

Kristallstrukturen von Octacyanomolybdaten(IV) II. Quadratisch-antiprismatische $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ -Koordination in der Thalliumverbindung $\text{Tl}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]^*$

W. Meske und D. Babel

*Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften der
Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Strasse, W-3550 Marburg (FRG)*

(Eingegangen am 26. Juni 1991)

Abstract

Single crystals of $\text{Tl}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ were structurally characterized by X-rays: $a = 3087,7(10)$ pm, $b = 734,8(1)$ pm, $c = 1612,6(4)$ pm, $\beta = 120,97(2)^\circ$, monoclinic space group $C2/c$, $Z = 8$, $wR = 0,039$ for 1690 independent reflections. Within the approximately square antiprismatic $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ group the average distances are $\text{Mo}-\text{C} = 215$ pm and $\text{C}-\text{N} = 116$ pm. Distances in the range $\text{Tl}-\text{N} = 275 \dots 368$ pm result for the four symmetry-independent thallium atoms with an average of $\text{Tl}-\text{N} = 314$ pm for irregular polyhedra of coordination numbers 7 and 8. The significant stereochemical influence of the inert s^2 pair in both 7-coordinations is discussed.

Zusammenfassung

An Einkristallen der Verbindung $\text{Tl}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ wurde eine Röntgen-Strukturanalyse vorgenommen: $a = 3087,7(10)$ pm, $b = 734,8(1)$ pm, $c = 1612,6(4)$ pm, $\beta = 120,97(2)^\circ$, monokline Raumgruppe $C2/c$, $Z = 8$, $wR = 0,039$ für 1690 unabhängige Reflexe. In der angenähert quadratisch-antiprismatischen $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ -Gruppe betragen die mittleren Abstände $\text{Mo}-\text{C} = 215$ pm und $\text{C}-\text{N} = 116$ pm. Abstände im Bereich von $\text{Tl}-\text{N} = 275 \dots 368$ pm resultieren für die vier symmetrieunabhängigen Tl-Atome, bei einem Mittelwert von $\text{Tl}-\text{N} = 314$ pm für unregelmäßige Polyeder mit Koordinationszahlen von 7 und 8. Der signifikante stereochemische Einfluß des inerten s^2 -Elektronenpaares in beiden beobachteten 7er-Koordinationen wird diskutiert.

1. Einleitung

In der Literatur finden sich nur relativ wenige Angaben über Kristallstrukturen von Octacyanomolybdaten (IV) [1–5]. In der Mehrzahl der Fälle wurde angenähert (trigonal-) dodekaedrische Symmetrie für das $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ -Polyeder beobachtet; diese Gestalt des Komplexions soll auch in Lösungen vorherrschen [6]. Da Rechnungen aber zeigen [7, 8], daß der Energieunterschied zwischen Dodekaeder und dem alternativen quadratischen Antiprisma

*Herrn Professor W. Bronger und Herrn Professor Ch. J. Raub zu ihren 60. Geburtstagen gewidmet.

nur gering ist, sollte im festen Zustand, in dem Packungs- und weitere Energieeinflüsse Bedeutung gewinnen, auch die quadratisch-antiprismatische Koordination häufiger vorkommen. Dies veranlaßte uns zu strukturellen Untersuchungen an kristallisierten Octacyanomolybdaten(IV) mit verschiedenen Gegenionen [9]. So konnten wir unlängst dem bisher einzigen Beispiel antiprismatischer Achterkoordination in der Cadmiumverbindung $\text{Cd}_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [5] die Silberverbindung $\text{Ag}_4(\text{NH}_3)_5[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ an die Seite stellen, die eine analoge Konstitution des $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ -Ions aufweist [1]. In diesem Zusammenhang interessierte uns auch der Aufbau der schon lange bekannten Thalliumverbindung $\text{Tl}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ [10], zumal es sich bei diesem Komplexsalz unseres Wissens um das einzige Metall-Octacyanomolybdat(IV) handelt, das aus Lösung in Form solvatfreier Kristalle erhältlich ist. Außerdem galt unsere Aufmerksamkeit dabei der für Thallium(I)-Verbindungen relevanten Frage, ob das inerte s^2 -Elektronenpaar stereochemisch wirksam wird. Über die aus den genannten Gründen durchgeführte Röntgenstrukturbestimmung an $\text{Tl}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ wird im Folgenden berichtet.

2. Experimentelle Angaben

Bei der Darstellung von $\text{Tl}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ wurde vom Kaliumsalz $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ausgegangen, das aus Na_2MoO_4 und KCN unter Reduktion mit KBH_4 hergestellt wurde [11]. Zu einer wässrigen Lösung dieses Salzes (2,6 mM per 30 ml) wurde langsam ein Überschuß einer heißen Lösung von Tl_2SO_4 (10 mM per 300 ml) gegeben. Nach allmählicher, über mehrere Stunden ausgedehnter Abkühlung bildeten sich dünne, zentimeterlange Kristallnadeln von rotgelber Farbe [9, 10]. Die wasserfreie Zusammensetzung des entstandenen Komplexes $\text{Tl}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ wurde durch das IR-Spektrum bestätigt. Folgende Banden im Bereich der für das $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ -Ion charakteristischen Schwingungsfrequenzen wurden beobachtet (in Klammern von $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ berichtete Bandenlagen zum Vergleich [12–14]): $\nu(\text{CN})$ 2078 (2100–2130), $\nu(\text{MoC})$ 515 (495–515), $\delta(\text{MoCN})$ 440 (360–460) cm^{-1} .

Zur Röntgenuntersuchung wurde ein kleiner Kristall ausgewählt und zunächst mit Filmmethoden auf Qualität und Eignung überprüft, bevor er auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer CAD4 (Enraf–Nonius) vermessen wurde. Die Bedingungen der Intensitätsdatensammlung und -auswertung sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Dort sind auch die Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle aufgeführt, die auf der Basis von 25 separat aufgenommenen Reflexwinkeln verfeinert wurden. Nach den systematischen Auslöschungen (hkl : $h+k \neq 2n$; $h0l$: $l \neq 2n$) kamen nur die Raumgruppen $C2/c$ und Cc in Frage, von denen sich die zentrosymmetrische Wahl $C2/c$ durch die erfolgreiche Strukturbestimmung bestätigte.

Die kristallographischen Rechnungen wurden mit Standardprogrammen [15–19] im Rechenzentrum der Philipps-Universität durchgeführt (TR 440, Sperry 1100/62, VAX 11/750). Die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erfolgte mit voller Matrix [15] und basierte auf

TABELLE 1

Zellparameter und Bedingungen der Intensitätsdaten-Sammlung und -Auswertung für den untersuchten $\text{Tl}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ -Einkristall (MoK α -Strahlung)

Gitterkonstanten (pm bzw. Grad)		<i>a</i>	3087,7(10)
		<i>b</i>	734,8(1)
		<i>c</i>	1612,6(4)
		β	120,97(2)
Zellvolumen (10^{-30} m ³)		<i>V</i>	3137,1
Molmasse		<i>M</i>	1121,62
Röntgendichte für $Z=8$ (g cm ⁻³)		<i>d</i>	4,750
Linearer Absorptionskoeff. (cm ⁻¹)		μ	401,4
Raumgruppe			<i>C2/c</i>
Meßbereich (Grad)	min/max	θ	1/20
<i>hkl</i>	min/max	<i>h</i>	-33/33
		<i>k</i>	0/7
		<i>l</i>	0/17
Maximale Meßzeit pro Reflex (s)			60
Scan-Winkel (Grad) im ω -Modus			$0,6 + 0,3 \tan\theta$
Gemessene Reflexe insgesamt			2489
davon systematisch ausgelöscht			328
davon symmetrieunabhängig			2161
davon verwendet (mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$)			1690
Zahl der verfeinerten Parameter		N_p	111
$R = \Sigma D / \Sigma F_0 $ (mit $D \equiv \Sigma F_0 - F_c $)			0,044
$wR = (\Sigma wD^2 / \Sigma wF_0^2)^{1/2}$ (mit $w \propto 1/\sigma^2(F_0)$)			0,039

den Atomformfaktoren der Neutralatome, unter Berücksichtigung anomaler Dispersion [20, 21]. Eine Absorptionskorrektur wurde empirisch vorgenommen; eine mitverfeinerte Extinktionskorrektur erwies sich als vernachlässigbar.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Lösung der Struktur gelang mittels Direkter Methoden [16], die zunächst zur Auffindung der Schweratome führten, alle in allgemeiner (achtzähliger) Position. Wegen des großen Streuunterschieds war auch sogleich eine Differenzierung zwischen dem Mo-Atom einerseits und den vier Tl-Atomen andererseits möglich. Anschließendes Differenzfouriersynthesen konnten dann die Lagen sämtlicher Leichtatome entnommen werden. Nach der Koordinatenverfeinerung machte aber die Verfeinerung anisotroper Temperaturfaktoren für die Leichtatome Schwierigkeiten, weil einzelne Koeffizienten negative Werte annahmen. Daher wurden schließlich nur die Schweratome anisotrop verfeinert, während für alle C- und N-Atome lediglich isotrope Temperaturfaktoren freigegeben wurden. Die resultierenden Atomparameter sind in Tabelle

2 aufgelistet. Die zugehörige Liste der Strukturfaktoren wurde hinterlegt*.

Wie in den Abbn. 1 und 2 veranschaulicht, ergibt sich für das komplexe Anion in $Tl_4[Mo(CN)_8]$ eine angenähert quadratisch-antiprismatische Koordination. Die in Tabelle 3 zusammengestellten Abstände schwanken im einzelnen kaum stärker um die Mittelwerte $Mo-C=215$ pm bzw. $C-N=116$ pm, als der Standardabweichung entspricht (die hier allerdings wegen des kleinen Streubeitrags der Leichtatome relativ groß ist). Für das quadratische Antiprisma in der Silberverbindung $Ag_4(NH_3)_5[Mo(CN)_8] \cdot 1,5H_2O$ hatten wir vergleichbare Abstände gefunden (215,7 bzw. 115,1 pm) [1]. Aber auch für die dodekaedrischen Komplexe liegen die $Mo-C$ -Abstände mit 214,9 [4], 215,9 [3] und 216,3 pm [2] im gleichen Bereich.

Die Abstands- und Winkelverhältnisse in den annähernd quadratischen Flächen C1-C4 und C5-C8 des Antiprismas von $Tl_4[Mo(CN)_8]$ (siehe Abb. 1) kommen den Idealwerten sogar näher, als dies in der genannten Silberverbindung der Fall ist. Dies gilt auch für die Winkel $C-Mo-C=2\theta$, die die in den Quadraten diagonal gegenüberliegenden C-Atome mit dem Zentralatom bilden. Für die Winkel θ zwischen den $Mo-C$ -Bindungen und der $\bar{8}$ -Achse des Antiprismas sind einheitlich etwa 57° zu erwarten, während beim Dodekaeder abwechselnd Winkel von etwa 37° und 71° zwischen der 4-Achse und den entsprechenden Bindungen auftreten sollten [22].

Zwischen den $[Mo(CN)_8]^{4-}$ -Polyedern sind mit Abständen $Mo-Tl \geq 458$ pm die Thalliumionen eingelagert. Sie sind an die Stickstoffenden der Cyanogruppen gebunden und verknüpfen dadurch die komplexen Anionen unter Ausbildung unregelmäßiger Koordinationspolyeder $[TlN_7]$ (für Tl2 und Tl3) und $[TlN_8]$ (für Tl1 und Tl4) (siehe Abbn. 2 und 3). Die zugehörigen Tl-N-Abstände sind Tabelle 4 zu entnehmen; sie wurden bis zur Grenze des kürzesten Tl-Tl-Kontakts (Minimum 367,8 pm) des betreffenden Kations berücksichtigt. Der aus den stark streuenden Einzelwerten (275–368 pm) ermittelte durchschnittliche Abstand $Tl-N=314$ pm ist deutlich größer, als die effektive Radiensumme von 305 pm, die sich aus den tabellierten Radien [23] von N^{3-} und achtfach koordiniertem Tl^+ ergibt. Mit dieser Radiensumme stimmen Beobachtungen an der Verbindung (Benzotriazolato)thallium(I) (302,9 pm) [24] bzw. am Azid TlN_3 (303,7 pm) [25] mit 6- bzw. 8-fach koordinierten Thalliumatomen gleichermaßen gut überein. Ein eher mit $Tl_4[Mo(CN)_8]$ vergleichbarer Mittelwert wird dagegen vom Cyanokomplex $Tl_4[Pt(CN)_4]CO_3$ berichtet ($Tl-N=315,7$ pm), in dem die Thalliumatome außer einer Carbonatgruppe drei Stickstoffatome als nächste Nachbarn haben [26].

Im Gegensatz zu den fast linearen Anordnungen $Mo-C-N$ (siehe Tabelle 3) ist die Gruppierung $Tl-N-C$ in $Tl_4[Mo(CN)_8]$ fast immer stark geknickt; die zugehörigen Winkel φ liegen zwischen 83° und 164° . Zwar ist bei jeder

*Die F_o , F_c -Listen können angefordert werden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für Wissenschaftlich-technische Information m.b.H., D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55458, der Autoren und des Zeitschriftenzitats.

TABELLE 2

Ortskoordinaten und isotrope bzw. anisotrope Temperaturfaktoren U bzw. U_{ij} (pm^2) der Atome in der Struktur von $\text{Ti}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ (Raumgruppe $C2/c$, $Z = 8$)

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ti1	0,46209(3)	0,2698(1)	0,4823(1)	414(5)	338(7)	337(5)	29(5)	234(4)	41(5)
Ti2	0,25081(4)	0,2856(1)	0,1155(1)	541(6)	353(7)	415(6)	-21(5)	294(5)	-89(5)
Ti3	0,43726(3)	0,2357(1)	0,1392(1)	404(5)	354(6)	294(5)	2(5)	192(4)	35(5)
Ti4	0,31326(4)	0,3369(2)	0,4159(1)	434(6)	425(7)	303(5)	-11(5)	163(4)	82(5)
Mo	0,12234(6)	0,2612(3)	0,2603(1)	175(9)	188(11)	134(8)	12(9)	85(7)	-11(9)

Atom	x	y	z	$U/10$	Atom	x	y	z	$U/10$
C1	0,1896(8)	0,1785(34)	0,2632(16)	32(6)	N1	0,2257(7)	0,1167(28)	0,2656(13)	37(5)
C2	0,1515(7)	0,0262(31)	0,3515(14)	23(5)	N2	0,1658(7)	-0,0964(27)	0,4039(13)	33(5)
C3	0,0605(8)	0,0722(31)	0,2113(15)	26(6)	N3	0,0257(7)	-0,0272(27)	0,1763(13)	34(5)
C4	0,1022(7)	0,1781(31)	0,1196(15)	26(5)	N4	0,0919(8)	0,1311(33)	0,0421(15)	51(6)
C5	0,0976(8)	0,2962(34)	0,3631(16)	36(6)	N5	0,0888(7)	0,3121(30)	0,4239(14)	44(5)
C6	0,0558(8)	0,4304(31)	0,1842(15)	26(5)	N6	0,0198(7)	0,5180(29)	0,1390(14)	36(5)
C7	0,1429(8)	0,5031(35)	0,2107(16)	32(6)	N7	0,1514(7)	0,6361(31)	0,1834(14)	43(5)
C8	0,1818(8)	0,3859(34)	0,3894(16)	33(6)	N8	0,2143(8)	0,4553(32)	0,4560(15)	51(6)

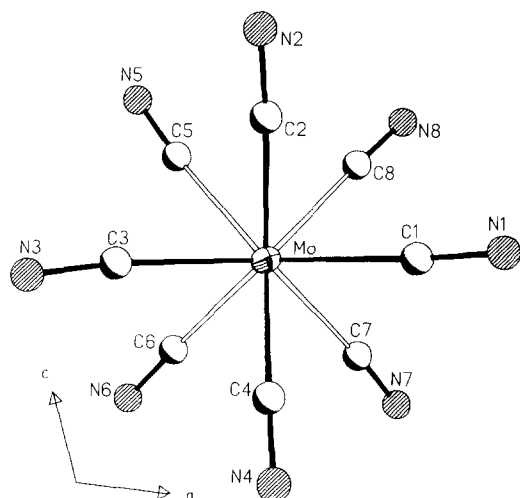


Abb. 1. Das $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ -Polyeder in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle von $\text{Tl}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ (vgl. Tabellen 2 und 3). Die b -Achse weist ungefähr in Blickrichtung.

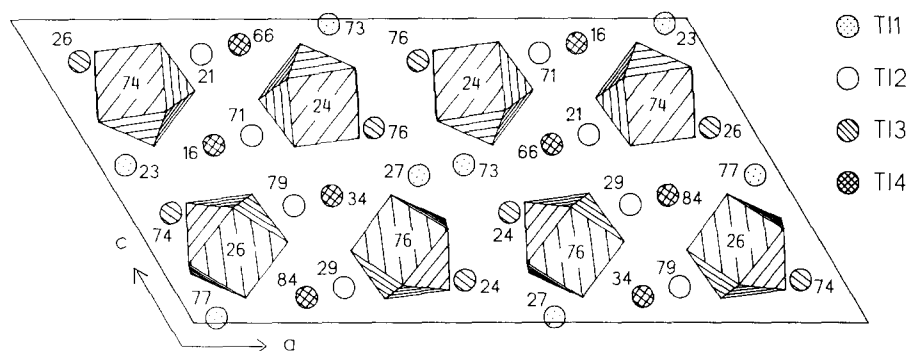


Abb. 2. $[010]$ -Projektion der Elementarzelle von $\text{Tl}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$. Die b -Achse weist in Blickrichtung. Die Zahlen bezeichnen die prozentualen y -Koordinaten der Metallatome. Als Begrenzung der $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ -Polyeder wurden die Mittelpunkte der CN-Hanteln gewählt.

koordinierten Cyanogruppe das Stickstoffatom dem Thalliumion näher als das C-Atom, aber häufig liegt doch eher eine "side-on" ($\varphi \approx 80^\circ$) als eine "end-on" Koordination ($\varphi \approx 180^\circ$) vor. Analoge Verhältnisse sind von der Ligandenumgebung der Caesiumionen in Hexacyanokomplexen $\text{Cs}_2\text{B}^1[\text{M}(\text{CN})_6]$ bekannt [27].

Ungeachtet dieser Problematik einer nicht sehr genau definierbaren Koordinationshülle haben wir für $\text{Tl}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ die Schwerpunkte der sieben bzw. acht nächsten Stickstoffnachbarn der Tl-Atome berechnet und mit den Kationenlagen verglichen. Dabei fällt auf, daß die beiden siebenfach koordinierten Kationen, Tl2 und Tl3, mit 42 bzw. 39 pm deutlich weiter abseits vom Schwerpunkt ihrer Koordinationpolyeder liegen, als dies bei den achtfach koordinierten Thalliumionen Tl1 (28 pm) und Tl4 (26 pm) der Fall ist, deren

TABELLE 3
 Interatomare Abstände (pm) und Winkel (Grad) in der quadratisch-antiprismatischen $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ -Gruppe von $\text{Ti}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$

	Mo-C	C-N	Mo-C-N	Abstände/Winkel* in den Quadraten	zwischen den Quadraten
Mo-C1	214,3(14)	118,4(20)	173,9(20)	C1-C2	C1-C7/C1-C8
C2	214,3(22)	115,6(29)	175,6(14)	C2-C3	C2-C8/C2-C5
C3	215,5(18)	117,7(24)	174,1(17)	C3-C4	C3-C5/C3-C6
C4	211,2(20)	117,1(29)	178,9(12)	C4-C1	C4-C6/C4-C7
C5	216,8(17)	115,1(24)	174,1(16)	C5-C6	C1-Mo-C3
C6	216,2(19)	116,1(25)	176,5(18)	C6-C7	C2-Mo-C4
C7	217,3(23)	115,8(31)	176,4(14)	C7-C8	C7-Mo-C5
C8	214,7(22)	114,5(30)	177,2(16)	C8-C5	C8-Mo-C6
Mittelwerte	215,0 pm	116,3 pm	175,8°	C-C zwischen/ in den Quadraten	$\theta = 57,2^\circ$, $2\theta = 114,4^\circ$
				271 pm	85,8(7)*C1
				256 pm	93,5(9)*C2
					84,3(7)*C3
					95,2(9)*C4
					88,2(8)*C5
					90,9(8)*C6
					87,9(8)*C7
					92,9(9)*C8
					269/256(3)
					277/266(3)
					267/266(3)
					285/275(3)
					119,4(8)
					107,0(8)
					118,0(9)
					113,2(8)
					89,8°

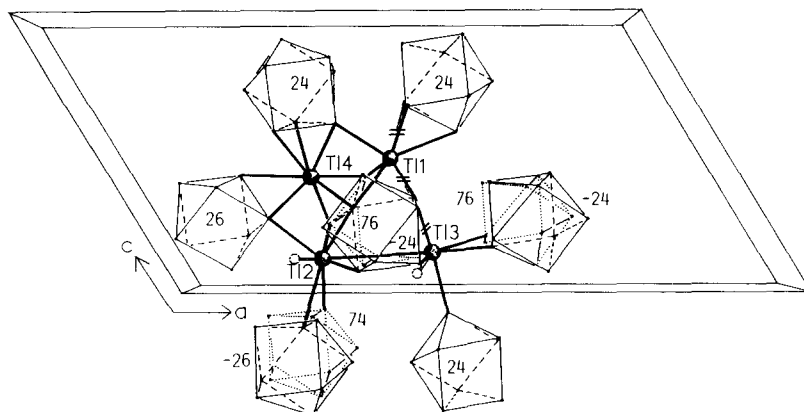


Abb. 3. Koordination der Thalliumatome der asymmetrischen Einheit von $Tl_4[Mo(CN)_8]$ ($y \approx \frac{1}{4} \dots \frac{3}{4}$) (vgl. Tabellen 2 und 4). Zentralperspektivische Darstellung mit in Blickrichtung weisender b -Achse. Tl–N-Bindungen (dicke Linien) sind durch doppelten Querstrich markiert, wenn sie in der Zeichnung koinzidieren. Die offenen Kreise und Linien an den Atomen Tl2 und Tl3 bezeichnen die mutmaßliche Orientierung der stereochemisch wirksamen inerten s^2 -Paare (siehe Text). Die $[Mo(CN)_8]^{4-}$ -Polyeder sind durch die Mittelpunkte der CN-Gruppen begrenzt wiedergegeben; die eingetragenen Zahlen sind die prozentualen y -Koordinaten ihrer Mo-Zentren.

TABELLE 4

Die Abstände (pm) der Tl-Atome zu ihren nächsten Stickstoffnachbarn und die kürzesten Tl–Ti-Kontakte in der Struktur von $Tl_4[Mo(CN)_8]$. Für die mit Sternchen markierten Tl–N-Abstände nähert sich die Orientierung der Cyanogruppe einer "side-on" Koordination (Winkel $C-N-Tl = \varphi < 100^\circ$)

	Tl1	Tl2	Tl3	Tl4
N1		294,8(20)		301,0(18)
		315,2(16)		325,8(19)
N2		288,2(11)	313,9(12)*	325,1(18)*
		335,4(18)		
N3	314,6(17)		302,7(15)	
	330,1(19)*		311,3(19)*	
N4	305,1(22)		275,8(21)	341,6(18)
	368,1(13)*			
N5	275,0(14)		324,4(22)*	299,7(18)*
N6	294,7(18)		301,2(14)	
	306,6(20)*		349,7(19)*	
N7	327,9(17)	328,0(19)*		277,9(17)
N8		292,0(22)		337,8(20)*
		310,8(20)		354,1(13)*
Mittel	315,3 KZ 8	309,2 KZ 7	311,3 KZ 7	320,4 KZ 8
Tl–Tl _{Min} zu	398,5(1) Tl1	373,7(1) Tl2	367,8(1) Tl3	374,3(1) Tl2

Stickstoffumgebung noch als stark verzerrtes quadratisches Antiprisma angesprochen werden kann. Bei allen Vorbehalten, die wegen der geschilderten Verhältnisse hinsichtlich Koordination und Orientierung der Liganden angebracht sind, kann man in der Diskrepanz zwischen Kationenposition und Schwerpunkt der $[N_x]$ -Polyeder doch ein Indiz dafür sehen, daß zumindest in der Siebenerkoordination das inerte s^2 -Elektronenpaar der Thalliumionen stereochemisch wirksam ist. Als Position für ein achtetes (Pseudo) atom ψ , dessen Berücksichtigung die Kationenlage zum Schwerpunkt macht, berechnet sich ψ_2 (0,158, 0,415, 0,107) in 296 pm Abstand von Tl2 und ψ_3 (0,345, 0,320, -0,017) in 273 pm Abstand von Tl3. In Abb. 3, die die Koordination der Tl-Atome veranschaulicht, sind im halben Abstand dieser " ψ -Atome" die mutmaßlichen Positionen der s^2 -Elektronenpaare der Atome Tl2 und Tl3 angedeutet. Diese Positionen entsprechen den Orten Größten Freiraums in den Thalliumumgebungen.

Im Sinne dieser Interpretation wäre es kaum zu erwarten, daß eine isostrukturelle Rubidiumverbindung $Rb_4[Mo(CN)_8]$ existiert, obwohl die Radien von Rubidium- und Thalliumionen fast gleich sind [23]. Hierzu sind weitere Untersuchungen geplant.

Dank

Professor Dr. W. Massa haben wir für wertvolle Anregungen zu danken, sowie Frau H. Henkel und Frau S. Wocadlo für technische Hilfe. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur

- 1 W. Meske und D. Babel, *Z. Naturf.*, 43b (1988) 1167.
- 2 J. L. Hoard, T. A. Hamor und M. D. Glick, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3177.
- 3 S. S. Basson, J. G. Leipoldt und A. J. van Wyk, *Acta Crystallogr. B*, 36 (1980) 2025.
- 4 J. G. Leipoldt, S. S. Basson und L. D. C. Bok, *Inorg. Chim. Acta*, 44 (1980) L99.
- 5 J. Chojnacki, J. Grochowski, L. Lebioda, B. Oleksyn und K. Stadnika, *Roczn. Chem.*, 43 (1969) 273.
- 6 R. T. C. Brownlee, B. P. Shehan und A. G. Wedd, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2022.
- 7 M. G. B. Drew, *Coord. Chem. Rev.*, 24 (1977) 179.
- 8 J. K. Burdett, R. Hoffmann und R. C. Fay, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2553.
- 9 W. Meske, *Dissertation*, Marburg, 1986.
- 10 A. Rosenheim, *Z. anorg. allg. Chem.*, 54 (1907) 101.
- 11 J. G. Leipoldt, L. D. C. Bok und P. J. C. Cilliers, *Z. anorg. allg. Chem.*, 409 (1974) 343.
- 12 E. G. Brame, F. A. Johnson, E. M. Larsen und V. W. Meloche, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 6 (1958) 99.
- 13 A. Hidalgo und J. P. Mathieu, *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 249 (1959) 233.
- 14 H. Stammreich und O. Sala, *Z. Elektrochem.*, 65 (1961) 149.
- 15 G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, 1976.

- 16 P. Main, *MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures*, New York, 1980.
- 17 W. H. Bahr und G. Wenninger, *SADIAN, A Program which Calculates Atomic Distances*, Chicago, 1969.
- 18 C. K. Johnson, *ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge, 1965.
- 19 G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS, Release 4.0 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems*, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison, WI, 1989.
- 20 D. T. Cromer und J. D. Mann, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 24 (1968) 321.
- 21 D. T. Cromer und D. Libermann, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 22 D. L. Kepert, *Inorganic Chemistry Concepts*, Vol. 6, *Inorganic Stereochemistry*, Springer, Berlin 1982.
- 23 R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 32 (1976) 751.
- 24 J. Reedijk, G. Roelofsen, A. R. Siedle und A. L. Spek, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1947.
- 25 C. S. Choi und E. Prince, *J. Chem. Phys.*, 64 (1976) 4510.
- 26 M. A. Beno, F. J. Rotella, J. D. Jorgensen und J. M. Williams, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1802.
- 27 B. Ziegler, R. Haegele und D. Babel, *Z. Naturf., Teil B*, 44 (1989) 896.