

87. Mehrkernige Kobaltkomplexe. II. Herstellung und Struktur von $[(\text{tren})(\text{NH}_3)\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{tren})](\text{SCN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^1$

von Ulf Thewalt und Margareta Zehnder
 Universität Ulm, Sektion Röntgenbeugung,
 und Silvio Fallab

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel, CH-4056 Basel

(9. II. 77)

Polynuclear Cobalt Complexes. II. Preparation and Structure of $[(\text{tren})(\text{NH}_3)\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{tren})](\text{SCN})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Summary

The title compound is obtained on oxygenation of $[\text{Co}(\text{tren})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ in 6M aqueous ammonia or by ligand exchange starting from $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_4$. An X-ray structure determination was made. The substance forms monoclinic crystals, space group $P2_1/c$, lattice constants $a = 10,135$, $b = 8,473$, $c = 19,484$ Å, $\beta = 108,58^\circ$, with two formula units in the cell. The final R is 0,066. The binuclear cation has a center of symmetry, so the Co–O–O–Co unit is planar; the Co–O–O angle is $111,5^\circ$. The tertiary nitrogen atoms of both chelate groups are *cis* to the O_2 bridge, as found in doubly bridged $[(\text{tren})\text{Co}(\text{O}_2,\text{OH})\text{Co}(\text{tren})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

On acidification in solution, the singly bridged cation $[(\text{tren})(\text{NH}_3)\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)(\text{tren})]^{4+}$ (**a**) loses the bound O_2 completely. But unlike the doubly bridged cation **b**, the rate of dissociation of **a** is independent of pH (Fig. 5). At higher pH (8–10) bridging **a** \rightarrow **b** (Fig. 2) occurs. Both reactions must have the same rate determining step, the first order rate constants being of the order of $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (25°, 0,35M KCl).

Bei der Oxygenierung von Tris(2-aminoäthyl)amin-kobalt(II) in wässriger, NH_3 -haltiger Lösung entsteht, wie mehrfach beschrieben worden ist [2], Bis(tris(2-aminoäthyl)amin)bis(ammin)- μ -peroxodikobalt(III). Der Geometrie des 4zähligen Liganden Tris(2-aminoäthyl)amin (= tren) wegen muss NH_3 in *cis*-Stellung zur Peroxogruppe stehen. Für die tertiäre Aminogruppe von tren ist sowohl die *cis*- als auch die *trans*-Stellung möglich. Für das binukleare Kation gibt es folglich die drei in Fig. 1 schematisch dargestellten Isomeren. Wie die nachfolgend beschriebene Röntgenbeugungsanalyse zeigt, ist in dem als Perchlorat oder Thiocyanat als Festkörper isolierbaren Komplex-Ion die *cis-cis*-Struktur (Fig. 1, **a**) realisiert.

Dieser Befund steht im Einklang mit der Oxygenierung von $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$ in Abwesenheit von NH_3 , welche zum doppelt verbrückten Bis(tris(2-aminoäthyl)amin)- μ -peroxo- μ -hydroxo-dikobalt(III)-Ion führt (Fig. 2, **b**). O_2 scheint auch hier bevorzugt in die *cis*-Stellung zur tertiären Aminogruppe einzutreten [1]. Der stereospezifische Verlauf der Reaktion ist durch die Tendenz von $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$ zur Ausbildung penta-koordinierter Partikeln erklärt worden [3]. Die strukturelle Verwandtschaft der

¹⁾ I: siehe [1].

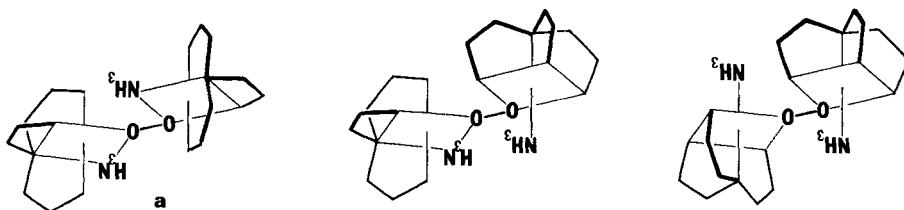


Fig. 1. Schematische Darstellung der 3 möglichen isomeren Kationen $[(tren)(NH_3)CoO_2Co(NH_3)(tren)]^{4+}$

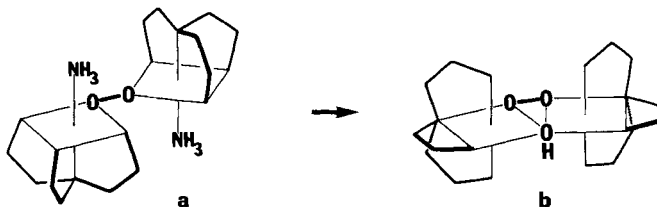


Fig. 2. Schematische Darstellung der Bildung des doppelt-verbrückten $[(tren)Co(O_2,OH)Co(tren)]^{3+}$ aus $[(tren)(NH_3)CoO_2Co(NH_3)(tren)]^{4+}$

beiden μ -Peroxo-Komplexe wird weiterhin durch die Tatsache erhärtet, dass **a** in neutraler oder schwach alkalischer Lösung unter hydrolytischer Abspaltung beider NH_3 in **b** übergeht (Fig. 2). **a** und **b** können als «reversible Sauerstoffträger» bezeichnet werden, denn in saurer Lösung (pH 0–5) wird, wie mit Hilfe der Clark-Elektrode gezeigt werden konnte, das gebundene O_2 wieder abgegeben.

Experimenteller Teil. – Herstellung durch Oxygenierung. 2,8 g $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (Merck, p. a.) und 2,0 g Tris(2-aminoäthyl)amin (Strem, zur Synthese) wurden in 100 ml 6N NH_3 gelöst. Über die filtrierte Lösung wurde während 5 Min. ein mässiger O_2 -Strom geblasen. Die tiefdunkelbraune Lösung wurde danach mit 3 g KSCN versetzt, worauf ein weissgelber, nicht näher untersuchter Niederschlag ausfiel, der nach ca. 10 Min. abgesaugt wurde. Das Filtrat wurde danach in einem gut verschlossenen Kolben bei 10–15° zur Kristallisation gestellt. Das schwarzbraune Kristallisat wurde abgesaugt und an der Luft getrocknet.

$C_{16}H_{46}Co_2N_{14}O_4S_4$ Ber. C 25,86 H 6,21 N 26,39 S 17,25%
(744,71) Gef. „ 25,79 „ 6,23 „ 26,28 „ 17,20%

Kristalldaten: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$. $a = 10,135(4)$, $b = 8,473(4)$, $c = 19,484(9)$ Å, $\beta = 108,58(4)$, $D_{exp} = 1,56$ g \cdot cm $^{-3}$, $D_{ber} = 1,559$ g \cdot cm $^{-3}$, $Z = 2$.

Die Gitterkonstanten wurden aus den θ -Werten mehrerer unabhängiger Reflexe nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Die Vermessung der Beugungswinkel erfolgte auf einem Siemens-Diffraktometer (AED) mit Nb-gefilterter Mo-Strahlung ($K\alpha$: $\lambda = 0,71069$ Å). Die Intensitätsdaten wurden auf dem gleichen Instrument gesammelt (5-Wert-Methode [4]). Die (I_0)- und $\sigma(I_0)$ -Werte wurden in der üblichen Weise aus den Messdaten errechnet [5]. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht angebracht. Alle 1810 im θ -Bereich 2° bis 22° erfassten unabhängigen Reflexe wurden bei den nachfolgenden Berechnungen berücksichtigt.

Die Struktur wurde mit Hilfe der Patterson-Methode gelöst und mit individuellen anisotropen Temperaturfaktoren bis zu $R = 0,0665$ verfeinert. ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$). Die Parameter wurden dabei auf zwei etwa gleich grosse Matrizen verteilt. Im letzten Verfeinerungszyklus war Δ/σ kleiner als 0,1 für alle verfeinerten Parameter. Die Atomparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die höchste Abweichung vom Nullniveau in einer abschliessenden ΔF -Synthese betrug $1,0 e \cdot \text{Å}^{-3}$. Ein grosser Teil der Maxima entsprach Wasserstoffatomen. Jedoch liessen sich nicht alle Wasserstoffatome eindeutig Elektronendichtemaxima zuordnen. Wir zogen es deshalb vor, die Stellungen der Amino-H-Atome, die im Zusammenhang mit der Diskussion der Wasserstoffbrückenbindung benötigt werden (s. unten), nicht der ΔF -Synthese zu entnehmen, sondern zu berechnen (sp^3 -Geo-

Tabelle 1. Lage und Temperaturparameter der schwereren Atome. Die Atomparameter sind mit 10^4 , die Temperaturparameter mit 10^3 multipliziert. Die Zahlen in Klammern geben die auf die letzte Stelle der Parameterwerte bezogenen Standardabweichungen an. Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form $T = \exp[-2 \pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Kationen									
Co	3200(1)	5602(1)	3992(1)	23(1)	27(1)	23(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
O(1)	4913(4)	4825(5)	4611(2)	29(2)	44(3)	17(2)	-5(2)	6(2)	2(2)
N(1)	2775(5)	3580(6)	3491(3)	25(3)	35(3)	33(3)	-3(2)	-1(2)	-2(2)
N(2)	1444(4)	6364(6)	3299(2)	22(3)	41(3)	31(3)	1(2)	5(2)	4(2)
N(3)	4252(5)	6088(6)	3325(2)	32(3)	49(3)	26(3)	5(3)	13(2)	1(2)
N(4)	2308(5)	4783(6)	4669(3)	35(3)	40(3)	34(3)	1(2)	13(2)	-4(2)
N(5)	3582(5)	7675(6)	4471(3)	42(3)	31(3)	42(3)	-7(2)	10(2)	1(2)
C(1)	1423(6)	3668(8)	2862(3)	30(3)	44(5)	39(4)	-4(3)	-7(3)	1(3)
C(2)	1095(6)	5369(8)	2640(3)	34(3)	47(4)	27(3)	-6(3)	4(3)	-1(3)
C(3)	4002(6)	3208(8)	3242(3)	26(3)	53(5)	42(4)	-15(3)	8(3)	5(3)
C(4)	4309(6)	4653(9)	2871(4)	30(4)	70(5)	36(4)	-9(3)	14(3)	7(3)
C(5)	2611(7)	2395(8)	4044(4)	53(4)	31(4)	53(4)	9(3)	14(3)	-5(3)
C(6)	1725(7)	3170(9)	4446(4)	48(4)	45(5)	62(5)	13(3)	19(4)	-10(3)
Anionen									
S(1)	1723(2)	818(2)	1345(1)	64(1)	62(1)	49(1)	9(1)	28(1)	14(1)
C(7)	2105(7)	-237(8)	2082(4)	33(4)	34(4)	66(5)	1(4)	23(3)	-4(3)
N(6)	2392(6)	-944(7)	2627(4)	57(4)	47(4)	73(5)	13(4)	30(4)	-3(3)
S(2)	7760(2)	1472(3)	4033(1)	76(1)	67(2)	69(1)	-1(1)	39(1)	-17(1)
C(8)	6748(7)	35(9)	4100(3)	46(4)	53(5)	34(4)	1(3)	11(3)	-10(4)
N(7)	6042(8)	-979(10)	4155(4)	71(5)	94(6)	73(5)	-9(4)	24(4)	-28(5)
Kristallwasser									
W	610(6)	-942(8)	4216(4)	59(4)	105(5)	101(5)	-36(4)	30(4)	-3(3)

Tabelle 2. Abstände und Winkel

Atom	gebunden an	x	y	z
H(1)	N(2)	0.1554	0.7486	0.3168
H(2)	N(2)	0.0683	0.6291	0.3522
H(3)	N(3)	0.5220	0.6408	0.3612
H(4)	N(3)	0.3784	0.6974	0.2999
H(5)	N(4)	0.1534	0.5508	0.4679
H(6)	N(4)	0.3009	0.4725	0.5164

metrie an den N-Atomen; H–N–H-Winkel 109,5°; NH-Abstände 1 Å; siehe Tabelle 2). Die benutzten Formfaktoren für die (neutralen) Atome stammen von *Cromer & Waber* [6], die verwendeten Rechenprogramme von *Sheldrick* [7] und aus dem eigenen Arbeitskreis. Eine Liste der *F*-Werte wird von den Verfassern auf Wunsch zur Verfügung gestellt.

Bei der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalls (1) des Kations **a** bedienten wir uns des früher beschriebenen spektrophotometrischen Stopped-Flow-Verfahrens [8]. 1–2 mg des kristallisierten Thiocyanats wurden in 10 ml 0,025M Boratpuffer gelöst und mit einer KCl/HCl-Lösung von der gewünschten Acidität 1:1 gemischt. Bei pH > 2 wird Monochloracetat bzw. Acetat 0,2M zugesetzt. Die Verfolgung der Verbrückungsreaktion **a** → **b** (Fig. 2) geschah direkt in der Boratpufferlösung. Ein Elektrolytzusatz (0,1–2,5M KCl) beeinflusste die Geschwindigkeit nicht. Sämtliche Extinktions-Zeitmessungen wurden bei 25° beim Absorptionsmaximum von **a** (305 nm) durchgeführt.

Bei der Verbrückung **a** → **b** erwies sich $E(305)=f(t)$ als einheitliche Reaktion 1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante $k(V)$ konnte im Einzelversuch mit einer Standardabweichung von 1 bis

maximal 5% bestimmt werden. Die Anpassung einer einfachen Exponentialfunktion an die experimentelle Kurve ergab $\sigma(\text{Ext.})=0,0005-0,001$. Ausserhalb dieser Fehlergrenze konnten keine anderen kinetischen Komponenten gefunden werden.

Im Dissoziationsversuch (1) zeigte $E(305)=f(t)$ einen komplizierteren Verlauf. Je nach dem Alter der boratgepufferten Stammlösung des Komplexions (2,5–10 Min.) enthält die Messlösung einen bestimmten Anteil an verbrücktem **b**, dessen Dissoziationsgeschwindigkeit bei $\text{pH} < 2,5$ rascher ist (siehe Fig. 5). Die *Newton-Gauss*-Approximation einer aus 2 Thermen bestehenden Exponentialfunktion für Simultanreaktionen 1. Ordnung lieferte beide Geschwindigkeitskonstanten $k(D)$ für den Zerfall von **a** und **b** (siehe Fig. 5) und die Kurvenanpassung mit der oben angegebenen Genauigkeit. Auch die Anteile der zu Beginn der Zerfallsreaktion in der Messlösung vorliegenden Komplexe **a** und **b** konnten auf diese Weise bestimmt werden. Aus dem vom Alter der Stammlösung abhängigen Verhältnis der Anteile lässt sich ebenfalls die Verbrückungsgeschwindigkeit zu $k(V)=2,1 \pm 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bestimmen.

Ergebnisse und Diskussion. – Das zentrosymmetrische Kation ist in Fig. 3 dargestellt. Die Zentrosymmetrie bedingt, dass die Co–O–O–Co-Gruppe exakt eben ist. Bindungsabstände und Winkel sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Chemisch äquivalente Abstände und Winkel stimmen innerhalb der üblichen Fehlergrenzen

Tabelle 3. Berechnete Stellung der H-Atome der NH_2 -Gruppen

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
Co - O(1)	1,889(3)	O(1) - O(1')	1,511(9)
Co - N(1)	1,951(5)	C(1) - C(2)	1,511(9)
Co - N(2)	1,968(4)	C(3) - C(4)	1,504(10)
Co - N(3)	1,969(6)	C(5) - C(6)	1,518(11)
Co - N(4)	1,950(6)	S(1) - C(7)	1,630(8)
Co - N(5)	1,969(5)	N(6) - C(7)	1,172(10)
N(1) - C(1)	1,522(6)	S(2) - C(8)	1,623(8)
N(1) - C(3)	1,506(9)	N(7) - C(8)	1,145(12)
N(1) - C(5)	1,519(9)	Co - Co'	4,545(2)
N(2) - C(2)	1,482(8)		
N(3) - C(4)	1,515(9)		
N(4) - C(6)	1,498(9)		

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
O(1) - Co - N(1)	91,4(2)	Co - N(1) - C(1)	111,0(4)
O(1) - Co - N(2)	176,7(2)	Co - N(1) - C(3)	105,8(4)
O(1) - Co - N(3)	85,0(2)	Co - N(1) - C(5)	106,4(4)
O(1) - Co - N(4)	88,5(2)	Co - N(2) - C(2)	108,8(4)
O(1) - Co - N(5)	90,3(2)	Co - N(3) - C(4)	110,3(4)
N(1) - Co - N(2)	86,4(2)	Co - N(4) - C(6)	110,7(5)
N(1) - Co - N(3)	86,2(2)	N(1) - C(1) - C(2)	109,7(5)
N(1) - Co - N(4)	87,1(2)	N(1) - C(3) - C(4)	107,7(5)
N(1) - Co - N(5)	178,1(2)	N(1) - C(5) - C(6)	107,3(5)
N(2) - Co - N(3)	92,3(2)	N(2) - C(2) - C(1)	108,9(5)
N(2) - Co - N(4)	93,9(2)	N(3) - C(4) - C(3)	108,7(6)
N(2) - Co - N(5)	91,8(2)	N(4) - C(6) - C(5)	107,5(6)
N(3) - Co - N(4)	170,6(2)	C(1) - N(1) - C(3)	112,0(5)
N(3) - Co - N(5)	93,4(2)	C(1) - N(1) - C(5)	109,3(5)
N(4) - Co - N(5)	93,4(2)	C(3) - N(1) - C(5)	112,2(5)
Co - O(1) - O(1')	111,5(3)	S(1) - C(7) - N(6)	177,5(7)
		S(2) - C(8) - N(7)	179,2(7)

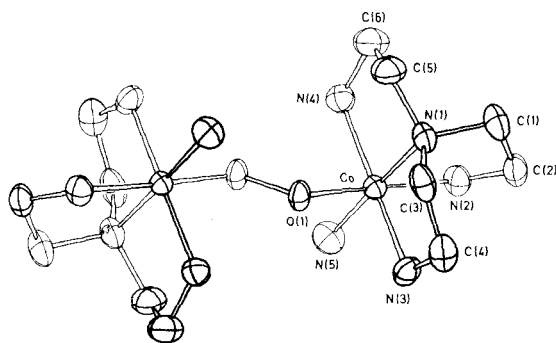
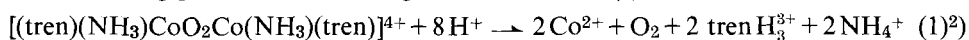


Fig. 3. Das binukleare Kation mit Atomnumerierungsschema entsprechend Tabellen. Die Zeichnung wurde mit dem ORTEP-Programm nach [9] angefertigt.

miteinander überein. Insbesondere ist keiner der gefundenen Co–N-Bindungsabstände deutlich länger oder kürzer als die übrigen.

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Fig. 4 gezeigt. Zwischen den Amino-N- und den O-Atomen und den Kristallwassermolekülen treten mehrere als Wasserstoffbrückenbindungen zu interpretierende, enge Kontakte auf. Die berechneten Donor-H-Akzeptor-Winkel sind dabei nur als Näherungswerte anzusehen. Jedes Atom der Peroxogruppe fungiert offenbar als Akzeptor für zwei H-Brücken, wobei die Protonen vom Nachbaroktaeder stammen. Eine der vorliegenden Molekelstruktur sehr ähnliche Struktur besitzt das Kation $[(\text{dien})(\text{en})\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{en})(\text{dien})]^{4+}$ [10]. Auch dieses hat 1-Eigensymmetrie, eine dementsprechende Co–O–O–Co-Gruppierung und die oben beschriebenen vergleichbaren intramolekularen H-Brückenbindungen.

Wie der früher beschriebene [1] doppelt verbrückte Komplex **b**, zerfällt auch **a** in saurer Lösung praktisch vollständig zu Co^{2+} und O_2 (1).



Die Zerfallsreaktionen von **a** und **b** weisen aber unterschiedliche kinetische Merkmale auf, welche mit der Konformation der Peroxogruppe in Zusammenhang gebracht werden können. Während die Dissoziationsgeschwindigkeit von **b**, wie früher berichtet wurde [11], H^+ -katalysiert ist, beobachtet man bei **a** im pH-Gebiet 0–5 eine konstante Zerfallsgeschwindigkeit (Fig. 5). Die Reaktion verläuft nach 1. Ordnung bezüglich Komplexkonzentration. Bei 25° und $[\text{KCl}] = 0,35\text{M}$ fanden wir $k(\text{D}) = 2,2 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}\text{s}^{-1}$. Die pH-Abhängigkeit bei **b** ist durch die Protonierung der Peroxogruppe gedeutet worden [11]. Die quantitative Auswertung ergibt einen $\text{p}K_s$ -Wert von $0,3 \pm 0,1$ (25° , $0,35\text{M}$ KCl). Aus der pH-unabhängigen Zerfallsgeschwindigkeit von **a** muss auf eine deutlich geringere Basizität der Peroxogruppe ($\text{p}K_s < 0$) geschlossen werden. Dieses Resultat ist aufgrund der Strukturdaten nun verständlich. In **b** ist die Co–O–O–Co-Gruppe Teil des Brückenchelatrings und weist einen Torsionswinkel von 61° auf [1]. **a** zeigt eine planare transoide Anordnung der Atome Co–O–O–Co (vgl. Fig. 3).

Die Verbrückung **a** \rightarrow **b** ist ebenfalls eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich Komplexkonzentration. Die in Boratpuffer von pH 8–10 bestimmte Geschwindigkeitskonstante $k(\text{V})$ weist einen Wert von $2 \pm 0,2 \cdot 10^{-3}\text{s}^{-1}$ auf (25°), der von pH und

²⁾ Protonierung von tren entsprechend dem pH der Reaktionslösung.

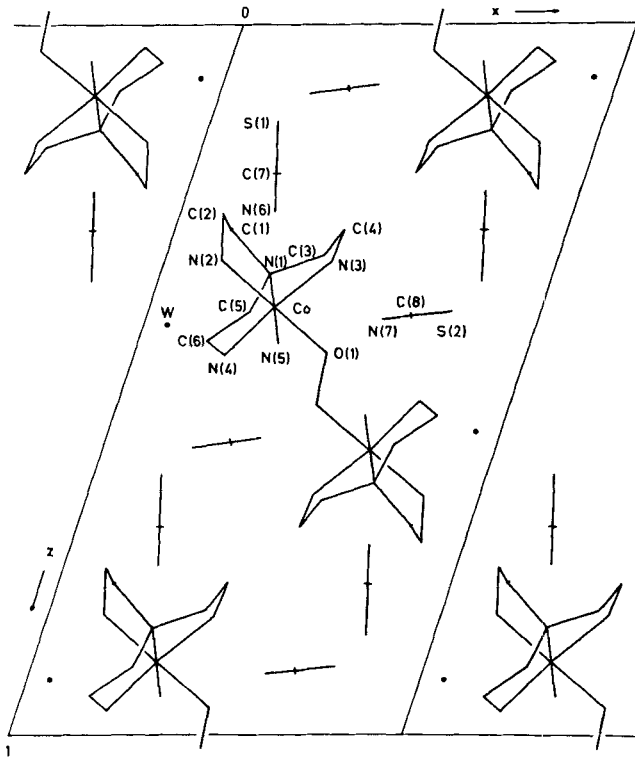


Fig. 4. Projektion der Elementarzelle von $[(tren)(NH_3)CoO_2Co(NH_3)(tren)](SCN)_4 \cdot 2H_2O$ entlang der *b*-Achse

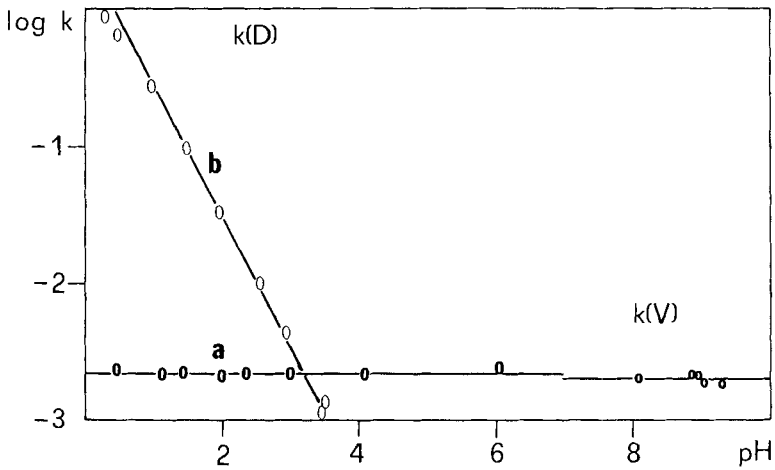


Fig. 5. *pH*-Abhängigkeit der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten *k*(*D*) für den Zerfall (I) von **a** und **b** und *k*(*V*) der Verbrückung **a** → **b**

Ionenstärke weitgehend unabhängig ist. Interessanterweise ist innerhalb der Fehlergrenze $k(V) = k(D)$ (Fig. 5), was auf denselben geschwindigkeitsbestimmenden Schritt von Verbrückungs- und Zerfallsreaktion hinweist. Das Resultat lässt hinsichtlich des Mechanismus beider Reaktionen verschiedene Deutungen zu: (i) Abdissoziation von NH_3 bzw. Substitution durch H_2O als geschwindigkeitsbestimmender Schritt, dem infolge Labilisierung der Co–O-Bindung in saurer Lösung ein rascher Zerfall des binuklearen Peroxokomplexes folgt. In schwach alkalischer Lösung erfolgt Substitution von NH_3 durch OH^- bzw. Deprotonierung der gebundenen H_2O -Molekel und OH-Verbrückung. Diesem von *Grieb* [2] postulierten Reaktionsverlauf kann ein ebenso plausibler Mechanismus (ii) gegenübergestellt werden: Dissoziation einer Co–O-Bindung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt, der in saurer Lösung vom vollständigen Zerfall des $\text{Co}(\text{tren})(\text{NH}_3)^{2+}$ gefolgt ist. In schwach alkalischer Lösung erfolgt rasche Rückbildung von $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$ und Reoxygenierung, aber nicht die Rückkoordination von NH_3 , da dessen Konzentration zu gering ist.

Tabelle 4. Die engsten Kontakte zwischen dem Kation und seinem Nachbarn sowie vorgeschlagenes Wasserstoffbrückenbindungsschema. D=Donor (Koordination entsprechend Tabelle 1), A=Akzeptor. Symmetrieschlüssel: (a): $x, y+1, z$; (b): $-x, y+1/2, -z+1/2$; (c): $-x+1, -y+1, -z+1$

D	H	A	D–A (\AA)	D–H–A ($^\circ$)
N(2)	H(1)	N(6a)	2.94	148.2
N(2)	H(2)	S(1b)	3.52	160.5
N(2)	–	W(a)	3.17	–
N(3)	H(3)	N(7a)	3.19	128.1
N(3)	H(4)	N(6a)	3.18	157.3
N(4)	H(6)	O(1'c)	2.74	124.4
N(5)	–	W(a)	3.12	–
N(5)	–	O(1c)	2.88	–
N(5)	–	N(7a)	2.80	–

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* (BRD), dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.472-0.75) und der *Ciba-Geigy AG* für die Unterstützung dieser Arbeit. *Margareta Zehnder* dankt dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die Gewährung eines persönlichen Stipendiums.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. Zehnder, U. Thewald & S. Fallab*, *Helv.* 59, 2290 (1976).
- [2] *M. Zehnder & S. Fallab*, *Helv.* 55, 1690 (1972); *C. H. Yang & M. W. Grieb*, *Inorg. Chemistry* 12, 663 (1973).
- [3] *H. Mäcke & S. Fallab*, *Chimia* 31, 10 (1977).
- [4] Siemens AG, Betriebsanleitung zum Automatischen Einkristall-Diffraktometer, EG 4 A850/2d, 1971.
- [5] *U. Thewald*, *Z. anorg. allg. Chem.* 374, 259 (1968).
- [6] *D. T. Cromer & Y. T. Waber*, *Acta crystallogr.* 18, 104 (1965).
- [7] *G. M. Sheldrick*, University Chemical Laboratory, Cambridge, unveröffentlicht.
- [8] *P. Brüstlein-Banks & S. Fallab*, in Vorbereitung.
- [9] *C. K. Johnson*, Report ORNL-3794. Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, Tennessee, 1965.
- [10] *J. R. Fritch, G. G. Christoph & W. P. Schaefer*, *Inorg. Chemistry* 12, 2170 (1973).
- [11] *M. Zehnder, H. Mäcke & S. Fallab*, *Helv.* 58, 2306 (1975).