

La₉Br₅(CBC)₃: ein neuer Supraleiter**

Hansjürgen Mattausch, Arndt Simon*, Claudia Felser und Richard Dronskowski

Professor Hans Karl Müller-Buschbaum
zum 65. Geburtstag gewidmet

Wir verfolgen die Hypothese^[1,2], daß die Ursache für Supraleitung in einer Tendenz zur paarweisen Lokalisierung von Leitungselektronen liegt. Die supraleitenden Carbidhalogenide SE₂X₂C₂ der nichtmagnetischen Seltenerdmetalle sind Modellverbindungen, an denen dieser Ansatz veranschaulicht wird^[3,4]. Bei ihnen führen wir die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Leitungselektronen auf die Gegenwart quasimolekularer C₂-π*-Niveaus an der Fermikante E_F zurück. Bandstrukturrechnungen^[4] für Y₂Br₂C₂ ergeben ein bei E_F sehr flach verlaufendes Band (Lokalisierung) mit signifikantem C₂-π*-Anteil – dieses führt zu einem Maximum der Zustandsdichte bei E_F – neben Bändern, die eine große Steigung an der Fermikante haben (Delokalisierung). Dieses Charakteristikum in der Bandstruktur dient uns als „Fingerabdruck“ bei der Suche nach neuen Supraleitern.

Bei Untersuchungen an quaternären Verbindungen mit Ln, B, C und X (= Cl, Br, I)^[5] erhielten wir erstmals Ce₃Br₃(BC)₃^[6] sowie Ce₉Br₅(CBC)₃. Diese Phasen entstehen bei mehrtägigem Tempern von Gemengen aus CeBr₃, Ce, B und C in verschweißten Tantalkapseln^[7] in Form luftempfindlicher, lattenförmiger Kristalle mit bronzefarbenem metallischem Glanz. Die am Einkristall bestimmte Struktur von Ce₉Br₅(CBC)₃^[9] ist in Abbildung 1 als Projektion^[11] längs [010] gezeigt. Die B-Atome sind trigonal prismatisch, die C-Atome (nahezu) quadratisch-pyramidal von Ce-Atomen umgeben. Ein Prisma und zwei Pyramiden bilden den bereits in Lit.^[5] hervorgehobenen Baustein mit einer quasimolekularen C-B-C-Gruppe im Inneren. Derartige Einheiten sind parallel (100) zu gewellten Schichten verknüpft,

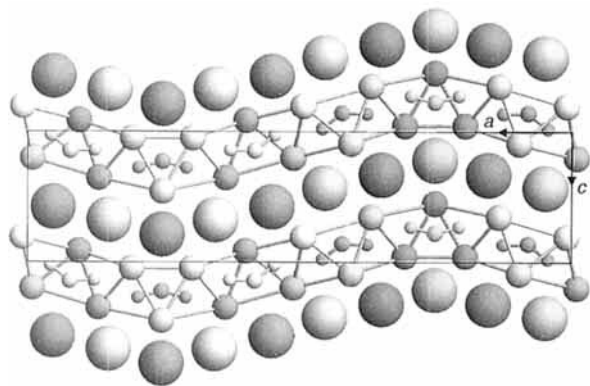


Abb. 1. Projektion der Struktur von La₉Br₅(CBC)₃ längs [010]. Baugruppen aus trigonalem Prisma um die B-Atome mit beidseitig ankondensierten tetragonalen Pyramiden um die C-Atome sind zu Schichten kondensiert. Dazwischen befinden sich die Br-Atome. Br-, Ln-, B- und C-Atome sind als Kugeln mit abnehmender Größe gezeichnet.

[*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. H. Mattausch, Dr. C. Felser,
Priv.-Doz. Dr. R. Dronskowski
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. + 711/689/1642
E-mail: hansm@vaxff2.mpi-stuttgart.mpg.de

[**] Wir danken C. Hochrathner für die Anfertigung der Strukturzeichnungen, R. Eger für die Hilfe bei der Präparation, R. Pöttgen für die Diffraktometermessungen sowie N. Weishaupt und E. Brücher für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der magnetischen Suszeptibilität.

und diese sind über Br-Atome miteinander verbunden^[12]. Die B-C-Abstände sind in den beiden kristallographisch verschiedenen C-B-C-Gruppen innerhalb 1σ (2 pm) identisch (151 pm); die C-B-C-Winkel betragen 141(3)° für C3-B1-C3 und 151(3)° für C2-B2-C2. Die Verbindung ist ein metallischer Leiter, dessen spezifischer Widerstand^[15] oberhalb 50 K nahezu temperaturunabhängig ist (etwa 120 mΩ cm).

Im Zintl-Klemm-Konzept ist die chemische Bindung in Ce₉Br₅(CBC)₃ entsprechend (Ce³⁺)₉(Br⁻)₅(CBC⁷⁻)₃ · e⁻ formal mit zu SO₂ isovalenzelektronischen CBC⁷⁻-Ionen beschreibbar. Semiempirische Bandstrukturrechnungen und COOP (crystal orbital overlap population)-Analysen^[13] zeigen, daß die überschüssigen Elektronen Bandzustände mit Ce-Ce-bindendem Charakter bis zur Fermikante besetzen. In der Zustandsdichte tritt ein scharfes Maximum bei E_F auf, und die COOP-Analyse ergibt (neben den erwähnten Ce-Ce-bindenden) stark Ce-B-, schwach Ce-C-bindende und B-C-antibindende Wechselwirkungen, d. h. den bei den Carbidhalogeniden charakteristischen „Fingerabdruck“ für Supraleitung. Die daraufhin durchgeführten Experimente waren in zweierlei Hinsicht erfolgreich. Zum einen ließ sich die isotype Verbindung mit dem unmagnetischen La³⁺-Ion herstellen, die trotz verschiedener Gittermetrik und anderer atomarer elektronischer Niveaus die gleichen Charakteristika in der Bandstruktur aufwies wie die Ce-Verbindung. Zum anderen wird La₉Br₅(CBC)₃ bei 6 K supraleitend, wie das Auftreten diamagnetischer Abschirmung (Abb. 2)^[14] und das Verschwinden des elektrischen Widerstandes^[15] (Abb. 2, Einschub) belegen.

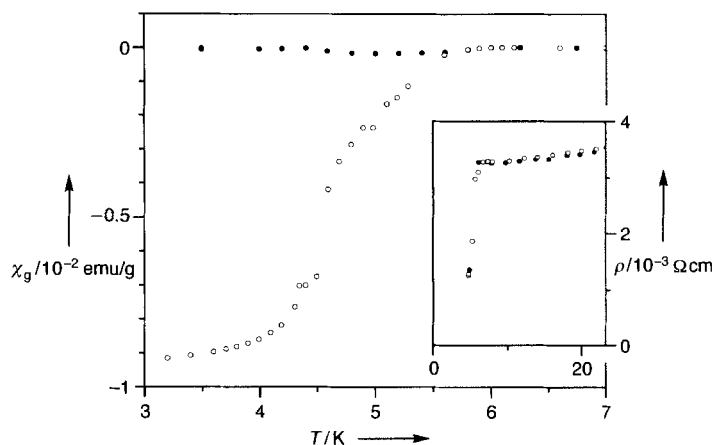


Abb. 2. Diamagnetische Abschirmung (leere Kreise) und Meissner-Effekt (gefüllte Kreise) von La₉Br₅(CBC)₃ als Funktion der Temperatur. Der Einschub zeigt den elektrischen Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur (leere/gefüllte Kreise = Aufheiz-/Abkühlkurve).

Die DFT-Rechnung der elektronischen Bandstruktur^[16] für La₉Br₅(CBC)₃ ergibt ein lokales Maximum in der Zustandsdichte bei E_F. Die in Abbildung 3 wiedergegebene k-Abhängigkeit der Bänder zeigt, daß dieses Maximum im wesentlichen durch ein flach verlaufendes Band (van-Hove-Singularität) mit einem Schwerpunkt an der Fermikante bedingt wird.

Der Orbitalcharakter der Bänder wurde mit der „fat-band“-Darstellung gekennzeichnet, in der die Breite eines Bandes proportional zum Gewicht des korrespondierenden Orbitals gezeichnet ist. Hierzu wurde das innere Koordinatensystem so gewählt, daß die C-B-C-Einheit etwa in x-Richtung weist. Die „fat-band“-Darstellung belegt, daß die kovalente Mischung von BC₂-zentrierten Molekülorbitalen angenäherter π*-Symmetrie und d_{xz}, d_{yz}-Niveaus von La-Atomen zu dem flachen Band

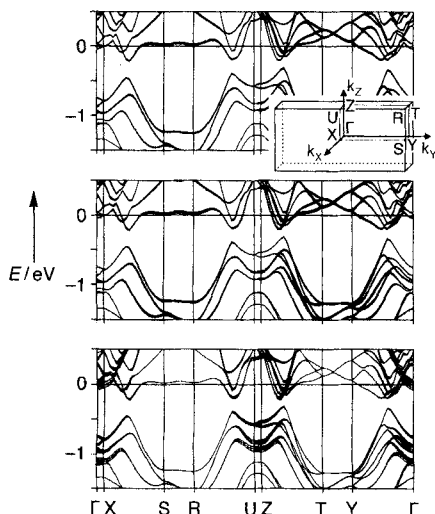


Abb. 3. Bandstruktur von $\text{La}_9\text{Br}_3(\text{CBC})_3$. Als „fat-bands“ sind die BC_2 -zentrierten Niveaus angenäherter π^* -Symmetrie und die $\text{La}-d_{xz,yz}$ - und $\text{La}-d_{x^2-y^2}$ -Niveaus (von oben nach unten) hervorgehoben [18]. Energienullpunkt ist die Fermienergie. Die Richtungen der Brillouinzone sind eingezeichnet.

bei E_F führt, während gleichzeitig Bänder mit vornehmlich $\text{La}-d_{x^2-y^2}$ -Charakter und großem Betrag der Steigung bei E_F vorliegen [18]. Trotz der chemischen und strukturellen Verschiedenheit der Verbindungen weisen die elektronischen Strukturen von $\text{Y}_2\text{Br}_2\text{C}_2$ [4] und $\text{La}_9\text{Br}_3(\text{CBC})_3$ eine sehr große Ähnlichkeit im charakteristischen Bandverlauf um E_F auf.

Eine Molekülorbitalanalyse für die C-B-C-Gruppe verdeutlicht die chemische Bindung der quasimolekularen Einheit im Feststoff und weist auf eine spezifische Elektron-Phonon-Wechselwirkung mit den Elektronen an der Fermikante hin. Das Ergebnis bestätigt die formale Ladungsverteilung nach Zintl-Klemm. Im Einelektronenbild wird für eine siebenfach geladene lineare C-B-C-Gruppe ein C-B-antibindendes, zweifach entartetes π_u -Niveau besetzt – in Analogie zu den Carbidalogeniden –, welches über eine Knickschwingung von π_u -Symmetrie an das LUMO der Symmetrie σ_g ankoppeln kann (Abb. 4). Diese Mischung entspricht einem Jahn-Teller-Effekt 2. Ordnung [19, 20] und ermöglicht die energetische Stabilisierung/Destabilisierung des HOMO/LUMO unter Symmetrierniedrigung von $D_{\infty h}$ nach C_{2v} . Sie ist für alle dreiatomigen Systeme mit 18 Valenzelektronen (O_3 , SO_2 , CF_2 , CBC^{7-}) zu erwarten. Diese auf der

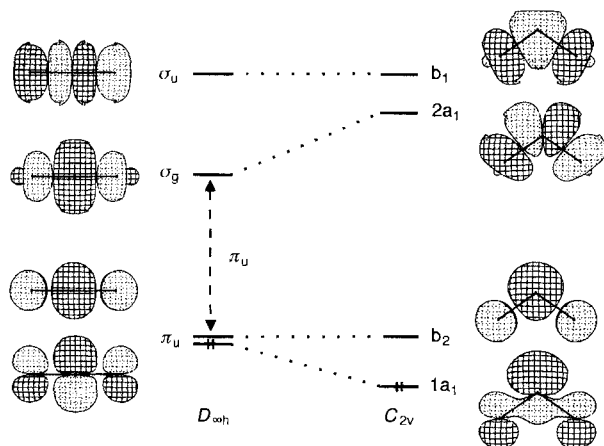


Abb. 4. Schematisches Walsh-Diagramm eines CBC^{7-} -Molekülanions. Die Molekülorbitale entstammen einer an numerische (HF) Orbitalenergien und Valenzfunktionen angepaßten semiempirischen (EH) Berechnung [23].

Gruppentheorie beruhende Argumentation wird im Fall des CBC^{7-} auch durch Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen gestützt [21]. Allerdings zeigt der experimentell gefundene, aufgeweitete C-B-C-Winkel von etwa 148° gegenüber dem berechneten Wert für die isolierte Spezies (121°) den Einfluß der Matrix und der Anion-Kation-Rückbindung (siehe oben) [22]. Die Energie des $1a_1$ -Niveaus des Moleküls relativ zu E_F hängt empfindlich vom C-B-C-Winkel ab, so daß die Knickschwingung von besonderer Bedeutung für das Zustandekommen von Supraleitung ist.

Supraleitende Boridcarbide, YB_2C_2 mit $T_c = 3.6 \text{ K}$ [24] und $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$ mit $T_c = 6.9 \text{ K}$ [25], sind seit längerem bekannt. In neuerer Zeit haben Boridcarbide der Zusammensetzung $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_c(\text{max}) = 16.6 \text{ K}$) [26–29] großes Interesse erfahren. In all diesen Phasen liegen komplizierte Bindungsverhältnisse vor: YB_2C_2 enthält B-C-Netze, in $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$ liegen gemäß $\text{La}_5\text{C}_2(\text{CBC})_2$ C-B-C- neben C_2 -Anionen vor, und in $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ enthalten die Bänder an der Fermikante Beiträge aller Atome. Vergleichsweise übersichtlich sind die Bindungsverhältnisse im Supraleiter $\text{La}_9\text{Br}_3(\text{CBC})_3$. Der „Fingerabdruck“ für Supraleitung findet sich modifiziert auch für die strukturell eng verwandte Verbindung $\text{La}_9\text{Br}_6(\text{CBC})_3$ [15] wieder. Es treten Bänder mit großer Dispersion neben Bändern mit verschwindender Dispersion etwa 0.5 eV oberhalb und unterhalb von E_F auf. Versuche zur Veränderung von E_F durch Substitution von La^{3+} sind im Gange.

Eingegangen am 28. Februar 1996 [Z 8879]

Stichworte: Carbidboride · Festkörperstrukturen · Halogenide · Lanthanoidverbindungen · Supraleitung

- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 579.
- [2] A. Simon, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, 22, 1.
- [3] A. Simon, H. Mattausch, R. Eger, R. K. Kremer, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1188.
- [4] A. Simon, A. Yoshiasa, M. Bäcker, R. W. Henn, C. Felser, R. K. Kremer, H. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 123.
- [5] H. Mattausch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1633.
- [6] H. Mattausch, A. Simon, *Jahresber. MPI-FKE, Stuttgart (1996)*. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404168 angefordert werden.
- [7] Die mit ca. 2 g Ausgangsmengen beschickten Ta-Ampullen werden unter 1 atm Ar zugeschweißt und in Quarzglasampullen nach Tempern bei 1460 K ($\text{Ce}_9\text{Br}_3(\text{CBC})_3$; 1 Tag; 30% Ausbeute), bei 1700 K ($\text{La}_9\text{I}_3(\text{CBC})_3$; 1 Tag; röntgenrein) und bei 1460 K ($\text{La}_9\text{Br}_3(\text{CBC})_3$; 7 Tage; röntgenrein) auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Die phasenreine Herstellung der Proben (insbesondere B:C = 1:2) belegt die röntgenographisch gefundene Zuordnung der Atome [9]. Zur Herstellung und Handhabung der Ausgangssubstanzen vergleiche [8].
- [8] H. Mattausch, H. Borrmann, R. Eger, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1889.
- [9] Messung der Einkristallintensitäten auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung. Semiempirische Absorptionskorrektur (ψ -scan). Volle-Matrix-Kleinst-Quadrat-Verfeinerung gegen F^2 [10]. $\text{Ce}_9\text{Br}_3(\text{CBC})_3$: $Pmmn$; $a = 3293.5(3)$, $b = 380.4(1)$, $c = 781.6(1) \text{ pm}$. Ce1 : 0.5094(1), 1/4, 0.1970(2); Ce2 : 1/4, 1/4, 0.5475(3); Ce3 : 0.5956(1), 1/4, 0.9135(2); Ce4 : 0.3056(1), 1/4, 0.9530(2); Ce5 : 0.6329(1), 1/4, 0.3502(2); Br1 : 0.5481(1), 1/4, 0.5747(3); Br2 : 0.3481(1), 1/4, 0.3258(3); Br3 : 3/4, 1/4, 0.7875(5); C1 : 0.6241(7), 3/4, 0.136(3); C2 : 0.2937(8), 3/4, 0.728(3); C3 : 0.4561(7), 1/4, 0.973(3); B1 : 0.5794(9), 3/4, 0.139(4). B2 : 1/4, 3/4, 0.776(5). $R_1 = 0.069$, $wR_2 = 0.135$ für 1463 unabhängige Reflexe. – $\text{La}_9\text{Br}_3(\text{CBC})_3$: $Pmmn$; $a = 3319(2)$, $b = 385.3(1)$, $c = 790.6(3) \text{ pm}$. La1 : 0.5093(1), 1/4, 0.1973(2); La2 : 1/4, 1/4, 0.5464(3); La3 : 0.5959(1), 1/4, 0.9113(2); La4 : 0.3054(1), 1/4, 0.9543(2); La5 : 0.6330(1), 1/4, 0.3503(2); Br1 : 0.5481(1), 1/4, 0.5728(3); Br2 : 0.3480(1), 1/4, 0.3276(3); Br3 : 3/4, 1/4, 0.7858(5); C1 : 0.6253(7), 3/4, 0.137(3); C2 : 0.2940(7), 3/4, 0.726(3); C3 : 0.4566(7), 1/4, 0.977(3); B1 : 0.579(1), 3/4, 0.144(4). B2 : 1/4, 3/4, 0.774(4). $R_1 = 0.053$, $wR_2 = 0.103$ für 1097 unabhängige Reflexe. Die korrekte Zuordnung von B und C ist anhand der R -Werte und der jeweiligen Auslenkungsparameter eindeutig erkennbar. Isotyp ist $\text{La}_9\text{I}_3(\text{CBC})_3$ mit $a = 3385.7(4)$, $b = 394.81(4)$

- und $c = 821.8(1)$ pm. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern angefordert werden: CSD-404170 ($\text{La}_9\text{Br}_3(\text{CBC})_3$), CSD-404708 ($\text{La}_9\text{I}_3(\text{CBC})_3$) und CSD-404169 ($\text{Ce}_9\text{Br}_3(\text{CBC})_3$).
- [10] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Göttingen, 1992 und *SHELXL-93*, Göttingen, 1993.
- [11] E. Dowty, *ATOMS for Windows*, Version 3.1, Shape Software, Kingsport, TN 37663, 1995.
- [12] Die Struktur ist eng mit der von $\text{La}_9\text{Br}_3(\text{CBC})_3$ verwandt [5]. Der in $\text{Ce}_9\text{Br}_3(\text{CBC})_3$ erniedrigte Br-Gehalt führt zu einer stärkeren Winkelung der Schichten.
- [13] QCPE-Programm EHMACE von M.-H. Whangbo, M. Evain, T. Hughbanks, M. Kertesz, S. Wijeyesekera, C. Wilker, C. Zheng, R. Hoffmann; Parametrisierung nach S. Alvarez.
- [14] Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden bei einer Feldstärke von 10 G mit einem MPMS-Quantum-Design-SQUID-Magnetometer vermessen.
- [15] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* 1958, 13, 1.
- [16] Programm TB-LMTO-ASA 4.7 (tight binding-linear muffin tin orbital-atomic spheres approximation) [17], G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt und O. K. Andersen.
- [17] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 1975, 12, 3060; O. K. Andersen, O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* 1984, 53, 2571.
- [18] Durch Vertauschung von x - und z -Richtung wird die konventionelle Darstellung der Orbitale erhalten.
- [19] L. S. Bartell, *J. Chem. Educ.* 1968, 45, 754.
- [20] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 4947.
- [21] ADF 1.1.4, Department of Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam; E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* 1973, 2, 41; G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comp. Phys.* 1992, 99, 84.
- [22] Es wurden quantenmechanische Winkeloymierungen (triple-zeta-Basisätze inklusive zweier Polarisationsfunktionen für alle Valenzorbitale, lokales Dichtefunktional) an CBC^{3-} -Molekülanionen bei festem C-B-Abstand (151 pm) durchgeführt; die Rechnungen weisen wegen zu erwartender Coulombexplosionen für sehr hohe Ladungen Modellcharakter auf. Nur CBC^{3-} und CBC^{5-} nehmen D_{3h} -Symmetrie an, CBC^{7-} und CBC^{9-} dagegen C_{2v} -Symmetrie mit Winkeln von 121 und 110°. Nach Testrechnungen an SO_2 sind die Rechnungen genauer als 2°, mit einer deutlichen Überlegenheit der LDA gegenüber allen gradientenkorrigierten Ansätzen.
- [23] Programm CACAO von C. Mealli, D. Proserpio, *J. Chem. Educ.* 1990, 67, 399.
- [24] T. Sakai, G.-Y. Adachi, J. Shiohara, *J. Less-Common. Met.* 1982, 84, 107.
- [25] J. Bauer, O. Bars, *J. Less-Common. Met.* 1983, 95, 267.
- [26] R. J. Cava, H. Tagaki, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck, T. Siegrist, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. J. Felder, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. Uchida, *Nature* 1994, 367, 252.
- [27] T. Siegrist, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, *Nature* 1994, 367, 254.
- [28] T. Siegrist, R. J. Cava, W. F. Peck, *J. Alloys Comp.* 1994, 216, 135.
- [29] W. R. Pickett, D. J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* 1994, 27, 3702.

cis-Natriumhyponitrit – neuer Darstellungsweg und Kristallstrukturanalyse**

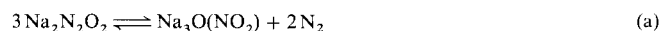
Claus Feldmann und Martin Jansen*

Professor Hans Georg von Schnering
zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Familie der dreiatomigen 16-Elektronen-Molekülspezies hat einen beeindruckenden Umfang erreicht. Bisherige Untersuchungen an diesen Molekülen oder Molekülanionen konzentrieren sich auf ihre Darstellung sowie strukturelle und spektroskopische Charakterisierung^[1]. Ihre weitgehend übereinstimmenden Elektronenstrukturen sollten ein ähnliches chemisches

Verhalten zur Folge haben, ein Aspekt, der bisher unter präparativen Gesichtspunkten kaum beachtet wurde. So sollte das in der Regel positiv polarisierte mittlere Atom als Lewis-saures Zentrum wirken. Dieses Verhalten ist für CO_2 wohl bekannt, darüber hinaus allerdings nur für CS_2 beschrieben^[2]. Durch Anlagerung z.B. von Oxid-, Nitrid- oder Sulfidionen sollten neuartige und interessante vieratomige komplexe Anionen zugänglich sein. Zur Überprüfung dieser Vorstellung haben wir die Einwirkung von Lachgas (N_2O) auf Na_2O untersucht, die – verläuft die Reaktion analog zu der von CO_2 – zur Bildung von Natriumnitridonitrat führen sollte.

Tatsächlich nimmt Na_2O zwischen 300 und 400 °C eine äquimolare Menge N_2O auf. Die Umsetzung ist nach den Röntgenpulverdiffraktogrammen zu urteilen vollständig (keine Na_2O -Reflexe nachweisbar), und die Elementaranalysen bestätigen die erwartete Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ^[3]. Das farblose, äußerst feuchtigkeitsempfindliche Reaktionsprodukt fällt mikrokristallin an. Es ist thermisch bis 325 °C stabil; oberhalb dieser Temperatur tritt quantitative Disproportionierung unter N_2 -Abspaltung und Bildung von „Natriumorthonitrit“^[4] ein [Gl. (a)].



Weder durch Tempern (wegen der niedrigen Zersetzungstemperatur) noch durch Umkristallisation (wegen der Unlöslichkeit in aprotischen und der Zersetzung in protischen Lösungsmitteln) gelang es, Einkristalle von $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ zu züchten. Der Konstitutionsbeweis wurde daher durch voraussetzungsfreie Strukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten^[5] geführt und spektroskopisch (^{15}N -MAS-NMR, Schwingungsspektroskopie) abgesichert.

Nach den Ergebnissen der Röntgenbeugungsanalyse (Abb. 1)^[6] ist das Produkt der Reaktion von N_2O mit Na_2O

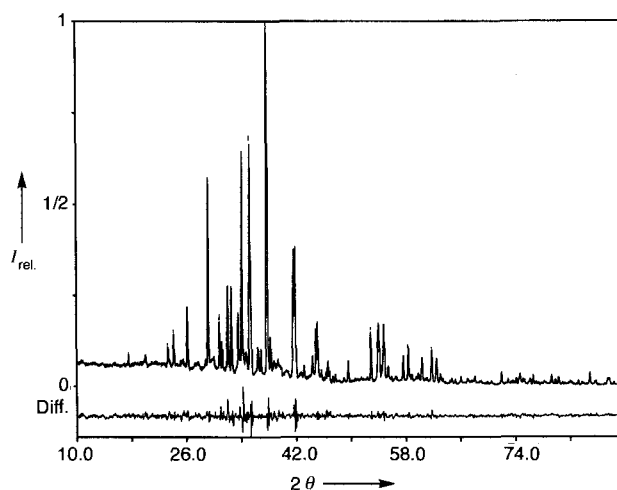


Abb. 1. Profilanpassung für $\text{cis-Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Oben: gemessene Intensität, unten: Differenz.

unerwarteterweise $\text{cis-Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$, dessen Konstitution damit erstmals zweifelsfrei belegt wird. Die Bindungslängen des cis -Hyponitrit-Ions entsprechen mit 1.20(3) (N1-N2), 1.40(3) (N1-O1) und 1.39(3) Å (N2-O2) etwa denen einer N-N-Doppelbindung (1.15 Å) und zweier N-O-Einfachbindungen (1.40 Å)^[7]. Die Bindungswinkel, 119.8(4)° (O1-N1-N2) und 119.2(4)° (O2-N2-N1), stimmen mit den für ein pseudo-trigonal-planare Anordnung an Stickstoff zu erwartenden Verhältnissen überein^[8]. Mit einem Diederwinkel (O1-N1-N2-O2) von 0.6(3)° ist cis -

[*] Prof. Dr. M. Jansen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/735660

Dr. C. Feldmann
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.