

Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Restelektronendichte $0.693 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-410844 (1) und -410485 (2) angefordert werden.

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden mit einer elektrochemischen BAS-100B/W-Meßstation (Bioanalytical Systems, West Lafayette, IN) durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Glaskohlenstoffscheibenelektrode, als Gegenelektrode ein Platindraht und als Referenzelektrode AgCl/Ag in einer 3 M wäßrigen NaCl-Lösung.

Eingegangen am 23. November 1998 [Z12700]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1777–1779

Stichwörter: Clusterverbindungen • Festkörperstrukturen • NMR-Spektroskopie • Zirkonium

schiede zwischen dem C-zentrierten Cluster und den beiden B-zentrierten Verbindungen scheinen in den Verzerrungen von Teilen des Wassernetzes zu liegen. Verzerrungen in diesem Bereich der Struktur mögen in allen drei Verbindungen auftreten, aber eine weitreichende Ordnung dieser Verzerrung ist nur bei **2** festzustellen. Weitere Einzelheiten werden wir an anderer Stelle publizieren.

[18] D. Sun, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 992–997.

[19] Eine Aufspaltung der Peaks aufgrund vorliegender Isomere mit $x = 2-4$ wird wegen des Austauschs der terminalen Liganden nicht beobachtet. Die bei höherer Temperatur aufgenommenen Spektren sind verbreitert, da Spezies mit unterschiedlichen Werten für x durch Austausch äquivalent werden.

[20] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, **1997**.

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, New York, **1984**, S. 1130–1133.
- [2] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**, S. 783–786.
- [3] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 256–262.
- [4] J. Zhang, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 431–435.
- [5] J. Zhang, Dissertation, Iowa State University (USA), **1990**.
- [6] R.-Y. Qi, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1657–1662.
- [7] R.-Y. Qi, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1646–1651.
- [8] F. Rogel, J. Zhang, M. W. Payne, J. D. Corbett in *Electron Transfer in Biology and the Solid State*, Vol. 226 (Hrsg.: M. K. Johnson, R. B. King, D. M. Kurtz, Jr., C. Kütal, M. L. Norton, R. A. Scott), American Chemical Society, Washington, DC, **1990**, S. 367–389.
- [9] X. Xie, J. H. Reibenspies, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11391–11400.
- [10] Y. Tian, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6250–6254.
- [11] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3272–3280.
- [12] F. Rogel, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8198–8200.
- [13] Bei der Verwendung von $\text{Rb}_5\text{Zr}_6\text{Cl}_{18}\text{B}$ anstelle von $\text{Na}_2\text{Zr}_6\text{Cl}_{15}\text{B}$ als Clustervorstufe kristallisierte eine zu **1** strukturell analoge Verbindung mit einer leicht abweichenden Zusammensetzung. Die Gitterkonstanten waren etwas größer ($a = 13.8962(3)$), und während der Verfeinerung trat ein Restelektronendichtemaximum (ca. $5 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$) im Zentrum der hexagonal angeordneten Sauerstoffatome auf. Dieser Peak wurde mit einer variierenden Besetzung durch Rubidium in der Verfeinerung berücksichtigt, die schließlich eine Zusammensetzung von $[\text{Rb}_{0.44}(\text{H}_3\text{O})_{4.56}][(\text{Zr}_6\text{BCl}_{12})\text{Cl}_6] \cdot 19.44 \text{ H}_2\text{O}$ ergab. Eine Atomabsorptionsanalyse weist ebenfalls auf Rubidium hin.
- [14] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4571–4573.
- [15] J. Zhang, R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 614–619.
- [16] J.-O. Lundgren, I. Olovsson in *The Hydrogen Bond*, Vol. II (Hrsg.: P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy), North-Holland, Amsterdam, **1976**, S. 473–523.
- [17] Wir haben drei Verbindungen mit dieser Struktur isoliert: $(\text{H}_3\text{O})_4[(\text{Zr}_6\text{CCl}_{12})\text{Cl}_6] \cdot 12.93 \text{ H}_2\text{O}$ **2**, $(\text{H}_3\text{O})_4[(\text{Zr}_6\text{BCl}_{12})\text{Cl}_6] \cdot 12.97 \text{ H}_2\text{O}$ **3** und $(\text{H}_3\text{O})_4[(\text{Zr}_6\text{BCl}_{12})\text{Br}_6] \cdot 13.13 \text{ H}_2\text{O}$ **4**. Die isoelektronischen Borverbindungen **3** und **4** entstanden durch eine unbeabsichtigte Luftoxidation der HCl-Lösungen der B-zentrierten Cluster. Die Strukturen von **3** und **4** sind eindeutig tetragonal mit der Raumgruppe $P4_2/mnm$ (**3**: $a = 11.5375(2)$, $c = 15.7169(4)$ Å; **4**: $a = 11.7288(6)$, $c = 15.931(1)$ Å). Eine Kristallstrukturanalyse von **2** deutet dagegen zunächst auf eine tetragonale $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ -Überstruktur hin. Wahrscheinlich handelt es sich aber um eine Verzerrung einer weniger symmetrischen Überstruktur, die wir noch nicht bestimmt haben. Wie die vielen Verletzungen der systematischen Auslöschungen bei den schwachen Reflexen der Überstruktur zeigen, müssen die unter *Experimentelles* angegebene Raumgruppe von **2** und die Ergebnisse der Verfeinerung als vorläufig angesehen werden. Alternative Verfeinerungen in $I4_1md$ und $I4_1$ ergaben sehr ähnliche Ergebnisse, die aber nicht von höherer Qualität waren. Die Überstruktur hat keine große chemische Bedeutung und ist strukturell nur mäßig interessant; die Strukturunter-


Mangan(III)-formiat: ein dreidimensionales Netzwerk, das Kohlendioxidmoleküle einschließt**

Andrea Cornia,* Andrea Caneschi, Paolo Dapporto, Antonio C. Fabretti, Dante Gatteschi, Wanda Malavasi, Claudio Sangregorio und Roberta Sessoli

Unter den Übergangsmetallen der ersten Langperiode weist Mangan wegen seines vielfältigen Redoxverhaltens eine besonders ansprechende Koordinationschemie auf, was beispielsweise durch die Vielzahl der Strukturen und Oxidationszustände von mehrkernigen Mangankomplexen verdeutlicht wird.^[1] Mangan(III) ist dabei von besonderem Interesse wegen der hohen magnetischen Anisotropie, die mit seiner d^4 -Elektronenkonfiguration verbunden ist, was zu einer hohen Magnetoresistanz und superparamagnetischem Verhalten in mehrkernigen Verbindungen führt.^[2] Zur Synthese von Mangan(III)-Komplexen wurde häufig die Reaktion von Permanganat mit Mangan(II) genutzt, die auf die bahnbrechenden Arbeiten von Christou et al. zurückgeht.^[3] In einem anderen

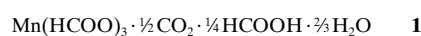
[*] Dr. A. Cornia, Prof. Dr. A. C. Fabretti, Prof. Dr. W. Malavasi
Dipartimento di Chimica
Università degli Studi di Modena
via G. Campi 183, I-41100 Modena (Italien)
Fax: (+390) 59-373543
E-mail: acornia@pascal.unimo.it
Dr. A. Caneschi, Prof. Dr. D. Gatteschi, Dr. C. Sangregorio,
Dr. R. Sessoli
Dipartimento di Chimica
Università degli Studi di Firenze (Italien)
Prof. P. Dapporto
Dipartimento di Energetica „Sergio Stecco“
Università degli Studi di Firenze (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom MURST und vom CNR (beide Italien) gefördert. Wir danken Dr. A. Benedetti, Dr. M. C. Rossi (CIGS, Università degli Studi di Modena) und Prof. Dr. Pietro Baraldi (Università degli Studi di Modena) für ihre Hilfe bei der Aufnahme der FT-IR-Spektren.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder vom Autor anzufordern.

Ansatz untersuchten Lis et al.^[4] die Reduktion von KMnO_4 mit 90proz. Ameisensäure. Sie berichteten über die Synthese und die Festkörperstruktur von $\text{K}_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{HCOO})_9]_2$ und behaupteten, durch Verwendung von stärker konzentrierter Säure „Mangan(III)-formiat“ erhalten zu haben. Obwohl die Möglichkeit der Isolierung von „Mangan(III)-formiat“ in Frage gestellt wurde,^[5] ist diese Verbindung auch von Weinland und Stark aus MnO_2 synthetisiert und ursprünglich als $\text{Mn}_3(\text{HCOO})_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formuliert worden.^[6]

Aufgrund unseres Interesses an den Strukturen und den elektronischen Eigenschaften von Mangan(III)-Komplexen^[7] synthetisierten wir „Mangan(III)-formiat“ wie von Lis et al. angegeben^[4] durch Umsetzen von KMnO_4 mit 95proz. Ameisensäure bei 0°C und erhielten rote Würfel einer Verbindung der Zusammensetzung **1**. Das dreidimensionale polymere Gerüst von $\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ -Einheiten in **1** fungiert als Wirt für die während der Reaktion gebildeten Kohlendioxidmoleküle [Gl. (1)].



Die Gegenwart von Kohlendioxid im Feststoff wurde zunächst durch FT-IR-Spektroskopie bei Raumtemperatur an pulverisierten Proben entdeckt und nachfolgend durch Einkristall-Spektroskopie bestätigt. In beiden Experimenten wurde die scharfe, gesplante Bande der asymmetrischen C–O-Streckschwingung reproduzierbar bei 2340 und 2362 cm^{-1} detektiert. Die für CO_2 in der Gasphase typischen Rotationsbanden waren nicht aufgelöst, was auf eine teilweise gehinderte Rotation hinweist – vermutlich aufgrund von Wirt-Gast-Wechselwirkungen – und gleichzeitig eine Verunreinigung der Probe durch atmosphärisches CO_2 ausschließt. Die Schwingungsspektren zeigten außerdem die Anwesenheit von HCOOH - und H_2O -Molekülen im Gitter an.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1** bei 180 K ergab, daß jedes Manganion über sechs verbrückende Formiatliganden mit seinen nächsten Nachbarn verbunden ist (Abbildung 1). Das sich daraus ergebende dreidimensionale $\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ -Gerüst ist relativ offen und enthält zwei Arten von Käfigen mit mmm - und $m\bar{3}$ -Symmetrie. Die Resteлектронендichte in den zwei Käfigarten entsprach CO_2 - bzw. HCOOH -Gästen. Jedes Kohlendioxidmolekül (C2-O2 1.16(1) Å)^[8] steht mit den CH-Gruppen des ungeladenen $\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ -Gerüsts über vier C–H...O–C–O-Kontakte in Wechselwirkung (Abbildung 1). Die Wassermoleküle sind vermutlich stark fehlgeordnet und konnten daher röntgenographisch nicht lokalisiert werden.

Während zahlreiche metallorganische Verbindungen mit Kohlendioxidliganden bekannt sind,^[9] kommt schwach gebundenes CO_2 bei den durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen aufgeklärten Festkörperstrukturen ausgesprochen selten vor.^[10, 11] Insbesondere sind nach unserer Kenntnis Wirt-Gast-Wechselwirkungen unter Einbeziehung ionischer Koordinationspolymere bislang ohne Beispiel.

Ein interessantes Detail der Struktur ist die Symmetrie an den Metallzentren. Das Metallion liegt auf einer S_6 -Achse, und seine Koordinationsumgebung ist beinahe perfekt okta-

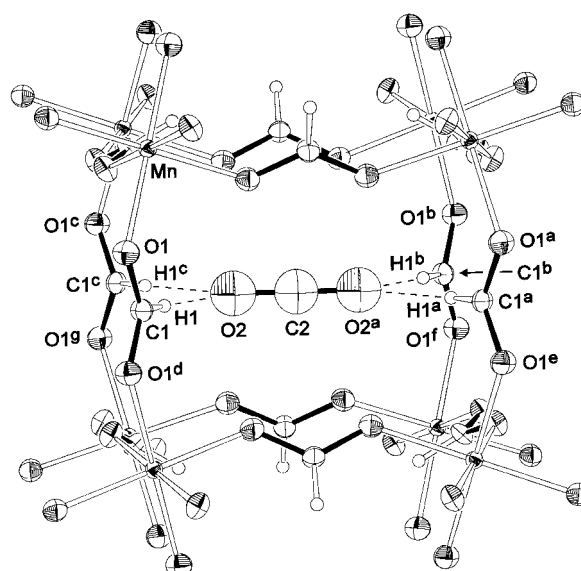


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung des Käfigs mit der Symmetrie mmm in der Kristallstruktur von **1** (thermische Ellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Fehlordnung der CO_2 -Moleküle ist nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mn–O1 2.001(3), C1–O1 1.244(3), H1...O2 2.66(7); O1–Mn–O1 90.0(2), O1–C1–O1^d 123.4(5), H1...O2–C2 123.1(2), C1–H1...O2 177.4(2).

edrisch – im Widerspruch zur bekannten Tendenz von Mn^{III} -Ionen, deutliche Jahn-Teller-Verzerrungen aufzuweisen. Eine Absorptionsbande im nahen Infrarotbereich bei 10900 cm^{-1} könnte dem $x^2-y^2 \leftarrow z^2$ -Übergang von tetragonal verzerrtem Mn^{III} entsprechen.^[7, 12] Als mögliche Erklärung schlagen wir vor, daß **1** einem nichtkubischen Kristallsystem angehört und daß die beobachtete kubische Symmetrie auf eine dreifache meroedrische Verzwilligung zurückzuführen ist (siehe *Experimentelles*).

Ein weiterer Hinweis auf die Anwesenheit von Mn^{III} mit Jahn-Teller-Verzerrung wird durch die magnetischen Eigenschaften gegeben. Die Größe des Produkts χT wächst mit fallender Temperatur, und oberhalb von 40 K folgt es einem Curie-Weiss-Gesetz mit einer ferromagnetischen Weiss-Konstante θ von etwa 19 K und einer Curie-Konstante, die nahe der liegt, die für ein High-spin- d^4 -Ion erwartet werden kann (Abbildung 2).^[7] Der scharfe Peak bei 27 K in den Auftragungen von χ gegen T und von χT gegen T deutet auf einen antiferromagnetischen Phasenübergang hin. Das magnetische Gesamtverhalten kann erklärt werden, indem man eine Schichtstruktur mit ferromagnetischen Wechselwirkungen innerhalb der Schichten und schwächeren antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Schichten annimmt. Axial-äquatoriale Austauschwege, die leere und einfach besetzte Orbitale von Mn^{III} mit Jahn-Teller-Verzerrung einbeziehen, könnten die erforderliche Kopplung zwischen den Schichten hervorrufen.^[13, 14] Der abrupte Anstieg der Steigung in der Auftragung der Magnetisierung M gegen die magnetische Flußdichte B bei 40 kOe (Einschub in Abbildung 2) ist charakteristisch für einen Spinumkehr-Übergang und ist daher auch in Übereinstimmung mit dem Vorliegen antiferromagnetischer Wechselwirkungen zwischen den Schichten. Der erwartete Sättigungswert von $4\mu_B$ für $S=2$ wird allerdings noch nicht einmal bei 70 kOe erreicht. Das

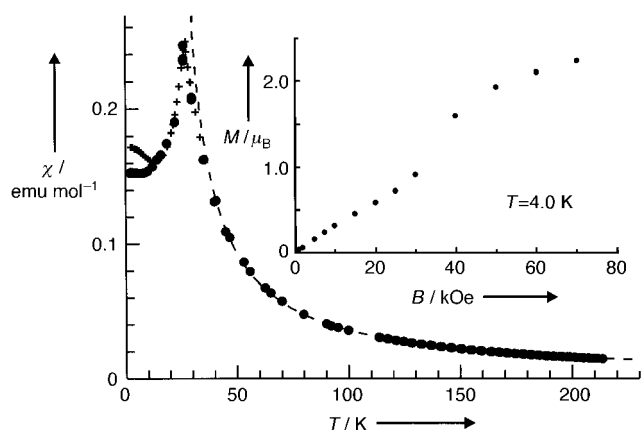


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität χ von **1** bei magnetischen Feldstärken von 1 kOe (•) und 165 Oe (+) sowie Curie-Weiss-Auftragung für $C = 2.91 \text{ emu K mol}^{-1}$ und $\theta = 18.7 \text{ K}$ (---). Der Einschub zeigt die molare Magnetisierung M bei 4 K als Funktion des angelegten Magnetfeldes.

Fehlen der Sättigung könnte auf die hohe magnetische Anisotropie von Mangan(III) zurückzuführen sein oder auch auf das Vorliegen einer weiteren und stärkeren antiferromagnetischen Wechselwirkung.

Experimentelles

Durch Umkristallisieren gereinigtes KMnO_4 (0.125 g, 0.79 mmol) wurde bei 0 °C im Verlauf einer Stunde unter Rühren zu einem Gemisch aus HCOOH (8 mL) und destilliertem Wasser (0.4 mL) gegeben, wobei eine rotbraune Lösung erhalten wurde. Es wurde weitere 3 h bei 0 °C gerührt, worauf die filtrierte Lösung bei 25 °C eine Woche stehengelassen wurde. Man erhielt rote Würfel der Zusammensetzung **1** sowie eine farblose Lösung. Das kristalline Produkt ist über Monate stabil, wenn man es bei 4 °C in seiner Mutterlauge aufbewahrt. Die Elementaranalyse wurde an einer mikrokristallinen Probe vorgenommen, die mit Ethanol und Diethylether gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet wurde: gef.: C 19.41, H 2.13, Mn 22.7; ber. für **1**: C 19.12, H 2.07, Mn 23.32. UV/Vis/N-IR (Reflexionsmodus, 298 K): $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 10900, 22000 \text{ cm}^{-1}$; FT-IR (KBr-Pressling, 298 K): $\tilde{\nu} = 3380, 2894, 2362, 2340, 1728, 1645, 1584, 1334, 1200, 1128, 769, 761, 645, 606 \text{ cm}^{-1}$ (keine Veränderung nach 12 h bei 0.1 mmHg und 298 K); thermogravimetrische Analyse (10 K min^{-1} , 300–600 K): kontinuierlicher Massenverlust bis zur thermischen Zersetzung bei ca. 480 K zu $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.5$).

Kristallstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{3.75}\text{H}_{4.83}\text{MnO}_{8.17}$, $M_r = 235.52$, Kristallabmessungen $0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$, kubisch, Raumgruppe $Im\bar{3}$, $a = b = c = 11.736(2) \text{ \AA}$, $V = 1616.5(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.935 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{exp.}} = 1.934(5) \text{ g cm}^{-3}$; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $\omega/2\theta$ -Scans, $2\theta_{\text{max}} = 59.9^\circ$, $T = 180(2) \text{ K}$; 4966 gemessene Reflexe, davon 451 unabhängige, Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur ($\mu = 1.649 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmission 0.75/0.99, ψ -Scans). Strukturlösung mit Direkten Methoden (SIR92^[15]), Verfeinerung gegen $|F^2|$ nach Volle-Matrix-kleinste-Fehler-quadrat-Verfahren mit 449 Reflexen und 35 Parametern (SHELXL-93^[16]), $R1 = 0.0520$, $wR2 = 0.1264$. Das Formiat-Wasserstoffatom wurde auf einer idealisierten Position eingefügt und der C-H-Abstand verfeinert. Das CO_2 -Molekül wurde auf zwei gleichartig besetzten Positionen eingefügt, die über eine Verschiebung von 0.4 \AA entlang der gemeinsamen O-C-O-Achse in Bezug stehen (Gesamtbesetzung $\frac{2}{3} \text{ CO}_2$ pro mmm -Käfig). Maximale und minimale Elektronendichte 0.754 bzw. $-0.428 \text{ e \AA}^{-3}$. Die optische Anisotropie der Mikrokristalle von **1** zeigt an, daß die intrinsische Symmetrie des Kristallgitters nichtkubisch ist. Trotzdem weisen die Beugungsmuster größerer Kristalle kubische Symmetrie auf. Eine Verfeinerung in der orthorhombischen Raumgruppe $Immm$ wurde ebenfalls versucht, aber es wurde weder eine Verbesserung noch eine Erniedrigung der Symmetrie erhalten. Wir schlagen vor, die kubische Beugungssymmetrie auf eine dreifache meroedrische Verzwillingung entlang $[111]$ zurück-

zuführen, was die offensichtliche Abwesenheit von Jahn-Teller-Verzerrungen an den Metallzentren erklärt. Die ungewöhnliche Besetzung der mmm -Käfige mit $\frac{2}{3} \text{ CO}_2$ Molekülen paßt ebenfalls zu dieser Interpretation. Das Entfernen der dreizähligen Achse führt zu drei nichtäquivalenten mmm -Käfigen, von denen zwei wegen einer Jahn-Teller-Verzerrung bevorzugt besetzt sein könnten. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102134“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 8. Juli 1998,
veränderte Fassung am 22. Februar 1999 [Z12114]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1780–1782

Stichwörter: Festkörperstrukturen • Jahn-Teller-Verzerrung • Magnetische Eigenschaften • Mangan • Wirt-Gast-Chemie

- [1] G. C. Dismukes in *Mixed Valency Systems: Application in Chemistry, Physics and Biology* (Hrsg.: K. Prassides), Kluwer, Dordrecht, **1990**.
- [2] a) K. Chahara, T. Ohno, M. Kasi, K. Yozono, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 63, 1990; b) C. N. Rao, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1499; c) D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* **1994**, 265, 1065; d) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, 365, 141; e) L. Thomas, F. Lionti, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, 383, 145; f) J. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, J. Maciejewski, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 3820.
- [3] P. D. W. Boyd, Q. Li, J. B. Vincent, K. Folting, H.-R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8537.
- [4] T. Lis, B. Jezowska-Trzebiatowska, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, 33, 2112–2116.
- [5] R. D. Cannon, R. P. White, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 195.
- [6] R. Weinland, A. Stark, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, 59, 471–479.
- [7] A.-L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, M. G. Uytterhoeven, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2423–2426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2329–2331.
- [8] A. Simons, K. Peters, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 2750–2751.
- [9] Ausgewählte neuere Beispiele: a) P.-F. Fu, M. A. Khan, K. M. Nicholas, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 49; b) D. H. Gibson, M. Ye, B. A. Sleadd, J. M. Mehta, O. P. Mbadike, J. F. Richardson, M. S. Mashuta, *Organometallics* **1995**, 14, 1242.
- [10] K. Hirotsu, S. Kamitori, T. Higuchi, I. Tabushi, K. Yamamura, H. Nonoguchi, *J. Inclusion. Phenom.* **1984**, 2, 215.
- [11] a) H. Gies, *Z. Kristallogr.* **1983**, 164, 247–257; b) H. Gies, H. Gerke, F. Liebau, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **1982**, 3, 119–124.
- [12] A. B. P. Lever, *Inorganic Electron Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1968**, S. 290–292.
- [13] a) A. Ginsberg, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1971**, 5, 45; b) R. Hotzelmann, K. Wieghardt, U. Flörke, H.-J. Haupt, D. C. Weatherburn, J. Bonvoisin, G. Blondin, J.-J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1681; c) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3963.
- [14] a) J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **1955**, 100, 564; b) J. B. Goodenough, *Phys. Chem. Solids* **1958**, 6, 287; J. Kanamori, *Phys. Chem. Solids* **1959**, 10, 87.
- [15] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1993**.