



Na₁₁Hg₅₂ – Komplexität in einem polaren Metall**

Constantin Hoch und Arndt Simon*

Die Amalgame der Alkali- und Erdalkalimetalle sind hervorragend geeignete Modellsysteme, um polare Metalle zu untersuchen. Polare Metalle sind Stoffe, in denen ein Übergang von einer klassischen Metallbindung zur Ionenbindung erkennbar ist, ähnlich wie die polare Atombindung einen Übergang von der reinen kovalenten Bindung hin zur ionischen Bindung darstellt. Das Zusammenspiel ionischer und metallischer Bindungsanteile führt zu Strukturen von außerordentlicher Komplexität. Das quecksilberreichste Natrium-Amalgam ist ein besonders gutes Beispiel für die Chemie im Spannungsfeld zwischen Salzen und Metallen. Zudem ist es sehr eng mit einem der wichtigsten großtechnischen Prozesse der chemischen Industrie verknüpft: der Chloralkali-Elektrolyse, mit der etwa 50 % des Gesamtumsatzes der chemischen Industrie über die Grundchemikalien Chlor und Na-tronlauge verknüpft ist.^[1,2] Durch eine Kombination von präparativer Elektrolyse und thermochemischen Methoden ist es uns gelungen, Einkristalle von Na₁₁Hg₅₂ herzustellen. Dessen Kristallstruktur zeigt Motive der hexagonal dichtensten Kugelpackung, von Clusterbildung mit Metall-Metall-Bindungen und von Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Na-Kationen und einer negativ polarisierten Hg-Teilstruktur. Zusammen mit unterschiedlichen Hierarchien von Überstrukturen und Pseudosymmetrie resultiert diese Kombination verschiedener Bindungssituationen im typischen Verhalten „schlechter“ Metalle.

Das Quecksilber in den westeuropäischen Amalgam-Anlagen (Castner-Kellner-Zellen)^[3,4] enthält, in überschüssigem Quecksilber gelöst, ständig etwa 300–850 Tonnen des quecksilberreichsten Natrium-Amalgams Na₁₁Hg₅₂.^[5–10] Trotz seiner offensichtlichen hohen technischen Bedeutung wurde es bis heute nicht umfassend charakterisiert. In den Lehrbüchern wird es meist als „NaHg_x“ oder „Na-Hg“ bezeichnet. Die Herstellung wurde zuerst von Berzelius beschrieben^[11] und inspirierte Davy zur erstmaligen Herstellung von elementarem Natrium, indem er 1807 aus dem Amalgam das Quecksilber abdestillierte.^[12] Systematische Untersuchungen an derjenigen festen Phase, die mit flüssigem Quecksilber im Gleichgewicht steht, wurden jedoch erst in den frühen 1950er

Jahren unternommen.^[13,14] In thermoanalytischen Studien^[15] wurden erste Erkenntnisse über das quecksilberreichste Natrium-Amalgam gewonnen, und seine Zusammensetzung wurde als „NaHg₄“ angenähert. Nach unseren Einkristallstrukturuntersuchungen liegt sie allerdings bei ungefähr NaHg₅.

Die Kristallstruktur von Na₁₁Hg₅₂^[16] wird von 102 kristallographisch unabhängigen Quecksilber- und 30 Natrium-Positionen aufgebaut. Alle interatomaren Abstände sind in guter Übereinstimmung mit denjenigen, die man in anderen Natrium-Amalgamen^[17] beobachtet. Die Natriumatome sind von 14 bis 16 Quecksilberatomen koordiniert mit Na-Hg-Abständen von 314(4) pm (Na11–Hg63) bis 376(4) pm (Na2–Hg81). Die Koordinationspolyeder können vier Gruppen zugeordnet werden: vierfach überkappte pentagonale Prismen, dreifach überkappte pentagonale Prismen, dreifach überkappte hexagonale Prismen und Durchdringungspolyeder aus zwei Frank-Kasper-Polyedern mit 16 Ecken, die zwei Natriumatome im minimalen Abstand von 378(9) pm enthalten (Abbildung 1a).

In den überkappten Prismen ist Natrium jeweils nur von Quecksilber umgeben. Die Frank-Kasper-Durchdringungspolyeder bilden über Verknüpfung gegenüberliegender Flächen Stäbe parallel zur *c*-Achse. Diese sind in einer leicht verzerrten hexagonal dichtensten Stabpackung angeordnet, wobei drei kristallographisch unabhängige Stäbe, zentriert von Na1, Na2 und Na3, in der Elementarzelle vorliegen, die fast identische Topologien aufweisen und sich nur in ihren jeweiligen Umgebungen durch weitere Polyeder unterscheiden (Abbildung 1b). Die Stabpackung stellt eine 1/3-Überstruktur dar, die auch im Beugungsbild deutlich zu erkennen ist. Eine zweite Überstruktur der Ordnung 1/13 in Bezug auf die tatsächliche Struktur führt von der verzerrten hexagonal dichtensten gemeinsamen Packung von Na- und Hg-Atomen her. Eine Projektion der Elementarzelle entlang der *c*-Achse und das Beugungsbild der *hk0*-Ebene mit den zwei unterschiedlichen Hierarchien von quasihexagonalen Subzellen ist in Abbildung 2 gezeigt.

Die Beugungsbilder der Überstrukturen und der tatsächlichen Struktur sind gegeneinander um 1/13 verkippt. Diese Verkipfung kann ebenfalls sowohl im Beugungsbild als auch in der Kristallstruktur beobachtet werden. Die Quecksilberatome haben scharf abgegrenzte erste Koordinationsphären mit Hg-Hg-Abständen von 275.6(8) pm (Hg76–Hg78) bis 377.5(6) pm (Hg10–Hg10). Die Koordinationspolyeder können klassifiziert werden als Centaur-Polyeder (Koordinationszahl KZ = 10), Edshammar-Polyeder (KZ = 11) und Ikosaeder (KZ = 12). Sie treten sowohl isoliert als auch flächenverknüpft oder in Form von Durchdringungspolyedern auf. Des Weiteren treten einige Polyeder mit KZ = 13 und 14 auf. Typische Vertreter dieser Polyedertypen sind in Abbildung 1a zusammengestellt. Den einzigen Fall eines

[*] Dr. C. Hoch

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)
E-Mail: hoch@iac.uni-stuttgart.de

Prof. Dr. A. Simon
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)

[**] Wir danken Eva Brücher, Gisela Siegle und Dr. Reinhard Kremer vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, für die Leitfähigkeitsmessungen. C.H. dankt der Dr.-Leni-Schöninger-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201108064> zu finden.

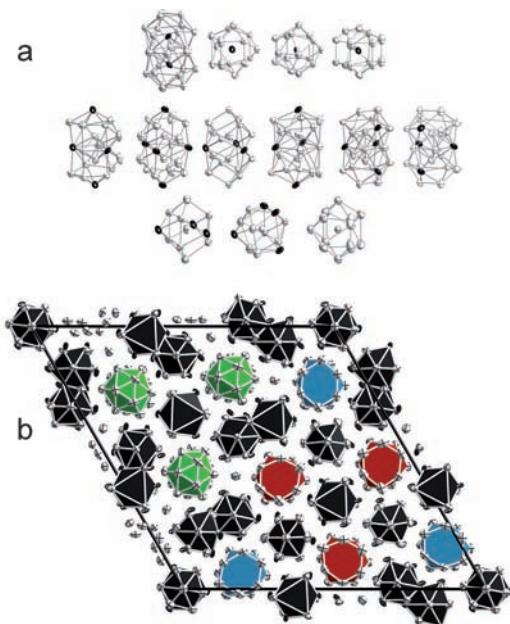


Abbildung 1. a) Repräsentative Beispiele für Koordinationspolyeder um Na [obere Reihe, von links nach rechts: Durchdringungspolyeder zweier Frank-Kasper-Polyeder mit 16 Ecken (zentriert von Na1), dreifach überkapptes pentagonales Prisma (Na7), vierfach überkapptes pentagonales Prisma (Na4), dreifach überkapptes hexagonales Prisma (Na14)] und Hg [mittlere Reihe, von links nach rechts: Polyeder doppelt flächenverknüpfter Centaur-Polyeder (Hg5), Durchdringungspolyeder aus zwei Edshammar-Polyedern (Hg4), flächenverknüpftes Doppel-Edshammar-Polyeder (Hg25)], Durchdringungspolyeder zweier Ikosaeder (Hg23) und zweier Polyeder mit 13 (Hg45) bzw. 14 Ecken (Hg10); untere Reihe, von links nach rechts: isolierte Edshammar-Polyeder (Hg67), Ikosaeder (Hg6) und einfach überkapptes Edshammar-Polyeder (Hg89)]. b) Projektion der Elementarzelle entlang der c -Achse mit Betonung der hexagonalen dichtesten Stabpackung der Polyeder um Na1 (rot), Na2 (blau) und Na3 (grün) und ihrer jeweiligen Umgebungen. Alle Ellipsoide sind auf einem Wahrscheinlichkeitsniveau von 90% gezeichnet.

einfach überkappten Edshammar-Polyeders mit $KZ = 12$ stellt die Umgebung des Atoms Hg89 dar, welches eines von drei aus 102 Hg-Atomen ist, die ausschließlich von Hg-Atomen umgeben sind und keine Na-Atome in der ersten Koordinationssphäre haben: Hg89, Hg100 und Hg102 (die beiden letzteren sind von 11 Hg-Atomen in Form von Edshammar-Polyedern koordiniert).

Die Komplexität der Struktur von $\text{Na}_{11}\text{Hg}_{52}$ wird durch die zuletzt erwähnten Polyeder, die ausschließlich aus Hg-Atomen bestehen, noch gesteigert. Für das Atom Hg89 beobachteten wir bei allen untersuchten Einkristallen von unterschiedlichen Ansätzen und auch bei unterschiedlichen Messtemperaturen eine beträchtliche Mischbesetzung mit Natrium, immer im verfeinerten Verhältnis $\text{Hg}:\text{Na} = 0.48(2)$. Auf der Position des Atoms Hg100 ist ein geringerer Anteil Na enthalten 88(5)% Hg, wohingegen auf der Position des Atoms Hg102 keine signifikante Mischbesetzung auftritt. Die Mischbesetzung wird also ausschließlich auf den Positionen von Hg-Atomen beobachtet, die nur von Hg- und keinen Na-Atomen umgeben sind, und der größte Na-Anteil tritt bei dem größten Koordinationspolyeder auf. Die Mischbesetzung

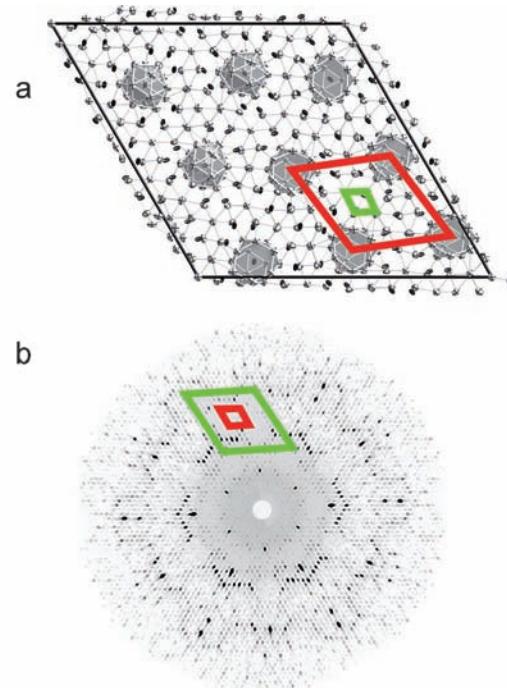


Abbildung 2. a) Projektion der hexagonalen Elementarzelle von $\text{Na}_{11}\text{Hg}_{52}$ entlang der c -Achse. Die dünnen Linien stellen die verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung von Na- und Hg-Atomen dar (kleine grüne 1/13-Subzelle), die grauen Polyeder stellen die verzerrte hexagonal dichteste Stabpackung (kleine rote 1/3-Subzelle) dar. Alle Ellipsoide sind auf einem Wahrscheinlichkeitsniveau von 90% gezeichnet. b) Beugungsbild ($hk0$ -Ebene). Die den Subzellen in Abbildung 2a entsprechenden reziproken Superzellen sind jeweils in rot und grün hervorgehoben. Die tatsächliche a^*c^* -Elementarmasche ist durch das hexagonale Muster der schwachen Reflexe gegeben.

führt schließlich zur verfeinerten Summenformel $\text{Na}_{11+x}\text{Hg}_{52-x}$ mit $x = 0.19$.

Die beachtliche Komplexität dieser Kristallstruktur kann mit einem Modell analysiert werden, das auf einem neu entwickelten mathematischen Konzept beruht.^[18] Es vereinfacht die Strukturbeschreibung in einem leicht idealisierten Bild unter erheblicher Verringerung der Parameterzahl. Eine solche Kristallstrukturanalyse, die auf zahlentheoretischen Grundlagen fußt, ist momentan in Arbeit.

$\text{Na}_{11}\text{Hg}_{52}$ zeigt das typische Verhalten eines „schlechten“ Metalls. Die metallische Leitfähigkeit geht, wie in Abbildung 3 gezeigt, mit einem sehr niedrigen Grenzwiderstand im Sinne des Ioffe-Regel-Gesetzes einher, dem sich die Messkurve asymptotisch annähert.

Gemäß dem Ioffe-Regel-Gesetz^[19] kann dies mit einer kleinen mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen verstanden werden, die eine Folge der langen Translationsperiode der niedrigsymmetrischen Struktur mit großer Elementarzelle ist. Das Amalgam NaHg_2 , das in der AlB_2 -Struktur kristallisiert, zeigt ebenfalls metallisches Verhalten, doch mit einem hohen Grenzwiderstand, der zu einem Abweichen vom linearen Zusammenhang von Temperatur und elektrischem Widerstand erst bei viel höherer Temperatur führt.

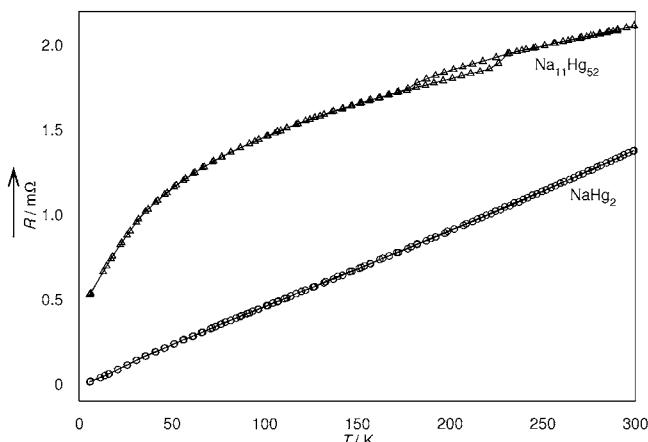


Abbildung 3. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von $\text{Na}_{11}\text{Hg}_{52}$ und NaHg_2 . Für beide Amalgame sind jeweils die Heiz- und Abkühlkurven gezeigt ($\text{Na}_{11}\text{Hg}_{52}$: Dreiecke, NaHg_2 : Kreise). Die Kurven von $\text{Na}_{11}\text{Hg}_{52}$ zeigen zusätzlich den Effekt des Aufschmelzens bzw. Einfrierens einer sehr dünnen oberflächlichen Schicht metallischen Quecksilbers mit großer Hysterese.

Alkalimetallamalgame mit hohem Quecksilbergehalt sind gute Beispiele für Systeme mit polarer Metall-Metall-Bindung. Das wechselseitige Zusammenspiel dreier chemischer Bindungstypen ergibt Strukturen von extrem hoher Komplexität. Es sind nur wenige Beispiele für binäre Verbindungen bekannt, die derartig große Elementarzellvolumina aufweisen, und die meisten haben hohe Symmetrie,^[20] beispielsweise $\text{Rb}_8\text{Sn}_{44}$ und $\text{Cs}_8\text{Sn}_{44}$ in der Clathrat-I-Struktur.^[21] Andere sind wiederum so hochpolar, dass sie salzartige Zintl-Klemm-Strukturen bilden, wie z. B. $\text{Cs}_{52}\text{Sn}_{82}$,^[22] $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$,^[23] und $\text{K}_{17}\text{In}_{41}$,^[24] oder sie sind Vertreter von Approximanten quasikristalliner Strukturen, wie z. B. die Samson-Phasen $\beta\text{-Mg}_2\text{Al}_3$ und Cd_3Cu_4 , $\text{Ca}_{13}\text{Cd}_{76}$ oder $\text{Ta}_{97}\text{Te}_{60}$.^[25]

Das Motiv der gemeinsamen hexagonal dichten Packung von Natrium- und Quecksilberatomen, deren Atomradien sich nur um weniger als 10 % unterscheiden, tritt in der Struktur von $\text{Na}_{11}\text{Hg}_{52}$ deutlich hervor. Es ist typisch für Strukturen mit metallischem Bindungscharakter. Dies ist allerdings bemerkenswert, da die große Elektronegativitätsdifferenz von Na und Hg einen Elektronenübertrag von Na auf Hg nahelegt, was zu starken Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Natriumkationen von erheblich kleinerem Ionenradius und der negativ geladenen Quecksilber-Teilstruktur führen muss. Offensichtlich liegt in diesem Natrium-Amalgam ein unvollständiger Elektronenübertrag vor, im Gegensatz zu den Amalgen von Kalium, Rubidium und Caesium.^[26] Dieselbe Situation findet man bei den Auriden AAu ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$):^[27] Während NaAu metallisches Verhalten und daher unvollständigen Elektronenübertrag zeigt, ist der Elektronenübertrag in CsAu , das rote transparente Kristalle bildet, komplett. Dennoch ist der Elektronenübertrag in $\text{Na}_{11}\text{Hg}_{52}$ so weit ausgeprägt, dass die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen der negativ polarisierten Hg-Teilstruktur und den positiv polarisierten Na-Atomen zur Bildung von Hg-Koordinationspolyedern um Na führen und umgekehrt. Ein dritter struktureller Beitrag zusätzlich zu den konkurrierenden metallischen und ionischen Bindungsantei-

len röhrt von der Neigung negativ polarisierten Quecksilbers her, sich wie ein p-Block-Element mit geringer Valenzelektronenzahl zu verhalten und daher zur Bildung von Clustern mit Metall-Metall-Bindung zu tendieren.^[28] In besonders quecksilberreichen Alkalimetall-Amalgen sind die drei Bindungstypen kovalent – ionisch – metallisch fein aufeinander abgestimmt und verursachen hohe Komplexität sowie das typische Verhalten eines „schlechten“ Metalls, was sie zu idealen Modellstrukturen für Studien an polaren Metallen macht.

Experimentelles

Gibt man ein kleines Stück Natrium zu einem Überschuss an Quecksilber, so bildet sich NaHg_2 unter Aufblitzen, und Quecksilber verdampft (Siedepunkt: 630 K). Tempern eines Gemenges aus NaHg_2 und Hg in einem geringen Überschuss direkt unterhalb der peritektischen Zersetzungstemperatur von 157 °C^[15] über einen Zeitraum von mehreren Wochen ergibt nicht das gewünschte Produkt, wofür kinetische Probleme bei der Keimbildung verantwortlich sind. Elektrolysiert man jedoch eine Lösung von trockenem NaI in *N,N*-Dimethylformamid bei 50 °C unter Argon und Verwendung eines Tropfens Quecksilber, der in einem amagamierten Kupferlöffel liegt, als Kathode und einem Platinblech als Anode (Abbildung 4a), erhält man phasenreines $\text{Na}_{11}\text{Hg}_{52}$ in Form dendritischer Kristalle (Abbildung 4b, Einschub).

Diese Methode der isothermen präparativen Elektrolyse hat sich bereits mehrfach als erfolgreicher Zugang zu Amalgen mit be-

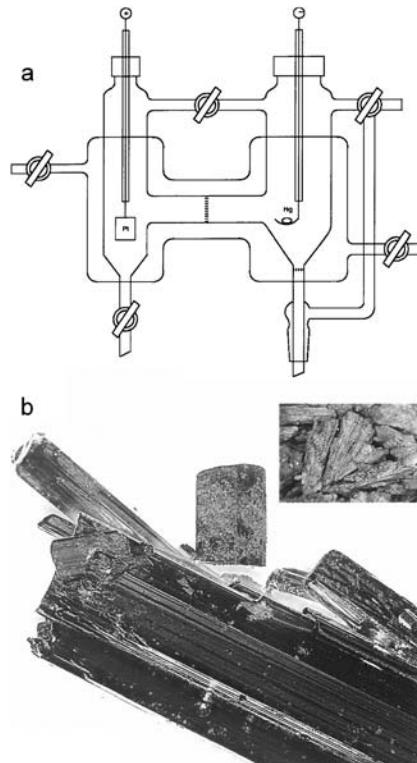


Abbildung 4. a) Apparatur zur präparativen isothermen Elektrolyse unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss. b) $\text{Na}_{11}\text{Hg}_{52}$ -Kristalle (ca. 5-fache Vergrößerung) aus einer Reaktionsmischung von NaHg_2 und Hg unter Verwendung der dendritischen Kristalle aus der Elektrolyse von NaI in *N,N*-Dimethylformamid (rechter oberer Einschub, ca. 30-fache Vergrößerung) als Keime.

sonders hohen Hg-Gehalten mit oft niedrigen peritektischen Zersetzungstemperaturen erwiesen.^[29,30] Die Qualität der so erhaltenen ersten Kristalle ist unzureichend für eine Einkristallstrukturuntersuchung, aber sie können als Keime in der Synthese ausgehend von NaHg₂ und Hg verwendet werden. Tempern man NaHg₂ und Hg und oszilliert die Temperatur um $\pm 5^\circ\text{C}$ kurz unterhalb 157 °C in Gegenwart der Na₁₁Hg₅₂-Keime aus elektrolytischer Herstellung, verschwindet innerhalb von Minuten das NaHg₂ und es wachsen große Na₁₁Hg₅₂-Kristalle von sehr hoher Qualität (Abbildung 4b). Das Ausgangsmaterial NaHg₂ lässt sich leicht durch Reaktion von Na und Hg im stöchiometrischen Verhältnis unter Argon bei 470 °C erhalten.

Eingegangen am 16. November 2011
Online veröffentlicht am 10. Januar 2012

Stichwörter: Amalgame · Kristallstruktur · Natrium · Polare Metalle · Quecksilber

-
- [1] <http://www.eurochlor.org>.
- [2] T. F. OBrien, T. V. Bommaraju, F. Hine, *Handbook of Chlor-Alkali Technology*, Springer, New York, **2005**.
- [3] H. Y. Castner, US-Patent No. 528322, **1894**.
- [4] I. Moussallem, J. Jörrisen, U. Kunz, S. Pinnow, T. Turek, *J. Appl. Electrochem.* **2008**, 38, 1177–1194.
- [5] Umweltbundesamt der Bundesrepublik Deutschland, Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU): Referenzdokument über die Besten Verfügbaren Techniken der Chloralkaliindustrie, <http://www.bvt.umweltbundesamt.de/archiv/chlormalkaliindustrie.pdf>, **2001**.
- [6] Paris Comission, Reducing atmospheric emissions from existing chlor-alkali plants, PARCOM Decision 90/3, Reykjavik, **1990**.
- [7] Eurochlor, *Chlorine Industry Review 2009–2010*, <http://www.eurochlor.org>, **2011**.
- [8] L. D. Hylander, M. Meili, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2005**, 35, 1–36.
- [9] A. A. Lindley, An economic and environmental analysis of the chlor-alkali production process: Mercury cells and alternative technologies in: European Comission, Directorate-General III Industry, C-4, Chemicals, plastics, rubber **1997**.
- [10] R. G. Adams, T. V. Bommaraju, S. D. Fritts, US-Patent No. 5262133, **1993**.
- [11] J. J. Berzelius, M. M. Pontin, *Gilb. Ann. Phys.* **1807**, 3, 269–304.
- [12] H. Davy, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1808**, 98, 1–44.
- [13] J. W. Nielsen, N. C. Baenziger, *Acta Crystallogr.* **1954**, 7, 277–282.
- [14] D. Toelstede, Dissertation, Universität Siegen, **1991**.
- [15] *Binary Phase Diagrams* (Hrsg.: T. B. Massalski), American Society for Metals, Metals Park, Ohio, **1987**.
- [16] Kristallstruktur von Na₁₁Hg₅₂ bei $T=295(2)$ K: hexagonal, Raumgruppe $P\bar{6}$ (No. 174), $a=39.703(2)$ Å, $c=9.6810(5)$ Å, $V=13216(1)$ Å³, $Z=9$, $\rho=12.043$ g cm⁻³; Diffraktometer: STOE IPDS1 (Ag_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator); $\mu(\text{Ag}_\text{K}\alpha)=73.784$; $2\theta_{\max}=32.00^\circ$; 62054 gemessene Reflexe, davon 9456 unabhängig; Lorentz-, Polarisations- und numerische Absorptionskorrektur;^[31] Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf I (Auslenkungsparameter aller Atome anisotrop behandelt, gemeinsame U_{ij} für alle Na-Atome) mit SHELLXL97;^[32] 836 freie Variablen, R -Werte ($I \geq 2\sigma(I)$): $R1=0.0475$, $wR2=0.1075$; max./min. Restelektronendichte: $+3.42/-3.12$ e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur untersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-421584 angefordert werden.
- [17] a) H. J. Deiseroth, D. Toelstede, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 587, 103–109; b) H. J. Deiseroth, A. Stupperich, R. Pankaluoto, N. E. Christensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 597, 41–50; c) H. J. Deiseroth, M. Rochnia, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1556–1558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1494–1495; d) H. J. Deiseroth, M. Rochnia, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1736–1740; e) A. V. Tkachuk, A. Mar, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2006**, 62, i129–i130.
- [18] W. Hornfeck, B. Harbrecht, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2009**, 65, 532–542.
- [19] A. F. Ioffe, A. R. Regel in *Prog. Semicond.*, Vol. 4 (Hrsg.: A. F. Gibson, F. A. Kroger, R. E. Burgess), Heywood, London, **1960**, S. 237.
- [20] J. Dshemuchadse, D. Y. Jung, W. Steurer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2011**, 67, 269–292.
- [21] a) J. T. Zhao, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5721–5726; b) H. G. von Schnerring, R. Kröner, M. Baitinger, K. Peters, R. Nesper, Yu. Grin, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2000**, 215, 205–206; c) A. Kaltzoglou, T. Fässler, M. Christensen, S. Johnsen, B. Iversen, I. A. Presniakov, A. Sobolev, A. Shevelkov, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 5630–5637.
- [22] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2391–2397.
- [23] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2003**, 361, 206–221.
- [24] G. Cordier, V. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49, 721–728.
- [25] a) S. Samson, *Acta Crystallogr.* **1965**, 19, 401–413; S. Samson, *Acta Crystallogr.* **1967**, 23, 586–600; b) M. Conrad, B. Harbrecht, *Chem. Eur. J.* **2000**, 8, 3094–3102; c) C. Pay Gómez, S. Lidin, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4161–4163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4037–4039.
- [26] a) E. J. Duwell, N. C. Baenziger, *Acta Crystallogr.* **1955**, 8, 705–710; b) E. J. Duwell, N. C. Baenziger, *Acta Crystallogr.* **1960**, 13, 476–479; c) E. Biehl, H. J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1337–1342; d) E. Biehl, H. J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1073–1080; e) E. Todorov, S. C. Sevov, *J. Solid State Chem.* **2000**, 149, 419–427; f) H. J. Deiseroth, A. Strunck, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1286–1287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1251–1252; g) E. Biehl, H. J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 389–394; h) H. J. Deiseroth, A. Strunck, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 575, 31–38; i) H. J. Deiseroth, A. Strunck, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 701–702; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 687–688.
- [27] a) E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, 154, 1–46; b) W. E. Spicer, A. H. Sommer, J. G. White, *Phas. Rev.* **1959**, 115, 57–62; c) G. A. Tinelli, D. F. Holcomb, *Solid State Chem.* **1978**, 25, 157–165.
- [28] J. Köhler, M.-H. Whangbo, *Solid State Sci.* **2008**, 10, 444–449.
- [29] C. Hoch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 853–856.
- [30] C. Hoch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2288–2294.
- [31] a) Stoe & Cie., Darmstadt, Germany, *X-AREA V. 1.39* (**2006**); b) Stoe & Cie., Darmstadt, Germany, *X-SHAPE V. 2.07* (**2005**); c) Stoe & Cie., Darmstadt, Germany, *X-RED V. 1.31* (**2005**).
- [32] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112–122.
- [33] L. M. Gelato, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 139–143.
- [34] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 876–881.