

Ein neues Oxomanganat(V) mit Elpasolith-Variante: (KNa)K[MnO₄]^{*†}

Dieter Fischer und Rudolf Hoppe

Institut für Anorganische und Analytische Chemie I, Justus Liebig Universität,
Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen (FRG)

(Eingegangen am 28. Juni 1991)

Abstract

(KNa)K[MnO₄] has been prepared for the first time as blue-green orthorhombic single crystals by heating mixtures of the appropriate oxides (K₂O₂, Na₂O₂ and LiMnO₄; K:Na:Mn = 1.2:1.3:1; Ag cylinder; 580 °C, 66 days).

The structure determination (four-circle diffractometer; Mo K α ; for all 618 $I_0(hkl)$) $R = 10.2\%$ and $R_w = 3.8\%$; space group $Fddd$ (no. 70) confirms the presence of an unusual elpasolith variation corresponding to (KNa)K[MnO₄]. Guinier-Simon data gave $a = 1044.4(2)$ pm; $b = 1126.0(3)$ pm; $c = 1698.9(3)$ pm; $Z = 16$.

The Madelung part of the lattice energy MAPLE and the effective coordination numbers ECoN, derived from the mean fictive ionic radii MEFIR, together with the charge distribution are calculated and discussed.

Zusammenfassung

Durch Temperi von Gemengen geeigneter Oxide (K₂O₂, Na₂O₂ und LiMnO₄; K:Na:Mn = 1,2:1,3:1; Ag-Zylinder; 580 °C; 66 d) wurde erstmals (KNa) K[MnO₄] in Form blaugrüner orthorhombischer Einkristalle erhalten.

Die Strukturaufklärung (Vierkreisdiffraktometer; Mo K α ; für alle 618 $I_0(hkl)$) $R = 10,2\%$; $R_w = 3,8\%$; Raumgruppe $Fddd$ (Nr. 70) belegt das Vorliegen einer ungewöhnlichen Variante des Elpasolith-Typs gemäß (KNa)K[MnO₄]. Aus Guinier-Simon Daten folgt $a = 1044,4(2)$ pm; $b = 1126,0(3)$ pm; $c = 1698,9(3)$ pm; $Z = 16$.

Der Madelunganteil der Gitterenergie MAPLE, sowie Effektive Koordinationszahlen ECoN, diese über Mittlere Fiktive Ionenradien MEFIR, und die Ladungsverteilung werden berechnet und diskutiert.

1. Einleitung

Nach einer Untersuchung über Li₃[MnO₄] [1] meinte der Ältere von uns, es sei interessanter, Oxomanganate(II) zu untersuchen, von denen damals nichts bekannt war. Es zeigte sich, daß weitgehend unabhängig von deren

*Herrn Professor W. Bronger und Herrn Professor Ch. J. Raub zu ihren 60. Geburtstagen gewidmet.

†Teil der Dissertation Dieter Fischer, Universität Gießen.

Zusammensetzung und im deutlichen Gegensatz zur Koordinationszahl (CN) sechs von MnO dort die CN vier bevorzugt wird [2].

Inzwischen erbrachten parallel verlaufende Untersuchungen an Oxo-vanadaten(V) mit Oxiden wie $\text{K}_2\text{Li}[\text{VO}_4]$ [3] den Nachweis, daß wie bei unseren 'Lithosilicaten' [4] ein gewisser Lithium- (bzw. Natrium-) Anteil der komplementierenden Kationen, so wie es sich schon bereits früher bei Gallaten wie $\text{Na}_2\text{Li}_3[\text{GaO}_4]$ [5] und dann auch bei Indaten wie $\text{K}_3\text{Na}_2[\text{InO}_4]$ [6] und Thallaten wie $\text{Cs}_2\text{Na}_3[\text{TiO}_4]$ [7] abzeichnete, neue Struktcharakteristika bedingen. Die konsequente Rückkehr zu Oxomanganaten(V) wie $\text{K}_{11}\{\text{Li}[\text{OMnO}_3]\}_4$ [8] und $\text{Na}_{10}\{\text{Li}_2[\text{MnO}_4]\}_4$ [9] verstärkten den Grundton des sich neu abzeichnenden Bildes.

Aber ist die Strukturchemie von Oxomanganaten(V), welche kein Li^+ enthalten, wirklich so 'klassisch', ohne unerwartete Momente? Das vorliegende Beispiel von $\text{K}_2\text{Na}[\text{MnO}_4]$, durchaus nicht dieser Formulierung entsprechend aufgebaut, zeigt Gegenteiliges an.

2. Darstellung, Eigenschaften

Eingesetzt wurde K_2O_2 , Na_2O_2 und LiMnO_4 . Na_2O_2 wurde von der Fa. Merk, Darmstadt (p.a. > 95%) bezogen. LiMnO_4 erhält man aus $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durch Trocknung über P_4O_{10} [8], K_2O_2 aus destillativ gereinigtem Kalium (Riedel de Haën) durch dosierte Oxydation [10].

Innige Gemenge der Oxide K_2O_2 , Na_2O_2 und LiMnO_4 (K:Na:Mn = 1,2:1,3:1) wurden im geschlossenen Ag-Zylinder bei 580 °C 66 Tage getempert. Man erhält so neben hellroten Produkten noch unbekannter Zusammensetzung, blaugrüne feuchtigkeitsempfindliche Kristalle von $(\text{KNa})\text{K}[\text{MnO}_4]$ mit quaderförmigem Habitus. Homogene Pulverproben von $(\text{KNa})\text{K}[\text{MnO}_4]$ erhielten wir bislang nicht.

3. Röntgenographische Untersuchungsmethoden

Die Kristalle wurden unter getrocknetem Paraffin präpariert und mittels Schwenkaufnahmen auf ihre Qualität überprüft. Ein geeigneter Einkristall wurde durch Drehkristall- (um [001]), Weissenberg- ($hk0$, $hk1$) und Präzessionsaufnahmen ($h0l$, $h1l$, $0kl$, $1kl$) charakterisiert (Mo $\text{K}\alpha$). Nach Guinier-Simon Daten [11] (vgl. Tabelle 1) sind die Gitterkonstanten: $a = 1044,4(2)$ pm; $b = 1126,0(3)$ pm; $c = 1698,9(3)$ pm.

Mit einem Vierkreisdiffraktometer AED 2 (Mo $\text{K}\alpha$, Graphit) wurden 618 unabhängige absorptionskorrigierte Reflexe (gemittelt aus 10 175 gemessenen) gesammelt. Einzelheiten der Strukturbestimmung gibt Tabelle 2. Nach der "anisotropen" Verfeinerung der Parameter ist $R = 10,2\%$ und $R_w = 3,8\%$ für alle 618 symmetrieeunabhängige I_0 (hkl) [13]. Die endgültigen Lageparameter mit den Koeffizienten der "anisotropen" Temperaturfaktoren zeigt Tabelle 3.

TABELLE 1

Auswertung einer Guinier-Simon Aufnahme von $(\text{KNa})\text{K}[\text{MnO}_4]^a$

h	k	l	$4\theta_c$	$4\theta_0$	$\sin^2 \theta_c \times 10^3$	$\sin^2 \theta_0 \times 10^3$	I_c	I_0
1	1	1	25,34	—	11,17	—	0,1	—
0	2	2	37,79	37,79	26,94	26,95	1,6	3
1	1	3	38,96	—	28,62	—	0,0	—
2	0	2	39,88	39,93	29,98	30,05	1,0	2
0	0	4	41,80	41,74	32,89	32,80	1,6	9
2	2	0	46,43	46,48	40,48	40,57	0,8	1
2	2	2	51,00	—	48,70	—	0,1	—
1	3	1	51,48	—	49,61	—	0,0	—
3	1	1	54,60	—	55,69	—	0,5	—
1	1	5	57,44	—	61,51	—	0,4	—
1	3	3	59,57	59,64	66,06	66,19	0,5	1
3	1	3	62,32	—	72,14	—	0,2	—
2	2	4	62,86	62,89	73,37	73,42	10,0	10
0	4	0	63,52	63,53	74,87	74,89	2,2	2
4	0	0	68,63	68,60	87,03	86,96	1,6	3
0	2	6	70,91	—	92,72	—	0,1	—
3	3	1	71,07	71,09	93,13	93,17	2,4	4

^aCu $\text{K}\alpha$: $\lambda = 154,178 \text{ pm}$ (apparatebedingt); Eichsubstanz T-Quarz $a = 491,3 \text{ pm}$; $c = 540,4 \text{ pm}$; bzgl. weiterer Daten vgl. Fischer und Hoppe [12].

4. Strukturbeschreibung

Dem Aufbau liegt gemäß $(\text{K1})(\text{K2})\text{NaMn}(\text{O1})_2(\text{O2})_2$ das Einfache der Bruttozusammensetzung (mit $Z = 16$) zugrunde. Bezuglich der Motive der gegenseitigen Zuordnung, der Effektiven Koordinationszahlen (ECoN), der Mittleren Fiktiven Ionenradien (MEFIR) [14], sowie der wichtigsten Abstände siehe Tabelle 4.

4.1. Primärstruktur

Mn^{5+} ist fast regulär tetraedrisch von 4 O^{2-} umgeben, vgl. Abb. 1. Das Koordinationspolyeder (CP) von Natrium stellt ein verzerrtes trigonales Prisma dar (Abb. 2). Die beiden Kaliumteilchen haben die Koordinationszahl (CN) 8. Ihre unregelmäßigen CP kann man wie folgt beschreiben: K(1) ist in Form eines stark verzerrten Würfels von O^{2-} umgeben, und das CP (K2) leitet sich von einem quadratischen Antiprisma ab (siehe Abb. 3 und 4).

4.2. Sekundär- und Tertiärstruktur

Die Anordnung der Kationen entspricht der eines Elpasoliths ($\text{K}_2\text{Na}[\text{AlF}_6]$ [16]), wobei hier jedoch K^+ und Na^+ gemäß $(\text{KNa})\text{K}$ 'invers' angeordnet sind.

Um die Beziehung zum Elpasolith anschaulich darzustellen, führt man eine Ursprungsverschiebung von $-x/8$, $-3y/8$, $-z/8$ durch und projiziert auf (001), vgl. Abb. 5 (schematische Darstellung).

TABELLE 2

Kristallographische Daten von (KNa)K[MnO₄]

Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Fddd</i> (Nr. 70)
Gitterkonstanten (pm)	<i>a</i> = 1044,4(2) (2) <i>a</i> = 1053,8(15)
(Guinier-Daten; (2) Diffraktometer-Daten) ^a	<i>b</i> = 1126,0(3) <i>b</i> = 1134,3(11)
Dichte (röntgenographisch, g cm ⁻³)	<i>c</i> = 1698,9(3) <i>c</i> = 1711,8(16)
Zahl der Formeneinheiten pro Elementarzelle	2,86
Molvolumen (röntgenographisch, cm ³ mol ⁻¹)	<i>Z</i> = 16
Molvolumen der Ausgangsoxide (cm ³ mol ⁻¹)	75,2(7)
Kristallform u. -farbe	79,6
<i>F</i> (000)	Quarterförmig, blaugrün
Linearer Absorptionskoeffizient μ (Mo K α , cm ⁻¹)	1696
Diffraktometer	40,0
Strahlung, Monochromator	Vierkreis Siemens AED 2
Korrektur der Intersitäten	Mo K α , Graphit (λ = 71,069 pm)
Meßbereich	Polarisations- u. Lorentzfaktor
Abtastung, Abtastbreite u. -geschwindigkeit	3° $\leq \theta \leq$ 30°
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	ω -scan, Profil-Fit Methode
Lösungsverfahren	618 (gemessen 10175)
Parameterverfeinerung	Direkte Methoden u. Diff.-fourier-synthesen
Nicht berücksichtigte Reflexe	“Full matrix” least squares,
Anzahl der freien Parameter	“anisotrope” Temperaturfaktoren
$R = \frac{\sum F_0 - F_c }{\sum F_0 }$	Keine
	10,2%
$R_w = \frac{\sum w^{1/2} F_0 - F_c }{\sum w^{1/2} F_0 }$	3,8%
Wichtungsfaktor w	0,6275/($\sigma^2(F_0)$) ²

^aStandardabweichung in Klammern.

Diese Projektion des Kationengerüsts zeigt längs [001] zwei Arten von Kationen-Strängen. In dem einen wechseln Mn⁵⁺ und K(2)⁺ ab, in dem anderen K(1)⁺ und Na⁺. Im zweiten folgen jedoch immer zwei gleichartige Kationen aufeinander, bevor ein Wechsel stattfindet. Gleichartige Stränge sind um (1/4, 1/4, 1/4) gegeneinander verschoben. Dabei wird immer ein Strang von vier andersartigen (und vice versa) umgeben. Der nur Na⁺-enthaltende Strang ist im Gegensatz zu dem anderen exakt linear.

Greift man aus dieser ursprungverschobenen Zelle nun eine Zelle heraus, die als Kanten die halben Diagonalen von (001) (767,9 pm) und die halbe *c*-Achse (849,5 pm) hat, so folgt Abb. 6, welche die Lagen der einzelnen Teilchen ‘idealisiert’ zeigt. Die kubisch-flächenzentrierte Anordnung der Mn⁵⁺ und K(2)⁺, die dem Al³⁺ und Na⁺ im K₂Na[AlF₆] entsprechen, wird so deutlich. Der “innere Würfel”, im Elpasolith von K⁺ gebildet, wird hier von Na⁺ und K(1)⁺ besetzt, wobei Na⁺ und K(1)⁺ sowohl in der Höhe *z* = 1/8

TABELLE 3
Lageparameter^a und Koeffizienten der "anisotropen" Temperaturfaktoren^{a,b} (pm²) von (KNa)K[MnO₄]

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
Mn	16f	1/8	0,3810(1)	1/8	115(4)	89(4)	147(5)	0	-3(5)	0
K1	16g	1/8	1/8	0,7352(1)	252(9)	199(8)	175(8)	0	0	-43(12)
K2	16e	0,9417(2)	1/8	1/8	181(8)	173(7)	404(10)	-3(11)	0	0
Na	16g	1/8	1/8	0,2823(2)	331(15)	230(15)	229(15)	0	0	25(17)
O1	32h	0,2552(3)	0,7815(3)	0,1186(3)	140(16)	204(17)	252(21)	25(21)	-29(22)	41(13)
O2	32h	0,6160(5)	0,4549(3)	0,0444(2)	287(24)	358(21)	306(21)	198(17)	-18(27)	57(26)

^aStandardabweichungen in Klammern.

^bDer "anisotrop" Temperaturfaktor hat die Form:

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

TABELLE 4

(KNa)K[MnO₄], Motive der gegenseitigen Zuordnung, ECoN- und MEFIR-Werte^a (Abstände in pm)

Atom	2 O1	2 O2	CN	ECoN ^b	MEFIR ^b
1 Mn	2/1 168,3	2/1 167,9	4	4,0	28,0
1 K1	2/1 + 2/1 + 2/1 279,5 284,0 298,0	2/1 302,3	8	7,9	149,5
1 K2	2/1 262,9	2/1 + 2/1 + 2/1 297,6 307,5 309,5	8	6,8	146,0
1 Na	2/1 231,8	2/1 + 2/1 234,7 268,1	6	5,2	97,9
CN	6	7			
ECoN ^c	5,8	6,7			
ECoN ^d	3,8	4,1			
ECoN ^e	9,4	10,7			
MEFIR ^c	136,3	145,3			
MEFIR ^d	140,1	140,4			
MEFIR ^e	137,4	143,3			

^aStartwerte: Aus den nach dem ECoN-Konzept gewichteten Abstandsmitteln folgen mit $r(O^{2-}) = 140$ pm als Startwerte $r(Mn^{5+}) = 28,0$ pm; $r(K1) = 149,5$ pm; $r(K2) = 146,0$ pm; $r(Na) = 97,9$ pm. Die Übereinstimmung mit den Endwerten ist sehr gut. (Standardabweichung ≤ 1 pm.)

^bKat/ ΣO^{2-} ; ^c O^{2-}/Σ Kat; ^d $O^{2-}/\Sigma O^{2-}$; ^e O^{2-}/Σ Kat + O^{2-} .

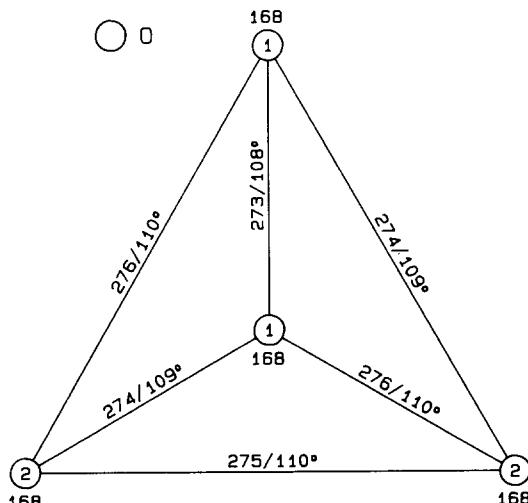
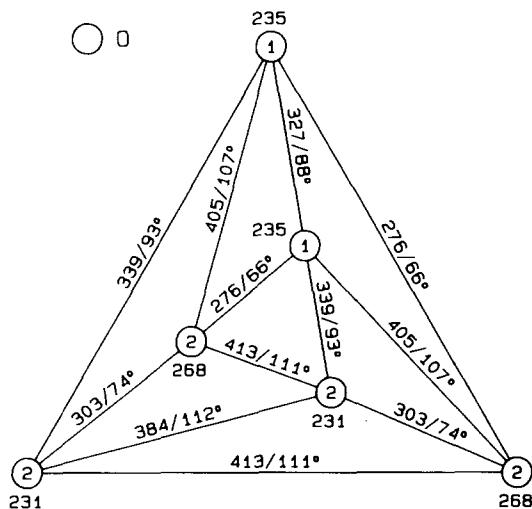
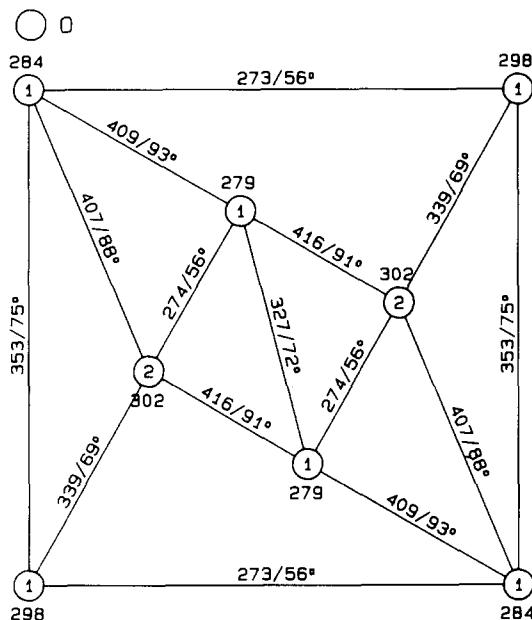


Abb. 1. (KNa)K[MnO₄], CP(Mn): Schlegelprojektion, eingetragen sind terminal die Abstände (pm) vom nicht eingezeichneten Zentralteilchen, auf den Kanten die Abstände Ligand–Ligand und die diesen Kanten zugeordneten Valenzwinkel [15].

Abb. 2. (KNa)K[MnO₄]: CP(Na) Schlegelprojektion.Abb. 3. (KNa)K[MnO₄]: CP(K1) Schlegelprojektion.

(längs [010]) wie in $z=3/8$ (längs [100]) jeweils getrennte Stränge bilden. Diesen Sachverhalt drückt die etwas umständliche Schreibweise der Formel aus.

Errechnet man mit $(a' b' c')^{1/3}$, wobei $a'=2^{1/2}a$, $b'=2^{1/2}b$, $c'=c/2$ ist, die mittlere Gitterkonstante \bar{a} für den hypothetischen kubischen Elpasolith K₂Na[MnO₄], so erhält man $\bar{a}=793,5$ pm. Daraus ergibt sich $a=b=1122$

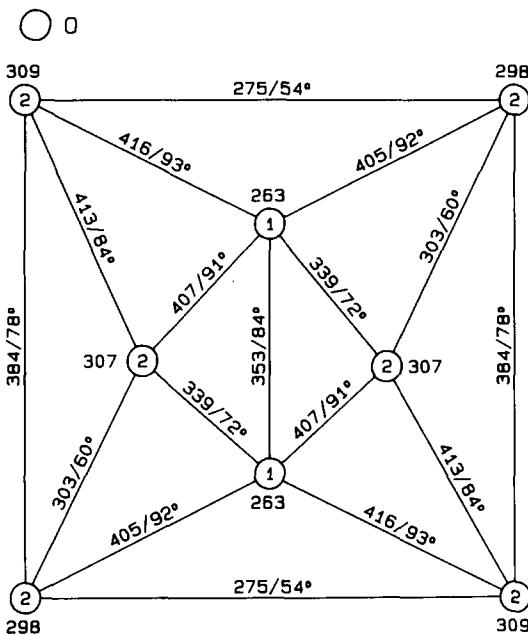


Abb. 4. $(\text{KNa})\text{K}[\text{MnO}_4]$: CP(K2) Schlegelprojektion.

pm und für $c = 1587$ pm als Sollwert. Die Verzerrung dieser Struktur gegenüber einem kubischen Elpasolith wird so deutlich.

Das Molvolumen V_m von $(\text{KNa})\text{K}[\text{MnO}_4]$ beträgt $75,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Hieraus folgt durch Subtraktion der Molvolumen der Alkalioxide für $V_m(\text{Mn}_2\text{O}_5) = 44,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Dieser Wert liegt im unteren Bereich ($44,2\text{--}61,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [12]) für $V_m(\text{Mn}_2\text{O}_5)$, wie man aus Einkristalldaten der Oxomanganate(V) erhält. Eine ähnliche Streuung ergibt sich bei den Oxovanadaten(V) [17]. Aufgrund des noch geringen Datenmaterials scheint uns eine nähere Interpretation verfrüht.

5. Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE) [18]

Tabelle 5 gibt die Einzelwerte von MAPLE an. Auffallend ist der große Unterschied zwischen den beiden K^+ . Dieser lässt sich aber aus ihren verschiedenen Abstandsspektren und den daraus folgenden ECoN-Werten verstehen.

Für Mn_2O_5 folgt aus dieser Strukturbestimmung $\text{MAPLE}(\text{Mn}_2\text{O}_5) = 9853 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dieser Wert steht im guten Einklang mit $\text{MAPLE}(\text{Mn}_2\text{O}_5)$, den man aus $\text{K}_{11}[\text{Li}_1\text{OMnO}_3]_4$ [8] und $\text{Rb}_{11}[\text{Li}_1\text{OMnO}_3]_4$ [12] erhält. Aus den Oxiden $\text{Na}_{10}[\text{Li}_2\text{MnO}_4]_4$ [9] und $\text{RbBa}[\text{MnO}_4]$ [19] folgt dagegen für MAPLE(Mn_2O_5) ein ca. 1,5% kleineren Wert. Diese Diskrepanz verstehen wir noch nicht. Mit ihrer Klärung sind wir zur Zeit beschäftigt.

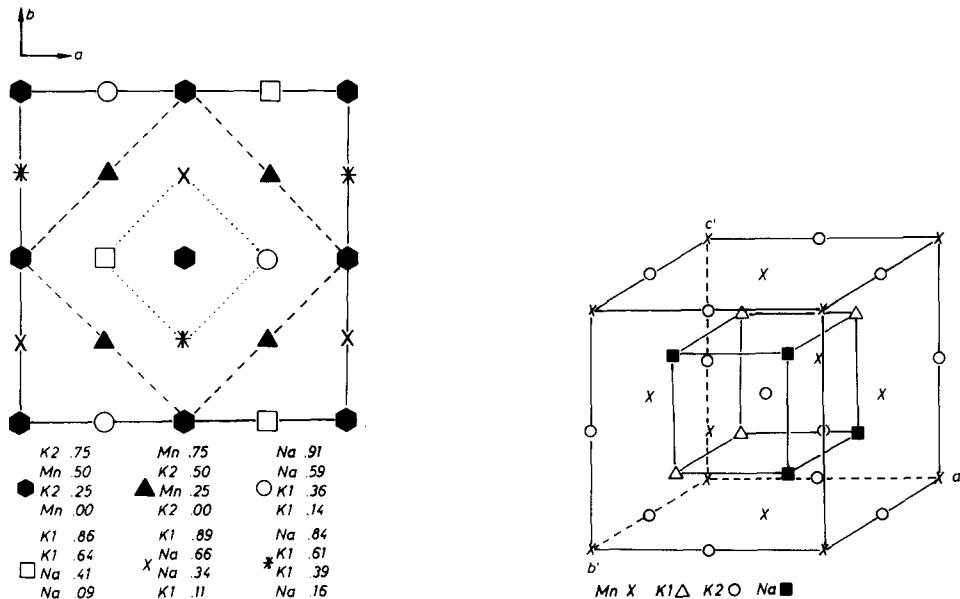


Abb. 5. $(KNa)K[MnO_4]$: Schematische Darstellung von der Projektion auf (001), der um $(-x/8, -3y/8, -z/8)$ transformierten Zelle. Die angegebenen Zahlenwerte entsprechen Höhenangaben in z -Richtung. Gestrichelt ist die Zelle von Abb. 6 eingezeichnet. Die punktierten Linien entsprechen dem "inneren Würfel" von Abb. 6.

Abb. 6. $(KNa)K[MnO_4]$: Elpasolith-Ausschnitt, wie im Text beschrieben aus "Ursprungszelle" abgeleitet.

TABELLE 5

MAPLE von $(KNa)K[MnO_4]$ in kcal mol^{-1}

Atom	Ternär
1 Mn	3085,3
1 K1	109,1
1 K2	123,6
1 Na	153,2
2 O1	605,0
2 O2	596,4
Σ	5874

6. Berechnung der Ladungsverteilung

In Tabelle 6 sind die nach einem neuen Konzept [20] berechneten Ladungsverteilungen und die Bindungsstärken nach dem bond length–bond strength Konzept [21] mit Standardabweichungen angegeben. Die Übereinstimmung mit den Sollwerten ist für die Kationen nach unserem Konzept deutlich besser als nach dem Altermatt–Brown Konzept. Für die Anionen

TABELLE 6
Ladungsverteilung von $(\text{KNa})\text{K}[\text{MnO}_4]^a$

	2 O1	2 O2	$\Sigma Q(\text{Kat.})$	V
1 Mn	+ 2,376 - 1,242	+ 2,636 - 1,258	+ 5,01	5,30
1 K1	+ 0,775 - 0,405	+ 0,199 - 0,095	+ 0,97	1,01
1 K2	+ 0,448 - 0,234	+ 0,557 - 0,266	+ 1,00	1,03
1 Na	+ 0,401 - 0,210	+ 0,609 - 0,290	+ 1,01	1,14
$\Sigma Q(\text{O}^{2-})$	- 2,09	- 1,91	$\sigma_Q = 0,10\%$	$\sigma_V = 0,98\%$

^aAngegeben sind die Ladungsanteile z.B. + 2,376 (Mn–O1) bzw. - 1,242 (O1–Mn), deren Summe Q(Kation) bzw. Q(Anion) nach Hoppe sowie die Bindungsstärke V nach dem "bond length–bond strength"-Konzept mit Standardabweichungen σ .

erhielten wir geringfügige Abweichungen; das Altermatt–Brown Konzept liefert hierfür keine Werte.

7. Schlußbemerkung

Wie dieses Beispiel zeigt, gibt es auch bei Oxomanganaten(V) des Typs $\text{A}_2\text{A}'[\text{MnO}_4]$ durchaus neue strukturremische Aspekte. Wir sind daher bemüht, weitere Vertreter dieser Art darzustellen. Ein besonderes Augenmerk richten wir dabei auf $\text{K}_3[\text{MnO}_4]$, zumal kürzlich die Darstellung von $\text{K}_3(\text{FeO}_4)$ [22] in Einkristallen, mit einem bei Oxiden dieser Art noch unbekannten Strukturtyp, gelang.

Dank

Die Datensammlung am Vierkreisdiffraktometer Siemens AED 2 besorgte Dr. M. Serafin, die Rechnungen wurden am HRZ der Universität Gießen durchgeführt.

Wir danken der Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die liebenswürdige Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur

- 1 G. Meyer und R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.*, 424 (1976) 249.
- 2 E. Seipp, *Dissertation*, Universität Gießen, 1987.
- 3 J. Kissel und R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.*, 570 (1989) 109.

- 4 R. Hofmann und R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.*, **560** (1988) 35.
- 5 J. Köhler, *Dissertation*, Universität Gießen, 1984.
- 6 H. Glaum und R. Hoppe, *Monatsh. Chem.*, **121** (1990) 853.
- 7 H. Glaum, *Dissertation*, Universität Gießen, 1990.
- 8 D. Fischer und R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.*, **586** (1990) 106.
- 9 D. Fischer und R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.*, **590** (1990) 7.
- 10 W. Klemm und K. Wahl, *Z. anorg. allg. Chem.*, **283** (1956) 196.
- 11 A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.*, **3** (1970) 11.
- 12 D. Fischer und R. Hoppe, unveröffentlicht, vgl. D. Fischer, *Dissertation*, Universität Gießen, 1991.
- 13 G. M. Sheldrick, *SHELX-76* u. *SHELXS-86*, *Programmsystem zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, Cambridge, 1976 u. 1986.
- 14 G. Meyer und R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.*, **420** (1976) 40; R. Hoppe, *Z. Kristallogr.*, **150** (1979) 106.
- 15 J. Köhler und R. Hoppe, *Z. Kristallogr.*, **183** (1988) 77.
- 16 L. R. Morss, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36** (1974) 3876.
- 17 J. Kissel, *Dissertation*, Universität Gießen, 1989.
- 18 R. Hoppe, *Angew. Chem.*, **78** (1966) 52; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5** (1966) 95; *Angew. Chem.*, **82** (1970) 25; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **9** (1970) 25.
- 19 D. Fischer und R. Hoppe, *J. Solid State Chem.*, im Druck.
- 20 R. Hoppe, St. Voigt, H. Glaum, J. Kissel, H.-P. Müller und K. Bernet, *J. Less-Common Met.*, **156** (1989) 105.
- 21 D. Altermatt und J. D. Brown, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **41** (1985) 240.
- 22 R. Hoppe und K. Mader, *Z. anorg. allg. Chem.*, **586** (1990) 115.