

- [2] W. Schnick, M. Jansen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 48; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 54; W. Schnick, M. Jansen, *Rev. Chim. Miner.* 24 (1987) 446.
- [3] H. G. von Schnering, M. Hartweg, V. Hartweg, W. Hönle, *Angew. Chem.* 101 (1989) 98; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 56.
- [4] J. P. Freemann, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 1 (1967) 65.
- [5] H. C. Clark, A. Horsfield, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* 1961, 7.
- [6] J.-L. Pascal, A. C. Pavia, J. Potier, *J. Mol. Struct.* 13 (1972) 38.
- [7] Kristallstruktur: *Pbca*; $a = 1081.8(5)$, $b = 667.3(3)$, $c = 555.2(1)$ pm, $Z = 8$; Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius, MoK_α ; Datensammlung bei -110°C , 723 unabhängige Reflexe, davon 549 mit $F > 2\sigma(F)$; $R = 0.052$, $R_w = 0.046$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55725, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [8] W. J. Dulmaye, E. A. Meyers, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 760.
- [9] J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 878.
- [10] A. Rehr, *Dissertation*, Hannover 1991.

Eine Antiperowskitstruktur bei ternären Tetrathiafulvalen-Salzen: Aufbau, Verzerrung und antiferromagnetische Ordnung**

Von Patrick Batail*, Carine Livage, Stuart S. P. Parkin, Claude Coulon, James D. Martin und Enric Canadell

Derzeit steckt unsere Fähigkeit, molekulare Festkörper mit vorgegebenem Strukturtyp zu entwerfen und zu synthetisieren, noch in den Kinderschuhen^[1]. Hier berichten wir nun über die elektrochemische Synthese einer Reihe von ternären Tetrathiafulvalen-Salzen des Typs $(\text{TTF}^{\bullet+})_3(\text{Y}^-)(\text{Mo}_6\text{X}_{14}^{2-})$ ($\text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$; $\text{X} = \text{Br}$, $\text{Y} = \text{Cl}$, Br , I). Diese Salze mit großen, zweiwertigen, vollkommen anorganischen sechskernigen Halogenomolybdat-Ionen bilden perowskit-artige^[2] Strukturen, die sich durch eine einzigartige dreidimensionale Anordnung der Tetrathiafulvalen(TTF)-Radikalkationen auf den Sauerstoff-Positionen des BaTiO_3 -Strukturprototyps auszeichnen. Somit liegt ein rhomboedrisch verzerrtes Antiperowskitgitter vor, in dem bei allen vier Verbindungen die ungepaarten π -Elektronen-Spins ($S = 1/2$) in den an den Ecken der eckenverknüpften $\{\text{Y}^-(\text{TTF}^{\bullet+})_6\}$ -Oktaeder lokalisierten Tetrathiafulvalen-HOMOs einen scharfen Übergang zu einer weitreichenden antiferromagnetischen Anordnung bei ca. 6–8 K zeigen. Chronologisch war es so, daß uns die Entdeckung, daß bei $(\text{TTF})_3(\text{Cl})(\text{Mo}_6\text{Cl}_{14})$ 1 Antiferromagnetismus auftritt, erst zur Synthese von $(\text{TTF})_3(\text{Y})(\text{Mo}_6\text{Br}_{14})$ ($\text{Y} = \text{Cl}$ (2), Br (3) und I (4)) veranlaßt hatte. Dabei nahmen wir zwei Dinge an: Die Bromomolybdate sollten die gleiche Antiperowskit-

struktur bilden wie 1, und sie sollten ebenfalls Antiferromagnetismus zeigen.

Unsere Beobachtungen zeigen, daß man durch gezielte Variation der Komponenten einer Zielstruktur signifikante molekulare Information exprimieren und manipulieren kann, um so zu hochgeordneten, für spezielle Zwecke geeigneten dreidimensionalen molekularen Festkörpern zu gelangen. Hier entstanden dabei z. B. wirksame Halogenid-Rezeptoren mit einzigartigen magnetischen Eigenschaften. Dieser Ansatz entspricht genau dem Vorgehen, das sich bei der Anorganischen Festkörperchemie als so erfolgreich erwiesen hat. In dieser Hinsicht schließt die neue Substanzfamilie die Lücke zwischen organischen und anorganischen Materialien: Es handelt sich in der Tat um einen neuen, einfachen Strukturtyp, der nun in komplexen molekularen Feststoffen nach der CsCl -^[4a], der NaCl -^[4b, c] und der CdCl_2 -Struktur^[4d] erkannt wurde^[3].

Wahrscheinlich hat der dreidimensionale Charakter der Perowskitstruktur auch dazu beigetragen, den Spin-Peierls-Übergang zu verhindern, den man meist bei Radikalkationensalzen, wenn auch bei solchen geringerer Dimensionalität, beobachtet^[5]. 1–4 sind damit besonders einfache Beispiele dafür, wie die Geometrie im Festkörper die elektronische Struktur bestimmt. Aus den Strukturdaten und den antiferromagnetischen Resonanzspektren sowie durch MO-Berechnungen konnte als Austauschmechanismus eine direkte Durch-den-Raum-Kopplung der Spins innerhalb der Oktaeder gezeigt werden. Diese war bisher bei molekularen Festkörpern noch nicht nachgewiesen worden.

Das elektrochemische Zusammenfügen der Einheiten $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$, $\text{TTF}^{\bullet+}$ und Cl^- sollte beweisen, daß das Perowskitgitter als eine Folge der Zweiwertigkeit des großen Cluster-Anions (Position A) entsteht. Diese Annahme basierte auf den vor wenigen Jahren erhaltenen Befunden, daß erstens solche Umsetzungen mit den einwertigen, isoelektronischen und isostrukturellen Hexarhenat-Cluster-Ionen $[\text{Re}_6\text{Q}_5\text{Cl}_9]^-$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)^[6] zu binären 2:1-Phasen mit diskreten, gemischtvalenten $[(\text{TTF})_2^+]$ -Dimeren führen^[7] und daß zweitens der auf einem einwertigen Rhenium-Cluster basierende, durch Zufall erhaltene paramagnetische Perowskit^[6] in Wirklichkeit ein fehlgeordnetes Material war, bei dem sich nur ein Teil der einwertigen Anionen auf den A-Positionen befand. Inzwischen konnten wir zeigen, daß bei dem zuletzt genannten Material, das jetzt als $\{(\text{TTF}^{\bullet+})_5(\text{TTF})\}\{(\text{Cl}^-)_2\}\{(\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Cl}_8^+)(\text{Re}_6\text{Se}_5\text{Cl}_6^-)\}$ formuliert wird, ein Spin pro TTF-Oktaeder fehlt und kein antiferromagnetischer Übergang auftritt^[7].

Schwarze, rhomboedrische Einkristalle von 1–4 wurden an einer Platindraht-Anode durch Oxidation (konstante, niedrige Stromdichte ($1.3 \mu\text{A cm}^{-2}$)) von TTF (0.067 mmol) in wasserfreiem Acetonitril in Gegenwart äquimolarer Mengen (0.045 mmol) der Tetrabutylammonium(TBA)-Salze des sechskernigen Halogenomolybdates^[8] und des Halogenids gezüchtet. Die Menge und das Mengenverhältnis der beiden anionischen Komponenten in der elektrochemischen Zelle (Volumen: 30 mL) erwiesen sich als kritisch für die Bildung der richtigen 3:1:1-Stöchiometrie. Wir haben zwar bisher keinen Hinweis auf die Bildung anderer ternärer Phasen mit einer abweichenden Stöchiometrie gefunden, konnten jedoch Einkristalle einer binären 11:2-Phase, z. B. $(\text{TTF})_{5.5}(\text{Mo}_6\text{X}_{14})$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, identifizieren, deren Bildung mit der des 3:1:1-Antiperowskits konkurrierte; hierüber wird gesondert berichtet werden. Diese binäre Phase wurde schon früher unabhängig von uns und von Fuchs^[9] bei der Elektrokristallisation erhalten, wenn kein TBA^+Y^- zugesetzt war.

Die Verbindungen, die in der Raumgruppe $R\bar{3}$ kristallisieren (Tabelle 1), haben alle die gleiche Struktur; diese ist in

[*] Dr. P. Batail, C. Livage
Laboratoire de Physique des Solides Associé au CNRS
Université de Paris-Sud
F-91405 Orsay (Frankreich)

Dr. S. S. P. Parkin
IBM Research Division, Almaden Research Center
San Jose, CA 95120 (USA)

Dr. C. Coulon
Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS
Avenue Dr. Schweitzer, F-33600 Pessac (Frankreich)

Dr. J. D. Martin, Dr. E. Canadell
Laboratoire de Chimie Théorique Associé au CNRS
Université de Paris-Sud

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministère de la Recherche et de la Technologie (über das Programm „Ingénierie Moléculaire“ und ein Forschungsstipendium für C. L.), vom Centre National de la Recherche Scientifique sowie von National Science Foundation Office of International Programs (Postdoc-Stipendium für J. D. M.) gefördert. Wir danken P. Auban für Ihre Hilfe bei den ESR-Experimenten.

Tabelle 1. Kristallographische und magnetische Daten der Verbindungen 1–4.

Größe	Einheit	1 X=Y=Cl	2 X=Br, Y=Cl	3 X=Y=Br	4 X=Br, Y=I
<i>a</i>	Å	10.685(1)	10.899(1)	10.928(1)	11.033(1)
<i>x</i>	°	101.54(1)	100.80(1)	100.95(1)	101.35(1)
<i>V</i>	Å ³	1134(4)	1215(4)	1223(7)	1251(6)
S–Y	Å	3.229(1)	3.313(2)	3.345(3)	3.404(3)
<i>N</i> [a]		808	1187	906	1137
<i>R</i> [b]	%	1.5	2.1	3.2	2.4
<i>R_w</i> [b]	%	1.7	2.3	3.4	3.4
<i>C</i> [c]		0.349	0.357	0.407	0.349
μ_{eff}	μ_B	0.94	0.96	1.09	0.94
θ	K	– 14.6	– 16.7	– 11.5	– 12.1
<i>T_{max}</i>	K	11	13	11	8
<i>T_N</i>	K	8.2	8.2	7.5	6.3

[a] *N* = Zahl der absorptionskorrigierten Reflexe, die der Bedingung $I \geq 3\sigma(I)$ genügen. [b] *R* und *R_w* sind die Restfehler für die Strukturdaten bzw. deren gewichtete Summe. [c] Die Curie-Konstanten *C* sind in cgs-Einheiten pro Mol TTF angegeben (in SI-Einheiten entspricht dies $3.75 \text{ JT}^{-2} \text{ K}$); der berechnete Wert für $S = 1/2$ und $g = 2$ ist 0.3723.

Abbildung 1 a in einer Form gezeigt^[10], die die Analogie zur klassischen Darstellung des kubischen Perowskitkäfigs (Abb. 1 b) betont. Damit soll das dreidimensionale Gerüst aus eckenverknüpften $\{Y^-(TTF^{+})_6\}$ -Oktaedern verdeutlicht werden, in das die zweiwertigen anorganischen Cluster-Anionen eingebettet sind. Sowohl der Mittelpunkt des Kä-

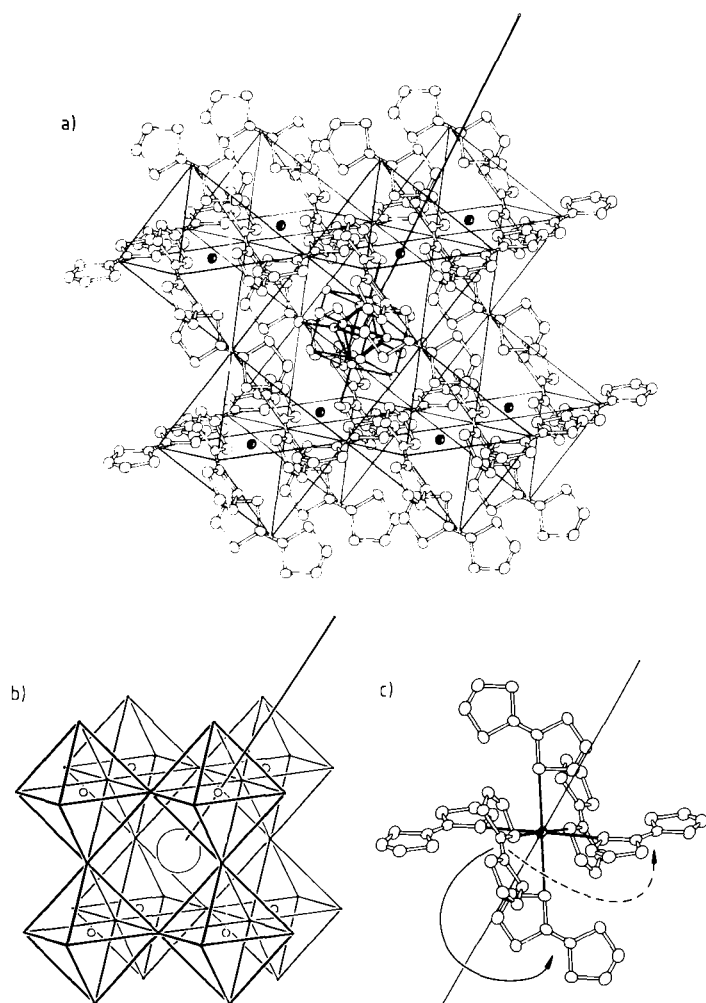


Abb. 1. a) Aufbau der Strukturen der Antiperowskite 1–4. b) Die kubische Perowskitstruktur. c) Bindungsgeometrie innerhalb der $\{Y^-(TTF^{+})_6\}$ -Oktaeder (siehe Text). In allen Abbildungen ist die Richtung der einzigen existierenden 3-Achse der *R3*-Elementarzelle eingezeichnet.

figs als auch der des Cluster-Anions liegen im Ursprung der rhomboedrischen Elementarzelle (Tabelle 1), das einzelne Halogenid-Ion in deren Mittelpunkt und die TTF^{+} -Ionen auf den Mitten der Seitenflächen.

Die Analyse der Kristallstrukturen zeigt einen Satz von sechs symmetrieäquivalenten, kurzen S–Y-Abständen (Tabelle 1). Diese könnten in erster Linie für die Bindungsgeometrie innerhalb des Oktaeders verantwortlich sein, denn die TTF^{+} -Ionen sind an ihren Gitterplätzen so angeordnet, daß eine quasilineare elektrostatische Wechselwirkung entlang $C-S^{6+} \cdots Y \cdots S^{6+} S-C$ über das zentrale Halogenid-Ion möglich wird (Abb. 1 c). Dann wären die geringfügigen rhomboedrischen Verzerrungen als Ausgleich zwischen der für die Bildung von weitreichenden Coulomb-Kräften optimalen Ausrichtung^[11] und der Richtung des Translations-symmetrie-Vektors der Elementarzelle, der die Mittelpunkte der TTF-Ionen verbindet, zu interpretieren. Dies ist ein neuartiger Typ einer geometrischen Verzerrung der Perowskitstruktur, denn die quadratischen, rhomboedrischen und orthorhombischen Verzerrungen, die man normalerweise bei anorganischen Verbindungen beobachtet, haben ihre Ursache eher in den Unterschieden zwischen den Metall-Sauerstoff- und den Metall-Halogen-Bindungslängen^[12].

Weiterhin erkennt man, daß diese Verzerrung der Perowskitstruktur eine eindrucksvolle kristallographische Umsetzung der anisotropen Gestalt und der anisotropen Bindungsmöglichkeiten der gemeinsamen organischen Komponente darstellt, wenn diese mit im wesentlichen sphärischen anorganischen Gegenionen kombiniert wird. Diese gestaltspezifische Bindungssymmetrie auf molekularer Ebene manifestiert sich makroskopisch in der rhomboedrischen Form der Einkristalle.

Die Abstände zwischen den Zentren der TTF-Ionen betragen 6.754 Å (bezogen auf die 3-Achse) und 8.272 (bei 1) bis 6.984 bzw. 8.521 Å (bei 4) entlang der $\{Y^-(TTF^{+})_6\}$ -Oktaederkanten. Dies ist angesichts der Tendenz von planaren, organischen Radikalkationen zur Überlappung und Elektronendelokalisierung entlang eindimensionaler, dicht gepackter (3.47 Å) Molekülstapel eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft des hier gefundenen dreidimensionalen Netzwerks aus solchen organischen Radikalkationen. Erwartungsgemäß sind die Verbindungen 1–4 deshalb auch Nichtleiter.

Wie aus der Temperaturabhängigkeit ihrer statischen magnetischen Suszeptibilitäten folgt (für 3 in Abb. 2 gezeigt), sind die Verbindungen bis zu tiefen Temperaturen paramagnetisch. Oberhalb von 50 K gehorchen die Daten gut dem Curie-Weiss-Gesetz, und die experimentellen und berechneten Curie-Konstanten und effektiven magnetischen Momente (Tabelle 1) stimmen hervorragend mit der Annahme von einem Spin pro TTF-Ion überein. Die Untersuchungen zeigten weiterhin (Abb. 2), daß bei jeder Verbindung die Suszeptibilität ein Maximum durchläuft (*T_{max}*, Tabelle 1). Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden bei mehreren Feldstärken bei 50 kOe ($3.98 \times 10^6 \text{ A m}^{-1}$) bis 1 kOe gemessen; dabei erwies sich *T_{max}* als feldunabhängig. Als typisches Beispiel sind die Messungen für 3 im Temperaturbereich von 5 bis 40 K in Abbildung 2 mit dargestellt. Diese Hinweise auf anisotrope antiferromagnetische (AF) Fluktuationen sprechen für die Möglichkeit eines AF-Übergangs bei tiefer Temperatur.

Gestützt wurde diese Vermutung durch die Befunde von Einkristall-ESR-Experimenten, die bei allen Verbindungen im paramagnetischen Bereich ein einzelnes, scharfes, für TTF^{+} -Spins typisches^[13] Lorentz-förmiges Signal mit isotropem Charakter ergaben, das in einem Temperaturintervall von wenigen Zehntel Kelvin verschwand, wenn die Néel-Temperatur (Tabelle 1) *T_N*, die unterhalb von *T_{max}* liegt,

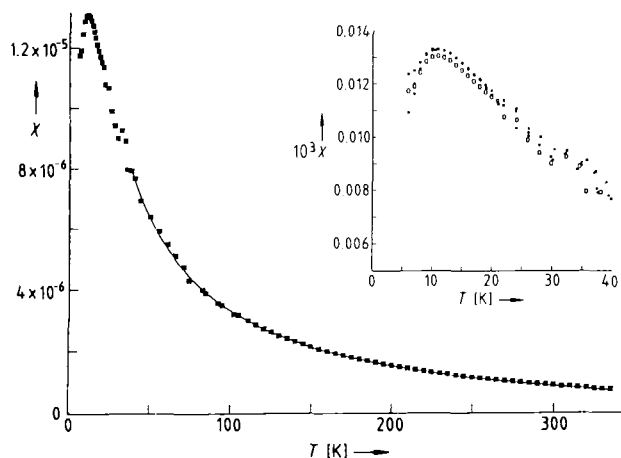


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der spezifischen magnetischen Suszeptibilität in cgs-Einheiten mit einem SQUID-Suszeptometer direkt an einigen Einkristallen von **3** gemessen. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung der Daten an $\chi = \chi_0 + C(T + \theta)^{-1}$. Die Curie-Konstanten und Weiss'schen Temperaturen von 1–4 finden sich in Tabelle 1. Der Einschub zeigt, daß T_{\max} von der Feldstärke unabhängig ist. o = 1 kOe, ● = 2 kOe, □ = 5 kOe, ■ = 50 kOe. χ in emu g^{-1} .

erreicht wurde. Schließlich wird der magnetische Ordnungszustand durch das Auftreten von antiferromagnetischen Resonanzen (AFMR) unterhalb von T_N endgültig bestätigt.

Bisher liegen uns nur unvollständige Erkenntnisse zum Mechanismus der magnetischen Wechselwirkung vor. Eine klassische Beschreibung^[14] der Perowskitstruktur erfordert jedoch, daß 1–4 aus Stapeln von pseudo-dicht gepackten $(TTF^+)_3(Mo_6X_{12}^-)$ -Schichten bestehen, die oktaedrische, von den Halogenid-Ionen Y^- besetzte Hohlräume bilden. Aufgrund der rhomboedrischen Verzerrung gibt es innerhalb der Struktur nur eine solche Stapel-Richtung, d.h. die Schichten mit den an den organischen Ionen lokalisierten Spins sind entlang der einzigen vorhandenen dreizähligen Inversionsachse gestapelt. Die wahrscheinlichsten Wechselwirkungen sind entweder die beiden über den Raum hinweg, die durch die Pfeile in Abbildung 1c symbolisiert werden, oder die indirekte *trans*-Kopplung über das Halogenid-Ion im Mittelpunkt des Oktaeders. Berechnungen (nach der Extended-Hückel-Methode^[15]) zeigen, daß diese Kopplung äußerst schwach ist. Die stärkste Wechselwirkung besteht bemerkenswerterweise zwischen den TTF-Ionen, die durch die $\bar{3}$ -Achse symmetrieverknüpft sind (durchgezogener Pfeil in Abb. 1c). Diese Wechselwirkungen (5×10^{-2} eV in **2**) sind etwa dreimal so stark wie die zwischen TTF-Ionen, die *nicht* durch die $\bar{3}$ -Achse symmetrieverknüpft sind (gestrichelter Pfeil in Abb. 1c), und sogar dreizehnmal so stark wie die indirekte *trans*-Kopplung. Dies spricht dafür, daß der größte Teil der magnetischen Wechselwirkung durch direkten Austausch zwischen Spins in aufeinanderfolgenden Schichten zustande kommt.

Die quantitative Analyse der AFMR-Rotationsmuster liefert Informationen zur magnetischen Anisotropie^[16]. Das AFMR-Spektrum ist komplex und besteht aus mehreren schmalen Signalen, deren Herkunft in einer gesonderten Veröffentlichung diskutiert werden wird. Die Entwicklung der mittleren Position des Spektrums als Funktion der Feldrichtung erinnert bei 1–4 jedoch an die Symmetrie der Kristallstruktur bei Raumtemperatur, d.h. die $\bar{3}$ -Achse, die ja die kurze Diagonale der Kristalle ist, entspricht der harten magnetischen Achse. Darüber hinaus gibt es eine Leichtebene, d.h. das Spin-Flop-Feld verschwindet ($H_{SF} = 0$). Diese Ergebnisse sind in Einklang mit der vollkommenen Feldunabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität unterhalb von T_N . So bleibt bei dieser Näherung nur ein anzupassender

Parameter zur Beschreibung der Anisotropie des Systems, nämlich $H^+ = h\Omega_+/\mu_B$ ^[16a]. Erste Abschätzungen liefern eine H^+ -Feldstärke in der Größenordnung von 5 kG, ein Wert, wie man ihn früher bei anderen TTF-Charge-Transfer-Salzen in ähnlicher Größe gefunden hat^[16b]. Dies stützt in überzeugender Weise die Hypothese, daß die magnetische Anisotropie die gleiche Ursache hat, d.h. auf dipolare magnetische Wechselwirkungen zurückzuführen ist^[17].

Zusammengenommen sind die Ergebnisse der Strukturanalysen und der MO-Berechnungen in Einklang mit denen der ESR- und AFMR-Experimente und sprechen für einen direkten Austausch als Mechanismus des antiferromagnetischen Übergangs. Somit ist zu erwarten, daß selbst geringfügige Änderungen der Geometrie des $\{Y^-(TTF^+)_6\}$ -Oktaeders die Stärke und Anisotropie der magnetischen Wechselwirkung sehr stark beeinflussen. Der elektrochemische Aufbau aus drei Komponenten zusammen mit der Kontrolle der Positionen der Molekül-Ionen öffnet den Weg zu zahlreichen weiteren Varianten in diesen Substanzserien. Ein mögliches Ziel ist die Synthese eines verwandten molekularen Äquivalents der K_2NiF_4 -Struktur, vor allem im Hinblick auf einen möglichen zweidimensionalen magnetischen Ordnungszustand ähnlich dem in der antiferromagnetischen Phase von La_2CuO_4 ^[18]; dies würde die Stabilisierung von Einzelperowskitschichten erfordern, was man durch Entkopplung der $(TTF)_6$ -Oktaeder entweder durch Beimischen von unsymmetrischen TTF-Ionen oder durch Verwenden von größeren zweiwertigen Cluster-Anionen erreichen könnte. Solche Möglichkeiten werden gegenwärtig untersucht.

Eingegangen am 13. Juni 1991 [Z 4700]

- [1] J. S. Miller, *Adv. Mater.* **2** (1990) 98.
- [2] J. B. Goodenough, J. M. Longo in *Landolt-Börnstein-Tabellen Vol. 11/4a*, Springer, Berlin 1978, S. 126.
- [3] Ein Ansatz, der Paul Moores Auffassung von der strukturellen Komplexität nicht unähnlich ist: P. B. Moore, *Am. Miner.* **74** (1989) 918–926. Siehe auch P. B. Moore, *ibid.* **71** (1986) 540; J. K. Burdett, *Chem. Rev.* **88** (1988) 3.
- [4] a) L. Ouahab, P. Batail, C. Perrin, C. Garrigou-Lagrange, *Mater. Res. Bull.* **21** (1986) 1223; b) A. Pénicaud, P. Batail, P. Davidson, A.-M. Leveut, C. Coulon, C. Perrin, *Chem. Mater.* **2** (1990) 117; c) A. Renault, D. Talham, J. Canciell, P. Batail, A. Collet, J. Lajzerowicz, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1249; d) P. Batail, K. Boubekeur, A. Davidson, M. Fourmigué, C. Lenoir, C. Livage, A. Pénicaud in G. Saito, S. Kagoshima (Hrsg.): *The Physics and Chemistry of Organic Superconductors*, Springer, Berlin 1990, S. 353.
- [5] J. B. Torrance in D. Jérôme, L. G. Caron (Hrsg.): *Low dimensional Conductors and Superconductors (NATO ASI Ser. Ser. B 155)*, (1987) 113.
- [6] P. Batail, L. Ouahab, A. Pénicaud, C. Lenoir, A. Perrin, *C. R. Acad. Sci. Ser. 2* **304** (1987) 1111.
- [7] K. Boubekeur, *Dissertation*, Université de Rennes 1989.
- [8] P. Nanelli, B. P. Block, *Inorg. Synth.* **12** (1970) 170.
- [9] H. Fuchs, *Dissertation*, Universität München 1987.
- [10] Enraf-Nonius-CAD-4F, ($\omega - 2\theta$)-Abtastung; MoK_α ; Lösung der Strukturen durch Direkte Methoden und Fourier-Synthese. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55593, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] W. F. van Gunsteren, H. J. C. Berendsen, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 992.
- [12] R. A. Wheeler, M. H. Whangbo, T. Hughbanks, R. Hoffmann, J. K. Burdett, T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2222.
- [13] Y. Tomkiewicz, A. R. Taranko, J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **15** (1977) 101.
- [14] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford 1986, S. 179–181.
- [15] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39** (1963) 1397. Bei unseren Berechnungen wurde eine Doppel-Zeta-Basis verwendet: E. Clementi, C. Roetti, *At. Nucl. Data Tables* **14** (1974) 177.
- [16] a) T. Nagamiya, *Prog. Theor. Phys.* **11** (1954) 309; b) C. Coulon, R. Laveranne, J. Amiel, *Physica B + C (Amsterdam)* **143** (1986) 425.
- [17] M. Rogers, J.-M. Delrieu, E. Wope, Mbougue, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 4952.
- [18] D. Vaknin, S. K. Sinha, D. E. Moncton, D. J. Johnston, J. M. Newsam, C. R. Safinya, H. E. King, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 2802.