = \oplus$ ; Zn mit C.N.  $5 = \oplus$ ; Zn mit C.N.  $5 + 1 = \oplus$

Blick eine relativ dichte Raumerfüllung zu existieren scheint. Abb. 1 verdeutlicht die isolierte Lage der  $\text{VO}_4$ -Tetraeder in einer Elementarzelle von  $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ . Dieser Gesamtüberblick über alle am Aufbau beteiligten Atome täuscht eine zu große Bedeutung der  $\text{VO}_4$ -Tetraeder vor, die bei näherer Betrachtung nur eine auffüllende Rolle im  $[\text{Zn}_4\text{O}_9]^{10-}$ -Gerüst besitzen. Dieser Sachverhalt ist besser zu erkennen, wenn die  $\text{Zn}_4\text{O}_9$ -Teilstruktur allein gezeichnet wird. In Abb. 2 sind die  $\text{Zn}/\text{O}$ -Polyeder und ihre räumliche Verknüpfung über eine Elementarzelle hinaus dargestellt.

Man erkennt zweidimensional unendliche Schichten aus deformierten  $O^{2-}$ -Polyedern um  $Zn^{2+}$  mit unterschiedlicher Koordinationszahl. Innerhalb der Schichten sind die Zn/O-Polyeder über Ecken und Kanten verknüpft. Mit Ausnahme von  $O_{VI}$  und  $O_X$  sind alle  $O^{2-}$ -Teilchen an den Tetraederlücken für  $V^{5+}$  beteiligt. Längs [100] sind diese Zn/O-Schichten über  $Zn_{VI}$  und  $Zn_{VIII}$  zu einem dreidimensionalen Gerüst verzweigt, welches 8 Tetraederlücken pro Elementarzelle besitzt, in die, wie der Vergleich mit Abb. 1 zeigt,  $V^{5+}$  eingelagert ist.

Bemerkenswert ist die Koordination der  $Zn^{2+}$ -Ionen. Nur eine Lage ( $Zn_{VI}$ ) zeigt eine eindeutige Koordination mit tetraedrischem Aufbau. Alle anderen Zinkpositionen zeigen ergänzende, weiter entfernte  $O^{2-}$ -Partner (vgl. Tab. 2).  $Zn_{III}$  und  $Zn_{VIII}$  haben  $4 + 1$   $O^{2-}$ -Nachbarn,  $Zn_I$ ,  $Zn_V$  und  $Zn_{VII}$  sind recht einheitlich fünffach koordiniert, während die restlichen Lagen:  $Zn_{II}$  und  $Zn_{IV}$  eine  $5 + 1$   $O^{2-}$ -Umgebung besitzen. In der Diskussion wird hierauf eingegangen.

### Diskussion

Innerhalb der Zinkoxovanadate steht  $Zn_4V_2O_9$  am Ende einer zunehmenden Isolation der Vanadin-Sauerstoff-Polyeder. In der vanadinreichen Verbindung,  $ZnV_2O_6$ <sup>5</sup>, sind die  $VO_6$ -Oktaeder zu Ketten verknüpft. Mit steigendem Zinkgehalt treten beispielsweise in  $\alpha$ - $Zn_2V_2O_7$ <sup>6</sup> eckenverknüpfte Doppeltetraeder auf, die in  $\alpha$ - $Zn_3V_2O_8$ <sup>7</sup> aufgebrochen sind, so daß erstmals isolierte  $VO_4$ -Tetraeder beobachtet wurden. So ist es verständlich, daß sich die hier untersuchte, noch zinkreichere Verbindung  $Zn_4V_2O_9$  in diesen Gang einordnet und Vanadin ausschließlich isoliert tetraedrisch koordiniert enthält. Kristallchemisch interessanter ist die Koordination der  $Zn^{2+}$ -Ionen. Wie in der Strukturbeschreibung hervorgehoben wurde, sind bis auf die tetraedrisch koordinierte Position  $Zn_{VI}$  alle übrigen ( $Zn_I$ — $Zn_{VIII}$ ) mit ergänzenden Nachbarn versehen und durchweg von stark deformierten  $O^{2-}$ -Polyedern umgeben. Hier ist wohl eine der Ursachen für den metastabilen Charakter dieser Verbindung zu suchen. Die üblicherweise in metastabilen Oxometallaten beobachteten statistisch besetzten Metallpositionen, die Defekte im Kationen- und Anionenteilgitter oder die durch verschiedene Elemente gemeinsam genutzten Punktlagen, scheiden als Kriterium eines entropiebedingten Kristallaufbaus aus. Abb. 3 zeigt, daß längs [001] im komplett besetzten Kristallgitter von  $Zn_4V_2O_9$  Hohlräume unterschiedlicher Dimension verbleiben. Diese sind ein auflockerndes Element und vermutlich ein Produkt der hohen Darstellungstemperaturen. Berechnet man den Coulombanteil der Gitterenergie nach dem Vorschlag von Hoppe<sup>11,12</sup> für  $Zn_4V_2O_9$  (13 901 kcal/mol = 58 106 kJ/mol) und vergleicht diesen Wert mit der Summe der binären Ausgangsoxide ( $4ZnO$ :  $V_2O_5$ ;

13 838 kcal/mol = 57 841 kJ/mol), so erkennt man einen unsignifikanten Energiegewinn bei der Verbindungsbildung. Der hier fehlende deutliche Effekt an Zunahme des *Coulombanteils* der Gitterenergie ist ein Ausdruck des metastabilen Zustands von  $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ . Wichtig ist in diesem Zusammenhang, daß die *Coulombanteile* der einzelnen Punktlagen (MAPLE-Werte nach *Hoppe*) sowohl für die verschieden koordinierten  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen als auch für alle miteinander vergleichbaren  $\text{O}^{2-}$ -Positionen von ausgwogen gleicher Größenordnung sind<sup>10</sup>.

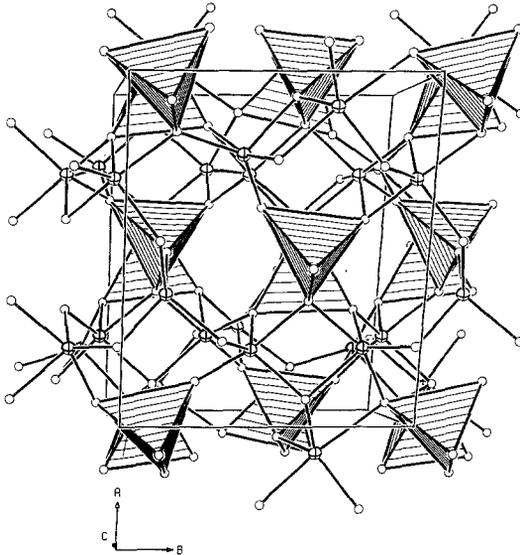


Abb. 3. Perspektivische Darstellung der Atomanordnung von  $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$  längs  $[001]$ ; die  $\text{VO}_4$ -Tetraeder sind schraffiert

In der Einführung wurde gezeigt, daß sich Zink-Oxovanadate offenbar trotz gleicher Formel grundlegend von den Zink-Oxonio-baten/-tantalaten unterscheiden. Überraschend ist die Feststellung, daß zwischen  $\text{Zn}_4\text{V}_2\text{O}_9$  und  $\text{Zn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ <sup>4</sup> sowohl bezüglich der Schichtstruktur im Zink-Sauerstoff-Gerüst als auch in der Koordination von  $\text{Zn}^{2+}$  große kristallchemische Ähnlichkeiten bestehen. Die Auffüllung der Hohlräume im  $[\text{Zn}_4\text{O}_9]^{10-}$ -Gerüst durch  $\text{V}^{5+}$  bzw.  $\text{Ta}^{5+}$  läßt schließlich doch die chemisch unterschiedlichen Eigenschaften der eingelagerten Ionen erkennen.

Die Zeichnungen wurden mit einem von *Plötz*<sup>13</sup> modifiziertem ORTEP-Programm<sup>14</sup> angefertigt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit wertvollen Sachmitteln.

### Literatur

- <sup>1</sup> *Waburg M., Müller-Buschbaum Hk.*, Z. anorg. allg. Chem. **508**, 55 (1984).
- <sup>2</sup> *Isobe M., Marumo F., Iwai S., Kondo Y.*, Bull. Tokyo Inst. Technol. **120**, 1 (1974).
- <sup>3</sup> *Waburg M., Müller-Buschbaum Hk.*, Monatsh. Chem. **115**, 15 (1984).
- <sup>4</sup> *Waburg M., Müller-Buschbaum Hk.*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- <sup>5</sup> *Angenault J., Rimsky A.*, Compt. Rend. **267 C**, 227 (1968).
- <sup>6</sup> *Gopal R., Calvo C.*, Can. J. Chem. **51**, 1004 (1973).
- <sup>7</sup> *Gopal R., Calvo C.*, Can. J. Chem. **49**, 3056 (1971).
- <sup>8</sup> *Main P., Fiske S. J., Hull S. E., Lessinger L., Germain G., Declercq J.-P., Woolfson M. M.*, MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structure from X-ray Diffraction Data, York 1980.
- <sup>9</sup> *Sheldrick G. M.*, SHELX 76: Program System for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge 1976.
- <sup>10</sup> *Waburg M.*, geplante Dissertation, Kiel 1985.
- <sup>11</sup> *Hoppe R.*, Angew. Chem. **78**, 52 (1966).
- <sup>12</sup> *Hoppe R.*, Adv. Fluorine Chem. **6**, 387 (1970).
- <sup>13</sup> *Plötz K.-B.*, Dissertation, Kiel 1982.
- <sup>14</sup> *Johnson C. K.*, Report ORNL-3794, Oak Ridge Nat. Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.