Präparative und spektroskopische Untersuchungen zur Dimorphie von CsNiF_3

Preparative and Spectroscopic Investigations on the Dimorphy of CsNiF_3

R. HAEGELE, D. BABEL und D. REINEN

Sonderforschungsbereich 127 (Kristallstruktur und chemische Bindung) und Fachbereich Chemie
der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. **31b**, 60–65 [1976]; eingegangen am 27. August 1975)

Fluoro-perovskite, Dimorphism, Ligand Field Spectra

While the stable modification of CsNiF_3 is of green colour, a yellow phase is obtained by fluorination of CsNiCl_3 and decomposition of the product " CsNiF_4 ", which contains Ni^{4+} and Ni^{3+} besides Ni^{2+} . The two modifications have the 2L- and 9L-perovskite-structure, respectively, and are characterized by their X-ray patterns and low-temperature ligand field spectra. The differences in colours and spectral band positions are discussed with respect to the Ni–F–Ni bond angles.

Einleitung

Die Verbindung CsNiF_3 ist früher von uns als gelbgrüne Substanz beschrieben worden¹, die in der hexagonalen 2L-Perowskitstruktur der Verbindungen CsNiCl_3 ² und BaNiO_3 ³ kristallisiert^{1,4} (Abb. 1).

Abb. 1. (110)-Schnitte der hexagonalen Perowskitstrukturen vom BaNiO_3 (2L)³- und BaRuO_3 (9L)⁸-Typ (2L = 2, 9L = 9 Lagen dichtest gepackter Schichten innerhalb der Identitätsperiode c).

Unter den genannten isostrukturellen Perowskitvarianten, die Kettenstrukturen mit nur über Flächen verknüpften Oktaedern darstellen, ist die Fluorverbindung wegen ihres 1-dimensional ferro-

magnetischen Charakters besonders interessant⁵. Um für Neutronenbeugungsuntersuchungen^{5,6} geeignete Einkristalle von CsNiF_3 zu züchten, hatten wir größere Substanzmengen dieser Verbindung darzustellen. Dabei beobachteten wir von den Darstellungsbedingungen abhängige Farbunterschiede zwischen oder Inhomogenitäten in den aus CsHF_2 und NiF_2 erhaltenen Sinterproben, die häufig einerseits grüne, andererseits gelbe Bestandteile erkennen ließen. Die nähere Untersuchung ergab, daß hierfür die Existenz einer zweiten, rein gelben CsNiF_3 -Modifikation mit verantwortlich zu machen war.

Präparative und röntgenographische Untersuchungen

Leuchtend hellgrünes CsNiF_3 mit der erwähnten hexagonalen 2L-Struktur bildet sich bei längerem Erhitzen einer Mischung von $\text{CsHF}_2 + \text{NiF}_2$ unter Inertgas in Platinröhrchen auf mindestens 800 °C¹. Wenn man nur wenige Stunden und/oder nicht so hoch erhitzt, ist das Sinterprodukt gelb und mehrphasig: Die Röntgenpulverdiagramme lassen dann zwar meist neben unumgesetztem NiF_2 und der cäsiumreicheren orthorhombischen Verbindung $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{F}_{10}$ ⁷ auch 2L- CsNiF_3 erkennen, weisen aber noch zusätzliche Interferenzen auf, deren Zahl und Intensität stark von den Darstellungsbedingungen der Proben abhängt. Dabei trat jedoch wiederholt ein Beugungsmuster hervor, das uns vom Pulver-

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. BABEL, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge, BRD.

diagramm der hexagonal-rhomboedrisch in einer 9L-Perowskitvariante⁸ kristallisierenden Verbindung CsCoF₃¹ bekannt war (Abb. 1). Mit den Gitterkonstanten $a = 6,14_9$, $c = 22,35$ Å (s. Tab. I) gelang die Indizierung der entsprechenden Interferenzen, die auf die Existenz einer zweiten CsNiF₃-Modifikation mit 9L-Struktur hinwiesen. Unter geeigneten Bedingungen dargestellte und dann stets farblich inhomogene Sinterproben mit grünen und gelben Zonen zeigten röntgenographisch nur die Reflexe der beiden Phasen mit 2L- bzw. 9L-Struktur in wechselnden Proportionen. Im Gegensatz zur Darstellung der reinen, grünen 2L-Form gelang es jedoch in diesen Temperversuchen nicht, die offensichtlich bei tieferen Temperaturen bevorzugte gelbe 9L-Form von CsNiF₃ rein darzustellen.

Aus diesem Grunde wurde nach anderen Darstellungsweisen für 9L-CsNiF₃ gesucht. Schon bekannt war die Hochdrucksynthese (5 kbar) dieser Modifikation, für die LONGO und KAFALAS^{9,10} in guter Übereinstimmung mit unseren Werten Gitterkonstanten von $a = 6,15$, $c = 22,32$ Å angaben. Ein einfacherer Weg zur Darstellung größerer Mengen der 9L-Form ergab sich durch Fluorierung von CsNiCl₃ und thermischen Abbau des als Zwischenprodukt erhaltenen „CsNiF₄“¹¹.

Die Verbindung CsNiCl₃, leicht durch Fällung alkoholischer Lösungen von wasserfreiem NiCl₂ mit CsCl zu erhalten, setzt sich im Fluorwasserstoffstrom selbst bei 600 °C nur unvollständig zu CsNiF₃ um. Dagegen führt die Reaktion mit elementarem Fluor bei 2–300 °C nach wenigen Stunden zu einem Produkt der analytisch überprüften Bruttozusammensetzung „CsNiF₄“. Dabei handelt es sich jedoch um keine einheitliche Verbindung. Die röntgenographische Pulveruntersuchung ergab, daß sich nach

ein Gemisch der beiden kubischen Verbindungen Cs₂NiF₆ (weinrot, $a = 8,94$ Å) und CsNi₂F₆ (braun, $a = 10,13$ Å) gebildet hatte¹¹. Die Ni(IV)-Verbin-

dung, mit derselben Gitterkonstante und Farbe bereits von BODE und VOSS¹² beschrieben, kristallisiert im K₂PtCl₆-Typ. Die Verbindung CsNi^{II}Ni^{III}F₆, bemerkenswert durch die gegen Fluorierung beständige gemischte Nickelvalenz, ist ein neuer Vertreter des RbNiCrF₆-Typs¹³. Ihre Gitterkonstante liegt, in Übereinstimmung mit dem besonders kleinen Ionenradius sowohl des 2- als auch des 3-wertigen Nickels, noch unterhalb der für die isostrukturellen Verbindungen CsNiCrF₆ ($a = 10,28$ Å)¹⁴ und CsZnNiF₆ (braun, $a = 10,17$ Å)¹⁵ angegebenen Werte.

Die Präsenz von Ni³⁺-Ionen im „CsNiF₄“ läßt sich ebenso spektroskopisch belegen. Das ESR-Spektrum zeigt das für Low-Spin-Ni³⁺-Ionen in tetragonal geweiteter oktaedrischer Koordination charakteristische anisotrope Signal mit $g_{\parallel} = 2,05$ und $g_{\perp} = 2,35_5$ (130 °K)¹⁶. Ebenso findet sich im Ligandenfeldspektrum der die Aufspaltung des ²E_g-Zustandes angegebende Übergang als langwelligste Bande bei 7500 cm⁻¹.

Das genannte Fluorierungsprodukt von CsNiCl₃ spaltete bei mehrstündigem Erhitzen auf 400–500 °C unter strömendem Argon Fluor ab und hinterließ ein rein gelbes Pulver der Zusammensetzung CsNiF₃. Die Röntgenpulveraufnahme ist in Abb. 2 in Form eines Strichdiagramms dem der grünen Modifikation

Abb. 2. Strichdiagramme von Röntgenpulveraufnahmen von 2L- und 9L-CsNiF₃ (CuK_α-Strahlung).

Tab. I. Hexagonale Gitterkonstanten der beiden CsNiF₃-Modifikationen.

	Farbe	a [Å]	c [Å]	c/a	z	V/z [Å ³]	Strukturtyp
CsNiF ₃	grün	6,23 ₆	5,22 ₅	0,838	2	87,98	2L, BaNiO ₃ ³
CsNiF ₃	gelb	6,14 ₉	22,3 ₅	$\frac{9}{2} \times 0,808$	9	81,32	9L, BaRuO ₃ ⁸

gegenübergestellt. Mit den in Tab. I angegebenen Gitterkonstanten sind die beiden Aufnahmen jeweils vollständig zu indizieren. Für die gelbe 9L-Form ist dies in Tab. II gezeigt.

Tab. II. Hexagonale Indizierung des rhomboedrischen 9L- CsNiF_3 .

I_{rel}	$d_{\text{beob}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{ber}} [\text{\AA}]$	h	k	l
21	3,8601	3,8549	1	0	4
3	3,7231	3,7250	0	0	6
62	3,4295	3,4237	0	1	5
100	3,0810	3,0745	1	1	0
11	2,7377	2,7384	1	0	7
5	2,6457	2,6439	0	2	1
2	2,5772	2,5899	2	0	2
13	2,4833	2,4833	0	0	9
8	2,4754	2,4740	0	1	8
23	2,4044	2,4036	0	2	4
5	2,3708	2,3712	1	1	6
41	2,2880	2,2875	2	0	5
9	2,0601	2,0608	1	0	10
8	2,0446	2,0449	0	2	7
4	2,0010	2,0045	2	1	1
9	1,9275	1,9274	2	0	8
6	1,8942	1,8936	2	1	4
13	1,8351	1,8353	1	2	5
13	1,7751	1,7751	3	0	0
8	1,7092	1,7118	0	2	10
6	1,7018	1,7027	2	1	7
5	1,6327	1,6331	1	2	8
15	1,5369	1,5373	2	2	0

Aus den in Tab. I mit aufgeführten reduzierten Zellvolumina V/z ergibt sich für die als Tieftemperaturmodifikation aufzufassende 9L-Form ein um 7,6% kleinerer Wert, als für die 2L-Hochtemperaturform. Dies ist mit dem erwähnten Auftreten der 9L-Form als Hochdruckphase^{9,10} in Einklang. Die entsprechende Beobachtung, daß Tieftemperatur- und Hochdruckform identisch sind, machten wir auch bei dem strukturverwandten Elpasolith $\text{Cs}_2\text{NaFeF}_6$ ^{11,17}. Wie dort fanden wir eine quantitative Umwandlung der Tief- in die Hochform jedoch erst nach Erhitzen auf den Schmelzpunkt, der im Falle von CsNiF_3 bei 870 °C liegt¹¹.

Die Kristallstrukturen der beiden CsNiF_3 -Modifikationen unterscheiden sich durch die verschiedene Stapelfolge der CsF_3 -Schichten, zwischen denen die Nickelionen Oktaederlücken besetzen¹⁸. Im Gegensatz zur ausschließlichen Flächenverknüpfung der Oktaeder in der Kettenstruktur des 2L-Typs, kommen in der 9L-Struktur zusätzlich auch Eckenverknüpfungen vor, durch die Dreiergruppen flächenverknüpfter Oktaeder dreidimensional vernetzt sind (s. Abb. 1). Es sei an dieser Stelle erwähnt,

daß analoge Dreiergruppen auch die Struktur der gleichfalls gelben Verbindung $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{F}_{10}$ ⁷ charakterisieren. Möglicherweise übt die Anwesenheit geringer $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{F}_{10}$ -Mengen sogar einen stabilisierenden Einfluß auf die 9L-Form von CsNiF_3 aus. Für diese Annahme spricht, daß sich bei den Sinterversuchen aus CsHF_2 und NiF_2 die 9L-Phase bevorzugt zu bilden schien, wo mit geringem lokalen CsF-Überschuß zu rechnen war: Einerseits in der Anfangsphase der Umsetzung (mit $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{F}_{10}$ als Zwischenprodukt), andererseits bei längerem Erhitzen und dadurch ausgelöster Zersetzung $\text{CsNiF}_3 \rightarrow \text{CsF} + \text{NiF}_2$ mit CsF-Anreicherung in den kälteren Reaktionszonen. Möglicherweise spielen auch bei der Darstellung von 9L- CsNiF_3 durch Thermolyse von „ CsNiF_4 “ cäsiumreichere Zwischenprodukte eine Rolle. Ein geringer, wasserunlöslicher NiF_2 -Rest, der bei vereinzelter Proben beobachtet wurde, weist in diese Richtung. Röntgenographisch traten jedoch keine Fremdreflexe in den Pulverdiagrammen in Erscheinung.

Die für die gelbe Verbindung $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{F}_{10}$ gefundenen Ni-F-Abstände stimmen in ihrem Mittelwert von 2,02 Å⁷ mit dem für das grüne 2L- CsNiF_3 angegebenen Wert¹ überein. Dieselben Abstände dürften wegen der Strukturverwandtschaft der genannten Verbindungen auch für das gelbe 9L- CsNiF_3 zutreffen, so daß der Farbunterschied zwischen beiden CsNiF_3 -Modifikationen mit Sicherheit kein Abstandseffekt ist. Eine Deutung aus den Ligandenfeldspektren im Zusammenhang mit den Strukturgegebenheiten wird im nächsten Abschnitt versucht.

Ligandenfeldspektroskopische Untersuchungen des grünen und gelben CsNiF_3

Das Raumtemperaturspektrum des grünen CsNiF_3 zeigt die charakteristischen drei Hauptbanden des Ni^{2+} -Ions in oktaedrischer Koordination (Abb. 3). Die beiden deutlich verbreiterten kurzwelligen Übergänge lassen auf eine niedrigersymmetrische Ligandenfeldkomponente schließen, die bei tiefen Temperaturen zu einer Auflösung in Spaltbanden, möglicherweise überlagert von einer Spin-Bahn-Feinstruktur, führt. Zusätzlich ist eine markante Schwingungsfeinstruktur mit einer Progression von ca. 475 cm^{-1} sichtbar, die schon im 298 °K-Spektrum angedeutet war. Weiter führt die Temperaturerniedrigung zu einer deutlichen Intensitätsabnahme der Banden und verschiebt sie merklich zu größeren

Wellenzahlen. Offenbar sind die Übergänge lediglich schwingungserlaubt, d.h. die verzerrten NiF₆-Oktaeder besitzen noch immer ein Symmetriezentrum¹⁹.

Die grobe Anpassung des Tieftemperaturspektrums im Rahmen des Kristallfeldmodells²⁰ führt zu Ligandenfeldparametern $\Delta = 7900 \text{ cm}^{-1}$ und $B = 950 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 3). Das resultierende nephelauxetische Verhältnis $\beta = \frac{B}{B_0} = \frac{950}{1040} = 10,9$

wird auch bei anderen Ni²⁺-Fluor-Verbindungen gefunden²¹. Auf eine explizite Berücksichtigung der kleinen nichtkubischen Ligandenfeldkomponente in der Kristallfeldrechnung wurde verzichtet, da die zusätzliche Schwingungsfeinstruktur in den kurzwelligen Flanken der Banden bei 13000 und 24000 cm⁻¹ eine eindeutige Zuordnung nicht o.w. zuläßt. Der gefundene Δ -Parameter liegt um ca.

10% höher als die Δ -Werte des gelben KNiF₃ bzw. des Ni²⁺-dotierten KMgF₃²¹. Für diese perowskitischen Verbindungen wurden Werte von $\Delta \simeq 7000 \text{ cm}^{-1}$ und $B \simeq 950 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt.

Die Farbe wird im wesentlichen durch das im sichtbaren Spektralbereich liegende tiefe Minimum zwischen der zweiten und dritten Hauptbande bestimmt. Aus Abb. 3 läßt sich dessen Lage zu ca. 18500 cm⁻¹ ($\simeq 5400 \text{ Å}$) ablesen, d.h. es liegt erwartungsgemäß im grünen Teil des sichtbaren Spektrums. Die Erniedrigung des Δ -Wertes von KNiF₃ gegenüber CsNiF₃ um etwa 900 cm⁻¹ bei konstantem B verschiebt die beiden kurzwelligen Banden und damit auch das zwischen ihnen liegende Minimum um mehr als 1000 cm⁻¹ zu kleineren Wellenzahlen. Dies bedingt die beobachtete gelbe Farbe von KNiF₃ ($17500 \text{ cm}^{-1} \simeq 5700 \text{ Å}$).

Die diskutierten spektroskopischen Ergebnisse

Abb. 3. Remissionsspektrum des grünen CsNiF₃ (das Tieftemperaturspektrum – durchgezogene Kurve – wurde oktaedrisch mit den Parametern $\Delta = 7900 \text{ cm}^{-1}$; $B = 950 \text{ cm}^{-1}$; $C/B = 4,2$ angepaßt – Punktlage mit Symmetriezentrum).

sind in Einklang mit den bekannten Strukturen des grünen CsNiF₃ sowie des KNiF₃. Die flächenverknüpften NiF₆-Oktaeder in der Struktur von 2L-CsNiF₃ besitzen die Eigensymmetrie D_{3d} und sind trigonal etwas gestreckt ($Ni-F=2,02 \text{ \AA}$, $\angle F-Ni-F=82,8/97,2^\circ$)¹. Die Ni²⁺-Ionen sind über gemeinsame F⁻-Ionen in leicht spitzem Winkel ($80,4^\circ$) miteinander verknüpft. Die jeweils benachbarten Ni²⁺-Ionen können somit σ -Bindungen über zwei orthogonale p -Orbitale (unter Beteiligung des 2s-Orbitals) der verbrückenden Fluorliganden betätigen:

Das verbleibende senkrecht auf der σ -Bindungsebene stehende p -Orbital hat die für π -Bindungen zu beiden Ni²⁺-Nachbarn geeignete Symmetrie. Da Δ die Differenz zwischen der Stärke von d -Überlappungen mit σ - und π -Symmetrie angibt²², sollte bei zu erwartender starker σ - und schwacher π -Bindung zwischen Ni²⁺ und F⁻ ein vergleichsweise großer Δ -Wert auftreten.

Im Falle einer allseitigen Eckenverknüpfung der NiF₆-Oktaeder, wie sie in der kubischen Perowskitstruktur des KNiF₃ ($Ni-F=2,01 \text{ \AA}$) gegeben ist, wird die σ -Bindung zwischen zwei Ni²⁺ und F⁻ durch das gleiche p -Orbital (wiederum unter Beteiligung des 2s-Orbitals) des verbindenden F⁻-Liganden vermittelt, da die Ni-F-Ni-Geometrie linear ist:

Sie sollte demzufolge, verglichen mit Fall (a), geschwächt sein („Bindungskontrapolarisation“). Für Überlappungen mit π -Symmetrie stehen diesmal zwei p -Orbitale des Fluorliganden zur Verfügung, so daß stärkere π -Bindungsanteile als im grünen CsNiF₃ zu erwarten sind. Im Einklang mit den Beobachtungen sinkt Δ ab. Ähnliche Bindungseffekte in Abhängigkeit vom Kation-Ligand-Kation-Winkel wurden bei Chlorverbindungen dreiwertiger Übergangsmetallionen gefunden²³.

Das durch gleichfalls drei Hauptbanden gekennzeichnete Raumtemperaturspektrum des gelben CsNiF₃ ändert seine Intensität beim Abkühlen

praktisch nicht (Abb. 4). Die Übergänge sind weniger breit als im Falle der grünen Modifikation, und im Tieftemperaturspektrum ist eine Auflösung in Spaltbanden als Folge einer niedrigersymmetrischen Ligandenfeldkomponente nur andeutungsweise sichtbar. Eine Anpassung der Bandenlagen gelingt mit den Ligandenfeldparametern $\Delta=6800 \text{ cm}^{-1}$ und $B=950 \text{ cm}^{-1}$. Auffallend ist, daß – obwohl die Hauptbanden verglichen mit der grünen Verbindung um 1000 bis 1500 cm^{-1} zu kleineren Energien verschoben sind – eine Schwingungsfineinstruktur im kurzwelligen Abfall der beiden energiereichen Übergänge ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_1, {}^3T_1$ bei exakt den Wellenzahlen auftritt, bei denen eine völlig äquivalente Feinstruktur im Spektrum der grünen Modifikation beobachtet wird (Abb. 3).

Nach diesen ligandenfeldspektroskopischen Ergebnissen wird das spektrale Bild des gelben CsNiF₃ dominant bestimmt durch nur schwach verzerrte oktaedrische Ni²⁺-Positionen ohne Symmetriezentrum: da die $d-d$ -Übergänge nicht die für lediglich schwingungserlaubte Banden charakteristische Intensitätsabnahme mit fallender Temperatur zeigen, müssen sie Laporte-erlaubt sein. Der gegenüber der 2L-Struktur mit ausschließlich flächenverknüpften Oktaedern stark gesunkene Δ -Wert ist dem des kubischen Perowskits KNiF₃ sehr ähnlich und deutet auf lineare Fluorbrücken Ni-F-Ni hin, wie sie – zumindest partiell – in der 9L-Struktur vom CsCoF₃- bzw. BaRuO₃-Typ^{1,8} vorliegen.

Zwei Drittel der Übergangslagen besetzen in diesem Strukturtyp azentrische Positionen (Eigensymmetrie C_{3v}). Sie stellen die beiden endständigen Kationen in der schon erwähnten Dreiergruppe flächenverknüpfter Oktaeder dar, die über drei Fluoridionen mit den terminalen Kationen benachbarter Gruppen linear verbunden sind, während die restlichen Fluorliganden eine Flächenverknüpfung vermitteln (Abb. 1). Das letzte Drittel der Übergangslagen besetzt die zentrosymmetrische mittlere Position der Dreiergruppen (Eigensymmetrie D_{3d}). Die Nickelionen in diesen Lagen entsprechen in Symmetrie und beidseitiger Flächenverknüpfung ihrer Oktaeder denen in der 2L-Struktur. Daß sie sich im Spektrum der 9L-Form von CsNiF₃ kaum bemerkbar machen, ist durch ihren schwächeren Beitrag zur Intensität als Folge des Laporte-Verbots bedingt. Die vergleichsweise (Abb. 3, 4) geringe Extinktion des Spektrums der gelben 9L-Form hängt möglicherweise damit zusammen, daß diese

Modifikation bei niedrigeren Temperaturen dargestellt wurde und somit als weniger gut kristallisierte Substanz geringere Korngröße besitzt. Dies wirkt sich im Reflexionsspektrum intensitätsmindernd aus. Offen bleibt die Frage, warum das gelbe CsNiF₃ fast die gleichen Δ -Werte wie KNiF₃ indu-

ziert, obwohl die die Lichtabsorption bestimmende C_{3v}-Position des 9L-CsNiF₃ nur zur Hälfte lineare Ni-F-Ni-Verknüpfungen bildet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung durch Sachmittel.

Abb. 4. Remissionsspektrum des gelben CsNiF₃ (das Tieftemperaturspektrum – durchgezogene Kurve – wurde oktaedrisch mit den Parametern

$\Delta = 6800 \text{ cm}^{-1}$; $B = 950 \text{ cm}^{-1}$; $C/B = 4,2$ angepaßt – Punktlage ohne Symmetriezentrum).

- ¹ D. BABEL, Z. Anorg. Allg. Chem. **369**, 117 [1969].
- ² G. N. TISCHENKO, Trudy Inst. Kristallogr. Akad. Nauk SSSR **11**, 93 [1955].
- ³ J. J. LANDER, Acta Crystallogr. **4**, 148 [1951].
- ⁴ D. BABEL, Z. Naturforsch. **20a**, 165 [1965].
- ⁵ M. STEINER, W. KRÜGER und D. BABEL, Solid State Commun. **9**, 227 [1971].
- ⁶ M. STEINER, H. DACHS und D. BABEL, AIP Conference Proceedings "Magnetism and Magnetic Materials – 1972", **10**, 664 [1973].
- ⁷ D. BABEL, Vortrag auf dem 2. Europäischen Fluorsymposium, Göttingen 1968.
- ⁸ P. C. DONOHUE, L. KATZ und R. WARD, Inorg. Chem. **4**, 306 [1965].
- ⁹ J. M. LONGO und J. A. KAFALAS, J. Appl. Phys. **40**, 1601 [1969].
- ¹⁰ J. M. LONGO und J. A. KAFALAS, J. Solid State Chem. **1**, 103 [1969].
- ¹¹ R. HAEGELE, Dissertation, Marburg 1974.
- ¹² H. BODE und E. VOSS, Z. Anorg. Allg. Chem. **286**, 136 [1956].
- ¹³ D. BABEL, Z. Anorg. Allg. Chem. **387**, 161 [1972].
- ¹⁴ D. BABEL, G. PAUSEWANG und W. VIEBAHN, Z. Naturforsch. **22b**, 1219 [1967].
- ¹⁵ R. JESSE und R. HOPPE, Z. Anorg. Allg. Chem. **403**, 143 [1974].
- ¹⁶ D. REINEN, C. FRIEBEL und V. PROPACH, Z. Anorg. Allg. Chem. **408**, 187 [1974].
- ¹⁷ J. ARNDT, D. BABEL, R. HAEGELE und N. ROMBACH, Z. Anorg. Allg. Chem. [1975], im Druck.
- ¹⁸ D. BABEL, Structure and Bonding **3**, 1 [1967].
- ¹⁹ J. GREFER und D. REINEN, Z. Anorg. Allg. Chem. **404**, 167 [1974].
- ²⁰ D. REINEN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69**, 82 [1965].
- ²¹ J. FERGUSON, D. L. WOOD und K. KNOX, J. Chem. Phys. **39**, 881 [1963].
- ²² z.B.: D. REINEN, Angew. Chem. **24**, 991 [1971]; Int. Ed. **10**, 901 [1971].
- ²³ P. KÖHLER und D. REINEN, in Vorbereitung.