

Kristall- und Molekülstrukturen von Halogeno(2-diäthylamino-äthanolato)kupfer(II)-Komplexen (Halogen: Chlor und Brom)

Wolfgang Haase

Physikalische Chemie I der Technischen Hochschule Darmstadt,
D-6100 Darmstadt, Hochschulstr. 4

Eingegangen am 2. Juli 1973

Chloro(2-diäthylaminoäthanolato)kupfer(II) kristallisiert in den enantiomorphen Raumgruppen $P4_12_12$ oder $P4_32_12$ mit den Gitterdimensionen $a = b = 11.342$ (4) Å und $c = 27.861$ (11) Å. Das tetramere Molekül stellt mit Cu-Cu-Abständen von 2.937 (2) Å (Mittelwert), 3.426 (2) Å und 3.459 (2) Å ein neues Beispiel für eine Struktur vom Kuban-Typ dar. Die magnetischen Messungen $\chi = f(T)$ für 54–300 K werden mitgeteilt. — Bromo(2-diäthylaminoäthanolato)kupfer(II) bildet dagegen im Kristall ein zentrosymmetrisch-dimeres Molekül mit einem Cu-Cu-Abstand von 3.033 (5) Å aus⁴⁾. Die Gitterdimensionen sind $a = 8.946$ (9) Å, $b = 12.188$ (12) Å, $c = 8.576$ (9) Å, $\beta = 102.45$ (18)°; Raumgruppe $P2_1/n$. — Beide Strukturen wurden aus Einkristall-Röntgenbeugungsdaten ermittelt. Die R -Werte betragen 5.7% für 1333 beobachtete Reflexe bzw. 7.5% für 1449 beobachtete Reflexe.

Crystal and Molecular Structures of Halogeno(2-diethylaminoethanolato)copper(II)-Complexes (Halogen: Chlorine or Bromine)

Chloro(2-diethylaminoethanolato)copper(II) crystallizes in the enantiomorphic space groups $P4_12_12$ or $P4_32_12$ of the tetragonal system with sixteen formula units in a cell of dimension $a = b = 11.342$ (4) Å, and $c = 27.861$ (11) Å. The tetrameric clusters of the molecules have the cuban type molecular structure with Cu-Cu-separations of 2.937 (2) Å (mean value), 3.426 (2) Å, and 3.459 (2) Å. The magnetic susceptibility measurements $\chi = f(T)$ over the range 54–300 K have been given. — In opposition to this, the structure of Bromo(2-diethylaminoethanolato)copper(II) is centrosymmetric dimeric with Cu-Cu-separations of 3.033 (5)⁴⁾ Å. Here, the lattice dimensions are $a = 8.946$ (9) Å, $b = 12.188$ (12) Å, $c = 8.576$ (9) Å, $\beta = 102.45$ (18)°; space group $P2_1/n$. — Both structures has been determined by single crystal X-ray diffraction data and refined to conventional R values of 5.7% for 1333 observed reflections and 7.5% for 1449 observed reflections, respectively.

1. Einleitung

Hein und Beerstecher¹⁾ berichteten über die Verbindungsklasse der *N,N*-disubstituierten Halogeno(aminoäthanolato)kupfer(II)-Komplexe (Halogen = Cl, Br). Uhlig und Staiger^{2,3)} fanden, daß auf Grund des magnetischen Verhaltens, der UV-Spektren und der Molmassen eine Unterscheidung der ursprünglich als dimer formulierten Verbindungen in drei Gruppen vorzunehmen ist, wobei neben der dimeren Form

¹⁾ Fr. Hein und W. Beerstecher, Z. Anorg. Allg. Chem. **282**, 93 (1955).

²⁾ E. Uhlig und K. Staiger, Z. Anorg. Allg. Chem. **346**, 21 (1966).

³⁾ E. Uhlig und K. Staiger, Z. Anorg. Allg. Chem. **360**, 39 (1968).

höher aggregierte bzw. polymere Strukturen auftreten sollten. Wir haben mit der Strukturbearbeitung dieser Verbindungsklasse begonnen und die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von Chloro- und Bromo(2-diäthylaminoäthanolato)kupfer(II) erstmalig 1970 in einer Habilitationsschrift⁴⁾ und später in anderem Zusammenhang^{5,6)} dargelegt. Bei der Literaturdurchsicht zur Abfassung dieser Arbeit wurde uns bekannt, daß *Pajunen* und *Lehtonen*⁷⁾ im Jahre 1971 eine unabhängig von uns durchgeführte Kristallstrukturbearbeitung am Bromo(2-diäthylaminoäthanolato)kupfer(II) publizierten. Deshalb sollen unsere Ergebnisse an dieser Verbindung nur kurz dargelegt werden. Im übrigen wird auf l. c.⁴⁾ verwiesen.

2. Chloro(2-diäthylaminoäthanolato)kupfer(II)

a) Raumgruppe, Gitterdimensionen

Die nach *Hein* und *Beerstecher*¹⁾ präparierte Substanz ergab nach Umkristallisation aus Äthanol oder Benzol für die Strukturanalyse gut verwendbare Einkristalle.

Die grünen Kristalle besitzen die Form einer tetragonalen Bipyramide mit den 8 Begrenzungsflächen {111}. Die kristallographischen Achsen liegen in der Pyramidengrundfläche (*a* und *b*) bzw. in Richtung der Pyramidenspitze (*c*). Von *Schön-pflug*⁸⁾ wurden die Daten der Elementarzelle und die Raumgruppe bestimmt. Danach kristallisiert die Substanz in den enantiomorphen nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen $P4_12_12$ oder $P4_32_12$ mit 16 Formeleinheiten $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2O-CuCl$ in der Elementarzelle. Es liegt das Auslöschungsgesetz: (*h*00) vorhanden für $h = 2n$ und (00*l*) vorhanden für $l = 4n$ vor. *Schön-pflugs* vorläufige Gitterkonstanten waren

$$a : b = 10.97, c : 26.78 \text{ \AA}$$

Die von uns^{4,5)} angegebenen Gitterkonstanten wurden aus Drehkristall- und Weissenberg-Diagrammen ermittelt. Sie sind — bedingt durch Fehler bei der Filmeichung — zu klein. *Lehtonen*⁹⁾ gab auf Grund von Hagg-Guinier-Aufnahmen Werte von

$$a = b = 11.337 \pm 0.001, c = 27.868 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

an.

Die Auswertung der von Frau Dr. *Asbrink* freundlicherweise erstellten Hagg-Guinier-Pulverdiagramme (mit KCl als innerem Standard) ergab:

$$a : b = 11.342 \pm 0.004, c = 27.861 \pm 0.011 \text{ \AA}$$

Daraus berechnet sich eine Dichte $D_{\text{ber.}} = 1.60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Abweichung des experimentellen Wertes mit $D_{\text{exp.}} = 1.71 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ⁴⁾, ermittelt nach der Schwebemethode in einer Mischung von n-Hexan und Bromoform, ist auf die beträchtliche Löslich-

4) *W. Haase*, Habilitationsschrift Univ. Marburg 1970.

5) *W. Haase* und *F. A. Popp*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **75**, 1143 (1971), und Vortrag auf der 70. Bunsentagung, Hannover 1971.

6) *F. A. Popp* und *W. Haase*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76**, 673 (1972).

7) *A. Pajunen* und *M. Lehtonen*, Suom. Kemistilehti **B 44**, 200 (1971).

8) *G. Schön-pflug*, Diplomarbeit, Univ. Jena 1966.

keit der Substanz in diesem Medium zurückzuführen. Der Wert $D_{\text{exp.}} = 1.59 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ von *Lehtonen*⁹⁾ stimmt dagegen sehr gut mit dem theoretischen Wert überein. Tab. 1 enthält die kristallographischen Angaben.

Tab. 1. Kristallographische Daten für Chloro- (1) und Bromo- (2-diäthylaminoäthanolato)kupfer(II) (2)

		1	2
<i>a</i>	Å	11.342 (4)	8.946 (9) Å
<i>b</i>			12.188 (12) Å
<i>c</i>	Å	27.861 (11)	8.576 (9) Å
β			102.45 (18)°
Raumgruppe		$P4_12_12$ oder $P4_32_12$	$P2_1/n$
Anzahl Moleküle		4 tetramere	2 dimere
$D_{\text{exp.}}$		1.59 g/cm ³ *)	1.88 g/cm ³
$D_{\text{ber.}}$		1.60 g/cm ³	1.89 g/cm ³
Volumen		3584.07 Å ³	913.09 Å ³

*) Nach I. c.⁹⁾.

b) Gang der Strukturanalyse

Die für die Intensitätsermittlung eingesetzten Kristalle hatten die Abmessungen $0.23 \cdot 0.23 \cdot 0.42 \text{ mm}$ (für *xkl*-Reflexe) bzw. $0.17 \cdot 0.17 \cdot 0.53 \text{ mm}$ (für *hkx*-Reflexe). Für die Strukturermittlung wurden die im Kupferstrahlungsbereich $\vartheta \approx 55^\circ$ erfaßbaren Intensitäten verwendet. Die Daten wurden aus Weissenberg-Böhm-Diagrammen (*0kl-7kl* und *hk0-hk7*) mit einer Vergleichs-Schwärzungsskala erhalten. Eine Berechnung des Absorptionseinflusses erfolgte nicht. Um Fehler bei der Mittelung symmetriegleicher Reflexe durch ungenaue Schichtskalierungsfaktoren auszuschalten und gleichzeitig den Rechenaufwand möglichst gering zu halten, wurde bis zur Festlegung aller Atomlagen bei den Kleinst-Quadrat-Zyklen nur mit einem Datensatz aus einfach bestimmten symmetrieunabhängigen Reflexen gearbeitet. Für Patterson- und Elektronendichtesyntesen wurden alle aus den entsprechenden Aufnahmeerien ermittelten Daten — bei Beachtung der Reflexmultiplizität — verwendet. Die Cu-Atomlagen konnten dem dreidimensionalen Patterson-Diagramm mit dem Datensatz *0kl-7kl* entnommen werden. Eine Kleinst-Quadrat-Verfeinerung der Kupferlagen erbrachte einen *R*-Wert von 39% für den gewählten Satz symmetrieunabhängiger beobachteter Reflexe. Alternierend wurden daraufhin ($F_o - F_c$)-Fourier-Syntesen und Kleinst-Quadrat-Zyklen mit isotropen Temperaturfaktoren ausgeführt, in deren Folge sich alle 20 Atomlagen lokalisieren ließen. Bei diesem Stand wurde ein *R*-Wert von 11% erreicht. Die Mittelung symmetriegleicher Reflexe erbrachte einen *R*-Wert von 9%. Ab diesem Stadium erfolgte die Verfeinerung aller Atomlagen und Temperaturparameter mit einem kompletten Datensatz aus 1630 Reflexen, davon 1333 mit einer von der Untergrundschwärzung unterscheidbaren Intensität. Bei diesen Kleinst-Quadrat-Verfeinerungen wurde der Beitrag der unbe-

⁹⁾ *M. Lehtonen*, Suom. Kemistilehti B 43, 198 (1970).

Tab. 2. Positionsparameter und anisotrope Temperaturfaktoren mit abgeschätzten Standardabweichungen in Klammern. Die Temperaturfaktoren haben die Form $\exp[-1/4(B_{11}h^2a^2 + \dots + B_{12}2hka^*b^* + \dots)]$

x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Cu ₁	0.1003 (1)	0.0252 (0.5)	3.49 (5)	3.28 (5)	3.25 (4)	0.02 (4)	0.30 (4)	-0.09 (4)
Cu ₂	0.0554 (1)	0.0456 (0.5)	3.32 (5)	3.34 (5)	3.20 (4)	-0.08 (4)	-0.21 (4)	0.25 (4)
Cl ₁	0.0885 (3)	0.1016 (1)	4.06 (11)	3.63 (10)	3.24 (8)	0.09 (9)	0.25 (9)	-0.60 (8)
Cl ₂	0.1654 (3)	0.0664 (1)	3.70 (10)	4.17 (11)	3.95 (10)	-0.42 (9)	0.53 (9)	0.06 (10)
O ₁	0.1283 (6)	0.2029 (6)	3.6 (3)	2.7 (2)	3.1 (2)	0.2 (2)	0.3 (2)	-0.1 (2)
O ₂	-0.0375 (6)	0.0988 (6)	3.0 (2)	3.3 (2)	2.6 (2)	-0.0 (2)	-0.1 (2)	-0.4 (2)
N ₁	0.4080 (8)	0.0325 (8)	3.5 (3)	3.3 (3)	3.1 (3)	-0.7 (3)	0.2 (3)	-0.6 (3)
N ₂	-0.0640 (8)	-0.0469 (8)	4.8 (4)	2.8 (3)	4.1 (3)	0.3 (3)	-0.4 (3)	0.4 (3)
C ₁	0.3074 (10)	0.1420 (10)	3.9 (4)	4.1 (4)	3.2 (3)	-0.3 (4)	-0.4 (4)	0.4 (4)
C ₂	0.3941 (10)	0.0371 (11)	3.1 (4)	4.4 (5)	3.2 (4)	0.3 (4)	0.1 (3)	0.5 (4)
C ₃	0.4050 (10)	0.0758 (11)	3.4 (4)	4.4 (5)	4.9 (5)	-0.3 (4)	0.4 (4)	-0.2 (4)
C ₄	0.3310 (11)	-0.0221 (12)	4.7 (5)	4.0 (5)	6.1 (6)	-0.8 (4)	0.7 (5)	-0.8 (5)
C ₅	0.0167 (10)	0.4009 (10)	3.6 (4)	3.7 (4)	3.8 (4)	-0.1 (4)	-0.8 (4)	-0.2 (4)
C ₆	0.0123 (13)	0.2717 (12)	4.7 (5)	4.6 (5)	5.7 (5)	0.3 (4)	0.0 (4)	-0.6 (5)
C ₇	-0.1456 (10)	0.1138 (9)	3.9 (4)	2.8 (3)	2.9 (3)	0.8 (3)	0.4 (3)	0.1 (3)
C ₈	-0.1765 (14)	0.0074 (13)	7.0 (7)	5.0 (6)	6.7 (6)	-1.0 (6)	-1.4 (6)	0.5 (5)
C ₉	-0.0295 (13)	0.0343 (13)	6.2 (7)	5.0 (6)	6.0 (6)	0.0 (5)	0.8 (6)	0.5 (5)
C ₁₀	0.0800 (17)	-0.0138 (16)	7.6 (8)	7.7 (9)	6.5 (7)	1.1 (7)	-0.8 (7)	-0.1 (7)
C ₁₁	0.1664 (11)	0.0941 (12)	4.3 (5)	5.3 (5)	5.4 (5)	-1.1 (5)	-1.0 (5)	-0.2 (5)
C ₁₂	0.2412 (18)	0.1389 (16)	9.1 (9)	7.5 (8)	5.6 (6)	-2.4 (7)	0.4 (7)	2.7 (6)

obachteten Reflexe dann berücksichtigt, wenn $F_c \geq F_{\min}$ war ($F_{\min} = 8$). Dabei galt für $\Delta F = 0.7 \cdot F_{\min} - F_c$. Bei den Kleinst-Quadrat-Zyklen wurde die Summe

$$\sum w (|F_o| - |F_c|)^2 \text{ mit } w = \left(\frac{1}{\sigma(F_o)} \right)^2$$

minimalisiert. $\sigma(F_o) = 0.08 \cdot F_o + 1.0$ für $F_o \neq 0$; $\sigma(F_o) = 5.6$ für un beobachtete Reflexe, sofern $F_c \geq F_{\min}$. Der R -Wert

$$R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

am Ende der Verfeinerung betrug $R = 5.7\%$ für die beobachteten Reflexe und 7.0% für alle Reflexe mit $F_c \geq F_{\min}$. Die Verfeinerung galt als beendet, sofern die Parameterverschiebungen kleiner als die Standardabweichungen waren. Die abschließenden $(F_o - F_c)$ -Synthesen zeigten keine signifikanten Maxima oder Minima, so daß die 28 Wasserstoffatomlagen, die in der Elementarzelle als unabhängige Atomlagen außerdem noch vorhanden sind, nicht ermittelt werden konnten.

An Streukurven wurden verwendet: Cu^{2+} und Cl^- nach I. c.¹⁰, $\text{O}^{\pm 0}$, $\text{C}^{\pm 0}$ und $\text{N}^{\pm 0}$ nach I. c.¹¹.

Tab. 2 enthält die Lageparameter und die anisotropen Temperaturparameter.

c) Strukturbeschreibung

Jeweils 4 Formeleinheiten $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CuCl}$ bilden ein Molekül. Insgesamt liegen vier tetramere Baugruppen in der Elementarzelle vor. Das Grundgerüst des Moleküls ist die Cu_4O_4 -Einheit, an der paarweise die Kupferatome der beiden verschiedenen Punktlagen beteiligt sind. Das bedeutet, daß die Mittelpunkte der tetrameren Moleküle in 0 , $1/4$, $1/2$ und $3/4$ der c -Achse liegen, in deren Richtung auch die vierzählige Schraubenachse (4_1 oder 4_3) verläuft. Die Schraubenachse führt die tetrameren Moleküle ineinander über, wie aus der Projektion des Cu_4 -„Tetraeders“ auf die Ebene (001) in Abb. 1 zu ersehen ist. Alle Cu-Cu-Abstände zwischen unterschiedlichen tetrameren Einheiten liegen bei 7.8 \AA und größer. Tab. 3 enthält die Abstände und Winkel am Cu_4 -„Tetraeder“. Die Abstände zwischen kristallographisch gleichen Kupferlagen $\text{Cu}_1-\text{Cu}_1'$ und $\text{Cu}_2-\text{Cu}_2'$ sind mit $2.937(2) \text{ \AA}$ gleich; die Abstände zwischen verschiedenen Kupferlagen (2 mal Cu_1-Cu_2 : $3.426(2) \text{ \AA}$; 2 mal $\text{Cu}_1-\text{Cu}_2'$: $3.459(2) \text{ \AA}$) unterscheiden sich geringfügig voneinander (0.033 \AA), aber stark von den Abständen kristallographisch gleicher Lagen (0.489 bzw. 0.522 \AA).

Tab. 3. Abstände und Winkel am Cu_4 -„Tetraeder“ (in \AA bzw. $^\circ$)

$\text{Cu}_1-\text{Cu}_1'$	2.938 (2)	$\text{Cu}_1'-\text{Cu}_1-\text{Cu}_2$	65.32 (0.05)
$\text{Cu}_2-\text{Cu}_2'$	2.935 (2)	$\text{Cu}_1'-\text{Cu}_1-\text{Cu}_2'$	64.16 (0.05)
Cu_1-Cu_2	3.426 (2)	$\text{Cu}_2-\text{Cu}_1-\text{Cu}_2'$	50.45 (0.05)
$\text{Cu}_1-\text{Cu}_2'$	3.459 (2)	$\text{Cu}_1-\text{Cu}_2-\text{Cu}_1'$	50.52 (0.05)
		$\text{Cu}_1-\text{Cu}_2-\text{Cu}_2'$	65.35 (0.05)
		$\text{Cu}_1'-\text{Cu}_2-\text{Cu}_2'$	64.19 (0.05)

¹⁰ International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. III, S. 202 bis 206, The Kynoch Press, Birmingham 1962.

¹¹ H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, Acta Crystallogr. **17**, 1040 (1964).

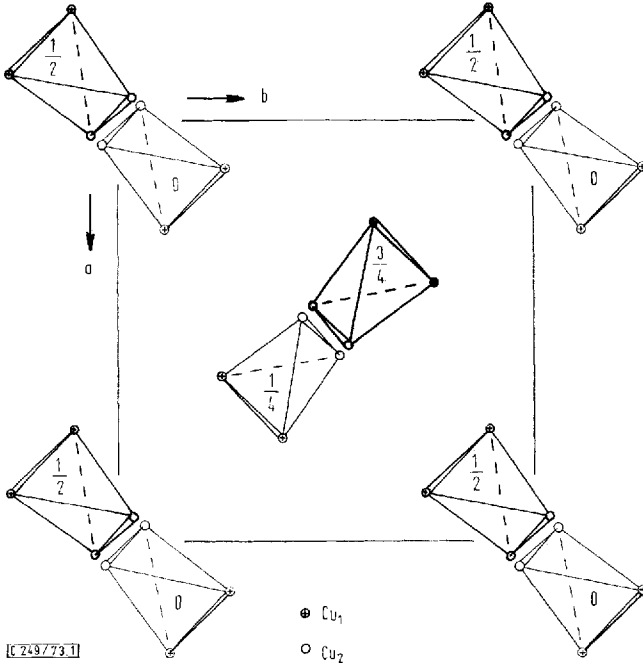


Abb. 1. Anordnung der Cu₄-Einheiten entlang der tetragonalen Schraubenachse. Die Zahlen bezeichnen die jeweilige z-Koordinate des Molekülmittelpunkts

Abb. 2 stellt schematisch das Cu₄-„Tetraeder“ mit Angabe seiner Kantenlängen und Winkel dar. Das Molekül besitzt eine Struktur vom Kuban-Typ. Allerdings ist dieser Typ nicht streng ausgebildet, und man kann am Molekül die Zuordnung der

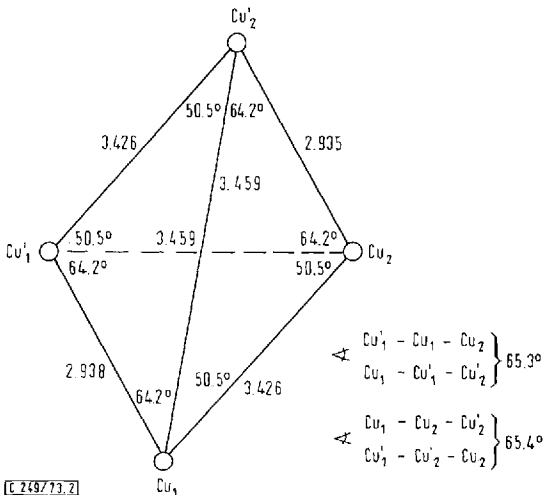


Abb. 2. Cu₄-„Tetraeder“ mit Angabe der Abstände und Winkel

Atome zu den zwei dimeren Molekülen, aus denen das tetramere Molekül bei der Kristallisation aus der Lösung (siehe 4.) entstanden ist, vornehmen. Das folgt sowohl aus der C_2 -Symmetrie des Moleküls als auch aus den unterschiedlichen Cu-O- (bzw. Cu-Cu)-Abständen.

Die Anordnung des Moleküls zeigt Abb. 3. Die Bindungsabstände und -winkel enthält Tab. 4. Es liegen prinzipiell verschiedene Cu—O-Abstände am Molekül vor: 8 mal 1.97 Å (Mittelwert) und 4 mal 2.46 Å (Mittelwert), entsprechend der Bindung des Kupfers mit den „eigenen“ bzw. den „fremden“ Sauerstoffatomen.

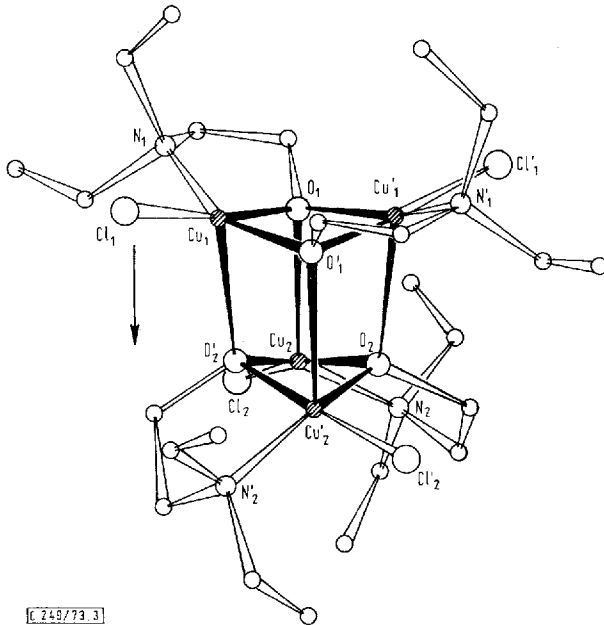


Abb. 3. Molekülstruktur von Chloro(2-diäthylaminoethanolato)kupfer(II)

In Tab. 5 werden die Gleichungen der besten Ebenen angegeben. Es sind 4 kristallographisch verschiedene Flächen am „Würfel“ vorhanden, wenn man jede „Würfel“-Fläche als beste Ebene durch die in ihr liegenden jeweiligen Kupfer- und Sauerstoffatome darstellt. Die Winkel zwischen diesen Flächen sind genau 90° bzw. 180° . Das negative Vorzeichen in Tab. 5 bedeutet Abweichung der Atome von der Ebene zum Molekülmittelpunkt hin. Alle Cu-Atome liegen um 0.05 bis 0.17 Å außerhalb des „Würfels“, alle O-Atome um den jeweils gleichen Betrag innerhalb des „Würfels“.

In Abb. 4 werden die dimeren Molekülausschnitte als Projektionen auf die Ebenen 1 bzw. 1' dargestellt, in beiden Fällen in Pfeilrichtung der Abb. 3 projiziert. Überlagert man diese Projektionen zur Projektion des Gesamtmoleküls, erhält man Abb. 5. Die C_2 -Achse des Moleküls verläuft genau in Projektionsrichtung. Kristallographisch

entspricht die Projektionsrichtung — und damit die Richtung der C_2 -Achse des Moleküls — der zweizähligen Drehachse, die parallel $[110]$ in $z = 0$ bzw. $1/2$ und parallel $[\bar{1}\bar{1}0]$ in $z = 1/4$ bzw. $3/4$ verläuft. Das ist aus Abb. 1 und Tab. 5 zu ersehen. Die kristallographischen 4_1 - bzw. 4_3 -Achsen verlaufen parallel den Ebenen 1 und $1'$. Sie wirken nicht als moleküleigene Symmetrieelemente.

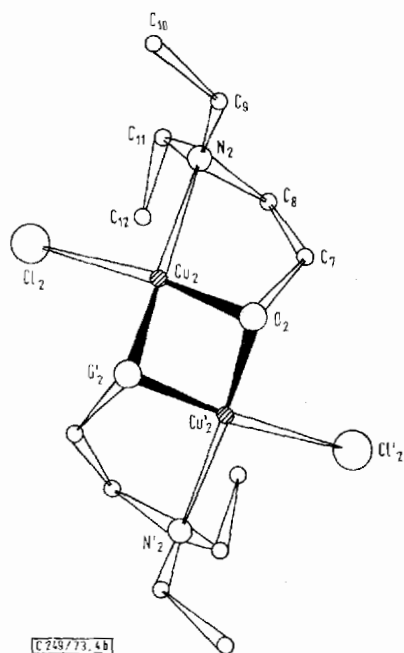
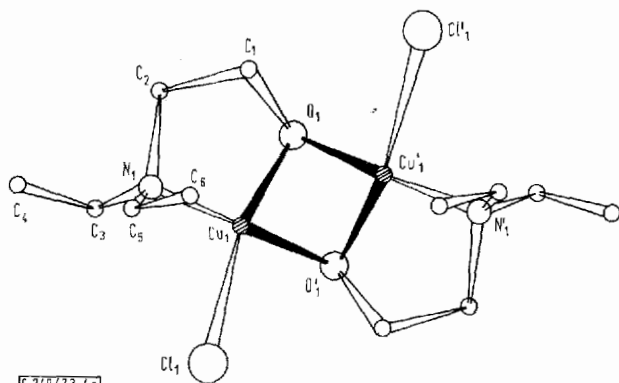


Abb. 4. Projektion a) des „oberen“ b) des „unteren“
dimeren Molekülausschnittes in Pfeilrichtung der Abb. 3

Tab. 4. Bindungsabstände und -winkel (in Å bzw. °)

<i>Cu</i> ₁		<i>Cu</i> ₂	
<i>Cu</i> ₁ —Cl ₁	2.249 (3)	<i>Cu</i> ₂ —Cl ₂	2.222 (3)
<i>Cu</i> ₁ —O ₁	1.980 (7)	<i>Cu</i> ₂ —O ₂	1.956 (7)
<i>Cu</i> ₁ —O ₁ '	1.952 (7)	<i>Cu</i> ₂ —O ₂ '	1.995 (7)
<i>Cu</i> ₁ —O ₂ '	2.415 (7)	<i>Cu</i> ₂ —O ₁	2.511 (7)
<i>Cu</i> ₁ —N ₁	2.050 (8)	<i>Cu</i> ₂ —N ₂	2.101 (9)
Cl ₁ — <i>Cu</i> ₁ —O ₁	174.1 (0.3)	Cl ₂ — <i>Cu</i> ₂ —O ₂	176.9 (0.9)
Cl ₁ — <i>Cu</i> ₁ —O ₁ '	94.1 (0.3)	Cl ₂ — <i>Cu</i> ₂ —O ₂ '	96.3 (0.3)
Cl ₁ — <i>Cu</i> ₁ —O ₂ '	102.7 (0.3)	Cl ₂ — <i>Cu</i> ₂ —O ₁	102.9 (0.3)
Cl ₁ — <i>Cu</i> ₁ —N ₁	98.1 (0.3)	Cl ₂ — <i>Cu</i> ₂ —N ₂	96.8 (0.3)
O ₁ — <i>Cu</i> ₁ —O ₁ '	81.5 (0.3)	O ₂ — <i>Cu</i> ₂ —O ₂ '	80.6 (0.3)
O ₁ — <i>Cu</i> ₁ —O ₂ '	80.4 (0.3)	O ₂ — <i>Cu</i> ₂ —O ₁	76.1 (0.3)
O ₁ — <i>Cu</i> ₁ —N ₁	85.2 (0.3)	O ₂ — <i>Cu</i> ₂ —N ₂	86.2 (0.3)
O ₁ '— <i>Cu</i> ₁ —O ₂ '	78.5 (0.3)	O ₂ '— <i>Cu</i> ₂ —O ₁	77.8 (0.3)
O ₁ '— <i>Cu</i> ₁ —N ₁	161.7 (0.3)	O ₂ '— <i>Cu</i> ₂ —N ₂	153.9 (0.3)
O ₂ '— <i>Cu</i> ₁ —N ₁	111.7 (0.3)	O ₁ — <i>Cu</i> ₂ —N ₂	120.8 (0.3)
<i>O</i> ₁		<i>O</i> ₂	
O ₁ ···O ₁ '	2.567 (13)	O ₂ ···O ₂	2.556 (13)
O ₁ —C ₁	1.450 (13)	O ₂ —C ₇	1.480 (12)
<i>Cu</i> ₁ —O ₁ — <i>Cu</i> ₁ '	96.7 (0.3)	<i>Cu</i> ₂ —O ₂ — <i>Cu</i> ₂	95.9 (0.3)
<i>Cu</i> ₁ —O ₁ — <i>Cu</i> ₂	98.8 (0.3)	<i>Cu</i> ₂ —O ₂ — <i>Cu</i> ₁	104.1 (0.3)
<i>Cu</i> ₁ —O ₁ —C ₁	105.6 (0.6)	<i>Cu</i> ₂ —O ₂ —C ₇	111.5 (0.6)
<i>Cu</i> ₁ '—O ₁ — <i>Cu</i> ₂	100.9 (0.3)	<i>Cu</i> ₂ '—O ₂ — <i>Cu</i> ₁	101.6 (0.3)
<i>Cu</i> ₁ '—O ₁ —C ₁	122.0 (0.6)	<i>Cu</i> ₂ '—O ₂ —C ₇	124.3 (0.6)
<i>Cu</i> ₂ —O ₁ —C ₁	126.5 (0.6)	<i>Cu</i> ₁ '—O ₂ —C ₇	116.1 (0.6)
	O ₁ ···O ₂	2.787 (9)	
	O ₁ ···O ₂ '	2.857 (9)	
<i>N</i> ₁		<i>N</i> ₂	
N ₁ —C ₂	1.502 (14)	N ₂ —C ₈	1.521 (17)
N ₁ —C ₃	1.543 (14)	N ₂ —C ₉	1.516 (17)
N ₁ —C ₅	1.516 (14)	N ₂ —C ₁₁	1.482 (16)
<i>Cu</i> ₁ —N ₁ —C ₂	110.3 (0.7)	<i>Cu</i> ₂ —N ₂ —C ₈	103.9 (0.8)
<i>Cu</i> ₁ —N ₁ —C ₃	107.6 (0.7)	<i>Cu</i> ₂ —N ₂ —C ₉	111.9 (0.8)
<i>Cu</i> ₁ —N ₁ —C ₅	109.9 (0.7)	<i>Cu</i> ₂ —N ₂ —C ₁₁	117.0 (0.7)
C ₂ —N ₁ —C ₃	111.8 (0.9)	C ₈ —N ₂ —C ₉	104.2 (1.8)
C ₂ —N ₁ —C ₅	111.5 (0.9)	C ₈ —N ₂ —C ₁₁	107.3 (1.0)
C ₃ —N ₁ —C ₅	105.7 (0.9)	C ₉ —N ₂ —C ₁₁	111.4 (1.0)
<i>Kohlenstoffatome</i>			
C ₁ —C ₂	1.563 (16)	C ₇ —C ₈	1.514 (18)
C ₃ —C ₄	1.545 (17)	C ₉ —C ₁₀	1.518 (23)
C ₅ —C ₆	1.481 (17)	C ₁₁ —C ₁₂	1.538 (21)
O ₁ —C ₁ —C ₂	110.0 (0.9)	O ₂ —C ₇ —C ₈	113.9 (0.9)
N ₁ —C ₂ —C ₁	104.6 (1.0)	N ₂ —C ₈ —C ₇	109.4 (1.0)
N ₁ —C ₃ —C ₄	116.9 (1.0)	N ₂ —C ₉ —C ₁₀	109.4 (1.2)
N ₁ —C ₅ —C ₆	115.0 (1.0)	N ₂ —C ₁₁ —C ₁₂	109.0 (1.1)

Tab. 5. Gleichungen der besten Ebenen und Abstände der Atome von diesen Ebenen

<i>Ebene 1: Atome Cu₁, Cu₁', O₁, O₁'</i>	
8.020 X + 8.020 Y = 2.771	
Cu ₁ :	0.12 Å
O ₁ :	-0.12 Å
Cl ₁ :	0.53 Å
N ₁ :	0.76 Å
<i>Ebene 1': Atome Cu₂, Cu₂', O₂, O₂'</i>	
8.020 X + 8.020 Y = 0.322	
Cu ₂ :	-0.17 Å
O ₂ :	0.17 Å
Cl ₂ :	-0.52 Å
N ₂ :	-1.21 Å
<i>Ebene 2: Atome Cu₁, Cu₂, O₁, O₂'</i> (oder 2': Atome Cu ₁ ', Cu ₂ ', O ₁ ', O ₂)	
7.733 X - 7.720 Y + 7.465 Z = -0.964	
Cu ₁ :	-0.09 Å
Cu ₂ :	-0.09 Å
O ₁ :	0.09 Å
O ₂ ' :	0.09 Å
Cl ₁ :	-0.10 Å
Cl ₂ :	-2.28 Å*)
N ₁ :	-1.99 Å*)
N ₂ :	0.33 Å
<i>Ebene 3: Atome Cu₁, Cu₂', O₁', O₂'</i> (oder 3': Atome Cu ₁ ', Cu ₂ , O ₁ , O ₂)	
-2.151 X + 2.164 Y + 26.834 Z = 0.980	
Cu ₁ :	0.05 Å
Cu ₂ ' :	0.05 Å
O ₁ ' :	-0.05 Å
O ₂ ' :	-0.05 Å
Cl ₁ :	2.26 Å*)
Cl ₂ ' :	0.03 Å
N ₁ :	-0.37 Å
N ₂ ' :	1.82 Å*)

*) Bindungsabstand senkrecht zur Ebene.

d) Magnetische Messungen

Uhlig und Staiger³⁾ hatten den Suszeptibilitätsverlauf für den Temperaturbereich 77–370 K untersucht. Wir wiederholten die Messungen⁴⁾ für den Temperaturbereich 54–300 K bei variablem äußeren Feld. In Tab. 6 werden die bei Extrapolation von $1/H \rightarrow 0$ erhaltenen χ -Werte, die um den diamagnetischen Beitrag korrigiert wurden, und die daraus berechenbaren μ_{eff} -Werte angegeben. Abb. 6 zeigt den χ - bzw. $1/\chi$ -Verlauf als Funktion von T . Auf die (geringe) Feldabhängigkeit soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Mit 1.64 BM bei Raumtemperatur und Abnahme bei abnehmender Temperatur sollte Paramagnetismus mit antiferromagnetischer Spinkopplung bei Temperaturabnahme vorliegen. Die $1/\chi$ gegen T -Auftragung zeigt nur im Bereich von 220–300 K linearen Verlauf entsprechend der Gültigkeit des Curie-Weisschen Gesetzes. Bei Extrapolation aus diesem linearen Bereich erhält man $\Theta \approx -95^\circ$. Ab etwa 200 K treten Abweichungen vom linearen Verlauf auf, die bei etwa 77 K ein Maximum erreichen. Der wichtige Temperaturverlauf unterhalb von 54 K wird gegenwärtig vermessen, weshalb die Interpretation des magnetischen Verhaltens später im Zusammenhang dargestellt werden soll. Über magnetische Messungen an dieser Verbindung im Temperaturbereich 90–300 K berichteten auch Lehtonen et al.¹²⁾ sowie Ugglä et al.¹³⁾.

¹²⁾ M. Lehtonen, E. Lunkkonen und R. Ugglä, Suom. Kemistilehti **B 44**, 399 (1971).

¹³⁾ R. Ugglä, M. Melnik, O. Orama, M. Klinga und C. Harjulin, Suom. Kemistilehti **B 45**, 323 (1972).

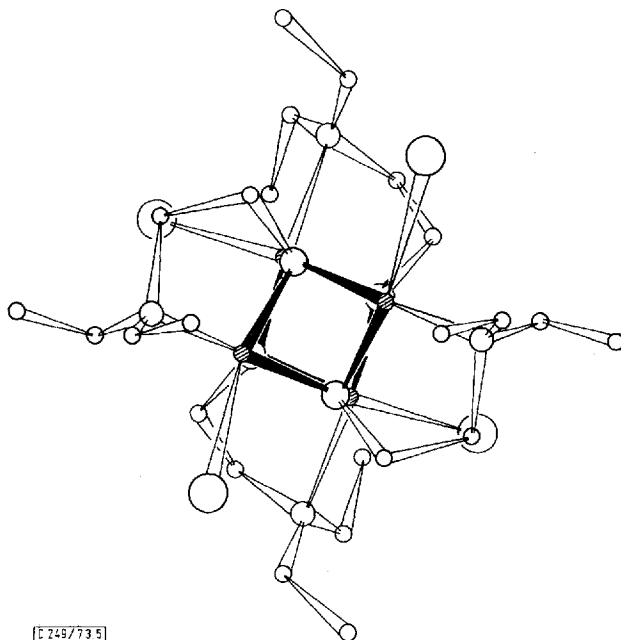


Abb. 5. Projektion des Gesamtmoleküls in Pfeilrichtung der Abb. 3, entstanden aus Überlagerung von Abb. 4a und Abb. 4b. Das Molekül enthält eine zweizählige Achse

Tab. 6. Magnetische Daten für Chloro(2-diäthylaminoäthanolato)kupfer(II)

T/K	M_{χ}	μ_{eff}/BM	T/K	M_{χ}	μ_{eff}/BM
54	2845	1.11	180	1577	1.51
60	2625	1.12	190	1531	1.53
70	2365	1.15	200	1488	1.54
80	2200	1.19	210	1449	1.56
90	2132	1.24	220	1410	1.58
100	2063	1.28	230	1371	1.59
110	1985	1.32	240	1326	1.60
120	1927	1.36	250	1287	1.60
130	1860	1.39	260	1255	1.62
140	1780	1.41	270	1226	1.63
150	1721	1.44	280	1192	1.63
160	1665	1.46	290	1159	1.64
170	1624	1.49	300	1125	1.64

$$M_{\chi} = \frac{\chi_{\text{mol}}(\text{Cu}) \cdot 10^6}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} ;$$

$$\text{diamagnetische Korrektur} = -120 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 (\chi_{\text{mol}} \cdot T)^{1/2}$$

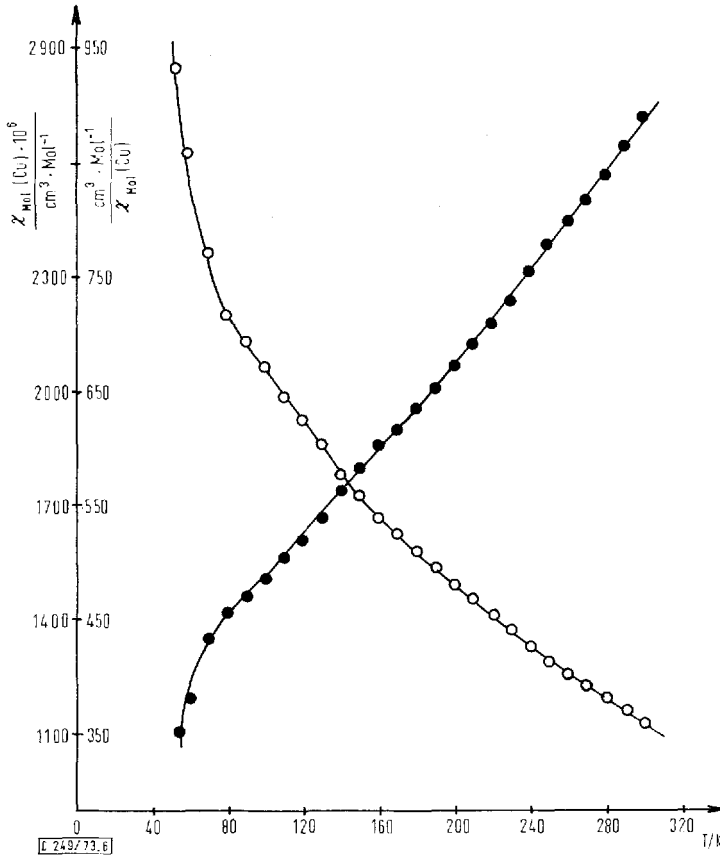


Abb. 6. Änderung von χ (○) bzw. $1/\chi$ (●) in Abhängigkeit von der Temperatur

3. Bromo(2-diäthylaminoäthanolato)kupfer(II)

Nach Uhlig und Staiger^{2,3)} liegt bei dieser Verbindung der von Hein und Beerstecher¹⁾ erwartete zweikernige Innerkomplex mit antiferromagnetischer Spinkopplung vor.

Von uns⁴⁻⁶⁾ wurde die Kristallstruktur dieser Verbindung bestimmt und in I. c.⁴⁾ ausführlich diskutiert.

Die nach I. c.¹⁾ präparierte Substanz fiel aus Benzol in dunkelgrünen Rhomben an. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode unter Verwendung von Mischungen aus CCl_4 und CH_3J bestimmt. Die kristallographischen Daten enthält Tab. 1.

Die für die Strukturanalyse verwendeten Kristalle hatten die Abmessungen $0.3 \cdot 0.3 \cdot 0.4$ mm. Die Gitterkonstanten wurden am Zweikreisdiffraktometer (Weissenberg-Prinzip) verfeinert. Dabei war die monokline *b*-Achse die Drehachse. Mit der Filmmethode bereitete infolge unregelmäßiger Kristallgestalt das Auffinden der primitiven Zelle zunächst Schwierigkeiten. Deshalb wurden um eine ausgezeichnete

Kristallrichtung, die sich später als [111]-Richtung der primitiven Zelle erwies, Weissenberg-Filmufnahmen der 0. bis 11. Schichtlinie hergestellt. Die Intensitäten wurden um die geometrischen Faktoren korrigiert, und nach Auffinden der primitiven Zelle erfolgte die Transformation der *hkl*-Tripel in die Tripel der primitiven Zelle. Am automatischen Zweikreisdiffraktometer wurden später die Reflexe *h0l* bis *h12l* bis $\vartheta = 57^\circ$ nach dem ω -scan-Verfahren neu vermessen. Für beide Datensätze erfolgte ein gesonderter Rechengang (ohne Absorptionskorrektur). Die Übereinstimmung der erhaltenen Koordinaten war gut. Trotzdem wurden erst im letzten Verfeinerungsschritt die vom Diffraktometer nicht erfaßten Daten und einige schwache Reflexe aus dem Film Datensatz bei guter Anpassung übernommen. Die hier mitgeteilten Ergebnisse wurden mit einem um ca. 10% angereicherten Diffraktometer Datensatz gewonnen.

Die Lösung der Struktur erfolgte über Patterson-, Fourier- und Kleinste-Quadrate-Berechnungen. Den Abschluß der Berechnungen bildeten die anisotrope Verfeinerung der Temperaturparameter (Block-Diagonalmatrix-Programm) und $(F_o - F_c)$ -Synthesen. Bei diesen $(F_o - F_c)$ -Synthesen zeigte sich eine maximale Elektronendichte von höchstens $0,55 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. Die Positionen der Wasserstofflagen wurden nicht ermittelt. Die abschließenden Berechnungen erfolgten unter Einschluß der unbeobachteten Reflexe, die mit $1/2 \cdot F_{\min} - F_c$ berücksichtigt wurden, sofern $F_c \geq F_{\min}$ war. $F_{\min} = 7$. Der endgültige *R*-Wert für 1449 beobachtete Reflexe beträgt 7,5%, der *R*-Wert für alle Reflexe mit $F_c \geq F_{\min}$ beträgt 8,9%.

Tab. 7 enthält die von uns ermittelten Atom- und Temperaturparameter (nach l.c.⁴); diese Daten wurden in 2 Kleinste-Quadrate-Zyklen noch verbessert) und Tab. 8 einige wichtige Bindungsabstände und -winkel. An Streukurven wurden verwendet Cu^{2+} und Br^- nach l. c.¹⁰, $\text{O}^{\pm 0}$, $\text{C}^{\pm 0}$ und $\text{N}^{\pm 0}$ nach l. c.¹¹.

Die Gleichung der besten Ebene für die Atome Cu, Cu', O, O' ist

$$-1.048 X + 8.983 Y + 5.790 Z = 0,$$

d. h. der Molekülmittelpunkt des dimeren, zentrosymmetrischen Moleküls ist im Koordinatenursprung. Die Atome Br und N weichen um $\pm 0,31$ bzw. $\pm 0,20 \text{ \AA}$ von dieser Ebene ab. Die Abweichung des Atoms C₁ beträgt $\pm 0,07 \text{ \AA}$.

Die von *Pajunen* und *Lehtonen*⁷⁾ publizierte Strukturbestimmung bestätigt unsere Ergebnisse⁴⁻⁶.

Geringe Abweichungen bestehen in den Gitterkonstanten:

unsere Werte:	$a = 8.946 (9) \text{ \AA}$, $b = 12.188 (12) \text{ \AA}$, $c = 8.576 (9) \text{ \AA}$, $\beta = 102.45 (18) \text{ \AA}$
nach l. c. ⁷⁾ :	$a = 8.919 (1) \text{ \AA}$, $b = 12.062 (3) \text{ \AA}$, $c = 8.579 (2) \text{ \AA}$, $\beta = 102.72 (2) \text{ \AA}$

Außerdem weichen einige Bindungsabstände, z. B. Cu—Br: 2.356(3) bzw. 2.339(2) \AA , Cu—O: 1.873(13) bzw. 1.904(8) \AA , Cu—O': 1.949(13) bzw. 1.924(8) \AA , und einige Bindungswinkel geringfügig ab. Unsere Ergebnisse beruhen auf einem größeren Datensatz als bei l. c.⁷⁾.

Tab. 7. Positionsparameter und anisotrope Temperaturfaktoren für Bromo(2-diäthylaminoäthanolato)kupfer(II)

	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Cu	0.0504 (3)	-0.0812 (2)	0.1351 (3)	3.14 (8)	3.30 (9)	2.96 (7)	0.02 (7)	-0.79 (7)	-0.09 (6)
Br	-0.0664 (2)	-0.2150 (1)	0.2675 (2)	3.04 (6)	3.07 (7)	3.16 (6)	-0.11 (5)	-0.82 (5)	-0.09 (5)
O	0.1289 (14)	0.0142 (10)	0.0013 (15)	3.0 (4)	2.9 (4)	3.9 (5)	-0.2 (4)	-0.6 (4)	-0.5 (4)
N	0.2738 (12)	-0.1008 (8)	0.2397 (13)	1.5 (4)	1.2 (3)	2.4 (4)	-0.4 (3)	-0.2 (3)	0.2 (3)
C ₁	0.2925 (17)	0.0148 (12)	0.0172 (18)	2.3 (5)	2.3 (5)	2.9 (5)	0.6 (4)	-0.2 (5)	-0.2 (4)
C ₂	0.3494 (18)	-0.0013 (12)	0.1934 (21)	2.6 (6)	1.9 (5)	4.1 (6)	-0.3 (5)	0.1 (5)	-0.5 (5)
C ₃	0.3091 (18)	-0.1075 (14)	0.4241 (18)	2.5 (6)	3.0 (6)	2.5 (5)	-0.4 (5)	-0.1 (5)	-0.4 (5)
C ₄	0.2301 (23)	-0.0201 (15)	0.5010 (20)	4.0 (7)	2.8 (6)	3.0 (6)	-0.5 (6)	-0.0 (6)	0.8 (5)
C ₅	0.3183 (26)	-0.2066 (19)	0.1743 (26)	3.8 (8)	5.0 (1.0)	3.8 (8)	1.3 (7)	-0.7 (7)	0.1 (7)
C ₆	0.4818 (26)	-0.2550 (16)	0.2342 (26)	4.9 (9)	3.0 (8)	4.2 (8)	0.6 (7)	-0.1 (7)	0.3 (6)

Tab. 8. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von Bromo-(2-diäthylaminoäthanolato)kupfer(II)

Cu...Cu	3.033 (5)	Br—Cu—O	171.3 (0.4)
Cu—Br	2.356 (3)	Br—Cu—O'	100.7 (0.4)
Cu—O	1.873 (13)	Br—Cu—N	101.7 (0.3)
Cu—O'	1.949 (13)	O—Cu—O'	75.0 (0.6)
Cu—N	2.021 (11)	O—Cu—N	83.1 (0.5)
		O'—Cu—N	157.4 (0.5)
O...O'	2.328 (25)	Cu—O—Cu'	105.0 (0.6)
O—C ₁	1.440 (20)	Cu—O—C ₁	116.9 (1.0)
		Cu'—O—C ₁	138.0 (1.0)
N—C ₂	1.484 (19)	Cu—N—C ₂	104.4 (0.9)
N—C ₃	1.547 (19)	Cu—N—C ₃	115.1 (0.9)
N—C ₅	1.494 (25)	Cu—N—C ₅	104.7 (1.0)
		C ₂ —N—C ₃	108.2 (1.1)
		C ₂ —N—C ₅	115.5 (1.3)
		C ₃ —N—C ₅	109.0 (1.3)
C ₁ —C ₂	1.500 (22)	O—C ₁ —C ₂	102.2 (1.3)
		N—C ₂ —C ₁	107.5 (1.3)
C ₃ —C ₄	1.508 (25)	N—C ₃ —C ₄	113.5 (1.3)
C ₅ —C ₆	1.558 (32)	N—C ₅ —C ₆	120.7 (1.8)

4. Diskussion

Bromo(2-diäthylaminoäthanolato)kupfer(II) bildet im Kristall eine zentrosymmetrisch-dimere Struktur aus (Abb. 7). Für diese Struktur gibt es eine große Anzahl von Beispielen mit im Prinzip analogen Anordnungen (z. B. I. c.¹⁴⁻¹⁶). Die 4 Liganden am Kupfer bedingen eine nahezu planare Koordination. Ebenso sind die drei Bindungspartner mit Sauerstoff nahezu in einer Ebene. Die Symmetrie des Moleküls ist C_i. Sie läßt sich angenähert mit C_{2h} beschreiben.

Für diese Verbindung wurde eine Modellrechnung nach einem modifizierten PPP-Verfahren zur Interpretation der optischen Übergänge ausgeführt⁶). Dabei wurden die kristallographisch ermittelten Abstände und Winkel vorgegeben. Gegenwärtig werden von uns die Polarisationsrichtungen der optischen Übergänge des Moleküls aus Einkristallspektren ermittelt. Aus dem PPP-Modell folgt für ein dimeres Chloro-(2-diäthylaminoäthanolato)kupfer(II) eine Energieabnahme des Grundzustandes gegenüber dem Bromo-Komplex. Da aber im Kristall die tetramere Struktur vorliegt, muß diese nochmals gegenüber der dimeren Struktur energetisch begünstigt sein. Wie von Uhlig und Staiger^{2,3}) angenommen, sollen in verdünnter Lösung bei Chloro-(2-diäthylaminoäthanolato)kupfer(II) vorwiegend dimere Moleküle, in konzentrierter

¹⁴) M. Kato, H. B. Jonassen und J. C. Fanning, Chem. Rev. **64**, 99 (1964).

¹⁵) W. E. Hatfield und R. Whyman, in: Transition Metal Chemistry, Herausgeber: R. L. Carlin, Bd. 5, S. 47, Marcel Dekker, New York und London 1969.

¹⁶) W. H. Watson, Inorg. Chem. **8**, 1879 (1969).

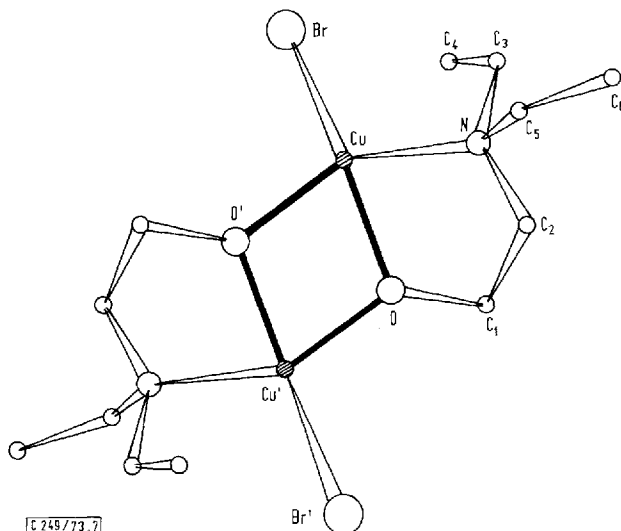


Abb. 7. Molekülstruktur von Bromo(2-diäthylaminoäthanolato)kupfer(II)

Lösung dagegen tetramere Moleküle vorhanden sein. Das Entstehen der tetrameren Moleküle in der Lösung ist dann so zu verstehen, daß zwei dimere Einheiten, in der Cu_2O_2 -Ebene um 90° versetzt, in gegenseitige Wechselwirkung über freie Bindungsfunktionen am Kupfer und am Sauerstoff treten. Nur die tetrameren Moleküle vermögen offenbar in den Kristallverband überzugehen, deshalb wird durch Kristallisation das Gleichgewicht ständig gestört.

Im tetrameren Molekül haben Kupfer die Koordinationszahl 5 und Sauerstoff 4. Die Koordination am Kupfer ist dann als Pyramide mit „quadratischer“ Grundfläche, die am Sauerstoff als Pyramide mit „trigonaler“ Grundfläche zu beschreiben. Die in Lösung wahrscheinlich (statistisch) vorhandene Zentrosymmetrie des dimeren Moleküls wird im Kristall aufgehoben, und die Symmetrie des Gesamtmoleküls wird C_2 . Dabei „klappen“ die dimeren Einzelmoleküle bei der Ausbildung des tetrameren Moleküls einheitlich um die O-O-Verbindungslinien nach außen.

Die Gegenüberstellung der wichtigen Abstände beider Strukturen ergibt folgende Mittelwerte:

	Bromo-Komplex	Chloro-Komplex	
Cu...Cu	3.033(5) Å	2.937(2) Å	2 kurze Abstände
		3.443(2) Å	4 lange Abstände
		3.274(2) Å	alle 6 Abstände
Cu—O	1.911(13) Å	1.970(7) Å	4 kurze Abstände
		2.463(7) Å	2 lange Abstände
Cu—N	2.021(11) Å	2.075(8) Å	

Die „direkten“ Cu-Cu-Abstände haben sich beim Chloro-Komplex um 0.096 Å gegenüber dem Bromo-Komplex erniedrigt. Erhöht haben sich dagegen die Abstände Cu—O um 0.06 Å und Cu—N um 0.05 Å. Die verschiedenen Cu-Cu-Abstände geben ebenso wie das unterschiedliche magnetische Verhalten einen Hinweis auf Unterschiede in der Elektronenstruktur beider Komplexe.

Der tetrameren Struktur vergleichbar ist die Kupfer-Verbindung eines Schiffsbasis-Komplexes aus 2-Aminoäthanol und Acetylaceton¹⁷⁻¹⁹. Hier liegen Cu-Cu-Abstände von 3.006(8) und 3.259(8) Å vor. Andere Cu₄O₄-Einheiten mit Kubanstruktur sind unseres Wissens nicht bekannt. Dagegen ist bei verschiedenen X₄Y₄-Einheiten das Vorliegen der Kubanstruktur gesichert²⁰.

Die Untersuchungen wurden am Institut für physikalische Chemie der Universität Jena, am Institut für anorganische Chemie der KTH Stockholm und am Mineralogischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Für vielseitige Unterstützung sei herzlich gedankt.

Herrn Dr. *U. Sondermann* gilt Dank für die Unterstützung bei den magnetischen Messungen, Frau Dr. *G. Åsbrink* danke ich für die Aufnahme der Hagg-Guinier-Diagramme.

¹⁷⁾ *E. G. Jäger*, *Z. Chem.* **6**, 111 (1966).

¹⁸⁾ *J. A. Bertrand*, *J. A. Kelley* und *C. E. Kirkwood*, *Chem. Commun.* **1968**, 1329.

¹⁹⁾ *J. A. Bertrand* und *J. A. Kelley*, *Inorg. Chim. Acta* **4**, 203 (1970).

²⁰⁾ *I. A. Bertrand* und *T. C. Hightower*, *Inorg. Chem.* **12**, 206 (1973).