

Received: June 17, 1989; accepted: July 19, 1989

$\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{WF}_6^-, \text{AlCl}_4^-$): SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG
UND REAKTIVITÄT GEGENÜBER AlCl_3

P. GOWIK und T. KLAPÖTKE*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (B.R.D.)

SUMMARY

The preparation and characterization of two new niobium(V) salts is reported. $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+\text{AlCl}_4^-$ (1) ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) was prepared in high yield by metathesis between $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+\text{SbF}_6^-$ (3) and CsAlCl_4 in liquid sulfur dioxide. The oxidation (in $\text{SO}_2(l)$) of $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+$ with one equivalent of WF_6 led quantitatively to the synthesis of $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+\text{WF}_6^-$ (2). As these 16 electron metallocene cations are of potential interest in terms of their catalytic activity the reaction behaviour of 1, 2, 3 and of the derivatives $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ (4) and $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+\text{BF}_4^-$ (5) toward triethyl aluminium (AlEt_3 , $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$) and AlEt_3 in the presence of 1-butene has been investigated. All compounds decompose when treated with AlEt_3 . The formation, stability and reactivity of 1 - 5 are discussed on the basis of simple Born-Haber cycles.

ZUSAMMENFASSUNG

Über die Darstellung und Charakterisierung von zwei neuen Niob(V)-Salzen wird berichtet. $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+\text{AlCl}_4^-$ (1) ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) wurde in hoher Ausbeute durch die Metathese zwischen $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+\text{SbF}_6^-$ (3) und CsAlCl_4 in flüssigem Schwefeldioxid dargestellt. Die Oxidation (in SO_2) von $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+$ mit einem Äquivalent WF_6 führte quantitativ zur Darstellung von $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+\text{WF}_6^-$

(2). Da diese 16-Elektronen-Komplexe von potentiellm Interesse bezüglich ihrer katalytischen Aktivität sind, wurde das Reaktionsverhalten von 1, 2, 3 und den Metallocen-Kationen $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+\text{AsF}_6^-$ (4) und $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+\text{BF}_4^-$ (5) gegenüber Triethylaluminium (AlEt_3 , $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$) und AlEt_3 in Anwesenheit von 1-Buten untersucht. Alle Verbindungen zersetzen sich bei Behandlung mit AlEt_3 . Die Bildung, Stabilität und Reaktivität von 1 - 5 wird auf der Grundlage einfacher Born-Haber-Zyklen diskutiert.

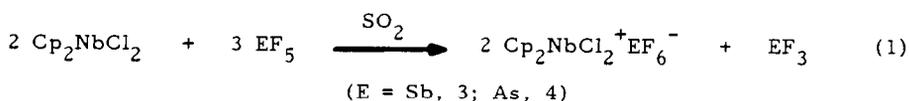
EINLEITUNG

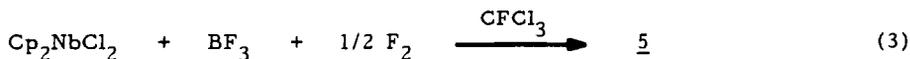
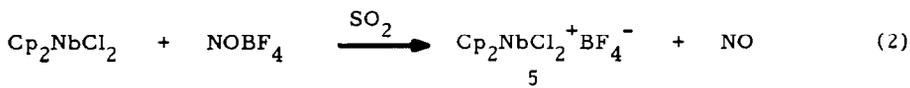
Gegenwärtig untersuchen wir Organübergangsmetall-Komplexe in ihren maximalen Oxidationsstufen [1a,b]. Unser Interesse an solchen Spezies begründet sich im wesentlichen auf die folgenden Punkte:

- 1) Gezielter Einsatz drastischer Oxidantien wie z.B. AsF_5 , SbF_5 , BF_3/F_2 und WF_6 zur Darstellung sonst nicht zugänglicher Verbindungen auch in der Organometall-Chemie.
- 2) Darstellbarkeit und Stabilität der hochoxidierten Derivate und Existenz als solche (erst kürzlich gelang die Isolierung von $\text{Cp}_2\text{VCl}_2^+$ [1b]).
- 3) Abhängigkeit der Struktur von der Oxidationsstufe sonst analoger Molekeln wie z.B. $\text{Cp}_2\text{MCl}_2^{n+}$ ($n = 0, 1, 2$) und Einfluß sterischer bzw. elektronischer Effekte auf die Koordinationszahl (z.B. $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AsF}_6)_2$, kovalent [2,3] und $\text{Cp}_2\text{VCl}_2^+\text{AsF}_6^-$, ionisch [1b]).
- 4) Synthese neuer, diamagnetischer und ionischer Metallocendichlorid-Einheiten als potentielle Chemotherapeutika [4a,b].

Ferner ist es ein weiteres Ziel unserer Arbeiten, die ablaufenden Reaktionen auch thermodynamisch beschreiben zu können und, damit verbunden, Synthesewege zu konzipieren, die die gewünschten Produkte in hohen, möglichst quantitativen, Ausbeuten liefern.

Eine Verbindungsklasse, die all diese Anforderungen erfüllt, ist die der Dichloroniobocen-Kationen [1a]. So gelangen die Darstellungen von 3 und 4 (Gl. 1) bzw. 5 (Gl. 2 u. 3) in quantitativer Ausbeute [1a]:



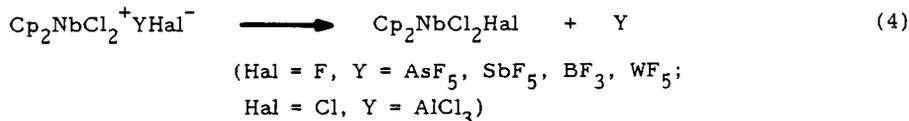


Da die Kationen in 3 - 5 dem als hochaktiven Katalysator für die Olefinpolymerisation eingesetzten Cp_2ZrCl_2 (mit AlR_3 als Cokatalysator) isoelektronisch sind [5,6], galt es nun, auch die Reaktivität gegenüber Aluminiumalkylen und das Verhalten gegenüber Olefinen von Komplexen, die das $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+$ -Kation enthalten, zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeiten erwuchs auch das Interesse (s.u.), die bislang unbekanntenen Derivate $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+\text{AlCl}_4^-$ (1) und $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+\text{WF}_6^-$ (2) gezielt darzustellen, deren Synthese im folgenden ebenfalls beschrieben wird.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

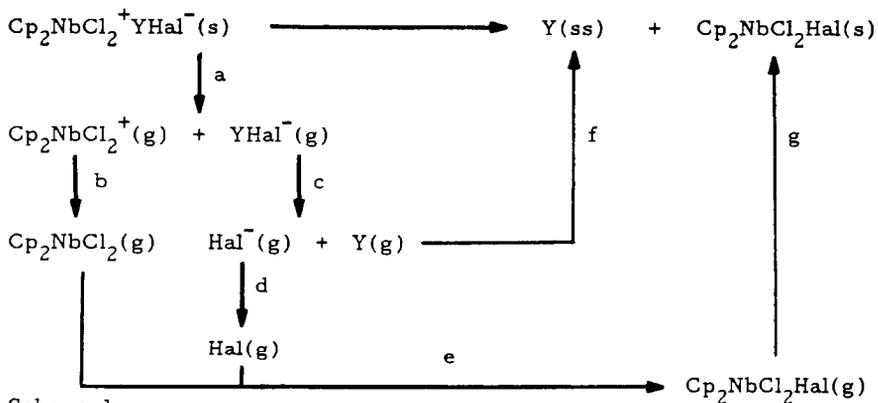
Weder 3, 4 noch 5 reagieren bei Raumtemperatur bzw. $+70^\circ\text{C}$ in Cyclohexan oder Toluol mit Ethylen oder 1-Buten. Wird die heterogene Umsetzung in Anwesenheit von AlEt_3 (oder $(\text{EtAlO})_n$) durchgeführt, so tritt bei tiefer Temperatur (Toluol, -78°C) keine Reaktion ein, während bei 20°C langsame und bei $+70^\circ\text{C}$ rasche und vollständige Zersetzung der Metallocen-Spezies unter Bildung löslicher (kovalenter) Zersetzungsprodukte zu beobachten ist. In keinem Fall jedoch konnte die Bildung von Polyolefinen nachgewiesen werden.

Aufgrund dieser Befunde erscheint es angezeigt, die Stabilität von 1 - 5 bezüglich einer Zersetzungsreaktion, initiiert durch Fluorid-Ionen-Transfer (bzw. Cl^- -Übertragung bei 1), zu diskutieren (Gl. 4).



Eine solche Reaktion sollte zu paramagnetischen, fünffach-koordinierten, neutralen 17-Elektronen-Niobocen-Derivaten führen [7], bei welchen das nichtbindende bzw. schwach antibindende a_1 -MO halbbesetzt ist (SOMO) [8]. Diese Komplexe wären aus sterischen (KZ = 5) wie auch elektronischen Gründen (LUMO energetisch zu hoch) nicht mehr zu einer Metallocen-Olefin-Wechselwirkung befähigt und somit katalytisch inaktiv. Mit Hilfe eines

thermodynamischen Kreisprozesses (Schema 1) wurde für 1 - 5 die Reaktionsenthalpie entsprechend Gl. 4 abgeschätzt, die Ergebnisse finden sich in Tab. 1.



Schema 1.

Legende zu Schema 1.

- a) Gitterenergie, berechnet nach: $U_L = 556 (V_M)^{-0.33} + 26.3$ mit U_L (Kcal/mol) und V_M (\AA^3) [1a,9,10,11].
 $U_L(1) = 102$ Kcal/mol, $U_L(2) = 105$ Kcal/mol, $U_L(3) = 103$ Kcal/mol, $U_L(4) = 105$ Kcal/mol, $U_L(5) = 107$ Kcal/mol.
- b) $I_P(\text{Cp}_2\text{NbCl}_2) = 134$ Kcal/mol [1a].
- c) Halogenid-Ionen-(Hal^-)-Affinität von $\text{Y}(\text{g})$.
 BF_3/F^- : -92 Kcal/mol [10], $\text{AlCl}_3/\text{Cl}^-$: -93 Kcal/mol [12*], AsF_5/F^- : -111 Kcal/mol [13], SbF_5/F^- : -111 Kcal/mol (gleichgesetzt mit AsF_5), WF_5/F^- : -147 Kcal/mol [*].
- d) $\Delta H (\text{F}^- \rightarrow \text{F}) = +61$ Kcal/mol, $\Delta H (\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}) = +88$ Kcal/mol [14c].
- e) B.E.(Nb-Cl) = 86 Kcal/mol, B.E.(Nb-F) = 119 Kcal/mol [14b].
- f) (ss): Standardzustand.
 $\Delta H (\text{"AlCl}_3(\text{s})" \rightarrow \text{AlCl}_3(\text{g}), \text{monomer}) = 43$ Kcal/mol [15];
 $\Delta H_{\text{Subl.}}(\text{WF}_5) = 17.5$ Kcal/mol (gleichgesetzt mit TaF_5 , beides tetramer im Feststoff [15]);
 $\Delta H_{\text{Verd.}}(\text{SbF}_5) = 10.8$ Kcal/mol [14b].
- g) $\Delta H_{\text{Subl.}}(\text{Cp}_2\text{NbCl}_2\text{Hal})$ angenommen zu 25 Kcal/mol (vgl. [1a]).

* F^- -Ionen-Affinität von $\text{WF}_5(\text{g})$: -147 Kcal/mol, abgeschätzt aus:
 $\text{WF}_6^-(\text{g}) \rightarrow \text{WF}_6(\text{g}) + \text{e}^-$: $\Delta H = 85$ Kcal/mol [14a],
 $\text{WF}_6(\text{g}) \rightarrow \text{WF}_5(\text{g}) + \text{F}(\text{g})$: $\Delta H = 123$ Kcal/mol [14b],
 $\text{F}^-(\text{g}) \rightarrow \text{F}(\text{g})$: $\Delta H = 61$ Kcal/mol [14c].

TABELLE 1

Abgeschätzte Reaktionsenthalpien gemäß Schema 1 für Gl. 4.

	$\Delta H_4 / \text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
<u>1</u>	- 5
<u>2</u>	+ 17
<u>3</u>	- 14
<u>4</u>	- 1
<u>5</u>	- 18

Die thermodynamische Abschätzung zeigt, daß die bekannten und praktisch stabilen Komplexe 3 - 5, die in exothermer Reaktion aus Cp_2NbCl_2 und AsF_5 , SbF_5 bzw. F_2/BF_3 darstellbar sind [1a], vermutlich nur kinetisch stabil sind und sich in einer F^- -Ionen-Transfer-Reaktion entsprechend Gl. 4 zersetzen sollten.

Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß diese kinetische Stabilisierung durch die zusätzliche Koordination von AlEt_3 aufgehoben wird (Cl^-/Et -Austausch und Koordination des Cl gleichzeitig zu Nb und Al), und tatsächlich zersetzen sich 3 - 5 in Toluol bei Zugabe von AlEt_3 bei Raumtemperatur vollständig. Die Zersetzung führt allerdings nicht zur gezielten und quantitativen Darstellung von $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2\text{F}$, da überschüssiges AlEt_3 einerseits das Metallocen teilweise alkyliert und andererseits die freigesetzte Lewis-Säure (AsF_5 , SbF_5) sowohl selbst alkyliert werden kann als auch das Metallocen unter Cp-M-Bindungsspaltung weitergehend fluorieren kann (EI-MS) [2].

An dieser Stelle erschien es nun sinnvoll, die Synthese der bislang unbekanntem Derivate 1 und 2 anzustreben, da die Zersetzung von 2 entsprechend Gl. 4 (Tab. 1) thermodynamisch ungünstig ist und 1 als einziger Fluorid-freier Komplex ebenfalls interessant erschien, wobei die Enthalpie der Cl^- -Übertragungsreaktion zu 1 mit $\Delta H_4 = 0$ einen Grenzfall hinsichtlich der Stabilität erwarten ließ.

In diesem Zusammenhang sollte allerdings nochmals betont werden, daß es sich bei den aufgestellten Energie-Zyklen jeweils um gute Abschätzungen, keinesfalls jedoch um exakte Rechnungen handelt! Darüberhinaus wurden jeweils nur die ΔH -Werte und nicht die Reaktionsentropien berücksichtigt, allerdings konnte gezeigt werden [11], daß eine Vernachlässigung der ΔS -Werte in vielen Fällen eine erlaubte Vereinfachung darstellt.

Die Darstellung von 1 gelang in einer Metathese-Reaktion in SO_2 bei Raumtemperatur, ausgehend von 3 und CsAlCl_4 (Gl. 5), in hoher Ausbeute:



Durch quantitative Oxidation von Cp_2NbCl_2 mit einem Äquivalent WF_6 , ebenfalls in SO_2 bei -20°C , gelang die Synthese von $\underline{2}$ in 99% Ausbeute (Gl. 6):



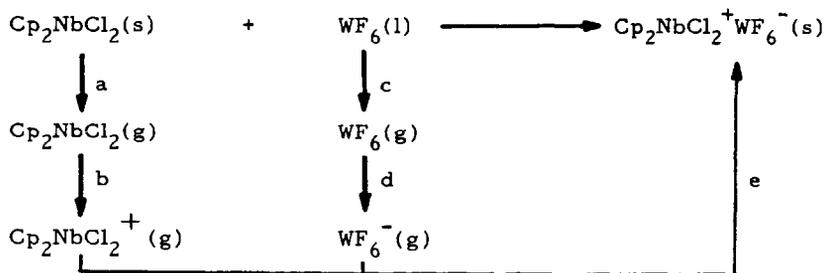
Sowohl Reaktionen entsprechend Gl. 5 als auch solche entsprechend Gl. 6 gehören zu einem neuen Typ von Synthesekonzepten zur Darstellung bislang unbekannter Dichloroniobocen(V)-Salze. Während die bisher bekannten $\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+$ -Komplexe durch direkte Oxidation erhalten wurden, handelt es sich bei der Darstellung von $\underline{1}$ in einer Metathesereaktion unter Ausnützung der Unlöslichkeit von CsSbF_6 in SO_2 um eine Derivatisierung, wobei z.B. dieser Reaktionstyp immer dann erfolgreich angewandt werden kann, wenn das neu einzuführende Anion als Cs-Salz in SO_2 stabil (besser noch löslich) ist. Bei der Darstellung von $\underline{2}$ handelt es sich hingegen um die direkte Oxidation von Cp_2NbCl_2 mittels WF_6 (ohne Nebenprodukte!), wobei das einzuführende WF_6 -Fragment lediglich seine Oxidationsstufe ändert und den Komplex als Anion stabilisiert. Eine hierzu vergleichbare, wenn auch etwas unterschiedliche, Situation liegt bei der Oxidation des Cp_2NbCl_2 mittels F_2/BF_3 vor.

Obwohl $\underline{1}$ und $\underline{2}$ (bei tieferer Temperatur) als Feststoffe und in Toluol-Suspension stabil sind, zersetzen sich beide Derivate schnell ($\underline{1}$) bzw. sehr schnell ($\underline{2}$) und vollständig bei der Zugabe von AlEt_3 .

Während IR-spektroskopische Untersuchungen an $\underline{1}$ bereits eine Koordination der AlCl_4^- -Einheit an das Metallocen-Fragment vermuten lassen ($\nu\text{-AlCl}$: 615 cm^{-1} , s. Experimentelles; vgl. Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cp}_2\text{ZrClAlCl}_4$ [6b]), und die kinetische Stabilisierung somit geringer als in $\underline{3} - \underline{5}$ zu erwarten ist, kann bei Anwesenheit von AlEt_3 abgespaltenes AlCl_3 nach einer Scrambling-Reaktion und Komplexierung zu $\text{EtClAlCl}_2\text{AlEt}_2$ sofort aus einem Lösungs-Gleichgewicht entsprechend Gl. 4 entzogen werden.

Im Fall von $\underline{2}$ kann die extreme Instabilität gegenüber AlEt_3 durch die generell leichte Alkylierbarkeit von WHal_6 mittels Trialkylaluminium erklärt werden [15].

Die spontane Bildung von $\underline{2}$ gemäß Gl. 6 auch bei tieferer Temperatur stimmt mit den thermochemisch abgeschätzten Daten für die Oxidationsreaktion gut überein (Schema 2.). Die somit abgeschätzte Reaktionsenthalpie beträgt: $\Delta H_6 = -27\text{ Kcal/mol}$.



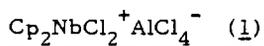
Schema 2.

Legende zu Schema 2.

- a) $\Delta H_{\text{Subl.}}(\text{Cp}_2\text{NbCl}_2) = 23 \text{ Kcal/mol}$ [1a].
 b) $I_{\text{P}}(\text{Cp}_2\text{NbCl}_2) = 134 \text{ Kcal/mol}$ [1a].
 c) $\Delta H_{\text{Verd.}}(\text{WF}_6) = 6 \text{ Kcal/mol}$ [14b].
 d) $EA(\text{WF}_6) = 85 \text{ Kcal/mol}$ [14a].
 e) $U_{\text{L}}(\underline{2}) = 105 \text{ Kcal/mol}$; $V_{\text{M}}(\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+) = 252 \text{ \AA}^3$ [1a,11], $V_{\text{M}}(\text{WF}_6^-) = 109 \text{ \AA}^3$ [16].

EXPERIMENTELLES

Alle Arbeitstechniken wurden bereits früher ausführlich beschrieben [1a]. Sämtliche Operationen erfolgten entweder in Argon-Schutzgasatmosphäre (drybox) oder unter dem Dampfdruck des verwandten Lösungsmittels. Die Darstellung von 3 - 5 erfolgte nach Literaturvorschriften [1a,11]. Cp_2NbCl_2 (Aldrich), AlEt_3 (Aldrich) und CsCl (Alfa) gelangten in handelsüblicher Reinheit zum Einsatz; AlCl_3 (Merck) wurde durch Sublimation, WF_6 (ABCR) durch Destillation direkt vor Versuchsbeginn gereinigt.



In einem 2-Kugel-Kolben-Reaktionsgefäß mit Teflon-Ventil und inkorporierter D4-Fritte werden auf einer Seite i. Vak. 0.0884g (0.525mmol) CsCl und 0.0700g (0.525mmol) AlCl_3 zu CsAlCl_4 verschmolzen. Das CsAlCl_4 wird in 10mL $\text{SO}_2(\text{l})$ suspendiert und bei 20°C mit einer Lösung von 0.2782g (0.525mmol) 3 in 10mL $\text{SO}_2(\text{l})$ versetzt. Nach 6h Rühren bei $30-40^\circ\text{C}$ wird von ausgefallenem CsSbF_6 abfiltriert, das SO_2 abgedampft und das verbleibende rot-orange-farbene Produkt 2h bei 20°C i. Vak. getrocknet. Ausbeute: 0.224g (92%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{AlCl}_6\text{Nb}$ (462.79): Gefunden: C, 25.68 H, 2.27
 Berechnet: C, 25.95 H, 2.18%.

$^1\text{H-NMR}$ (20°C , SO_2 , rel. zu TMS, 60 MHz): $\delta = 7.20$ ppm, s.
 IR (CsI, ν in cm^{-1}): 3100m ($\nu\text{-CH}$); 1440s ($\omega\text{-CC}$); 1022w, 1010w ($\delta\text{-CH}$);
 850vs ($\gamma\text{-CH}$); 615s, br ($\nu\text{-AlCl}$); 280w, 230m, br ($\nu\text{-NbCl}$).

$\text{Cp}_2\text{NbCl}_2^+\text{WF}_6^-$ (2)

In einem 1-Kugel-Kolben mit Teflon-Ventil werden 0.4768g (1.622mmol) Cp_2NbCl_2 in 25mL $\text{SO}_2(1)$ gelöst und in $\text{N}_2(1)$ eingefroren. Nach Einkondensieren von 0.4833g (1.623mmol) WF_6 wird die Reaktionsmischung rasch auf -20°C erwärmt und 1h bei dieser Temperatur gerührt. Es tritt spontane Reaktion unter Farbumschlag von dunkel-rotbraun (Cp_2NbCl_2) nach leuchtend orange (2) ein. Anschließend wird das SO_2 bei 0°C abgedampft und das verbleibende orange-farbene Produkt 1h bei 0°C i. Vak. getrocknet
 Ausbeute: 0.950g (99%).

Die Umkristallisation aus $\text{SO}_2/\text{CFCl}_3$ (3:1) führte zu kristallinem Produkt (lange Nadeln), jedoch zu keinen signifikant besseren Analysendaten.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{NbW}$ (591.84): Gefunden: C, 20.05 H, 1.89
 Berechnet: C, 20.29 H, 1.69%.

IR (CsI, ν in cm^{-1}): 3120s ($\nu\text{-CH}$); 1440s ($\omega\text{-CC}$); 1128w, 1028sh, 1012m ($\delta\text{-CH}$); 985m, 860vs ($\gamma\text{-CH}$); 740m, br 680w; 612vs, 585sh ($\nu\text{-WF}$); 395sh, 380w, 345m, 310sh, 282m ($\nu\text{-NbCl}$); 250m, 242m ($\delta\text{-WF?}$).

DANK

Wir danken der Technischen Universität Berlin für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit (Forschungsinitiativprojekt: FIP 5/12).

LITERATUR

- 1 a P. Gowik und T. Klapötke, J. Organometall. Chem., 368 (1989) 35.
- b P. Gowik, J. Pickardt und T. Klapötke, eingereicht.
- 2 T. Klapötke und U. Thewalt, J. Organometall. Chem., 356 (1988) 173.
- 3 T. Klapötke, Polyhedron, 7 (1988) 1221.

- 4 a P. Köpf-Maier, E. Neuse, T. Klapötke und H. Köpf, *Cancer Chemother. Pharmacol.*, im Druck.
- b P. Köpf-Maier und T. Klapötke, *Arzneim.-Forsch./Drug. Res.*, 39(I) (1989) 488.
- 5 P. Pino und R. Mülhaupt, *Angewandte Chemie*, 92 (1980) 869.
- 6 a W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger und F. R. W. P. Wild, *Angewandte Chemie*, 97 (1985) 507.
- b M. V. Gaudet, M. J. Zaworotko, T. S. Cameron und A. Linden, *J. Organometall. Chem.*, 367 (1989) 267.
- 7 A. Antinolo, M. Fajardo, A. Otero und P. Royo, *J. Organometall. Chem.*, 265 (1984) 35.
- 8 J. W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- 9 T. J. Richardson, F. L. Tarzella und N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 4937.
- 10 T. E. Mallouk, G. L. Rosenthal, G. Müller, R. Brusasco und N. Bartlett, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3167.
- 11 P. Gowik, Diplomarbeit, TU Berlin, Berlin (1989).
- 12* Cl^- -Ionen-Affinität von $\text{AlCl}_3(\text{g})$: -93 Kcal/mol; abgeschätzt aus (Born-Haber-Zyklus): " $\text{AlCl}_3(\text{s})$ " + $\text{NaCl} \rightarrow \text{NaAlCl}_4(\text{s})$, $\Delta H = +6$ Kcal/mol. Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie, Aluminium, Teil B, 2*, Springer-Verlag, Berlin (1934).
- 13 N. Burford, J. Passmore und J. C. P. Sanders, 'Molecular Structure and Bonding', Vol. 11, VCH Verlag Chemie, Weinheim (1989).
- 14 a J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3. Aufl., Harper Int. SI Ed., Cambridge, Philadelphia, San Francisco, London, Mexico City, Sao Paulo, Sydney (1983).
- b 'Comprehensive Inorganic Chemistry', Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt (1973).
- c D. A. Johnson, 'Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry', 2. Aufl., Cambridge Univ. Press, Cambridge (1982).
- 15 N. N. Greenwood und A. Earnshaw, 'Chemistry of the Elements', Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt (1984).
- 16 N. Bartlett, *Angewandte Chemie, Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 433.