

und einer C-C-Doppelbindung (1,2-N₂-1') sogar um 22.5 kcal mol⁻¹ (auf MRCI/MCSCF-Niveau). Dagegen ist bei den Diphosphacyclobutadienen nur das 1,2-Isomer mit einer P-P- und einer C-C-Doppelbindung (1,2-P₂-1) stabil. Relativ zu seinem 1,3-Isomer ist es 10.6 kcal mol⁻¹ energieärmer.

1 und seine Azaanaloga sind alle energieärmer als die entsprechenden Tetrahedrane (ϵ_3 , Tabelle 1), deren Fragmentierungstendenz (ΔE) mit zunehmender Stickstoffsubstitution zudem zunimmt. Zusätzlich zu den Daten in Tabelle 1 seien noch die exothermen Reaktionsenergien ΔE für den Zerfall von Triazetatetrahedran in HCN + N₂ und Tetrazetatetrahedran in 2 N₂ von -135.9 bzw. -191.0 kcal mol⁻¹ genannt. Dies weist darauf hin, daß die einmal erzeugten Cyclobutadiene ebenso sofort wieder über eine Retro-[2+2]-Addition zerfallen sollten. Bei Azet führt eine Blitzpyrolyse (700 °C, 5 × 10⁻⁶ mbar) zu einer Cycloreversion^[3b,c]. Ein ähnliches Verhalten wurde bei Cyclobutadienen beobachtet^[1]. Die Einführung von Phosphor statt Stickstoff in 1 bewirkt dagegen eine Stabilisierung des Tetrahedranisomers^[10,11]. Das 1,3-Diphosphacyclobutadien ist bereits weniger stabil als sein Tetrahedranisomer. Unsere Untersuchungsergebnisse weisen darauf hin, daß heterosubstituierte Cyclobutadiene interessante Ziele für den Nachweis durch Matrixisolationsspektroskopie sein könnten^[12].

Eingegangen am 11. Mai,
veränderte Fassung am 14. Dezember 1992 [Z 5338]

- [1] G. Maier, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 491–505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 425–438; *ibid.* **1988**, *100*, 317–341 bzw. **1988**, *27*, 309–332. Dieser Aufsatz erfaßt die relevante Literatur bis 1988.
- [2] T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 343–370; frühere Arbeiten über Cyclobutadien sind zusammenfassend dargestellt in M. P. Cava, M. J. Mitchell, *Cyclobutadiene and Related Compounds*, Academic Press, New York, **1967**.
- [3] a) U.-J. Vogelbacher, M. Regitz, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 835–836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 842–843; b) U.-J. Vogelbacher, M. Ledermann, T. Schach, G. Michels, U. Hees, M. Regitz, *ibid.* **1988**, *100*, 304–305 bzw. **1988**, *27*, 272–273; c) M. Ledermann, M. Regitz, K. Angermund, P. Binger, C. Krüger, R. Mynott, R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, *ibid.* **1988**, *100*, 1616–1618 bzw. **1988**, *27*, 1559–1561; d) G. Maas, M. Regitz, R. Rahm, J. Schneider, P. J. Stang, C. M. Crittall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1456–1457; e) U. Hees, U.-J. Vogelbacher, G. Michels, M. Regitz, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 3115–3130; f) U. Hees, M. Ledermann, M. Regitz, *Synlett* **1990**, 7, 401–403; g) U. Hees, J. Schneider, O. Wagner, M. Regitz, *Synthesis* **1990**, 9, 834–840; h) G. Maas, R. Rahm, F. Krebs, M. Regitz, P. J. Stang, C. M. Crittall, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1661–1665; i) für einen Statusbericht siehe M. Regitz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, *39*, 9–13.
- [4] a) P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 90–111; b) B. Breit, U. Bergsträsser, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1043–1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1055–1058.
- [5] a) Alle quantenchemischen Rechnungen wurden auf ab-initio-double- ζ -Niveau mit Polarisationsfunktionen an den schweren Atomen durchgeführt. Entsprechende Basissätze wurden aus Huzinaga-Funktionen (S. Huzinaga, *Approximate Atomic Functions. II*, Technical Report, The University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada, **1971**) konstruiert: C, N: (9,5) in der Kontraktion [5,4X1/3,2X1]; P: (11,7) in der Kontraktion [5,6X1/4,3X1]; H: (4) [3,1]. Ein Satz Polarisationsfunktionen wurde den schweren Atomen hinzugefügt: ζ_a für C, N und P = 0.8, 0.95 bzw. 0.5. – Die MCSCF- [5b], MRCI- [5c] und CEPA-1-Rechnungen wurden mit dem MOLPRO-Programmsystem [5d] durchgeführt. Für die Geometrieoptimierungen wurden MCSCF-Wellenfunktionen verwendet, bei denen der aktive Raum durch die π -Orbitale gebildet wurde. Die Orbitale der inneren Schalen wurden als frozen core behandelt. Die Genauigkeit der Optimierung betrug 10⁻⁷ Hartree. Zusätzliche Untersuchungen weisen darauf hin, daß die freien Elektronenpaare (an P, N) keinen Einfluß auf die Gleichgewichtsgeometrien haben. Dies ergab sich aus dem Einschluß dieser Elektronenpaare in den aktiven MCSCF-Raum und eine Nachoptimierung. Nach der Geometrieoptimierung wurden für die erhaltenen Strukturen MRCI-Rechnungen unter Berücksichtigung der Davidson-Korrektur [5e] durchgeführt. In die CI-Entwicklung wurden alle bezüglich der MCSCF-Referenzwellenfunktion einfach und doppelt angeregten Konfigurationen einbezogen, die ohne Beteiligung der Orbitale der inneren Schalen erzeugt werden können. Für die Tetrahedranstrukturen (Berechnung der Energiewerte ϵ_3) verwendeten wir RHF-optimierte Geometrien. Eine damit durchgeführte MCSCF-Rechnung, bei der der aktive Raum

aus vier Orbitalen bestand, ergab die Referenzwellenfunktion für die anschließende MRCI-Rechnung. Für die Tetrahedrane resultieren in guter Näherung geschlossene Schalen, wie sich unmittelbar aus einer Analyse der Koeffizienten der MCSCF-Wellenfunktion ergibt. Die ΔE -Werte wurden mit dem CEPA-1-Verfahren berechnet, wobei RHF-optimierte Geometrien für die Tetrahedrane und deren Fragmente C₂H₂, HCN, HCP, N₂ und P₂ eingesetzt wurden. b) H. J. Werner, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2342–2356; c) H. J. Werner, P. J. Knowles, *ibid.* **1988**, *89*, 5803–5814; d) MOLPRO-91, Programmversion von P. J. Knowles und H. J. Werner; e) S. R. Langhoff, E. R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.* **1973**, *7*, 759–777.

- [6] W. T. Borden, *Diradicals*, Wiley, New York, **1982**, S. 1–72; dieser Aufsatz faßt die wichtigsten theoretischen Arbeiten über das Cyclobutadien zusammen.
- [7] G. Maier, R. Wolf, H.-O. Kalinowski, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 764–766; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *104*, 738–740.
- [8] R. Janoschek, J. Kalcher, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **1990**, *38*, 653–664.
- [9] W. W. Schoeller in [4a], Tabelle 1.
- [10] Zu einer detaillierten Analyse der Energiebilanz zwischen P₄ (*T_d*), P₈ (*O_h*) und P₂ siehe a) R. Ahlrichs, S. Brode, C. Ehrhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7260–7264; b) G. Trinquier, J.-P. Daudey, N. Komihara, *ibid.* **1985**, *107*, 7210–7212.
- [11] Zusätzlich zu den in Tabelle 1 aufgeführten Werten für 1 und seine mono- und disubstituierten Derivate erhielten wir (in kcal mol⁻¹) für ϵ_3 und ΔE (auf MP4/6-311g(2d,p)/MP2/6-31g(d)-Niveau): 1 31.7 (ϵ_3), -27.3 (ΔE); N-1 26.2, -55.5; 1,3-N₂-1 29.1, -90.0; P-1 9.3, -3.2; 1,3-P₂-1 -17.3, -18.3; 1,2,3-N₃-1 -135.3 (ΔE); N₄-1 -188.5; 1,2,3-P₃-1 -29.4; P₄-1 -39.5. Diese Werte stimmen gut mit den Ergebnissen der aufwendigeren MCSCF-Rechnungen (Tabelle 1) überein. Die Rechnungen wurden mit dem GAUSSIAN90-Programmsystem (M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, F. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1990**) durchgeführt.
- [12] Wir haben die IR-Schwingungsfrequenzen von 1 und seinen mono- und disubstituierten Derivaten berechnet. Bei diesen Verbindungen ist eine experimentelle Verifizierung am wahrscheinlichsten. Die Schwingungsanalysen wurden auf dem MP2/6-31G*-Niveau in der harmonischen Näherung durchgeführt. Details der berechneten Spektren sind auf Wunsch erhältlich, sie seien deshalb hier nur kurz kommentiert; z.B. für 1 und seine 1,3-Heteroderivate ergibt sich ein Inversionszentrum in der molekularen Struktur, welches die IR-Spektren vereinfacht. Somit sollte 1 sieben IR-aktive Banden [12a] und 1,3-P₂-1 sechs IR-aktive Banden [12b] aufweisen. Für P-1 ist die Situation komplizierter, da kein Inversionszentrum vorhanden ist. Hier sind alle 15 Schwingungen IR-aktiv. a) Für 1 stimmen diese sehr gut mit dem Experiment [1] überein (Werte in cm⁻¹): 559 (*b_{3u}*), 750 (*b_{2u}*), 1081 (*b_{1u}*), 1293 (*b_{2u}*), 1619 (*b_{1u}*), 3281 (*b_{2u}*), 3300 (*b_{1u}*). b) Für 1,3-P₂-1 ergibt sich (Werte in cm⁻¹): 275 (*a_g*), 581 (*b_u*), 672 (*a_g*), 946 (*b_u*), 1168 (*b_u*), 3267 (*b_u*).

[MnM(egta)] · 8 H₂O (M = Mn, Cd): Verbindungen mit einem neuartigen zweidimensionalen magnetischen Gitter**

Von Juan J. Borrás-Almenar, Eugenio Coronado*,
Carlos J. Gómez-García und Lahcène Ouahab

Auf dem Gebiet des niederdimensionalen Magnetismus wurde im vergangenen Jahrzehnt viel Forschungsarbeit geleistet, und beträchtliche Fortschritte wurden in den Bereichen Theorie und Magnetochemie erzielt^[1]. Am bemerkenswertesten ist vielleicht die Herstellung und Charakterisierung

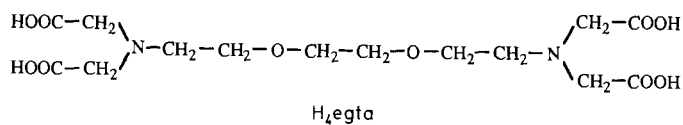
[*] Prof. Dr. E. Coronado, Dr. J. J. Borrás-Almenar, Dr. C. J. Gómez-García
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Valencia
Dr. Moliner 50, E-46100 Burjassot (Spanien)
Dr. L. Ouahab
Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire
Université de Rennes (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (PB91-0652), vom Programm zur Spanisch-Französischen Zusammenarbeit (HF-068) und vom Instituto Valenciana d'Estudis i Investigació gefördert. J. J. B.-A. und C. J. G.-G. danken dem Ministerio de Educación y Ciencia für ein Stipendium.

von Verbindungen mit ferrimagnetischen Ketten, die auch eindimensionale (1D) Ferrimagnete genannt werden^[2]. In der Regel enthalten diese Verbindungen zwei alternierende Metallatomplätze im Festkörper und zeigen ein charakteristisches magnetisches Verhalten: Trägt man das Produkt aus Suszeptibilität und Temperatur gegen die Temperatur auf, so durchläuft die resultierende Kurve ein Minimum, was darauf zurückzuführen ist, daß sich die alternierenden magnetischen Momente nicht kompensieren. Über den 1-D-Magnetismus hinaus interessieren einige dieser Verbindungen als molekulare Werkstoffe mit kooperativen magnetischen Effekten (Bulk-Ferro- und -Ferrimagnete), die eine Folge von Zwischenkettenwechselwirkungen sind^[3].

Die meisten der bekannten 1-D-Ferrimagnete entstammen der Komplexchemie. Als nächstes gilt es daher nun, neuartige Verbindungen mit höherdimensionalem magnetischem Verhalten herzustellen. Zwei Gründe sprechen dafür: Vom physikalischen Standpunkt aus betrachtet ist der Magnetismus von 2-D-Systemen am interessantesten^[4], da diese die Grenze zwischen ordnenden und nichtordnenden Systemen bilden^[5]. Aus chemischer Sicht ist es unbedingt erforderlich, den Übergang von 1-D- in 2-D-Systeme kontrollieren zu können, um die Temperatur, bei der eine Fernordnung molekularer Ferromagnete auftritt, zu erhöhen. Entfernt man durch hydrothermale Behandlung Kristallwasser aus den ferrimagnetischen Verbindungen $[MM'(edta)] \cdot 6H_2O$ ($M, M' = Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}$ und Cu^{II} , edta = Ethylendiamintetraacetat), die eine Kettenstruktur haben, so werden die Ketten untereinander verknüpft, was zu einer Vergrößerung des ferrimagnetischen Gitters führt^[6].

Denkbar wäre auch, die Dimensionalität dadurch zu erhöhen, daß man Liganden mit einer größeren Zahl von Donoreinheiten verwendet. Wir berichten hier von derartigen Komplexen, die aus Ethylendioxybis(ethylenitrilo)tetracessigsäure H_4egta ^[7] und Mn^{II} - und Cd^{II} -Ionen entstehen und die als $[MnM(egta)] \cdot 8H_2O$ formuliert werden können. Diese Verbindungen weisen eine präzedenzlose gefaltete Schichtstruktur auf, die zu einem neuartigen magnetischen Gitter führt.



Die Röntgenstrukturanalyse der Mn-Cd-Verbindung^[8] ergab zwei unterschiedliche Metallatomplätze (Abb. 1a): einen mit der Koordinationszahl acht und quadratisch-antiprismatischer Geometrie, auf dem sich ein vom egta-Liganden eingehülltes Cadmium-Ion befindet, und somit das Dianion $[Cd(egta)]^{2-}$ vorliegt, und einen Oktaederplatz, auf dem ein Mangan-Ion von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist, drei von Wassermolekülen und drei von Carboxylatgruppen, die zu drei verschiedenen egta-Liganden gehören. Drei Carboxylatgruppen jedes Dianions fungieren als Brückenliganden, die das Cadmium-Ion mit drei Mangan-Ionen verbinden. Zwei dieser drei Carboxylatgruppen (O3-C4-O4 und O7-C8-O8) sind am Aufbau einer vierkernigen, zentrosymmetrischen Einheit beteiligt, die von alternierenden Cadmium- und Manganplätzen gebildet wird (Abb. 1b). Die dritte Carboxylatgruppe (O5-C5-O6) verknüpft diese Grundeinheiten zur Gesamtstruktur, dem ausgedehnten, schichtartigen Netzwerk, das in Abbildung 2 gezeigt ist. Wie deutlich zu erkennen, sind die parallel angeordneten Schichten klar voneinander getrennt: Die kürzesten Metall-Metall-Abstände sind Mn-Mn 11.808(2), Mn-Cd 9.965(2) und Cd-

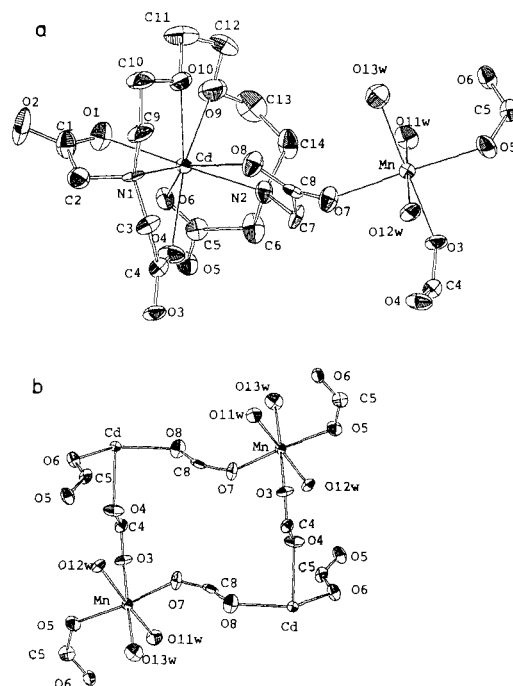


Abb. 1. Struktur von $[MnCd(egta)] \cdot 8H_2O$ im Kristall (ORTEP). a) Erste Koordinationssphäre der Cd^{II} - und Mn^{II} -Ionen. b) Die vierkernige, zentrosymmetrische Einheit $[MnCd(egta)]_2$.

Cd 8.680(1) Å, innerhalb einer Schicht sind d_1 mit 5.752(2), d_2 mit 6.148(2) und d_3 mit 5.553(2) Å die kürzesten Mn-Cd-Abstände (Indices bezogen auf die drei zuvor erwähnten Carboxylatbrücken in der angegebenen Reihenfolge).

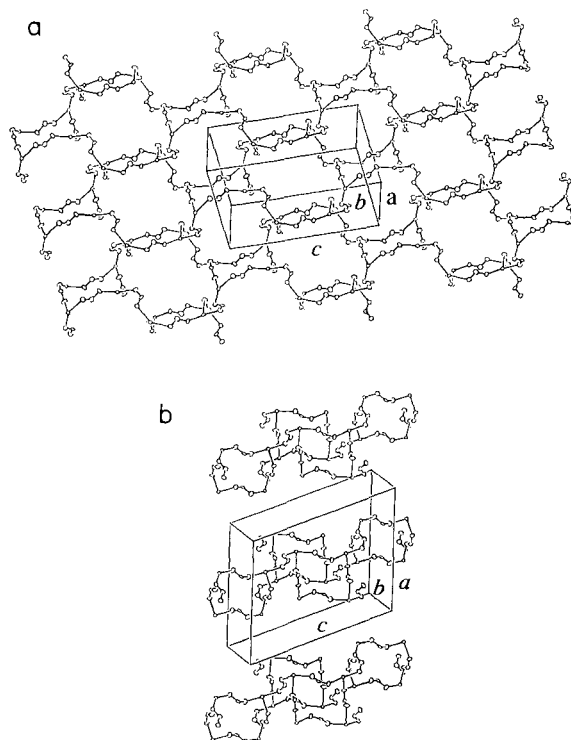
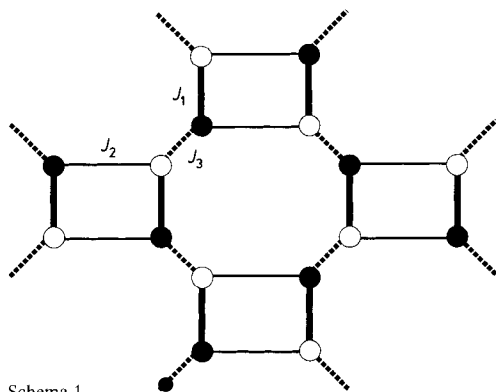


Abb. 2. a) Ansicht der Dimetallschicht (Blickrichtung auf die bc-Ebene). b) Stapelung der Schichten.

Befinden sich auf beiden Plätzen Mn-Ionen, so könnte diese ungewöhnliche Struktur zu dem in Schema 1 skizzierten zweidimensionalen magnetischen Gitter führen. In diesem Gitter alternieren die beiden magnetischen Plätze (durch



Schema 1.

offene und geschlossene Kreise symbolisiert) in beiden Richtungen und sind über drei unterschiedliche Austauschwechselwirkungen (J_1 , J_2 und J_3) miteinander gekoppelt, was in Einklang mit drei unterschiedlich angeordneten Carboxylatbrücken ist. Das magnetische Verhalten dieser Verbindung wurde mit einem SQUID-Suszeptometer im Temperaturbereich von 2–298 K bei einem Magnetfeld von 0.1 T bestimmt. In Abbildung 3 ist das magnetische Verhalten der Mn-Mn-Verbindung dem der Mn-Cd-Verbindung gegenübergestellt. Während im letzteren Falle $\chi_M T$ nahezu tempe-

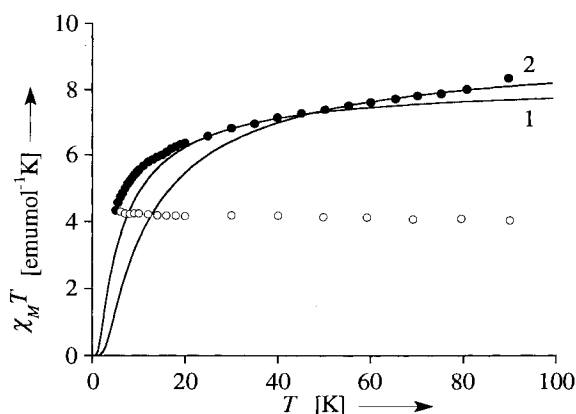


Abb. 3. $\chi_M T$ als Funktion von T . Gefüllte Kreise: $[\text{MnMn}(\text{egta})] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$; leere Kreise: $[\text{MnCd}(\text{egta})] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem magnetischen Verhalten eines quadratischen $S = 5/2$ -Heisenberg-Gitters mit $J = -0.35 \text{ cm}^{-1}$ und $g = 2.14$ (Kurve 1) sowie $J = -0.7 \text{ cm}^{-1}$ und $g = 2.02$ (Kurve 2).

raturunabhängig ist, wie für isolierte Mn^{II} -Ionen zu erwarten, nimmt $\chi_M T$ in der Mn-Mn-Verbindung mit sinkender Temperatur stetig ab, wobei im untersuchten Temperaturbereich kein Übergang zu einer Fernordnung erfolgt. Ein solches Verhalten ist in Einklang mit antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen zwischen den Mn^{II} -Ionen, die über die Carboxylatbrücken vermittelt werden. Da es für diese Art von 2-D-System noch kein theoretisches Modell gibt, können wir die Magnetisierungsdaten auch nicht quantitativ auswerten. Man kann jedoch die Austauschwechselwirkungen mit den nächsten Nachbarn aus einem Modell herleiten, das für ein quadratisches Gitter mit lediglich über eine Austauschwechselwirkung J gekoppelten Spins entwickelt wurde^[9]. Erwartungsgemäß lassen sich nicht alle Daten diesem Modell anpassen, aber aus den Daten im niedrigen und hohen Temperaturbereich (siehe Kurven 1 und 2 in Abb. 3) lassen sich die Konstanten für die antiferromagnetische Austauschwechselwirkung im Bereich von 0.35 bis 0.70 cm^{-1} herleiten. Diese Werte ähneln dem Wert $J = -0.5 \text{ cm}^{-1}$ für die Mn-Verbindung $[\text{MnMn}(\text{edta})] \cdot$

$9 \text{H}_2\text{O}$ ^[10] mit Kettenstruktur, was in Einklang mit der ähnlichen Anordnung der Carboxylatbrücken ist. In der Verbindung mit edta-Liganden tritt bei $T_c = 1.5 \text{ K}$ eine magnetische Fernordnung ein, bei der Verbindung mit egta-Liganden ist jedoch trotz der höheren Dimensionalität bis hinab zu 2 K kein Anzeichen einer Ordnung zu beobachten. Dies bestätigt die gute magnetische Isolierung des 2-D-Gitters der hier beschriebenen Verbindung.

Diese ersten Ergebnisse zeigen, daß es mit dem egta-Liganden möglich ist, geordnete Dimetallschichten aufzubauen. Die auf diese Weise erhaltenen Gitter eröffnen aufgrund ihrer Flexibilität weitere interessante Anwendungsmöglichkeiten: Durch Variation der beiden miteinander wechselwirkenden paramagnetischen Ionen sollten sich weitere zweidimensionale ferrimagnetische Materialien herstellen und isolieren lassen. Da der egta-Ligand sehr stabile Komplexe mit Lanthanoiden bildet, sollten auch Verbindungen mit der Kombination Seltenerdmetall-/Übergangsmetall-Ion zugänglich sein.

Experimentelles

$[\text{MnMn}(\text{egta})] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$: 0.3448 g (3.0 mmol) MnCO_3 wurden zu einer warmen Lösung von 0.5534 g (1.5 mmol) H_4egta in 40 mL H_2O gegeben (pH-Wert am Ende der Reaktion = 5.33). Die Reaktionsmischung wurde zur Entfernung von Ungelöstem über ein Papierfilter filtriert. 10 mL des Filtrats wurden in ein U-förmiges Gefäß mit Aceton überführt. Langsames Eindiffundieren von Aceton über die Gasphase im Verlauf einiger Wochen bewirkte die Bildung eines weißen, kristallinen Pulvers. $[\text{MnCd}(\text{egta})] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ wurde auf ähnliche Weise hergestellt: 0.3085 g (1 mmol) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ wurden zu einer Lösung von 0.3690 g (1 mmol) H_4egta in 25 mL H_2O gegeben. Durch Zugabe von 2 mL 1 M NaOH wurde der pH-Wert der Lösung auf 2.5 eingestellt. Anschließend wurden 0.1149 g (1.0 mmol) MnCO_3 hinzugefügt und die Lösung 1 h gelinde erwärmt (pH-Wert am Ende der Reaktion = 4.2). Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen, und danach wurde die Lösung in ein U-förmiges Gefäß mit Aceton überführt. Langsames Eindiffundieren von Aceton über die Gasphase bewirkte die Bildung weißer Nadeln. IR-Spektren des weißen Pulvers und der weißen Kristalle zeigten die Anwesenheit von egta-Liganden. Beide Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und recht ähnliche Röntgen-Pulverdiffraktogramme.

Eingegangen am 13. November 1992 [Z 5684]

- [1] a) *Magneto-Structural Correlations in Exchange-Coupled Systems* (Hrsg.: R. D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn) (*NATO ASI Ser.* **1985**); b) *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio) (*NATO ASI Ser. Ser. E* **1991**).
- [2] C. P. Landee in *Organic and Inorganic Low Dimensional Crystalline Materials* (Hrsg.: P. Delhaes, M. Drillon) (*NATO ASI Ser.* **1987**), S. 168.
- [3] O. Kahn in [1a], S. 198; A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 392–398.
- [4] L. J. de Jongh in *Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds, Vol. 9* (Hrsg.: L. J. de Jongh), Kluwer, Dordrecht, **1990**.
- [5] Die Bezeichnungen ordnendes und nichtordnendes System beziehen sich auf die An- bzw. Abwesenheit eines Überganges in einen Zustand mit magnetischer Fernordnung bei einer bestimmten Temperatur.
- [6] F. Sapiña, E. Coronado, D. Beltrán, R. Burriel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7940.
- [7] Chelateigenschaften des egta-Liganden gegenüber Erdalkalimetallen, Lanthanoiden und Übergangsmetallen: C. K. Schauer, O. P. Anderson, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, 42, 760; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3646; *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, 44, 981; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 185; *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3118.
- [8] $[\text{MnCd}(\text{egta})] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$: weißer, nadelförmiger Kristall; $0.48 \times 0.17 \times 0.08 \text{ mm}^3$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $M_r = 687.78$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 15.47(3)$, $b = 9.633(9)$, $c = 18.86(3) \text{ Å}$, $\beta = 108.2(1)^\circ$, $V = 2671 \text{ Å}^3$ und $Z = 4$ ($\rho_{\text{ver.}} = 1.710 \text{ g cm}^{-3}$; MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$, $\mu = 13.234 \text{ cm}^{-1}$. Strukturlösung mit Direkten Methoden und sukzessiven Differenz-Fourier-Synthesen, 328 Variable wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert; $R(F) = 0.063$, $R_w(F) = 0.083$; 2477 absorptionskorrigierte Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldsdafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56895, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] M. E. Lines, *J. Phys. Chem. Solids* **1970**, 31, 101.
- [10] J. J. Borrás-Almenar, R. Burriel, E. Coronado, D. Gatteschi, C. J. Gómez-García, C. Zanchini, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 947–950.