

Die Kristallstruktur und das Schwingungsspektrum von Titantrichloridazid, TiCl_3N_3

Heinz-Otto Wellern und Ulrich Müller *

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, D-3550 Marburg

Eingegangen am 28. Januar 1976

TiCl_3N_3 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Kristallstruktur wurde durch Röntgenbeugungsdaten ermittelt ($R = 5.4\%$, 1928 beobachtete Reflexe). In der Struktur liegen dimere $(\text{TiCl}_3\text{N}_3)_2$ -Gruppen vor, in welchen die Ti-Atome über die α -Atome der Azidogruppen miteinander verbrückt sind. Die $(\text{TiCl}_3\text{N}_3)_2$ -Gruppen sind über Chlorbrücken zu Zickzackketten assoziiert. Die nächsten Nachbarn des Titans, 2N- und 3Cl-Atome, bilden etwa eine tetragonale Pyramide, die durch ein weiter entferntes Cl-Atom zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt wird. Das Raman- und das IR-Spektrum wurden zugeordnet.

The Crystal Structure and Vibrational Spectrum of Titanium Trichloride Azide, TiCl_3N_3

TiCl_3N_3 crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with two formula units per unit cell. The crystal structure was solved with X-ray diffraction data ($R = 5.4\%$, 1928 observed reflexions). In the structure exist dimeric units $(\text{TiCl}_3\text{N}_3)_2$ in which the Ti atoms are linked with each other via the α -N atoms of the azido groups. The $(\text{TiCl}_3\text{N}_3)_2$ groups are associated via chloro bridges forming zigzag chains. 2N and 3Cl atoms are the next neighbours around the titanium forming approximately a tetragonal pyramid. One more distant Cl atom completes the coordination polyhedron to a distorted octahedron. The Raman and the i.r. spectrum are assigned.

Titantrichloridazid wurde erstmals von *Dehnicke* dargestellt und infrarot-spektroskopisch charakterisiert¹⁾. Das IR-Spektrum wurde auf der Basis von monomeren Molekülen gedeutet, die in irgend einer Form assoziiert sind. Über Art und Ausmaß der Assoziation konnte *Dehnicke* keine sicheren Angaben machen; hierüber gibt jetzt die vorliegende Kristallstrukturbestimmung Auskunft.

Meßmethodik

Bei der Darstellung von TiCl_3N_3 nach l. c.¹⁾ werden unmittelbar Einkristalle erhalten, die für die Röntgenbeugung geeignet sind²⁾. Einer dieser Kristalle, der etwa $0.20 \times 0.43 \times 0.50$ mm groß war, wurde für alle Messungen verwendet, nachdem er unter Feuchtigkeitsausschluß in eine dünnwandige Kapillare aus Quarzglas eingeschmolzen worden war.

Zur Ermittlung der Elementarzelle wurden mehrere Präzessionsaufnahmen angefertigt. Die Interferenzintensitäten wurden dann an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius gemessen, mit monochromatischer Mo- K_α -Strahlung (50 kV, 20 mA) nach der ω -scan-Methode. Die Meßzeit betrug bei den schwächeren Reflexen zwei Minuten, bei allen anderen wurde sie so bemessen, daß jeweils etwa 10000 Impulse registriert wurden, entsprechend einem

¹⁾ K. *Dehnicke*, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 809 (1965).

²⁾ Um gute Einkristalle zu erhalten, darf das frisch entstandene TiCl_3N_3 nicht mit CCl_4 gewaschen werden, weil sonst die von *Dehnicke* beschriebene Zersetzung zu TiNCl bereits einsetzt.

statistischen Meßfehler von ca. 1%. Im ganzen wurden bis zu einem maximalen Beugungswinkel von $\Theta = 32^\circ$ 1986 kristallographisch unabhängige Reflexe gemessen; 58 davon, deren Intensität geringer als der Meßfehler war, wurden als unbeobachtet behandelt ($F_o = 0$). Die in regelmäßigen Zeitabständen gemessenen Kontrollreflexe 201 und 020 ließen keine Strahlenschädigung des Kristalls erkennen.

Die Meßdaten wurden der Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur unterworfen³⁾. Wegen einer günstigen Kristallgestalt und des relativ kleinen linearen Absorptionskoeffizienten von $\mu = 27.6 \text{ cm}^{-1}$ verzichteten wir auf eine Absorptionskorrektur.

Kristalldaten

TiCl_3N_3 kristallisiert triklin mit den Gitterabmessungen:

$$\begin{array}{lll} a = 671 & b = 760 & c = 581 \text{ pm} \pm 2 \text{ pm} \\ \alpha = 97.4 & \beta = 101.0 & \gamma = 89.7^\circ \pm 0.3^\circ \end{array}$$

Eine Abschätzung der Volumenbeanspruchung einer Einheit TiCl_3N_3 zeigt, daß zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle enthalten sind. Der triklinen Symmetrie entsprechend, werden keine systematischen Reflexauslöschungen beobachtet. Die Raumgruppe $P\bar{1}$ erwies sich im Verlauf der Strukturbestimmung als zutreffend.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Ortskoordinaten der Titan- und Chloratome wurden mit Hilfe der Minimum-Funktion⁴⁾ aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese entnommen⁵⁾. Nach einer groben Verfeinerung dieser Koordinaten ließen sich aus einer dreidimensionalen Fourier-Synthese auch die Lagen der Stickstoffatome ermitteln.

Bei der Verfeinerung des Strukturmodells nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme⁶⁾ wurde $\Sigma(|F_o| - |F_c|)^2$ minimalisiert, mit Einheitsgewichten für alle Reflexe. Zur Berechnung der Strukturaktoren F_c dienten die Atomformfaktoren der neutralen Atome⁷⁾. Für Ti und Cl wurden anisotrope, für N individuelle isotrope Temperaturfaktoren berechnet. Es wurden so viele Verfeinerungszyklen gerechnet, bis alle Parameterverschiebungen kleiner als die zugehörigen Standardabweichungen waren und ein Übereinstimmungsindex $R = (\Sigma||F_o| - |F_c||)/\Sigma|F_o|$ von 5.4% für die 1928 beobachteten Reflexe und von 5.6% für alle Reflexe erreicht wurde.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt. Tab. 2 führt die interatomaren Abstände und Bindungswinkel auf.

Diskussion

Die Auswertung der interatomaren Abstände zeigt, daß im kristallinen Zustand das Titantrichloridazid aus dimeren Einheiten $(\text{TiCl}_3\text{N}_3)_2$ aufgebaut ist, die ihrerseits zu Ketten assoziiert sind. In der dimeren Einheit sind die Titanatome über die α -Atome der Azidogruppen miteinander verbrückt unter Ausbildung eines Vierrings. Die Assoziation zur Kette erfolgt über Chlorobrücken ebenfalls unter Ausbildung von Vierringen. Die Verhältnisse gehen aus Abb. 1 und 2 hervor.

³⁾ U. Müller, CADLP, ein Algol-Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1971.

⁴⁾ M. J. Buerger, Vector Space, S. 239 ff., Wiley, New York 1959.

⁵⁾ W. Fischer, Algol-Version des Programms zur Fourier-Synthese von Block und Holden (U. S. National Bureau of Standards).

⁶⁾ W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORFLS, a Fortran crystallographic least-squares program, ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tenn. 1962.

⁷⁾ D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A 24, 321 (1968).

Tab. 1. Atomkoordinaten und Temperaturparameter von TiCl_3N_3

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Ti	-0.0660(2)	0.1339(2)	0.2818(2)	2.64(6)	1.53(5)	1.23(5)	-0.24(4)	0.41(4)	0.33(4)
C(1)	-0.2305(3)	0.0354(3)	-0.1074(3)	2.29(8)	2.63(8)	1.34(6)	0.08(6)	0.17(5)	0.23(5)
C(2)	0.0867(4)	0.3803(3)	0.2371(4)	3.91(10)	1.83(7)	2.69(9)	-0.57(7)	1.01(8)	0.63(6)
C(3)	-0.3440(4)	0.2500(3)	0.3765(5)	2.80(9)	3.03(10)	2.75(9)	0.25(7)	0.86(7)	0.34(7)
N(1)	0.113(1)	0.120(1)	0.607(1)	3.3(1)					
N(2)	0.249(1)	0.228(1)	0.710(1)	3.5(1)					
N(3)	0.372(2)	0.325(1)	0.806(2)	4.9(2)					

Die B -Werte beziehen sich auf den Temperaturfaktor $\exp[-\{B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hlc^*a^* + 2B_{23}klb^*c^*\}]$ bzw. bei $N(1 \dots 3)$ auf $\exp(-B_{11}\sin^2\theta/\lambda^2)$, angegeben als 10^{-3} fache in m^2 . Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die jeweils letzte(n) Stelle(n) der Zahlenwerte.

Tab. 2. Abstände [pm] und Winkel [Grad] im TiCl_3N_3

	[pm]	[Grad]	[Grad]
Ti—Cl(1 ⁺)	265.3(3)	Ti—Cl(1 ⁺)—Ti ⁺	101.4(1)
Ti—Cl(1)	234.7(2)	Cl(1)—Ti—Cl(1 ⁺)	78.6(1)
Ti—Cl(2)	220.7(3)	Cl(1)—Ti—Cl(2)	101.7(1)
Ti—Cl(3)	219.2(3)	Cl(1)—Ti—Cl(3)	92.5(1)
Ti—N(1)	205.3(8)	Cl(1)—Ti—N(1)	157.8(2)
Ti—N(1 ⁺)	215.7(8)	Cl(1)—Ti—N(1 ⁺)	91.3(2)
N(1)—N(2)	123.6(10)	Cl(2)—Ti—Cl(1 ⁺)	86.1(1)
N(2)—N(3)	112.3(12)	Cl(2)—Ti—Cl(3)	98.5(1)
Ti...Ti ⁺	343.7(3)	Cl(2)—Ti—N(1)	92.7(2)
Ti...Ti ⁺	387.5(3)	Cl(2)—Ti—N(1 ⁺)	160.4(2)
E...N(2)	16.9(8)	Cl(3)—Ti—Cl(1 ⁺)	170.7(1)
E...N(3)	31.3(8)	Cl(3)—Ti—N(1)	102.1(2)
E...C(1)	56.0(3)	Cl(3)—Ti—N(1 ⁺)	95.0(2)
E...C(2)	39.7(3)		
		N(1)—Ti—Cl(1 ⁺)	85.6(2)
		N(1)—Ti—N(1 ⁺)	70.6(3)
		N(1 ⁺)—Ti—Cl(1 ⁺)	82.6(2)
		Ti—N(1)—Ti ⁺	109.4(3)
		Ti—N(1)—N(2)	125.8(6)
		Ti ⁺ —N(1)—N(2)	124.0(6)
		N(1)—N(2)—N(3)	179.2(10)
		E—N(1)—N(2)	7.9(9)

E = Ebene durch Ti—N(1)—Ti⁺—N(1⁺); Bezeichnung symmetriäquivalenter Positionen: Strich (') = zentrosymmetrisch zu 0, 0, 0; Plus (+) = zentrosymmetrisch zu 0, 0, $\frac{1}{2}$ Standardabweichungen in Klammern.

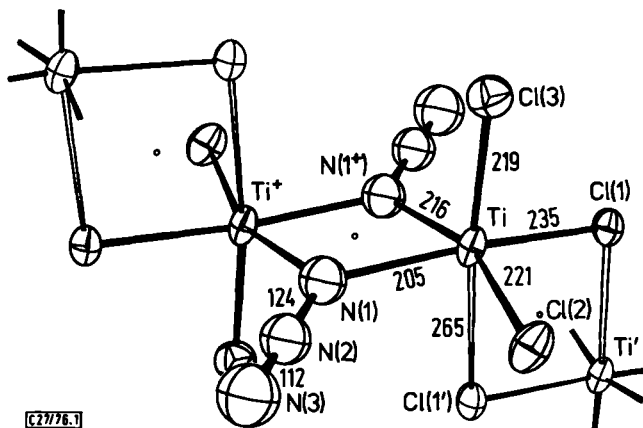


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der $(\text{TiCl}_3\text{N}_3)_2$ -Einheit sowie der angrenzenden Atome in der Kette.

Die Ellipsoide der thermischen Schwingung umschreiben den Ort, in welchem der Atommittelpunkt mit 50% Wahrscheinlichkeit anzutreffen ist⁸⁾. Abstandsangaben in pm

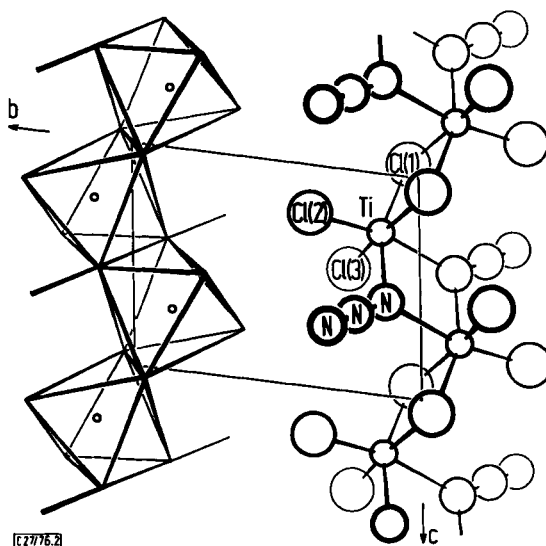


Abb. 2. Projektion auf die $b-c$ -Ebene zur Illustration, wie die verzerrten Koordinationsoktaeder zu Ketten verknüpft sind

Die dimere Einheit ist zentrosymmetrisch, darüber hinaus befinden sich Symmetriezentren in den Mitten der $(\text{TiCl})_2$ -Ringe. Weitere Symmetrieelemente sind nicht vorhanden, aber in grober Näherung kann der isolierten $(\text{TiCl}_3\text{N}_3)_2$ -Einheit die Punktsymmetrie $2/m$ zugesprochen werden.

⁸⁾ C. K. Johnson, ORTEP, a Fortran thermal-ellipsoid plot program, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tenn. 1965.

Innerhalb der dimeren Baugruppe kann das Koordinationspolyeder um das Titan als Pyramide mit viereckiger Basis beschrieben werden. Die vier Basisatome $N(1) - N(1^+) - Cl(1) - Cl(2)$ liegen fast genau in einer Ebene, das Ti-Atom ist aus dieser Ebene um 26 pm in Richtung auf die Pyramidenspitze $Cl(3)$ verrückt⁹⁾. Durch das deutlich weiter entfernte Atom $Cl(1')$ (265 pm) aus der benachbarten $(TiCl_3N_3)_2$ -Einheit wird die Koordinations-sphäre des Titans zu einem stark verzerrten Oktaeder vervollständigt. Das Titan gelangt so zur sogenannten $(5 + 1)$ -Koordination in ganz ähnlicher Weise wie dies bei den Verbindungen $Cl_3TiN\dot{A}t_2$ ¹⁰⁾ und Cl_3VNCl ¹¹⁾ der Fall ist. Das Ausmaß der Verzerrung erhellen die Bindungswinkel (Tab. 2).

Beim Vergleich mit $Cl_3TiN\dot{A}t_2$ fällt jedoch ein wesentlicher Unterschied auf: der Amin-Stickstoff beteiligt sich im Gegensatz zum Azid-Stickstoff nicht an der Verknüpfung der Titanatome. Die Ursache ist darin zu sehen, daß das einsame Elektronenpaar am Stickstoff im $Cl_3TiN\dot{A}t_2$ eine π -Bindung zum Titan ausbildet¹⁰⁾; diese Möglichkeit hat das einsame Elektronenpaar am α -N-Atom der Azidogruppe nicht, es ist zwangsläufig in einem sp^2 -Orbital, das dann aber an ein weiteres Atom koordiniert werden kann.

Im $(TiN)_2$ -Ring sind die Ti-N-Abstände mit 205 bzw. 216 pm etwas verschieden, so daß jede Azidogruppe leicht bevorzugt zu jeweils einem Ti-Atom gehört. Die dimere Einheit kann deshalb auch als – allerdings stark ausgeprägte – Assoziation von zwei monomeren Molekülen aufgefaßt werden. Wie auch sonst bei Assoziationen dieser Art beobachtet wird, sind die Ti-N-Abstände größer als für eine Einfachbindung zu erwarten, deren Länge 195 bis 200 pm betragen sollte. Bei $TiCl_4$ -Addukten werden Ti-N-Abstände von derselben Größenordnung wie im $TiCl_3N_3$ beobachtet, z. B. 220 pm im $TiCl_4(NCH)_2$ ¹²⁾.

Von den Chloratomen sind zwei endständig und mit 219 bzw. 221 pm praktisch gleich weit entfernt vom Titan. Die Bindungslänge zum Atom $Cl(1)$ ist größer (235 pm), zweifellos weil dieses die Assoziation zur Kette bewirkt und an zwei Ti-Atome koordiniert ist. Von den unterschiedlich langen Abständen in den Vierringen sind die längeren immer *trans*-ständig zu den endständigen Cl-Atomen.

Während die Bindungsabstände innerhalb der Azidogruppe völlig denjenigen in molekularen Aziden entsprechen¹³⁾, fällt auf, daß die Azidogruppen nicht genau in der Ebene des $(TiN)_2$ -Rings liegen, sondern um 8° dagegen geneigt sind. Diese Besonderheit ist auch schon bei anderen Aziden beobachtet worden, in welchen Azidogruppen eine Brückenfunktion in einem Vierring ausüben, nämlich beim $(SbCl_4N_3)_2$ ¹⁴⁾, $Cu(N_3)_2$ ^{15, 16)} und $(TaCl_4N_3)_2$ ¹⁷⁾, bei letzterem allerdings nur bei der Hälfte der Moleküle. Wahrscheinlich erfordert das Herausbiegen der N_3 -Gruppe aus der Vierringebene nur wenig Energie, und sein Ausmaß wird von den Packungsverhältnissen im Kristall mitbestimmt.

⁹⁾ Die vier Basisatome der Pyramide sind von ihrer besten Ebene abwechselnd darüber und darunter 3 pm weit entfernt.

¹⁰⁾ J. Fayos und D. Mootz, Z. Anorg. Allg. Chem. **380**, 196 (1971).

¹¹⁾ J. Strähle und H. Bärnighausen, Z. Anorg. Allg. Chem. **357**, 352 (1968).

¹²⁾ G. Constant, J. C. Daran und Y. Jeannin, Acta Crystallogr., Sect. B **27**, 2388 (1971).

¹³⁾ U. Müller, Struct. Bonding Berlin **14**, 141 (1973).

¹⁴⁾ U. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. **388**, 207 (1972).

¹⁵⁾ I. Agrell und S. Lamnevik, Acta Chem. Scand. **22**, 2038 (1968).

¹⁶⁾ R. Söderquist, Acta Crystallogr., Sect. B **24**, 450 (1968).

¹⁷⁾ J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. **405**, 139 (1974).

Die Assoziation zu den Ketten ist so, daß die terminalen Cl-Atome immer *cis*-ständig zueinander liegen, woraus eine Zickzackkette resultiert. Dieses Verknüfungsprinzip in der Kette wird bei einer Reihe von MX_4 - und MX_3Y -Strukturen angetroffen^{10, 11, 18-22}. Eine nähere Betrachtung hierzu gibt *Krebs*¹⁸⁾.

Im Vierring der dimeren Einheit beträgt der Ti-Ti-Abstand 344 pm, im Vierring der Chlorbrücken 388 pm. Beide Werte liegen außerhalb des Bereichs, in dem nennenswerte Metall-Metall-Wechselwirkungen zu erwarten wären.

Schwingungsspektrum

Das IR-Spektrum von TiCl_3N_3 war von *Dehnicke* bereits registriert worden¹⁾. Wir haben es mit größerer Auflösung noch einmal registriert und außerdem das bisher unbekannte Raman-Spektrum aufgenommen (Abb. 3, Tab. 3). Ausgehend von einem monomeren Strukturmodell mit Punktsymmetrie $3m$ hatte *Dehnicke* das Spektrum interpretiert. Nach den jetzigen Erkenntnissen sollte die Zuordnung auf der Basis des dimeren Moleküls mit der Punktsymmetrie $\bar{1}$ erfolgen, wobei die Assoziation zu den Ketten noch zu berücksichtigen wäre. Weil die $(\text{TiCl}_3\text{N}_3)_2$ -Einheit die Symmetrie $2/m$ in grober Näherung erfüllt, ist zu erwarten, daß die Auswahlregeln für diese Symmetrie etwa eingehalten werden.

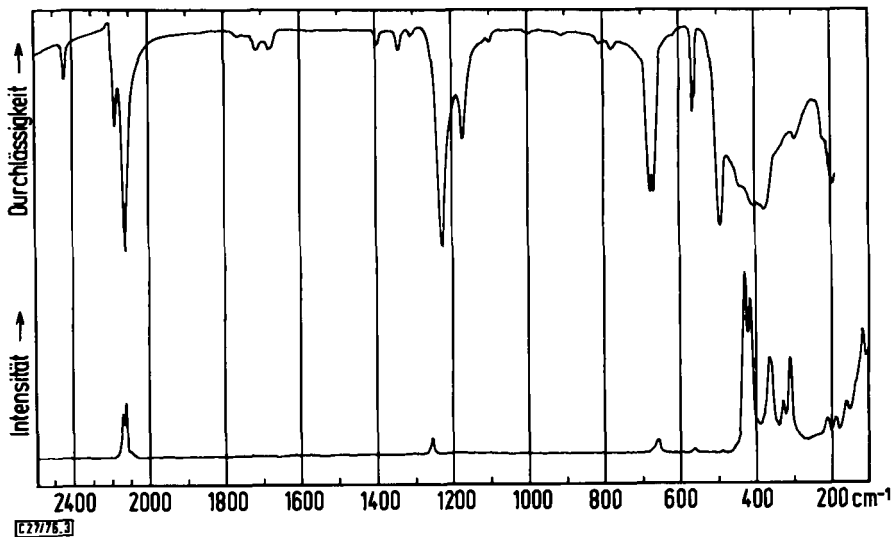


Abb. 3. Oben IR-, unten Raman-Spektrum von festem TiCl_3N_3

Für ein $(\text{TiCl}_3\text{N}_3)_2$ -Molekül der Symmetrie $\bar{1}$ sind 18 Raman-aktive Schwingungen der Klasse A_g und 18 IR-aktive der Klasse A_u zu erwarten. Bei Erhöhung der Symmetrie auf $2/m$ teilen sich die 18 Schwingungen jeweils auf zwei Symmetrieklassen auf, und zwar je 9 auf die Raman-aktiven Klassen A_g und B_g und 7 bzw. 11 auf die IR-aktiven Klassen

¹⁸⁾ B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. **378**, 263 (1970).

¹⁹⁾ M. Elder und B. R. Penfold, Inorg. Chem. **5**, 1197 (1966).

²⁰⁾ K. Brodersen, G. Thiele und B. Holle, Z. Anorg. Allg. Chem. **369**, 154 (1969).

²¹⁾ G. Ferguson, M. Mercer und D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc. A **1969**, 2415.

²²⁾ M. G. B. Drew und I. B. Tomkins, J. Chem. Soc. A **1970**, 22.

A_u und B_u . Wegen des geltenden Alternativverbots sind im IR-Spektrum alleine genau so viele Schwingungen beobachtbar wie bei einem monomeren Molekül $TiCl_3N_3$.

Tab. 3. IR- und Raman-Banden von $TiCl_3N_3$ im festen Zustand^{a)}

IR ¹⁾	IR	Raman	Zuordnung
	3315 vw 3298 vw 2436 w		} Kombinationsbanden
2185	2178 m		
	2126 vs	2147 m 2130 m	} $\nu_{as}N_3$
2135	1765 vw 1745 vw 1715 w 1682 w 1398 vw 1336 w 1301 vw		
	1226 vs 1176 m	1253 w	} ν_sN_3
1230	1121 vw 1103 vw 993 vw 911 vw 817 vw 777 vw		
	678 } s 666 }		} γN_3
659		663 w 570 vw	
	566 } m 562 }		} δN_3
565	496 vs 441 s		
	400 } s 386 }	429 s 417 s	} $\nu(TiN)_2$ -Ring, $\nu Ti-Cl$
495 445	376 }	378 m 331 w 309 m	
	290 w 196 s	211 w	} Deformations- schwingungen
408		189 w 158 w 117 m	
370			
286			

^{a)} Alle Werte in cm^{-1} . Alle IR-aktiven Schwingungen gehören der Symmetrieklasse A_u an, alle Raman-aktiven der Klasse A_g . vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach.

IR-Aufnahmen wurden an Geräten der Firma Perkin-Elmer, Modelle 457 und 225, in Nujol- und Polytrichlorfluoräthylen-Suspension registriert, das Raman-Spektrum an einem Gerät Cary 83.

Durch die Assoziation zu den Ketten können Schwingungen der $(\text{TiCl}_3\text{N}_3)_2$ -Einheiten untereinander koppeln, mit der Folge, daß die Zahl der registrierbaren Banden größer wird. Dies entspricht den Beobachtungen. So dürften die asymmetrische und die symmetrische Azidvalenzschwingung je nur einmal im IR- bzw. Raman-Spektrum beobachtbar sein, wenn keine Assoziation vorliegt. Tatsächlich werden aber jeweils zwei Banden registriert (Tab. 3).

Während die Schwingungen der Azidgruppen aufgrund ihrer Frequenzlage durch Vergleich mit den Spektren anderer Azide sicher zugeordnet werden können^{23, 24)}, ist dies für die übrigen Schwingungen nur beschränkt möglich. Im Frequenzbereich von 300 bis 500 cm^{-1} sind für die $(\text{TiCl}_3\text{N}_3)_2$ -Einheit je fünf Banden im IR- und im Raman-Spektrum zu erwarten, welche zu den Valenzschwingungen des $(\text{TiN})_2$ -Rings und der Ti-Cl-Gruppen gehören. Tatsächlich wird diese Anzahl von Banden beobachtet (Tab. 3), sie im einzelnen zuzuordnen, gelingt nicht ohne Willkür. Nur für die beiden IR-Banden bei 496 und 441 cm^{-1} kann man wegen ihrer Intensität annehmen, daß sie zu den Valenzschwingungen der terminalen Cl-Atome gehören. Diese Frequenzwerte entsprechen auch den Werten anderer Ti-Cl-Verbindungen^{23, 24)}.

Im Bereich unterhalb 300 cm^{-1} werden Deformationsschwingungen und Schwingungen der $(\text{TiCl})_2$ -Ringe beobachtet, die jedoch nicht im einzelnen diskutiert werden sollen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch wertvolle Sachspenden. Herrn Dr. R. Schmitt danken wir für das Registrieren des Raman-Spektrums.

²³⁾ H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg 1966.

²⁴⁾ K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd Edition, Wiley-Interscience, New York 1970.