

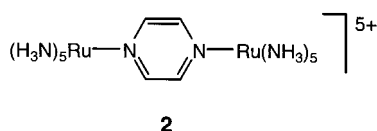
1.28 g cm^{-3} , $\mu = 4.3 \text{ cm}^{-1}$, $R1 = 0.0725$ (gegen F^2) für 7578 unabhängige Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ ($wR2 = 0.2063$ für alle 8068 Reflexe) und 525 Parameter. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-118496 (2), -118497 (3) und -118498 (4) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [9] a) A. Vigalok, L. J. W. Simon, D. Milstein, *Chem. Commun.* **1996**, 1673–1674; b) K. Osakada, K. Hataya, T. Yamamoto, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2360–2365; c) E. Lindner, Q. Wang, H. A. Meyer, R. Fawzi, M. Steimann, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, 289–293; d) M. J. Bennett, P. B. Donaldson, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1581–1585; M. J. Bennett, P. B. Donaldson, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1585–1589; e) C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1828–1834.
- [10] N. Kitajima, H. Komatsuzaki, S. Hikichi, M. Osawa, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11596–11597.
- [11] a) Rh: D. Carmona, M. P. Lamata, J. Ferrer, J. Modrego, M. Perales, F. J. Lahoz, R. Atencio, L. A. Oro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 575–576; b) Co: U. Thewalt, R. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6364–6365; c) Mo: J.-M. Le Carpentier, A. Mitschler, R. Weiss, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **1972**, 28, 1288–1290. d) Vor kurzem wurde über einen Hydroperoxo-Kupferkomplex mit einer Wechselwirkung über Wasserstoffbrücken zwischen dem α -Sauerstoffatom der OOH-Gruppe und einem Amido-Wasserstoffatom im Substituenten des Liganden berichtet: A. Wada, M. Harata, K. Hasegawa, K. Jitsukawa, H. Masuda, M. Mukai, T. Kitagawa, H. Einaga, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 874–875; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 798–799.
- [12] Da die kristallographische Analyse intermolekulare Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken ($\text{O2} \cdots \text{N42}^*$: 2.978(9) Å, $\text{O2} \cdots \text{N52}^*$: 2.92(1) Å) vermuten ließ, wäre die Position der Wasserstoffatome zwischen den O- und N-Atomen fehlgeordnet. Eine andere mögliche Struktur mit Spiegelsymmetrie enthält ein Wasserstoffatom in der Mitte der Atome O2, N42 und N52 und das andere nur an das Atom O2 gebunden, dies ist aber nicht mit den spektroskopischen Daten in Einklang.
- [13] Die Bildung von **3** ist ein irreversibler Prozeß.

Das außerordentlich stabile Dieisen(II,III)-Komplexion $[(\text{tz})\{\text{Fe}(\text{CN})_5\}_2]^{5-}$ mit Komproportionierungskonstanten zwischen 10^8 (in H_2O) und 10^{19} (in CH_3CN)

Markus Glöckle und Wolfgang Kaim*

Berliner Blau, formuliert als Cyano-eisenverbindung $[\text{Fe}_4^{\text{III}}\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\}_3]$ **1**,^[1] und das heterocyclisch verbrückte Creutz-Taube-Ion $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Ru}(\mu\text{-pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ **2** (pz = Pyrazin) sind Lehrbuchbeispiele für gemischtvalente Verbindungen in der Koordinationschemie.^[2] Die Gleichgewichts-



[*] Prof. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. M. Glöckle
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart
Fax: (+49) 711-685-4165
E-mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de

konstante K_c für die Komproportionierung, welche die Stabilität gegenüber Disproportionierung [Gl. (1, 2)] und damit den Existenzbereich des gemischtvalenten Zustands angibt, beträgt für **1** etwa 10^{12} in Wasser^[1b] und für **2** zwischen $10^{6.8}$ und $10^{7.3}$, je nach Lösungsmittel.^[3]

$$\text{M}^{n-} + \text{M}^{(n-2)-} \rightleftharpoons 2\text{M}^{(n-1)-} \quad (1)$$

$$K_c = \frac{[\text{M}^{(n-1)-}]^2}{[\text{M}^{n-}][\text{M}^{(n-2)-}]} = e^{\Delta E / RT} \quad (2)$$

ΔE : Redoxpotentialdifferenz

Es war daher enttäuschend, daß für den Bis(pentacyano-eisen)-Komplex $[(\mu\text{-pz})\{\text{Fe}(\text{CN})_5\}_2]^{5-}$ **3**⁵⁻ mit verbrückendem Pyrazin ein niedrigerer K_c -Wert von nur $10^{1.9}$ in Wasser erhalten wurde, was auf sehr geringe Metall-Metall-Wechselwirkungen in **3**⁵⁻ schließen ließ.^[4] Neueren Studien in aprotischen Lösungsmitteln zufolge kann dieser Wert für **3**⁵⁻ auf bis zu $10^{6.5}$ ansteigen,^[5] was die Bedeutung der Umgebung für die Metall-Metall-Wechselwirkungen in derart hochgeladenen Systemen illustriert. Durch Verwendung des bislang koordinationschemisch eher vernachlässigten^[6] unsubstituierten 1,2,4,5-Tetrazins (tz) als Brückenligand mit ausgezeichneten π -Acceptor-eigenschaften ist es uns nun gelungen, den Stabilitätsbereich einfacher Dieisen(II,III)-Systeme auf $10^{7.9}$ in Wasser und $10^{19.0}$ in Acetonitril zu erweitern, wodurch die Isolierung des Komplexions $[(\mu\text{-tz})\{\text{Fe}(\text{CN})_5\}_2]^{5-}$ **4**⁵⁻ in Form des stabilen Pentakis(tetraethylammonium)-Salzes möglich wurde.^[7b]

Die Verbindungen $(\text{NEt}_4)_6(\text{4})$ ($\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tz})\text{Fe}^{\text{III}}$) und $(\text{NEt}_4)_5(\text{4})$ ($\text{Fe}^{2.5}(\text{tz})\text{Fe}^{2.5}$) wurden isoliert^[7a,b] und spektroskopisch sowie elektrochemisch charakterisiert (Abbildung 1, Tabelle 1). Der

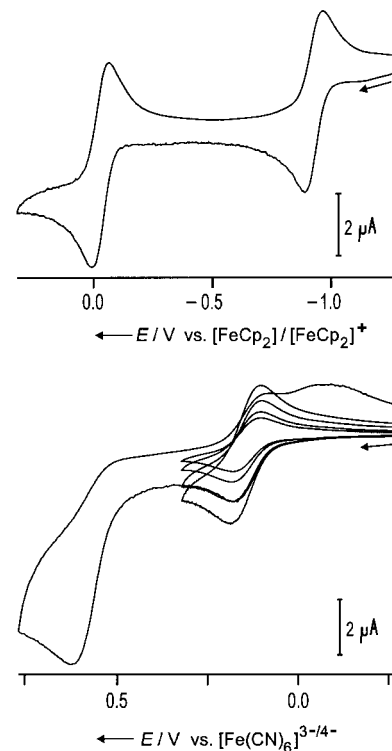


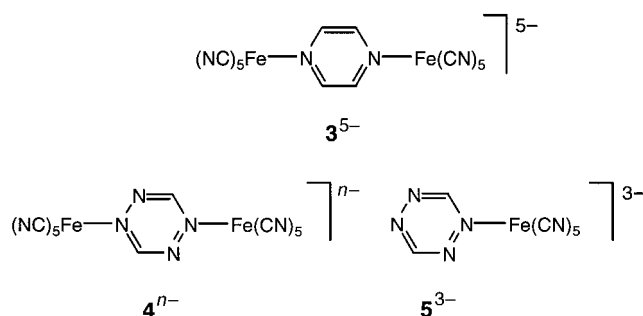
Abbildung 1. Cyclovoltammogramme von $(\text{NEt}_4)_6(\text{4}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $\text{CH}_3\text{CN}/0.1\text{M } \text{NBu}_4\text{PF}_6$ bei -35°C (50 mV s^{-1} ; oben) und in $\text{H}_2\text{O}/0.25\text{M } \text{Na}_2\text{SO}_4$ bei Raumtemperatur (50 mV s^{-1} für vollständiges Voltammogramm sowie 100, 50, 25 und 15 mV s^{-1} für die erste Oxidationswelle; unten).

Tabelle 1. Elektrochemische und spektroskopische Daten von Pentacyano-eisen-Komplexen.

Komplex	$E_{ox2}^{[a]}$	$E_{ox1}^{[a]}$	K_c	$\lambda_{IVCT}(\epsilon)^{[b]}$	$\lambda(\epsilon)^{[b]}$	$\tilde{\nu}_{CN}^{[c]}$	Solvens ^[d]	Temp. ^[e]
3⁶⁻	0.62 ^[f]	0.51 ^[f]	10 ^{1.9}	–	505 (13 180)		H ₂ O	298 ^[4c]
3⁶⁻	–0.60	–0.92	10 ^{6.5}	–	599 (17 400), 406 (3 400)		CH ₃ CN	248 ^[5]
3⁵⁻				1205 (2200) $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ 4800 cm ^{–1}	n.b.	n.b.	H ₂ O	298 ^[4]
3⁵⁻				2475 (3900) $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ 1500 cm ^{–1}	745 (8000), 599 (7300), 406 (4400)	2070 br, 2112 w	CH ₃ CN	–/298/298 ^[5]
4⁶⁻	0.64 ^[g, h]	0.14 ^[h]	10 ^{7.9}	–	848 (22 000), 452 (1300), 395 sh	n.b.	H ₂ O	293/298/–
	0.00	–0.85	10 ^{17.8}	–	1014 ^[i]	n.b.	CH ₂ Cl ₂	233/240/–
	–0.03	–0.93	10 ^{19.0}	–	1021 (21 670), 543 sh, 520 (1620), 353	2087 sh, 2067 vs	CH ₃ CN	238/233/242
4⁵⁻				2250(2820) $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ 970 cm ^{–1}	744 (15 060), 439 sh, 402 (1420)	n.b.	D ₂ O	298
				2520 (1150) $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ 860 cm ^{–1}	678 (13 070), 345 (3710)	2110s, 2101s	CH ₃ CN	298
4⁴⁻			–	–	630 (6190), 414 (2020)	2123 sh, 2117 w	CH ₃ CN	–/238/242
5	–	0.37 ^h	–	–	685 (7830), 423 (1050)	n.b.	H ₂ O	293/298/–
	–	–0.32	–	–	690 (7180)	2106 sh, 2097 m, 2082 s	CH ₃ CN	243/298/298

[a] Potentiale in V gegen Ferrocen⁺⁰ (aprotische Lösungsmittel) aus Cyclovoltammetrie bei 50 mV s^{–1} Vorschubgeschwindigkeit (30 mV s^{–1} in CH₂Cl₂). Werte für wäßrige Lösungen wurden gegen [Fe(CN)₆]^{3–/4–} gemessen. [b] Wellenlängen in nm, molare Extinktionskoeffizienten in M^{–1}cm^{–1}. [c] CN-Streckschwingungsfrequenzen in cm^{–1} (in Lösung). [d] Elektrolytlösungen für Cyclovoltammetrie: H₂O/0.25 M Na₂SO₄, CH₃CN/0.1 M Bu₄NPF₆, CH₂Cl₂/0.2 M Bu₄NPF₆. [e] In K, für Cyclovoltammetrie/Absorptionsspektroskopie/Infrarotspektroskopie. [f] Werte gegen NHE in H₂O/1 M KCl, aus Lit. [4c]. [g] Anodisches Spitzenpotential (irreversibler Prozeß wegen Adsorption); K_c wurde aus der Spitzenpotentialdifferenz berechnet. [h] Potentiale gegen [Fe(CN)₆]^{3–/4–}. $E_{1/2}([Fe(CN)_6]^{3–/4–}) = 0.17$ V gegen SCE; $E_{1/2}(\text{Ferrocen}^{+0}) = 0.16$ V gegen SCE. [i] Geringe Löslichkeit in elektrolytfreiem Dichlormethan.

nächsthöhere, labilere Oxidationszustand **4^{4–}** (Fe^{III}(tz)Fe^{III}) konnte nach chemischer Oxidation untersucht werden.^[7c] Zu Vergleichszwecken wurde auch die einkernige Verbindung (NEt₄)₃[(tz)Fe(CN)₅] **5** hergestellt und charakterisiert.^[8]



Das erste bemerkenswerte Ergebnis dieser Untersuchungen ist die chemische Stabilität des gemischtvalenten Komplexes (NEt₄)₅(**4**) im Vergleich zur in aprotischen Lösungsmitteln wenig beständigen^[7a] Fe^{II}(tz)Fe^{II}- und Fe^{III}(tz)Fe^{III}-Form. Die unproblematische Synthese, hohe Stabilität und einfache Handhabbarkeit korrelieren mit einer außerordentlichen Zunahme von K_c beim Übergang vom Pyrazin- zum Tetrazin-verbrückten System, nämlich von 10^{1.9} auf 10^{7.9} in Wasser und von 10^{6.5} auf 10^{19.0} in Acetonitril. Sowohl die Absolutwerte für K_c als auch die Lösungsmittelabhängigkeit sind ungewöhnlich (Tabelle 1); offenbar schwächt die Anwesenheit elektrophiler (protischer) Komponenten im Medium die Fähigkeit des starken π -Acceptors 1,2,4,5-Tetrazin, die Eisen-Eisen-Wechselwirkung über eine Distanz von ca. 6.8 Å zu vermitteln.^[9] Wasserstoffbrückenbindungen zu den „freien“ Stickstoffatomen des Tetrazins und zu den Cyanoliganden sind wahrscheinlich verantwortlich für diesen ungewöhnlich ausgeprägten Lösungsmittelleffekt. Der zusätzliche Faktor von 10⁵ für K_c im Vergleich zu Bis(tetracyano-eisen)-Komplexen von Bis(chelat)-Tetrazinliganden^[5, 10] wird der geringeren Gesamtladung und der fixierten Orientierung der Cyanometallfragmente in den letztgenannten Systemen zugeschrieben.

Die Absorptionsspektren der Eisen(II)-haltigen Komplexe weisen intensive Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Banden im langwelligen Bereich auf. Die für den gemischtvalenten Zustand erwartete Intervallenz-Charge-Transfer (IVCT)-Bande tritt im nahen IR-Bereich bei 2520 nm in Acetonitril und bei 2250 nm in wäßriger Lösung auf (Abbildung 2). Interessanterweise ist die IVCT-Bandenintensität in

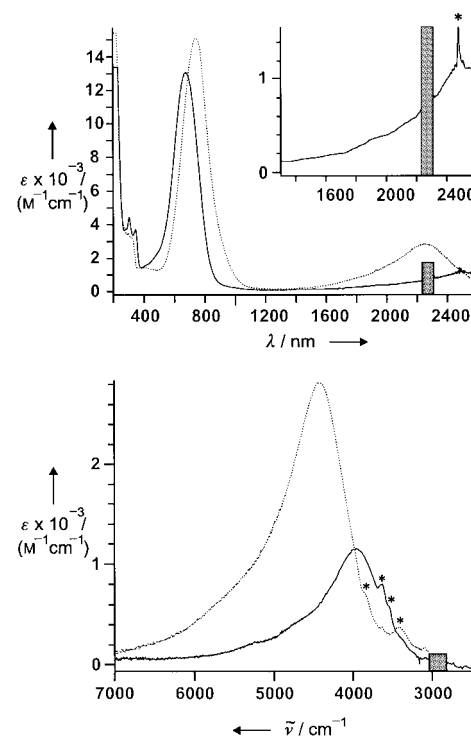


Abbildung 2. Absorptionsspektren von (NEt₄)₅(**4**)·2H₂O in CH₃CN (—) und in D₂O (••••). Lösungsmittelabsorptionen sind markiert (* und Balken).

D₂O mehr als doppelt so groß (Tabelle 1), während die Halbwertsbreite mit etwa 900 cm^{–1} unverändert ist. Dieser Wert bleibt weit unter den 3200 cm^{–1}, die nach Hush^[11a,b] für schwach gekoppelte gemischtvalente Zentren berechnet wur-

den; es handelt sich hiermit – nicht unerwartet – um ein System nach Klasse III gemäß der Klassifizierung von Robin und Day.^[11c] Der elektronische Wechselwirkungsparameter V_{AB} läßt sich dann auf $\nu_{IVCT}/2 = 2220 \text{ cm}^{-1}$ (in D_2O) oder 1980 cm^{-1} (in CH_3CN) abschätzen.^[11b]

Wegen Bandenüberlappungen sind in den IR-Spektren nur wenige Cyanid-Streckschwingungsbanden unterscheidbar.^[4, 5] Erwartungsgemäß verschieben sich die Banden von 4^{6-} über 4^{5-} zu 4^{4-} zu höheren Energien; die mit 9 cm^{-1} Aufspaltung aufgelöste Bande der gemischtvalenten Stufe deutet nicht auf eine Valenzlokalisierung hin, sondern ist auch in Spektren des einkernigen Eisen(II)-Komplexes **5** enthalten (Tabelle 1). Aufschlußreich ist auch, daß für die gemischtvalente Form 4^{5-} keine Ringschwingung des aromatischen Brückenliganden im IR-Spektrum zwischen 1500 und 1700 cm^{-1} beobachtet wird. Diese würde den Verlust der Inversionssymmetrie (Dipolmoment $\neq 0$) und damit zumindest teilweise eine Valenzlokalisierung anzeigen, was bei Pyrazin-verbrückten Analoga vorkommt.^[5, 12]

Im EPR-Spektrum von $(NEt_4)_5(4)$ liegen die g -Faktor-Komponenten bei $g = 2.531, 2.422$ und 1.794 und ähneln damit den Werten anderer $Fe^{II}(L)Fe^{III}$ -Systeme.^[5, 10, 13] Dieses Resultat bestätigt die Formulierung eines gemischtvalenten Dieisen-Komplexes mit nur geringer direkter Beteiligung der Liganden an der Spinverteilung.

Wir haben durch Verwendung des 1,2,4,5-Tetrazins als überragendem π -Acceptor-Brückenliganden eine präzedenzlos stabile neue Cyanodieisen(2,5)-Koordinationsverbindung mit außergewöhnlicher Lösungsmittelabhängigkeit^[14] erhalten können – ein Bindeglied zwischen den zahlreichen wohlbekannten Amminruthenium-Komplexen^[11b] und dem Berliner Blau.^[1]

Eingegangen am 11. Mai 1999 [Z13405]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3072–3074

Schlagwörter: Eisen • Gemischtvalente Verbindungen • N-Liganden • Oxidationsstufen

- [1] a) F. Herren, P. Fischer, A. Ludi, W. Hälg, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 956; b) K. Itaya, I. Uchida, V. D. Neff, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 162.
- [2] a) D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1994**, S. 611; b) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Aufl.; Wiley, New York, **1999**, S. 791 und 1017.
- [3] C. Creutz, M. H. Chou, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2995.
- [4] a) F. Felix, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1782; b) F. Felix, U. Hauser, H. Siegenthaler, F. Wenk, A. Ludi, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, 15, L7; c) K. J. Moore, L. Lee, G. A. Mabbott, J. D. Petersen, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1108.
- [5] M. Ketterle, W. Kaim, J. A. Olabe, A. R. Parise, J. Fiedler, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 291, 66.
- [6] a) M. Herberhold, M. Süss-Fink, *Z. Naturforsch. B* **1976**, 31, 1489; b) W. Kaim, S. Kohlmann, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3442.
- [7] Alle Synthesen wurden unter Argon durchgeführt. a) $(NEt_4)_6(4) \cdot 2H_2O$: Eine wäßrige Lösung von 536 mg (1.64 mmol) $Na_3[Fe(NH_3)(CN)_5] \cdot 3H_2O$ ließ man über eine mit NEt_4Cl beladene Dowex-W50-Ionenaustauschersäule laufen. Das Eluat (ca. 100 mL) wurde zu einer Lösung von 94 mg (1.15 mmol) 1,2,4,5-Tetrazin in 30 mL Wasser gegeben. Nach 10 h bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand durch wiederholte Chromatographie (Sephadex LH20; H_2O) gereinigt. Nach Verdampfen des Wassers wurde der dunkelgrüne Feststoff 5 min mit 25 mL Aceton im

Ultraschallbad behandelt, der Rückstand abfiltriert und im Vakuum getrocknet (230 mg, 18 % $(NEt_4)_6(4) \cdot 2H_2O$). Elementaranalyse: ber. für $C_{60}H_{126}Fe_2N_{20}O_2$ (1271.51 $g \cdot mol^{-1}$): C 56.68, H 9.99, N 22.03; gef.: C 56.74, H 10.01, N 21.95 %. Der Komplex ist in Wasser stabil, jedoch unbeständig oberhalb $-25^\circ C$ in CH_3CN oder CH_2Cl_2 . 1H -NMR (D_2O): $\delta = 9.55$ (s). b) $(NEt_4)_5(4) \cdot 2H_2O$: 50 mg (0.039 mmol) $(NEt_4)_6(4) \cdot 2H_2O$ wurden bei $-36^\circ C$ in 50 mL Acetonitril gelöst. Eine Lösung von 12.7 mg (0.043 mmol) p -(N,N -Dimethylamino)benzoldiazonium-hexafluorophosphat in 20 mL kaltem ($-30^\circ C$) Acetonitril wurde hinzugefügt und die Mischung 15 min bei $-36^\circ C$ gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei Raumtemperatur mit 20 mL Aceton im Ultraschallbad behandelt. Nach Abfiltrieren und Zugabe von weiteren 20 mL Aceton wurde der dunkelblaue Rückstand isoliert und im Vakuum getrocknet (40 mg, 90 % $(NEt_4)_5(4) \cdot 2H_2O$). Elementaranalyse: ber. für $C_{52}H_{106}Fe_2N_{19}O_2$ (1141.25 $g \cdot mol^{-1}$): C 54.73, H 9.36, N 23.32; gef.: C 54.33, H 9.22, N 23.13 %. Der Komplex ist als Festkörper sowie in wäßriger und aprotischer Lösung luftstabil. EPR (CH_3CN , 4 K): $g_1 = 2.531$, $g_2 = 2.422$, $g_3 = 1.794$. c) $(NEt_4)_4(4)$: 6.1 mg (4.8 μmol) $(NEt_4)_6(4) \cdot 2H_2O$ wurden bei $-36^\circ C$ in 5 mL Acetonitril gelöst. Eine Lösung von 3.6 mg (13.4 μmol) p -Fluorbenzoldiazonium-hexafluorophosphat in 1.1 mL kaltem ($-30^\circ C$) Acetonitril wurde hinzugegeben. Für spektroskopische Messungen wurde die Mischung rasch in eine gekühlte Küvette ($-42^\circ C$) überführt. Bei $T > -30^\circ C$ dissoziierte die Verbindung unter Bildung freien Tetrazins.

- [8] $(NEt_4)_5(5) \cdot 2H_2O$: 50 mg (0.039 mmol) $(NEt_4)_6(4) \cdot 2H_2O$ wurden unter Dissoziation in 60 mL Acetonitril gelöst. Zugabe von 10 mg (0.064 mmol) festem NEt_4CN , Verdampfen des Lösungsmittels und wiederholte Chromatographie an Sephadex LH20 mit Wasser lieferte ein dunkelblaues Pulver, das mit 10 mL Aceton in einem Ultraschallbad bei Raumtemperatur behandelt wurde. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet (8 mg, 30 % $(NEt_4)_5(5) \cdot 2H_2O$). Elementaranalyse: ber. für $C_{31}H_{66}FeN_{12}O_2$ (694.80 $g \cdot mol^{-1}$): C 53.59, H 9.58, N 24.19; gef.: C 53.28, H 9.28, N 23.04 %. Der Komplex ist als Festkörper sowie in wäßriger und aprotischer Lösung luftstabil. 1H -NMR (D_2O): $\delta = 10.25$ (d, 1H), 9.18 (d, 1H); $J = 2.6 \text{ Hz}$.
- [9] Für Strukturdaten substituierter Tetrazin-Komplexe siehe: M. Schwach, H.-D. Hausen, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2242.
- [10] Hohe K_c -Werte von ca. 10^{14} wurden für Octacyanodieisen(II,III)-Komplexe mit 3,6-disubstituierten 1,2,4,5-Tetrazin-Bis(chelat)liganden in aprotischen Medien beschrieben: M. Ketterle, J. Fiedler, W. Kaim, *Chem. Commun.* **1998**, 1701; M. Glöckle, J. Fiedler, N. E. Katz, M. Garcia Posse, E. Cutin, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3270.
- [11] a) G. C. Allen, N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, 8, 357; b) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 1; c) M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 247.
- [12] F. Hornung, F. Baumann, W. Kaim, J. A. Olabe, L. D. Slep, J. Fiedler, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 311 und 5402.
- [13] T. Glaser, F. Kesting, T. Beissel, E. Bill, T. Weyhermüller, W. Meyer-Klaucke, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 722.
- [14] Starke Umgebungseffekte auf die physikalischen Eigenschaften gemischtvalenter Komplexe sind für Spezies in Lösung und im Festkörper bekannt: P. Chen, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1439; C.-C. Wu, H. G. Jang, A. L. Rheingold, P. Gülich, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4137.