

Ein neues Metagermanat: $\text{RbK}[\text{GeO}_3]$ - oligomere (Rb_2GeO_3) oder polymere (K_2GeO_3) Anionen [1]?

J. Hofmann und R. Hoppe*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Gießen, D-W-6300 Gießen, Bundesrepublik Deutschland

A new Metagermanate: $\text{RbK}[\text{GeO}_3]$ -Oligomeric ($\text{Rb}_2[\text{GeO}_3]$) or Polymeric ($\text{K}_2[\text{GeO}_3]$) Anions [1]?

Summary. By heating a well ground mixture of the binary oxides $\text{RbO}_{0.59}$, $\text{KO}_{0.55}$ and GeO_2 [$\text{Rb}:\text{K}:\text{Ge} = 3.1:2.8:2$; Ni-tube; 550°C (27d) and 450°C (22d)] colourless single crystals of $\text{Rb}_2\text{K}_2[(\text{GeO}_3)_2]$ were obtained for the first time: space group Pnma with $a = 1322.51(14)$ pm, $b = 557.25(5)$ pm, $c = 1155.09(5)$ pm. The structure was determined by four-circle diffractometer data [Mo-K_α , 1311 from 1362 $I_0(hkl)$, $R = 4.0\%$, $R_w = 2.6\%$]. The Madelung Part of Lattice Energy, MAPLE, and the Effective Coordination Numbers, ECoN, the latter via Mean Fictive Ionic Radii, MEFIR, have been calculated.

Keywords. Alkali metal metagermanate; Crystal structure; MAPLE calculations.

Einleitung

Der Unterschied im Aufbau von Cs_2O mit Schichtstruktur [4] und Rb_2O sowie K_2O mit CaF_2 -Typ deutet nur gewissermaßen „Zart“ eine überraschende Mannigfaltigkeit von Ähnlichkeiten und Unterschieden bei polynären Oxiden $A_xM_yO_z$ für $A = \text{Li}-\text{Cs}$ bei gleichem M und x , y und z an:

1. So ist bei den Oxocupraten(I) $A\text{CuO}$ für $A = \text{Li}-\text{Rb}$ gemäß $A_4[M_4O_4]$ [5–10] ein oligomeres (exakt planares) Anion strukturbestimmend, während sich CsCuO [11, 12] durch Zickzack-Ketten $[\text{CuO}_{2/2}]$ auszeichnet. Diese entsprechen dem Motiv von HgO .
2. Genau umgekehrt liegen bei $\text{K}_2[\text{ZnO}_{4/2}]$ SiS_2 -analoge Ketten vor [12], während die „größeren“ Ionen in $\text{Rb}_2[\text{ZnO}_2]$ und $\text{Cs}_2[\text{ZnO}_2]$ [13] tetramere Anionen, gewissermaßen Ketten-Bruchstücke gemäß $A_8[\text{OZnO}_2\text{ZnO}_2\text{ZnO}_2\text{ZnO}]$, erzwingen.
3. Bei den entsprechenden Oxogallaten $A_3\text{GaO}_3$ weiß man nur für $\text{Cs}_6[\text{Ga}_2\text{O}_6]$ Sicheres über die Konstitution. Hier liegen Dimere vor, gemäß $\text{Cs}_6[\text{O}_2\text{GaO}_2\text{-GaO}_2]$ Tetraeder-Doppel des Al_2Cl_6 -Motivs.

* Herrn Professor Dr. J. Zemann zum 70. Geburtstag in Dankbarkeit gewidmet.

4. $\text{Rb}_2[\text{GeO}_3]$ [1] ist gemäß $\text{Rb}_6[\text{Ge}_3\text{O}_9]$ ein Cyclotriggermanat und unterscheidet sich daher grundsätzlich von $\text{K}_2[\text{GeO}_3]$ [2, 3] mit Zweier-Einfachkette.
5. Nun wissen wir aus Voruntersuchungen an Pulverproben, daß RbKZnO_2 [15] zum $\text{K}_2[\text{ZnO}_{4/2}]$ -Typ gehört; somit liegt der Bruch zwischen K_2ZnO_2 [13] und Rb_2ZnO_2 [14] in Oxiden $\text{Rb}_{2-x}\text{K}_x[\text{ZnO}_2]$ zwischen $0 < x < 1$.

Damit stand das Thema der vorliegenden Untersuchung fest; die Frage lautete: Gehört noch unbekanntes RbKGeO_3 zu den Cyclotriggermanaten wie $\text{Rb}_2\text{GeO}_3 = \text{Rb}_6[(\text{GeO}_3)_3]$ oder, in gewisser Analogie zu den Verhältnissen bei den Oxozinkaten mit $A = \text{K}-\text{Cs}$, zu den Vertretern mit Zweier-Einfach-Ketten vom K_2GeO_3 -Typ?

Experimenteller Teil

Ausgangsverbindungen

$\text{RbO}_{0.59}$ und $\text{KO}_{0.55}$ wurden durch kontrollierte Oxidation der Metalle dargestellt [16]. Rb wurde durch Reduktion von RbCl (Fa. Merck, gekörnt, p.a.) mit Ca (Fa. Merck, gekörnt, 98%) nach

Tabelle 1. $\text{Rb}_2\text{K}_2[(\text{GeO}_3)_2]$; kristallographische und analytische Daten

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62 I.T.)
Gitterkonstanten (in pm)	$a = 1322.51(14)$
(Diffraktometerdaten)	$b = 557.25(5)$
	$c = 1155.09(5)$
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, farblos
Dichte (röntgenographisch in g/cm^3)	3.82
Zahl der Formeleinheiten	4
Molvolumen (röntgenographisch in cm^3)	128.2
(Σ der binären Oxide in cm^3)	134.8
$F(000)$	896
Linearer Absorptionskoeffizient	115.6
(für Mo-K_{α} in cm^{-1})	
Diffraktometer	Vierkreis, Siemens AED 2
Strahlung, Monochromator	Mo-K_{α} , Graphit
Korrektur der Intensitäten	Absorption, Polarisations- und Lorentz-Faktor
Meßbereich	$3 \leq \theta \leq 30$
Abtastung	ω -scan
Scanweite, Abtastgeschwindigkeit (in $^\circ/\text{s}$)	variabel
Lösungsverfahren	Direkte Methoden, Differenz-Fourier-Synthese
Parameterverfeinerung	„anisotrope“ Temperaturfaktoren „full-matrix least-squares“
Anzahl der gemessenen $I_0(hkl)$	5449
symmetrieunabhängigen $I_0(hkl)$	1311
nicht berücksichtigten $I_0(hkl)$	51, mit $F_0 \leq 2.0\sigma(F_0)$
Anzahl der freien Parameter	75
R	4.0%
R_w	2.6%
w	$2.7252/\sigma^2 F$

Tabelle 2. Rb₂K₂[(GeO₃)₂]; Lageparameter ($\cdot 10^4$) und Koeffizienten der „anisotropen“ Temperaturfaktoren (in pm²), (in Klammern: Standardabweichung in Einheiten der letzten Stelle). Der „anisotrope“ Temperaturfaktor hat die Form:

$$T_{anis} = \exp -2\pi^2 [(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$$

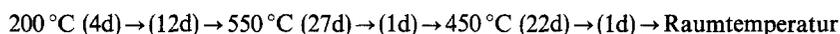
Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ge(1) ⁴⁺	4c	572(0)	2500	2691(0)	158(3)	168(3)	134(3)	0	2(3)	0
Ge(2) ⁴⁺	4c	2943(0)	2500	7532(1)	152(3)	175(3)	145(3)	0	14(2)	0
^a Rb(1) ⁺	4c	2545(1)	2500	547(1)	256(4)	268(4)	239(4)	0	-41(2)	0
^a Rb(2) ⁺	4c	5625(1)	2500	9162(1)	273(4)	247(3)	260(3)	0	21(2)	0
^b K(1) ⁺	4c	3242(1)	2500	3675(1)	213(5)	232(5)	238(5)	0	-20(4)	0
K(2) ⁺	4c	9983(1)	2500	9023(1)	178(6)	268(6)	181(6)	0	0(4)	0
O(1) ²⁻	4c	4655(3)	7500	6228(3)	269(22)	279(23)	152(19)	0	22(16)	0
O(2) ²⁻	4c	5470(3)	7500	8580(4)	204(21)	273(23)	224(20)	0	-68(16)	0
O(3) ²⁻	4c	2896(3)	2500	6054(3)	275(22)	293(23)	113(18)	0	-1(15)	0
O(4) ²⁻	8d	3653(2)	13(6)	8105(3)	320(15)	272(16)	239(14)	3(13)	7(12)	113(13)
O(5) ²⁻	4c	6805(3)	2500	6754(4)	136(18)	327(24)	255(22)	0	.63(16)	0

^a Lage ist zu etwa 12% mit K⁺ besetzt } (Rb_{0.88}K_{0.12})₂(K_{0.91}Rb_{0.09})₂[(GeO₃)₂]
^b Lage ist zu etwa 9% mit Rb⁺ besetzt }

zweimaliger Destillation erhalten [17]. K (Fa. Merck) wurde ebenfalls durch Destillation gereinigt. GeO₂ wurde käuflich erworben (Fluka AG, 99,99%).

Darstellung der Einkristalle

Präparate mit grob kristallinem Rb₂K₂[(GeO₃)₂] wurden durch Tempern inniger Gemenge der Ausgangsverbindungen RbO_{0.59}, KO_{0.55} und GeO₂[Rb:K:Ge = 3.1:2.8:2 (vor dem Verreiben)] in verschlossenen Ni-Bömbchen (diese in Quarzglas eingeschmolzen) erhalten. Die Proben wurden wie folgt getempert:



Die erhaltenen Präparate waren durchweg grob kristallin. Neben Kristallen von Rb₂K₂[(GeO₃)₂] wurden auch solche von Rb₂[GeO₃] und K₂[GeO₃] [18, 19] gefunden.

Die prächtigen, farblosen Kristalle von Rb₂K₂[(GeO₃)₂] sind gegen Luftfeuchtigkeit äußerst empfindlich; sie zersetzen sich innerhalb weniger Sekunden.

Röntgenographische Untersuchungen

Mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops wurden geeignet erscheinende Einkristalle unter mit Na-Draht getrocknetem Paraffin ausgesucht. Nach Vorauswahl durch Schwenkaufnahmen wurde der „am besten“ geeignete Einkristall zur weiteren röntgenographischen Untersuchung herangezogen:

Drehkristall-Aufnahme um [010] sowie Weissenberg- (*h0l*), (*h1l*) und Präzessions-Aufnahmen (*0kl*), (*1kl*), (*hk0*) und (*hk1*), Mo-K_α-Strahlung. Die den Filmen zu entnehmenden Auslöschungsbendungen verweisen auf die Raumgruppe Pnma (Nr. 62), die auch durch die anschließende Strukturaufklärung [20] belegt wird. Weitere Daten siehe Tabelle 1 und 2.

Ergebnisse und Diskussion

Beschreibung der Kristallstruktur

Die Strukturbestimmung ergibt die in Tabelle 3 angegebenen Abstände und Motive der gegenseitigen Zuordnung. Des weiteren sind die naiv abgezählten Koordinationszahlen (C.N.), die Mittleren Fiktiven Ionenradien (MEFIR-Werte) und die Effektiven Koordinationszahlen (ECoN) angegeben [21, 22].

Dem Aufbau des neuen Metagermanats liegt strukturell das Motiv $\text{Rb}_2\text{K}_2[(\text{GeO}_3)_2]$ mit $Z = 4$ zugrunde. Strukturbestimmend sind die längs [010] zu Zweier-Einfach-Ketten verbundenen Tetraeder $[\text{GeO}_4]^{4-}$. Diese Ketten sind aus zwei kristallographisch unterschiedlichen Tetraedern, diese alternierend angeordnet, aufgebaut.

Zur Primärstruktur

Beide Sorten von Ge^{4+} sind verzerrt tetraedrisch von vier O^{2-} umgeben mit Abständen zwischen 180 pm für $\text{O}(4)^{2-}$ (Brückensauerstoff) und 171 bzw. 172 pm für die übrigen O^{2-} zu dem zugehörigen Ge^{4+} .

Das Koordinationspolyeder um $\text{Rb}(1)^+$ entspricht einer stark verzerrten hexagonalen Pyramide, unter deren Basisfläche zwei weitere O^{2-} liegen. Das Abstandsspektrum $\text{Rb}(1)^+ - \text{O}^{2-}$ liegt zwischen 281 und 363 pm. Das C.P. ist also deutlich verzerrt.

$\text{Rb}(2)^+$ wird ebenfalls von neun O^{2-} in erster Koordinationssphäre umgeben.

Tabelle 3. $\text{Rb}_2\text{K}_2[(\text{GeO}_3)_2]$; Motive der gegenseitigen Zuordnung, naiv abgezählte Koordinationszahlen (C.N.), Effektive Koordinationszahlen (ECoN) sowie MEFIR-Werte (Abstände in pm)

	O1	O2	O3	O4	O5	C.N.	ECoN ^a	MEFIR ^a
Ge1	1/1 172	1/1 172	–	2/1 180	–	4	3.9	35.1
Ge2	–	–	1/1 171	2/1 180	1/1 172	4	3.9	34.8
Rb1	1/1 301	1/1 281	2/2 291	[2/1]+[2/1] [347] [358]	1/1 283	5+[4]	6.0	152.6
Rb2	–	2/2 + 1/1 287 + 298	1/1 301	2/1 + [2/1] 320 [358]	1/1 319	7+[2]	7.3	162.6
K1	1/1 278	1/1 311	1/1 279	2/1 295	2/2 283	7	6.7	146.3
K2	1/1 + 2/2 259 284	–	1/1 276	[2/1] [333]	1/1 257	5+[2]	5.1	129.7
C.N.	6	6	6	4+[4]	6			
ECoN ^b	5.7	5.6	5.9	6.2	5.8			
MEFIR ^b	140.1	136.7	139.2	150.3	138.0			

^a Nur O^{2-} als Nachbarn berücksichtigt

^b Nur Kationen als Nachbarn berücksichtigt

Hier gleicht das Koordinationspolyeder jedoch einer verzerrten pentagonalen Pyramide, unter deren Basisfläche drei weitere O²⁻ sitzen. Auch hier sind die Abstände Rb(2)⁺-O²⁻ recht unterschiedlich (287 bis 358 pm).

Die Koordinationspolyeder beider K⁺ lassen sich als verzerrte pentagonale Bipyramiden bezeichnen mit Abständen K⁺-O²⁻ zwischen 278 und 311 pm für K(1)⁺ und 257 und 333 pm für K(2)⁺.

Zur Sekundär- und Tertiärstruktur

Charakteristisch für die Struktur sind Zweier-Einfach-Ketten der Zusammensetzung $\frac{1}{\infty}\{O(4)_{1/2}Ge(1)O(1)_{1/1}O(2)_{1/1}O(4)_{2/2}Ge(2)O(3)_{1/1}O(5)_{1/1}O(4)_{1/2}\}$ längs [010] (vgl. Abb. 1). Diese werden über Rb⁺ und K⁺ miteinander verknüpft. Die Anordnung dieser Zweier-Einfach-Ketten entspricht dem Motiv einer „dichtesten Rundstab-Packung“. Innerhalb einer Kette zeigen die „Spitzen“ aller Tetraeder in eine Richtung, wenn man festlegt, daß diese durch O(1)²⁻ für Ge(1)⁴⁺ und durch O(3)²⁻ für Ge(2)⁴⁺ gebildet werden. Die Flächennormalen der beiden Basisflächen bilden einen Winkel von etwa 16° zueinander (vgl. Abb. 1).

Die Struktur insgesamt kann auch aus zwei „Schichten“ (in $y = 1/4$ und $y = 3/4$) aufgebaut angesehen werden. Der Brückensauerstoff O(4)²⁻ liegt jedoch in $y = 0.0013$ bzw. 0.9987 sowie 0.4987 bzw. 0.5013 und verknüpft diese. Innerhalb dieser „Schichten“ $\frac{2}{\infty}\{[Rb(1)Rb(2)K(1)K(2)Ge(1)Ge(2)O(1)O(2)O(3)O(5)]_2\}$ weisen alle O²⁻ die Koordinationszahl 4 (bei einer Gesamtkoordinationszahl von 6) auf. Alle Alkalimetallionen sind innerhalb jeder dieser Schichten von drei O²⁻ umgeben, während Ge⁴⁺ nur zwei O²⁻ als nächste Nachbarn aufweist, denn die „Brücken“ O(4)²⁻ verknüpfen senkrecht zur Kette $\frac{2}{\infty}\{(GeO_3)\}$.

Abbildung 2 zeigt eine schematische Darstellung der Schichtabfolge entlang [010].

Die Verknüpfung zur Tertiärstruktur ist recht komplex; auf deren Beschreibung wird hier verzichtet.

Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE

Für Rb₂K₂[(GeO₃)₂] wurde MAPLE [23–25] berechnet und mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Oxide verglichen (Tabelle 4). Die beiden Summen

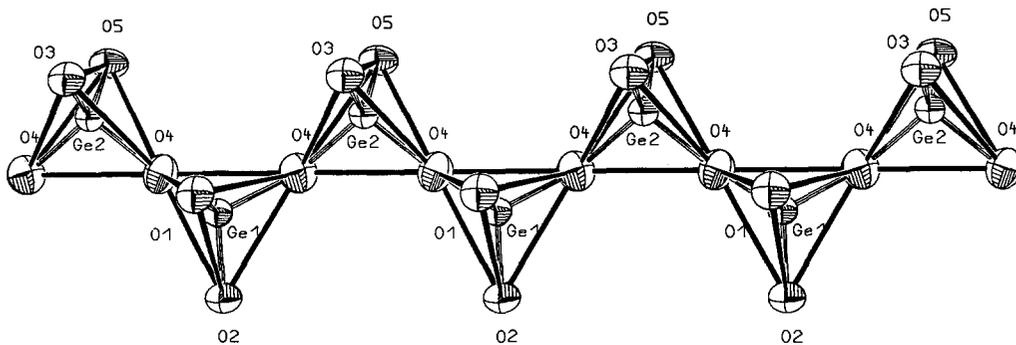


Abb. 1. Rb₂K₂[(GeO₃)₂]; Verknüpfung der GeO₄⁴⁻-Tetraeder entlang [010]

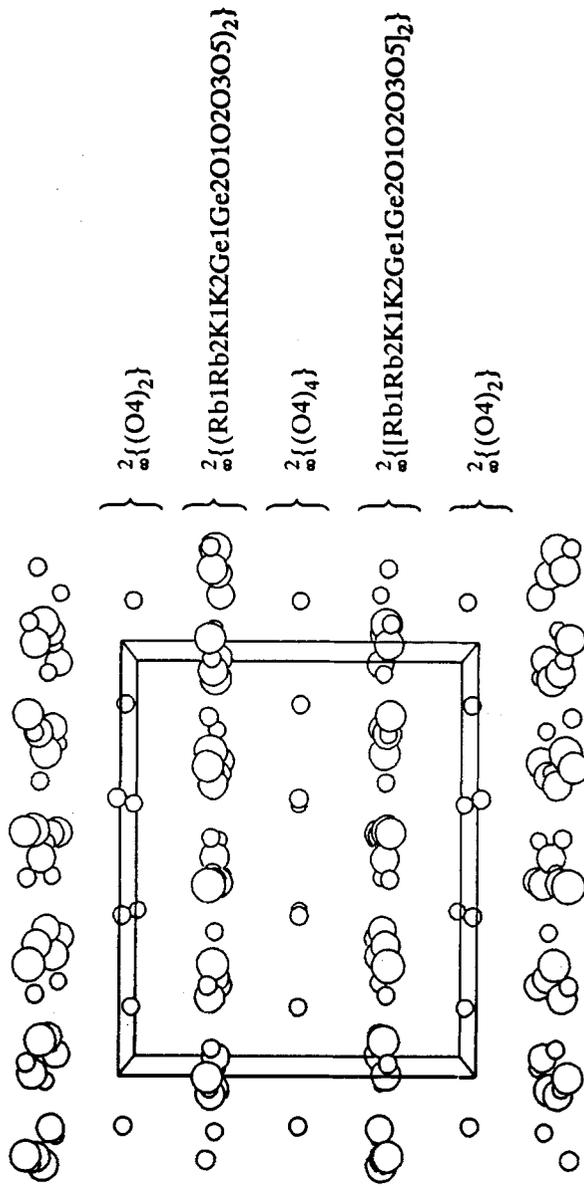


Abb. 2. $Rb_2K_2[(GeO_3)_2]$; Schematische Darstellung der Schichtfolge entlang [010]

Tabelle 4. Rb₂K₂[(GeO₃)₂]; Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE (in kcal/mol)

	Faktor	MAPLE quat.	MAPLE bin.	Δ^e	$\Sigma\Delta^e$
Ge(1) ⁴⁺	1	2018.7	2063.0 ^a	-44.3	-44.3
Ge(2) ⁴⁺	1	2016.8	2063.0 ^a	-46.2	-46.2
Rb(1) ⁺	1	113.3	100.2 ^b	13.2	13.2
Rb(2) ⁺	1	109.9	100.2 ^b	9.7	9.7
K(1) ⁺	1	119.0	104.9 ^c	14.1	14.1
K(2) ⁺	1	128.0	104.9 ^c	23.1	23.1
O(1) ²⁻	1	535.6	558.9 ^d	-23.3	-23.3
O(2) ²⁻	1	531.5	558.9 ^d	-27.3	-27.3
O(3) ²⁻	1	543.7	558.9 ^d	-15.2	-15.2
O(4) ²⁻	2	661.1	558.9 ^d	102.2	202.4
O(5) ²⁻	1	532.0	558.9 ^d	-26.9	-26.9
Σ		7970.7	7889.6		81.1 = 1.0%

^a aus GeO₂^b aus Rb₂O^c aus K₂O^d Mittelwert aus: 4·MAPLE (O²⁻) aus^a
1·MAPLE (O²⁻) aus^b
1·MAPLE (O²⁻) aus^c^e quaternär-binär**Tabelle 5.** Rb₂K₂[(GeO₃)₂]; Ladungsverteilung nach Hoppe [26] (ΣQ) und nach dem „bond length-bond strength“-Konzept [27] (V)

	O1	O2	O3	O4	O5	$\Sigma Q_{\text{Kationen}}^a$	V ^b
Ge1	1.147	1.265		1.713		4.02	3.91
	-1.147	-1.140		-0.857			
Ge2			1.156	1.694	1.126	3.98	3.94
			-1.167	-0.847	-1.139		
Rb1	0.141	0.219	0.356	0.078	0.205	1.00	1.05
	-0.141	-0.214	-0.359	-0.039	-0.207		
Rb2		0.536	0.143	0.235	0.095	1.01	0.96
		-0.524	-0.144	-0.118	-0.096		
K1	0.176	0.080	0.080	0.250	0.318	1.00	0.94
	-0.176	-0.078	0.078	-0.125	-0.321		
K2	0.537			0.030	0.257	1.00	1.16
	-0.537			-0.015	-0.260		
$\Sigma Q_{\text{Anionen}}^a$	-2.00	-1.96	-2.02	-2.00	-2.02	$\sigma Q^c = 0.15\%$	$\sigma V^c = 0.88\%$

^a Charge Distribution in Solids-Konzept [26]^b „Bond Length-Bond Strength“-Konzept [27]^c Standardabweichung der Gesamtladung in Bezug auf die erwarteten Oxidationsstufen

weichen um $81 \text{ kcal mol}^{-1} \approx 1.0\%$ voneinander ab. Diese Abweichung ist noch zufriedenstellend. Bei der Betrachtung der Einzeldifferenzen ist bis auf den Brückensauerstoff keine große Abweichung festzustellen. Diese hier auftretende große Differenz von $102 \text{ kcal mol}^{-1}$ für den Beitrag des Brückensauerstoffs gegenüber den anderen O^{2-} beruht auf der Nachbarschaft zu zwei Ge^{4+} und ist somit plausibel.

Berechnung der Ladungsverteilung, CHARDI

Für $\text{Rb}_2\text{K}_2[(\text{GeO}_3)_2]$ wurde die Verteilung der Ladung nach unserem neuen Konzept CHARDI [26] und nach dem „bond length-bond strength“-Konzept [27] berechnet (Tabelle 5). Die Berechnung nach unserem Konzept liefert hier im Gegensatz zur Berechnung nach Brown und Altermatt Ergebnisse, die den Erwartungswerten besser entsprechen.

Schlußbemerkung

Wie bei den Bruchstellen zwischen $\text{Rb}_2\text{ZnO}_2 \hat{=} \text{Rb}_8[\text{Zn}_4\text{O}_8]$ mit oligomerem Anion und $\text{K}_2\text{ZnO}_2 \hat{=} \text{K}_2[\text{ZnO}_{4/2}]$ mit „aufgefüllter“ SiS_2 -Struktur, wo $\text{RbK}[\text{ZnO}_2]$ strukturell zum $\text{SiS}_{4/2}$ -Motiv anschließt, gehört auch hier $\text{RbK}[\text{GeO}_3]$ nicht zum $\text{Rb}_6[(\text{GeO}_3)_3]$ mit oligomerem Anion, sondern zu $\text{K}_2\text{GeO}_3 \hat{=} \text{K}_{4\infty}[(\text{GeO}_3)_2]$.

Was mag bei CsKGeO_3 vorliegen? „Noch“ das Motiv K_2GeO_3 ? Oder das Tricyclo-Motiv von Rb_2GeO_3 ? Versuche zur Züchtung solcher Einkristalle sind im Gange.

Dank

Die Sammlung der Vierkreisdiffraktometerdaten wurde von Herrn Dr. M. Serafin vorgenommen, die notwendigen Rechnungen am Hochschulrechenzentrum der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur

- [1] Hofmann J. (1992) Dissertation, Univ. Gießen
- [2] Werthmann R., Hoppe R. (1985) Z. Anorg. Allg. Chem. **525**: 86
- [3] Halwax E., Völlenkle H. (1984) Z. Kristallogr. **169**: 63
- [4] Tsai K.-R., Harris P. M., Lasette E. N. (1956) J. Phys. Chem. **60**: 338
- [5] Migeon H. N., Zanne M., Gleitzer C., Courtios A. (1976) J. Solid State Chem. **16**: 325
- [6] Hoppe R., Klassen H. (1974) Diplomarbeit H. Klassen, Universität Gießen
- [7] Hestermann K., Hoppe R. (1968) Z. Anorg. Allg. Chem. **360**: 113
- [8] Hoppe R., Hestermann K., Schenk F. (1969) Z. Anorg. Allg. Chem. **369**: 275
- [9] Klassen H., Hoppe R. (1982) Z. Anorg. Allg. Chem. **485**: 101
- [10] Losert W., Hoppe R. (1984) Dissertation W. Losert, Universität Gießen
- [11] Klassen H., Hoppe R. (1983) Z. Anorg. Allg. Chem. **497**: 70
- [12] Fischer D., Carl W., Glaum H., Hoppe R. (1990) Z. Anorg. Allg. Chem. **585**: 75
- [13] Vielhaber E., Hoppe R. (1968) Z. Anorg. Allg. Chem. **360**: 7
- [14] Wambach K.-R., Hoppe R. (1978) Z. Anorg. Allg. Chem. **444**: 30
- [15] Baier R., Hoppe R. (1987) Dissertation R. Baier, Universität Gießen

- [16] Helms A., Klemm W. (1939) Z. Anorg. Allg. Chem. **242**: 33
- [17] Hackspill L. (1906) C. R. Acad. Sci. **141**: 106
- [18] Halwax E., Völlenkle H. (1984) Z. Kristallogr. **169**: 63
- [19] Werthmann R., Hoppe, R. (1985) Z. Anorg. Allg. Chem. **525**: 86
- [20] Sheldrick G. M. (1976) SHELX-76 Programmsystem, Cambridge; Sheldrick G. M. (1986) SHELX-86 Programmsystem, Cambridge
- [21] Hoppe R. (1980) Angew. Chem. **92**: 106; (1980) Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **3**: 110
- [22] Meyer G., Hoppe R. (1976) Z. Anorg. Allg. Chem. **420**: 40; Hoppe R. (1979) Z. Kristallogr. **150**: 23
- [23] Hoppe R. (1966) Angew. Chem. **78**: 52; (1966) Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **5**: 95
- [24] Hoppe R. (1970) Angew. Chem. **82**: 7; (1970) Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **9**: 25
- [25] Hübenthal R. Pascal Programm MAPLE 3.10, unveröffentlicht
- [26] Hoppe R., Voigt S., Glaum H., Kissel J., Müller H. P., Bernet K. (1989) J. Less-Common Met. **156**: 105
- [27] Brown I., Altermatt D. (1985) Acta Crystallogr. **B 41**: 144

Eingegangen 29. September 1992. Angenommen 6. Oktober 1992

Korrespondenz: Prof. emer. Dr. Dr. h.c. mult. Rudolf Hoppe, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen, Bundesrepublik Deutschland.