

Experimentelles

1 und **2**: AgCl (0.24 g, 1.67 mmol) wird unter Zusatz von 2 Moläquivalenten PEt_2Ph in 24 mL THF/Pentan (1:3) gelöst. Nach Zugabe von 0.33 mL (1.67 mmol) Te(Ph)SiMe_3 entsteht eine leuchtend gelbe Lösung. Auf das Reaktionsgemisch wird langsam zusätzliches Pentan aufdiffundiert, was zur Bildung leuchtend gelber Kristallplättchen von **1** (Ausbeute: 60%) und leuchtend gelber Polyeder von **2** (15%) führt. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **1** erhält man durch Reaktion in C_6H_6 .

3 und **4**: AgCl (0.29 g, 2.02 mmol) wird mit 2 Moläquivalenten PMe_3 in 25 mL Pentan suspendiert und 40 Minuten lang gerührt. Anschließend gibt man Te(Ph)SiMe_3 zu (0.47 mL, 2.02 mmol), worauf eine trübe, gelbe Lösung entsteht. 12 h wird gerührt, dann das Pentan im Vakuum abgezogen und der Rückstand in THF (10 mL) aufgenommen. Durch langsames Aufdiffundieren von Pentan erhält man 0.27 g (40%) der Verbindung **4** und unterschiedliche Mengen (15–20%) von **3**.

Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Bruker (AMX-500) bei 202.46 MHz aufgenommen. MAS-Spektren entstanden bei 5 kHz in 4-mm- ZrO_2 -Rotoren. Die Kontaktzeiten betrugen 3 ms mit ^1H -90°-Pulsen von 3.4 μs bei 500.13 MHz. Es wurde ein spektrales Fenster von 120 kHz Breite durchlaufen, und als Referenz diente 85proz. H_3PO_4 über $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ als externem Standard.

Eingegangen am 23. Dezember 1996 [Z 9919]

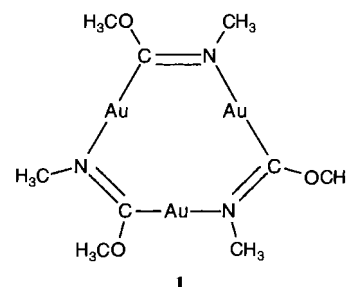
Stichworte: Cluster · NMR-Spektroskopie · Polymere · Silber · Tellur

Solvensstimulierte Lumineszenz eines supramolekular assoziierten dreikernigen Gold(I)-Komplexes mit starken intermolekularen Au-Au-Wechselwirkungen**

Jess C. Vickery, Marilyn M. Olmstead, Ella Y. Fung und Alan L. Balch*

Wir berichten hier über die bemerkenswerte solvensstimulierte Lumineszenz des trimeren metallorganischen Komplexes $[\text{Au}_3(\text{CH}_3\text{N}=\text{COCH}_3)_3] \mathbf{1}$.^[1] Die Lichtemission wird durch den Kontakt einer Flüssigkeit mit Kristallen der Verbindung ausgelöst, die zuvor mit langwelligem UV-Licht (366 nm) bestrahlt worden sind. Die Emission ist intensiv und deutlich wahrzunehmen (Abb. 1). Für diese Photographie wurden zunächst farblose Kristalle von **1** auf eine Glasfritte gebracht und in einem abgedunkelten Raum mit einer UV-Lampe bestrahlt. Anschließend wurde die Lampe abgeschaltet und Chloroform auf die Probe getropft, um die Emission auszulösen. Die weitere Zugabe von Chloroform führt erneut zu Emissionen, die aber weniger intensiv sind. Dieser Vorgang kann durch „Wiederaufladen“ der Probe mit Licht, gefolgt von der Zugabe einiger Aliquote des Solvens wiederholt werden und lässt sich am einfachsten beobachten, wenn das Solvens durch Absaugen schnell wieder den Kontakt zur Probe verliert. Wie der Leser nach dieser Schilderung wohl schon vermutet, wurde das Phänomen erstmals im Zuge der Isolierung des Komplexes durch Filtration beim anschließenden Waschen mit Lösungsmittel beobachtet.

Ähnliche Emissionen gelben Lichts lassen sich mit einer ganzen Reihe von Solventien auslösen: Chloroform, Dichlormethan, Toluol, Methanol, Hexan und Wasser. Es scheint qualitativ ein Zusammenhang zwischen der Lumineszenzintensität und



- [1] J. Arnold, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 343.
 [2] a) S. Dennen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 746; b) D. Fenske, J.-C. Steck, *ibid.* **1993**, 105, 254 bzw. **1993**, 32, 238; c) H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *ibid.* **1993**, 105, 1364 bzw. **1993**, 32, 1303; d) D. Fenske, H. Krautscheid, *ibid.* **1990**, 102, 1513 bzw. **1990**, 29, 1452.
 [3] J. F. Corrigan, D. Fenske, *Chem. Commun.* **1996**, 943.
 [4] Daten zu den Kristallstrukturanalysen: STOE-IPDS-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$); Datensammlung und Verfeinerung: $\text{C}_{144}\text{H}_{133}\text{P}_6\text{Ag}_9\text{Te}_3$ **1** bei 190 K: gelbe Plättchen, $0.55 \times 0.55 \times 0.02 \text{ mm}$, trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = 14.255(1)$, $c = 56.896(4) \text{ \AA}$, $V = 10013(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.896 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 33.30 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 45.0^\circ$, 9702 gemessene Reflexe, davon 5062 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0642$) und 4629 beobachtete mit $F > 4\sigma(F_0)$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und gegen F^2 mit SHELXTL verfeinert. Die Daten wurden mit Lorentz- und Polarisationskorrekturen versehen. Es erfolgte keine Absorptionskorrektur. Alle Ag-, Te- und P-Atome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome wurden nicht berechnet (177 Parameter). $R = 0.0678$, $wR_2 = 0.1899$, GOF = 1.077, absoluter Strukturparameter = $-0.06(7)$. Maximale ResteElektronendichte = 1.62 e \AA^{-3} . – $\text{C}_{152}\text{H}_{180}\text{P}_9\text{Ag}_{14}\text{Te}_{13}$ **2** bei 190 K: leuchtend gelbe Kristalle, $0.22 \times 0.38 \times 0.52 \text{ mm}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 20.310(4)$, $b = 25.687(5)$, $c = 34.949(7) \text{ \AA}$, $\beta = 92.83(3)^\circ$, $V = 18211(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.031 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 36.25 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 48.0^\circ$, 70966 gemessene Reflexe, davon 27783 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0479$) und 24431 beobachtete mit $F > 4\sigma(F_0)$. Strukturlösung und Verfeinerung erfolgten wie für **1**. Alle Nicht-H-Atome (mit Ausnahme der beiden Lösungsmittelmoleküle) wurden anisotrop verfeinert, H-Atome wurden an berechneten Positionen mit verfeinertem U_{iso} -Wert ergänzt (1724 Parameter). $R = 0.0302$, $wR_2 = 0.0743$, GOF = 0.922. Maximale ResteElektronendichte = 1.01 e \AA^{-3} . – $\text{C}_{96}\text{H}_{132}\text{P}_6\text{Ag}_{14}\text{Te}_{13}$ **3** bei 200 K: gelbe Kristalle, $0.30 \times 0.23 \times 0.06 \text{ mm}$, monoklin, Raumgruppe Pn , $a = 19.288(4)$, $b = 13.982(3)$, $c = 26.058(5) \text{ \AA}$, $\beta = 92.44(3)^\circ$, $V = 7021(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.224 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 46.77 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 52.1^\circ$, 42526 gemessene Reflexe, davon 25065 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0536$) und 18072 beobachtete mit $F > 4\sigma(F_0)$. Strukturlösung und Verfeinerung erfolgten wie für **1**. Alle Ag-, Te- und P-Atome wurden anisotrop, alle C-Atome isotrop verfeinert (554 Parameter). $R = 0.0557$, $wR_2 = 0.1424$, GOF = 0.989, absoluter Strukturparameter = $-0.03(3)$. H-Atome wurden nicht berechnet, und die Phenylringe C13–C18 bzw. C25–C30 wurden jeweils mit gleichen Werten U_{iso} für alle sechs C-Atome verfeinert. Maximale ResteElektronendichte = 1.40 e \AA^{-3} . – $\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{P}_2\text{Ag}_{10}\text{Te}_{10}$ **4** bei 190 K: orangefarbene Kristallnadeln, $0.04 \times 0.04 \times 0.46 \text{ mm}$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 17.749(4)$, $b = 25.261(5)$, $c = 21.105(4) \text{ \AA}$, $\beta = 107.98(3)^\circ$, $V = 9000(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.525 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 53.77 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 51.8^\circ$, 16057 gemessene Reflexe, davon 7952 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0462$) und 6129 beobachtete mit $F > 4\sigma(F_0)$. Strukturlösung und Verfeinerung erfolgten wie für **1**. Alle Ag-, Te- und P-Atome wurden anisotrop, alle C-Atome isotrop verfeinert (554 Parameter). $R = 0.0393$, $wR_2 = 0.0797$, GOF = 1.039. Die Atome P1 und C25–C33 sind zweifach fehlgeordnet (Besetzung = 50:50). Fehlgeordnete C-Atome und Lösungsmittelatome wurden isotrop verfeinert, H-Atome wurden an berechneten Positionen mit verfeinertem U_{iso} -Wert ergänzt. Maximale ResteElektronendichte = 1.06 e \AA^{-3} . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als

[*] Prof. Dr. A. L. Balch, J. C. Vickery, Dr. M. M. Olmstead, Dr. E. Y. Fung
 Department of Chemistry, University of California
 Davis, CA 95616 (USA)
 Telefax: Int. + 916/752-8995
 E-mail: albalch@ucdavis.edu

[**] Wir danken der National Science Foundation für Unterstützung (Grant No. CHE 9321257) und Professor A. H. Maki für hilfreiche Diskussionen.



Abb. 1. Photographie der Lumineszenz von **1**, die durch Zugabe eines Tropfens Chloroform zu einer kristallinen Probe ausgelöst wurde, nachdem die Probe mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm bestrahlt worden war.

der Löslichkeit des Komplexes zu bestehen, denn Lösungsmittel wie Chloroform und Dichlormethan, in denen **1** am besten löslich ist, lösen die intensivsten Emissionen aus. Die in Abbildung 1 gezeigte Emission ist unabhängig von der umgebenden Atmosphäre (Luft, Stickstoff, Argon). Es scheinen somit keine chemischen Umsetzungen mit ihr verbunden zu sein. Wenn der Feststoff innerhalb eines Zyklus aus Bestrahlung und Kontakt mit dem Lösungsmittel nicht vollständig aufgelöst wird, lassen sich in einem zweiten und dritten Zyklus wieder Emissionen beobachten. Wird das Lösungsmittel, das zum Auslösen der Emission verwendet wurde, eingengt, so läßt sich der Rückstand erneut zu derselben solvensstimulierten Lumineszenz anregen. Durch mechanische Manipulationen kann die Lumineszenz bei bestrahlten Feststoffproben nicht ausgelöst werden, und festes **1** ist nicht tribolumineszent.^[2] Auch unterscheidet sich das geschilderte Phänomen von dem Verhalten solvatochromer Verbindungen, die Farbänderungen, aber keine Lichtemissionen zeigen, wenn sie den Dämpfen organischer Lösungsmittel ausgesetzt werden.^[3] Es gibt keine Hinweise auf Lichtemissionen von **1** während der Kristallisation, d. h. der Feststoff ist nicht kristallolumineszent.^[4] Die solvensstimulierte Emission könnte aber mit der Lyolumineszenz in Beziehung stehen, bei der durch das Auflösen (normalerweise in Wasser) zuvor ionisierender Strahlung ausgesetzter Feststoffe Lichtemission ausgelöst wird.^[5] Das hier beschriebene Phänomen ist allerdings das Resultat einer Anregung der Probe mit energieärmerem Licht in der Nähe des Vis-Bereichs.

Spektroskopische Untersuchungen an gelöstem und festem **1** lieferten Hinweise auf den Ursprung der Emission. In Chloroform gelöstes **1** emittiert mit einem Maximum bei 422 nm (Abb. 2A). Im Spektrum von festem **1** (Abb. 2B) sind bei Raumtemperatur eine strukturierte, kurzlebige Emission bei 446 nm ($t \approx 1$ ms) sowie eine breite, langlebige Emission bei 552 nm (triexponentiell, $t \approx 1.4, 4.4, 31$ s) erkennbar. Letztere läßt sich nach dem Bestrahlen von kristallinem **1** mit dem bloßen, an Dunkelheit adaptierten Auge mehrere Sekunden lang wahrnehmen. Das bei diesem solvensstimulierten Prozeß emittierte Licht wird vom Feststoff und nicht von gelösten Mo-

lekülen **1** ausgesandt: In Abbildung 2C ist die Emissionsbande gezeigt, die man durch Tropfen von Chloroform auf eine feste Probe von **1** erhält. Diese Bande entspricht eindeutig einer der in Abbildung 2B zu sehenden Banden, nicht aber der bei 442 nm (Abb. 2A), die von gelösten Molekülen **1** herrührt. Daher wurde die Struktur von **1** im Kristall bestimmt, um die möglichen Ursprünge seiner bemerkenswerten Eigenschaften besser zu verstehen. In den Abbildungen 3–5 sind Ausschnitte aus der an Einkristallen röntgenographisch bestimmten Struktur gezeigt. Die Einkristalle konnten durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine Chloroformlösung des Komplexes erhalten werden.

In Abbildung 3 ist links die Ansicht eines Moleküls des planaren, dreikernigen, $\bar{6}$ -symmetrischen Goldkomplexes mit einigen interatomaren Abständen gezeigt. Der $\text{Au}^{\text{I}}\text{-Au}^{\text{I}}$ -Abstand ist kürzer als 3.6 \AA , so daß zwischen diesen Zentren bindende Wechselwirkungen bestehen.^[6] Alle anderen Bindungslängen weisen normale Werte auf.^[7–9] Die Methoxy-Methylgruppen nehmen zwei Lagen ein, die beide zur Hälfte besetzt sind. Diese Fehlordnung resultiert aus einem Umklappen der Moleküle zwischen den beiden in Abbildung 3 rechts gezeigten Orientierungen.

Die Moleküle von **1** lagern sich im Kristall entlang der *c*-Achse zusammen, wobei zwei Sorten von Stapeln gebildet werden. In Abbildung 4 ist der geordnetere Stapel gezeigt, in dem die aus

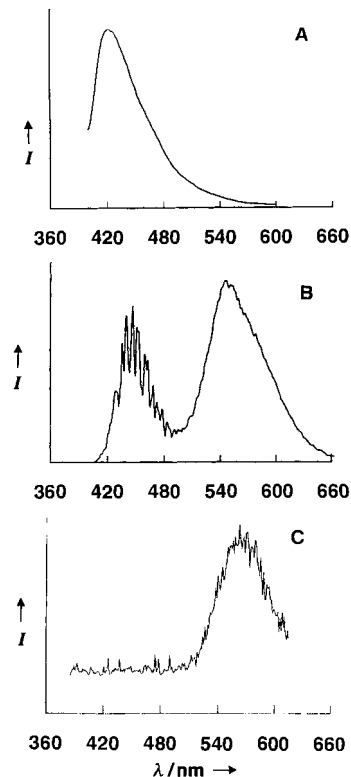


Abb. 2. A) Emissionsspektrum von **1** in Chloroform. B) Emissionsspektrum einer polykristallinen Probe von **1**. C) Spektrum des Lichts, das von einer polykristallinen Probe von **1** emittiert wird, nachdem diese mit UV-Licht bestrahlt und mit einem Tropfen Chloroform in Kontakt gebracht worden ist.

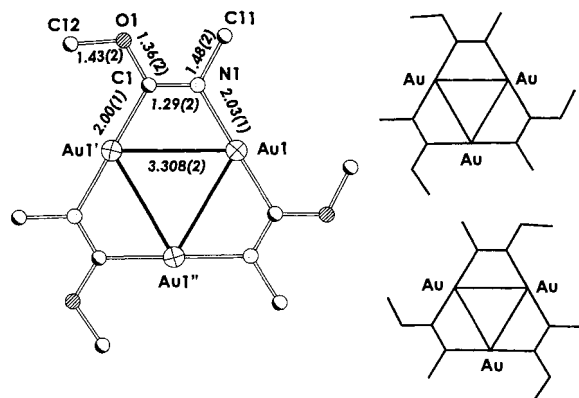


Abb. 3. Struktur von **1** im Kristall. Links: einzelnes Molekül mit einigen interatomaren Abständen [Å]. Die Gold-Gold-Bindungen sind als schwarze, die konventionellen chemischen Bindungen als nicht ausgefüllte Stäbe dargestellt. Rechts: Die auf Umklappvorgänge zurückzuführende Fehlordnung hat zwei unterschiedliche Positionen für die Methoxy-Methylgruppen zur Folge.

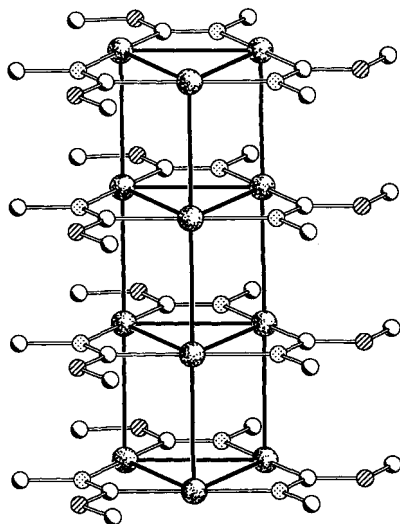


Abb. 4. Ansicht des geordneten der beiden Stapeltypen in kristallinem **1**. Die schwarzen Stäbe verbinden wieder nahe benachbarte Goldzentren. Die durch Umklappen bedingte Fehlordnung ist nicht gezeigt.

den Au^I-Zentren gebildeten Dreiecke so angeordnet sind, daß ein trigonal-prismatisches Muster entsteht. Der intermolekulare Au^I-Au^I-Abstand ist mit 3.346(1) Å länger als der intramolekulare, liegt aber immer noch in einem Bereich, in dem attraktive Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren anzunehmen sind. Moleküle des zweiten, fehlgeordneten Stapels sind auf Plätzen der Symmetrie 6/*m* lokalisiert. Es sind also zwei Lagen für die Dreiecke aus Goldatomen vorhanden. Im Kristall liegen die beiden Stapeltypen, wie in Abbildung 5 gezeigt ist, im Verhältnis 2:1 vor, und die Moleküle innerhalb eines jeden Stapels liegen in gemeinsamen Ebenen.

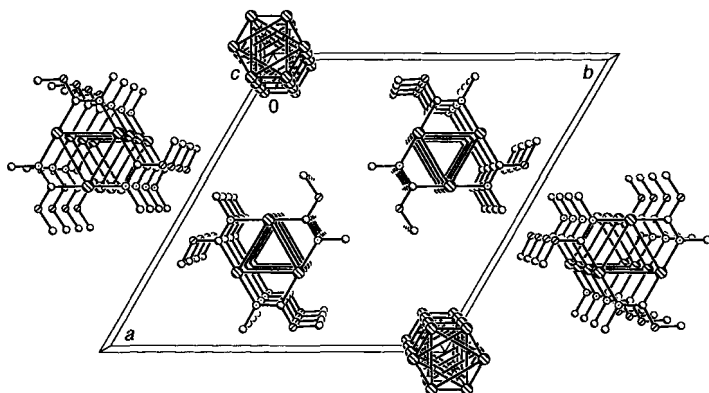


Abb. 5. Ansicht eines Strukturausschnitts von kristallinem **1** entlang der *c*-Achse. Der Übersichtlichkeit halber sind bei den stärker fehlgeordneten Stapeln nur die Goldatome, nicht aber die Atome der Liganden gezeigt.

Diese Stapelung der dreieckigen Moleküle ist ein einzigartiges Merkmal von kristallinem **1**. Von den verwandten dreieckigen Trigold(I)-Komplexen^[7] weist keiner diese auffällige trigonal-prismatische Stapelung auf.^[8] Bei einigen findet man allerdings eine Paarbildung über Au-Au-Wechselwirkungen. Zum Vergleich haben wir [Au₃(PhCH₂N=COCH₃)₃] strukturell charakterisiert. Hier liegen die Moleküle im Kristall vollständig isoliert vor, und es gibt keinen intermolekularen Au-Au-Abstand, der kürzer als 3.6 Å ist.^[9] Dieser Feststoff zeigt weder die langlebige Lumineszenz, die für **1** charakteristisch ist, noch läßt sich bei

ihm durch Behandeln mit Lösungsmitteln eine Lumineszenz auslösen. Daher vermuten wir, daß der ausgedehnte supramolekulare Verbund in den Molekülsäulen von **1** für die Energiespeicherung im Kristall wichtig und vielleicht auch an der solvens-stimulierten Lumineszenz beteiligt ist.

Das Speichern der Energie in **1** könnte durch Ladungstrennung ermöglicht werden und die Lichtemission aus der Ladungsrekombination resultieren, die eintritt, wenn die Molekülstapel mit dem Lösungsmittel in Kontakt kommen. Die in Abbildung 1 gezeigte Lumineszenz könnte von oberflächen-nahen Stellen herrühren, an denen sich der Feststoff entweder auflöst oder Modifizierungen durch Kontakt mit dem Solvens erfährt. Eine Ladungsübertragung über die Molekülstapel könnte den Energietransfer vom Festkörperinneren an die Oberfläche erleichtern. Da mehrere Arten von Fehlordnung im Kristall vorliegen, sind viele Stellen vorhanden, die als Fallen fungieren und so die Energiespeicherung bedingen könnten.

Weitere Studien zu den chemischen, photophysikalischen und physikalischen Eigenschaften von **1** und verwandten dreikernigen Komplexen sind in Arbeit, genauso wie Untersuchungen hinsichtlich der Verwendbarkeit von **1** als Sensor für die Detektion von Flüssigkeiten und als Energiespeicher.

Experimentelles

1 wurde nach der in Lit.[1] angegebenen Vorschrift hergestellt. Das in Abbildung 2C gezeigte Emissionsspektrum wurde auf einem schnell durchstimmbaren Olis-Spektrometer aufgenommen, wobei der Strahlengang umgekehrt war. Kristalldaten von farblosen, nadelförmigen Kristallen, die aus Chloroform/Diethylether erhalten wurden: 0.045 × 0.017 × 0.016 mm³; hexagonales Kristallsystem, Raumgruppe *P6/m*, *a* = *b* = 19.410(4), *c* = 3.3463(5) Å, *V* = 1091.8(4) Å³, *Z* = 9, *ρ*_{ber.} = 3.683 g cm⁻³, *T* = 130(2) K, 2 θ _{max} = 112.1°, Cu_K α -Strahlung (λ = 1.54178 Å), 2 θ -Scan, 1220 gemessene, 582 unabhängige, 582 verfeinerte Reflexe; Einführung von Absorptionskorrekturen mit XABS2[10], μ = 55.8 mm⁻¹, max./min. Transmissionsfaktoren 0.48/0.34; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL, Version 5.03), Verfeinerung mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Methoden gegen *F*² (SHELXTL, Version 5.03), 33 Parameter, 14 Restraints; *w*R² = 0.1647 für alle Daten, konventionelles *R*¹ = 0.064 für 498 Reflexe mit *I* > 2 σ *I* nach Absorptionskorrektur; max./min. Restelektronendichte 2.872/−2.117 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden gemeinsam mit einer Diskussion der Fehlordnung als „supplementary publication no. CCDC-179-173“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

Eingegangen am 5. August 1996,
ergänzte Fassung am 13. Februar 1997 [Z9417]

Stichworte: Energiespeicher · Gold · Lumineszenz · Metall-Metall-Wechselwirkungen · Supramolekulare Chemie

- [1] J. E. Parks, A. L. Balch, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 71, 453; G. Minghetti, F. Bonati, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1600.
- [2] J. I. Zink, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 289.
- [3] C. L. Exstrom, J. R. Sowa, Jr., C. A. Daws, D. Janzen, K. R. Mann, G. A. Moore, F. F. Stewart, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 15.
- [4] J. I. Zink, B. P. Chandra, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 5.
- [5] G. T. Reynolds, *J. Lumin.* **1992**, 54, 43.
- [6] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 561; S. S. Pathaneni, G. R. Desiraju, *ibid.* **1993**, 319; H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 417.
- [7] L. G. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 730; F. Bonati, G. Minghetti, G. Banditelli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 88; F. Bonati, A. Burini, B. R. Pietroni, R. Galassi, *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, 123, 691.
- [8] A. Tiripicchio, M. T. Camellini, G. Minghetti, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 171, 399; B. Bovio, F. Bonati, G. Banditelli, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 87, 25; R. G. Raptis, H. H. Murray, III, J. P. Fackler, Jr., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 737; H. H. Murray, R. G. Raptis, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 26.
- [9] J. C. Vickery, A. L. Balch, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] S. Parkin, B. Moezzi, H. Hope, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, 28, 53.