Bindungsverhältnisse in Berlinerblau-Analoga des Typs $\text{Fe}[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$

Chemical Bonding in Prussian Blue Analogs of the Type $\text{Fe}[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$

H. INOUE, E. FLUCK und S. YANAGISAWA

Institut für anorganische Chemie der Universität Stuttgart und Keio University,
Dpt. of Applied Chemistry, Yokohama, Japan

(Z. Naturforsch. **31b**, 167–171 [1976]; eingegangen am 15. September 1975)

Iron(III)-hexacyanocobaltate, Iron(III)-hexacyanorhodate, Iron(III)-hexacyanoiridate, X-ray, IR

All three compounds of the type $\text{Fe}[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$ ($\text{M}^{\text{B}} = \text{Co}, \text{Rh}$ and Ir) crystallize in the face-centered cubic system: space group $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (O_h^5), $Z = 4$. The lattice constants increase in the order $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ($10.16 \pm 0.01 \text{ \AA}$) $<$ $\text{Fe}[\text{Rh}(\text{CN})_6]$ ($10.42 \pm 0.01 \text{ \AA}$) $<$ $\text{Fe}[\text{Ir}(\text{CN})_6]$ ($10.43 \pm 0.01 \text{ \AA}$). The infrared spectra showed four absorption bands which are assigned to the normal vibrations: ν_{CN^-} , $\nu_{\text{M}^{\text{B}}-\text{C}'}$, $\nu_{\text{M}^{\text{B}}-\text{CN}}$ and $\nu_{\text{Fe}-\text{N}}$. The observation of Fe–N stretching bands substantiates the existence of chemical bonding between iron and nitrogen atoms of the cyanide ligands. The intensive absorption bands around 26,5 kK are assignable to the charge transfer between $\text{Fe}(\text{III})$ and $[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]^{3-}$ groups, while the absorption bands in the UV region are assigned to the ligand field transitions of the $[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]^{3-}$ moiety. The Mössbauer spectra gave a single absorption line with a relatively small isomer shift, which is explained in terms of the formation of σ -bonding between Fe–N.

Einleitung

Koordinationsverbindungen, die als „Berlinerblau-Analoga“ bezeichnet werden, sind in großer Zahl bekannt. Sie entstehen beim Versetzen einer wäßrigen Lösung von Hexacyanometallationen mit Lösungen zwei- bzw. dreiwertiger Übergangsmetallsalze und haben die allgemeine Zusammensetzung $\text{M}^{\text{A}}_m[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]_n \cdot x \text{H}_2\text{O}$, wobei M^{A} meist ein Metallion der ersten und M^{B} eines der ersten bis dritten Übergangsreihe ist. Die Cyanidliganden verbrücken in der Struktur die M^{A} - und M^{B} -Metallionen. Bei den Wassermolekülen ist zwischen zeolithischem Wasser und dem in der ersten Koordinationssphäre des Metallions M^{A} liegenden Koordinationswasser zu unterscheiden. In den letzten Jahren wurden zahlreiche Berlinerblau-Analoga des Typs $\text{M}^{\text{A}}_m[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]_n \cdot x \text{H}_2\text{O}$, vor allem $\text{M}^{\text{A}}_3[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und $\text{M}^{\text{A}}_4[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, eingehend studiert. Über sie wurde zusammenfassend berichtet¹. Dagegen sind Berlinerblau-Analoga des Typs $\text{M}^{\text{A}}[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$ kaum untersucht worden, wenn man von $\text{Ti}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{M}^{\text{A}}[\text{Pd}(\text{CN})_6]_3$ und $\text{M}^{\text{A}}[\text{Pt}(\text{CN})_6]_4$

absieht. In der vorliegenden Arbeit werden die Bindungsverhältnisse in den bislang unbekannten Verbindungen des Typs $\text{Fe}[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$ ($\text{M}^{\text{B}} = \text{Co}, \text{Rh}$ oder Ir) studiert.

Experimentelles

Kaliumhexacyanokobaltat(III)⁵, Kaliumhexacyanorhodat(III)⁶ und Kaliumhexacyanoiridat(III)⁷ wurden nach bekannten Methoden dargestellt und dreimal aus Wasser umkristallisiert. Durch Versetzen einer 0,02 M Lösung der Kaliumhexacyanometallate(III) mit einem Überschuß einer 0,02 M FeCl_3 -Lösung entstanden die Verbindungen des Typs $\text{Fe}[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$. Nach 24-stündiger Alterung wurden die ausgefallenen gelben Niederschläge abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und über Calciumchlorid bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zur quantitativen Bestimmung der Metalle wurde das Eisenion vom Hexacyanometallation nach üblichen Verfahren getrennt. Die Bestimmung des Eisens erfolgte durch chelatometrische, die des Hexacyanometallats durch konduktometrische Titration. Analysenergebnisse:

$\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$: Fe 19,8 (ber. 20,62)%,
Co 21,5 (ber. 21,76)%;

$\text{Fe}[\text{Rh}(\text{CN})_6]$: Fe 17,8 (ber. 17,74)%,
Rh 31,1 (ber. 32,68)%;

$\text{Fe}[\text{Ir}(\text{CN})_6]$: Fe 14,9 (ber. 13,82)%,
Ir 44,9 (ber. 47,65)%.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. FLUCK, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55, BRD.

Die Röntgen-Pulverdiagramme wurden mit einem Röntgen-Diffraktometer der Fa. Rigaku Denki aufgenommen. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurde die Fe-K α -Strahlung ($\lambda = 1,735 \text{ \AA}$) und Natriumchlorid als innerer Standard verwendet. Zur Aufnahme der IR-Spektren im Bereich von 200–4000 cm^{-1} diente ein Gitterspektrophotometer der Fa. Hitachi Perkin-Elmer Typ 225.

Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden nach der Gouy-Methode im Magnetfeld von 10–20 kGauss bei Raumtemperatur gemessen. Die Eichung der Gouy-Probenröhrchen erfolgte mittels $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ ($\chi = 14,66 \times 10^{-6}$ cgs Einheiten bei 25 °C)⁸. Die diamagnetische Korrektur wurde mit Pascalschen Konstanten durchgeführt⁹. Die Elektronenspektren wurden mit einem Hitachi Perkin-Elmer Typ 139 Spektrophotometer in Nujol¹⁰ aufgenommen, wobei für die Aufnahme der diffusen Reflexionsspektren ein Reflexionszusatz zur Verfügung stand. Als Standard diente Al_2O_3 .

Die Mössbauer-Spektren¹¹ wurden im Temperaturbereich zwischen 78 K und Raumtemperatur gemessen. Als Strahlungsquelle diente ^{57}Co in Palladium. Die Geschwindigkeit wurde mit

$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ kalibriert.

Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindungen des Typs $\text{Fe}[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$ wurden als feinkristalline gelbe Pulver erhalten. Ihre Röntgen-Pulverbeugungsdiagramme können kubisch-flächenzentriert indiziert werden. Aus den für Berlinerblau-Analoga charakteristischen Auslöschungen ergibt sich, daß alle drei Verbindungen mit anderen Berlinerblau-Analoga isotyp sind und damit zur Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (O_h^5) gehören¹². Die ermittelten Gitterkonstanten sind in Tab. I zusammen mit den Dichten der Verbindungen aufgeführt. Sie nehmen, wie aus der Radienzunahme des $[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ions zu erwarten ist, in der Reihenfolge $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6] < \text{Fe}[\text{Rh}(\text{CN})_6] < \text{Fe}[\text{Ir}(\text{CN})_6]$ zu. Die in Toluol bei 25 °C pyknometrisch bestimmten Dichten stimmen gut mit der röntgenographisch für vier Formeleinheiten pro Elementarzelle ($Z = 4$) berechneten überein (vgl. Tab. I). Daraus folgt, daß das von KEGGIN und MILES¹³ vorgeschlagene Strukturmodell auch auf die Verbindungen des Typs

Tab. I. Gitterkonstanten und Dichten von $\text{Fe}[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$ ($\text{M}^{\text{B}} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) bei 25 °C.

Verbindung	Gitterkonstante [Å]	Dichte [g/cm^3]	
		d_{exp}	d_{ber}
$\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$	$10,16 \pm 0,01$	1,70	1,71
$\text{Fe}[\text{Rh}(\text{CN})_6]$	$10,42 \pm 0,01$	1,84	1,85
$\text{Fe}[\text{Ir}(\text{CN})_6]$	$10,43 \pm 0,01$	2,35	2,39

$\text{Fe}[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$ anwendbar ist. Den Atomen sind in der Elementarzelle die folgenden Positionen zuzuordnen: Eisen bzw. M^{B} besetzt die vierzähligen speziellen Lagen 4a(0,0,0) bzw. 4b(1/2, 1/2, 1/2) der Raumgruppe, während die CN $^-$ -Liganden eine spezielle 24-zählige Lage, 24e(x, 0, 0) einnehmen.

Unter Zugrundelegung der erwähnten Kristallstruktur wird deutlich, daß die Lagesymmetrie des $[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ions mit der Symmetrie der Elementarzelle identisch ist. Nach der einfachen Faktorenanalyse des Kristalls werden die Normalschwingungen auf die Rassen der Punktgruppe O_h^5 verteilt. Im Frequenzbereich von 200 bis 4000 cm^{-1} werden nur vier IR-aktive Schwingungen der Rasse F_{1u} , nämlich drei Valenzschwingungen (ν_{CN} , $\nu_{\text{M}^{\text{B}}-\text{C}}$ und $\nu_{\text{Fe}-\text{N}}$) und eine Deformationsschwingung ($\delta_{\text{M}^{\text{B}}-\text{CN}}$) erwartet. Da die F_{1u} -Deformationsschwingung der linearen C– M^{B} –C-Gruppe gewöhnlich bei tieferen Wellenzahlen auftritt, wird sie außerhalb unseres Meßbereiches liegen. Tab. II verzeichnet die

Tab. II. IR-Spektren von $\text{Fe}[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$ (in cm^{-1}); (st = stark; s = schwach; * Wellenzahlen des entsprechenden Kaliumhexacyanometallats(III) $\text{K}_3[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$).

$\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$	$\text{Fe}[\text{Rh}(\text{CN})_6]$	$\text{Fe}[\text{Ir}(\text{CN})_6]$	Zuordnung
2168 st (2143)*	2165 st (2133)	2161 st (2130)	ν_{CN}
593 s (564)	541 s (530)	539 s (525)	$\nu_{\text{M}^{\text{B}}-\text{CN}}$
470 st (416)	455 st (386)	440 st (390)	$\nu_{\text{M}^{\text{B}}-\text{C}}$
255 st	252 st	250 st	$\nu_{\text{Fe}-\text{N}}$

an den KBr- bzw. CsJ-Preßlingen gemessenen Absorptionsfrequenzen zusammen mit den Zuordnungsvorschlägen. Für jeden Schwingungstyp nehmen die beobachteten Wellenzahlen gemeinsam in der Reihenfolge $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6] > \text{Fe}[\text{Rh}(\text{CN})_6] > \text{Fe}[\text{Ir}(\text{CN})_6]$ ab. Die im Bereich von 2161–2168 cm^{-1} auftretenden charakteristischen CN-Valenzschwingungen verschieben sich nach kürzeren Wellenlängen gegenüber denen der entsprechenden Kaliumhexacyanometallate(III), deren Wellenzahlen zum Vergleich in Tab. II in Klammer angegeben sind. Diese Verschiebung der CN-Valenzschwingung nach höheren Frequenzen, die auch bei anderen Berlinerblau-Analoga beobachtet worden ist, kann als Beweis für die Brückenfunktion der Cyanidliganden angesehen werden¹⁴. Analoge Verschiebungen der $\text{M}^{\text{B}}-\text{C}$ -Valenzschwingungen und der $\text{M}^{\text{B}}-\text{CN}$ -Deformationsschwingungen haben die gleiche Ursache. Weiterhin wurde eine Absorptionsbande bei niedrigen Wellen-

zahlen (250–255 cm^{-1}) beobachtet. Sie wird der Fe–N-Valenzschwingung zugeordnet, da sie in keinem der entsprechenden Kaliumhexacyanometallate(III) auftritt. Bemerkenswert ist, daß diese Fe–N-Valenzschwingungsbanden der untersuchten Verbindungen bei nahezu gleichen Wellenzahlen auftreten. Daraus geht hervor, daß zwischen Eisen und den Stickstoffatomen der Cyanidliganden in allen drei Verbindungen die gleichen Bindungsverhältnisse vorliegen.

Die effektiven magnetischen Momente, μ_{eff} , pro Formeleinheit $\text{Fe}[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$, die aus den bei Raumtemperatur ermittelten Grammsuszeptibilitäten berechnet wurden, sind in Tab. III wiedergegeben.

Tab. III. Magnetische Momente und Elektronenspektren von $\text{Fe}[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$.

Verbindung	Magnetisches Moment [B. M.]	Bandlage [kK]	Zuordnung
$\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$	5,77	26,8	charge-transfer
		33,5	$1\text{A}_{1\text{g}} \rightarrow 3\text{T}_{2\text{g}}$
		34,5	$\rightarrow 1\text{T}_{1\text{g}}$
		45,5	$\rightarrow 1\text{T}_{2\text{g}}$
$\text{Fe}[\text{Rh}(\text{CN})_6]$	5,96	26,5	charge-transfer
		34,0	$1\text{A}_{1\text{g}} \rightarrow 3\text{T}_{2\text{g}}$
		37,0	$\rightarrow 1\text{T}_{1\text{g}}$
		47,5	$\rightarrow 1\text{T}_{2\text{g}}$
$\text{Fe}[\text{Ir}(\text{CN})_6]$	5,73	26,2	charge-transfer
		30,0	$1\text{A}_{1\text{g}} \rightarrow 3\text{T}_{2\text{g}}$
		36,5	$\rightarrow 1\text{T}_{1\text{g}}$
		49,0 (?)	$\rightarrow 1\text{T}_{2\text{g}}$

Die beobachteten Werte fallen in den für low-spin-Eisen-Komplexe im $^6\text{S}_{5/2}$ -Grundzustand zu erwartenden Bereich. Aus dieser Tatsache folgt, daß das von den Kohlenstoffatomen der Cyanidliganden oktaedrisch koordinierte $\text{M}^{\text{B}}(\text{III})$ -Ion in der low-spin-Konfiguration, das von den Stickstoffatomen oktaedrisch koordinierte $\text{Fe}(\text{III})$ -Ion dagegen in der high-spin-Konfiguration vorliegt. Vor dem Hintergrund dieser elektronischen Struktur lassen sich die diffusen Reflexions- und Absorptions-Spektren, die in Abb. 1 gezeigt sind, zuordnen. Für jede der drei untersuchten Verbindungen wurde eine breite Absorptionsbande bei etwa 26,5 kK beobachtet, deren Intensität im Vergleich zu den Intensitäten der gewöhnlichen Ligandenfeldbanden sehr groß ist. Dies legt die Annahme nahe, daß diese charakteristische Absorptionsbande von Ladungsübergängen zwischen $\text{Fe}(\text{III})$ - und $[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen herrührt. Derartige charge-transfer-Banden wurden auch in

Abb. 1. Diffuse Reflexions- und Absorptions-Spektren von $\text{Fe}[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$ ($\text{M}^{\text{B}} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$).

—: $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$,
 ---: $\text{Fe}[\text{Rh}(\text{CN})_6]$,
 - · - ·: $\text{Fe}[\text{Ir}(\text{CN})_6]$.

einigen anderen Berlinerblau-Analoga beobachtet und eingehend diskutiert¹⁵. Im UV-Bereich wurden verschiedene Ligandenfeldbanden des $[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ions beobachtet. Die auftretenden Bandmaxima sind mit denen des entsprechenden Kaliumhexacyanometallats(III) vergleichbar und lassen sich somit aufgrund der Ligandenfeldtheorie für die d^6 -Elektronenkonfiguration im starken O_h -Feld zuordnen. In Tab. III sind die beobachteten Absorptionen und Zuordnungen zusammengefaßt. Die Größe des Feldstärkeparameters 10Dq , der aus den gefundenen Bandmaxima berechnet werden kann, steigt erwartungsgemäß in der Reihe $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ (37,8 kK) < $\text{Fe}[\text{Rh}(\text{CN})_6]$ (41,1 kK) < $\text{Fe}[\text{Ir}(\text{CN})_6]$ (42,9 kK). Die Ligandenfeldaufspaltung 10Dq wird bei der Bildung der Verbindung des Typs $\text{Fe}[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$ aus den entsprechenden Kaliumhexacyanometallaten(III) größer¹⁰. Zur Vergrößerung des 10Dq -Wertes können zwei verschiedene Molekülorbitale, nämlich $t_{2\text{g}}(\pi)$ und $e_{\text{g}}(\sigma^*)$, einen Beitrag liefern. Die Zunahme der Ligandenfeldaufspaltung ist im vorliegenden Fall jedoch hauptsächlich auf die Energieverschiebung der $e_{\text{g}}(\sigma^*)$ -Orbitale zurückzuführen, die nicht im Zusammenhang mit der Rückbindung steht, zumal für die CN-Valenzschwingungen IR-spektroskopisch eine Verschiebung in den kurzwelligen Bereich beobachtet wird. Die Zunahme des 10Dq -Wertes kann danach, anders ausgedrückt, als Folge einer verstärkten σ -Bindung zwischen M^{B} und C verstanden werden.

Abb. 2. Mössbauer-Spektren von $\text{Fe}[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$ ($\text{M}^{\text{B}} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) bei -130°C .

Drei repräsentative Mössbauer-Spektren der Verbindungen des Typs $\text{Fe}[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$ sind in Abb. 2 wiedergegeben. Alle drei Verbindungen zeigen über den untersuchten Temperaturbereich nur eine einzelne, wenn auch verbreiterte Absorptionslinie. Jedoch wird innerhalb der Meßgenauigkeit des benützten Instruments selbst bei tiefen Temperaturen keine Quadrupolaufspaltung der Resonanzlinie beobachtet. Dieser Befund beweist, daß die Stickstoffenden der Cyanidliganden das koordinierte $\text{Fe}(\text{III})$ -Ion hochsymmetrisch umgeben. Anders ausgedrückt, am Kernort des Eisens tritt kein elektrischer Feldgradient auf, der durch die Elektronenkonfiguration der äußeren Schalen und/oder durch die Ionenladung des Gitters verursacht würde. In Abb. 3 ist die Temperaturabhängigkeit der Linienverschiebung graphisch dargestellt. Die Linienverschiebungen der drei Verbindungen stimmen bei niedriger Temperatur miteinander überein, mit steigender Temperatur werden sie jedoch verschieden rasch kleiner. Diese Veränderung rührt vom Beitrag des quadratischen Dopplereffektes her. Die

Linienverschiebungen bei Temperaturen von etwa -130°C , bei denen der Einfluß des quadratischen Dopplereffektes vernachlässigt werden kann, sind kleiner als die für verschiedene $\text{Fe}(\text{III})$ -Salze beobachteten und liegen außerhalb des charakteristischen Bereiches von $0,27\text{--}0,33\text{ mm/s}$ ¹⁷. Diese relativ niedrige Linienverschiebung hängt mit der gegenüber Fe^{3+} -Ionen erhöhten $4s$ -Elektronendichte am Kernort des Eisenions zusammen, die ihrerseits durch Bindungen zwischen Eisen und den koordinierten Stickstoffatomen verursacht ist. Aus den

Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Linienverschiebung von $\text{Fe}[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]$.

nahezu gleichen Linienverschiebungen im tieferen Temperaturbereich ergibt sich weiter, daß die $4s$ -Elektronendichte am Kernort des Eisens in allen drei Verbindungen gleich groß ist, d.h. die σ -Bindungsverhältnisse zwischen Eisen und Stickstoff im wesentlichen gleich und vom Zentralatom der $\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6$ -Gruppe unabhängig sind. Dieser Schluß steht im Einklang mit den IR-Spektren, in denen die Fe-N -Valenzschwingungen der drei Verbindungen bei nahezu gleichen Wellenzahlen auftreten.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst ist der eine von uns (H. I.) für ein Stipendium zu großem Dank verpflichtet.

¹ D. F. SHRIVER, *Struct. Bonding* **1**, 32 [1966]; A. LUDI u. U. GÜDEL, *ibid.* **14**, 1 [1973].

² K. MAER (JR.), M. L. BEASLEY, R. L. COLLINS u. W. O. MILLIGAN, *J. Amer. Chem. Soc.* **20**, 3201 [1968].

³ H. SIEBERT u. A. SIEBERT, *Z. Anorg. Allg. Chem.*

378, 160 [1970]; A. LUDI u. G. RON, *Chimia* **25**, 333 [1971]; H. SIEBERT u. M. WEISE, *Z. Naturforsch.* **27b**, 865 [1972].

⁴ H. SIEBERT u. M. WEISE, *Z. Naturforsch.* **30b**, 33 [1975].

⁵ J. H. BIGELOW, *Inorg. Synth.* **2**, 225 [1946].

- ⁶ H. H. SCHMIDTKE, Z. phys. Chem. **40**, 96 [1964].
- ⁷ P. HAAS u. G. BRAUER, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, S. 1192, F. Enke Verlag, Stuttgart 1954.
- ⁸ B. N. FIGGIS u. R. S. NYHOLM, J. Chem. Soc. **1958**, 4190.
- ⁹ P. W. SELWOOD, Magnetochemistry, Chap. 5, Interscience Publ. Inc., New York 1956.
- ¹⁰ J. R. WASSON, Chemist Analyst **56**, 36 [1967].
- ¹¹ E. FLUCK, Angew. Chem. **75**, 461 [1963].
- ¹² Intern. Tables for X-Ray Crystallography, Birmingham, England 1969.
- ¹³ O. F. KEGGIN u. F. D. MILES, Nature **137**, 577 [1936].
- ¹⁴ H. INOUE, M. WADA u. S. YANAGISAWA, Inorg. Chim. Acta **7**, 129 [1973].
- ¹⁵ M. B. ROBIN, Inorg. Chem. **1**, 337 [1962].
- ¹⁶ Vgl. z.B. J. J. ALEXANDER u. H. B. GRAY, Coordin. Chem. Rev. **2**, 29 [1967].
- ¹⁷ E. FLUCK, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Bd. **6**, S. 433ff, Academic Press, New York and London 1964.