

der analogen Umsetzung von 0.77 g „GaI“ (2.9 mmol bezogen auf GaI) – bei dessen Herstellung Gallium in 100% Überschuß eingesetzt wird – mit 0.96 g (2.0 mmol) LiSi(SiMe₃)₃ · 3THF werden 0.07 g **1b** (8%), 0.55 g **2** (39%) und 0.07 g **3** (9%) isoliert.

2: ¹H-NMR (250 MHz, [D₈]THF, 300 K): $\delta = 0.282, 0.276$ (je s, 1:2, 81 H, SiMe₃), 0.24 (s, 27 H, SiMe₃); ¹H-NMR (250 MHz, [D₈]THF, 323 K): $\delta = 0.297, 0.290$ (je s, 1:1, 81 H, SiMe₃), 0.26 (s, 27 H, SiMe₃) [dies deutet auf einen Angriff von THF auf die Ga-I-Brücken hin]; ¹³C-NMR ([D₈]THF; 300 K): $\delta = 5.0, 4.5, 3.9$ (SiMe₃); ²⁹Si-NMR ([D₈]THF, 300 K): $\delta = -7.5$ (3 SiMe₃), -9.0 (1 SiMe₃), -114.0 (3 Si), -121.5 (1 Si); MS (70eV): ausgewählte, charakteristische Peaks: *m/z* (%): 1322(1) [Ga₄Hypersilyl₄I⁺ - SiMe₃], 1085(12) [Ga₄Hypersilyl₂I₂⁺], 73(100) [SiMe₃].

3: ¹H-NMR ([D₈]Toluol, 300 K): $\delta = 3.49$ (OCH₃), 170 (CH₂), 0.49 (SiMe₃); MS (70eV): ausgewählte, charakteristische Peaks: *m/z* (%): 843(0.5) [Ga₃Hypersilyl₂I₂⁺], 565(7) [GaHypersilyl₂I₂⁺], 232(100) [Hypersilyl⁺⁻-Me].

Eingegangen am 20. Juni 1997 [Z 10572]

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Elektronenmangel · Gallium · Hauptgruppenelemente · Silicium

- [1] a) W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1386; b) C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *ibid.* **1996**, *108*, 141 bzw. **1996**, *35*, 129; c) N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schwenk, W. Kaim, A. Klein, T. Scheiring, *ibid.* **1997**, *109*, 1258 bzw. **1997**, *36*, 1213.
- [2] a) X.-W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7578; b) X.-W. Li, Y. Xie, P. R. Schreiner, K. D. Gripper, R. C. Crittenden, C. F. Campana, H. F. Schaefer, G. H. Robinson, *Organometallics* **1996**, *15*, 3798.
- [3] D. Loos, H. Schnöckel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1059.
- [4] C. V. Doriat, M. Friesen, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2057; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1969.
- [5] a) W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364; b) G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 107.
- [6] O. T. Beachley, Jr., J. C. Pazik, M. J. Noble, *Organometallics* **1994**, *13*, 2885.
- [7] M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2763.
- [8] a) H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 91; b) G. Gutekunst, A. G. Brook, *ibid.* **1982**, 225, 1; c) A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2694.
- [9] M. C. Kuchta, J. B. Bonnano, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10914.
- [10] Daten zu den Kristallstrukturanalysen: STOE-IPDS, Mo_{Kα}-Strahlung, Strukturlösung mit direkten Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate gegen *F*². Wasserstoffatome als riding model. Verwendetes Programm: Siemens SHELLXTL 5.0 (PC). **2:** C₅₂H₁₄₀Ga₄I₃Li₀Si₂₄ · 0.25C₄H₁₀O, Kristallgröße: 0.20 × 0.15 × 0.15 mm, monoklin, Raumgruppe *P2*/*c*, *a* = 1763.3(2), *b* = 23773.3(3), *c* = 25174.5(5) pm, $\beta = 99.91(2)$ °, *V* = 10.395(3) nm³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}} = 1.255$ g cm⁻³, $\mu = 2.13$ mm⁻¹, 41561 gemessene Reflexe in $2\theta = 4-50$ °, 16324 (13847 mit *F* > 4*σ*(*F*)) unabhängige Reflexe, 945 Parameter, $R_1 = 0.043$, *wR*₂ = 0.135 (alle Daten), max. Restelektronendichte 0.82 e Å⁻³. Zwei Hypersilylgruppen sind derart fehlgeordnet, daß für jede der drei Trimethylsilylgruppen zwei Siliciumlagen beobachtet werden, 2/3 der Kohlenstoff-Atome aber keine gesplitteten Lagen zeigen. **3:** C₇₀H₁₉₄Ga₄Li₀Si₂₄, Kristallgröße: 0.20 × 0.20 × 0.15 mm, monoklin, Raumgruppe *C2/c*, *a* = 2060.0(4), *b* = 2280.4(5), *c* = 2929.0(6) pm, $\beta = 108.25(3)$ °, *V* = 13.067(5) nm³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}} = 1.224$ g cm⁻³, $\mu = 2.078$ mm⁻¹, *F*(000) = 5056, 38397 gemessene Reflexe in $2\theta = 4-48$ °, 10081 (6456 mit *F* > 4*σ*(*F*)) unabhängige Reflexe, 830 Parameter, $R_1 = 0.044$, *wR*₂ = 0.127 (alle Daten), max. Restelektronendichte 0.82 e Å⁻³. Die hochgradige Fehlordnung des Li(THF)₄-Ions, kann durch ein gesplittetes Modell nur unzureichend beschrieben werden. Das Ga₄-Gerüst zeigt ebenfalls eine geringe Fehlordnung (96.4), die einer Dehnung um eine *C₂*-Achse senkrecht zur Ga₇-Ebene entspricht. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76433 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-407072 (**2**) und CSD-407017 (**3**) angefordert werden.
- [11] G. Linti, W. Köstler, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 550.
- [12] a) J. C. Beamish, M. Wilkinson, I. J. Worrall, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2026. – b) G. Gerlach, W. Höhne, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *486*, 7.
- [13] G. Linti, R. Frey, A. Appel, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 561.
- [14] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 99; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 58.
- [15] DFT-Rechnungen mit RI-Näherung mit dem Programm paket TURBO-MOLE; B-P86 Funktional, SV(P)-Basis, R. Ahlrichs, **1996**.
- [16] R. L. Wells, S. Shafeezad, A. T. McPhail, C. G. Pitt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1823.

Durch Rasterkraftmikroskopie atomar aufgelöste Struktur an den Bruchflächen eines Ba/Si/O/C-Glases**

Wolfgang Raberg, Volker Lansmann, Martin Jansen* und Klaus Wandelt*

Zu den amorphen Feststoffen^[1] zählen die sehr umfangreiche und vielseitige Werkstoffklasse der klassischen oxidierten Gläser sowie ausgesprochen zukunftsträchtige Materialien wie die amorphen Halbleiter^[2] und Hochleistungskeramiken,^[3] doch zwischen der Bedeutung der amorphen Feststoffe und dem zuverlässigen Wissen über ihre Struktur^[4] besteht eine auffällige Diskrepanz. So versagt das hochentwickelte und wirksame Methodenrepertoire zur Strukturaufklärung von Molekülen und kristallinen Festkörpern weitgehend bei der Anwendung auf Gläser. Recht zuverlässig können mit spektroskopischen Methoden Teilinformationen über die Nahordnung (erste Koordinationsphäre) erhalten werden;^[5] doch trotz beachtlicher Fortschritte, z.B. bei der magnetischen Kernresonanz (Spinecho- und Doppelresonanzverfahren)^[6] und bei den Beugungsmethoden (Bestimmung partieller Strukturfaktoren),^[7] sind für die Ordnungen über mittlere und große Entfernnungen mit diesen Methoden nur Durchschnittswerte zugänglich. Daher ist es bisher nur in Einzelfällen wie bei den amorphen Elementmodifikationen^[8] gelungen, konkrete und detaillierte Strukturmodelle aufzustellen, die alle experimentellen Befunde widerspruchsfrei erklären.

Da die meisten struktursensitiven Sonden bei der Anwendung auf amorphe Stoffe an die Grenze ihrer Leistungsfähigkeit stoßen und daher keine eindeutigen Informationen liefern können, besteht ein Weg darin, möglichst viele verschiedene Methoden einzusetzen, um überlappende und komplementäre Strukturinformationen zu erhalten. Diese können auf innere Konsistenz geprüft und mit Simulationsmethoden zu einem konkreten Strukturmodell zusammengefügt werden, aber auch ein so abgeleitetes Modell liefert die Strukturinformationen nur indirekt. Der bessere Weg ist die Anwendung von Methoden, die eine direkte Abbildung der Struktur ermöglichen. Dazu gehören in jüngster Zeit die Rastersondenmethoden. In dieser Zuschrift stellen wir die erste, mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (AFM)^[9] erstellte Abbildung einer Glasbruchfläche in echter atomarer Auflösung vor; diese Abbildung ermöglicht unmittelbare Einblicke in die Glasstruktur.

Als Modellsystem wurde ein Bariumsilicatglas gewählt, da hier gute Kontraste und ein differenziertes Abstandsspektrum zu erwarten waren. Darüber hinaus sind die Kristallstrukturen mehrerer kristalliner Bariumsilicate^[10] bekannt, anhand derer eine Zuordnung der beobachteten Strukturmotive möglich sein sollte. Zur Erhöhung der Rigidität des Silicatgerüsts wurde Kohlenstoff zugesetzt, dessen Einbau ²⁹Si-MAS-NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.^[11] Die mit

[*] Prof. Dr. M. Jansen, Dipl.-Chem. V. Lansmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/73-5660
E-mail: unc419@ibm-rhrz.uni-bonn.de
Prof. Dr. K. Wandelt, Dipl.-Phys. W. Raberg
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Wegelestraße 12, D-53115 Bonn
Telefax: Int. + 228/73-2551

[**] Die Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 408 (Anorganische Festkörper ohne Translationsymmetrie) durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

dem Kohlenstoffeinbau verbundene Erhöhung der Glasumwandlungstemperatur^[11] ist ein Indiz für die höhere Vernetzung im oxicarbidischen gegenüber dem rein oxidischen Glas. Ein Bruchstück des Glases wurde im Ultrahochvakuum (UHV) entgast und die Bruchfläche rasterelektronenmikroskopisch im Kontaktmodus untersucht. Auf einem Ausschnitt von 1000 nm × 1000 nm (Abb. 1) der unbehandelten Bruchfläche

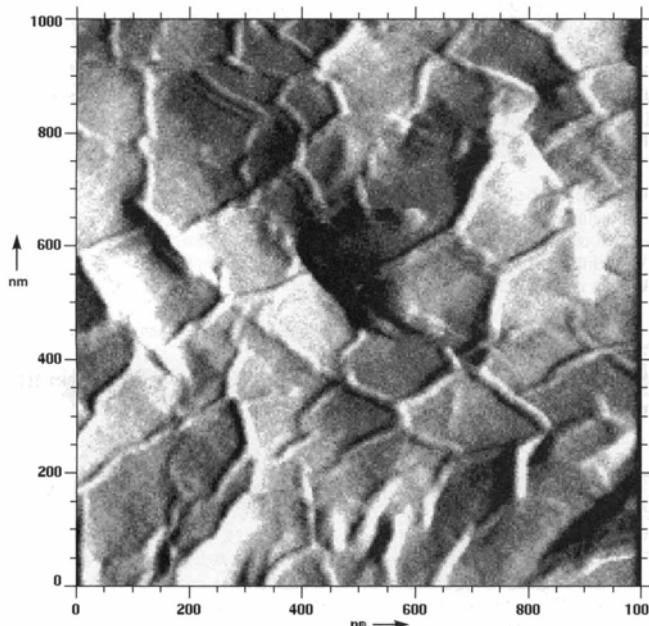


Abb. 1. AFM-Aufnahme im Kraftmodus eines Ausschnittes der Glasbruchfläche vor dem Ausheizen der Probe (maximale Höhendifferenz 50 nm).

erkennt man eine ausgeprägte granulare Struktur mit Domänen von 150 bis 200 nm. Diese Strukturen konnten bei einer früheren, rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung (übliche laterale Auflösung: 200 nm) nicht erfaßt werden. Die Ursache für die Bildung der Domänenwände und deren Zusammensetzung sind nicht bekannt. Eine naheliegende Erklärung wäre eine beginnende Phasenseparation.

Da innerhalb der Domänen die Oberflächenrauheit nur gering ist, gelingt die Abbildung der Spaltflächenstruktur in atomarer Auflösung. Die topographische Aufnahme in Abbildung 2 nach dem mehrstündigen Entgasen der Probe bei 400 K zeigt einen Ausschnitt der Größe 3.9 nm × 3.9 nm. Die Abstände zwischen den hellen Flecken, die bei diesem Abbildungsmodus Erhöhungen entsprechen, liegen im Bereich der für dieses System erwarteten interatomaren Abstände und belegen, daß tatsächlich eine atomare Auflösung erzielt worden ist. Es gibt keine Anzeichen für periodische Strukturen, allenfalls sind vereinzelt regelmäßige Strukturunterschiede wie Ringe und Ketten zu erkennen.

In Abbildung 3 ist die zu Abbildung 2 gehörende Paarverteilungsfunktion wiedergegeben, die im folgenden verglichen werden soll mit den charakteristischen Strukturmerkmalen eines kristallinen Bariumsilicats und den experimentell durch Röntgen-^[12] und Neutronenbeugung^[12] an einem Bariumdisilicatglas sowie durch Elektronenbeugung^[13] am hier untersuchten oxicarbidischen Glas ermittelten Paarverteilungsfunktionen. Dabei entspricht die Paarverteilungsfunktion in Abbildung 3 weitgehend denen, die aus Abbildungen anderer

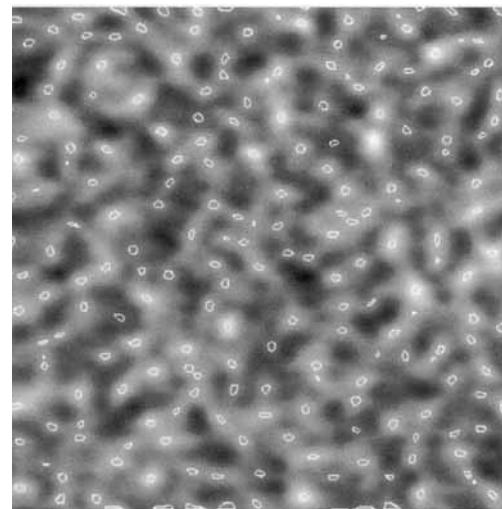


Abb. 2. Topographische AFM-Aufnahme (Konstante-Kraft-Modus, $F = 25$ nN) eines 3.9 nm × 3.9 nm großen Ausschnittes des Ba/Si/O/C-Glases in atomarer Auflösung nach mehrstündigem Ausheizen der Probe bei 400 K. Die weiß umrandeten Bereiche entsprechen den Atompositionen, die für die Berechnung der Paarkorrelationsfunktion verwendet wurden. Die Grauskala erstreckt sich über eine Höhe von 0.3 nm.

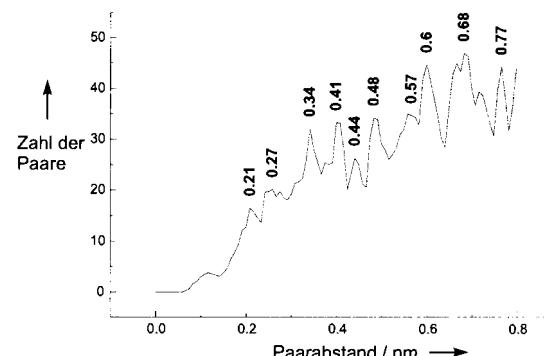


Abb. 3. Aus der Abbildung 2 ermittelte Paarverteilungsfunktion.

Probenbereiche erhalten werden. Bei einer vollständig regellosen Abstandsverteilung würde man einen einfachen linearen Anstieg der Paarverteilungsfunktion erwarten, eine Tendenz, die in der Tat aus Abbildung 3 deutlich wird. Entscheidend ist aber, daß der linear ansteigende Untergrund durch Maxima überlagert ist, die auf eine Häufung bestimmter charakteristischer Abstände hinweisen.

Der kürzeste Abstand von 0.16 nm in der kristallinen Referenzsubstanz, der sowohl durch Elektronenbeugung am Ba/Si/O/C-Glas als auch durch Röntgen- und Neutronenbeugung eines Bariumdisilicatglases ermittelt wurde (Tabelle 1), wurde bei den AFM-Untersuchungen nicht festgestellt. Da dieser Abstand einer Si-O-Bindung entspricht, spricht der Befund dafür, daß sich keine Si-Atome in der Oberfläche befinden, sondern die SiO₄-Tetraeder erhalten geblieben sind. Gestützt wird diese Interpretation durch das Fehlen eines Maximums bei 0.3 nm, dem im kristallinen Ba₂Si₂O₅ ein Si-Si-Abstand entspricht. Der durch AFM-Untersuchungen ermittelte Abstand von 0.27 nm läßt sich in Übereinstimmung mit den übrigen Werten einem Ba-O- und einem O-O-Abstand (Tetraederkante) zuordnen. Dagegen findet man für den Abstand von 0.21 nm keine Entsprechung bei den Vergleichsdaten; möglicherweise repräsentiert dieser Wert einen O-C-

Tabelle 1. Aus Paarverteilungsfunktionen ermittelte Abstände [nm] und entsprechende Abstände in kristallinem BaSi₂O₅[a].

Aus AFM am Ba/Si/O/C-Glas	Aus Elektronenbeugung am Ba/Si/O/C-Glas [13]	Aus Neutronen- und Röntgenbeugung am BaSi ₂ O ₅ -Glas [12]	In kristallinem BaSi ₂ O ₅ [14]	Zuordnung
–	0.165	0.16	0.16	Si–O
0.21	–	–	–	C–O (?)
0.27	0.28	0.27	0.26	O–O
			0.27	Ba–O
–	–	–	0.30	Si–Si
0.34	–	0.34	0.35	Ba–Si
			0.35	Si–O
0.41	0.424	0.415	0.4	Ba–O
			0.4	Ba–Si
			0.4	O–O
			0.41	Si–O
0.44	–	–	0.45	Ba–Ba
0.48	0.50	0.494	0.48	MRO
0.57		0.53		MRO
0.6				MRO
0.68				MRO
0.77	0.78	0.78	0.77	MRO

[a] Abstände über 0.45 nm sind vorerst keinem Abstandspaar zugeordnet und werden allgemein einer Ordnung über mittlere Entfernungen zugeschrieben.

Abstand (Kante eines SiO_3C -Tetraeders). In gleicher Weise lassen sich die weiteren Abstände bei 0.34, 0.41 und 0.44 nm sinnvoll einordnen. Der Abstand von 0.34 nm lässt sich anscheinend nur unter Einbeziehung von Si-Atomen erklären. Dies steht aber nicht im Widerspruch zum Fehlen von Si-Atomen an der Oberfläche, denn der Abstand kann z. B. dem zwischen einem senkrecht (bezogen auf die Oberfläche) oberhalb eines Siliciumatoms liegenden Sauerstoffatom und einem Nachbaratom entsprechen. Im Bereich größerer Abstände gibt es weitere Maxima, die eindeutig für eine Ordnung über mittlere Entferungen im Glas sprechen und deren eindeutige Zuordnung noch aussteht. Besonders auffällig ist ein Maximum bei etwa 0.77 nm, das sowohl bei den Beugungsexperimenten als auch den AFM-Untersuchungen auftritt und einer der Gitterkonstanten von Bariumdisilicat entspricht.

Die hier erstmals vorgestellte Direktabbildung von Bruchflächen amorpher Festkörper durch Kraftmikroskopie hat als Instrument zur Aufklärung der Volumenstrukturen von Gläsern zwei mögliche Schwachpunkte: Zum einen können die Strukturen an der Spaltfläche relaxieren und dann nicht mehr exakt der Anordnung der Atome im Volumen entsprechen, zum anderen wird die Spaltung bevorzugt an den schwächeren Bindungen stattfinden, wodurch diese Bereiche in den Abbildungen überproportional vertreten wären. Da bei hochvernetzten Gläsern mit geringer Kristallisationsneigung die Relaxation der Oberflächenatome nur zu displazieren, nicht jedoch zu rekonstruktiven Strukturveränderungen führen wird, kann man aber erwarten, daß die Grundprinzipien (Wiederholung von Mustern, Ringgrößen, Reste an Translationssymmetrie) der Ordnung über mittlere und große Entfernungen erhalten bleiben und zutreffend wiedergegeben werden. Beim Ba/Si/O/C-Glas wird diese Annahme eindrucksvoll bestätigt durch die gute Übereinstimmung der Ergebnisse der Kraftmikroskopie mit davon unabhängig erhaltenen Strukturinformationen.

Die Kraftmikroskopie ist allen anderen experimentellen Verfahren zur Aufklärung der Strukturen von Festkörpern ohne Translationssymmetrie insofern überlegen, als sie eine Direktabbildung ermöglicht und damit geeignet ist, viele der erhaltenen Strukturmöglichkeiten.

spekulativen Vorstellungen über die Strukturen von Gläsern auf eine verlässlichere Basis zu stellen. Für den Fall des hier untersuchten Glases kann die fundamentale, schon klassische Streitfrage der Glasforschung, die die Hypothesen von Zachariassen^[15] (Netzmodell) und von Lebedew^[16] (Kristallittheorie) betrifft, eindeutig zugunsten des Netzmodells entschieden werden.

Experimentelles

Das Ba/Si/O/C-Glas wurde hergestellt durch Aufschmelzen einer Mischung aus BaCO_3 , SiO_2 und SiC im HF-Ofen unter Argonatmosphäre in einem BN-Tiegel, der in einem Graphittiegel als Ankopplungstiegel stand. Die aufgeschmolzene Mischung wurde etwa 30 min bei 1650°C gehalten und nach Ausschalten des Ofens mit einem kräftigen Argonstrom abgeschreckt (ca. 10 Grad pro Sekunde bis 700°C). In der Ausgangsmischung des Glases lag das Kationenverhältnis Ba:Si bei 37:63 und der über das SiC eingebrachte Kohlenstoffgehalt bei 3 Atom-%.

Die Bruchprobe wurde im UHV zur Desorption von adsorbierten Gasen, u.a. H₂O, einige h auf 400 K erwärmt. Die Abbildungen wurden anschließend mit dem Rasterkraftmikroskop (Omicron Vakuumphysik) im Kontaktmodus unter Verwendung von Silicium-Einkristall-Cantilevern (Nanosensoren) mit Auflagekräften zwischen 25 nN und 50 nN aufgenommen [17].

Eingegangen am 5. Juni 1997 [Z10511]

Stichwörter: Amorphe Materialien · Gläser · Rasterkraftmikroskopie · Strukturaufklärung

- [1] *Materials Science and Technology*, Vol. 9 (Hrsg.: J. Zarzycki), VCH, Weinheim, **1991**.
 - [2] P. G. Le Comber, *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, *115*, 1.
 - [3] a) H. P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 328; b) M. Jansen, *Solid State Ionics*, im Druck.
 - [4] S. R. Elliot, *Physics of Amorphous Materials*, 2. Aufl., Longman Scientific & Technical, Harlow, Essex, **1990**.
 - [5] *Experimental Techniques of Glass Science* (Hrsg.: C. J. Simmons, O. H. El-Bayoumi), The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, **1993**.
 - [6] H. Eckert in *NMR Basic Principles and Progress*, Vol. 33, (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig), Springer, Berlin, **1994**, S. 127.
 - [7] P. Lamparter, S. Steeb in *Materials Science and Technology*, Vol. I (Hrsg.: Y. von Gerold), VCH, Weinheim, **1993**, S. 217.
 - [8] D. R. McKenzie, *Rep. Prog. Phys.* **1996**, *59*, 1611.
 - [9] a) G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930; b) K. Ichikawa, *J. Phys. I* **1995**, *7*, L135; c) T. M. Schaub, D. E. Bürgler, C. M. Schmidt, H.-J. Güntherodt, *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, *205*–*207*, 748.
 - [10] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**.
 - [11] V. Lansmann, W. Hoffbauer, N. Wartner, W. Mader, M. Jansen, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1635.
 - [12] H. Hasegawa, I. Yasui, *J. Non-Cryst. Solids* **1987**, *95*–*96*, 201.
 - [13] N. Wartner, V. Lansmann, M. Jansen, W. Mader, unveröffentlichte Ergebnisse.
 - [14] K. F. Hesse, F. Liebau, *Z. Kristallogr.* **1980**, *153*, 33.
 - [15] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3841.
 - [16] A. A. Lebedew, *Arb. Staatl. Opt. Inst. Leningrad* **1921**, *2*, Nr. 10, 1.
 - [17] W. Raberg, K. Wandelt, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, zur Veröffentlichung eingereicht.