

Ein neuartiges Polyoxocobaltat(II)-Anion in $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$

Mikhail Sofin, Eva Maria Peters und Martin Jansen*

Stuttgart, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung

Bei der Redaktion eingegangen am 16. April 2002.

Herrn Professor Rudolf Hoppe zum 80. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$ wurde über die Azid/Nitrat-Route dargestellt. Gemenge der Edukte Co_3O_4 , RbN_3 und RbNO_3 im molaren Verhältnis von 6:17:1 wurden unter besonderer Temperaturführung in Silbertiegeln bis 450 °C aufgeheizt und 50 h bei dieser Temperatur gehalten. Durch nachträgliches Tempern des erhaltenen Pulvers (450 °C, 500 h) in Silbertiegeln, die unter getrocknetem

Ar in Glasampullen eingeschmolzen waren, wurden Einkristalle erhalten. Nach der Röntgenstrukturanalyse (Pnma, $Z = 8$, 11,729(2), 6,058 (1), 8,004(1) Å) ist Cobalt trigonal planar von Sauerstoffatomen koordiniert. Die CoO_3 -Einheiten sind über alle Ecken verknüpft und bilden ein neuartiges $\frac{2}{3}\text{Co}_2\text{O}_3$ -Polyanion.

A New Polyoxocobaltate(II) Anion in $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$

Abstract. $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$ was prepared via the azide/nitrate route. Mixtures of the precursors Co_3O_4 , RbN_3 and RbNO_3 in the molar ratios 6:17:1 were heated in a special regime up to 450 °C and annealed at this temperature for 50 h in silver crucibles. Single crystals have been grown by subsequent annealing of prepared powder at 450 °C for 500 h in silver crucibles, which were sealed in glass ampoules under dried Ar. According to the X-ray analysis of the crys-

tal structure (Pnma, $Z = 8$, 11.729(2), 6.058 (1), 8.004(1) Å) cobalt is trigonal planar coordinated by oxygen atoms. The CoO_3 -units share through all corners and build up an infinite two-dimensional $\frac{2}{3}\text{Co}_2\text{O}_3$ -network.

Keywords: Azide/nitrate route; Rubidium cobaltate(II); Crystal structure

Einleitung

Durch die grundlegenden Arbeiten von *Rudolf Hoppe* und Mitarbeitern ist die Chemie von Alkalioxocobaltaten in ihren wesentlichen Merkmalen aufgeklärt. Sie zeichnet sich zunächst einmal durch eine bemerkenswerte Varianz in den möglichen Oxidationszahlen für Cobalt aus, die zwischen den exotisch anmutenden minimalen bzw. maximalen Stufen +I und +IV lückenlos realisiert sind. Wegen ihrer elektronischen Eigenschaften sind die gemischtvalenten Vertreter ($\text{Rb}_5\text{Co}_2\text{O}_4$ [1], KCo_2O_4 [2, 3], RbCo_2O_4 und CsCo_2O_4 [2]) besonders interessant. Die Fülle des Bekannten erlaubt bereits erste verallgemeinerbare Schlüsse. So gibt es offenbar für jeden Valenzzustand von Cobalt eine bevorzugte Koordination durch Sauerstoff, die weniger als sonst in der Strukturchemie der Alkalioxometallate beobachtet durch die Zusammensetzung und die Größe des Alkalimetalles moduliert wird. Typisch für Co^{I} ist, wie durch Beispiele Na_3CoO_2 , K_3CoO_2 [4], Rb_3CoO_2 [5] und K_2CsCoO_2 [6] belegt, eine lineare Zweierkoordination, während Co^{II} nahezu durchgängig carbonatanaloge, trigonal planare CoO_3 -Ein-

heiten ausbildet (Na_4CoO_3 [7–9], $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$ [9, 10], $\text{K}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$ [11], $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_4\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ [12], $\text{K}_4\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ [13], $\text{Na}_7\text{RbCo}_2\text{O}_6$ [14], K_2CoO_2 [15]). Dreiwertiges Cobalt bevorzugt, wie aus der Koordinationschemie vertraut, eine oktaedrische Umgebung (LiCoO_2 [16], NaCoO_2 [17, 18]), läßt aber auch tetraedrische ($\text{Li}_3\text{Na}_2\text{CoO}_4$ [19], Na_5CoO_4 [20], KCoO_2 [3], RbCO_2 [21]) und quadratisch pyramidale Koordination (KCoO_2 [21]) zu. Vierwertiges Cobalt entwickelt im wesentlichen eine silicat-analoge Strukturchemie (Li_8CoO_6 [22], Na_4CoO_4 [23, 24], $\text{K}_6\text{Co}_2\text{O}_7$ [25], K_2CoO_3 , Rb_2CoO_3 , Cs_2CoO_3 [26]).

Mit der Azid/Nitrat-Route [27] haben wir einen neuen, offenbar universell anwendbaren präparativen Zugang zu Alkalioxometallaten entwickelt, über den im wesentlichen die Resultate des klassischen Weges über Festkörperreaktionen zwischen den binären Komponenten reproduzierbar sind, der also diesem ebenbürtig erscheint. Im Zuge der präparativen Bearbeitung von Alkalioxocobaltaten über Anwendung dieses neuen Zugangs haben wir mit $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$ ein neues Oxocobaltat(II) dargestellt.

Experimentelles

Für die Darstellung von $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$ wurden Co_3O_4 , RbN_3 und RbNO_3 (Johnson Matthey, 99 %) eingesetzt. RbN_3 wurde aus wässriger HN_3 und Rb_2CO_3 (Johnson Matthey, 99 %) dargestellt [28], Co_3O_4 in reaktionsfähiger Form durch thermischen Abbau von $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Johnson Matthey) im Sauerstoffstrom bei 350 °C

* Prof. Dr. M. Jansen
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1
D-70569 Stuttgart
Fax: +49-711-689 15 02
e-mail: m.jansen@fkf.mpg.de

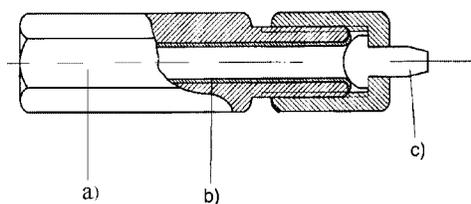


Abb. 1 Ribzeichnung des verwendeten Tiegels. a) Tiegel (Sechskant, Stahl); b) Innenauskleidung (Silber) c) Stopfen (Silber)

(10 h) erhalten [25]. Die Phasenreinheit der Ausgangsverbindungen wurde röntgenographisch kontrolliert. Die Edukte wurden in Stoffmengen entsprechend der Reaktionsgleichung



in einer Kugelmühle vermahlen. Das Gemenge der Reaktanden ($\sim 0,5$ g) wurde zu Preßlingen (\varnothing 6 mm, 3 GPa) verdichtet. Diese wurden in die Reaktionstiegel (Abb. 1) überführt und unter Vakuum (10^{-3} mbar) 12 h bei 150 °C getrocknet. Die Tiegel wurden anschließend unter trockenem Ar mit einem Drehmomentschlüssel (30 Nm) verschraubt. Im Ar-Strom wurde die folgende Temperaturführung gewählt: 25 \rightarrow 260 °C (100 K/h); 260 \rightarrow 380 °C (5 K/h), 380 \rightarrow 450 °C (20 K/h). Dann wurde 50 h bei 450 °C getempert.

Das erhaltene luft- und feuchtigkeitsempfindliche Pulver wurde in Glasampullen unter trockenem Ar eingeschmolzen. Alle nachfolgenden Arbeitsschritte wurden in inerter Atmosphäre durchgeführt.

Das thermische Verhalten wurde mittels gekoppelter DTA/TG (STA 407, Netzsch) aufgeklärt.

Zur Kristallzucht wurde das erhaltene Pulver gepreßt und in geschlossenen Silbertiegeln, ihrerseits in Glasampullen eingeschmolzen, 500 h bei 450 °C getempert. Geeignete Kristalle wurden unter dem Mikroskop aussortiert, mit ausgezogenen Glasfäden (\varnothing 0,1 mm) unter Argonatmosphäre in Glaskapillaren (\varnothing 0,3 mm) überführt und abgeschmolzen. Die Einkristalle wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (Bruker AXS) mit SMART-CCD (APEX) vermessen. Die Strukturklärung erfolgte mit direkten Methoden, die Verfeinerung wurde mit der Methode der kleinsten Fehlquadrate durchgeführt. Angaben zur Strukturbestimmung, verfeinerte Atomparameter, und Temperaturfaktoren sind in den Tabellen 1–3 zusammengefaßt.

Röntgenpulverdaten wurden auf einem Zweikreisdiffraktometer (Stadi P, STOE, Co-K α ($\lambda=1,78896$ Å), Ge-Monochromator) gemessen. Die gemessenen d-Werte sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Rb₂Co₂O₃ wurde über die Azid/Nitrat-Route als phasenreines, mikrokristallines Pulver erhalten. Durch Tempern dieses Pulvers in verschlossenen Silbertiegeln wurden Einkristalle in einer Größe gewonnen, wie sie für eine Röntgenstrukturanalyse ausreichen. Die Präparate sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich und in dünnen Schichten durchscheinend dunkelrot. Thermischer Abbau von Rb₂Co₂O₃ in CoO und noch unbekanntem Verbindung(en) tritt bei

Tabelle 1 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für Rb₂Co₂O₃ (293 K)

<i>Kristalldaten</i>	
Raumgruppe (Nr.), Z	Pnma (62), 8
Gitterkonstanten, Å	a = 11,729(2) b = 6,058(1) c = 8,004(1)
Molares Volumen, cm ³ /mol	42,82
Röntgenographische Dichte, g/cm ³	3,934
Kristallform, Kristallgröße, mm	Stäbchen, 0,3 x 0,1 x 0,05
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung, λ	MoK α , 0,71073 Å
Meßbereich	3,08 < Θ < 34,88 -18 < h < 18, -9 < k < 9, -12 < l < 12
Absorptionskorrektur	Semiempirische Absorptionskorrektur SADABS*
Anzahl der gemessenen Reflexe	2918
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1328
Anzahl der beobachteten Reflexe	2656
Absorptionskoeffizient, μ (mm ⁻¹)	22,73
F(000)	608,0
<i>Strukturaufklärung</i>	
Parameterverfeinerung	Full-matrix least-squares über F ²
Anzahl der freien Parameter	41
Gütefaktor R1 (F _o > 4sigF _o ² / all)	0,0658 / 0,1161
Gewichteter Gütefaktor wR2	0,1485 / 0,1793
Wichtungsfaktor w	w = 1/(($\sigma^2(F_o^2) + (0,0621 * P)^2$), (P = (max(F _o ² , 0) + 2 * F _c ²)/3))
$\Delta\rho_{\text{min}}, \rho_{\text{max}}$ (e ⁻ /Å ³)	-2,69/2,48

* SADABS: G.M. Sheldrick, Bruker AXS, Inc. Madison, WI (1998)

Tabelle 2 Lageparameter für Rb₂Co₂O₃ (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	Lage	x	y	z
Rb1	4c	0,3791(1)	1/4	0,0072(2)
Rb2	4c	0,0633(1)	1/4	0,8721(2)
Co1	4c	0,2743(2)	1/4	0,5961(2)
Co2	4c	0,1498(2)	1/4	0,2827(2)
O1	4c	0,1267(8)	1/4	0,5100(10)
O2	8d	0,1504(7)	0,0013(12)	0,1550(10)

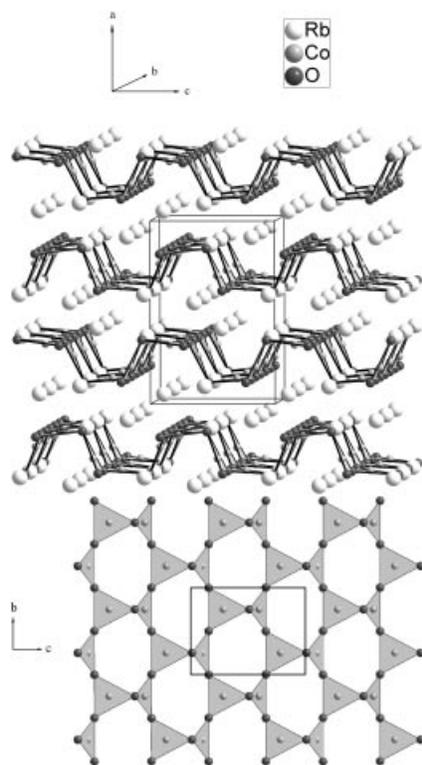
Tabelle 3 Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (in Å²·10⁴) von Rb₂Co₂O₃ (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Rb1	212(6)	246(5)	308(6)	–	10(4)	–
Rb2	221(6)	571(9)	233(5)	–	0(4)	–
Co1	188(7)	247(8)	212(7)	–	15(5)	–
Co2	179(7)	224(8)	221(7)	–	25(5)	–
O1	245(46)	270(42)	221(35)	–	-23(32)	–
O2	484(44)	246(35)	549(41)	-158(31)	-36(36)	121(37)

600 °C ein. Nach der Röntgenstrukturanalyse (s. Abb. 2) ist Cobalt trigonal planar von Sauerstoff umgeben. Die Bindungslängen (vgl. Tab. 5) liegen im Bereich von 1,82 bis 1,86 Å. Auffällig sind die jeweils etwas längeren Abstände von Co1 und Co2 zu O1. Wie aus den partiellen Madelunganteilen der Gitterenergie [29] und der “bond length-bond strength“-Analyse [30] hervorgeht, erfährt O1 eine Kompensation durch eine stärkere Koordination an Rubidium.

Tabelle 4 Beobachtete Reflexe für $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$, $d_{\text{exp}} > 2,0 \text{ \AA}$.

h	k	l	d_{exp} , Å	I_{exp}	h	k	l	d_{exp} , Å	I_{exp}
1	0	1	6,6132	0,6	1	0	3	2,6002	21,2
2	0	0	5,8666	2,2	2	2	1	2,5501	0,2
0	1	1	4,8267	9,0	3	1	2	2,5388	0,5
2	0	1	4,7291	12,2	4	1	1	2,5060	13,8
1	1	1	4,4644	1,9	0	1	3	2,4425	26,9
2	1	0	4,2118	5,1	2	0	3	2,4267	9,1
0	0	2	3,0099	8,1	0	2	2	2,4159	8,8
1	0	2	3,7889	4,9	1	1	3	2,3896	10,2
2	1	1	3,7288	6,1	1	2	2		
3	0	1	3,5147	12,5	4	0	2	2,3650	1,1
1	1	2	3,2096	45,2	3	2	1	2,2921	17,2
3	1	1	3,0410	100,0	2	1	3	2,2533	2,1
0	2	0	3,0282	92,4	5	0	1	2,2540	11,7
4	0	0	2,9344	29,3	2	2	2		
2	1	2	2,9012	66,0	3	0	3	2,2035	4,4
3	0	2	2,7933	29,1	4	1	2		
1	2	1	2,7527	27,7	5	1	1	2,1068	4,8
4	0	1	2,7530	31,8	4	2	0		
4	1	0	2,6404	11,5	3	1	3	2,1068	4,8
3	2	2	2,0544	28,9					
4	2	1	2,0367	15,9					
5	0	2	2,0233	4,1					


Abb. 2 a. Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$.
 b. Das $\frac{2}{2}\text{Co}_2\text{O}_3$ -Polyanion (Blickrichtung entlang [100]).

Die CoO_3 -Einheiten sind über Ecken zu einem $\frac{2}{2}\text{Co}_2\text{O}_3$ -Netz verknüpft. Betrachtet man die Anordnung der Cobaltatome alleine, so wird eine enge topologische Verwandtschaft mit der Struktur des schwarzen Phosphors erkennbar.

Rb_2 bildet als Koordinationspolyeder eine verzerrte tetragonale Pyramide, deren Basis aus den vier Sauerstoffatomen O_2 ein fast ideales Rechteck ist. Die Pyramiden sind

Tabelle 5 Interatomäre Abstände (in Å), CN, ECoN und MEFIR (in Å) für $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$.

Atom	O1	O2	CN	ECoN	MEFIR
Rb1	2,907 3,030 3,030	3,222 3,222 3,296	7	6,5	1,61
Rb2	2,992	2,906 2,906 2,941 2,941	5	5,0	1,52
Co1	1,863	1,822 1,822	3	3,0	0,43
Co2	1,834	1,820 1,820	3	3,0	0,42
CN	6	6			
ECoN	6,0	5,5			
MEFIR	1,43	1,43			

Tabelle 6 Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE) von $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$ (in kcal/mol)

	binär	ternär	$\Sigma\Delta^{\text{a)}}$	
Rb1	1x	100,2 ^{b)}	97,5	-2,7
Rb2	1x	100,2	104,3	+4,1
Co1	1x	543,6 ^{c)}	566,4	+22,6
Co2	1x	543,6	577,2	+33,6
O1	1x	372,5 ^{b)}	492,9	+120,4
O2	2x	543,6 ^{c)}	491,6	-52,0
Σ		2747,3	2821,5	$\Delta = +74,0$ (2,7%)

a) ternär-binär: $\text{MAPLE}(\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3) - \text{MAPLE}(\text{Rb}_2\text{O}) - 2 \text{MAPLE}(\text{CoO})$

b) aus Rb_2O

c) aus CoO

Tabelle 7 Valenzsummen in $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$ nach dem "bond length-bond strength"-Konzept

	O1	O2	Valenz (Kation)
Rb1	1 x 0,175 2 x 0,125	2 x 0,074 2 x 0,061	0,694
Rb2	1 x 0,138	2 x 0,175 2 x 0,159	0,806
Co1	1 x 0,628	2 x 0,704	2,036
Co2	1 x 0,672	2 x 0,706	2,083
Valenz (Anion)	1,863	1,878	

über die längeren Kanten der Basis zu endlosen Strängen verknüpft, die Spitzen der Pyramiden zeigen alternierend in Gegenrichtungen. Rb_1 ist unregelmässig von sieben Sauerstoffatomen koordiniert. Sechs Rb_1O_7 -Polyeder sind über eine gemeinsame Ecke und eines über eine gemeinsame Fläche mit der Rb_2O_5 -Pyramide verknüpft. Interatomäre Abstände, Koordinationszahlen (CN), ECoN und MEFIR [31] sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Tabelle 6 zeigt einen Vergleich des MAPLE-Wertes [29] von $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$ mit denen der Summen der binären Oxide. In der Tabelle 7 sind die Valenzsummen nach dem "bond length-bond strength"-Konzept [30] angegeben.

Mit der Ausnahme von Li_6CoO_4 [32] enthalten alle bisher beschriebenen Alkalioxocobaltate(II) das Übergangsmetall in einer trigonal planaren, carbonatanalogen Umgebung. Die CoO_3 -Dreiecke liegen in Na_4CoO_3 [7-9] und $\text{Na}_7\text{RbCo}_2\text{O}_6$ [14] „isoliert“ vor. Hauptmerkmal der Strukturen von $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$ [9, 10] und $\text{K}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$ [11] ist die Baueinheit $\text{Co}_4\text{O}_9^{10-}$, die aus vier eckenverknüpften, trigonal-planaren CoO_3 -Dreiecken besteht. Zwei kantenverknüpfte CoO_3 -Einheiten, die die Baueinheit $\text{Co}_2\text{O}_4^{4-}$ bilden, findet man in K_2CoO_2 [12] und $\text{Rb}_5\text{Co}_2\text{O}_4$ [1]. Das sogenannte „Butterfly-Motiv“ aus zwei eckenverknüpften Dreiecken ist in den Oxocobaltaten(II) $\text{Na}_4\text{K}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_4\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ [9] und $\text{K}_4\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ [10] realisiert. Mit $\text{Rb}_2\text{Co}_2\text{O}_3$ wurde ein Oxocobaltat(II) dargestellt, in dem Co^{II} in der bislang unbekanntenen Verknüpfung zu $\frac{2}{3}\text{Co}_2\text{O}_3$ -Netzen vorliegt. Diese bereits recht konsistenten Beobachtungen zur Strukturchemie von Alkalioxocobaltaten(II) berechtigen zu der Vermutung, daß sich hier eine den Silicaten analoge Struktur-systematik verbirgt, in dem Sinne, daß sich ausgehend von Inselstrukturen über Ketten, Bänden und Schichten dreidimensionale Polyanionen ausbilden.

Literatur

- [1] F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 540.
 [2] M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 408, 97.
 [3] C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller *J. Solid State Chem.* **1975**, 13, 165.
 [4] W. Burow, J. Birx, F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 923.
 [5] M. Sofin, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2115.
 [6] F. Bernhardt, R. Hoppe, R. K. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 187.
 [7] W. Burow, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 459, 79.
 [8] M. G. Barker, G. A. Fairhall, *J. Chem. Res.(S)* **1979**, 371.
 [9] A. Möller, *Chem. Mat.* **1998**, 10, 3196.
 [10] W. Burow, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 467, 158.
 [11] F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1807.
 [12] R. Hoppe, J. Birx, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 557, 171.
 [13] J. Birx, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 591, 67.
 [14] J. Birx, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 588, 7.
 [15] F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 586.
 [16] H. J. Orman, P. J. Wiseman, *Acta Crystallogr. C* **1984**, 40, 12.
 [17] M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 408, 104.
 [18] C. Fouassier, G. Matejka, J. M. Reau, P. Hagenmuller *J. Solid State Chem.* **1973**, 6, 532.
 [19] J. Birx, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 597, 19.
 [20] W. Burow, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **1980**, 67, 192.
 [21] M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 417, 31.
 [22] M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 398, 54.
 [23] M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 417, 35.
 [24] R. Olazcuaga, J. M. Reau, M. Devalette, G. L. Flem, P. Hagenmuller *J. Solid State Chem.* **1975**, 13, 275.
 [25] M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 409, 152.
 [26] M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 408, 75.
 [27] D. Trinschek, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 133.
 [28] A. Petrikaln, *Z. Physik* **1926**, 37, 610.
 [29] R. Hoppe, *Z. Naturforsch. a*, **1995**, 50, 555.
 [30] N. Y. Brese, M. O’Keeffe, *Acta Crystallogr. B* **1991**, 47, 192.
 [31] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **1979**, 150, 23.
 [32] R. Luge, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 534, 61.