

Ce₁₆Si₁₅O₆N₃₂ – ein Oxonitridosilicat mit Silicium in oktaedrischer Stickstoff-Koordination**

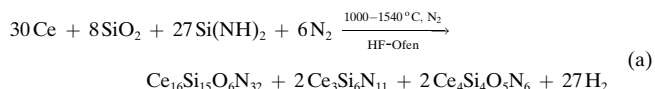
Klaus Köllisch und Wolfgang Schnick*

Oktaedrisch koordiniertes Silicium hat eine Sonderstellung in der Silicatchemie, denn die überwiegende Vielzahl natürlicher und synthetischer Oxosilicate weist SiO₄-Tetraeder als Strukturelemente auf.^[1] Dagegen sind bei den Silicaten nur wenige Beispiele bekannt, bei denen die Koordinationszahl von Silicium größer als vier ist.^[1–3] Es handelt sich hierbei überwiegend um Hochdruckphasen, wie die im Rutil-Typ kristallisierende SiO₂-Modifikation Stishovit, das im tieferen Erdmantel vorkommende (Mg,Fe)SiO₃ mit Perowskit-Struktur oder Hollandit-analoges CaAl₂Si₂O₈.^[2] Bei geringerem Druck sind auch einige Silicate erhältlich, die sowohl SiO₆-Oktaeder als auch SiO₄-Tetraeder enthalten (z. B. K₂Si₄O₉,^[4] BaSi₄O₉^[5] und Na_{1.8}Ca_{1.1}Si₆O₁₄^[6]). Weiterhin gibt es wenige unter Normaldruck synthetisierbare Siliciumphosphate mit kondensierten Strukturen aus SiO₆-Oktaedern und PO₄-Tetraedern (z. B. SiP₂O₇ (Form I),^[7] Rb₂SiP₄O₁₃,^[8] (NH₄)₂SiP₄O₁₃^[9]). Aufgrund seiner höheren Basizität bevorzugt Si hier im Unterschied zu P eine oktaedrische Koordination.^[8]

Der formale Ersatz von Sauerstoff durch Stickstoff führt von den Oxosilicaten zu den Nitridosilicaten. Alle bislang bekannten Verbindungen dieses Typs sind aus SiN₄-Tetraedern aufgebaut. Gegenüber den oxidischen Analoga finden sich aber vielfältigere Verknüpfungsmöglichkeiten der SiX₄-Einheiten (X = N, O).^[10]

Verbindungen in den Systemen Si-Al-O-N und Si-O-N (Sialone bzw. Sione) sind wegen ihrer besonderen thermischen, chemischen und mechanischen Stabilität von erheblicher Bedeutung für die Materialwissenschaften.^[11] Sie können als Bindeglieder zwischen oxidischen Silicaten und Aluminosilicaten einerseits sowie den Nitridosilicaten und Nitridoaluminosilicaten andererseits angesehen werden.^[12, 13] Bei den bislang bekannten kristallinen Nitridosilicaten,^[10] Oxonitridosilicaten und Oxonitridoaluminosilicaten^[11–13] sowie auch bei den untersuchten glasartigen Phasen in den Systemen Si-O-N und Si-Al-O-N^[11, 14] haben sich bislang keine Hinweise auf oktaedrisch koordinierte Si-Atome ergeben.

Mit Ce₁₆Si₁₅O₆N₃₂ gelang uns nun die Synthese eines Oxonitridosilicates, das SiN₆-Oktaeder enthält.^[15] Dieses neuartige Sion wurde durch stöchiometrische Umsetzung von Ce mit Siliciumdiimid und Siliciumdioxid im HF-Ofen unter Stickstoff (Normaldruck) erhalten [Gl. (a)].



Trotz vielfältiger Variation aller Versuchsparameter (Zusammensetzung, Temperaturverlauf, Reaktionszeit) gelang uns bislang die Synthese phasenreiner Proben der Titelverbindung nicht. Unter optimierten Bedingungen (siehe *Experimentelles*) entstand Ce₁₆Si₁₅O₆N₃₂ grobkristallin in Form rubinroter Einkristalle in etwa 20 % Ausbeute neben gelbem Ce₃Si₆N₁₁^[16] und gelborangefarbenem Ce₄Si₄O₅N₆.^[17] Die drei Phasen können leicht im Produktgemenge anhand ihres Kristallhabitus sowie ihrer Farbe unterschieden werden, und sie entstehen etwa in den Mengenverhältnissen gemäß Gleichung (a). Wie alle bislang von uns synthetisierten Nitridosilicate ist auch Ce₁₆Si₁₅O₆N₃₂ bis über 1600 °C stabil und wird nicht durch heiße Säuren und Laugen angegriffen.

Die Strukturanalyse auf der Basis eines mit einem Vierkreis-Diffraktometer gemessenen Datensatzes ergab zunächst eine Perowskit-analoge Struktur mit einer kubischen Gitterkonstante $a = 385.1$ pm. Allerdings konnte hieraus weder eine plausible Zusammensetzung der Verbindung ermittelt noch eine zufriedenstellende anisotrope Verfeinerung der Atomparameter durchgeführt werden. Anhand eines kompletten Satzes von Precession-Filmaufnahmen wurde eine Überstruktur ermittelt, die zu einer Vervierfachung der kubischen Gitterkonstante ($a' = 1540.36(9)$ pm) und somit einem 64fachen Volumen der Elementarzelle führte. Zur Erfassung sämtlicher schwacher Überstruktur-Reflexe führten wir dann eine Datensammlung mit einem IPDS-Flächendetektorsystem durch.

Nach der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[18] liegt im Festkörper ein dreidimensional vernetzter Verband eckenverknüpfter SiN₆-Oktaeder und Si(O,N)₄-Tetraeder^[15] vor (Abbildung 1), der eine verzerrte Defektvariante Ce₁₆(Si₁₅□₁)O₆N₃₂□₁₀ einer $4 \times 4 \times 4$ -Überstruktur vom Perowskit-Typ (ABX₃) ist. Dabei bleiben von 64 Oktaedern pro Elementarzelle nur vier erhalten, vier werden eliminiert und 56 sind durch Tetraeder ersetzt (Abbildung 2).

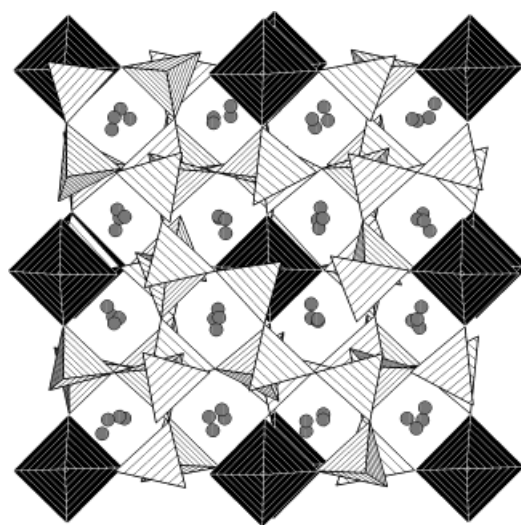


Abbildung 1. Kristallstruktur von Ce₁₆Si₁₅O₆N₃₂ (Blickrichtung entlang [100]). Es liegt eine Defektvariante einer $4 \times 4 \times 4$ -Überstruktur vom Perowskit-Typ vor.

[*] Prof. Dr. W. Schnick, Dipl.-Chem. K. Köllisch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
D-80333 München
Fax: (+49) 89-5902-577
E-mail: wsc@anorg.chemie.uni-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Nitridobrücken“, Projekt SCHN377/7, sowie Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie und vom BMBF gefördert. Wir danken der Universität Bayreuth, wo die experimentellen Untersuchungen am Laboratorium für Anorganische Chemie durchgeführt wurden, sowie Herrn Prof. Dr. J. Beck, Institut für Anorganische Chemie der Universität Gießen, für die IPDS-Datensammlung.

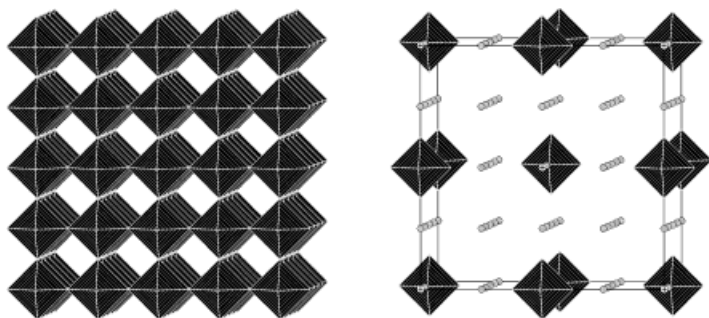


Abbildung 2. Idealisierte Darstellung des Si-O-N-Gerüsts in $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ (rechts) und dessen Beziehung zu einer $4 \times 4 \times 4$ -Überstruktur des kubischen Perowskit-Typs (links). Die Oktaeder (4 pro Elementarzelle) sind als geschlossene Polyeder, die Tetraeder-Schwerpunkte (56 pro Elementarzelle) als graue Kugeln und die Lücken (4 pro Elementarzelle) als Kugeln mit Kreuzen dargestellt.

Ein partieller Ersatz von Oktaedern durch Tetraeder in der Perowskit-Struktur unter Bildung einer Überstruktur ist z. B. von $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ bekannt,^[19] wo ein Viertel aller Oktaeder

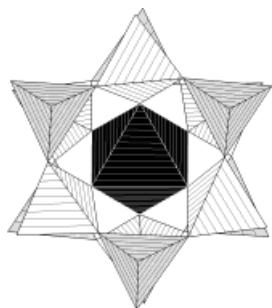


Abbildung 3. Umgebung der SiN_6 -Oktaeder in $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ (Blick entlang $[111]$). Jeweils zwei Sechseringe aus $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraedern sind mit den SiN_6 -Oktaedern verknüpft.

erhalten bleiben. Für eine so weitgehende Substitution wie in $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$, bei der nur jedes sechzehnte Oktaeder erhalten bleibt, fanden wir aber bislang kein Beispiel. Die wenigen verbleibenden SiN_6 -Oktaeder in $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ sind dennoch nahezu regulär und kaum aus ihrer dem Perowskit-Typ entsprechenden Idealposition verdreht (Abbildung 1).

Die SiN_6 -Oktaeder in $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ sind über ihre Ecken jeweils mit zwei parallelen Sechseringen aus $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraedern verknüpft (Abbildung 3), und diese Oktaeder-

Ring-Einheiten bilden mit weiteren $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraedern die Raumnetzstruktur ${}^3[(\text{Si}_{14}^{[4]}\text{Si}_{15}^{[6]}\text{O}_6\text{N}_{32})^{48-}]$ (Abbildung 4). In Übereinstimmung mit den Regeln von Pauling^[20] bevorzugt Stickstoff in Si-O-N- und Si-Al-O-N-Verbindungen solche Positionen, bei denen die N-Atome im Vergleich zu den O-Atomen an eine gleiche^[29] oder größere Zahl^[12, 13, 29] benachbarter Si-Atome gebunden sind. Demnach sollten die $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraeder des Gerüsts Q^3 -Einheiten sein, die jeweils ein terminal gebundenes $\text{O}^{[1]}$ -Atom enthalten.^[*]

Die Bindungslängen zu den verbrückenden Atomen ($\text{Si}-(\text{O},\text{N})^{[2]}$ 170.1(8)–176.8(9) pm) liegen im typischen Bereich.^[1, 2, 10, 12, 13] Die Abstände zu den terminalen Atomen in den $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraedern sind erwartungsgemäß^[21] kürzer (165.2(8)–171.1(9) pm). In den SiN_6 -Oktaedern ($\text{Si}^{[6]}\text{-N}$ 210.5(8) pm) finden sich wegen der höheren Koordinationszahl von Si deutlich größere Abstände als sonst in SiN_4 -Tetraedern ($\text{Si}^{[4]}\text{-N}$ 164–197 pm).^[10] Wegen des größeren

[*] Die nach den Elementsymbolen hochgestellten Ziffern in eckigen Klammern bezeichnen die Zahl der jeweils an N-Atome (bzw. O-Atome) gebundenen Si-Atome und umgekehrt (Koordinationszahlen).

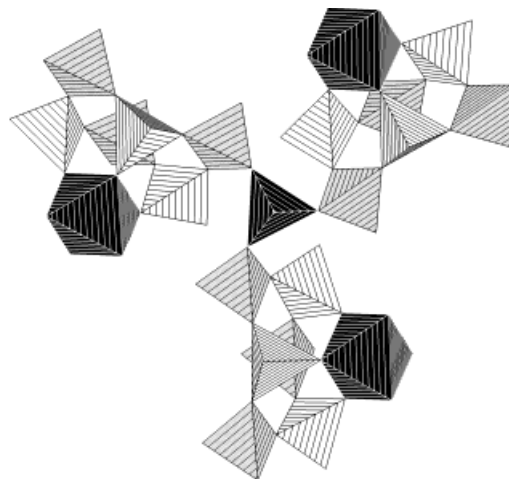


Abbildung 4. Verknüpfungsprinzip in $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ (Blickrichtung entlang $[111]$). Die SiN_6 -Oktaeder sind jeweils mit zwei Sechseringen verbunden, die über ein $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraeder (schwarz) miteinander verknüpft sind. Pro Oktaeder ist nur ein Sechsering abgebildet.

Ionenradius^[22] von N^{3-} sind diese Abstände auch größer als in SiO_6 -Oktaedern (typische Werte für $\text{Si}^{[6]}\text{-O}$ 170–184 pm).^[1]

Die Ce^{3+} -Ionen besetzen auch in der hier vorliegenden Defektvariante Positionen, die etwa den jeweiligen Lagen im regulären Perowskit entsprechen (Abbildung 1). Dabei finden sich oktaedrisch, achtfach und zehnfach koordinierte Ce^{3+} -Ionen ($\text{Ce}-(\text{N},\text{O})$ 232.0(8)–300.7(8) pm).

Die meisten Oxosilicate sind aus SiO_4 -Tetraedern aufgebaut.^[1, 23] Dabei kann Sauerstoff im Si-O-Gerüst terminal an Si-Zentren gebunden ($\text{O}^{[1]}$) oder einfach verbrückend ($\text{O}^{[2]}$), z. B. in Quarz SiO_2) vorliegen.^[24] Stickstoff kann in Nitridosilicaten terminal ($\text{N}^{[1]}$), an zwei ($\text{N}^{[2]}$), drei ($\text{N}^{[3]}$) oder sogar vier ($\text{N}^{[4]}$) benachbarte Si-Zentren gebunden sein.^[10] Wie in Oxosilicaten können die SiX_4 -Tetraeder ($\text{X} = \text{O}, \text{N}$) in Nitridosilicaten über gemeinsame Ecken, aber zusätzlich auch über ihre Kanten miteinander verknüpft sein.^[10] $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ ist das erste Nitridosilicat mit Si-Atomen in oktaedrischer Koordination. Ähnlich der Situation bei den Oxosilicaten sind oktaedrisch koordinierte Si-Atome eigentlich eher bei Hochdruckphasen zu erwarten.^[1–3] Entsprechende Untersuchungen (z. B. Hochdruckintern, Pressen) mit Si_3N_4 , dem derzeit wichtigsten Nitrid-Werkstoff, ergaben jedoch bislang keine Hinweise auf eine Erhöhung der Koordinationszahl von vier auf sechs.^[11]

Nach den hier vorgestellten Befunden muß offenbar auch bei Nitridosilicaten, Oxonitridosilicaten und Oxonitridoalumosilicaten sowie bei glasartigen Phasen in den Systemen Si-O-N und Si-Al-O-N mit dem Auftreten von oktaedrisch koordinierten Si-Atomen gerechnet werden. Außerdem könnten Hochdruckuntersuchungen in den genannten Systemen zu einer ganzen Reihe interessanter neuer Verbindungen führen.

Experimentelles

In einem typischen Ansatz wurden 0.69 mmol $\text{Si}(\text{NH})_2$, 0.76 mmol Ce und 0.20 mmol SiO_2 unter Argon innig vermennt und in einem Wolfram-Tiegel im Reaktorraum eines induktiv beheizten HF-Ofens^[25] in N_2 -Atmosphäre (1 bar) zur Reaktion gebracht. Dabei wurde das Reaktionsgemenge in

5 min auf 850 °C erwärmt, 10 min bei dieser Temperatur belassen, dann in 3 h langsam auf 1540 °C erhitzt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde in 53 h auf 1200 °C und dann in 15 h auf 900 °C abgekühlt. Am Ende wird das Produkt auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die Zusammensetzung von $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ wurde in Übereinstimmung mit der Strukturanalyse durch energiedispersive Röntgenmikroanalyse (Ce, Si) bestätigt. Die Abwesenheit von Wasserstoff wurde IR-spektroskopisch (N-H-Bande) überprüft.

Eingegangen am 4. September 1998 [Z 12378]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 357–359

Stichwörter: Festkörperchemie • Materialwissenschaften • Nitridosilicate • Silicium • Strukturaufklärung

- [1] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, **1985**, S. 14–51.
- [2] L. W. Finger, R. M. Hazen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, 47, 561.
- [3] R. M. Hazen, R. T. Downs, L. W. Finger, *Science* **1996**, 272, 1769.
- [4] D. K. Swanson, C. T. Prewitt, *Am. Mineral.* **1983**, 68, 581.
- [5] L. W. Finger, R. M. Hazen, B. A. Fursenko, *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, 56, 1389.
- [6] T. Gasparik, J. B. Parise, B. A. Eiben, J. A. Hriljac, *Am. Mineral.* **1995**, 80, 1269.
- [7] D. M. Poojary, R. B. Borade, F. L. Campbell III, A. Clearfield, *J. Solid State Chem.* **1994**, 112, 106.
- [8] K. Königstein, M. Jansen, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1213.
- [9] A. Durif, M. T. Averbuch-Pouchot, J. C. Guitel, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 2957.
- [10] W. Schnick, H. Huppertz, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 679.
- [11] S. Hampshire in *Materials Science and Technology*, Vol. 11 (Hrsg.: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer), VCH, Weinheim, **1994**, S. 119.
- [12] R. Lauterbach, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1154.
- [13] W. Schnick, H. Huppertz, R. Lauterbach, *J. Mater. Chem.*, im Druck.
- [14] S. Kohn, W. Hoffbauer, M. Jansen, R. Franke, S. Bender, *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, 224, 232.
- [15] Eine direkte Differenzierung zwischen O und N im $[\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}]^{48-}$ -Gerüst ist wegen der sehr ähnlichen Streufaktoren beider Elemente röntgenographisch nicht möglich. Unter der Annahme, daß ausschließlich Ce^{3+} -Ionen vorliegen, ergaben jedoch MAPLE-Rechnungen^[26] sowie Valenzsummen-Abschätzungen nach dem Bond-length/bond-strength-Konzept^[27] mit hoher Präferenz das Vorliegen von SiN_6 -Oktaedern. In den $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ -Tetraedern konnte keine eindeutige Differenzierung zwischen N und O erreicht werden. Falls beide Elemente nicht sogar statistisch auf den jeweiligen Lagen verteilt sind, wie es in vielen Si-Al-O-N-Verbindungen der Fall ist (Lit. [28, 29], zit. Lit.), werden experimentell gesicherte Erkenntnisse über die Verteilung von N und O von Neutronenbeugungsuntersuchungen zu erwarten sein. Besonders aufschlußreich zur Identifizierung und Differenzierung der $\text{SiO}_{(4-x)}\text{N}_x$ -Tetraeder ($0 \leq x \leq 4$) wären auch ^{29}Si - und ^{15}N -MAS-NMR-Untersuchungen.^[14, 29] Aufgrund des paramagnetischen Verhaltens von $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ erscheinen solche Untersuchungen jedoch wenig aussichtsreich.
- [16] T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1535.
- [17] K. Köllisch, W. Schnick, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] Kristallstrukturdaten: $\text{Ce}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$: $Pa\bar{3}$, $a = 1540.36(9)$ pm, $Z = 4$, Stoe-IPDS, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $F(000) = 5640.0$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 20.04$ mm⁻¹, 16170 gemessene Reflexe im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$, 1165 symmetrieunabhängige Reflexe mit $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$, numerische Absorptionskorrektur (HABITUS), $R_{\text{int}} = 0.1073$, die Kristallstruktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL, V 5.03) gelöst und nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 mit allen Daten anisotrop verfeinert, 105 verfeinerte Parameter, $R1 = 0.0353$ für $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$, $wR2 = 0.0859$, $\text{GOF} = 1.085$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-380184 angefordert werden.
- [19] J. A. Alonso, I. Rasines, J. L. Soubeyroux, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4768.
- [20] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**, S. 543.

- [21] H. Huppertz, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2651.
- [22] W. H. Baur, *Crystallogr. Rev.* **1987**, 1, 59.
- [23] Ein seltenes Beispiel für ein Silicat mit SiO_5 -Baugruppen ist unter Hochdruckbedingungen synthetisierbares CaSi_2O_5 ; R. J. Angel, N. L. Ross, F. Seifert, T. F. Fliervoet, *Nature* **1996**, 384, 441.
- [24] In Rutil-analogem Stishovit $[\text{Si}^{6+}\text{O}_2^{3-}]$ ist Sauerstoff allerdings von drei Si-Atomen koordiniert.
- [25] Zur Beschreibung des HF-Ofens siehe Lit. [13] und T. Schlieper, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1037.
- [26] a) R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 95; b) R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 7; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 25.
- [27] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, 47, 192.
- [28] P. L. Wang, P.-E. Werner, *J. Mater. Sci.* **1997**, 32, 1925.
- [29] A. Koroglu, D. C. Apperley, R. K. Harris, D. P. Thompson, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1031.

Ein paramagnetischer Kupfer(III)-Komplex mit oktaedrischem $\text{Cu}^{\text{III}}\text{S}_6$ -Koordinationspolyeder**

Carsten Krebs, Thorsten Glaser, Eckhard Bill, Thomas Weyhermüller, Wolfram Meyer-Klaucke und Karl Wieghardt*

In den meisten Lehrbüchern der Anorganischen Chemie^[1] wird zur Koordinationschemie des Kupfers in der „ungewöhnlichen“, d. h. seltenen Oxidationsstufe + III mit d^8 -Elektronenkonfiguration festgestellt, daß es zwar mehrere – auch strukturell charakterisierte – diamagnetische, quadratisch-planare Komplexe gibt, aber nur einen paramagnetischen ($S = 1$) mit oktaedrischer Koordinationsgeometrie: $\text{K}_3[\text{Cu}^{\text{III}}\text{F}_6]$.^[2] Wir berichten hier über die Synthese sowie die molekulare und elektronische Struktur eines neuen paramagnetischen Cu^{III} -Komplexes mit oktaedrischem $\text{Cu}^{\text{III}}\text{S}_6$ -Koordinationspolyeder.

Es ist bekannt, daß Thiolatliganden das $\text{Cu}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Redoxpotential stark verringern^[3] und so Metallionen in hohen formalen Oxidationsstufen stabilisieren können. Die mögliche Erzeugung von Thiylradikalkomplexen darf aber a priori nicht außer acht gelassen werden. Es muß also zwischen den beiden Elektronenstrukturen eines Cu^{II} -Thiylradikalkomplexes und einer echten Cu^{III} -Thiolatverbindung sorgfältig – möglichst experimentell – unterschieden werden.

Die Umsetzung von $[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}]$,^[4] in dem L^{3-} das sechszählige, makrocyclische Anion 1,4,7-Tris(4-tert-butyl-2-sulfidobenzyl)-1,4,7-triazacyclononan ist, mit $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2:1) in

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dr. C. Krebs, Dr. T. Glaser, Dr. E. Bill, Dr. T. Weyhermüller
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Fax: (+49) 208-3063951
E-mail: wieghardt@mpi-muelheim.mpg.de
Dr. W. Meyer-Klaucke
EMBL-Outstation Hamburg
Gebäude 25A, Notkestraße 85, D-22603 Hamburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.