

Pt-Pt-Bindungen kürzer^[6], doch sind Pt-Pt-Wechselwirkungen nicht ausgeschlossen^[7]. P2 liegt in der Ebene der Pt-Atome, P3 und P3' befinden sich 0.627(4) Å darüber bzw. darunter. Der Winkel Pt2-P2-Pt2' beträgt in **1b** · 2CH₂Cl₂ 86.1(1)°, in **1a** 103.1(1)°. Der Phenylring an Pt1 steht in **1a** senkrecht zur Pt₃-Ebene, in **1b** · 2CH₂Cl₂ beträgt der Winkel 59.2(3)°. In **1b** · 2CH₂Cl₂ wurde keine Wechselwirkung zwischen Cluster und Lösungsmittel beobachtet.

Die beiden 44e-Cluster **1a** und **1b** enthalten formal zwei Pt^I- und ein Pt^{II}-Zentrum. Die 4e_{3z}-Bindung führt entweder zu zwei kurzen und einem langen oder zu drei mittleren Pt-Pt-Abständen. **1** ist bisher der einzige Pt-Cluster, der Gerüstisomerie zeigt. Diese Isomerie ist bei Clustern selten und von großem Interesse^[11]. Nach ersten MO-Berechnungen kann dies an den starken σ-Donorliganden einerseits und der geringen Energiedifferenz zwischen den beiden Isomeren andererseits liegen^[8]. Die Flexibilität des μ-PR₂-Liganden ermöglicht große Unterschiede in den Metall-Metall-Abständen; schon Packungseffekte und Wechselwirkungen mit Lösungsmitteln können größere Strukturänderungen bewirken. ³¹P-NMR-chemische Verschiebungen der Phosphido-Liganden (in Lösung) und M-PPh₂-M-Winkel (im Festkörper) können nach den hier mitgeteilten Befunden nur bedingt korreliert werden. **1a** und **1b** · 2CH₂Cl₂ können zu Phosphido-verbrückten heteronuclearen Clustern umgesetzt werden, wie ihre Reaktion mit Co₂(CO)₈ in Toluol demonstriert, bei der PtCo-Cluster entstehen^[9].

Eingegangen am 17. Mai,
in veränderter Fassung am 18. Juli 1985 [Z 1303]

- [1] E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* 65 (1985) 219.
- [2] a) P. Braunstein, D. Matt, O. Bars, M. Louér, D. Grandjean, J. Fischer, A. Mischler, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 79; b) K. Natarajan, L. Zsolnai, G. Huttner, *ibid.* 220 (1981) 365; c) E. Keller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1111; d) J. P. Collman, R. K. Rothrock, R. G. Finke, E. J. Moore, F. Rose-Munch, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 146; e) W. C. Fultz, A. L. Rheingold, P. E. Kreter, D. W. Meek, *ibid.* 22 (1983) 860; f) R. J. Haines, N. D. C. T. Steen, R. B. English, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2229; g) R. A. Jones, T. C. Wright, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* 2 (1983) 470; h) S. Rosenberg, R. R. Whittle, G. L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5934; i) Y. F. Yu, J. Gallucci, A. Wojciecki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 653; j) A. D. Horton, M. J. Mays, P. R. Raithby, *ibid.* 1985, 247.
- [3] 0.75 g (1.00 mmol) [Pt(C₂H₄)(PPh₃)₂] in 50 mL Aceton werden 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird ein rotes, feinkristallines Pulver von **1a** abfiltriert (0.10 g, 17%). Umkristallisation aus heißem Aceton ergibt hellrote Nadeln, die für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignet sind. Kristallisation aus CH₂Cl₂/Pentan bei -20°C ergibt dunkelrote Kristalle von **1b** · 2CH₂Cl₂. Korrekte Elementaranalyse. IR (KBr) **1a**/**1b**: ν = 528 (s), 517 (m), 503 (m), 485 (vs), 455 (w) cm⁻¹.
- [4] Siemens AED-Diffraktometer (MoK_α). **1a**: Cmc 2, Z = 4, a = 22.192(10), b = 17.650(9), c = 18.182(8) Å, V = 7122(6) Å³, 3° < θ < 22°, 2346 unabhängige Reflexe, 1293 beobachtete mit I ≥ σ(I), R = 0.080, R_w = 0.098. **1b** · 2CH₂Cl₂: C2/c, Z = 4, a = 21.390(10), b = 18.471(9), c = 19.021(11) Å, β = 105.27(5)°, V = 7250(7) Å³, 3° < θ < 27°, 7691 unabhängige Reflexe, 4348 beobachtete mit I ≥ σ(I), R = 0.045, R_w = 0.055. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51522, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] N. J. Taylor, P. C. Chieh, A. J. Carty, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 448.
- [6] a) R. Bender, P. Braunstein, J. M. Jud, Y. Dusausoy, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4489; b) P. L. Bellon, A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 1671; c) J. P. Barbier, R. Bender, P. Braunstein, J. Fischer, L. Ricard, *J. Chem. Res. Synop.* 1978, 230; *J. Chem. Res. Miniprint* 1978, 2913.
- [7] L. J. Farrugia, J. A. K. Howard, P. Mitrprachachon, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 1134.
- [8] R. Bender, P. Braunstein, A. Dedieu, E. Sappa, A. Tiripicchio, unveröffentlicht.
- [9] R. Bender, P. Braunstein, unveröffentlicht.

Polymeres

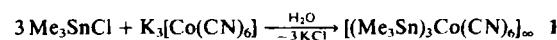
Tris(trimethylzinn(iv))hexacyanocobaltat(III): Ein verhindertes „Super-Berlinerblau“-Analogon und sein Tris(trimethylzinn(iv))-Homologe**

Von Kenan Yünlü, Nils Höck und R. Dieter Fischer*

Professor Helmut Behrens zum 70. Geburtstag gewidmet

Organouran(IV)- und -zinn(IV)-Verbindungen des Typs R₃MX oder [R₃MX]_q von pseudotetraedrischer (ψ-T_d) bzw. trigonal-bipyramidaler (tbp) Konfiguration (M = U: R = η⁵-C₅H₅ = Cp; M = Sn: R = Alkyl oder Aryl; X und Y = Halogenid, Pseudoohalogenid; q = 0, +1, -1) zeigen ähnliches chemisches Verhalten^[11]. Mehrere Beobachtungen^[2-6] lassen erwarten, daß solche tbp-Einheiten beider Metalle (z. B. mit X = Y = CN⁻) d-Übergangsmetall-Ionen Mⁿ⁺ (M) in ein-, zwei- und dreidimensional vernetzte Koordinationspolymere {Mⁿ[(CN)₂MR₃]_n}_∞ ≈ {(R₃M)_nM'(CN)_{2n}}_∞ (n = 1-3) einbauen können. Besonderes Interesse verdienen Verbindungen mit n = 3, in deren Gitterverband von organischen Gruppen „ausgepolsterte“ Hohlräume vorliegen sollten.

Die luftstabile Verbindung **1** entsteht spontan und quantitativ in wässriger Lösung^[7].



Der feine, weiße Niederschlag läßt sich leicht reinigen; **1** ist in gängigen Solventien^[8] unlöslich. Die signalarmen Schwingungsspektren bestätigen, daß **1** kein H₂O enthält; das Absorptionsverhalten im ν(CN)-Bereich spricht für schwach gestörte O_h-Symmetrie der Co(CN)₆-Einheiten, während die Sn-Atome einheitlich tbp-koordiniert erscheinen (ψ-D_{3h}-Symmetrie)^[9, 10]. Das Festkörper-⁵⁹Co-NMR-Spektrum^[11] zeigt ein breites Singulett; dessen Hochfeld-Verschiebung und die höheren ν(CN)-Werte von **1** gegenüber denen von K₃[Co(CN)₆] sprechen für Co-C≡N→Sn-Brücken^[12]. Im ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektrum^[13] erscheint ein auch bezüglich ΔE^[14] mit tbp-Koordination vereinbares Dublett. Das Röntgen-Pulverdiagramm^[15] zeigt auffällig scharfe Reflexe, deren Lagen ein kubisches Gitter ausschließen.

Die Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse^[16] bestätigt das Vorliegen verzerrt-okaedrischer Co(CNSn)₆-Fragmente (C_i-Mikrosymmetrie) tbp-konfigurierter N₂SnMe₃-Einheiten und einer vollständigen dreidimensionalen Vernetzung (Abb. 1). Überraschenderweise ist nur ein Drittel aller Co-C≡N-Sn-Einheiten linear und Bestandteil linearer Ketten (Winkel zwischen nicht parallelen (CoCNSnNC)_∞-Ketten: 80°); alle übrigen Co-C≡N-Sn-Fragmente sind am N-Atom abgeknickt (157.7 oder 146.2°^[17]). Die zwei im Gitter nebeneinander vorliegenden, nicht identischen trans-(CN)₂SnMe₃-Einheiten sind schwingungsspektroskopisch ununterscheidbar^[18].

Verbindung **1** bildet hier nicht ein ebenfalls denkbare quasi-kubisches Isomer mit ausschließlich linearen (-CoCNSnNC)_∞-Ketten („Super-Berlinerblau“-Analogon; für Co₈-Würfel der Kantenlänge 10.62 Å ρ_{ber.} = 0.978 g · cm⁻³^[16]). Die bereits relativ kurzen C···C-Abstände von Methyl-Gruppen verschiedener Sn-Atome (z. B. C4···C8, C4···C7, C5···C8: 3.65-3.70 Å) sowie die

[*] Prof. Dr. R. D. Fischer, Dr. K. Yünlü, Dipl.-Chem. N. Höck
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Chemie des Tricyclopentadienyl-uran(IV)-Kations in wässriger Lösung,
4. Mitteilung. Wir danken J. P. Jacobsen für seine Mitarbeit. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 3. Mitteilung: [1a].

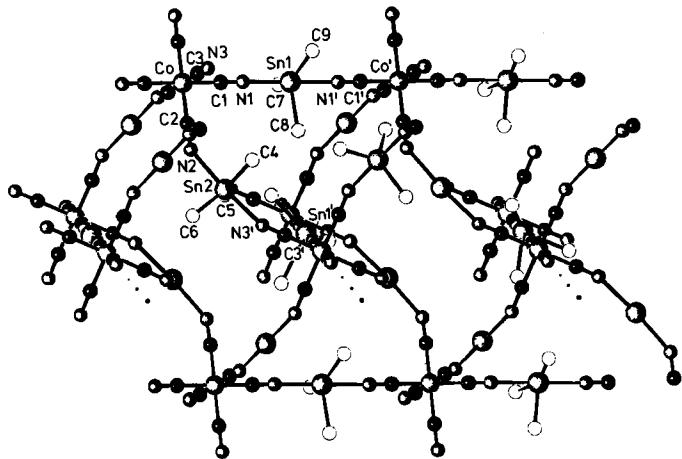


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung eines Ausschnitts aus dem Gitter von 1. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Co-C1 1.87(2), Sn1-N1 2.35(1), C1-N1 1.10(2), Sn2-C4 2.15(3), Sn2-C5, Sn2-C6 2.083; C1-Co-C3 90.2(8), N2-Sn2-N3 173.5(7), C1-N1-Sn1 178.3(2), C2-N2-Sn2 146.5(2), C3-N3-Sn2 157.6(2), C4-Sn2-C5 120.9(1), C5-Sn2-C6 125.7(1), C4-Sn2-C6 113.3(1).

merklich gestörte C_3 -Symmetrie des Sn2-C4-C5-C6-Fragments (Abb. 1) schließen die Möglichkeit nicht aus, daß durch zunehmenden Raumbedarf der Gruppe R ($R+Me$) auch ein Rückgang der CNSn-Abwinkelung ($\rightarrow 180^\circ$) und eine merkliche Gitteraufweitung und -Vereinfachung erzwungen werden.

Der zu 1 quasi homologe, extrem lufempfindliche Urankomplex $[(\text{Cp}_3\text{U})_3\text{Co}(\text{CN})_6]_\infty$ 2 fällt beim Zusammengießen konzentrierter wäßriger Lösungen von Cp_3UCl und $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ als hellgrüner, kolloiddisperser Niederschlag an^[19]. Für einen gleichfalls polymeren Aufbau von 2 sprechen seine Nichtflüchtigkeit im Hochvakuum^[20], die beachtliche thermische Stabilität^[21] sowie die Schwerlöslichkeit in einer Vielzahl von Solventien^[22]. Das NIR/VIS-Absorptionsspektrum^[23] zeigt die für tbp-konfigurierte $[\text{Cp}_3\text{UX}_2]^\text{4-}$ -Systeme sehr charakteristischen f-f-Ligandenfeldübergänge. Das Auftreten von nur einer $\nu(\text{CN})$ -Absorption im IR-Spektrum^[23] ist mit einer denkbaren „Super-Berlinerblau“-analogen Struktur grundsätzlich vereinbar. Vergleichende Betrachtungen an Raummodellen von 1 und 2 machen deutlich, daß die ausgedehnten Cp-Liganden die Innenwände der einzelnen Co_8 -Würfel vorteilhafter (durch im Mittel neun Cp-Einheiten pro Co_8 -Würfel) „ausfüllen“ könnten als Methyl-Liganden, wobei kleinere UNC-Winkel als 180° kaum mehr auftreten sollten^[24]. Aus einer äquimolaren Lösung von Me_3SnCl und Cp_3UCl fällt nach Zugabe von $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ein hellgrüner, überraschend Sn-arm (Sn : U $\approx 1 : 3$), minutenlang lufstabil Niederschlag 3 aus ($\text{Fp} = 250^\circ\text{C}$ (Zers.)), der sich IR-spektroskopisch von 2 praktisch nicht unterscheidet.

Eingegangen am 31. Mai,
in veränderter Fassung am 9. Juli 1985 [Z 1324/1325]

CAS-Registry-Nummern:

1: 98104-58-6 / 2: 98088-33-6 / $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$: 13963-58-1 / $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$: 1066-45-1 / Cp_3UCl : 1284-81-7 / Berlinerblau: 12240-15-2.

- [1] Vgl. hierzu: a) R. D. Fischer, E. Klähne, G. R. Sienel, *J. Organomet. Chem.* 238 (1982) 99; b) K. W. Bagnall, M. J. Plews, D. Brown, R. D. Fischer, E. Klähne, G. W. Landgraf, G. R. Sienel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 1999.
- [2] R. D. Fischer, G. R. Sienel, G. W. Landgraf, H. Wagner in U. Croatto, M. Graziani (Hrsg.): *Proc. 7th ICOMC*, Venedig (Italien), Sept. 1975, Abstr. Nr. 1.
- [3] R. D. Fischer, G. R. Sienel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 419 (1976) 126.
- [4] R. D. Fischer, G. R. Sienel, *J. Organomet. Chem.* 156 (1978) 383.
- [5] R. D. Fischer, K. Yünlü, *Proc. 28. IUPAC-Congr.*, Vancouver (Kanada), Aug. 1981, Abstr. Nr. IN 28.
- [6] K. Yünlü, *Dissertation*, Universität Hamburg 1983.

[7] 1: Zu 20 mL einer klaren wäßrigen Lösung von 1.3 g (6.5 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ in H_2O wird langsam unter Rühren eine Lösung von 0.72 g (2.1 mmol) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ in 20 mL H_2O getropft. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert (G4-Fritte), mit 100 mL H_2O portionsweise gewaschen und im Trockenschrank bei 100°C ca. 1 h getrocknet. $\text{Fp} = 335^\circ\text{C}$ (Zers.). IR (KBr): $\nu = 3000$ (m, br.), 2915 (m), 1198 (w), 790 (vs, br.), 438 (vs, br.); Raman: $\nu = 2995$ (s, br.), 2920 (vs), 1210 (m, br.). – Korrekte Elementaranalysen. Entsprechende Umsetzungen wurden erfolgreich auch mit $R = \text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ und C_5H_11 sowie mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ anstelle von $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($R = \text{CH}_3$) durchgeführt [6].

[8] Zum Beispiel H_2O , Tetrahydrofuran (THF), C_6H_6 , CCl_4 , jedoch nicht Dimethylsulfoxid oder Mineralsäuren.

[9] IR: Perkin Elmer Modell 325, Nujol-Anreibung $\nu = 2172$ (s, CN), 2155 (vs, br., CN), 554 (s, $(\text{SnC})_\text{u}$) cm^{-1} ; KBr: $\nu = 2175$ (undeutlich, sh), 2157 (s).

[10] Raman-Spektrometer Cary (Varian) Modell 82; ca. -200°C (bei Raumtemperatur sehr schlechtes Streuvermögen), $\nu = 2195$ (vs), 2180 (s), 2170 (sh, br.), 556 (m, br., $(\text{SnC})_\text{u}$), 524 (s, $(\text{SnC})_\text{sym}$) cm^{-1} . Wir danken Prof. H. Schomborg, Kiel, für die Messungen.

[11] JEOL Modell JNM-C-60 HL ($\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ /H₂O ext.); $\delta = -225$. Wir danken Dr. W.-D. Basler, Hamburg, für die Messung.

[12] Vgl. hierzu: a) D. R. Eaton, C. V. Rogerson, A. C. Sandercock, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 1365; b) H. Siebert, M. Weise, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 669.

[13] Mößbauer-Spektrometer FHT 400 (Friesike und Höpflner); γ -Quelle: CaSnO_2 ; Standard: SnO_2 ; -150°C ; $\delta = 1.72$; $\Delta E = 3.84 \text{ mm s}^{-1}$. Wir danken Prof. K. Nagorny, Hamburg, für die Messung.

[14] Vgl. hierzu: K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. van der Helm, D. Cunningham, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2402, zit. Lit.

[15] Debye-Scherrer-Verfahren; Pulverdiffraktometer Philips PW 1050 ($\text{CuK}\alpha$, Ni-Filter); wir danken Dr. W. Metz, Hamburg, für die Messung.

[16] a) Farblose, durchscheinende Kristalle von 1 entstehen aus einer zunächst klaren THF/H₂O-Lösung (ca. 80 mL THF, 10–15 mL H₂O) von 1.75 g (9 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und 0.96 g (3 mmol) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ nach etwa 7 d bei 4°C ; b) Strukturbestimmung: Hilger und Watts (Y290)-Vierkreisdiffraktometer, $M_{\text{eff}} = 0.71069 \text{ \AA}$, 18°C , $\rho_{\text{exp}} = 1.50 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.58 \text{ g cm}^{-3}$; Raumgruppe P2; wegen hier unbefriedigender Standardabweichungen wurde auch in C2/c verfeinert (75 nicht berücksichtigte Reflexe mit $4\sigma \leq I \leq 15\sigma$). Die Ergebnisse beider Rechnungen unterscheiden sich nur durch die Lagen der Methylgruppen auf den linearen $[-\text{CoCNSNC}-]_n$ -Ketten: $a = 16.857(6)$, $b = 12.941(7)$, $c = 14.664(5) \text{ \AA}$, $\beta = 106.99(3)^\circ$, $V = 3083(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $6/20$ -Scan ($4^\circ < 2\theta < 50^\circ$); aus 5940 großteilige symmetrieverwandten Reflexen ergeben sich (in C2/c) 1123 unabhängige Reflexe mit $|I|/I > 3\sigma$; $\sigma = 0.0780$. – Wir danken Dr. J. Kopf, Hamburg, für Diskussionen. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51436, den Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[17] Nichtlineare MNC-Verknüpfungen sind z. B. auch in Koordinationspolymern des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ions nachgewiesen worden. a) $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$; Zn–N–C 155–158°; P. Gravereau, E. Garnier, A. Hardy, *Acta Crystallogr. B* 35 (1979) 2843; b) $\text{KCe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ce–N–C 155.9°; D. F. Mullica, W. O. Milligan, J. D. Oliver, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 15 (1979) 1; c) nahezu linear gebaut, jedoch nicht spiegelsymmetrisch ($\text{v}-\text{D}_{3h}$), ist das tbp-Kation $[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$; Sn–N–C 168–173°, Sn–N 2.37–2.47 \AA ; W. A. Nugent, R. J. McKenney, R. L. Harlow, *Organometallics* 3 (1984) 1315.

[18] Zwei gleichfalls nicht äquivalente Me_3SnO_2 -Einheiten liegen im eindimensionalen Polymer TMSP $[\text{TMSP}]_\infty$ vor [14].

[19] 2: 1.92 g (4.1 mmol) Cp_3UCl werden auf einer G-4-Schlenk-Fritte in ca. 150 mL O₂-freiem H₂O gelöst (N₂-Atmosphäre). Zu der nach Filtration klaren, grünen Lösung wird rasch eine Lösung von 0.46 g (1.4 mmol) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ in 30 mL H₂O getropft. Der feindisperse, hellgrüne Niederschlag wird gesammelt, mit wenig H₂O gewaschen und ca. 2 h im Hochvakuum (ca. 30°C) getrocknet. – Ausbeute: 1.1 g (61.8%). Korrekte Elementaranalyse. – Paramagnetismus: $\mu_{\text{eff}}(293 \text{ K}) = 2.30 \text{ B.M.}$ [25]; ein Röntgen-Pulverdiagramm ließ sich nicht erhalten [15].

[20] Im Gegensatz zu den tbp-Systemen $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{NCS})(\text{NCCl}_3)]$ und $[\text{Cp}_3\text{UCN}]_\infty$ [1] liefert 2 unterhalb 200°C kein erkennbares Massenspektrum.

[21] $\text{Fp} \geq 310^\circ\text{C}$ (Zers.); zum Vergleich: $[\text{Cp}_3\text{UNCS}]$: $\text{Fp} = 180^\circ\text{C}$ (Zers.), $[\text{Cp}_3\text{UCN}]_\infty$: $\text{Fp} = 200^\circ\text{C}$ (Zers.), siehe [1b].

[22] Zum Beispiel H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3CN , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, THF, C_6H_6 .

[23] NIR/VIS: Cary 17-Spektrometer; Teflon-Preßling in Transmission; $\nu = 16470$ (s), 9700 (w), 7735 (s), 6486 (vs) cm^{-1} [1, 4, 6]. IR (KBr: Nujol): $\nu = 2145 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta\nu$ gegenüber $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$: $+20 \text{ cm}^{-1}$.

[24] Vgl. hierzu auch Raummodell (a) des anionischen tbp-Systems $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{NbW}_2\text{O}_1)_2]^{4-}$: V. W. Day, W. G. Klemperer, D. J. Maltbie, *Organometallics* 4 (1985) 104.

[25] Wir danken Prof. B. Kanellakopulos, Karlsruhe, für Suszeptibilitätsmessungen im Bereich 4.2–320 K.