

Gemischtvalente Verbindungen

DOI: 10.1002/ange.200502287

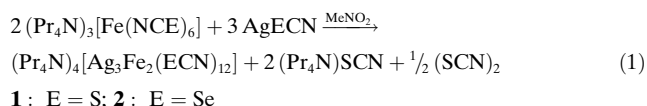
(Pr₄N)₄[Ag₃Fe₂(ECN)₁₂] – Anionennetzwerke mit gegenseitiger Durchdringung**Stefan Gerber, Henriette Gröger, Jürgen Ensling,
Philipp Gütlich und Harald Krautscheid*

Herrn Professor Dieter Fenske gewidmet

Ein in den letzten Jahren rasch wachsendes Forschungsgebiet ist die Synthese und Charakterisierung von Verbindungen mit ausgedehnten Netzwerkstrukturen.^[1] Zum Teil weisen diese Verbindungen poröse Strukturen mit großen Hohlräumen auf, zum Teil wird die Bildung der Hohlräume durch gegenseitige Durchdringung der Netze verhindert. 1998 berichteten Batten und Robson in einem Übersichtsartikel^[2] über Netzwerke mit gegenseitiger Durchdringung, die meist durch Selbstaggregation gebildet werden. Nach diesem Prinzip ist es beispielsweise möglich, heteronucleare polymere Komplexe zu erzeugen, wenn man dem SCN[−]-Ion zur Komplexbildung^[3] Metallionen unterschiedlicher Lewis-Acidität anbietet. Entsprechend dem HSAB-Konzept von Pearson^[4] bindet das SCN[−]-Ion als ambidenter Ligand bevorzugt über das N-Atom an harte Lewis-Säuren und über das S-Atom an weiche Lewis-Säuren. In den homoleptischen Komplexen (Et₄N)₄[Fe(NCS)₆]^[5] und (Me₄N)₃[Fe(NCS)₆]^[6] sind die Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-Zentralatome oktaedrisch von sechs Thiocyanato-N-Liganden koordiniert, während an die Ag-Atome in K[Ag(SCN)₂], K₄[Ag₂(SCN)₆], K₃[Ag(SCN)₄] sowie in Rb₂[Ag(SCN)₃]^[7] terminale bzw. verbrückende Thiocyanato-Liganden über die S-Atome in (verzerrt) tetraedrischer Anordnung binden. Bietet man den SCN[−]-Ionen gleichzeitig Fe²⁺- bzw. Fe³⁺- und Ag⁺-Ionen an, so werden beide Struktur motive in der Weise kombiniert, dass Fe(NCS)₆-Oktaeder

und Ag(SCN)₄-Tetraeder miteinander verknüpft sind, wie beispielsweise die Strukturen von (Et₄N)₂[Ag₂Fe(SCN)₆], (Bu₄N)₄[Ag₂Fe₂(SCN)₁₂]^[5] oder (Me₃NPh)₆[Ag₆Fe₃(SCN)₁₈]^[8] belegen.

Wir berichten hier über die heteronuclearen gemischtvalenten Fe²⁺/Fe³⁺/Ag⁺-Koordinationsverbindungen **1** und **2**, die entsprechend Reaktionsgleichung (1) entstehen, wenn die Ausgangsstoffe in Nitromethan umgesetzt werden und das Reaktionsprodukt durch Zugabe von Diethylether auskristallisiert wird. Die partielle Reduktion der eingesetzten Fe³⁺-Spezies ist auf die reduzierende Wirkung des Thiocyanat-Ions unter Bildung von (SCN)₂ und dessen Folgeprodukte zurückzuführen.^[9]



Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalysen kristallisieren **1** und **2** isostrukturell in der Raumgruppe *I*4̄2d.^[10] Erwartungsgemäß binden die SCN[−]- und SeCN[−]-Liganden in tetraedrischer Anordnung über die S- und Se-Atome an Ag⁺ und in oktaedrischer Anordnung über die N-Atome an Fe²⁺ bzw. Fe³⁺ (Abbildung 1a). Zwei 1,3-μ₂-verbrückende Liganden verknüpfen jeweils ein Fe- und ein Ag-Atom in der Weise, dass jedes Fe-Atom trigonal planar von drei Ag-Atomen im Abstand von 560.5 und 560.8 pm in **1** sowie 568.3 und 570.6 pm in **2** umgeben ist. Jedes Ag-Atom ist über jeweils zwei ECN[−]-Liganden an zwei Fe-Atome gebunden (Fe⋯Ag⋯Fe > 174°). Wie Abbildung 1b zeigt (Ag⋯Fe-Linien sind gestrichelt eingezeichnet), wird durch diese Verknüpfung ein dreidimensionales Fe₂Ag₃-Netzwerk aufgebaut, das in seiner Topologie dem (10,3)-b-Netz des α-ThSi₂ (Abbildung 1c) entspricht und die für diesen Netztyp maximale tetragonale Symmetrie aufweist.^[2,11]

Dadurch entstehen Kanäle in Richtung der kristallographischen *a*- und *b*-Achsen mit einer Weite von etwa 1.2 × 2.7 nm. Diese Hohlräume werden aufgefüllt, indem sich drei solcher (10,3)-b-[Ag₃Fe₂(ECN)₁₂]^{4−}-Netze gegenseitig durchdringen, wie es in Abbildung 2 verdeutlicht ist. In den verbleibenden Hohlräumen befinden sich die Pr₄N⁺-Ionen. Nach der Kristallisation ist **1** in Nitromethan schwerlöslich. Einen Austausch der Pr₄N⁺- durch Me₄N⁺-Ionen konnten wir nicht nachweisen. Ähnliche dreidimensionale Netze mit gegenseitiger Durchdringung werden von [Ag(H₂NC₁₂H₂₄NH₂)₂]⁺- und [Ag₂(pz)₃]²⁺-Ionen (pz = Pyrazin) aufgebaut.^[12]

Während durch komplexometrische Titration bestätigt werden konnte, dass **1** eine gemischtvalente Verbindung ist, belegen nach den Strukturanalysen^[10] alle Fe-Atome äquivalente Positionen, sodass auf kristallographischem Weg nicht zwischen Fe^{II} und Fe^{III} unterschieden werden kann. Die Fe-N-Bindungslängen (210.1–212.2(2) pm in **1** und 209.9–211.1(4) pm in **2**) liegen in der Mitte zwischen den in (Me₄N)₃[Fe^{III}(NCS)₆]^[6] (204.8 pm) und den in (Et₄N)₄[Fe^{II}(NCS)₆]^[5] (217.6 pm) beobachteten Werten, wobei die Schwingungsellipsoide der N-Atome näherungsweise sphärisch sind und keinen Hinweis auf unterschiedliche Fe-Ligand-Abstände geben (Abbildung 1a). Laut Differenz-

[*] S. Gerber, Prof. Dr. H. Krautscheid
Institut für Anorganische Chemie
Universität Leipzig
Johannisallee 29, 04103 Leipzig (Deutschland)
Fax: (+49) 341-973-6199
E-mail: krautscheid@rz.uni-leipzig.de

H. Gröger
Institut für Anorganische Chemie
Universität Karlsruhe (TH) (Deutschland)

Dr. J. Ensling, Prof. Dr. P. Gütlich
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Universität Mainz (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. M. T. Kelemen (Physikalisches Institut der Universität Karlsruhe) für die Messung der magnetischen Suszeptibilität und Dr. P. Scheer (Forschungszentrum Karlsruhe) für die thermochemischen Messungen. H.K. dankt Professor D. Fenske (Universität Karlsruhe) für seine vielfältige Unterstützung. E = S, Se.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

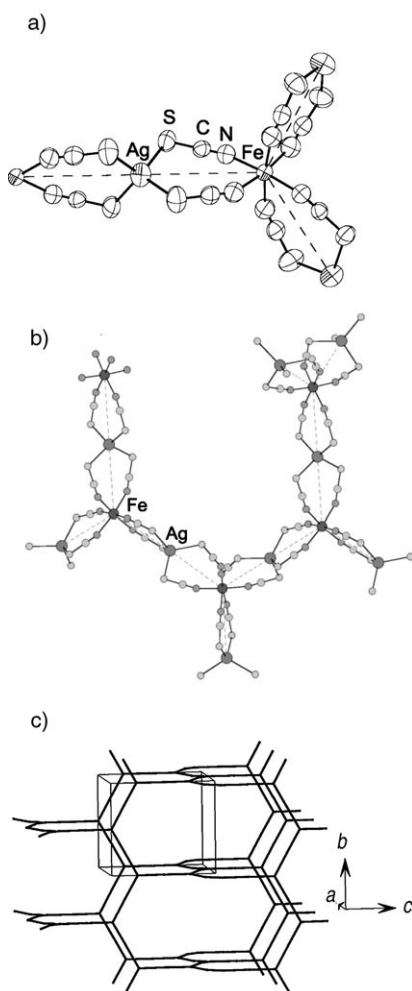


Abbildung 1. a,b) Ausschnitte aus der Struktur des dreidimensional polymeren $[\text{Ag}_3\text{Fe}_2(\text{SCN})_{12}]^{4-}$ -Ions in **1** (Ellipsoide mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur Verdeutlichung der Struktur sind die Ag...Fe-Verbindungslinien gestrichelt eingezeichnet. Abstände [pm] und Winkel [°] in **1** [**2**]: Fe-N 210.1–212.2(2) [209.9–211.1(4)], Ag-S 260.99–262.08(8) [Ag-Se 270.52–271.22(6)], C-N 115.5–116.3(3) [116.3–116.9(5)], C-S 163.3–163.7(3) [C-Se 178.0–178.3(4)]; N-Fe-N 83.14–93.74(8), 171.4–175.5(1) [83.3–94.3, 171.4–176.5(2)], S-Ag-S 91.18–119.39(4) [Se-Ag-Se 88.65–121.38(2)], S-C-N 177.7–178.6(3) [Se-C-N 178.1–179.5(4)]. c) (10,3)-b-Netz des αThSi_2 bzw. der Ag- und Fe-Atome in **1** und **2**; die Fe-Atome belegen die Si-Positionen (Knotenstellen), dazwischen befinden sich, linear umgeben, die Ag-Atome. Abgebildet ist ein Ausschnitt eines $[\text{Ag}_3\text{Fe}_2(\text{SCN})_{12}]^{4-}$ -Netzes mit der tetragonalen Elementarzelle (Blick etwa entlang der *a*-Achse).

thermoanalyse/Thermogravimetrie durchläuft **1** bei 161 °C eine Phasenumwandlung (endotherm) und ist unter N_2 bis 250 °C thermisch stabil.^[13] Einkristalle von **1** zeigen keine signifikante elektrische Leitfähigkeit. Während von SCN^- -zahlreiche Komplexe sowohl mit Fe^{II} - als auch mit Fe^{III} -Zentralatomen bekannt sind, existieren von SeCN^- bisher nur wenige röntgenographisch charakterisierte Eisenkomplexe, in denen allerdings meist auch andere Liganden gebunden sind.^[14] Beschrieben wurden jeweils nur ein gemischtvalenter SCN^- - und SeCN^- -Komplex, von denen jedoch keine Kristallstrukturanalyse vorliegt.^[15]

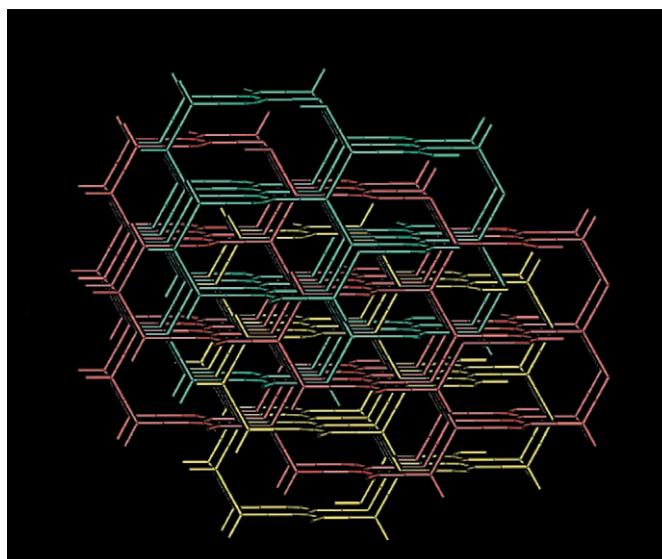


Abbildung 2. Durchdringung dreier (10,3)-b-Netze in der Anionenstruktur von **1** und **2**; dargestellt sind nur die Ag...Fe-Verbindungslinien.

Das IR-Spektrum von **1** zeigt intensive Banden bei 2112 (s) und 2069 cm^{-1} (vs), die der Streckschwingung ν_{CN} des SCN^- -Liganden zugeordnet werden. Diese Absorptionen sind aufgrund der 1,3- μ -Verbrückung nur wenig verschoben im Vergleich zu den einkernigen Komplexen mit terminal über das Stickstoffatom gebundenen SCN^- -Liganden.^[16] Die ν_{CN} -Banden liegen in $(\text{Pr}_4\text{N})_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$ bei 2069 cm^{-1} , in $(\text{Et}_4\text{N})_4[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$ bei 2085 cm^{-1} und in $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ag}_2\text{Fe}_2(\text{SCN})_{12}]$ bei 2125, 2076 und 2042 cm^{-1} .^[5] Im UV/Vis-Spektrum zeigen die schwarz erscheinenden, in dünner Schicht roten Kristalle von **1** eine sehr breite und sehr intensive Absorption bei 525 nm, die einem Ligand-Metall-Ladungstransfer(LMCT)-Übergang zugeordnet wird.^[17] Das Maximum ist im Vergleich zum Ausgangsstoff $(\text{Pr}_4\text{N})_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$ ($\lambda_{\text{max}} = 480$ nm) verbreitert – ähnlich wie in $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ag}_2\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{SCN})_{12}]$ ($\lambda_{\text{max}} = 530$ nm) – und zu größerer Wellenlänge verschoben, was auf die Koordination der S-Atome der Liganden an Ag^+ zurückgeführt werden kann.^[5] Durch die hohe Intensität der LMCT-Bande wird die Identifikation einer Intervallenz-Ladungstransfer(IVCT)-Bande erschwert.

Bei Raumtemperatur beträgt das magnetische Moment von **1** unter Berücksichtigung der diamagnetischen Inkremente $\chi = 2.88 \times 10^{-2} \text{ emu mol}^{-1}$.^[18,19] Die magnetische Suszeptibilität gehorcht im Temperaturbereich 100–300 K etwa dem Curie-Gesetz mit einer Curie-Konstanten von $C = 8.35$. Unter der Annahme des Spin-only-Wertes $\mu_{\text{eff}}(\text{Fe}^{3+}) = 5.92 \mu_{\text{B}}$ für den Anteil der High-Spin- Fe^{3+} -Ionen am magnetischen Moment tragen die Fe^{2+} -Ionen einen Anteil von $\mu_{\text{eff}}(\text{Fe}^{2+}) = 5.64 \mu_{\text{B}}$ bei. Typisch für High-Spin- Fe^{2+} -Komplexe mit oktaedrischem Ligandenfeld sind magnetische Momente im Bereich von 5.1 bis 5.7 μ_{B} .^[19] Unterhalb von 100 K fällt die χT -Kurve etwas ab. Offensichtlich treten im betrachteten Temperaturbereich keine signifikanten magnetischen Austauschwechselwirkungen zwischen den Fe-Ionen auf, die innerhalb eines Netzes 1121 pm und zwischen zwei Netzen 1104 pm

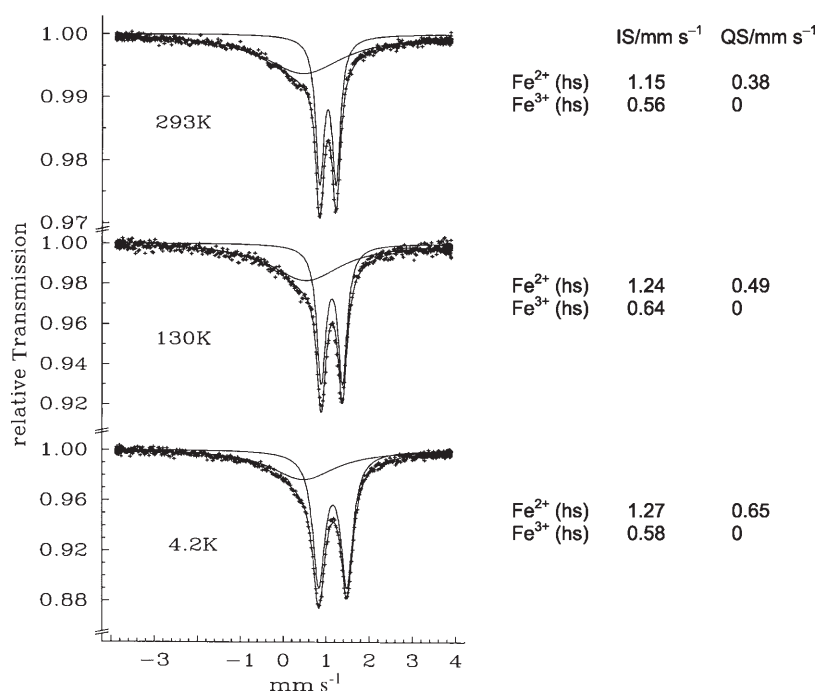


Abbildung 3. Mößbauer-Spektren von **1** bei 293, 130 und 4.2 K. IS = Isomerieverschiebung, QS = Quadrupolaufspaltung, hs = high spin.

voneinander entfernt sind. Während laut Strukturanalyse die Fe²⁺- und Fe³⁺-Ionen kristallographisch äquivalente Positionen belegen, lassen sich die Mößbauer-Spektren als Überlagerung von Fe²⁺- und Fe³⁺-Signalen interpretieren (Abbildung 3). Die Spektren bei Raumtemperatur, 130 K und 4.2 K zeigen ein Quadrupoldublett mit temperaturabhängiger Aufspaltung zwischen 0.38 mm s⁻¹ bei Raumtemperatur und 0.65 mm s⁻¹ bei 4.2 K. Dieses Signal ist mit einer Isomerieverschiebung von 1.15 bis 1.27 mm s⁻¹ dem Fe²⁺ im High-Spin-Zustand zuzuordnen. Die relativ kleine Quadrupolaufspaltung ist das Resultat von nahezu gleichen Valenzelektronen- und Gitterbeiträgen zum elektrischen Feldgradienten mit unterschiedlichem Vorzeichen. Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung ist dem Valenzelektronenbeitrag zuzuschreiben. Das stark verbreiterte Signal mit der Isomerieverschiebung von ca. 0.5 mm s⁻¹ weist auf Fe³⁺ im High-Spin-Zustand hin. Die Resonanzflächenanteile beider Signale sind nahezu gleich bei Raumtemperatur, verschieben sich aber mit abnehmender Temperatur zugunsten der Fe²⁺-High-Spin-Komponente. Die starke Linienverbreiterung des Fe³⁺-Anteils rührt möglicherweise von einer Spinrelaxation her, wobei die Relaxationszeiten im charakteristischen Zeitfenster der ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie liegen.

Dass Austauschwechselwirkungen über verbrückende SCN⁻- und SeCN⁻-Liganden möglich sind, zeigen die breiten Intervallenzbanden von [(CN)₅Fe-ECN-Fe(CN)₅]⁶⁻ (E = S, Se) bei λ = 1300 nm mit Halbwertsbreiten von 3550 bzw. 3090 cm⁻¹.^[15] Dieser Komplex ist aufgrund der unterscheidbaren ν_{CN}-Banden der [Fe^{II}(CN)₅]- und [Fe^{III}(CN)₅]-Komplexfragmente der Robin-Day-Klasse II^[20] mit lokalisierten Oxidationszahlen zuzuordnen. Dagegen sind die Fe-Ionen in [(CN)₅Fe(μ-tz)Fe(CN)₅]⁵⁻ (μ-tz = 1,2,4,5-Tetrazin) sowohl IR- als auch Mößbauer-spektroskopisch nicht unterscheidbar,

was zusammen mit der geringen Lösungsmittelabhängigkeit der deutlich schärferen IVCT-Bande bei 2495 cm⁻¹ eine Zuordnung zu Klasse III bedingt.^[21] Da sich in **1** die Fe²⁺- und Fe³⁺-Ionen in ähnlicher chemischer Umgebung befinden, die magnetischen Eigenschaften denen der isolierten Komplexe entsprechen und die Fe²⁺- und Fe³⁺-Ionen im Mößbauer-Spektrum unterscheidbar sind, sollte **1** der Robin-Day-Klasse II gemischvalenter Verbindungen zugeordnet werden.

Experimentelles

1: Äquimolare Mengen an (Pr₄N)₃[Fe(NCS)₆] (550 mg, 0.57 mmol) (das nach Lit. [22] synthetisiert und aus CH₂Cl₂/Hexan umkristallisiert wurde), AgNO₃ (96 mg) und (Pr₄N)SCN (139 mg) werden in Nitromethan (5 mL) unter Rühren umgesetzt. Nach 10 h wird vom Niederschlag abfiltriert, und in die rot-schwarze Lösung werden bei Raumtemperatur 15 mL Diethylether einkondensiert. Nach einer Woche wachsen schwarze, in dünner Schicht rote Kristalle von **1**, die isoliert, mit Nitromethan und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 50 mg (0.027 mmol, 14%). Elementaranalyse (%): ber. für C₆₀H₁₁₂N₁₆Ag₃Fe₂S₁₂: C 38.4, H 6.7, N 11.9, Fe 5.9; gef.: C 38.3, H 6.3, N 12.0, Fe 5.9.

2 entsteht in geringer Ausbeute in Form blauschwarzer Kristalle, wenn AgSeCN mit Fe(CIO₄)₃ und (Pr₄N)SeCN umgesetzt wird.

Der Fe²⁺- und Fe³⁺-Anteil in **1** wurde komplexometrisch durch Titration mit 0.01 M EDTA-Lösung gegen 5-Sulfosalicylsäure ermittelt. Dazu wurde **1** (85 mg, 0.0453 mmol) unter Inertbedingungen mit einem Überschuss an AgNO₃ in mit wenig HNO₃ angesäuertem Wasser gerührt, das ausgefallene AgSCN abgetrennt und die Lösung zur Bestimmung des Fe³⁺-Gehaltes mit 4.55 mL EDTA-Lösung zum Farbumschlag nach Hellgelb titriert. Nach Oxidation der Fe²⁺-Ionen mit wenigen Tropfen H₂O₂ wird die Titration fortgesetzt, der erneute Farbumschlag nach Hellgelb erfolgt nach weiteren 4.40 mL EDTA-Lösung.

Eingegangen am 30. Juni 2005

Online veröffentlicht am 4. November 2005

Stichwörter: Durchdringungsnetzwerke · Koordinationspolymere · Mößbauer-Spektroskopie · Selenocyanate · Thiocyanate

- [1] S. Kaskel, *Nachr. Chem.* **2005**, 53, 394; S. Kaskel in *Handbook of Porous Solids*, Vol. 2 (Hrsg.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 1190; S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334.
- [2] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1559; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1461.
- [3] J. Burmeister, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, 1, 205; J. Burmeister, *Coord. Chem. Rev.* **1968**, 3, 225; J. Burmeister, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 105, 77; P. P. Singh, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 32, 33.
- [4] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533; M. K. Kroeger, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3250.
- [5] H. Krautscheid, S. Gerber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2041.

- [6] U. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, 33, 2197.
- [7] H. Krautscheid, S. Gerber, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2001**, 57, 781; G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 515, 199.
- [8] S. Gerber, H. Krautscheid, T. Gelbrich, H. Vollmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1427.
- [9] E. Itabashi, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4024; D. Rehorek, E. G. Janzen, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 118, L29.
- [10] Daten zu den Strukturanalysen: **1** ($\text{C}_{60}\text{H}_{112}\text{N}_{16}\text{Ag}_3\text{Fe}_2\text{S}_{12}$): STOE-IPDS-2T-Diffraktometer, $M_m = 1877.7 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.14 \times 0.18 \times 0.22 \text{ mm}^3$, tetragonal, Raumgruppe $I\bar{4}2d$ (Nr. 122), $a = 1960.65(7) \text{ c} = 2218.1(1) \text{ pm}$, $V = 8526.6(6) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $T = 200 \text{ K}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.463 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.347 \text{ mm}^{-1}$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ($\text{MoK}\alpha$), $T_{\text{min}} = 0.775$, $T_{\text{max}} = 0.840$, 22 659 gemessene, 4652 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.036$, davon 4285 mit $I > 2\sigma(I)$, 201 Parameter, Propylgruppen fehlgeordnet, H-Atome auf idealisierten Positionen, R_1 (beobachtete Reflexe) = 0.029, wR_2 (alle Reflexe) = 0.060, Flack-Parameter $x = -0.04(2)$, max./min. Restelektronendichte $0.35/-0.47 \text{ e}/10^6 \text{ pm}^3$. **2** ($\text{C}_{60}\text{H}_{112}\text{N}_{16}\text{Ag}_3\text{Fe}_2\text{Se}_{12}$): STOE-IPDS-Diffraktometer, $M_m = 2440.5 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.12 \times 0.14 \times 0.35 \text{ mm}$, tetragonal, Raumgruppe $I\bar{4}2d$ (Nr. 122), $a = 1986.21(8) \text{ c} = 2262.09(10) \text{ pm}$, $V = 8924.0(6) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $T = 213 \text{ K}$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.816 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.123 \text{ mm}^{-1}$, $\lambda = 56.087 \text{ pm}$ ($\text{AgK}\alpha$), $T_{\text{min}} = 0.5521$, $T_{\text{max}} = 0.7134$, 40 179 gemessene, 4880 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.0465$, davon 4501 mit $I > 2\sigma(I)$, 183 Parameter, Propylgruppen fehlgeordnet, H-Atome auf idealisierten Positionen, R_1 (beobachtete Reflexe) = 0.030, wR_2 (alle Reflexe) = 0.069, Flack-Parameter $x = 0.01(2)$, max./min. Restelektronendichte $0.74/-0.47 \text{ e}/10^6 \text{ pm}^3$; Strukturlösung und Verfeinerungen mit SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) und SHELXL-97 (Sheldrick, 1997). Grafische Darstellungen mit Diamond2 (Brandenburg, 1999) und Schakal92 (Keller, 1992). CCDC 193054 (**1**) und 193055 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [11] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**.
- [12] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, S. Rizzato, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1519; L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4562.
- [13] Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie: Netzsch STA 409C, Aufheizgeschwindigkeit 5 K min^{-1} , N_2 als Schutzgas.
- [14] A. Ozarowski, Yu. Shunzhong, B. R. McGarvey, A. Mislankar, J. E. Drake, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3167; T. J. Mizoguchi, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4526; N. Moliner, M. Carmen Munoz, J. A. Real, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, 2, 25; N. Moliner, M. Carmen Munoz, S. Letard, J.-F. Letard, X. Solans, R. Burriel, M. Castro, O. Kahn, J. A. Real, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 291, 279.
- [15] V. Palaniappan, R. M. Singru, U. C. Agarwala, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 181.
- [16] A. H. Norbury, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1975**, 17, 231.
- [17] I. M. Walker, P. J. McCarthy, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1842; H. H. Schmidtke, *Ber. Bunsen-Ges.* **1967**, 71, 1138.
- [18] Die magnetische Suszeptibilität wurde im Temperaturbereich 3–300 K bei Feldstärken von 10 000 und 1000 Oe mit einem SQUID-Magnetometer gemessen. Die Sättigungsmagnetisierung ferromagnetischer Verunreinigungen wurde in der Auswertung berücksichtigt.
- [19] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie*, VCH, Weinheim, **1973**.
- [20] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 248.
- [21] M. Glöckle, W. Kaim, A. Klein, E. Roduner, G. Hübner, S. Zalis, J. van Slageren, F. Renz, P. Gülich, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2256.
- [22] H. H. Schmidtke, D. Gathoff, *Fasciculus* **1967**, 6, 1631.