

publication no. CCDC-164106“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 8. Juni 2001 [Z17255]

- [1] V. A. Bren, A. D. Dubonov, V. I. Minkin, V. A. Chenoivanov, *Russ. Chem. Rev.* **1991**, 60, 451–469.
- [2] W. Tochtermann, G. Olsson, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1203–1214.
- [3] a) A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *Nouv. J. Chim.* **1984**, 8, 453–457; b) B. Wang, C. H. Lake, K. Lammertsma, *Organometallics* **1997**, 16, 4145–4149.
- [4] M. J. M. Vlaar, A. W. Ehlers, M. Schakel, S. B. Clendenning, J. F. Nixon, M. Lutz, A. L. Spek, K. Lammertsma, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3545–3550.
- [5] Übersichten über elektrophile Phosphinidenkomplexe: a) F. Mathey, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 38; b) F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 285–296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 275–286; c) K. D. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**, S. 19.
- [6] Ein analoges 1,4-Addukt wurde aus der Reaktion von $[\text{PhPW}(\text{CO})_5]$ mit [5]Metacyclophan beschrieben: M. J. van Eis, C. M. D. Komen, F. J. J. de Kanter, W. H. de Wolf, K. Lammertsma, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1656–1659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1547–1550.
- [7] F. Tabellion, A. Nachbauer, S. Leininger, C. Peters, M. Regitz, F. Preuss, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1318–1321; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1233–1235.
- [8] a) A. Elvers, F. W. Heinemann, B. Wrackmeyer, U. Zenneck, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3143–3153; b) M. Julino, M. Slany, U. Bergsträßer, F. Mercier, F. Mathey, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 991–997.
- [9] S. B. Clendenning, B. Gehrhush, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **1999**, 2451–2452.
- [10] a) P. Binger, S. Leininger, K. Günther, U. Bergsträßer, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1491–1494; b) P. Binger, S. Leininger, J. Stannek, B. Gabor, R. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2411–2412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2227–2230.
- [11] Gaussian 98 (Revision A.7): M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [12] G3(MP2): L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 4703–4709.
- [13] Die absoluten G3(MP2)-Energien [Hartree] sind –1480.175672 für **6A** und –1480.186172 für **8A**.
- [14] a) D. W. Rogers, L. S. Choi, R. S. Girellini, T. J. Holmes, N. L. Allinger, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 1810–1814; b) W. V. Steele, *J. Chem. Thermodyn.* **1978**, 10, 919–927.
- [15] D. W. Rogers, F. J. McLafferty, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 8733–8737.
- [16] R. D. Bach, I. L. Schilke, H. B. Schlegel, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4845–4847.
- [17] S. M. Bachrach, L. M. Perriotti, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 6365–6368.
- [18] K. Lammertsma, B. Wang, J.-T. Hung, A. W. Ehlers, G. M. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11650–11651.
- [19] S. M. Bachrach, B. D. Gailbraeth, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4211–4214.
- [20] J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, New York, **1970**.
- [21] P. von R. Schleyer, D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2105–2109.
- [22] A. Marinetti, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4484–4485.

- [23] R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, New York, **1990**, S. 157–219.
- [24] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 667–668.
- [25] M. J. van Eis, H. Zappey, F. J. J. de Kanter, W. H. de Wolf, K. Lammertsma, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3386–3390.
- [26] a) L. N. Markovski, V. D. Romanenko, *Tetrahedron* **1989**, 45, 6019–6090; b) R. Appel, F. Knoll, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, 33, 259–361.
- [27] A. L. Spek, PLATON. A multipurpose crystallographic tool, Universität Utrecht, Niederlande, **2001**.
- [28] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, J. M. M. Smits, C. Smykalla, The DIRDIF97 program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory, Universität Nijmegen, Niederlande, **1997**.
- [29] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, **1997**.

Alkalimetall-Tetrelid-Tetrelate: „Doppelsalze“ mit $[\text{E}_4]^{4-}$ -Zintl-Anionen ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$) und den ersten dimeren Cyclotrisilicat-Ionen $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$

Stefan Hoffmann, Thomas F. Fässler,* Constantin Hoch und Caroline Röhr*

Der Einschluss neutraler oder geladener Elementcluster in Kanälen und Hohlräumen von Zeolithgerüsten ist eine gut untersuchte Methode zur Herstellung nanostrukturierter Materialien. Verbindungen mit Metall- und Halbleiterclustern definierter Größe unterliegen Quantum-size-Effekten und können in Abhängigkeit von der Partikelgröße veränderte katalytische Eigenschaften aufweisen.^[1–4] Im Allgemeinen wird zur Herstellung der Komposite das Metall bzw. das halbleitende Element durch chemische oder physikalische Methoden in ein bestehendes Zeolithgerüst eingebracht. Der meist begangene Weg ist die Einlagerung von Molekülen und der Kationenaustausch mit anschließender Zersetzung der

[*] Prof. Dr.-Ing. C. Röhr, C. Hoch
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Universität Freiburg
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
Fax: (+49) 761-2036012
E-mail: caroline@ruby.chemie.uni-freiburg.de
Prof. Dr. T. F. Fässler, S. Hoffmann
Eduard-Zintl-Institut, Anorganische Chemie II
Technische Universität Darmstadt
Petersenstraße 18, 64287 Darmstadt (Deutschland)
Fax: (+49) 6151-166029
E-mail: faessler@ac.chemie.tu-darmstadt.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Verband der Chemischen Industrie, von der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, vom Bundesministerium für Forschung und Technik und von der Adolf-Messer-Stiftung unterstützt. T.F. und S.H. danken Herrn Prof. Dr. D. Günther für die LA-ICP-MS- und Herrn Dr. V. Shklover (beide ETH Zürich) für die EDX-Messungen, C.H. und C.R. danken Herrn M. Idilbi für die Unterstützung bei den präparativen Arbeiten.

Moleküle bzw. der Reduktion der Ionen im Zeolithgerüst.^[5–8] Doch ist dieser Weg gerade im Bereich der interessanten halbleitenden Elemente der Gruppen 13 bis 15 schwierig, da die Ionen unter Bedingungen eingebracht werden müssen, bei welchen das Zeolithgerüst abgebaut wird.^[5, 6] Das Einbringen von Anionen mit anschließender Oxidation ist im Allgemeinen nicht möglich. Wir berichten hier über Reaktionen, bei denen zur Gerüstbildung befähigte Silicat-Anionen und Halbleitercluster gleichzeitig gebildet und im Sinne einer „Inter-growth“-Struktur im Kristall nebeneinander vorliegen.^[9, 10]

Die Synthesen der schwarzen, plättchenförmigen, äußerst luftempfindlichen Kristalle der Titelverbindungen gelingen durch Umsetzung von stöchiometrischen Mengen von Si und SiO₂ mit den elementaren Alkalimetallen (siehe *Experimentelles*).

In der Kristallstruktur von Cs₁₀Si₇O₉ **1**^[11a] liegen – entsprechend der ionischen Formulierung Cs₁₀[Si₄][Si₃O₉] – nebeneinander die von den binären Zintl-Phasen A^IE^{IV}^[12] bekannten, zum weißen Phosphor isosteren und isostrukturellen Zintl-Anionen [Si₄]^{4–} (Abbildung 1a) sowie die von den

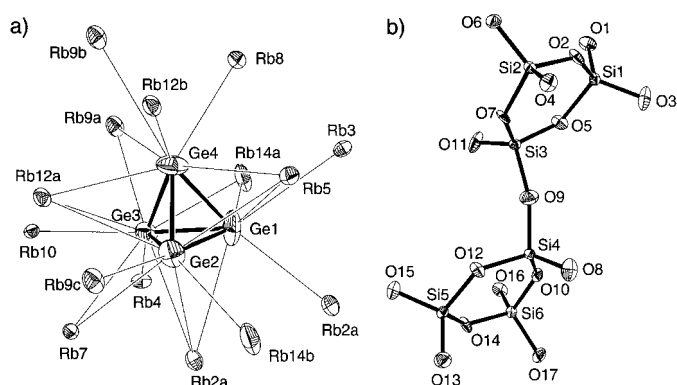


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung^[18] der Anionen in Rb₁₄Ge₄Si₆O₁₇: a) Germanid-Ion [Ge₄]^{4–} mit der Koordination durch die Rb-Zentren ($d_{\text{Ge-Ge}} = 234–240$ (**1**), $236–240$ (**2a**), $252–258$ pm (**2b**)); b) Silicat-Ion [Si₆O₁₇]^{10–} (Bereiche von $d_{\text{Si-O}}$ für **1**, **2a** und **2b**: $d_{\text{Si-O}_1} = 155–161$ pm, $d_{\text{Si-O}_6} = 163–166$ pm).

Silicaten A₆[Si₃O₉]^[13] bekannten Cyclotrisilicat-Ionen vor. Die isotypen Rubidiumverbindungen Rb₁₄Si₁₀O₁₇ **2a** und Rb₁₄Ge₄Si₆O₁₇ **2b**^[11b] lassen sich entsprechend in Ionen zerlegen, wobei sich neben den von **1** bekannten Silicid- bzw. im Fall der gemischten Verbindung Germanid-Ionen [E₄]^{4–} das bislang bei Silicaten unbekannte Anion [Si₆O₁₇]^{10–} aus zwei kondensierten Cyclotrisilicatrinen ergibt (Abbildung 1b).^[14]

Die Struktur der Anionen sowie deren Koordination durch die Alkalimetall-Kationen ähneln jeweils sehr denen der entsprechenden „gewöhnlichen“ Verbindungsklassen, den Zintl-Phasen einerseits und den Oxosilicaten andererseits: Die E-E-Abstände in den nahezu ideal tetraedrischen Zintl-Anionen [E₄]^{4–} (Abbildung 1a) sind nur wenig kürzer als die in den binären Zintl-Phasen RbSi, CsSi und RbGe.^[12] Auch die Koordinationen der Tetrel-Atome durch die A-Kationen entsprechen einander.^[*]

Der Vergleich der beiden kristallographisch unabhängigen Trisilicat-Ionen in **1** und des Anions [Si₆O₁₇]^{10–} in **2a/2b** mit dem Silicat-Ion in Cs₆[Si₃O₉]^[13] zeigt ebenfalls gute Übereinstimmung in den Bindungsverhältnissen: Die Si-O-Abstände zu terminalen O-Atomen (O_t) sind jeweils signifikant kürzer

als die zu verbrückenden O-Liganden O_b, die Si-O-Abstände zu dem die beiden Ringe verknüpfenden O-Atom in **2a/2b** betragen 160(1) und 165(1) pm (**2a**) bzw. je 163(1) pm (**2b**), die Brückenwinkel am Sauerstoffatom 168(1) bzw. 165.8(7)°.

In beiden Strukturtypen sind die Anionen so angeordnet, dass sich senkrecht zur *a-b*-Ebene Schichten aus Silicid/Germanid- (A) und Silicat-Ionen (B) gemäß ...ABA'B'... abwechseln (Abbildung 2a). Bei Zerlegung des Doppel-Tetradreiringes lässt sich als Stapelfolge für die Rb-Verbindungen alternativ ...AB1B2A'B1'B2'... formulieren, wobei sich jeweils die gestrichen gekennzeichneten Schichten entsprechend dem Konzept der „chemischen Verzwilligung“^[9, 10] durch Inversion ergeben (Abbildung 2b). Die Elementarzellen der beiden Strukturtypen sind daher auch metrisch eng verwandt: Die Gitterparameter senkrecht zur Stapelrichtung (*a*- und *b*-Achse) sind jeweils ähnlich. Beide Strukturtypen lassen sich alternativ über in der Ebene der Trisilicatrinen liegende Schichten (Linien in Abbildung 2) beschreiben, die gemäß der Zusammensetzung der Phasen aus Zintl-Anionen und Trisilicat-Baueinheiten im Verhältnis 1:1 (**1**) bzw. 1:2 (**2a/2b**) bestehen und senkrecht [101] (**1**) bzw. [10 $\bar{1}$] (**2a/2b**) (Identität nach vier bzw. sechs Schichten) verlaufen.

Während sich für den Fall der gemischtvalenten Verbindung **2b** das Auftreten der stark unterschiedlichen Valenzzustände Ge[–] und Si⁴⁺ durch die etwas erhöhte Elektronegativität von Ge gegenüber der von Si erklären lässt, ergaben die entsprechenden Untersuchungen in den Si-Systemen, dass Zintl-Anionen [Si₄]^{4–} auch neben Oxosilicat-Ionen (d.h. Si⁴⁺) auftreten können. Es sind somit gemischtvalente Verbindungen präparativ zugänglich, in denen Si in zwei sich um *fünf* Einheiten unterscheidenden Oxidationsstufen vorliegt. Die sehr engen Temperaturbereiche für die Synthesen und die extreme Reaktivität der Phasen zeigen, dass eine Komproportionierung (z. B. zu „SiO“, siehe *Experimentelles*) thermodynamisch begünstigt ist. Durch Reduktion von SnO₂ mit elementarem Rubidium gelang uns vor einiger Zeit die Herstellung der ersten Tetrelid-Tetrelate, Verbindungen, die nebeneinander Zintl-Anionen [Sn₄]^{4–} und Stannat(II)-Ionen [Sn^{II}O₃]^{4–} enthalten^[15] und in denen somit eine Differenz in den Oxidationszahlen von drei vorliegt. Ähnliche „Inter-growth“-Strukturen sind kürzlich mit den Alkalimetall-Aurid-Auraten auch bei Übergangsmetallen erstmals beschrieben worden.^[16]

Experimentelles

Cs₁₀Si₇O₉ **1**: 1592.0 mg (11.978 mmol) Cs (Alkalimetall-Handelsgesellschaft Bonn), 84.1 mg (2.995 mmol) Si (Aldrich, 99.95 %) und 323.9 mg (5.390 mmol) SiO₂ (Strem, 99.8 %) wurden unter Argon in Korundtieglern im Stahlautoklaven innerhalb von 2 h auf 973 K erhitzt, mit 100 K h^{–1} auf 953 K und anschließend mit 2 K h^{–1} auf 933 K abgekühlt. Die darauf durch Abschalten des Rohrofens abgekühlte Probe besteht fast phasenrein aus **1**. Im Röntgenpulverdiffraktogramm zeigen sich lediglich schwach die Inten-

[*] Die Koordination der E₄-Cluster durch 11 der 14 unabhängigen Rb-Atome ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Koordination der Cluster in RbGe. In **2a** und **2b** haben 15, in RbSi und RbGe 16 Rb-Atome direkten Kontakt mit den vier E-Atomen der Cluster. Hierbei treten in **2a** und **2b** drei μ_3 - sowie drei μ_2 - und in RbGe vier μ_3 -Kontakte auf, sodass die Koordinationszahl der E₄-Cluster in allen Fällen 24 beträgt.

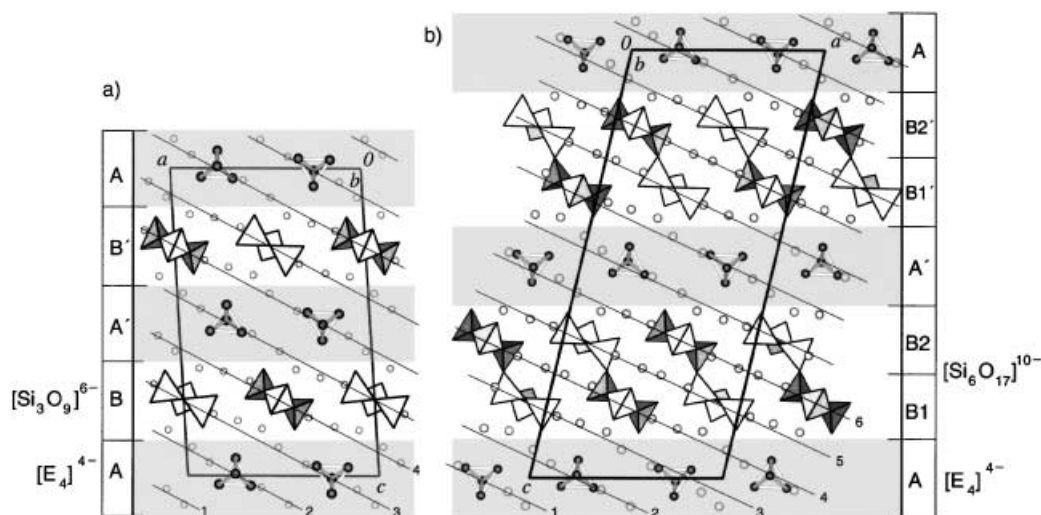


Abbildung 2. Kristallstrukturen von $\text{Cs}_{10}\text{Si}_7\text{O}_9$ (a) und $\text{Rb}_{14}\text{E}_{10}\text{O}_{17}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$) (b) in der Projektion senkrecht $[010]$ (Polyeder: SiO_4 -Tetraeder; dunkle Kugeln: E; helle Kugeln: Rb, Cs; A: Silicid/Germanid-Schichten, B: Silicat-Schichten).^[19]

sitäten elementaren Siliciums. Unter der Stereolupe sind noch geringe orangefarbene, röntgenamorphe Anteile der bislang nicht vollständig charakterisierten Phase „ SiO_2 “ zu erkennen.

$\text{Rb}_{14}\text{Si}_{10}\text{O}_{17}$ 2a: Stöchiometrische Mengen der Elemente/Oxide (1026.0 mg (12.01 mmol) Rb (Alkalimetall-Handelsgesellschaft Bonn); 36.1 mg (1.286 mmol) Si (Aldrich, 99.95%); 437.9 mg (7.288 mmol) SiO_2 (Strem, 99.8%)) wurden wie oben beschrieben eingesetzt und nach dem Aufheizen (350 K h^{-1}) und 2 h Tempern bei 973 K mit 20 K h^{-1} auf 773 K und anschließend rasch auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Röntgenpulverdiagramme der Proben zeigen als geringe Nebenphase Reflexe des Disilicats $\text{Rb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.^[13]

$\text{Rb}_{14}\text{Ge}_4\text{Si}_6\text{O}_{17}$ 2b: Zur Synthese wurden SiO_2 (35.4 mg; Merck, p.a.), Ge (28.7 mg; ChemPur, 99.99%) und Rb (116 mg; ChemPur, 99.5%) im Verhältnis 6:4:14 in einer verschweißten Nb-Ampulle 24 h auf 773 K erhitzt (Aufheizen und Abkühlen jeweils mit 90 K h^{-1}). Neben den Linien der Titelverbindung zeigt das Pulverdiagramm Linien von RbGe .^[12] Die Kristalle zersetzen sich an Luft zu einem orangefarbenen Produkt. Einkristalle der Verbindung wurden in sehr kleinen Mengen neben RbGe einem Ansatz entnommen, bei welchem Rb (307 mg; Alpha, 99.8%), Ge (194 mg; Fluka, 99.999%) und Si (35 mg; Alpha, 99.9%) im Molverhältnis 12:9:4 in einer entsprechenden Reaktion bei 1173 K umgesetzt wurden (Aufheizen mit 150 K h^{-1} , Abkühlen mit 10 K h^{-1}). Geringe Mengen an Sauerstoff sind durch Verunreinigung der Edukte oder des Inertgases möglich. In den Einkristallen wurde das Vorliegen von Ge durch EDX- und LA-ICP-MS-Untersuchungen an goldbedampften Kristallen bestätigt (EDX = energiedispersive Röntgenanalyse; LA = Laserablation; ICP = induktiv gekoppeltes Plasma).

Eingegangen am 26. Juli 2001 [Z17612]

- [1] V. I. Srdanov, N. P. Blake, D. Markgraber, H. Metiu, G. D. Stucky, *Advanced Zeolite Science and Applications, Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 85, Elsevier, Amsterdam, **1994**, S. 115–144.
- [2] G. D. Stucky, J. E. MacDougall, *Science* **1990**, *247*, 669–678.
- [3] P. Behrens, G. D. Stucky, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 729–732; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 696–699.
- [4] R. Schöllhorn, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1747–1757.
- [5] C. Huber, K. Moller, T. Bein, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12067–12074.
- [6] J. He, Y. Ba, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, D. D. Klug, J. S. Tse, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 830–832.
- [7] H. Miguez, V. Fornes, F. Meseguer, F. Marquez, C. Lopez, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 2347–2349.
- [8] J. L. He, Y. Ba, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, D. D. Klug, J. S. Tse, K. F. Preston, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10697–10705.
- [9] B. G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, Wiley, New York, **1963**.
- [10] E. Parthé, B. Chabot, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Elsevier, Amsterdam, **1985**, S. 113.

- [11] a) Kristallstrukturdaten für $\text{Cs}_{10}\text{Si}_7\text{O}_9$ **1** bei $T = 200(4) \text{ K}$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 13), $a = 1487.7(9)$, $b = 819.3(5)$, $c = 2361.6(15) \text{ pm}$, $\beta = 93.53(1)^\circ$; $V = 2873(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.86 \text{ g cm}^{-3}$; Diffraktometer: Bruker AXSCCD (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator); $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 12.85 \text{ mm}^{-1}$; $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$; 16877 gemessene Reflexe; 3689 unabhängige Reflexe; Lorentz-, Polarisations- und Multi-Scan-Absorptionskorrektur;^[11d] Strukturlösung mit Direkten Methoden;^[11e] Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung (alle Cs-Atome anisotrop) mit SHELXL-97;^[11f] 156 freie Parameter; GOF = 1.063, R -Werte ($I \geq 2\sigma(I)$): $R1 = 0.096$, $wR2 = 0.2943$; max./min. Restelektrendichte: $5.4/-3.1 \times 10^{-6} \text{ e}^- \text{ pm}^{-3}$.^[11e] b) Kristallstrukturdaten für $\text{Rb}_{14}\text{Si}_{10}\text{O}_{17}$ **2a**^[17]/ $\text{Rb}_{14}\text{Ge}_4\text{Si}_6\text{O}_{17}$ **2b** bei 295 K: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 1455.6(7)/1455.4(3)$, $b = 789.2(3)/792.3(2)$, $c = 3276.8(9)/3287.3(7) \text{ pm}$, $\beta = 103.50(1)/103.50(3)^\circ$; $V = 3660(2)/3686(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.27/3.47 \text{ g cm}^{-3}$; Diffraktometer: Bruker AXSCCD/Siemens SMART (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator); $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 18.72/21.85 \text{ mm}^{-1}$; $2\theta_{\text{max}} = 50/42.1^\circ$; 22913/11926 gemessene Reflexe; 6509/3855 unabhängige Reflexe; Lorentz-, Polarisations- und Multi-Scan-Absorptionskorrektur;^[11d] Strukturlösung mit Direkten Methoden;^[11e] Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung (alle Atome anisotrop) mit SHELXL-97;^[11f] 371/370 freie Parameter; GOF = 0.785/1.074, R -Werte ($I \geq 2\sigma(I)$): $R1 = 0.0723/0.043$, $wR2 = 0.179/0.114$; max./min. Restelektrendichte: $+1.9/-0.9$ bzw. $-1.5/-1.0 \times 10^{-6} \text{ e}^- \text{ pm}^{-3}$.^[11e] c) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-411970 ($\text{Cs}_{10}\text{Si}_7\text{O}_9$), -411971 ($\text{Rb}_{14}\text{Si}_{10}\text{O}_{17}$) und -411972 ($\text{Cs}_{14}\text{Ge}_4\text{Si}_6\text{O}_{17}$) angefordert werden. d) Bruker AXS, SAINT und SADABS, **1983**; e) G. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, **1997**; f) G. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.

- [12] E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *313*, 90–106.
- [13] C. Hoch, C. Röhr, *Z. Naturforsch. B* **2001**, *56*, 423–430.
- [14] Dimere Cyclotrisilicat-Anionen konnten kürzlich auch in Einkristallen von $\text{Rb}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{17}$ (Raumgruppe $Pbca$, $a = 1283.7(3)$, $b = 1367.1(3)$, $c = 1384.6(3) \text{ pm}$) nachgewiesen werden. S. Hoffmann, T. Fässler, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] „Rb/Cs-Stannides, -Stannates und -Stannid-Stannates“: C. Hoch, P. Zönnchen, C. Röhr in *20th European Crystallographic Meeting, Prag*, Vol. 5, **1998**, S. 388.
- [16] A.-V. Mudring, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3194–3196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3066–3067.
- [17] C. Hoch, C. Röhr, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2001**, *18*, 131.
- [18] C. K. Johnson, ORTEP-II, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA, **1976**, ORNL-5138; OPENWINDOWS-Version von N. Yamazaki, Tokyo, Japan, **1991**.
- [19] M. Kroeker, L. Finger, DRAWxtl, <http://www.lwfinger.net/drawxtl>.