

**Komplexe des zweiwertigen Molybdäns, Derivate
des Oktahalodimolybdat(II)-Ions, 4. Mitt.:**

Darstellungen und Kristallstrukturen von zwei neutralen
Komplexen mit 4-Methylpyridin

J. V. Brenčič*, **L. Golič**, **I. Leban** und **P. Šegedin**

Laboratorium für anorganische Chemie, Universität Ljubljana,
YU-61001 Ljubljana, Jugoslawien

(Eingegangen 11. Juli 1978. Angenommen 11. Oktober 1978)

Coordination Compounds of Molybdenum(II), Derivatives of the Octahalodimolybdate(II) Ion. IV. Synthesis and Crystal Structures of Two Neutral Compounds With 4-methylpyridine

$\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Pic}_4 \cdot \text{CHCl}_3$ (**A**) (*Pic* = 4-methylpyridine) and $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Pic}_4$ (**B**) crystallize in the monoclinic space group. **A** in $C2/c$ (No. 15) with $a = 15.175$ (4), $b = 10.847$ (2), $c = 19.946$ (6) Å and $\beta = 104.52$ (2)°; $D_o = 1.71$ (2), $D_c = 1.72$ gcm^{-3} for $Z = 4$. **B** in $P2_1/n$ (No. 14) with $a = 9.270$ (3), $b = 16.614$ (5), $c = 9.305$ (3) Å and $\beta = 91.96$ (5)°; $D_o = 2.03$ (3), $D_c = 2.05$ gcm^{-3} for $Z = 2$.

Two halogens and 4-methylpyridines of the $\text{Mo}_2\text{X}_2\text{Pic}_2$ group are in the trans position. Mo—Mo bond lengths are 2.153 (6) for **A** and 2.150 (2) Å for **B**. Both molecules are situated on the inversion center resulting in the eclipsed configuration of the ligands around the molybdenum pair. The structure of **B** has been refined to the conventional *R* factors of 0.08 and 0.098. Disorder on the part of 4-methylpyridines and chloroform molecules stopped the refinement of **A** at the end *R* value of 0.175.

Mean Mo—X and Mo—N bonding distances are 2.40 (2), 2.25 (5) Å for **A** and 2.53 (3), 2.25 (1) Å for **B**.

(*Keywords:* Crystal structure, molybdenum complexes; $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Pic}_4$; $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Pic}_4 \cdot \text{CHCl}_3$)

Einleitung

Molybdän bildet eine Reihe neutraler Komplexverbindungen der Stöchiometrie $\text{Mo}_2\text{X}_4\text{L}_4$ oder $\text{Mo}_2\text{X}_4(\text{LL})_2$, wo *X* Halogen mit Ausnahme des Fluors ist, in einigen Fällen auch Pseudohalogen (SCN^-); *L* und *LL* sind einzählige oder zweizählige Liganden mit verschiedenen bindenden Atomen — N, P, As, O oder S (Ref.¹⁻³). Verschiedene

räumliche Anordnung von einzähnigen sowie auch zweizähnigen Liganden um das Mo_2^{4+} -Paar ist möglich. Für einige phosphorhaltige einzähnige Liganden wurden auf Grund der KMR-Messungen zwei auf der Abb. 1 dargestellte Möglichkeiten vorausgesagt⁴.

Bei der verwandten Verbindung $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_4$ wurde die Konfiguration **BB** durch röntgenographische Strukturanalyse bestätigt⁵.

Der Vergleich der Verbindungen des Typs $\text{Mo}_2\text{X}_4(\text{LL})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{LL} =$ phosphorhaltige Liganden) mit den analogen Rhenium-Verbindungen weist auf mindestens drei verschiedene Strukturisomere hin⁶.

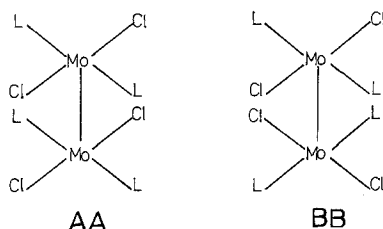


Abb. 1. Mögliche Strukturen des $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{L}_4$ -Moleküls ($L =$ Derivate des Phosphins)

Keine Literaturangaben über die Struktur von Molybdänverbindungen beider Arten sind vorhanden. Der Grund liegt offenbar in der Schwierigkeit, Einkristalle dieser Verbindungen (schlechte Löslichkeit) zu gewinnen. Für einige $\text{Mo}_2\text{X}_4\text{L}_4$ -Verbindungen wurde auf Grund von IR-spektroskopischer Messungen eine der beiden auf Abb. 1 gezeigten Möglichkeiten vorgeschlagen.

Nachdem die Struktur von $\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_4$ bekannt ist, war es von großem Interesse zu überprüfen, ob dieselbe Anordnung der Liganden auch beim Molybdän vorliegt.

Es ist uns gelungen, Einkristalle der Verbindungen $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Pic}_4 \cdot \text{CHCl}_3$ und $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Pic}_4$ zu gewinnen und damit zuverlässige Strukturdaten zu bestimmen.

Experimenteller Teil

$\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Pic}_4$: 2,5 g ($4 \cdot 10^{-3}$ mol) von $(\text{NH}_4)_5\text{Mo}_2\text{Cl}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden mit 20 ml 4-Methylpyridin 20 min unter Rückfluß an der Luft erhitzt. Nach Abkühlung wurde das Produkt abfiltriert, mit Alkohol und Ether gewaschen und bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 2,0 g (70%). Analysenwerte: gef. (ber.)%: Mo 27,5 (27,18); Cl 20,4 (20,08); N 7,8 (7,93).

$\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Pic}_4 \cdot \text{CHCl}_3$: Beim Umkristallisieren von $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Pic}_4$ aus Chloroform (Eindampfen der Lösung im Vakuum) entstehen flache rote Kristalle. Das IR-Spektrum gleicht völlig dem Spektrum des Ausgangsproduktes mit der Ausnahme der intensiven Absorption bei 750 cm^{-1} , welche typisch für Chloroform

ist⁷. Die Analysenwerte waren im Einklang mit der Zusammensetzung $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Pic}_4 \cdot \text{CHCl}_3$.

$\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Pic}_4$: 0,9 g (10^{-3} mol) von $(\text{PicH})_2\text{Mo}_2\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (Ref.⁸) wurde mit 25 ml 4-Methylpyridin 20 min unter Rückfluß an der Luft erhitzt. Nach 24 h wurde das Produkt abfiltriert, mit Ether gewaschen und bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet. Analysenwerte: gef. (ber.)%: Mo 21,1 (21,77); Br 36,3 (36,16).

Tabelle 1. Kristallographische Angaben für $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Pic}_4 \cdot \text{CHCl}_3$ (A) und $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Pic}_4$ (B)

Formula	A $\text{C}_{25}\text{Cl}_7\text{H}_{29}\text{Mo}_2\text{N}_4$	B $\text{Br}_4\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Mo}_2\text{N}_4$
Molekulargewicht	825,61	882,03
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/n$
<i>a</i>	15,175 (4) Å	9,270 (3) Å
<i>b</i>	10,847 (2)	16,614 (5)
<i>c</i>	19,946 (6)	9,305 (3)
β	104,52 (2) ^o	91,96 (5) ^o
Volumen	3180,60 Å ³	1432,24 Å ³
$D_{\text{röntg}}$	1,72 gcm ⁻³	2,05 gcm ⁻³
D_{gemess}	1,71 (2)	2,03 (3)
<i>Z</i>	4	4
μ	122,6 cm ⁻¹ (CuK α)	67,3 cm ⁻¹ (MoK α)

Alle drei Verbindungen sind in inerte Atmosphäre oder im Vakuum stabil und in CH_2Cl_2 und CHCl_3 löslich. Das IR-Spektrum ist im Bereich der inneren Schwingungen des 4-Methylpyridins bei allen drei Verbindungen fast identisch. $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Pic}_4$ hat eine starke Schwingung bei 335 cm⁻¹ und ein breites Band bei 270 cm⁻¹. Die Lage dieser Bande ist ähnlich auch bei $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Pic}_4 \cdot \text{CHCl}_3$.

Die IR-Spektren, Pulveraufnahmen und die thermische Analyse wurden auf die schon beschriebene Weise⁸, massenspektroskopische Messungen von $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Pic}_4 \cdot \text{CHCl}_3$ mit einer Apparatur Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6L bei 70 eV, durchgeführt.

Für die Strukturanalyse wurden die Intensitäten der Reflexe mittels eines CAD4- (Enraf Nonius) Diffraktometer gemessen, die Gitterkonstanten aus gemessenen Θ -Werten für etwa 20 hochindizierte Reflexe bestimmt.

Die relativen Strukturformfaktoren wurden aus Intensitäten nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur erhalten. Eine Absorptions-Korrektur wurde ebenfalls angebracht.

Die Lagen der Molybdän, Chlor, Stickstoff und Kohlenstoffatome wurden aus dreidimensionalen Patterson- und Fourier-Synthesen abgeleitet. Alle Parameter wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate mit isotropen thermischen Parametern bis zu einem *R*-Wert von 0,175 verfeinert. Dabei war es nicht möglich, die Lage der ortho- und meta-Kohlenstoffatome des 4-Methylpyridinrings sowie der Atome des Chloroformmoleküls zu verfeinern. Auch die Temperaturfaktoren für diese Atome konvergierten nicht. Ein Versuch, die Struktur in der acentrischen Raumgruppe zu verfeinern, war erfolglos.

Tabelle 2. *Koordinaten der Atome und isotrope Temperaturfaktoren für Mo₂Br₄Pic₄. Isotrope Temperaturfaktoren sind in der Form $\exp[-8\pi^2 U(\sin\Theta/\lambda^2)]$*

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> , Å ²
Mo	0,48404 (16)	0,54217 (9)	0,41331 (15)	—
Br1	0,31215 (31)	0,65340 (16)	0,48813 (29)	—
Br2	0,63820 (31)	0,48374 (19)	0,22418 (28)	—
N1	0,6587 (15)	0,6326 (9)	0,4658 (15)	3,2 (3)
C 11	0,7598 (21)	0,6501 (12)	0,3747 (21)	4,4 (5)
C 12	0,8719 (25)	0,7076 (14)	0,4067 (25)	5,6 (6)
C 13	0,8715 (23)	0,7475 (13)	0,5356 (23)	4,8 (5)
C 14	0,7576 (22)	0,7318 (12)	0,6301 (21)	4,4 (5)
C 15	0,6523 (21)	0,6769 (12)	0,5910 (21)	3,9 (4)
C 16	0,9870 (30)	0,8091 (17)	0,5735 (30)	7,5 (8)
N 2	0,2881 (15)	0,4929 (8)	0,2934 (15)	2,9 (3)
C 21	0,1639 (20)	0,4826 (11)	0,3591 (20)	3,9 (5)
C 22	0,0427 (22)	0,4449 (13)	0,2965 (21)	4,5 (5)
C 23	0,5110(21)	0,4144 (12)	0,1530 (21)	4,2 (5)
C 24	0,1764 (24)	0,4296 (14)	0,0826 (24)	5,1 (5)
C 25	0,2953 (20)	0,4695 (12)	0,1560 (19)	3,8 (4)
C 26	—0,0663 (27)	0,3662 (15)	0,0817 (26)	6,1 (6)

Tabelle 3. *Anisotrope Temperaturfaktoren ($\times 100$). Temperaturfaktoren sind in der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{\times 2} + U_{22}k^2b^{\times 2} + \dots)]$*

Atom	<i>U</i> 11	<i>U</i> 22	<i>U</i> 33	<i>U</i> 12	<i>U</i> 13	<i>U</i> 23
Mo	3,17 (07)	2,86 (07)	1,63 (06)	—0,08 (08)	0,08 (05)	—0,20 (07)
Br1	7,75 (18)	5,95 (16)	6,52 (16)	0,87 (13)	—0,10 (13)	—0,42 (12)
Br2	8,15 (19)	9,52 (22)	5,35 (15)	0,06 (16)	0,91 (13)	—0,77 (14)

Das Phasenproblem für Mo₂Br₄Pic₄ wurde mit direkten Methoden (MULTAN) gelöst⁹. Die Struktur wurde verfeinert mit anisotropen thermischen Parametern für Molybdän und Brom und isotropen für die übrigen Atome bis zu *R*₁ und *R*₂ von 0,08 und 0,098. Eine empirische Gewichtsfunktion wurde verwendet.

Für beide Verbindungen wurden die in der Literatur angegebenen Atomformfaktoren (neutrale Atome) verwendet¹⁰ und die Atomformfaktoren der schweren Atome für anomale Dispersion korrigiert¹¹.

Für alle Rechnungen wurden die von Stewart redigierten Programme angewendet¹². Die wesentlichen kristallographischen Angaben für beide Strukturen sind in der Tab. 1 wiedergegeben. Die Atomkoordinaten für Mo₂Br₄Pic₄ und die anisotropen Temperaturfaktoren für Mo und Br sind in den Tab. 2 und 3 gezeigt. Die Molekel Mo₂Br₄Pic₄ ist schematisch in Abb. 2 dargestellt. Die Liste der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren für **B** wird auf Anforderung von den Autoren zur Verfügung gestellt.

Resultate und Diskussion

Die Verbindungen $\text{Mo}_2\text{X}_4\text{L}_4$ können in verschiedenen Strukturen auftreten. Die Ausgangssubstanzen [Halodimolybdate(II)], die für die Herstellung dieser Verbindungen dienen, liefern die einzige Grundlage für die dimere Formulierung¹³. Wir erwarten aber, daß auch bei neutralen Verbindungen dieser Art eine starke beziehungsweise kurze Mo—Mo-chemische Bindung vorhanden ist.

Die richtige Zusammensetzung von $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Pic}_4 \cdot \text{CHCl}_3$ wurde außer durch chemischer Analyse auch durch die röntgenographische Dichte bestätigt.

Der Verlauf der thermischen Zersetzung ist durch die gleichzeitige Abspaltung des Chloroforms und des 4-Methylpyridins charakterisiert. Der Massenverlust ist nicht im Einklang mit der Voraussetzung, daß in der ersten Stufe nur CHCl_3 abgespalten wird. Einen guten Beweis bringt die massenspektroskopische Analyse, die schon bei 100 °C die Anwesenheit von Molekülmaxima des 4-Methylpyridins (93) und des Chloroforms (118) zeigt.

Abgesehen davon, daß uns die Verfeinerung der Struktur des $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Pic}_4 \cdot \text{CHCl}_3$ nicht gelang, sind wir der Meinung, daß die Grundstruktur richtig ist. Die Gruppe $\text{MoCl}_2\text{Pic}_2$ hat eine *trans*-Konfiguration. Mo—Mo-Abstand 2,153 (6) Å bestätigt die Anwesenheit einer starken intermetallischen Bindung. Die centrosymmetrische Stellung des Moleküls bedingt die parallele Anordnung der zwei $\text{MoCl}_2\text{Pic}_2$ -Gruppen. Der Durchschnittswert der Mo—N-Abstände, 2,25 (3) Å, war vorauszusehen, während die Mo—Cl-Abstände mit 2,40 (2) Å verhältnismäßig kurz sind. Die Mo—Cl-Bindungsabstände in anderen Chlorodimolybdaten(II) sind 2,45 (2) Å, der kürzeste Mo—Cl-Abstand in $(\text{NH}_4)_5\text{Mo}_2\text{Cl}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2,41 (2) Å¹⁴.

In einigen Fällen der organometallischen Verbindungen des Mo(II) liegen die Mo—Cl-Bindungslängen bei 2,49 Å, $\text{MoCl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ (Ref.¹⁹) und bei 2,57 Å, $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{diars})_2]\text{I}_3 \cdot 2 \text{CHCl}_3$ (Ref.²⁰). Andererseits sind die Mo—Cl-Bindungslängen bei den Verbindungen des Mo(III) 2,38 (1) Å, $\text{Rb}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}$ (Ref.^{15,16}); 2,38 (1) Å, $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ (Ref.¹⁷) und 2,43 (1) Å, MoCl_5Py_3 (Ref.¹⁸).

$\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Pic}_4$ ist eine molekulare Verbindung mit gleicher Struktur wie $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Pic}_4$. Das Mo_2 -Paar ist von Br^- -Atomen und 4-Methylpyridinmolekeln in einer „eclipsed-Form“ umgeben. Der Mo—Mo-Abstand von 2,150 (2) Å spricht für eine starke Bindung. Der mittlere Mo—Br-Atomabstand 2,52 (3) Å ist ungewöhnlich klein, weniger als im $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_9$ oder MoBr_3 , wo die Abstände Mo—Br(endliche) zwischen 2,53 und 2,57 Å liegen^{17,21}. Wie uns bekannt ist, ist der Mo—Br-2-Abstand 2,501 (3) Å der kürzeste bekannte Mo(II)—Br-Atom-

abstand. Aus drei anderen Strukturen sind die Werte 2,57 (2) Å in $(PicH)_2Mo_2Br_6(H_2O)_2$ (Ref.⁸) 2,60 (1) Å in $(NH_4)_4Mo_2Br_8$ (Ref.²²) und 2,566 (2) Å in $[(n-C_4H_9)_3P]_2(C_6H_5CO_2)_2Mo_2Br_2$ (Ref.²³) bekannt.

Die Ursache eines so kleinen Mo—Br-Abstandes liegt unserer Meinung nach in der spezifischen Lage des Pikolin-Ringes. Die mittleren Br1- und Br2—N-Abstände sind 3,24 und 3,34 Å. Der längere Abstand zwischen Br2 und dem elektronegativen Stickstoffatom ermöglicht dem Br2-Atom sich mehr dem Molybdän anzunähern.

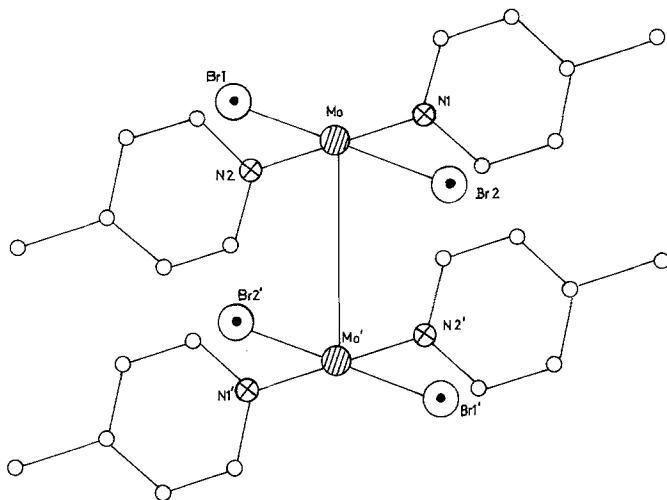


Abb. 2. Schematisierte Darstellung der $Mo_2Br_4Pic_4$ -Molekel

Der Winkel der Ebene durch die Pikolin-Ringe und der mittleren Ebene durch die Mo-, Br1-, Br2-, N1- und N2-Atome ist $35(1)^\circ$, der durch die Mo-, Mo', N1-, N2-, N1', N2'-Ebene $62(1)^\circ$. Beide Pikolin-Ringe sind nahezu parallel mit dem gegenseitigen Winkel $15(1)^\circ$.

Der Mo—N-Abstand von 2,25 (1) Å scheint normal zu sein. Der kürzeste intermolekulare Abstand ist 3,43 Å zwischen C 14 (x, y, z) und C 26 ($\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$). Die Pikolin-Ringe sind praktisch planar, die Bindungsabstände und Winkel innerhalb der Ringe sind normal.

Die Verbindungen $Mo_2X_4L_4$ mit der *trans*-Konfiguration und *Ci*-Lagesymmetrie sollen zwei Mo—X-Valenzschwingungen im IR-Spektrum haben (B_{1u} und B_{2u}). $Mo_2Cl_4Pic_4$ hat ein starkes Absorptionsband bei 335 cm^{-1} und ein breites Absorptionsband bei 270 cm^{-1} . Eine ähnliche Situation wurde bei anderen Verbindungen dieser Stöchio-

metrie gefunden¹. Lage und Intensitäten dieser zwei Banden könnten als eine qualitative Möglichkeit für die Bestimmung der Struktur dienen. Natürlich ist es nicht möglich, zwischen den **AA**- und **BB**-Typen nur auf Grund des IR-Spektrums zu unterscheiden. Obwohl das IR-Spektrum von $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Pic}_4 \cdot \text{CHCl}_3$ im Bereich der Mo—Cl-Valenzschwingungen $350\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ sehr ähnlich dem Spektrum des $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Pic}_4$ ist, können wir nicht mit Sicherheit behaupten, daß es sich in beiden Fällen um die gleiche Struktur handelt.

Wir würden nämlich erwarten, daß die Werte der Gitterabstände der beiden $\text{Mo}_2\text{X}_4\text{Pic}_4$ -Verbindungen ähnlich sind oder beide Verbindungen mit gleicher Molekülstruktur, gleicher Raumgruppe und vergleichbaren Elementarzellen kristallisieren würden. Die gemessenen Gitterabstände und relativen Intensitäten für $\text{Mo}_2\text{X}_4\text{Pic}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) sind aber ganz verschieden. $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Pic}_4$ könnte deshalb auch in der Struktur **BB** auftreten (Abb. 1).

Die asymmetrische Struktur von $\text{Mo}_2\text{Br}_4\text{Pic}_4$ mit verschiedenen Mo—Br-Abständen erlaubt auch die Existenz einer anderen symmetrischen polymorphen Form. Leider ist es uns wegen der Schwierigkeiten bei der experimentellen Untersuchung nicht möglich, einen Beweis dieser Hypothese zu erbringen.

Wir danken dem Fonds *Boris Kidrič* sowie der Universität von Ljubljana für ihre finanzielle Hilfe bei dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ *J. San Filippo, jr., H. J. Sniadoch und R. L. Grayson*, Inorg. Chem. **13**, 2121 (1974).
- ² *J. V. Brenčič, D. Dobčnik und P. Šegedin*, Mh. Chem. **107**, 395 (1976).
- ³ *T. Nimry und R. A. Walton*, Inorg. Chem. **17**, 510 (1978).
- ⁴ *J. San Filippo, jr.*, Inorg. Chem. **11**, 3140 (1972).
- ⁵ *F. A. Cotton, B. A. Frenz, J. R. Ebner und R. A. Walton*, Inorg. Chem. **15**, 1630 (1976).
- ⁶ *S. A. Best, T. J. Smüh und R. A. Walton*, Inorg. Chem. **17**, 99 (1978).
- ⁷ *N. B. Colthup, L. H. Daly und S. E. Wiberly*, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, S. 411. New York: Academic Press. 1964.
- ⁸ *J. V. Brenčič und P. Šegedin*, Z. anorg. allg. Chem. **423**, 266 (1976).
- ⁹ *G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson*, Acta Crystallogr. **A 27**, 368 (1971).
- ¹⁰ *D. T. Cromer und J. T. Waber*, Acta Crystallogr. **18**, 104 (1965).
- ¹¹ *D. T. Cromer*, Acta Crystallogr. **18**, 17 (1965).
- ¹² The X-Ray System (*J. M. Stewart*, Hrsg.). Computer Science Center, University Maryland (1970).
- ¹³ *F. A. Cotton*, Chem. Soc. Rev. **4**, 27 (1975).
- ¹⁴ *J. V. Brenčič und F. A. Cotton*, Inorg. Chem. **9**, 346 (1970).
- ¹⁵ *M. J. Bennet, J. V. Brenčič und F. A. Cotton*, Inorg. Chem. **8**, 1060 (1969).
- ¹⁶ *F. A. Cotton und B. J. Kalbacher*, Inorg. Chem. **15**, 522 (1976).

- ¹⁷ *R. Saillant, R. B. Jackson, W. E. Streib, K. Folting und R. A. D. Wentworth, Inorg. Chem.* **403**, 218 (1974).
- ¹⁸ *J. V. Brenčič, Z. anorg. allg. Chem.* **403**, 218 (1974).
- ¹⁹ *A. Mawby und G. E. Pringle, J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 517 (1972).
- ²⁰ *M. G. B. Drew und J. D. Wilkins, J. Chem. Soc. Dalton* **1973**, 2664.
- ²¹ *D. Babel, J. Solid State Chem.* **4**, 410 (1972).
- ²² *J. V. Brenčič, I. Leban und P. Šegedin, Z. anorg. allg. Chem.* **427**, 85 (1976).
- ²³ *J. A. Potenza, R. J. Johnson und J. San Filippo, jr., Inorg. Chem.* **15**, 2215 (1976).