Die Jahn-Teller-Verzerrung in den Kristallstrukturen der Dinatrium-Tetrafluorometallate Na_2CuF_4 und Na_2CrF_4

The Jahn-Teller Distortion in the Crystal Structures of the Disodium-Tetrafluorometallates Na_2CuF_4 and Na_2CrF_4

Dietrich Babel* und Michael Otto

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Herrn Prof. Dr. E. Stumpp zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **44b**, 715–720 (1989); eingegangen am 1. Februar 1989

Crystal Structure, Jahn-Teller Distortion, Chain of Edge-sharing Octahedra, Tetrafluorocuprate(II), Tetrafluorochromate(II)

The crystal structures of the isotypic monoclinic fluorides Na_2CuF_4 ($a = 326.7(1)$, $b = 937.0(2)$, $c = 561.2(1)$ pm, $\beta = 92.49(1)^\circ$; $V = 171.63 \times 10^{-30}$ m³) and Na_2CrF_4 ($a = 334.8(1)$, $b = 954.9(2)$, $c = 566.5(3)$ pm, $\beta = 92.85(3)^\circ$; $V = 180.89 \times 10^{-30}$ m³) have been redetermined by single crystal X-ray methods. The compounds are Jahn-Teller distorted variants of the orthorhombic Sr_2PbO_4 type (space group Pbam) and crystallize with $Z = 2$ in space group $\text{P}2_1/c$, a subgroup of Pbam . They form a chain structure of edge-sharing octahedra which are strongly elongated. The following distances were obtained: $\text{Cu}-\text{F} = 190.4/193.8/235.7(2)$ pm and $\text{Cr}-\text{F} = 199.1/199.7/241.7(4)$ pm. The geometry is compared to that of the corresponding distorted rutile type difluorides; relations to further compounds are discussed.

Einleitung

Alkalifluorometallate(II) des Formeltyps A_2MF_4 sind von den meisten 3d-Übergangsmetallen (M) nur mit den größeren Alkaliionen ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$) bekannt [1, 2]. Diese Verbindungen kristallisieren in der K_2NiF_4 -Struktur [3, 4]. Mit den kleineren Alkaliionen existieren einerseits für $\text{A} = \text{Li}$ nur der inverse Fluorspinell Li_2NiF_4 [5, 6], andererseits für $\text{A} = \text{Na}$ nur die beiden Verbindungen Na_2CrF_4 [7, 8] und Na_2CuF_4 [9]. Hierbei fällt auf, daß der am Beispiel des monoklinen Na_2CuF_4 aufgeklärte Kettenstrukturtyp [10] bei Fluoriden nur mit den vom Jahn-Teller-Effekt betroffenen Übergangsmetallionen Cr^{2+} (d^4) und Cu^{2+} (d^9) stabil zu sein scheint. Dagegen ist das Auftreten des weitgehend analogen, allerdings orthorhombischen Sr_2PbO_4 -Typs offenbar weder bei Oxiden [11, 12] noch bei Chloriden [13] an derartige elektronische Voraussetzungen gebunden. Um so bemerkenswerter ist, daß bisher überhaupt keine Fluoride mit dieser höhersymmetrischen Struktur bekanntgeworden sind.

Die isotypen orthorhombischen Verbindungen Ca_2SnO_4 [12] und Na_2MnCl_4 [13] z. B. weisen eine deutliche tetragonale Stauchung der über Kanten verknüpften Oktaeder auf, deren terminale Bindun-

gen um etwa 7% verkürzt sind. Umgekehrt ist für Na_2CuF_4 eine mit über 20% sehr ausgeprägte Elongation beobachtet worden, die nur eine der an der Verknüpfung beteiligten Oktaederachsen betrifft [10]. Ein vergleichbares Ausmaß von Jahn-Teller-Verzerrung bei Alkalifluorocupraten ist bisher nur von vereinzelten Beispielen berichtet worden [14]. Aus diesem Grunde sowie wegen der lange zurückliegenden, nur auf Filmdaten basierenden Einkristallstrukturbestimmung von Na_2CuF_4 hielten wir eine neue Messung und Verfeinerung der Struktur für geboten. Vor allem aber interessierte uns die isostrukturelle Chromverbindung Na_2CrF_4 , von der bislang nur röntgenographische Pulveruntersuchungen vorliegen [7, 8]. Denn hinsichtlich der Oktaederverzerrung in Chrom(II)fluoriden ist unsere Kenntnis einstweilen im wesentlichen auf Strukturdaten der binären Verbindungen CrF_2 [15] und Cr_2F_5 [16] beschränkt.

Experimentelles

Na_2CuF_4 -Einkristalle konnten, wie bereits früher beschrieben [10], in Form farbloser Nadeln aus einer Schmelze der im Molverhältnis 2:1 gemischten binären Fluoride NaF und CuF_2 erhalten werden. Das vorher im Vakuum ausgeheizte Gemenge war in einer elektrisch verschweißten Platinampulle auf 650 °C erhitzt, 2 h bei dieser Temperatur belassen und dann mit 7 °C/h abgekühlt worden.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. D. Babel.

Na_2CrF_4 ist nicht auf analogem Wege zugänglich, weil bei thermischer Belastung Disproportionierung gemäß $6\text{NaF} + 3\text{CrF}_2 \rightarrow \text{Cr} + 2\text{Na}_3\text{CrF}_6$ eintritt. Entsprechend der von Deyrup [7] beschriebenen Darstellung präparierten wir die Verbindung aus einer unter Sauerstoffausschluß hergestellten Lösung von feinpulvrigen Elektrolytchrom in Amidosulfonsäure, die bei 80 °C mit überschüssiger NaF-Lösung umgesetzt wurde. Durch langsames Abkühlen auf 0 °C konnten hellblaue Kristallnadeln mit bis zu 0,1 mm Durchmesser erhalten werden, von denen sich die meisten allerdings als verzwillingt erwiesen.

Zur röntgenographischen Untersuchung wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählte Kristalle der beiden Verbindungen zunächst mit Filmmethoden getestet. Von geeigneten, in eine Glaskapillare eingeschmolzenen Exemplaren wurden sodann auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius) die Intensitätsdaten gesammelt. Mit demselben Instrument wurden jeweils 25 Reflexe hoher Beugungswinkel zur Verfeinerung der Gitterkonstanten ausgewertet. Die zugehörigen Angaben sind in Tab. I zusammengestellt. Ausgangswerte für die Strukturverfeinerungen wa-

ren die für Na_2CuF_4 publizierten Lageparameter [10]. Lediglich die Aufstellung der monoklinen Elementarzelle wurde nunmehr durch Umkehrung der x -Richtung der Konvention entsprechend gewählt ($\beta > 90^\circ$).

Die erforderlichen Rechnungen wurden auf einem Rechner Micro-VAX II durchgeführt. Dabei wurden die im Programmsystem STRUX [17] zur Verfügung stehenden Programme PARAM [18], CADLP [19], SHELX [20], ORTEP [21] und PLATON [22] eingesetzt. Den Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix lagen die Atomformfaktoren der Neutralatome [23] zugrunde, unter Berücksichtigung anomaler Dispersion [24]. Auf eine Absorptionskorrektur konnte wegen der Kleinheit der Kristalle verzichtet werden ($\mu R < 1$).

Ergebnisse und Diskussion

Die für Na_2CuF_4 und Na_2CrF_4 aus den Strukturverfeinerungen resultierenden Atomparameter sind in Tab. II aufgeführt, zusammen mit Werten von Verbindungen, die im verwandten Sr_2PbO_4 -Typ [12] kristallisieren. Vollständige Tabellen mit den aniso-

	Na_2CuF_4	Na_2CrF_4
Verwendete Strahlung	CuK_α	MoK_α
Gitterkonstanten-Verfeinerung		
mit 25 Reflexen im Bereich	$20^\circ < \theta < 48^\circ$	$7^\circ < \theta < 18^\circ$
a (pm)	326,7(1)	334,8(1)
b (pm)	937,0(2)	954,9(2)
c (pm)	561,2(1)	566,5(3)
β (°)	92,49(1)	92,85(3)
V (10^{-3} m^3)	171,63	180,89
Molmasse	185,52	173,97
Röntgengichte (g cm^{-3}) für $Z = 2$	3,59	3,19
lin. Absorptionskoeffizient μ (cm^{-1})	113,8	32,6
Raumgruppe, syst. Auslöschungen	$\text{P}2_1/c$ ($h0l: l \neq 2n, 0k0: k \neq 2n$)	
Meßbereich	$1^\circ < \theta < 70^\circ$	$1^\circ < \theta < 28^\circ$
min./max. h	– 3/3	–4/4
k	–11/11	0/12
l	– 6/6	–7/7
max. Meßzeit/Reflex (s)	20	35
Scan-Winkel (°) im ω -Modus	$0,9 + 0,14 \text{ tg } \theta$	$0,9 + 0,35 \text{ tg } \theta$
Gemessene Reflexe insgesamt	1272	932
davon symmetrieunabhängig	318	423
davon verwendet ($F_o \geq 3\sigma$)	308	356
R -Wert der Mittelung	0,028	0,031
ε in $F_c(\text{kor.}) = F_o(1 - \varepsilon F_o^2/\sin \theta)$	$8,13 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$
Gewicht w : proportional zu	$1/\sigma^2(F_o)$	$1/\sigma^2(F_o)$
$R = \Sigma D/\Sigma F_o $ ($D \equiv F_o - F_c $)	0,0238	0,0565
$R_w = \Sigma \sqrt{w} D/\Sigma \sqrt{w} F_o $	0,0225	0,0363
$R_g = (\Sigma w D^2/\Sigma w F_o^2)^{1/2}$	0,0280	0,0305

Tab. I. Kristalldaten und Aufnahme- und Auswertungsbedingungen für Na_2CuF_4 und Na_2CrF_4 .

Atom	Punkt- lage	x	y	z	U_{eq} [10^{-20} m ²]
Na	4e	0,5137(4) 0,5128(7)	0,1825(2) 0,1826(2)	0,4230(2) 0,4272(3)	0,0158(5) 0,0187(7)
Ca	4h	0,5	0,180	0,430	
Na		0,5	0,1818	0,4186	
Cu	2a	0	0	0	0,0098(2)
Cr		0	0	0	0,0100(4)
Sn	2a	0	0	0	
Mn		0	0	0	
F1	4e	0,5671(6) 0,5627(9)	0,4500(2) 0,4507(3)	0,2680(4) 0,2619(5)	0,0142(6) 0,0173(10)
O1	4h	0,5	0,451	0,272	
Cl2		0,5	0,4551	0,2601	
F2	4e	0,0073(6) 0,0061(9)	0,1881(2) 0,1922(3)	0,1283(3) 0,1367(5)	0,0131(6) 0,0151(10)
O2	4g	0	0,190	0,140	
Cl1		0	0,1952	0,1215	

Tab. II. Atomparameter in der Raumgruppe $P2_1/c$ für Na_2CuF_4 (jeweils oberste Zeile) und Na_2CrF_4 (2. Zeile). In Klammern sind die Standardabweichungen angegeben. Zum Vergleich sind in *kursiver Schrift* die der Literatur (unter Vertauschung von x und z) entnommenen Werte für die Verbindungen Ca_2SnO_4 [12] (3. Zeile) und Na_2MnCl_4 [13] (4. Zeile) aufgeführt, die mit verwandter Struktur in der Obergruppe $Pham$ kristallisieren (Sr_2PbO_4 -Typ).

tropen Temperaturfaktoren, die hier nur mit ihren isotropen Äquivalentwerten U_{eq} angegeben sind, wurden hinterlegt, ebenso die zugehörigen Listen mit den Strukturfaktoren*.

Die neuen Resultate stimmen mit den älteren Ergebnissen für Na_2CuF_4 überein, wenn man die größeren Standardabweichungen von ca. 2 pm der ursprünglichen Strukturbestimmung [10] berücksichtigt. Wie in Abb. 1 und 2 dargestellt und in Tab. II und III mit Koordinaten- und Abstandsangaben spezifiziert, bilden die isostrukturellen Fluoride Na_2CuF_4 und Na_2CrF_4 eine monokline Variante des Sr_2PbO_4 -Typs, in der die kantenverknüpften Oktaeder in den Ketten in umgekehrtem Sinne und viel stärkerem Grade verzerrt sind. Die in erster Näherung tetragonale Verzerrung entspricht hier einer Dehnung der einen an der Verknüpfung beteiligten Achse von immerhin 23 bzw. 21% im Vergleich zum Mittelwert der beiden anderen Achsen. Dabei steht die lange Achse nicht senkrecht auf der näherungsweise quadratischen äquatorialen Ebene, sondern bildet einen Winkel von etwa 81° gegen eine der kürzeren Achsen.

Abb. 1. Die Struktur von Na_2CuF_4 und Na_2CrF_4 , projiziert in Kettenrichtung $[100]$ der kantenverknüpften Oktaeder (Zentren in Höhe $x = 0$). Die Natriumatome ($x = \pm 0,51$) sind als Kreise dargestellt, eines davon mitsamt seiner Fluorumgebung eines einfach überkappten trigonalen Prismas. Die Zahlen bezeichnen die Anionen (vgl. Tab. III und Abb. 2 und 3).

* Anzufordern beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Ges. für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53655, der Autoren und des Zeitschriftenzitats.

Tab. III. Interatomare Abstände (pm) und Winkel (°) in den Strukturen von Na_2CuF_4 und Na_2CrF_4 . Bei den F–F-Abständen bedeutet K: gemeinsame Kante der verzerrten Oktaeder; Q: Seiten der „quadratischen“ Koordination; P: kürzeste F–F-Abstände im $[\text{NaF}_6]$ -Prisma (s. Abb. 2 und 3). Die 2. Ziffer bei den Anion-Bezeichnungen steht hier und in den Abbildungen für die Symmetrieoperation, die nach folgendem Code auf die Koordinatentripel von Tab. II angewendet wurde: 1) x, y, z ; 2) $-x, 1/2+y, 1/2-z$; 3) $-x, -y, -z$; 4) $x, 1/2-y, 1/2+z$; 5) $1+x, 1/2-y, 1/2+z$; 6) $x, 1/2-y, z-1/2$; 7) $1-x, y-1/2, 1/2-z$; 8) $-x, y-1/2, 1/2-z$; 9) $x-1, 1/2-y, z-1/2$; 0) $1+x, y, z$.

M = Cu bzw. Cr	Na_2CuF_4	Na_2CrF_4		Na_2CuF_4		$\angle$ an Cu
M–F21 (= M–F23)	190,4(2)	199,1(3)	F16–F17	282,0(3)	K	81,4(1)
M–F17 (= M–F19)	193,8(2)	199,7(4)	–F19	326,7 = <i>a</i>		98,6(1)
M–F16 (= M–F18)	235,7(2)	241,7(4)	–F21	307,0(3)		91,6(1)
M–F Mittel KZ4	192,1	199,4	–F23	298,9(3)	P*	88,4(1)
KZ6	206,6	213,5	F17–F21	268,0(3)	P	88,5(1)
			–F23	275,3(3)	Q	91,5(1)
$\angle$ M–F1–M	98,6(1)	98,2(1)	F14–F25	296,7(3)		bei $[\text{NaF}_6]$
Na–F25	228,8(3)	231,8(4)				
–F21	228,9(3)	230,6(4)	Na_2CrF_4		$\angle$ an Cr	
–F14	230,0(3)	228,3(4)	F16–F17	290,7(5)	K	81,8(1)
–F20	236,0(2)	239,1(4)	–F19	334,8 = <i>a</i>		98,2(1)
–F24	238,8(3)	243,3(4)	–F21	319,9(5)		92,5(1)
–F17	243,8(3)	246,7(4)	–F23	306,3(5)	P*	87,5(1)
–F11	266,1(3)	273,4(4)	F17–F21	276,6(5)	P	87,8(1)
Na–F Mittel KZ6	234,4	236,6	–F23	287,4(5)	Q	92,2(1)
KZ7	238,9	241,9	F14–F25	298,4(5)		bei $[\text{NaF}_6]$

* F16–F23 = F17–F20

Abb. 2. Die Abmessungen in den Oktaederketten von Na_2CuF_4 . Die Angaben mit * beziehen sich auf Na_2CrF_4 .

Diese starke Winkelverzerrung wird dadurch verständlich, daß die zugehörigen Fluoridionen der langen und kurzen Achse die gemeinsame F–F-Kante der Oktaederverknüpfung bilden. Eine Verkürzung solcher Kanten wird generell beobachtet; sie ist durch das Bestreben zu erklären, die Abstoßung der Kationen in der Kette durch Zusammenrücken der flankierenden Anionen zu vermindern. Noch stärker ausgeprägt zeigt sich die entsprechende Winkeldeformation in der verzerrten Rutilstruktur der zugehörigen Difluoride CuF_2 ($77,6^\circ$) [25] und CrF_2 (76°) [15], in der in Kettenrichtung die analoge Anordnung der Jahn-Teller-verzerrten Oktaeder vorliegt. Allerdings bildet in den genannten Rutilen die Kante der Verknüpfung den kürzesten F–F-Abstand (von 267 bzw. 276 pm) der Oktaeder überhaupt. Im Gegensatz dazu findet sich in den isolierten Ketten der Struktur von Na_2CuF_4 und Na_2CrF_4 die kürzeste Oktaederkante mit praktisch jeweils denselben Werten von 268 bzw. 277 pm als Seite des erwähnten „Quadrats“, das von den vier in kurzem M–F-Abstand gebundenen äquatorialen Liganden gebildet wird.

Das in den Tetrafluorometallaten für diese quadratische Teilkoordination resultierende Mittel

M–F (s. Tab. III) stimmt ausgezeichnet mit den entsprechenden Werten für CuF_2 (192 pm) [25] bzw. CrF_2 (199 pm) [15] überein. Ähnliche Mittelwerte für die vier kürzeren, aber oft beträchtlich aufgespaltenen Abstände sind von vielen Fluorverbindungen des Kupfers bekannt [26–29], sowie von Chrom(II) in Cr_2F_5 (198 pm) [16] und dem im KBrF_4 -Typ mit planarquadratischer Viererkoordination kristallisierenden SrCrF_4 (198 pm) [30].

Im Gegensatz zur guten Übereinstimmung bei den kurzen Abständen gibt es für die langen Achsen der Jahn-Teller-verzerrten Oktaeder in den verschiedenen Fluoriden eine weit größere Schwankungsbreite. Zwar ist der für Na_2CrF_4 gefundene lange Abstand im Rahmen der Standardabweichungen ebenfalls gleich wie im CrF_2 ($\text{Cr}–\text{F} = 243$ pm) [15]. Aber vom gemischtvalenten Fluorid Cr_2F_5 wurde ein wesentlich größerer Wert berichtet (257 pm) [16]. Weitere Vergleichsdaten von Chrom(II)fluoriden stehen einstweilen leider noch aus. Reichhaltiger ist das Datenmaterial aber in bezug auf Kupferfluoride [26]. In den weitaus meisten von ihnen sind die Oktaeder nicht stärker gestreckt als im Rutil CuF_2 ($\text{Cu}–\text{F} = 230,5$ pm) [25], wobei Werte bis herab zu etwa 210 pm für die langen Achsen beobachtet werden [26–29]. Der entsprechende Abstand von 236 pm, der jetzt für Na_2CuF_4 neu ermittelt wurde, liegt also – im Gegensatz zum praktisch gleichdimensionierten Paar $\text{CrF}_2/\text{Na}_2\text{CrF}_4$ – signifikant oberhalb des üblichen Bereichs. Nur von den Alkaliverbindungen RbCuF_3 (238 pm) [31] und Cs_2CuF_4 (247 pm) [14], sowie einigen Phasen im System $\text{BaF}_2/(\text{CsF})/\text{CuF}_2$ [32–34], sind vergleichbar oder stärker elongierte Oktaeder bekannt.

In diesem Zusammenhang verdient die Jarlit-Struktur der Verbindung $\text{Ba}_7\text{CuFe}_6\text{F}_{34}$ Erwähnung, weil sie (abgesehen von dotierten Systemen) das einzige Beispiel mit umgekehrter, also tetragonal gestauchter Jahn-Teller-Verzerrung von CuF_6 -Oktaedern zu sein scheint [35]. Diese alternative Möglichkeit der Verzerrung wird von Na_2CuF_4 und Na_2CrF_4 nicht wahrgenommen, obwohl die in der Obergruppe Pbam von $\text{P}2_1/c$ kristallisierende Sr_2PbO_4 -Struktur eine solche Stauchung vorgibt. Es ist aber eine allgemeine Beobachtung, daß in Jahn-Teller-Systemen selbst unter solchen Vorgaben die Verzerrung umgekehrt wird. Offenbar ist es energetisch günstiger, nur eine lange Oktaederachse auszubilden und vor allem diese in niederdimensional vernetzten Strukturen dann jeweils in Richtung einer Oktaederverknüpfung

zu legen. Da die verbrückenden Liganden ohnehin schon vergrößerte Abstände aufweisen, fällt die Verschiebung eines Brückenliganden am leichtesten, d. h. die elektronische Jahn-Teller-Stabilisierung, die den bei der Oktaederelongation eintretenden Verlust an elektrostatischer Energie kompensieren muß, macht an dieser Stelle den größten Effekt [2, 36]. Die in Na_2CuF_4 und Na_2CrF_4 im Vergleich zur Sr_2PbO_4 -Struktur vorliegenden Verzerrungsverhältnisse sind nur ein weiteres Beispiel für diese Sachlage.

Noch ungeklärt ist freilich die Frage, warum bisher noch keine Fluoride Na_2MF_4 mit „normalen“ Kationen und mit orthorhombischer Sr_2PbO_4 -Struktur erhalten werden konnten. Vielleicht wäre die für diese Struktur typische Oktaederstauchung, mit einer um 5–7% verkürzten Achse zu den *trans*-terminalen Liganden, für zweiwertige Übergangsmetallfluoride schon zu viel? Jedenfalls sind Stauchungen dieses Ausmaßes dort bisher nicht bekannt. In den Verbindungen K_2MF_4 liegen praktisch unverzerrte Oktaeder vor [4]. Die stärksten Verkürzungen, die etwa in der genannten Größenordnung liegen, sind bei den terminalen Liganden in Fluoriden wie $\text{Cs}_4\text{M}_3\text{F}_{10}$ und $\text{Cs}_7\text{M}_4\text{F}_{15}$ beobachtet worden, aber auch nur jeweils in *trans*-Position zu besonders langen M–F-Bindungen von flächenverknüpften Oktaedern [37–39]. Andererseits ist in hypothetischen Verbindungen Na_2MF_4 ohne nennenswerte Oktaederstauchung vermutlich die Ausbildung der optimalen Umgebung für die Natriumionen gefährdet. Diese Umgebung hat, wie in Abb. 3 für Na_2CrF_4 dargestellt,

Abb. 3. Die 6+1-Koordination der Natriumatome in Form eines verzerrten, einfach überkappten trigonalen Prismas. Die dargestellten thermischen Ellipsoide [21] beziehen sich auf Na_2CrF_4 und entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50%.

die Form eines verzerrten trigonalen Prismas mit einseitiger Überkappung. Für die beiden untersuchten Fluorverbindungen sind die gemittelten Na–F-Abstände im Prisma nur wenig größer als im Oktaeder der NaF-Struktur (232 pm). Eine entsprechende 6+1-Koordination liegt im Sr_2PbO_4 -Typ vor [12]. Die Bedingungen für das Auftreten dieses Strukturtyps, der als Hochdruckmodifikation einiger Mineralien der Olivingruppe Bedeutung hat, sind im Zusam-

menhang mit der Einhaltung bestimmter Abstandsrelationen zwischen prismatisch und oktaedrisch koordinierten Kationen diskutiert worden [11].

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Massa (Marburg) für anregende Diskussionen und Hilfe bei den Rechnungen. Der EG-Kommission in Brüssel und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Unterstützung dankbar.

- [1] D. Babel und A. Tressaud, *Inorg. Solid Fluorides* (P. Hagenmuller (ed.)), p. 77, Academic Press, New York (1985).
- [2] W. Massa und D. Babel, *Chem. Rev.* **88**, 275 (1985).
- [3] D. Balz und K. Plieth, *Z. Elektrochem.* **59**, 545 (1955).
- [4] D. Babel und E. Herdtweck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487**, 75 (1982).
- [5] W. Rüdorff und J. Kändler, *Naturwissenschaften* **44**, 418 (1957).
- [6] G. Jehanno und D. Perrio, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **91**, 5 (1968).
- [7] A. J. Deyrup, *Inorg. Chem.* **3**, 1645 (1964).
- [8] G. Vollmer, Dissertation, Tübingen (1966).
- [9] W. Rüdorff, G. Lincke und D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **320**, 150 (1963).
- [10] D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **336**, 200 (1965).
- [11] A. D. Wadsley, A. F. Reid und A. E. Ringwood, *Acta Crystallogr.* **B24**, 740 (1968).
- [12] M. Trömel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **371**, 237 (1969).
- [13] J. Goodyear, S. A. D. Ali und G. A. Steigmann, *Acta Crystallogr.* **B27**, 1672 (1971).
- [14] D. Kissel und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **540/541**, 135 (1986).
- [15] K. H. Jack und R. Maitland, *Proc. Chem. Soc.* 232 (1957).
- [16] H. Steinfink und J. H. Burns, *Acta Crystallogr.* **17**, 823 (1964).
- [17] R. E. Schmidt, M. Birkhahn und W. Massa, *STRUX*, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Marburg (1980).
- [18] J. M. Stewart *et al.*, Programmteil PARAM in X-RAY 76, Program System for X-Ray Crystallography, University of Maryland (1976).
- [19] U. Müller, R. E. Schmidt und W. Massa, *CADLP*, Programm zur LP-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg (1979).
- [20] G. M. Sheldrick, *SHELX 76* und *SHELXS 86*, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976) und Göttingen (1986).
- [21] C. K. Johnson, *ORTEP*, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratory (1965).
- [22] A. L. Spek, *PLATON* Crystallographic Program, University of Utrecht (1987).
- [23] D. T. Cromer und J. D. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
- [24] D. T. Cromer und D. Libermann, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [25] J. C. Taylor und P. W. Wilson, *J. Less-Common Metals* **34**, 257 (1974).
- [26] B. G. Müller, *Angew. Chem.* **99**, 1120 (1987).
- [27] D. Kissel und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **561**, 12 (1988).
- [28] J. Renaudin, M. Leblanc, G. Ferey, A. de Kozak und M. Samouel, *J. Solid State Chem.* **73**, 603 (1988).
- [29] S. Kummer, W. Massa und D. Babel, *Z. Naturforsch.* **43b**, 694 (1988).
- [30] H. G. v. Schnering, B. Koloch und A. Kolodziejczyk, *Angew. Chem.* **83**, 440 (1971).
- [31] V. Kaiser, Diplomarbeit, Marburg (1987).
- [32] J. Renaudin, J. Pannetier, A. de Kozak, M. Samouel und G. Ferey, *J. Solid State Chem.* **62**, 164 (1986).
- [33] A. de Kozak, M. Samouel, J. Renaudin und G. Ferey, *Rev. Chim. Mineral.* **23**, 352 (1986).
- [34] G. Frenzen, S. Kummer, W. Massa und D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **553**, 75 (1987).
- [35] J. Renaudin, G. Ferey, A. de Kozak und M. Samouel, *Rev. Chim. Mineral.* **24**, 295 (1987).
- [36] W. Massa, Habilitationsschrift, Marburg (1982).
- [37] R. E. Schmidt, Dissertation, Marburg (1985).
- [38] R. E. Schmidt und D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **516**, 187 (1984).
- [39] R. E. Schmidt und D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **529**, 118 (1985).