

$\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ und $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$: Zwei cäsiumhaltige Oxosilicate des Neodyms im Vergleich

$\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ and $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$: Two Caesium-containing Oxosilicates of Neodymium in Comparison

Marion C. Schäfer und Thomas Schleid

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart, Deutschland

Reprint requests to Prof. Dr. Thomas Schleid. Fax: +49(0)711/685-64241.
E-mail: schleid@iac.uni-stuttgart.de

Z. Naturforsch. **2009**, 64b, 1329 – 1338; received Oktober 10, 2009

Professor Hubert Schmidbaur zum 75. Geburtstag gewidmet

In the quaternary system Cs / Nd / Si / O, two new representatives, the *phyllo*-oxosilicate $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ and the *tecto*-oxosilicate $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$, were synthesized by CsF-flux-supported solid-state reactions between Nd_2O_3 and SiO_2 . The first one, $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ (orthorhombic, *Cmcm* (no. 63), $a = 705.74(5)$, $b = 2712.85(19)$, $c = 1163.72(8)$ pm, $Z = 4$), is not isotopic to the related scandium compound $\text{Cs}_3\text{ScSi}_8\text{O}_{19}$. The $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedra ($d(\text{Si}^{4+}-\text{O}^{2-}) = 156-163$ pm) in the structure of $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ are connected *via* common corners to form corrugated, loop-branched double layers containing four- and eight-membered rings in the (010) plane and eight-membered rings along [001]. Each of the eight-membered ellipses emerging along [100] is additionally loop-branched by two four-membered chains. The oxosilicate double layers are cross-linked by vertex-sharing *via* otherwise isolated $[\text{NdO}_6]^{9-}$ octahedra ($d(\text{Nd}^{3+}-\text{O}^{2-}) = 232-234$ pm) to build up a three-dimensional framework. Also in between the oxosilicate double layers, the $(\text{Cs}1)^+$ cations are located on the 8*f* site. Each of the octagonal channels along [001] hosts one $(\text{Cs}3)^+$ and two $(\text{Cs}2)^+$ cations, which both reside at only partially occupied sites (8*g* and 8*f*, respectively) and disorder, because otherwise too short $\text{Cs}^+ \cdots \text{Cs}^+$ distances would occur. The second compound, $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$, crystallizes also in an orthorhombic space group (*Pmmn* (no. 59), $a = 2189.24(15)$, $b = 731.92(5)$, $c = 1593.61(11)$ pm, $Z = 2$). Starting from a loop-branched single layer containing five- and eight-membered rings, a three-dimensional framework of vertex-shared $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedra ($d(\text{Si}^{4+}-\text{O}^{2-}) = 149-164$ pm) built up, in which the Si–O distances range from 149 to 164 pm within a broad range. In certain cavities, one kind of Nd^{3+} , but four kinds of Cs^+ cations (here, all sites with full occupation) are embedded. Also surrounded by only six O^{2-} anions just like in the first case, the Nd^{3+} cations ($d(\text{Nd}^{3+}-\text{O}^{2-}) = 233-237$ pm) exhibit an unusually small, but not unknown coordination sphere for this relatively large lanthanoid(III) cation.

Key words: Neodymium, Oxosilicates, Caesium, Crystal Structures

Einleitung

Über durch Halogenid-Anionen derivatisierte Oxoborate der dreiwertigen Selten-Erd-Elemente ist relativ wenig bekannt. So konnten bisher bei den chloridhaltigen Vertretern die Zusammensetzungen $M\text{Cl}(\text{BO}_2)_2$ mit $M = \text{La}-\text{Pr}$ [1–3], $M_2\text{Cl}_2[\text{B}_2\text{O}_5]$ mit $M = \text{Er}$ und Sc [1, 4] sowie $\text{Ce}_3\text{Cl}_3[\text{BO}_3]_2$ [2] erhalten werden. Bei den Fluoridboraten wird eine Scandiumverbindung mit der Summenformel $\text{Sc}_2\text{F}_2\text{B}_2\text{O}_5$ [5] erwähnt, wobei deren Zusammensetzung nur über nasschemische

Analysen bestimmt wurde, und die Charakterisierung über *nicht*-indizierte Röntgen-Pulverdiffraktogramme sowie IR-Spektren erfolgte. Neben der Hochdruckphase $\text{Yb}_5\text{F}_9[\text{BO}_3]_2$ [6] sind weiterhin die Formeltypen $\text{Gd}_2\text{F}_3[\text{BO}_3]$ [7] und $M_3\text{F}_3[\text{BO}_3]_2$ ($M = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) [7, 8] sowie die Lumineszenz-Eigenschaften der reinen Europium-Verbindung $(\text{Eu}_3\text{F}_3[\text{BO}_3]_2)$ [9] beschrieben. Die Gadolinium-Verbindungen selbst sind als mögliche Wirtsstrukturen für neue Leuchtstoffe von Interesse, wobei sich aufgrund der ähnlichen Ionenradien [10] Dotierungen mit den etwas größeren

Eu³⁺- und Nd³⁺-Kationen auf der einen und mit den etwas kleineren Tb³⁺- und Er³⁺-Kationen auf der anderen Seite anbieten. Aufgrund der Koordinationsumgebung der Selten-Erd-Metall(III)-Kationen (CN = 9) sollte es daher möglich sein, die Existenzbereiche beider Formeltypen zu erweitern. Bei Untersuchungen im System Nd₂O₃ / NdF₃ / B₂O₃ / CsF wurde allerdings aufgrund des Einbaus des Ampullenmaterials (SiO₂) anstelle des gewünschten Neodym-Fluorid-Oxoborats mit der Titelverbindung Cs₆Nd₂Si₂₁O₄₈ ein cäsiumhaltiges Neodym-Oxosilicat erhalten. Bei den folgenden gezielten Umsetzungen im leicht abgeänderten System Nd₂O₃ / NdF₃ / SiO₂ / CsF konnten schließlich beide Titelverbindungen, Cs₆Nd₂Si₂₁O₄₈ und Cs₃NdSi₈O₁₉, kontrolliert dargestellt werden. Besonders interessant ist hierbei die Zusammensetzung Cs₃NdSi₈O₁₉, da mit der Scandium-Verbindung Cs₃ScSi₈O₁₉ [11] eine formelgleiche, aber *nicht* isotype, jedoch in einer Untergruppe kristallisierende Verbindung existiert. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten beider Vertreter ist auch die Existenz der Yttriumverbindung nahe liegend, welche sich besonders gut als mögliche Wirtstruktur für lanthanoid-dotierte Leuchtstoffe eignen würde.

Im Bereich der alkalimetall-derivatisierten Neodym-Oxosilicate konnten nun mit den beiden Titelverbindungen erstmals auch cäsiumhaltige Repräsentanten erhalten werden, da bisher erstaunlicherweise nur natrium- und vor allem kaliumhaltige Vertreter in der Literatur bekannt sind, wie zum Beispiel die *ortho*-Oxosilicate NaNd[SiO₄] [12] sowie das im *Apatit*-Typ kristallisierende KNd₉O₂[SiO₄]₆ [13], das Oxodisilicat K₃Nd[Si₂O₇] [14], die *Phyllo*-Oxosilicate NaNdSi₆O₁₄ [15], α-K₃NdSi₆O₁₅ · 2 H₂O [16] und β-K₃NdSi₆O₁₅ [17] oder das *Tecto*-Oxosilicat K₃NdSi₇O₁₇ [18].

Experimenteller Teil

Cs₃NdSi₈O₁₉

Einkristalle der Zusammensetzung Cs₃NdSi₈O₁₉ entstanden bei der Umsetzung von Nd₂O₃, NdF₃ (beide ChemPur: 99,9 %) und SiO₂ (Merck: Kieselgel, *p. a.*) im molaren Verhältnis von 1 : 3 : 10 mit einem Überschuss an CsF (ChemPur: 99,9 %) und B₂O₃ (Riedel-deHaën, *p. a.*) als Flussmittel innerhalb von 19 Tagen bei 700 °C und einer Abkühlrate von 10 °C/h. Als Reaktionsbehälter wurden gasdicht verschweißte Platinampullen verwendet, welche zum Schutz vor Oxidation in evakuierte Kieselglas-Sekundärapullen eingeschmolzen wurden. Die fliederfar-

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten für Cs₃NdSi₈O₁₉ und Cs₆Nd₂Si₂₁O₄₈.

	Cs ₃ NdSi ₈ O ₁₉	Cs ₆ Nd ₂ Si ₂₁ O ₄₈
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmcm</i> (Nr. 63)	<i>Pmmn</i> (Nr. 59)
<i>a</i> [pm]	705,74(5)	2189,24(15)
<i>b</i> [pm]	2712,85(19)	731,92(5)
<i>c</i> [pm]	1163,72(8)	1593,61(11)
<i>V_m</i> [cm ³ mol ⁻¹]	335,43	768,87
<i>Z</i>	4	2
<i>D_{ber}</i> [g cm ⁻³]	3,20	3,18
<i>μ</i> (MoK _α) [mm ⁻¹]	7,7	6,8
<i>F</i> (000) [e]	1956	2256
<i>hkl</i> -Bereich	±9, ±36, ±15	±29, ±9, ±21
<i>θ_{max}</i> [grd]	28,29	28,25
Gemessene Reflexe	14663	40215
Unabhängige Reflexe	1562	3477
<i>R_{int}</i> / <i>R_σ</i>	0,097 / 0,048	0,070 / 0,028
Verfeinerte Parameter	103	140
<i>R₁</i> / <i>wR₂</i> (alle Reflexe)	0,071 / 0,105	0,113 / 0,192
<i>R₁</i> mit $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0,054	0,106
Goof (<i>F</i> ²) ^a	1,112	1,090
$\Delta\rho_{fin}$ (max. / min.) [e 10 ⁶ pm ⁻³]	1,81 / -1,43	4,20 / -3,61

Tabelle 2. Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter (*U_{eq}* [pm²]) für Cs₃NdSi₈O₁₉.

	W.-Lage	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i> ^a
Cs1	8 <i>f</i>	0	0,29722(3)	0,56728(8)	310(2)
Cs2 ^b	8 <i>f</i>	0	0,47149(16)	0,4343(4)	872(19)
Cs3 ^c	8 <i>g</i>	0,2173(15)	0,4470(2)	¼	786(26)
Nd	4 <i>c</i>	0	0,19410(3)	¼	153(2)
Si1	8 <i>g</i>	0,2167(4)	0,31448(9)	¼	116(5)
Si2	8 <i>f</i>	0	0,15336(9)	0,5595(2)	121(5)
Si3	8 <i>g</i>	0,2820(4)	0,08174(9)	¼	116(5)
Si4	8 <i>f</i>	0	0,05222(9)	0,4376(2)	113(5)
O1	16 <i>h</i>	0,3150(8)	0,3389(2)	0,3611(5)	397(21)
O2	8 <i>f</i>	0	0,0948(3)	0,5327(8)	341(22)
O3	16 <i>h</i>	0,1869(8)	0,0548(2)	0,3613(5)	330(18)
O4	4 <i>a</i>	0	0	0	242(24)
O5	4 <i>c</i>	0	0,3351(4)	¼	277(26)
O6	4 <i>c</i>	0	0,5637(4)	¼	193(24)
O7	8 <i>g</i>	0,2262(11)	0,2570(3)	¼	385(27)
O8	8 <i>g</i>	0,2563(11)	0,1388(3)	¼	303(21)
O9	8 <i>f</i>	0	0,1865(3)	0,4498(8)	375(23)

^a *U_{eq}* = 1/3(*U*₁₁ + *U*₂₂ + *U*₃₃); ^b Besetzungswahrscheinlichkeit: 0,387(5); ^c Besetzungswahrscheinlichkeit: 0,164(5).

benen Kristalle können sowohl als lange, feine Nadeln als auch quaderförmig auftreten.

Cs₆Nd₂Si₂₁O₄₈

Fliederfarbene, lattenförmige Einkristalle von Cs₆Nd₂Si₂₁O₄₈ konnten erstmals bei der Reaktion von Nd₂O₃, NdF₃ (beide ChemPur: 99,9 %) und B₂O₃ (Riedel-deHaën, *p. a.*) im molaren Verhältnis von 1 : 3 : 1 sowie einem Überschuss von CsF (ChemPur: 99,9 %) als Flussmittel in, obgleich mit einer Graphitschicht überzogenen Kieselglasampullen, un-

Tabelle 3. Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter (U_{eq} [pm²]) für Cs₆Nd₂Si₂₁O₄₈.

	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Cs1	4f	0,52594(7)	1/4	0,41921(11)	364(4)
Cs2	4f	0,08439(8)	1/4	0,21840(12)	406(5)
Cs3	2b	1/4	3/4	0,59705(18)	746(12)
Cs4	2b	1/4	3/4	0,91879(19)	837(14)
Nd	4f	0,51606(7)	1/4	0,69407(8)	290(3)
Si1	4f	0,6196(3)	1/4	0,8881(5)	304(14)
Si2	4e	1/4	0,0455(8)	0,3155(4)	235(12)
Si3	8g	0,1375(2)	0,5449(6)	0,4232(3)	247(11)
Si4	2b	1/4	3/4	0,1789(5)	220(15)
Si5	4f	0,1797(3)	1/4	0,7363(4)	314(15)
Si6	4f	0,1231(4)	1/4	0,5605(4)	403(16)
Si7	8g	0,0693(3)	0,0383(8)	0,9882(4)	474(15)
Si8	8g	0,0945(3)	0,5434(9)	0,8017(4)	493(16)
O1	8g	0,0749(7)	0,531(2)	0,3785(8)	404(31)
O2	8g	0,1068(8)	0,570(2)	0,0559(9)	563(38)
O3	8g	0,1465(7)	0,076(2)	0,5058(9)	551(35)
O4	4f	0,5860(11)	1/4	0,8036(13)	485(49)
O5	2a	1/4	1/4	0,7608(16)	405(61)
O6	4f	0,6517(11)	1/4	0,5448(14)	563(56)
O7	8g	0,0357(7)	0,004(2)	0,7529(9)	556(38)
O8	8g	0,1896(9)	0,016(2)	0,3562(10)	607(69)
O9	4f	0,1717(11)	1/4	0,6390(15)	574(62)
O10	4e	1/4	0,573(2)	0,2316(13)	568(61)
O11	2a	1/4	1/4	0,2834(17)	711(76)
O12	4f	0,0825(11)	1/4	0,0028(13)	418(44)
O13	8g	0,0991(8)	0,528(2)	0,9006(10)	556(63)
O14	4f	0,0565(11)	1/4	0,5862(15)	672(72)
O15	4f	0,6199(11)	1/4	0,2148(15)	695(74)
O16	8g	0,1481(9)	0,092(2)	0,7803(11)	737(79)
O17	4f	0,6931(11)	1/4	0,8803(15)	668(71)
O18	4c	0	0	0	784(82)

Tabelle 4. Ausgewählte interatomare Abstände (d [pm]) in Cs₃NdSi₈O₁₉.

Cs1	– O7	(2×)	322,8	Cs2	– O3	(2×)	327,3
	– O8	(2×)	323,9		– O6	(1×)	329,5
	– O9	(1×)	330,0		– O3'	(2×)	332,4
	– O1	(2×)	346,1		– O4	(2×)	369,2
	– O9'	(2×)	356,2		– O6'	(1×)	379,6
	– O5	(1×)	383,3		– O2	(2×)	397,9
	– O1'	(2×)	400,4		– O5	(1×)	427,7
	– O7'	(2×)	416,8		– O1	(2×)	431,3
	– O6	(1×)	433,1				
				Cs2	... Cs2	(1×)	217,5
Cs3	– O3	(2×)	326,9		... Cs3	(2×)	271,9
	– O1	(2×)	327,8	Cs3	... Cs3	(1×)	306,7
	– O5	(1×)	340,1				
	– O2	(2×)	341,5	Nd	– O9	(2×)	233,4
	– O6	(1×)	351,8		– O7	(2×)	233,7
	– O4	(2×)	380,9		– O8	(2×)	235,0
Si1	– O7	(1×)	156,1	Si2	– O9	(1×)	156,2
	– O1	(2×)	161,0		– O1	(2×)	161,3
	– O5	(1×)	162,8		– O2	(1×)	161,9
Si3	– O8	(1×)	155,9	Si4	– O3	(2×)	159,2
	– O6	(1×)	161,4		– O4	(1×)	159,2
	– O3	(2×)	163,2		– O2	(1×)	160,0

Tabelle 5. Ausgewählte interatomare Abstände (d [pm]) in Cs₆Nd₂Si₂₁O₄₈.

Cs1	– O1	(2×)	308,6	Cs3	– O6	(2×)	312,1
	– O14	(1×)	321,5		– O3	(4×)	359,8
	– O7	(2×)	332,0		– O9	(4×)	409,6
	– O6	(1×)	340,4		– O15	(2×)	413,6
	– O14'	(2×)	372,1				
	– O3	(2×)	375,3	Cs4	– O17	(2×)	343,6
	– O1'	(2×)	375,6		– O15	(2×)	355,6
	– O15	(1×)	385,3		– O13	(4×)	369,3
					– O16	(4×)	401,4
Cs2	– O7	(2×)	325,2		– O2	(4×)	404,2
	– O1	(2×)	328,4				
	– O12	(1×)	343,6	Nd	– O4	(1×)	232,2
	– O2	(2×)	352,6		– O7	(2×)	232,5
	– O8	(2×)	361,4		– O14	(1×)	234,1
	– O4	(2×)	367,7		– O1	(2×)	235,9
	– O11	(1×)	377,1				
Si1	– O4	(1×)	153,4	Si5	– O16	(2×)	151,9
	– O17	(1×)	161,4		– O9	(1×)	156,0
	– O2	(2×)	161,6		– O5	(1×)	158,8
Si2	– O8	(2×)	148,9	Si6	– O14	(1×)	151,4
	– O11	(1×)	158,2		– O3	(2×)	162,6
	– O10	(1×)	159,4		– O9	(1×)	164,2
Si3	– O1	(1×)	154,8	Si7	– O18	(1×)	155,4
	– O3	(1×)	159,8		– O2	(1×)	157,0
	– O6	(1×)	161,6		– O12	(1×)	159,3
	– O8	(1×)	162,5		– O13	(1×)	161,6
Si4	– O10	(2×)	154,4	Si8	– O7	(1×)	154,3
	– O17	(2×)	156,3		– O16	(1×)	157,3
					– O13	(1×)	158,3
					– O15	(1×)	163,2

ter Einbau des Ampullenmaterials (SiO₂) bei 700 °C innerhalb von 17 Tagen und einer Abkühlrate von 20 °C/h anstelle eines angestrebten Neodym(III)-Fluorid-Oxoborats erhalten werden. Gezielt darstellen lässt sich die Verbindung bei Anwendung des identischen Temperaturprogramms durch Umsetzen von Nd₂O₃, NdF₃ (beide ChemPur: 99,9 %) und SiO₂ (Merck: Kieselgel, *p. a.*) im molaren Verhältnis von 1:3:20 mit einem Überschuss an CsF (ChemPur: 99,9 %) und B₂O₃ (Riedel-deHaën, *p. a.*) als Flussmittel unter Verwendung von gasdicht verschweißten und in evakuierten Kieselglasampullen eingeschmolzenen Platinampullen.

Die beiden genannten Titelverbindungen sind luft- und hydrolysebeständig und lassen sich somit problemlos durch Waschen mit destilliertem Wasser von anhaftendem Flussmittel befreien. Ausgewählte Einkristalle geeigneter Qualität wurden jeweils für die Röntgenbeugungsuntersuchungen auf einem κ -CCD-Einkristalldiffraktometer (Fa. Bruker-Nonius) vermessen. Die Strukturlösung und -verfeinerung gelang jeweils mit dem Programmpaket SHELX [19] und die numerische Absorptionskorrektur mit dem Programm X-SHAPE auf Basis des Programms HABITUS [20]. Die Visualisierung der Strukturmodelle erfolgte mit dem Programm

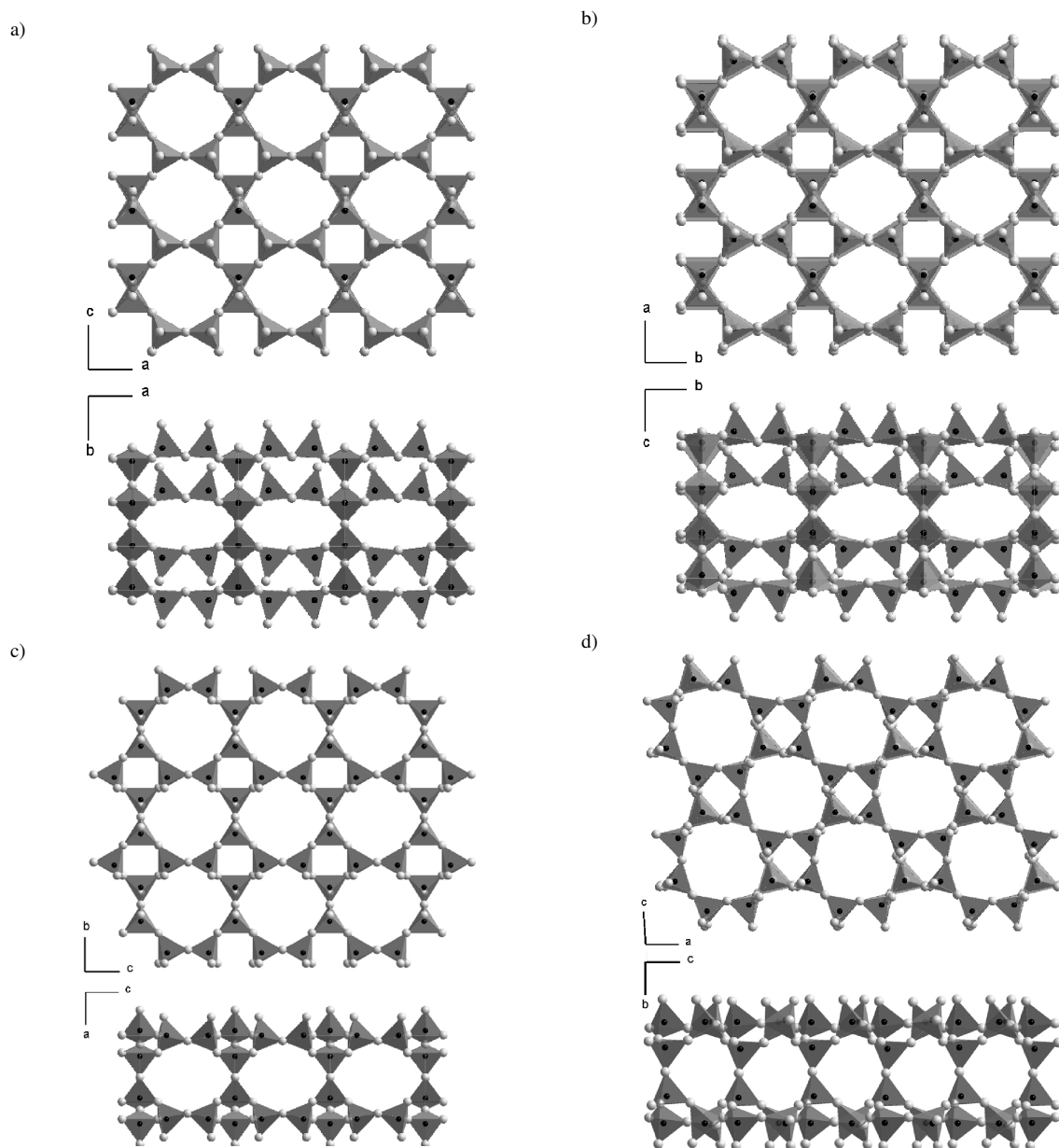


Abb. 1. Vergleich der Oxosilicat-Doppelschichten bestehend aus vier- und achtgliedrigen Ringen in den *Phyllo*-Silicaten a) $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$, b) $\text{Cs}_3\text{ScSi}_8\text{O}_{19}$, c) *Rhodesit* und d) *Monteregionit*-(Y).

DIAMOND [21]. Einzelheiten und Ergebnisse der beiden Röntgenstrukturanalysen sind in den Tabellen 1–5 zusammengefasst.

Weitere Details zu den Röntgenstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: +49-7247-808-666; E-Mail: crysd-data@fiz-karlsruhe.de, http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/depot_anforderung.html) unter Angabe der

Hinterlegungsnummer CSD-421107 für $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ und CSD-421106 für $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$ erhalten werden.

Ergebnisse und Diskussion

$\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$

Das Cäsium-Neodym-Oxosilicat der Zusammensetzung $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ kristallisiert orthorhombisch in der

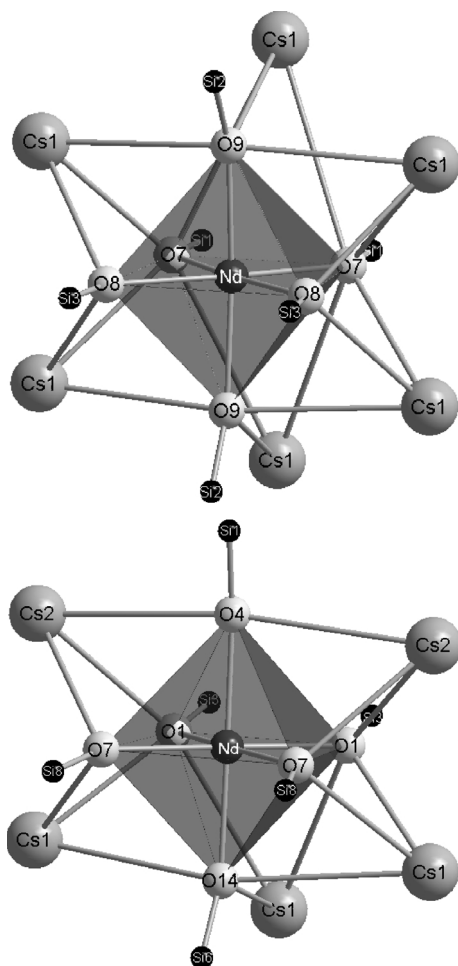


Abb. 2. Isolierte $[\text{NdO}_6]^{9-}$ -Oktaeder mit kationischer Koordinationsumgebung in Cs₃NdSi₈O₁₉ (oben) und Cs₆Nd₂Si₂₁O₄₈ (unten).

Raumgruppe *Cmcm* (Nr. 63) ($a = 705,74(5)$, $b = 2712,85(19)$, $c = 1163,72(8)$ pm; Tabelle 1) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und ist damit *nicht* isotyp zu der stöchiometrisch analogen, aber in *Pnma* (Nr. 62) kristallisierenden Verbindung Cs₃ScSi₈O₁₉ ($a = 1128,6(2)$, $b = 703,3(1)$, $c = 2671,4(5)$ pm, $Z = 4$) [11]. Die in dem Neodym-*Phyllo*-Oxosilicat vorliegenden vier kristallographisch unterschiedlichen $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder ($d(\text{Si}^{4+}-\text{O}^{2-}) = 156-163$ pm) verknüpfen stets über Ecken zu geschlossen verzweigten Dreier-Doppelschichten [22]. Diese werden in der (010)-Ebene aus vier- und achtegliedrigen Ringen gebildet, wie sie beispielsweise aus den Mineralen *Rhodesit* HKCa₂Si₈O₁₉ · (6– n) H₂O (*Pmam*, $a = 2342,8(2)$, $b = 655,7(8)$, $c = 706,4(8)$ pm) [23, 24] und

Macdonaldit BaCa₄Si₁₆O₃₆(OH)₂ · 10,4 H₂O (*Cmcm*, $a = 1408,1(1)$, $b = 1310,9(1)$, $c = 2356,0(1)$ pm) [25] bekannt sind. Aufgrund eines anderen Verzweigungsmusters (Abb. 1) der beiden jeweiligen Einzelschichten kommt es jedoch in Cs₃NdSi₈O₁₉ zu einer stärkeren Wellung der Doppelschichten als in jenen der Minerale. Durch deren Weiterverknüpfung entstehen bei der Titelverbindung zuerst achtgliedrige Ellipsen entlang [100], die zusätzlich beidseitig durch je zwei viergliedrige Bögen überbrückt werden, welche immer über eine Ecke an das erste und das vierte Silicat-Tetraeder der Ellipsen gebunden sind. Somit entstehen auch entlang [001] gewellte, achtgliedrige Ringe, die asymmetrisch zwei Silicat-Tetraeder miteinander teilen. In den beiden Mineralen *Macdonaldit* und *Rhodesit* wird die Verzweigung zwar ebenfalls an identischen Positionen realisiert, jedoch überbrückt hier lediglich ein einzelnes Silicat-Tetraeder die Ellipsenglieder, so dass die Achtringe symmetrisch über die beiden gegenüberliegenden Silicat-Doppel weiterverknüpfen. Zwischen den Oxosilicat-Doppelschichten in Cs₃NdSi₈O₁₉ kommen die Nd³⁺- und (Cs1)⁺-Kationen zu liegen. Dabei werden die Nd³⁺-Kationen auf der Wyckoff-Lage 4c lediglich von sechs O²⁻-Anionen ($d(\text{Nd}^{3+}-\text{O}^{2-}) = 233-235$ pm; Abb. 2, oben) in Form von leicht verzerrten Oktaedern koordiniert. Diese isoliert vorliegenden $[\text{NdO}_6]^{9-}$ -Oktaeder verknüpfen aber über Ecken mit den Silicat-Einheiten zu einem dreidimensionalen Gerüst. Die beiden weiteren kristallographisch unterschiedlichen Cs⁺-Kationen befinden sich in den oktagonalen Silicat-Kanälen entlang [001], wobei immer eine (Cs3)⁺-Position spiegelsymmetrisch zwischen zwei (Cs2)⁺-Positionen liegt. Die Cs⁺-Kationen selbst werden von fünfzehn (Cs1), dreizehn (Cs2) sowie zehn O²⁻-Anionen (Cs3) umgeben ($d(\text{Cs}^{+}-\text{O}^{2-}) = 323-433$ pm, Tabelle 4). Aufgrund zu kurzer Cs⁺...Cs⁺-Abstände kommt es bei zwei der drei unterschiedlichen Cäsium-Lagen zu einer statistischen Unterbesetzung (Besetzung der verschiedenen Wyckoff-Lagen: Cs1 (auf 8f): 100 %, Cs2 (ebenfalls auf 8f): 38,7 %, Cs3 (auf 8g): 16,4 %; vgl. Tabelle 2), wobei vor allem in den Kanälen nie zwei direkt nebeneinander liegende Positionen gleichzeitig besetzt werden können. Auch durch eine Tieftemperaturmessung bei 100 K war keine Ausordnung der Cs⁺-Kationen festzustellen, so dass eher von einer statischen als von einer dynamischen Fehlordnung ausgegangen werden muss.

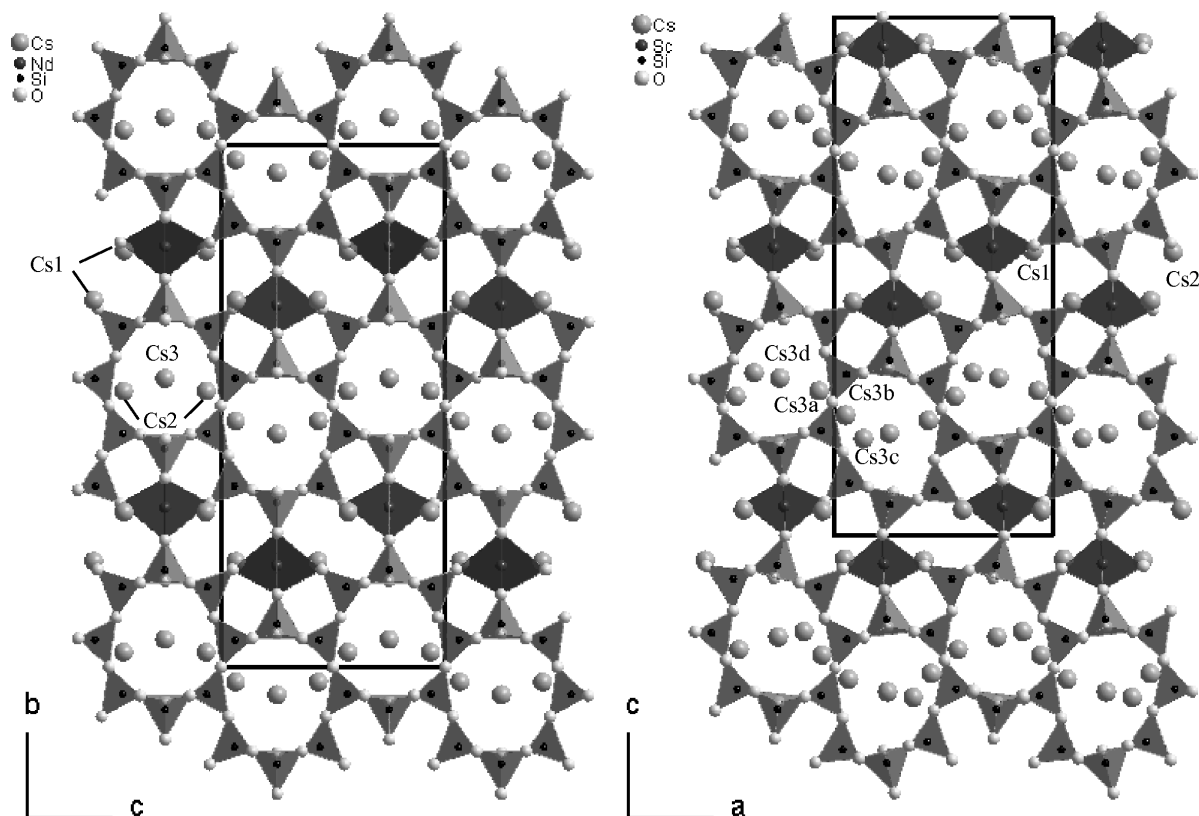


Abb. 3. Vergleichender Blick auf die Kristallstrukturen von $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ entlang [100] (rechts) und $\text{Cs}_3\text{ScSi}_8\text{O}_{19}$ entlang [010] (links).

Die bereits erwähnte, *nicht-isotype* Verbindung $\text{Cs}_3\text{ScSi}_8\text{O}_{19}$ [11] kristallisiert in der Raumgruppe $Pnma$ und somit in einer direkten Untergruppe von $Cmcm$ (klassengleicher Übergang vom Index 2 von $Cmcm$ nach $Pnma$). In der Kristallstruktur findet eine identische Kondensation sowohl der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder untereinander als auch zwischen den Oxosilicat-Doppelschichten ${}^2_{\infty}\{[\text{Si}_8\text{O}_{19}]^{6-}\}$ über isolierte $[\text{ScO}_6]^{9-}$ -Oktaeder statt, jedoch kommt es durch die fehlende Basiszentrierung des Bravais-Gitters zu einer leichten Verzerrung des dreidimensionalen Netzwerks. Außerdem liegen hier nun sechs kristallographisch unterschiedliche Cs^+ -Kationen vor. Zum einen wird die $8f$ -Lage von $(\text{Cs}1)^+$ in der Neodym-Verbindung durch zwei unterschiedliche, aber ebenfalls voll besetzte $4c$ -Lagen in der Scandium-Verbindung ersetzt, zum anderen befinden sich in den oktagonale Kanälen nun *vier* verschiedene, asymmetrisch verteilte Cäsium-Positionen (drei auf $4c$ -Lagen und eine auf der $8d$ -Lage). Da sich auch hier diese Art

von Cs^+ -Kationen zu nahe kommen, sind die Lagen wiederum statistisch unterbesetzt (Besetzung der verschiedenen Wyckoff-Lagen: Cs3a: 80 %, Cs3b: 5 %, Cs3c: 10 % (jeweils auf der Lage $4c$) und Cs3d (auf der Lage $8d$): 2,5 %). Ein direkter Vergleich der beiden Kristallstrukturen ist in Abbildung 3 gezeigt.

$\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$

Die zweite, silicatreichere Titelverbindung der Zusammensetzung $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$ ($\equiv 2 \times \text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19} + 5 \times \text{SiO}_2$) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pmmn$ (Nr. 59) mit den Achslängen $a = 2189,24(15)$, $b = 731,92(5)$ und $c = 1593,61(11)$ pm sowie zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Tabelle 1). Die hier vorliegenden acht kristallographisch unterschiedlichen $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder (Tabelle 3) verknüpfen zunächst innerhalb der (100)-Ebene jeweils über drei Ecken zu einer Einfachschicht aus Fünf- und Achtringen wie sie beispielsweise aus den Mineralen

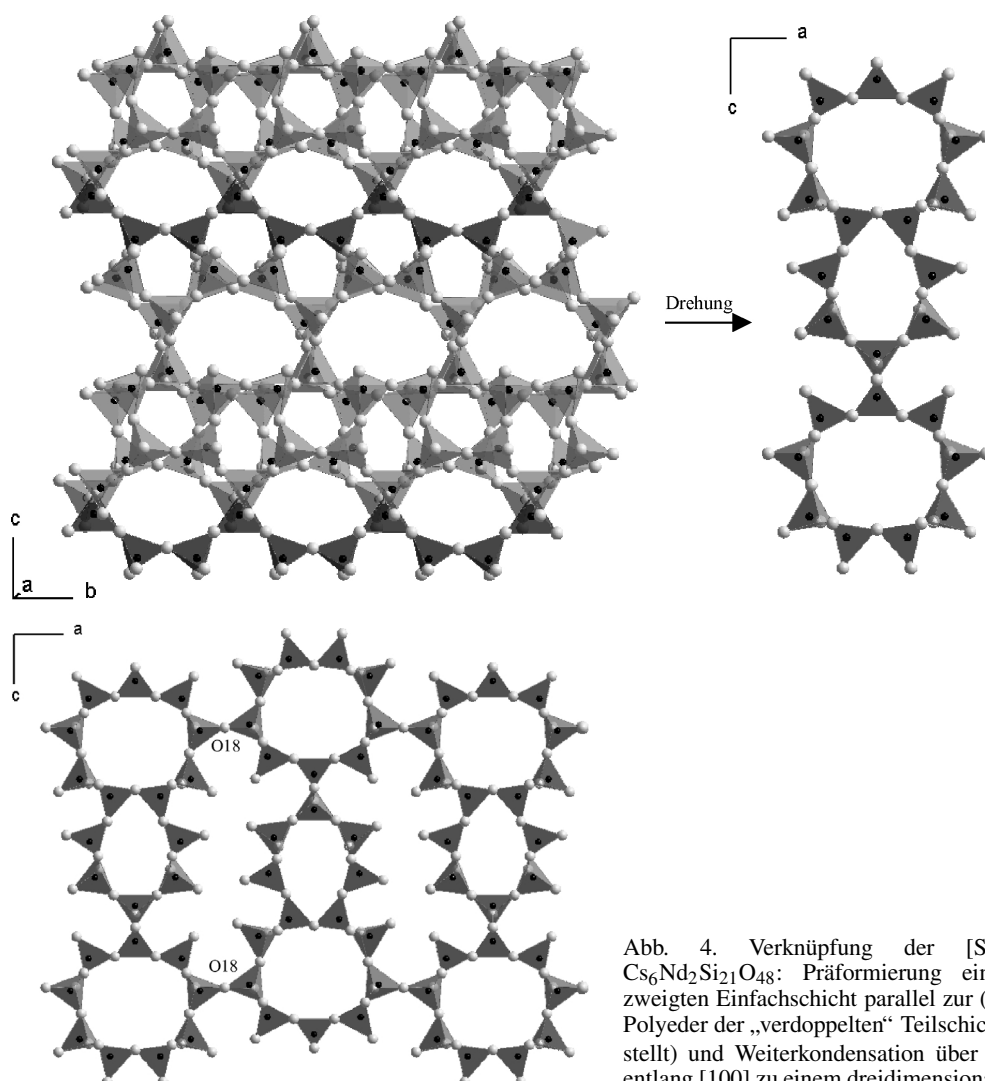


Abb. 4. Verknüpfung der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder in $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$: Präformierung einer geschlossen verzweigten Einfachschicht parallel zur (100) Ebene (oben; die Polyeder der „verdoppelten“ Teilschicht sind hellgrau dargestellt) und Weiterkondensation über die $(\text{O}18)^{2-}$ -Anionen entlang [100] zu einem dreidimensionalen Netzwerk (unten).

Nekoit $\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($n = 6 - 8$) [26, 27] und *Okenit* $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{Si}_6\text{O}_{15})_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ [28] bekannt ist. Zusätzlich verdichtet sich diese bis dahin unverzweigte Dreier-Einfachschicht durch weiteres Ankondensieren von $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern in Richtung [100] auf den ersten Blick zu einer *quasi*-Doppelschicht. Allerdings werden in den ovalen Achtringen nur vier sowie in den an dieser Seite folgenden Fünfringen nur zwei der fünf Oxosilicat-Tetraeder verdoppelt (Abb. 4, oben rechts). Durch diese „unvollständige“ Verdopplung kommt es teilweise zu einer starken Verzerrung der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder, was sich in ihrem extrem großen Abstandsintervall ($d(\text{Si}^{4+}-\text{O}^{2-}) = 149 - 164 \text{ pm}$, die individuellen Abstände sind in Tabelle 5 aufgeführt) wider-

spiegelt. Die so entstandenen geschlossen verzweigten Dreier-Einfachschichten [22] bilden entlang [001] alternierende Sieben- und Neunringe aus eckenverknüpften $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern (Abb. 4, oben links). Jede Schicht kondensiert nun auf beiden Seiten über das $(\text{O}18)^{2-}$ -Anion ($4c: 0, 0, 0$; Symmetrie: $\bar{1}$) in den Neunringen mit zwei weiteren, jeweils um 180° gedrehten Schichten zu einem dreidimensionalen Netzwerk (Abb. 4, unten). In den durch die Verknüpfung der Schichten entstehenden oktaedekagonalen Kanälen in (010) befinden sich sowohl die Nd^{3+} - als auch die $(\text{Cs}1)^+$ - und $(\text{Cs}2)^+$ -Kationen (alle auf der Wyckoff-Lage 4f). Dabei werden die Nd^{3+} -Kationen wie in $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ von sechs O^{2-} -Anionen oktaedrisch ko-

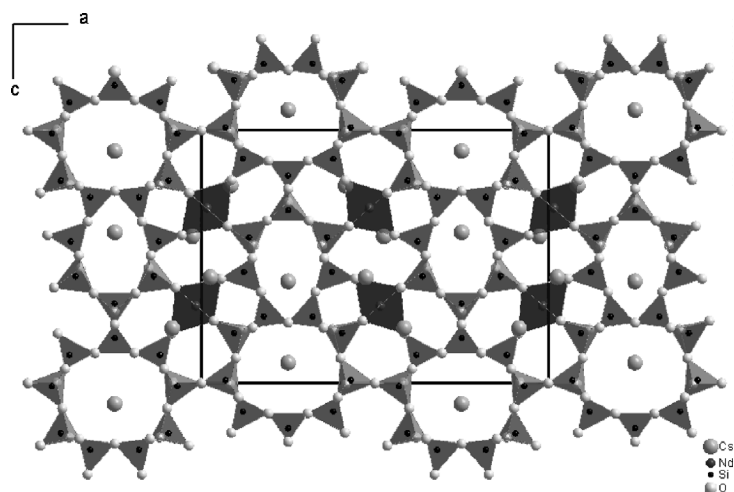


Abb. 5. Blick auf die gesamte Kristallstruktur von $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$ entlang [010].

ordiniert ($d(\text{Nd}^{3+}-\text{O}^{2-}) = 232-236$ pm; Abb. 2, unten). Zudem sind in (010) die heptagonalen und ennea-gonalen Kanäle des Oxosilicat-Netzwerks mit $(\text{Cs}3)^{+}$ - und $(\text{Cs}4)^{+}$ -Kationen (beide auf der Wyckoff-Lage 2b) besetzt (Abb. 5). Die Koordinationssphären für $(\text{Cs}2)^{+}$ und $(\text{Cs}3)^{+}$ weisen jeweils zwölf O^{2-} -Anionen auf, während $(\text{Cs}1)^{+}$ von dreizehn und $(\text{Cs}4)^{+}$ sogar von sechzehn Sauerstoffatomen ($d(\text{Cs}^{+}-\text{O}^{2-}) = 309-414$ pm, Tabelle 5) umgeben ist.

Diskussion

Bei beiden hier vorgestellten cäsiumhaltigen Neodym-Oxosilicaten wird die Kristallstruktur durch die komplex aufgebaute Oxosilicat-Teilstruktur beherrscht. Dabei werden in $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ die Oxosilicat-Doppelschichten aus Vier- und Achtringen gebildet, einem in der Silicat-Chemie sehr häufig kombiniert vorkommenden Strukturmotiv, welches aufgrund der zahlreichen Orientierungsmöglichkeiten der Silicat-Tetraeder eine sehr große Strukturvielfalt hervorbringt. So sind beispielsweise allein die Einfachschichten in den Mineralen *Apophyllit* $\text{Ca}_4\text{KFSi}_8\text{O}_{20} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ [29], *Cavansit* $\text{Ca}(\text{VO})\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [30] und *Mountainit* $\text{KNa}_2\text{Ca}_2\text{Si}_8\text{O}_{19}(\text{OH}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [31] oder auch in dem synthetisch hergestellten Oxosilicat $\text{KEu}_2\text{FSi}_4\text{O}_{10}$ [32] zwar alle aus Vier- und Achtringen, aber durch die unterschiedliche Orientierung der Oxosilicat-Tetraeder trotzdem nicht identisch aufgebaut. Zudem zeigen die für $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ beschriebenen Doppelschichten große Ähnlichkeiten etwa mit denen der Mine-

rale *Rhodesit* $\text{HKCa}_2\text{Si}_8\text{O}_{19} \cdot (6-n) \text{H}_2\text{O}$ [23, 24], *Macdonaldit* $\text{BaCa}_4\text{Si}_{16}\text{O}_{36}(\text{OH})_2 \cdot 10,4 \text{H}_2\text{O}$ [25], *Monteregianit-(Y)* $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Y}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{38} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ [33] und *Delhayelit* $\text{Na}_3\text{K}_7\text{Ca}_5\text{F}_4\text{Cl}_2(\text{Al}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{38})$ [34], wobei für $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{21}$ jedoch eine andere Verknüpfung innerhalb der Doppelschichten stattfindet. So erfolgt die Kondensation der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder in $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ (orthorhombisch, *Cmcm*) analog zu der in $\text{Cs}_3\text{ScSi}_8\text{O}_{19}$ (orthorhombisch, *Pnma*) [11], wobei die Doppelschichten in der Neodym-Verbindung durch die zusätzliche C-Zentrierung symmetrischer aufgebaut sind. Dagegen kann in $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$ durch den formal höheren SiO_2 -Anteil ($\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48} \equiv 2 \times \text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19} + 5 \times \text{SiO}_2$) sogar ein dreidimensionales Gerüst realisiert werden, das sich ausgehend von einer Schicht aus Fünf- und Achtringen konstituiert. Solche Schichten kommen beispielsweise in den Mineralen *Nekoit* $\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($n = 6-8$) [26, 27] und *Okenit* $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{Si}_6\text{O}_{15})_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ [28] vor. Für deren Weiterkondensation zum Gerüst sind aber keine vergleichbaren Verbindungen bekannt. Die $\text{Si}^{4+}-\text{O}^{2-}$ -Abstände in $\text{Cs}_3\text{NdSi}_8\text{O}_{19}$ liegen zwischen 156 und 163 pm und befinden sich damit im üblichen Bereich für höher kondensierte *Phyllo*-Oxosilicate (vgl. *Rhodesit*: 157–164 pm [23, 24], *Delhayelit*: 157–162 pm [34], $\text{Cs}_3\text{ScSi}_8\text{O}_{19}$: 156–164 pm [11], α - $\text{K}_3\text{NdSi}_6\text{O}_{15} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: 158–164 pm [16], β - $\text{K}_3\text{NdSi}_6\text{O}_{15}$: 157–165 pm [17]) oder gar *Tecto*-Oxosilicaten ($\text{K}_3\text{NdSi}_7\text{O}_{17}$: 156–165 pm [18], $\text{K}_2\text{CeSi}_6\text{O}_{15}$: 158–164 pm [35]). Im hier vorgestellten *Tecto*-Oxosilicat $\text{Cs}_6\text{Nd}_2\text{Si}_{21}\text{O}_{48}$ wird der

Abstandsbereich nach unten hin stark aufgeweitet, und es treten Si⁴⁺–O^{2–}-Abstände von 149 bis 164 pm auf. Die sehr kurzen Abstände befinden sich im *nicht* verdoppelten Bereich der parallel (100) verlaufenden Oxosilicat-Schichten (vgl. Abb. 4, oben rechts). Solch eine Kompression der Abstände ist zwar relativ selten, kann aber strukturbedingt auch in anderen Verbindungen, so zum Beispiel in NaNd[SiO₄] (151–166 pm) [12], in A-Pr₂[Si₂O₇] (147–173 pm) [36], in K₄Lu₂Si₈O₂₀(OH)₂ (149–172 pm) [37] oder auch im Mineral *Sazhinit* Na₂CeSi₆O₁₄(OH) · 1,5 H₂O (150–173 pm) [38] beobachtet werden. Sowohl die in Cs₃NdSi₈O₁₉ realisierte Kondensation der Einzelschichten zu Doppelschichten über das (O4)^{2–}-Anion als auch die Weiterverknüpfung der Schichten zum Gerüst über das (O18)^{2–}-Anion in Cs₆Nd₂Si₂₁O₄₈ findet über lineare Si–O–Si-Brücken statt. An den analogen Vernetzungsstellen in Cs₃ScSi₈O₁₉ [11] und *Rhodesit* [23, 24] sind diese Brücken mit jeweils 175° ebenso fast linear, und auch im *Tecto*-Oxosilicat K₃NdSi₇O₁₇ [18] tritt eine lineare Si–O–Si-Brücke auf. Die weiteren Si–O–Si-Winkel, welche innerhalb der zugrunde liegenden Schichten vorkommen, überstreichen Werte zwischen 140 und 150° für Cs₃NdSi₈O₁₉ sowie zwischen 136 und 162° für Cs₆Nd₂Si₂₁O₄₈ und sind damit ebenfalls mit denen der anderen Verbindungen gut vergleichbar (Cs₃ScSi₈O₁₉: 131–154° [11], *Rhodesit*: 135–150° [23, 24], K₃NdSi₇O₁₇: 126–146° [18] und NaNdSi₆O₁₄: 143–167 [15]). Auch die O–Si–O-Winkel liegen durch die rigiden Strukturvorgaben in Cs₆Nd₂Si₂₁O₄₈ in einem etwas weiteren Intervall (97–125°) als bei Cs₃NdSi₈O₁₉ (104–114°) oder auch beispielsweise Cs₃ScSi₈O₁₉ (103–115°) [11], *Rhodesit* (104–115°) [23, 24], K₃NdSi₇O₁₇ (101–117°) [18], NaNdSi₆O₁₄ (102–116) [15] und *Sazhinit* (95–117°) [38].

In beiden Verbindungen weisen die jeweils kristallographisch singulären Nd³⁺-Kationen lediglich

eine oktaedrische Sauerstoffumgebung (Nd³⁺–O^{2–}-Abstände: 233–235 pm in Cs₃NdSi₈O₁₉ [39], 232–236 pm in Cs₆Nd₂Si₂₁O₄₈ [40]) auf, obwohl eher eine sieben- oder achtfache Koordination für das zu den größeren Lanthanoid-Kationen zählende Nd³⁺ zu erwarten wäre. Allerdings beträgt der Abstand zu dem jeweils nächstfolgenden siebenten O^{2–}-Anion 383 bzw. 381 pm und ist damit viel zu weit entfernt, um noch als koordinativ wirksam berücksichtigt werden zu können. So wird auch bei Berechnungen der δ-ECoN-Werte (ECoN: *Effective Coordination Number*, nach Hoppe [41]) beide Male ein Beitrag von Null für diese „nächstmöglichen“ Liganden erhalten, woraus stets eine eindeutige Koordinationszahl von nur sechs für die Nd³⁺-Kationen in beiden Verbindungen resultiert. Eine solche oktaedrische Umgebung lässt sich aber ebenfalls für alle Nd³⁺-Kationen in den bisher bekannten, höher kondensierten Kalium-Neodym(III)-Oxosilicaten (α-K₃NdSi₆O₁₅ · 2 H₂O: *d*(Nd–O) = 233–237 pm [16], β-K₃NdSi₆O₁₅: *d*(Nd–O) = 235–240 pm [17], K₃NdSi₇O₁₇: *d*(Nd–O) = 237–243 pm [18]) antreffen. Zudem sind auch die beiden kristallographisch unterschiedlichen Nd³⁺-Kationen im quaternären Oxosilicat K₃Nd[Si₂O₇] [14] nur oktaedrisch koordiniert (*d*(Nd–O) = 234–241 pm). Somit scheint zum einen die Komplexität der Oxosilicat-Verknüpfung, zum anderen der Einbau von großen Alkalimetall-Kationen in diesen Systemen mit verantwortlich für die niedrige Koordinationszahl der Nd³⁺-Kationen zu sein.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, Bonn) im Rahmen des SFB 1166 „Lanthanoidspezifische Funktionalitäten in Molekül und Material“ und dem Land Baden-Württemberg (Stuttgart) für die finanzielle Unterstützung sowie Dr. Falk Lissner, Dr. Ingo Hartenbach und Dr. Sabine Strobel für die Datensammlungen am κ-CCD-Einkristalldiffraktometer.

- [1] T. Nikelski, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2028–2033.
- [2] T. Nikelski, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2200–2205.
- [3] C. Sieke, T. Nikelski, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 819–823.
- [4] T. Nikelski, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart (Deutschland) **2004**.

- [5] L. R. Batsanova, L. A. Novosel'tseva, A. I. Madaras, *Inorg. Mater. [USSR]* **1974**, 10, 530–533.
- [6] A. Haberer, H. Huppertz, *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 888–895.
- [7] H. Müller-Bunz, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2750–2756.
- [8] G. Corbel, R. Retoux, M. Leblanc, *J. Solid State Chem.* **1998**, 139, 52–56.

- [9] E. Antic-Fidancev, G. Corbel, N. Mercier, M. Leblanc, *J. Solid State Chem.* **2000**, 153, 270–274.
- [10] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751–767.
- [11] U. Kolitsch, E. Tillmanns, *Mineral. Mag.* **2004**, 68, 677–686.
- [12] A. V. Chichagov, N. V. Belov, *Geokhimiya* **1968**, 1968, 1456–1461.
- [13] D. Yu. Pushcharovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1978**, 242, 835–838.
- [14] M. S. Hwang, H. Y.-P. Hong, M. C. Cheng, Y. Wang, *Acta Crystallogr.* **1987**, C43, 1243–1243.
- [15] O. G. Karpov, D. Yu. Pushcharovskii, E. A. Pobedinskaya, N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1976**, 228, 88–91.
- [16] S. M. Haile, B. J. Wuensch, *Acta Crystallogr.* **2000**, B56, 335–348.
- [17] S. M. Haile, B. J. Wuensch, *Acta Crystallogr.* **2000**, B56, 349–362.
- [18] S. M. Haile, B. J. Wuensch, *Acta Crystallogr.* **2000**, B56, 773–779.
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXS/L-97, Programs for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland) **1997**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112–122.
- [20] W. Herrendorf, H. Bärnighausen, HABITUS (version 1.06), Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur, Universitäten Karlsruhe und Giessen, Karlsruhe, Giessen (Deutschland) **1996**. Version X-SHAPE, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt (Deutschland) **1999**.
- [21] K. Brandenburg, DIAMOND, Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact – K. Brandenburg & H. Putz GbR, Bonn (Deutschland), **1999**.
- [22] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo **1985**.
- [23] K.-F. Hesse, *Z. Kristallogr.* **1987**, 178, 98–99.
- [24] K.-F. Hesse, F. Liebau, S. Merlino, *Z. Kristallogr.* **1992**, 199, 25–48.
- [25] E. Cannillo, G. Rossi, L. Ungaretti, *Atti Accad. Naz. Linc., Sci. Fis. Mat. Nat., Rend. Ser. 8* **1968**, 45, 399–414.
- [26] A. Alberti, E. Galli, *Amer. Mineral.* **1980**, 65, 1270–1276.
- [27] A. W. Nicol, *Acta Crystallogr.* **1971**, B27, 469–476.
- [28] S. Melino, *Amer. Mineral.* **1983**, 68, 614–622.
- [29] W. H. Taylor, S. Naray-Szabo, *Z. Kristallogr.* **1931**, 77, 146–159.
- [30] H. T. Evans, Jr., *Amer. Mineral.* **1973**, 58, 412–424.
- [31] N. V. Zubkova, I. V. Pekov, D. Yu. Pushcharovskii, N. V. Chukanov, *Z. Kristallogr.* **2009**, 224, 389–396.
- [32] H. Jacobsen, G. Meyer, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 348–350.
- [33] S. Ghose, P. K. Sen Gupta, C. F. Campana, *Amer. Mineral.* **1987**, 72, 365–374.
- [34] E. Cannillo, G. Rossi, L. Ungaretti, *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol.* **1970**, 26, 63–75.
- [35] O. G. Karpov, E. A. Pobedinskaya, N. V. Belov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1977**, 22, 215–216.
- [36] J. Felsche, *Naturwissenschaften* **1970**, 57, 669–670.
- [37] M. I. Chiragov, Kh. S. Mamedov, T. Z. Kulieva, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1983**, 28, 1204–1206.
- [38] N. G. Shumyatskaya, A. A. Voronkov, Yu. A. Pyatenko, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1980**, 25, 419–423.
- [39] M. C. Schäfer, M. Laupheimer, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2008**, Suppl. 28, 61.
- [40] M. C. Schäfer, Th. Schleid, *Z. Kristallogr.* **2007**, Suppl. 25, 103.
- [41] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52–63; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 95–106; *Z. Kristallogr.* **1979**, 150, 23–52.