Ein neuer Vertreter des $A_2B_2CX_4$-Typs: $Rb_2Na_2SiO_4$

A New Member of the $A_2B_2CX_4$-Type: $Rb_2Na_2SiO_4$

Oliver Kerp und Angela Möller

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-50939 Köln

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. A. Möller. E-mail: angela.moeller@uni-koeln.de

Z. Naturforsch. **61b,** 833 – 837 (2006); eingegangen am 27. Februar 2006

Professor Wolfgang Jeitschko zum 70. Geburtstag gewidmet

$Na_2Rb_2SiO_4$ crystallizes in a hitherto unknown $A_2B_2CX_4$ type of structure. The *ortho*-silicate anions and sodium cations form a three-dimensional structure of connected tetrahedral and trigonal-bipyramidal units. The larger rubidium cations complement the cationic part of the structure and display the motif of corrugated hexagonal layers with Rb-Rb distances of less than 400 pm. Single crystal structure data (space group *Pbca*, $Z = 8$, $a = 983.20(7)$, $b = 1092.26(6)$, $c = 1113.04(8)$ pm) are given and a comparison to other $A_2B_2CX_4$-type of structures is presented.

Key words: Silicate, Alkaline Metal, Crystal Structure

Einleitung

Über Verbindungen des Typs $A_2B_2CX_4$ mit diskreten tetraedrischen $[CX_4]$-Einheiten (C^{4+} = Si, Ge, Sn, Ti und X^{2-} = O, S, Se Te) sowie A^+ und B^+ (Li-Cs bzw. Cu, Ag) ist wenig bekannt. Tab. 1 gibt eine Übersicht über strukturell charakterisierte $A_2B_2CX_4$-Verbindungen. Ausgenommen sind hier Verbindungen mit quadratisch-planar oder linear koordinierten Kationen. Eine Einteilung in verschiedene Strukturtypen lässt sich anhand der jeweiligen Ionenradien für A^+, B^+ und C^{4+} bzw. B^{2+} und C^{2+} nach Shannon [8] bzw. aus MAPLE-Berechnungen nach Hoppe [9] vornehmen. Danach können folgende Bereiche zugeordnet werden: mit $r(A^+) \gg r(B^+) > r(C^{4+})$ und X = S-Te ergibt sich Typ (I) [4] mit X = O aber Typ (II) [1 – 3]. Der besondere Fall mit $r(A^+) \gg r(B^{2+}) = r(C^{2+})$ ist bei den Sulfiden vielfältig strukturell belegt, vgl. z. B. Typ (III) für $Cs_2Mn_3S_4$ [5] und Typ (IV) für $Rb_2Cd_3S_4$ [7], sowie Typ (V) mit $K_2Zn_3O_4$ [6] für die Oxide. Der Frage nach der strukturellen Einordnung für den Fall $r(A^+) > r(B^+) \gg r(C^{4+})$ soll im Folgenden nachgegangen und das Ergebnis exemplarisch für $Rb_2Na_2SiO_4$ belegt werden.

Kristallstruktur von $Rb_2Na_2SiO_4$

$Rb_2Na_2SiO_4$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61) mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle [10]. Die kristallographischen Daten sind in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt. In Tab. 4 sind ausgewählte interatomare Abstände und Winkel zusammengefasst. Eine Projektion der Elementarzelle ist in Abb. 1 gezeigt. $Rb_2Na_2SiO_4$ gehört zu den „Orthosilicaten“ mit isolierten tetraedrischen $[SiO_4]$-Einheiten, deren (Si-O)-Abstände 164 bis 165 pm betragen. Die (O-Si-O)-Winkel liegen im Bereich von 108,5 bis 110,7°. Die Verknüpfung zu den zwei kristallographisch unterscheidbaren Na-Atomen erfolgt sowohl über Kanten als auch über Ecken (Tab. 5).

Na1 ist verzerrt trigonal-bipyramidal von fünf Sauerstoffatomen umgeben. Die (Na1-O)-Abstände betra-

Tab. 1. Übersicht über strukturell charakterisierte $A_2B_2CX_4$ Verbindungen mit Angabe der Ionenradien [8, 9].

		Ionenradien (pm)				
Typ	Verbindung	r(X)	r(A)	r(B)	r(C)	Lit.
I ($P4_2/mcm$)	$K_2Cu_2TiS_4$	184	151	59	42	[4]
	$Rb_2Cu_2TiS_4$	184	160	59	42	[4]
	$Cs_2Cu_2TiSe_4$	198	177	59	42	[4]
	$Rb_2Ag_2TiS_4$	184	160	72	42	[4]
	$Cs_2Ag_2TiS_4$	184	177	72	42	[4]
II ($P\bar{1}$)	$Rb_2Li_2SiO_4$	140	160	58	24	[3]
	$Cs_2Li_2SiO_4$	140	177	58	24	[2]
	$Rb_2Li_2GeO_4$	140	160	58	36	[3]
	$Cs_2Li_2GeO_4$	140	177	58	36	[1]
	$Cs_2Li_2TiO_4$	140	177	58	42	[2]
III (*Ibam*)	$Cs_2Mn_2MnS_4$	184	177	64	64	[5]
IV (*Pnma*)	$Rb_2Cd_2CdS_4$	184	161	78	78	[7]
V ($C2/c$)	$K_2Zn_2ZnO_4$	140	151	60	60	[6]
VI (*Pbca*)	$Rb_2Na_2SiO_4$	140	160	101	24	diese Arbeit

0932–0776 / 06 / 0700–833 $ 06.00 © 2006 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 2. Kristallographische Daten von $Rb_2Na_2SiO_4$.

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	*Pbca* (Nr. 61)
Gitterkonstanten	$a = 983{,}20(7)$ pm
	$b = 1092{,}26(6)$ pm
	$c = 1113{,}04(8)$ pm
Z	8
Dichte (röntgenogr.)	3,434 g/cm^3
$F(000)$	1136
linearer Absorptionskoeffizient	16,65 mm^{-1}
Messbereich	$3{,}34° \leq \theta \leq 29{,}56°$
symmetrieunabhängige Reflexe	1675
nicht berücksichtigte Reflexe	keine
Anzahl freier Parameter	83
Extinktionskoeffizient	0,0051(4)
R_{int}	0,0711
$R1$	0,0358 für 1153 $F_0 > 4\sigma(F_0)$;
	0,0597 alle Daten
$wR2$	0,0829 alle Daten
GooF	1,001
Restelektronendichte	max 0,93 eÅ^{-3}; min −1,16 eÅ^{-3}

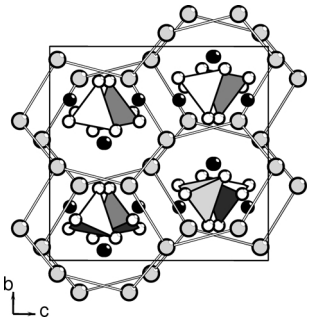

Abb. 1. Eine Projektion der Kristallstruktur von $Rb_2Na_2SiO_4$ mit eingezeichneter Elementarzelle. Die $[SiO_4]$-Einheiten sind als Polyeder dargestellt und die Na- bzw. Rb-Atome als schwarze bzw. graue Kreise. Ferner ist das Motiv der gewellten graphitähnlichen Schichten für kürzeste Rb-Rb-Kontakte durch Verbindungslinien hervorgehoben.

gen 234 bis 262 pm. Die Abweichung von einem idealen Polyeder ist signifikant für den (O2-Na1-O2)-Winkel, der mit 152° deutlich von 180° verschieden ist. Über die axialen Spitzen (O2) erfolgt die Verknüpfung der Na1-Atome zu unendlichen Ketten in [100] (Abb. 2). Über $[SiO_4]$-Einheiten ergibt sich für Na1 eine zweidimensionale Verknüpfung in (001) über jeweils zwei Kanten (O2, O3 bzw. O2, O4) und eine Ecke (O1).

Na2 ist von vier Sauerstoffatomen verzerrt tetraedrisch umgeben mit (Na2-O)-Abständen zwischen 230 und 239 pm. Diese von ihresgleichen isolierten Einheiten sind über Kanten (O1, O2) und Ecken (O4) mit $[SiO_4]$-Tetraedern entlang [001] verknüpft. In Richtung der *a*-Achse

Tab 3. Lageparameter und äquivalente Auslenkungsparameter in pm^2 für $Rb_2Na_2SiO_4$. Alle Atome besetzen die Wyckhoff-Lage 8*c*.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Rb1	0,20158(5)	0,43744(5)	0,03529(6)	282(2)
Rb2	0,14100(5)	0,34953(6)	0,36402(6)	279(2)
Si	0,1578(1)	0,6955(2)	0,1822(1)	200(3)
Na1	0,4080(2)	0,5481(2)	0,2535(2)	274(5)
Na2	0,0329(2)	0,7508(2)	0,4069(2)	263(5)
O1	0,1220(4)	0,8369(4)	0,2260(4)	233(9)
O2	0,1583(4)	0,6059(4)	0,3020(4)	247(8)
O3	0,3087(4)	0,6895(4)	0,1193(4)	255(9)
O4	0,0395(4)	0,6483(4)	0,0883(4)	249(8)

Tab. 4. Ausgewählte interatomare Abstände in pm und Winkel in grd für $Rb_2Na_2SiO_4$.

Atome		Abstand	Atome	Abstand	
Rb1	- O4	286,2(4)	Rb2	- O1	277,6(4)
	- O3	286,7(4)		- O1	279,5(4)
	- O4	289,6(4)		- O4	287,4(4)
	- O1	295,3(4)		- O2	288,9(5)
	- O2	297,7(4)		- O3	291,5(5)
	- O3	309,3(4)		- O3	327,4(5)
	- O2	351,8(5)		- O2	338,4(5)
Na1	- O1	234,6(5)	Na2	- O4	230,2(5)
	- O3	236,1(5)		- O2	232,1(5)
	- O4	244,3(5)		- O3	232,1(4)
	- O2	259,2(4)		- O1	238,9(5)
	- O2	261,4(5)			
Rb1-Rb2		338,28(9)	371,68(9)		382,94(9)

	Abstand	Winkel		
Si		- O3	- O4	- O2
- O3	164,2(4)			
- O4	164,7(4)	110,8(2)		
- O2	165,5(5)	108,5(2)	109,1(2)	
- O1	165,7(5)	110,8(2)	109,2(2)	108,4(2)

werden diese Stränge zu Schichten über O3 verbunden.

Aus Abb. 2 ist zu ersehen, dass beide Na/$[SiO_4]$-Teilstrukturen senkrecht zueinander stehen. Beiden Schichten gemeinsam ist die alternierende Verknüpfung von Na- und Si-Polyedern zu Sechsringen. Für die Kantenverknüpfung von $[SiO_4]$-Tetraedern mit den Na-Polyedern ergeben sich (Si-Na)-Abstände von 285 bis 305 pm. Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien, r(Si^{4+}) und r(Na^+), kommt es mit 65° bzw. 70° zu einer deutlichen Abweichung von 90° (trigonal-bipyramidaler Fall, Na1) bzw. 109,4° (tetraedrische Anordnung, Na2) für die (O-Na-O)-Winkel der Kantenverknüpfung. Der kürzeste (Na1-Na2)-Abstand beträgt 310 pm und wird ebenfalls für die Kantenverknüpfung (O2, O3) beider Polyeder beobachtet. Hier ist die Abweichung um 5° von den jeweiligen idealen (O2-Na-O3)-Winkeln mit 95° für Na1 bzw. 104° für Na2 gering.

Tab. 5. Vergleichende Übersicht über $A_2B_2CX_4$-Strukturtypen [1 – 7] unter dem Aspekt der Verknüpfungsmuster der $[BX_4]$- und $[CX_4]$-Einheiten untereinander. Ferner ist hier $Rb_2Na_2SiO_4$ aufgeführt, welches $[BX_5]$- und $[BX_4]$- neben $[CX_4]$-Einheiten aufweist.

Raum-gruppe (Typ)	$A_2B_2CX_4$	r(B)-r(C)		Verknüpfung der Kationen B und C untereinander			
				C → B	**C** → C	**B** → C	**B** → B
$P4_2/mcm$	$Rb_2Cu_2TiS_4$	17 pm		4K	–	2K	4E
(I)			Winkel[a]	109	–	103	–
Ibam	$Cs_2Mn_2MnS_4$	0 pm		2K 4E	–	1K 2E	2K
(III)			Winkel[a]	98	–	101	99
Pnma	$Rb_2Cd_2CdS_4$	0 pm		2K 4E	–	1K 2E	1K 2E
(IV)			Winkel[a]	96	–	95	101
*P*1	$Cs_2Li_2SiO_4$	34 pm		2K 4E	–	1K 2E	2K 3E
(II)			Winkel[a]	105	–	80	100
$C2/c$	$Rb_2Zn_2ZnO_4$	0 pm		4E	2K	2E	1K 4E
(V)			Winkel[a]	–	90	–	93
Pbca	$Rb_2Na_2SiO_4$	77 pm	(B = Na1)	2K 1E	–	2K 1E	2E
(VI)			(**Na1** → Na2)				1K 3E
			Winkel[a]	109		65	95
			(B = Na2)	1K 2E	–	1K 2E	–
			(**Na2** → Na1)				1K 3E
			Winkel[a]	108		70	104

Anmerkung: K steht für Kantenverknüpfung, E für Eckenverknüpfung. [a] Der Winkel in grd bezieht sich auf die Kantenverknüpfung, wobei der angegebene Winkel (X-**Kation**-X) gemeint ist.

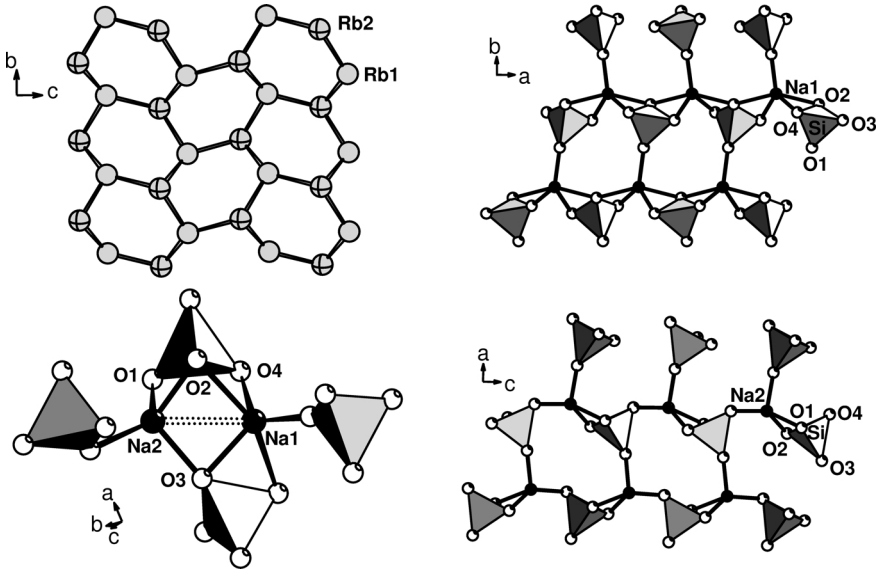

Abb. 2. Links oben: Eine Schicht mit eingezeichneten kürzesten (Rb1-Rb2)-Kontakten. Rechts oben, unten: Verknüpfung der kristallographisch unterscheidbaren Na-Atome mit ihresgleichen über $[SiO_4]$-Einheiten. Links unten: Motiv der Verknüpfung der beiden $Na/[SiO_4]$-Schichten miteinander.

Insgesamt fügen sich die $Na/[SiO_4]$-Teilstrukturen zu einer Gerüststruktur zusammen. Die Hohlräume werden von den Rb-Atomen besetzt. Die (Rb-Rb)-Abstände betragen 338 bis 383 pm. In Abb. 1 und 2 sind diese durch Verbindungslinien hervorgehoben. Das Motiv hierfür ist eine gewellte graphitähnliche Teilstruktur. Zwischen diesen Rb-Schichten befinden sich die Na-Atome und die isolierten $[SiO_4]$-Tetraeder, welche die $[Rb_6]$-Ringe zentrieren. Die gewellten Rubidiumschichten haben einen mittleren Abstand von *ca.* 500 pm. Die beiden kristallographisch unterscheidbaren Rubidiumatome sind jeweils von sieben Sauerstoffatomen koordiniert. Die (Rb-O)-Abstände liegen zwischen 286 bis 352 pm bei Rb1 bzw. 279 bis 339 pm bei Rb2. Die Uneinheitlichkeit der (O-Rb-O)-Winkel lassen eine fiktive Polyederkonstruktion nicht sinnvoll erscheinen.

Vergleicht man die Summe der MAPLE-Werte [9] der binären Oxide mit dem für $Rb_2Na_2SiO_4$ berechneten, so ergibt sich mit $\Delta(\mathrm{MAPLE}^{\mathrm{quaternär}-\Sigma\mathrm{binär}}) =$

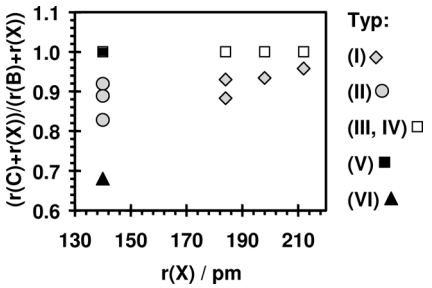

Abb. 3. Zur Einordnung der $A_2B_2CX_4$-Strukturtypen nach Ionenradien (B, C) in Relation zu den jeweiligen Anionen (X).

5 kcal/mol (+0,1%) eine sehr gute Übereinstimmung.

Diskussion

Mit $Rb_2Na_2SiO_4$ ist nun ein neuer struktureller Vertreter des $A_2B_2CX_4$-Typs mit $r(A^+) > r(B^+) \gg r(C^{4+})$ aufgefunden worden. Der Vergleich mit den eingangs erwähnten Verbindungen [1–7], vgl. Tab. 1, wird in Abb. 3 in Bezug auf die Unterschiede in den Ionenradien (B, C) in Relation zu X verdeutlicht. Da für die Typen I–V ausnahmslos (verzerrt) tetraedrische $[BX_4]$- und $[CX_4]$-Einheiten vorliegen, die untereinander über Kanten und Ecken verknüpft sind und entweder ein zweidimensionales oder dreidimensionales Netzwerk aufbauen, ist in Tab. 5 eine Zusammenstellung der Verknüpfungsmuster wiedergegeben.

Aufgrund des kurzen interatomaren (C-B)- bzw. (B-B)-Abstands im Falle einer Kantenverknüpfung wird eine Abweichung vom idealen Tetraederwinkel von 109,4° für alle Verbindungen beobachtet. Sind nun die Ionenradien für B und C unterschiedlich, so ergibt sich die maximale Differenz von 109,4° jeweils für den entsprechenden (X-B-X)-Winkel der Kantenverknüpfung mit $[CX_4]$-Einheiten. Diese Abweichung nimmt innerhalb der Reihe mit steigender Differenz der Ionenradien (r(B)-r(C)) zu. Hingegen wird im Falle r(C) = r(B) eine mittlere Abweichung um *ca.* 10° (X = S) bzw. 18° (X = O) für die entsprechenden (X-C-X)- und (X-B-X)-Winkel beobachtet. Für alle Typen gilt ferner, dass die Winkel für die Kantenverknüpfung der B-Kationen untereinander zwischen 90 und 105° betragen.

Die in Tab. 5 aufgeführten Verknüpfungsmuster lassen ferner erkennen, dass es sich zwar um unterscheidbare Strukturtypen handelt, die aber z. B. für die Typen (II, III, IV) ähnliche Motive der Verknüpfung $[CX_4]$- mit $[BX_4]$-Einheiten aufweisen. Strukturelle Unterschiede können anhand der Verknüpfung der C- bzw. B-zentrierten Tetraeder mit ihresgleichen erkannt werden. Hier ist anscheinend die Größe des B-Kations entscheidend.

Die $[B_2CX_4]$-Teilstrukturen sind zweidimensional für Typ (I, III, IV) mit X = S und bilden eine Doppelschicht für X = O (Typ II). Für diese Fälle erfolgt jeweils die Separation in Schichten durch die großen A-Kationen, die unter Berücksichtigung kürzester (A-A)-Abstände (kleiner *ca.* 400 pm) das Motiv planarer bzw. gewellter quadratischer Netze aufweisen. Die dreidimensionalen $[B_2CX_4]$-Gerüststrukturen (Typ V und VI) unterscheiden sich in der Anordnung der A-Kationen dahingehend, dass die Hohlräume durch verzerrt leiterähnliche Stränge bzw. gewellte graphitartige Schichten gefüllt sind, vgl. auch Abb. 2.

In $Rb_2Na_2SiO_4$ liegen zwei kristallographisch unterscheidbare B-Kationen vor, von denen nur Na2 tetraedrisch koordiniert wird. Die Größe des B-Kations dokumentiert sich ferner in der Erhöhung der C.N. auf 5 für Na1 und damit nimmt auch die Anzahl an Eckenverknüpfungen (B-B) zu, die zu einer dreidimensionalen Struktur führt. Beachtenswert ist ferner, dass drei Kanten der $[SiO_4]$-Einheit durch Na-Kationen überbrückt werden. Außer Typ I mit vier Kantenverknüpfungen für $[CX_4]$ weisen alle anderen Vertreter lediglich maximal zwei gemeinsame Kanten mit $[BX_4]$-Einheiten auf.

Experimenteller Teil

Synthese von $Rb_2Na_2SiO_4$

$Rb_2Na_2SiO_4$ konnte bisher nur als Nebenprodukt bei der Synthese von alkalimetallreichen Rhenaten (durch Redoxreaktionen von metallischem Rhenium mit dem Oxidationsmittel CdO, vgl. [14]) in einkristalliner Form erhalten werden. Dabei wurden durch Tempern (600 °C; 14 d) inniger Gemenge von Rb_2O (Aldrich 99%, mit Silicaten verunreinigt), Na_2O (erhalten aus der Reaktion von NaOH (Merck, p.a.) mit metallischem Natrium (Riedel-de Haën 98%) vgl. [11]), CdO (Aldrich 99,99+%) und Re (Chempur 99,99%) (molares Verhältnis 5 : 1 : 1 : 1) in Silber-Containern, die unter Vakuum in Kieselglasampullen eingeschlossen wurden, wenige gelbe Einkristalle von $Rb_2Na_2SiO_4$ neben dem Hauptprodukt Rb_3ReO_5 erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mit Hilfe von röntgenographischen Methoden. Wiederholt konnte bei ähnlichen Versuchen unter Verwendung von Rb_2O das Auftreten von Silicaten als Nebenbestandteil beobachtet werden. Eine gezielte Synthese aus den binären Oxiden ist bisher nicht gelungen. Aufgrund der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Produkte sowie der Alkalimetalloxide wurden al-

le Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre in einer Glove-Box (MBraun) durchgeführt.

Kristallstrukturbestimmung von $Rb_2Na_2SiO_4$

Feuchtigkeitsempfindliche Einkristalle wurden unter einem Mikroskop ausgewählt, in Glaskapillaren überführt und unter getrockneter Ar-Atmosphäre eingeschmolzen. Die Vermessung eines geeigneten Kristalls erfolgte auf einem IPDS-II Diffraktometer (Stoe & Cie) bei Raumtemperatur (Mo-K_α Strahlung; Graphit-Monochromator; 307 Bilder mit $0^\circ < \omega < 180^\circ$ für $\phi = 0^\circ$ und $0^\circ < \omega < 127^\circ$ für $\phi = 90^\circ$; $\Delta\omega = 1^\circ$; Belichtungszeit: 10 min). Die Strukturlösung bzw. -verfeinerung wurde mit dem Programm-System SHELXS-97 und SHELXL-97 [12] durchgeführt. Eine numerische Absorptionskorrektur und Datenreduktion wurde mit den Programmen X-RED und X-SHAPE [13] vorgenommen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-416328 angefordert werden, e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de.

Dank

Diese Arbeiten wurden von der DFG im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 608 gefördert.

[1] J. Hofmann, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **605**, 43 (1991).
[2] K. Bernet, J. Kissel, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **593**, 17 (1991)
[3] R. Hofmann, B. Nowitzki, R. Hoppe, Z. Naturforsch. **40b**, 1441 (1985).
[4] F. Q.Huang, J. A.Ibers, Inorg. Chem. **40**, 2602 (2001).
[5] W. Bronger, U. Hendriks, P. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. **559**, 95 (1988); E. J. Wu, J. A. Ibers, Acta Crystallogr. **C53**, 993 (1997); W. Bronger, H. Hardtdegen, M. Kanert, P. Müller, D. Schmitz, Z. Anorg. Allg. Chem. **622**, 313 (1996); W. Bronger, U. Hendriks, Rev. Chim. Mineral. **17**, 555 (1980); A. A. Narducci, J. A. Ibers, J. Alloys Compd. **306**, 170 (2000).
[6] R. Baier, R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **551**, 163 (1987).
[7] E. A. Axtell, J. H. Liao, Z. Pikramenou, M. G. Kanatzidis, Chem. Eur. J. **2**, 656 (1996).
[8] R. D. Shannon, Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).
[9] R. Hoppe, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **5**, 95 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **9**, 25 (1970); Adv. Fluor. Chem. **6**, 387 (1970); Izvj. Jugoslav. Centr. Krist. **8**, 21 (1973); in C. J. M. Rooymans, A. Rabenau (eds): Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry, S. 127, North Holland Publ. Comp., Amsterdam (1975).
[10] O. Kerp, A. Möller, Z. Kristallogr. Suppl. **22**, 159 (2005).
[11] A. Klemenc, G. Ofner, H. Wirth, Z. Anorg. Allg. Chem. **265**, 220 (1951).
[12] G. M. Sheldrick, Program Systems SHELXS-97, SHELXL-97, Göttingen (1997).
[13] Stoe & Cie, X-RED 1.22, X-SHAPE 1.06, Darmstadt (2001), (1999).
[14] A. Möller, Z. Anorg. Allg. Chem. **631**, 2285 (2005).