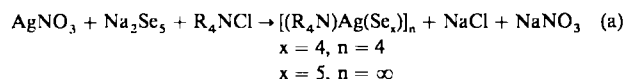


# Gegenion-abhängige Strukturunterschiede bei Silberpolyseleniden; Struktur der neuen Komplexanionen [Ag(Se<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, [Ag(Se<sub>5</sub>)<sub>n</sub>]<sup>⊖</sup> und [Ag<sub>4</sub>(Se<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-⊖\*</sup>

Von *Mercouri G. Kanatzidis\** und *Song-Ping Huang*

Die Chemie von Metallpolychalkogeniden, besonders mit schwereren Chalkogenen, hat in letzter Zeit reges Interesse gefunden<sup>[1]</sup>. Die Hauptgründe hierfür sind die potentielle Verwendbarkeit dieser Verbindungen als Vorläufer für Festkörpermateriale für die Elektronik<sup>[2, 3]</sup> und die faszinierende und bis jetzt nicht vorhersagbare Strukturchemie der schwereren Polychalkogenide, die sich oft von der entsprechenden Polysulfide unterscheidet<sup>[1, 4]</sup>. Wir haben vor kurzem über Polychalkogenide der Gruppe 11 mit der allgemeinen Formel [M(Q<sub>x</sub>)<sub>n</sub>]<sup>⊖</sup> berichtet (n = 4, M = Cu, Q = S<sup>[5]</sup> und M = Ag, Q = Se<sup>[6]</sup>), die alle verschiedene eindimensionale Strukturen aufweisen. So kristallisiert z. B. [Ag(Se<sub>4</sub>)<sub>n</sub>]<sup>⊖</sup> aus einer Dimethylformamid(DMF)-Lösung von Ag<sup>⊕</sup> und Se<sub>4</sub><sup>2-</sup> mit Ph<sub>4</sub>P<sup>⊕</sup> als Kation. Da Ag<sup>⊕</sup>/Se<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Mischungen in stark polaren Lösungsmitteln sehr labil sind und eine Vielzahl von Spezies an Komplexgleichgewichten beteiligt ist<sup>[7]</sup>, nahmen wir an, ein solches System ließe sich besonders gut durch Variation wichtiger Kristallisationsfaktoren wie der Natur des Gegenions beeinflussen; dadurch sollten sich verschiedene Ag/Se-Endprodukte erhalten lassen. Hier berichten wir über Synthese und Struktur<sup>[8]</sup> von zwei neuen [M(Q<sub>x</sub>)<sub>n</sub>]<sup>⊖</sup>-Komplexen, [Et<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>[Ag(Se<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] **1** und {[Me<sub>4</sub>N]-[Ag(Se<sub>5</sub>)<sub>n</sub>]}<sub>n</sub> **2**, sowie von [nPr<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Ag<sub>4</sub>(Se<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] **3**, das nicht zur [M(Q<sub>x</sub>)<sub>n</sub>]<sup>⊖</sup>-Familie gehört. Zu keiner der Verbindungen gibt es die Schwefel-Analoga.

Die Verbindungen **1** und **2** wurden durch Reaktion von AgNO<sub>3</sub> und R<sub>4</sub>NCl (R = Et, Me) mit Na<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> in DMF gemäß Gleichung (a) erhalten.



Die Struktur von [Ag(Se<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, das auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt, ist in Abbildung 1 oben dargestellt. Es handelt sich um ein diskretes Tetramer, das sich durch zwei Arten der Ag-Koordination auszeichnet. Ein planarer Ag<sub>4</sub>-Rhombus symmetrisch um das Inversionszentrum angeordnet, wird durch vier Se<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Liganden zusammengehalten. Zwei der Silberatome, Ag1 und Ag1', sind tetraedrisch koordiniert, die anderen beiden, Ag2 und Ag2', trigonal-planar. Die verbrückenden Se<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Liganden sind in zwei Gruppen aufgeteilt. In der einen verbrücken zwei Se<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Liganden drei Silberatome, Ag1, Ag1' und Ag2, wobei die Atome Se1 und Se4 vom μ<sub>2</sub>-Typ sind, in der anderen verbrücken zwei Se<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Liganden zwei Silberatome, wobei nur ein endständiges Atom, Se8, vom μ<sub>2</sub>-Typ ist. Die Tetraedergeometrie an Ag1 ist mit einer sehr langen Ag1-Se1-, „Bindung“ (2.901(1) Å), einer langen Ag1-Se1'-Bindung (2.708(1) Å) und zwei normal langen Bindungen, Ag1-Se8 und Ag1-Se4 (2.641(1) Å bzw. 2.644(1) Å) stark verzerrt. Das Ag1-Atom ist aus dem Zentrum des Se1/Se4/Se8/Se1'-Tetraeders in Richtung der Se1/Se4/Se8-Fläche verschoben.

[\*] Prof. M. G. Kanatzidis, S.-P. Huang  
Department of Chemistry and  
Center for Fundamental Materials Research  
Michigan State University  
East Lansing, MI 48824 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, und vom Center for Fundamental Materials Research der Michigan State University gefördert.

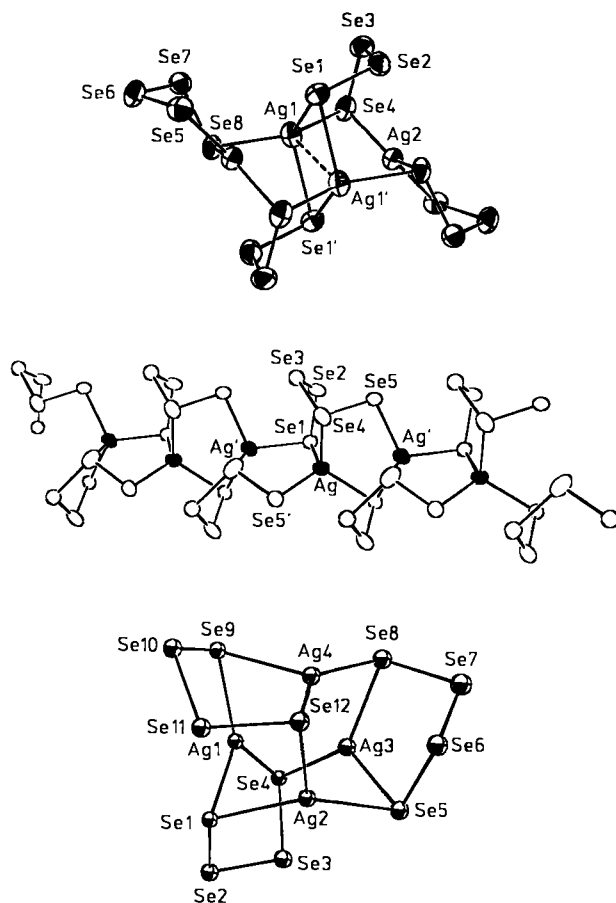


Abb. 1. Oben: Struktur von [Ag(Se<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> im Kristall. Abstände [Å]: Ag2-Se4 2.583(1), Ag2-Se5 2.596(1), Ag2-Se8 2.616(1), Se1-Se2 2.331(2), Se2-Se3 2.341(2), Se3-Se4 2.343(2), Se5-Se6 2.340(2), Se6-Se7 2.336(2), Se7-Se8 2.350(2). Winkel [°]: Se1-Ag1-Se1' 117.44(4), Se1-Ag1-Se4 95.47(4), Se1'-Ag1-Se4 100.43(4), Se1-Ag1-Se8 94.76(4), Se1'-Ag1-Se8 111.82(4), Se8-Ag1-Se4 136.47(4), Se5-Ag2-Se4 118.27(4), Se4-Ag2-Se8 134.52(4), Se5-Ag2-Se8 106.21(4). Mitte: Struktur von [Ag(Se<sub>5</sub>)<sub>n</sub>]<sup>⊖</sup> im Kristall. Abstände [Å]: Ag-Se1 2.633(2), Ag-Se1 2.670(3), Ag-Se4 2.756(2), Ag-Se5 2.648(3), Se1-Se2 2.334(3), Se2-Se3 2.329(3), Se3-Se4 2.362(4), Se4-Se5 2.324(4). Winkel [°]: Se1-Ag-Se1' 115.40(7), Se1-Ag-Se4 101.86(8), Se1-Ag-Se5 122.34(8), Se1-Ag-Se4' 110.62(8), Se1-Ag-Se5' 109.49(8), Se4-Ag-Se5 94.03(7), Ag-Se1-Ag' 91.11(7). Unten: Struktur von [Ag<sub>4</sub>(Se<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> im Kristall. Abstände [Å] (Standardabweichung 0.001 Å): Ag1-Ag2 3.005, Ag1-Ag3 3.074, Ag2-Ag3 3.022, Ag2-Ag4 3.193, Ag3-Ag4 2.990, Ag4-Ag1 3.017, Ag1-Se1 2.621, Ag1-Se4 2.614, Ag1-Se9 2.554, Ag2-Se1 2.588, Ag2-Se5 2.552, Ag2-Se12 2.710, Ag3-Se4 2.545, Ag3-Se5 2.680, Ag3-Se8 2.589, Ag4-Se8 2.567, Ag4-Se9 2.634, Ag4-Se12 2.592, Se1-Se2 2.371, Se2-Se3 2.311, Se3-Se4 2.357, Se5-Se6 2.352, Se6-Se7 2.306, Se7-Se8 2.366, Se9-Se10 2.367, Se10-Se11 2.316, Se11-Se12 2.361. Winkel [°] (Standardabweichung 0.02°): Se1-Ag1-Se4 104.52, Se1-Ag1-Se9 122.47, Se4-Ag1-Se9 132.97, Se1-Ag2-Se5 146.58, Se1-Ag2-Se12 101.15, Se5-Ag2-Se12 112.03, Se5-Ag3-Se4 119.72, Se5-Ag3-Se8 105.79, Se4-Ag3-Se8 134.14, Se8-Ag4-Se9 117.59, Se8-Ag4-Se12 136.83, Se9-Ag4-Se12 105.40. Mittelwert Ag-Se-Ag: 72(2).

Die Winkel an Ag1 weichen von den idealen Tetraederwinkeln stark ab, so daß sich die Geometrie an Ag1 am ehesten als zwischen trigonal-planar und tetraedrisch liegend beschreiben läßt. Die Ag...Ag-Abstände betragen: Ag1-Ag1' 2.917(1) Å, Ag1-Ag2 3.178(1) Å, Ag1-Ag2' 3.482(1) Å. Der chelatbildende Se<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ligand an Ag1 weist eine Twist-Boot-Konformation auf, der an Ag2 „Briefumschlag“-Konformation.

Im Gegensatz zum Aufbau von **1** (diskrete Anionen) setzt sich **2** aus Me<sub>4</sub>N<sup>⊕</sup>-Kationen ohne Wechselwirkung untereinander und aus eindimensionalen, nicht zentrosymmetrischen [Ag(Se<sub>5</sub>)<sub>n</sub>]<sup>⊖</sup>-Makroanionen zusammen (Abb. 1 Mitte). Die Struktur von [Ag(Se<sub>5</sub>)<sub>n</sub>]<sup>⊖</sup> weicht in doppelter Hinsicht von der des vor kurzem beschriebenen [Ag(Se<sub>4</sub>)<sub>n</sub>]<sup>⊖</sup> **4**<sup>[6]</sup> ab. Zum einen finden sich in **2** Se<sub>5</sub><sup>2-</sup>- anstelle von Se<sub>4</sub><sup>2-</sup>-

Liganden mit einer im Vergleich zu 4 andersartigen Bindungsweise; zum anderen ist das Ag-Atom in 2 tetraedisch koordiniert gegenüber trigonal-planar in 4. Die  $\text{Se}_2^{2-}$ -Liganden verbrücken drei Ag-Atome auf völlig neue Art. Dabei erfolgt die Chelatbindung des  $\text{Se}_2^{2-}$ -Liganden über das erste und das vierte Se-Atom unter Bildung eines fünfgliedrigen Ringes. Das fünfte, endständige Se-Atom ist an ein benachbartes Ag-Atom gebunden. Die gesamte  $[\text{Ag}(\text{Se}_2)]_n^{n+}$ -Kette kann als das Ergebnis einer Verknüpfung fünfgliedriger  $\text{AgSe}_4$ - und  $\text{Ag}_2\text{Se}_3$ -Ringe betrachtet werden. Die Struktur von  $[\text{Ag}(\text{Se}_2)]_n^{n+}$  unterscheidet sich auch von der des kürzlich beschriebenen  $\alpha$ - und  $\beta$ - $[\text{Cu}(\text{S}_4)]_n^{n+}$  und repräsentiert ein neues eindimensionales Strukturmodell.

Der Übergang zu  $n\text{Pr}_4\text{N}^+$  als Gegenion führte interessanterweise zu einem Komplexanion völlig anderer Zusammensetzung:  $[\text{Ag}_4(\text{Se}_4)_3]^{2-}$ . In diesem Anion bilden Silberatome ein Tetraeder, das durch drei  $\text{Se}_2^{2-}$ -Liganden zusammengehalten wird, wodurch ein stark verzerrtes zentrales adamantanartiges  $\text{Ag}_4\text{Se}_6$ -Gerüst gebildet wird, in dem alle  $\text{Ag}^+$ -Ionen trigonal-planar koordiniert sind (Abb. 1 unten). Die Chelatbildungsweise der  $\text{Se}_2^{2-}$ -Liganden ähnelt der in der isostrukturellen Reihe  $[\text{M}_4(\text{Q})_x(\text{Q}_5)_{3-x}]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Q} = \text{S}^{(9)}, \text{Se}^{(10)}; \text{M} = \text{Ag}, \text{Q} = \text{Se}^{(10)}$ ). Im Gegensatz zur Fehlordnung, die man bei den Polyselenid-Liganden in  $[\text{Ag}_4(\text{Se}_4)_x(\text{Se}_5)_{3-x}]^{2-}$  (das mit  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  kristallisiert) findet, kristallisiert 3 nur mit  $\text{Se}_4^{2-}$ -Liganden und ohne Fehlordnung.

Nach den hier beschriebenen Ergebnissen scheint die  $\text{Ag}^+$ -Koordinationsphäre von der Größe des Gegenions abzuhängen. Große Kationen wie  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  und  $n\text{Pr}_4\text{N}^+$  bewirken eine niedrigere  $\text{Ag}^+$ -Koordinationszahl (d. h. trigonal-planar bei 3 und 4), während kleine wie  $\text{Me}_4\text{N}^+$  höhere Koordinationszahlen begünstigen (d. h. tetraedisch bei 1). Offensichtlich stabilisieren Gegenionen mittlerer Größe wie  $\text{Et}_4\text{N}^+$  die dazwischenliegende durchschnittliche Koordinationszahl 3.5 (sowohl trigonal-planar als auch tetraedisch). Eine solche systematische Korrelation der Größe des Gegenions mit der Koordinationszahl der Münzmetalle ist bereits bei den  $\text{R}_4\text{N}^+/\text{M}^+/\text{Halogenid}$ -Systemen ( $\text{M} = \text{Cu}^+, \text{Ag}^+$ ) beobachtet worden<sup>[11]</sup> und wurde jüngst auch bei anderen Metall/Ligand-Systemen gefunden<sup>[12]</sup>.

Es ist zu erwarten, daß diese Effekte nicht auf die  $\text{Ag}^+/\text{Se}_2^{2-}$ -Systeme beschränkt sind; ähnliche, allerdings nicht unbedingt analoge Ergebnisse dürften bei verwandten Spezies in diesem System ( $\text{Cu}^+, \text{Au}^+$  und  $\text{S}_2^{2-}, \text{Te}_2^{2-}$ ) resultieren; jedenfalls sind die Metall-Koordinationszahlen (KZ), die man in  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{KCuS}_4$ <sup>[5]</sup> (KZ = 4),  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{-}[\text{NH}_4][\text{Cu}_3(\text{S}_4)_3]$ <sup>[13a]</sup> (KZ = 3),  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Au}_2\text{S}_8]$ <sup>[9]</sup> (KZ = 2),  $[\text{Ph}_4\text{P}]_4[\text{M}_2\text{S}_{20}]$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{[13b]}, \text{Ag}^{[14a]}$ ) (KZ = 3),  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{-}[\text{Ag}_2(\text{S}_6)_2]$ <sup>[14b]</sup> (KZ = 2),  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ag}(\text{S}_9)] \cdot \text{S}_8$ <sup>[14c]</sup> (KZ = 2) und  $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{S}_9)]$ <sup>[15]</sup> (KZ = 2) findet, hiermit in Einklang.

## Arbeitsvorschriften

Die Versuche wurden in einer Handschuhbox unter Inertgas durchgeführt.  $\text{Na}_2\text{Se}_3$  wurde durch Auflösen der Elemente (in stöchiometrischem Verhältnis) in flüssigem Ammoniak hergestellt. Alle Verbindungen ergaben zufriedenstellende Elementaranalysen.

1 und 2: Die Reaktion von 0.30 mmol  $\text{AgNO}_3$  mit 2 Äquiv.  $\text{Na}_2\text{Se}_3$  in 50 mL DMF in Gegenwart von 1 Äquiv.  $\text{Et}_4\text{NCl}$  bzw.  $\text{Me}_4\text{NCl}$  ergibt eine dunkelbraune Lösung, die nach Filtration und Verdünnen mit Ether rote Nadeln von 1 bzw. 2 in 96 bzw. 93% Ausbeute liefert.

3: Die Reaktion von 0.60 mmol  $\text{AgNO}_3$  mit 1 Äquiv.  $\text{Na}_2\text{Se}_3$  in 50 mL DMF in Gegenwart von 1 Äquiv.  $n\text{Pr}_4\text{NCl}$  ergibt eine dunkelbraune Lösung, die nach Filtration und Verdünnen mit Ether rote Nadeln von 3 in 75% Ausbeute liefert.

- [1] a) R. W. M. Wardle, S. Bhaduri, C.-N. Chau, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1747–1755; b) W. A. Flomer, S. C. O'Neal, A. W. Cordes, D. Jetter, J. W. Kolis, *ibid.* 27 (1988) 969–971; c) W. A. Flomer, S. C. O'Neal, W. T. Pennington, D. Jeter, A. W. Cordes, J. W. Kolis, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1768–1769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1702–1703; d) R. W. M. Wardle, C. H. Mahler, C.-N. Chau, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2790–2795; e) S. C. O'Neal, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1971–1973; f) W. A. Flomer, J. W. Kolis, 197th ACS Natl. Mtg., Dallas TX, USA 1989, Abstr. INOR 327; g) J. Adel, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1094–1100; h) B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, F. A. Cotton, B. Wilson, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4085–4094; i) H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* 89 (1984) L11–L13.
- [2] a) M. L. Steigerwald, *Chem. Mater.* 1 (1989) 52–57; b) M. L. Steigerwald, C. E. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4228–4231; c) M. L. Steigerwald, C. R. Sprinkle, *Organometallics* 7 (1988) 245–246; d) *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7200–7201.
- [3] a) R. C. Haushalter, D. P. Goshorn, M. G. Sewchok, C. B. Roxlo, *Mater. Res. Bull.* 22 (1987) 761–768; b) R. C. Haushalter, C. M. O'Connor, J. P. Haushalter, A. M. Umarji, G. K. Shenoy, *Angew. Chem.* 96 (1984) 147–148; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 169–170; c) R. C. Haushalter, C. M. O'Connor, A. M. Umarji, G. K. Shenoy, C. K. Saw, *Solid State Commun.* 49 (1984) 929–933.
- [4] a) A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 31 (1987) 89–122; b) M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 742–757; c) A. Müller, *Polyhedron* 5 (1986) 323–340.
- [5] M. G. Kanatzidis, Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3767–3769.
- [6] M. G. Kanatzidis, S.-P. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 760–761.
- [7] Von diesen Verbindungen in DMF-Lösung erhaltene Daten wie UV/VIS- und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren stimmen mit den entsprechenden Daten von  $\text{Se}_2^{2-}$ -Lösungen überein; dies weist auf eine vollständige Dissoziation in  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Se}_2^{2-}$  hin.
- [8] a) Kristalldaten für  $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{Ag}(\text{Se}_4)]_4$  1: monoklin,  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 16.229(3)$ ,  $b = 11.480(5)$ ,  $c = 17.171(3)$  Å,  $\beta = 106.06(1)^\circ$ ,  $V = 3074$  Å<sup>3</sup> bei  $25^\circ\text{C}$ ,  $2\theta_{\text{max}}(\text{MoK}\alpha) = 45^\circ$ , Zahl der gemessenen Reflexe: 8020, Zahl der unabhängigen Reflexe: 4260, Zahl der Reflexe mit  $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ : 2510, Zahl der Variablen: 253, Zahl der Atome: 68. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt,  $\mu = 106.5$  cm<sup>-1</sup>. Die Minimum- und Maximumkorrektur betrug 0.40 bzw. 0.99.  $R = 0.028$  und  $R_w = 0.030$ . b) Kristalldaten für  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Ag}(\text{Se}_4)]_n$  2: monoklin,  $Cc$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 11.350(2)$ ,  $b = 18.764(3)$ ,  $c = 7.434(1)$  Å,  $\beta = 124.59(1)^\circ$ ,  $V = 1303.4$  Å<sup>3</sup> bei  $25^\circ\text{C}$ ,  $2\theta_{\text{max}}(\text{MoK}\alpha) = 44^\circ$ , Zahl der gemessenen Reflexe: 1935, Zahl der Reflexe mit  $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ : 1397, Zahl der Variablen: 98, Zahl der Atome: 23. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt,  $\mu = 90.4$  cm<sup>-1</sup>. Die Minimum- und Maximumkorrektur betrug 0.66 bzw. 0.99.  $R = 0.052$  und  $R_w = 0.057$ . c) Kristalldaten für  $[n\text{Pr}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_4(\text{Se}_4)_3]$  3: monoklin,  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 10.493(2)$ ,  $b = 24.573(3)$ ,  $c = 17.499(1)$  Å,  $\beta = 93.84(1)^\circ$ ,  $V = 4502$  Å<sup>3</sup> bei  $-125^\circ\text{C}$ ,  $2\theta_{\text{max}}(\text{MoK}\alpha) = 46^\circ$ , Zahl der gemessenen Reflexe: 6829, Zahl der unabhängigen Reflexe: 6428, Zahl der Reflexe mit  $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ : 4255, Zahl der Variablen: 387, Zahl der Atome: 98. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt,  $\mu = 113.3$  cm<sup>-1</sup>. Die Minimum- und Maximumkorrektur betrug 0.83 bzw. 0.99.  $R = 0.033$  und  $R_w = 0.040$ . Alle Strukturen wurden mit SHELXS-86 gelöst und mit dem SDP-Kristallographieprogrammpaket verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickemeyer, K. Schmitz, *Inorg. Chim. Acta* 85 (1984) L39–L41.
- [10] J. Cusick, M. L. Scudder, D. C. Craig, I. G. Dance, *Polyhedron* 8 (1989) 1139–1141.
- [11] a) S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 42 (1988) 691–697; b) *ibid.* A 41 (1987) 230–236; c) *ibid.* A 40 (1986) 52–57; d) S. Jagner, S. Olson, R. Stomberg, *ibid.* A 40 (1986) 230–232; e) S. Andersson, S. Jagner, *ibid.* A 40 (1986) 210–217; f) *ibid.* A 39 (1985) 423–428; g) *ibid.* A 39 (1985) 799–812; h) *ibid.* A 39 (1985) 515–521; i) M. Asplund, S. Jagner, M. Nilsson, *ibid.* A 39 (1985) 447–451; j) S. Andersson, S. Jagner, *ibid.* A 39 (1985) 181–186; k) M. Asplund, S. Jagner, *ibid.* A 39 (1985) 47–51; l) S. Andersson, S. Jagner, *ibid.* A 39 (1985) 177–181.
- [12] S. Pohl, R. Lotz, W. Saak, D. Haase, *Angew. Chem.* 101 (1989) 355–356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 344–345.
- [13] a) A. Müller, F.-W. Baumann, H. Bögge, M. Römer, E. Krickemeyer, K. Schmitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 607–608; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 632–633; b) A. Müller, F.-W. Baumann, H. Bögge, K. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 521 (1985) 89–96.
- [14] a) A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickemeyer, F.-W. Baumann, K. Schmitz, *Inorg. Chim. Acta* 89 (1984) L7–L8; b) A. Müller, E. Krickemeyer, M. Zimmermann, M. Römer, H. Bögge, M. Penk, K. Schmitz, *ibid.* 90 (1984) L69–L71; c) A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickemeyer, M. Zimmermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 534 (1986) 69–76.
- [15] G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem.* 96 (1984) 229–230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 246–247.

Eingegangen am 15. Juni 1989 [Z 3396]