Darstellung, Struktur und Eigenschaften einer neuen Modifikation von NbI_5

Preparation, Structure and Properties of a New Modification of NbI_5

Bernt Krebs* und Diethard Sinram

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

Z. Naturforsch. **35b**, 12–16 (1980); eingegangen am 26. September 1979

Niobium(V) Iodide, Transition Metal Halides, Crystal Structure, Vapour Transport

Triclinic niobium(V) iodide was prepared from the elements at an iodine pressure of 3–4 bar in a temperature gradient from 400 to 230 °C. It crystallizes in the space group $P\bar{1}$ with $a = 7.591(3)$, $b = 10.322(3)$, $c = 6.977(3)$ Å, $\alpha = 90.93(3)$, $\beta = 116.17(3)$, $\gamma = 109.07(3)^\circ$, $Z = 2 \text{ NbI}_5$. The single-crystal X-ray structure analysis shows the compound to contain dimeric Nb_2I_{10} molecules with Nb–I bond lengths of 2.933 and 2.939(1) Å for the bridge bonds and of 2.639–2.720(1) Å for the terminal bonds. The structure is isotypic with triclinic $\beta\text{-UCl}_5$. The infrared spectrum indicates stretching vibrations at 148, 202, 214 and 242 cm^{-1} .

Einleitung

Niob(V)-iodid bildet sich als halogenreichste binäre Verbindung im System Nb–I₂ bei der Reaktion von Niob mit überschüssigem Iod im geschlossenen Gefäß [1–4]. Die Substanz erscheint von besonderem Interesse, da sie entsprechend einer Strukturuntersuchung von Littke und Brauer [4] im Gegensatz zu den Molekülstrukturen z.B. des $(\text{NbCl}_5)_2$ [5], $(\text{NbBr}_5)_2$ [5, 6], $(\text{TaCl}_5)_2$ [5], $(\text{TaI}_5)_2$ [7] und anderer Pentahalogenide eine ungewöhnliche polymere kettenförmige Struktur besitzen soll. Die Strukturanalyse ist im vorliegenden Fall des monoklinen NbI_5 durch Verzwillingungsprobleme außerordentlich erschwert, so daß dadurch Möglichkeiten der Fehlinterpretation der komplizierten Beugungsdiagramme bestehen. Wir haben dieses Problem deshalb im Rahmen unserer Untersuchungen an d°-Übergangsmetallhalogeniden (z.B. [8–10]) wieder aufgegriffen und konnten durch geänderte präparative Versuchsbedingungen eine neue triklinen NbI_5 -Phase darstellen, die im folgenden beschrieben wird. Über die Neubestimmung der Struktur des monoklinen NbI_5 wird später berichtet [11].

Darstellung und Eigenschaften

Triklines Niob(V)iodid wurde in Form messinggelber bis dunkel-bronzefarbener kompakter Kristalle durch Reaktion von Niobpulver mit einem Iodüberschuß (optimale Menge 3–4 bar Fülldruck bei Reaktionstemperatur) in einer evakuierten Glas-

ampulle im Temperaturgefälle von 400 °C nach 230–280 °C synthetisiert. Das Verfahren unterscheidet sich von den Darstellungsbedingungen nach Littke und Brauer [4] u.a. im wesentlichen durch die höhere Abscheidungstemperatur von $ca. 255 \pm 25$ °C gegenüber 185–190 °C für die in verzwillingten Nadeln kristallisierende monokline Modifikation sowie durch einen möglichst scharfen Temperaturgradienten zwischen den beiden Hälften des Reaktionsrohres. Niedrigere I₂-Fülldrucke vermindern die NbI_5 -Ausbeute zugunsten niedriger Iodide; bei höheren Drucken vermindert sich die Ausbeute an reinem Produkt, da die Diffusionsgeschwindigkeit unter diesen Bedingungen stark abnimmt. Die Substanz, die sich durch Abpumpen im Vakuum von überschüssigem Iod befreien läßt, ist bei Zimmertemperatur thermisch stabil, zersetzt sich aber leicht in Gegenwart von Feuchtigkeit oder Sauerstoff. Die magnetische Messung zeigt erwartungsgemäß Diamagnetismus. Das Infrarotspektrum zeigt im Bereich der Valenzschwingungen des Moleküls Absorptionen bei 148 (m), 202 (vs), 214 (m) und 242 (w) cm^{-1} .

Die thermische Zersetzung führt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Seabaugh und Corbett [3] über NbI_4 und nichtstöchiometrisches „ NbI_3 “ schließlich bei etwa 500 °C zu Nb_3I_8 . Ein ausgeprägter thermischer Effekt, der auf eine Phasenumwandlung unterhalb der Zersetzungstemperatur hindeuten würde, wird nicht beobachtet [12]. Der Schmelzpunkt (geschlossenes Gefäß, Iod-Überschuß) beträgt 400–402 °C (vgl. auch [3]). Die Pulverdiagramme des monoklinen und triklinen NbI_5 unterscheiden sich nur geringfügig [11].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. B. Krebs.
0340-5087/80/0100-012/\$ 01.00/0

Tab. I. Triklines (NbI₅)₂: Atomkoordinaten und Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen*.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>			
Nb	0,22431(10)	0,22421(7)	0,10658(11)			
I(1)	0,38835(9)	0,14923(6)	—0,12708(9)			
I(2)	0,00512(9)	0,25115(6)	0,31540(9)			
I(3)	0,59212(9)	0,33643(6)	0,46177(9)			
I(4)	0,18661(10)	0,44153(6)	—0,07812(10)			
I(5)	0,18927(8)	—0,04548(5)	0,24832(8)			
	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Nb	1,01(2)	0,95(2)	1,26(3)	0,40(2)	0,49(2)	0,19(2)
I(1)	2,07(2)	2,44(3)	2,10(2)	1,21(2)	1,38(2)	0,52(2)
I(2)	2,03(2)	2,27(2)	1,99(2)	1,15(2)	1,29(2)	0,43(2)
I(3)	1,32(2)	1,13(2)	1,64(2)	0,51(2)	0,05(2)	0,01(2)
I(4)	2,11(2)	1,55(2)	2,37(2)	1,04(2)	1,02(2)	1,01(2)
I(5)	1,12(2)	2,10(2)	1,22(2)	0,51(1)	0,16(1)	0,35(1)

* Definition des anisotropen Temperaturfaktors:

$$\exp \left[-1/4 (B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*) \right].$$

Kristallstruktur

Das triklone Niob(V)iodid kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 7,591(3)$, $b = 10,322(3)$, $c = 6,977(2)$ Å, $\alpha = 90,93(3)^\circ$, $\beta = 116,17(3)^\circ$, $\gamma = 109,07(3)^\circ$, $V = 455,4$ Å³, $Z = 2$ NbI₅, $d_{\text{rönt.}} = 5,30$ g · cm⁻³; pyknometrisch wurde bestimmt: $d_{\text{exp.}} = 5,28(2)$ g · cm⁻³.

Die vollständige Kristallstruktur wurde nach Patterson-Methoden aus Einkristall-Röntgenbeugungsdaten bestimmt, die auf einem Vierkreisdiffraktometer gemessen und auf Absorption und Extinktion korrigiert wurden. Die Verfeinerung der Struktur nach dem Kleinst-Quadrat-Verfahren mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zu abschließenden ungewichteten und gewichteten R -

Faktoren von $R_1 = 0,046$ bzw. $R_2 = 0,049$ (vgl. Experimenteller Teil).

In Tab. I sind die Koordinaten und Temperaturparameter der Atome zusammengefaßt. Abb. 1 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Die Struktur besteht aus dimeren, exakt zentrosymmetrischen (NbI₅)₂-Molekeln, die in guter Näherung D_{2h}-Symmetrie besitzen. Damit ist gezeigt, daß eine polymere Kettenstruktur ausgeschlossen werden kann und daß auch auf dem Gebiet der Pentaiodide die dimere Molekülstruktur wie bei den Pentachloriden und -bromiden NbCl₅ [5], NbBr₅ [5, 6], TaCl₅ [5], PaBr₅ [13], MoCl₅ [14], WCl₅ [15], UCl₅ [16, 17], UBr₅ [18] und ReCl₅ [19] energetisch stark bevorzugt ist. Auch für das TaI₅, das nicht mit dem NbI₅ isotyp ist, wurden kürzlich dimere (TaI₅)₂-Moleküle beschrieben [7].

In Tab. II sind die interatomaren Abstände und Bindungswinkel innerhalb der (NbI₅)₂-Moleküle zusammengestellt, während Tab. III alle intermolekularen Kontakte enthält. Die Nb–I-Brückenbindungen in dem planaren symmetrischen Vierring sind mit einem Mittelwert von 2,936 Å erwartungsgemäß sehr viel länger als die axialen (Mittelwert 2,701 Å) und äquatorialen (2,640 Å) endständigen Bindungen. Der signifikante, auf den *trans*-Einfluß der schwachen Brückenbindungen zurückzuführende Unterschied der beiden Typen endständiger Bindungen wird ähnlich auch in allen anderen M₂X₁₀-Strukturen beobachtet. In Tab. IV sind wichtige Molekülstrukturdaten des (NbI₅)₂ mit denen ähn-

Abb. 1. Triklines NbI₅: Projektion der Elementarzelle parallel [001].

Tab. II. Interatomare Abstände [Å] und Bindungswinkel [°] in den (NbI₅)₂-Molekeln des triklinen Niob-(V)iodids (Standardfehler 0,001 Å bzw. 0,03°).

Nb – I(1)	2,681	
Nb – I(2)	2,720	
Nb – I(3)	2,639	
Nb – I(4)	2,640	
Nb – I(5)	2,939	
Nb – I(5) ^I	2,933	
A – B – C	∠ABC	d(A...C)
I(1) – Nb – I(3)	94,19	3,897
I(1) – Nb – I(4)	93,50	3,875
I(1) – Nb – I(5)	86,50	3,855
I(1) – Nb – I(5) ^I	86,10	3,837
I(2) – Nb – I(3)	92,80	3,882
I(2) – Nb – I(4)	92,72	3,878
I(2) – Nb – I(5)	85,85	3,857
I(2) – Nb – I(5) ^I	85,40	3,836
I(3) – Nb – I(4)	102,42	4,114
I(3) – Nb – I(5)	87,86	3,876
I(4) – Nb – I(5) ^I	89,75	3,936
I(5) – Nb – I(5) ^I	79,96	3,772
Nb – I(5) – Nb ^I	104,04	4,499
I(1) – Nb – I(2)	169,44	
I(3) – Nb – I(5) ^I	167,78	
I(4) – Nb – I(5)	169,69	

Tab. III. Intermolekulare Abstände [Å] (Standardfehler 0,001 Å)*.

I(1) ... I(1) ^{II}	4,055	I(2) ... I(4) ^{IX}	4,060
I(1) ... I(2) ^{III}	4,060	I(2) ... I(5) ^X	4,251
I(1) ... I(2) ^{IV}	4,105	I(3) ... I(3) ^{VII}	4,163
I(1) ... I(3) ^{IV}	4,062	I(3) ... I(4) ^{VII}	4,167
I(1) ... I(4) ^V	4,138	I(3) ... I(4) ^{XI}	3,970
I(1) ... I(5) ^{II}	4,093	I(3) ... I(4) ^V	4,110
I(1) ... I(5) ^{IV}	4,152	I(3) ... I(5) ^{XII}	4,044
I(2) ... I(3) ^{VI}	4,030	I(4) ... I(4) ^{VIII}	3,948
I(2) ... I(3) ^{VII}	4,120	I(4) ... I(4) ^V	4,112
I(2) ... I(4) ^{VIII}	3,998	I(5) ... I(5) ^{XII}	4,226

* Die Indizes beziehen sich auf folgende Transformationen der Koordinaten aus Tab. I:

I: $-x$ $-y$ $-z$	VII: $1-x$ $1-y$ $1-z$
II: $1-x$ $-y$ $-z$	XIII: $-x$ $1-y$ $-z$
III: $x+1$ y z	IX: x y $z+1$
IV: x y $z-1$	X: $-x$ $-y$ $1-z$
V: $1-x$ $1-y$ $-z$	XI: $x+1$ y $z+1$
VI: $x-1$ y z	XII: $1-x$ $-y$ $1-z$

licher Verbindungen verglichen. Von besonderem Interesse ist die Geometrie der durch die Oktaeder-Kantenverknüpfung entstehenden zentralen M₂I₂-Vierringe. In den d⁰-Systemen des (NbI₅)₂, (TaI₅)₂ und des kettenförmigen (ZrI₄)_n sowie in den nicht durch Nb–Nb-Bindungen beeinflussten, alternierenden Teilen der (NbI₄)_n-Ketten (in Tab. IV: Typ I) ist sie durch die Abstoßung der Metallzentren bestimmt, die zu verkürzten I...I-Abständen von ca. 3,80 Å und I–M–I-Brückenwinkeln von ca. 80° führt (M = Zr, Nb, Ta). Sehr charakteristisch unterscheiden sich davon die Nb–Nb-gebundenen Fragmente der (NbI₄)_n-Ketten (Tab. IV: Typ II). Die Abnahme der M...M-Abstände von 4,50 Å im (NbI₅)₂ bis 4,41 und 4,36 Å im (ZrI₄)_n bzw. (NbI₄)_n entspricht qualitativ der zu erwartenden Abnahme der M...M-Abstoßung. Die mittleren Bindungslängen im (NbI₅)₂ und (TaI₅)₂ sind entsprechend der höheren Valenz der Metallzentren deutlich kleiner als im (ZrI₄)_n.

Bemerkenswert ist weiterhin der Vergleich des (NbI₅)₂ und der anderen molekularen d⁰-Übergangsmetallhalogenide (MX₅)₂ mit den strukturanalogenen s²-Hauptgruppenelement-Halogenoanionen wie Te₂Cl₁₀²⁻ und Te₂Br₁₀²⁻ [21–23]. Charakteristische Auswirkungen der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse und des stereochemischen Einflusses freier Elektronenpaare sind z.B.: stärkere M...M-Abstoßungen, kleinere XMX-Brückenwinkel, größere XMX-Winkel zwischen den äquatorialen endständigen Bindungen und Neigung der axialen MX-Bindungen in Richtung des zentralen, im Gegensatz zu den Te-Verbindungen symmetrischen M₂X₂-Ring im Fall der Übergangsmetallverbindungen (vgl. auch [22]).

Die Iodatome der (NbI₅)₂-Struktur bilden formal eine nur wenig verzerrte hexagonal dichteste Packung (vgl. Tab. III). Die Struktur ist isotyp mit

Tab. IV. Vergleich von Bindungsparametern (Mittelwerte in Å bzw. °) des (NbI₅)₂ mit ähnlichen d⁰- und d¹-Iodiden.

	M–I-Bindungslängen endständig			Zentrale M ₂ X ₂ -Vierringe			Lit.
	Brücken	axial	äquatorial	M...M- Abstand	I...I- Abstand	Winkel IMI	
(NbI ₅) ₂	2,936	2,701	2,640	4,499	3,772	80,0	Diese Arbeit
(TaI ₅) ₂	2,932	2,704	2,619	4,456	3,81	81,0	[7]
(NbI ₄) _n I	2,895	2,676		4,362	3,81	82,2	[20]
II	2,741			3,308	4,37	105,7	
(ZrI ₄) _n	2,872		2,692	4,405	3,908	82,9	[10]
	3,029						

der triklinen (UCl₅)₂-Modifikation [17] und stellt das erste Beispiel für ein Iodid in diesem Typ dar. Die hier in der reduzierten Form aufgestellte Elementarzelle läßt sich durch die Transformation $a' = a_0 + c_0$, $b' = b_0$, $c' = -c_0$ in die für das (UCl₅)₂ gewählte Aufstellung [17] transformieren, so daß in dieser Orientierung die Gitterkonstanten $a' = 7,720(3)$, $b' = 10,322(4)$, $c' = 6,977(3)$ Å, $\alpha' = 89,07(3)^\circ$, $\beta' = 118,04(3)^\circ$, $\gamma' = 109,63(3)^\circ$ für (NbI₅)₂ resultieren. Die Iodschichten parallel zur Grundfläche der hexagonalen Pseudozelle der Dichtestpackung verlaufen, bezogen auf die hier gewählte reduzierte Zelle, parallel zu (10 $\bar{1}$) (in Abb. 1 senkrecht zur Papierebene). Aus Abb. 1 ist unmittelbar ersichtlich, daß sich die Metallatome nur in jeder 2. Schicht befinden und dort geordnet 2/5 der Oktaederlücken besetzen. Wie in der von Müller [24] angegebenen umfassenden Systematik der (MX₅)₂-Strukturen gezeigt ist, ist eine solche Packung A_{7,5}B□ bisher neben dem vorliegenden Strukturtyp nur im nicht isotypen (WSCl₄)₂ [25] beobachtet worden. In die Zelle der Abb. 2(d) in l.c. [24] wird die reduzierte (NbI₅)₂-Zelle transformiert nach $a'' = -c_0$, $b'' = 2a_0 + 2b_0$, $c'' = -b_0$.

Beschreibung der Versuche

Darstellung des triklinen NbI₅

In Anlehnung an das Darstellungsverfahren von Littke und Brauer [4] wurde NbI₅ aus den Elementen dargestellt, wobei das Verfahren nach folgender Vorschrift zur Darstellung der triklinen Modifikation modifiziert wurde:

In eine auf 10⁻⁷ bar evakuierte Glasampulle (Länge ca. 24 cm, Innendurchmesser ca. 1,7 cm) wurde ca. 200 mg Niob-Pulver (Reaktorqualität, <0,1% Ta, <0,1% C, ~0,2% O) mit einem Überschuß Iod, der für einen I₂-Druck von 3–4 bar unter Versuchsbedingungen nach vollständiger Umsetzung zu NbI₅ berechnet wurde (ca. 2,5 g), eingeschmolzen. Statt Nb-Pulver kann auch Folie eingesetzt werden. In einem horizontalen Zweizonen-Rohr (möglichst scharfer Temperaturgradient in der Mitte des Reaktionsrohres) wurde das Einschlußrohr, in dem sich die Ausgangsprodukte am Ende der Zone 1 befanden, innerhalb von 5 h linear auf 230 °C aufgeheizt, Zone 1 in 2 weiteren Stunden auf 400 °C. Nach 8 h Reaktionszeit unter diesen Bedingungen wurden beide Zonen zur Verbesserung der Kristallqualität innerhalb von 7 Tagen getrennt linear auf Zimmertemperatur geregelt, wobei Zone 1 stets eine höhere Temperatur als Zone 2 behielt. Als Reaktionsprodukt befand sich in Zone 2 in praktisch quantitativer Ausbeute triklinen NbI₅ in Form kompakter

messinggelber Kristalle. Die Substanz wird durch Absublimieren im Ölpumpenvakuum von geringen Mengen anhaftendem Iod befreit.

Darstellungsversuche mit geringeren und höheren I₂-Überschüssen führten bei I₂-Partialdrücken nach der Reaktion von 0 bis 2 bar zur Bildung niederer Iodide als Nebenprodukt, bei Drücken oberhalb von 6 bar zur Behinderung der Diffusion in der Gasphase.

Das IR-Spektrum wurde mit einem Beckman-RIC FS 720 Fourier-Spektrometer an Nujol-Suspensionen im Bereich zwischen 70 und 400 cm⁻¹ gemessen. Die Aufnahme von Raman-Spektren war bisher nicht möglich. DTA/TG-Messungen wurden mit einem Mettler-Thermoanalyzer 1 durchgeführt (vgl. hierzu [12]).

Magnetische Messungen nach der Gouy-Methode bei 295, 195 und 90 K ergaben Diamagnetismus mit einem Mittelwert von $\chi_g^0 = -0,09 \cdot 10^{-6}$ cm³/g.

Experimentelles zur Strukturanalyse

Die Gitterkonstanten wurden bei 20 °C durch Kleinste-Quadrate-Verfeinerung der Diffraktometerkoordinaten von 15 Reflexen ermittelt.

Zur Strukturanalyse wurden an einem Kristall der Größe 0,09 × 0,08 × 0,05 mm³, der unter Inertgas in einem Markröhrchen eingeschmolzen worden war, auf einem Syntex P2₁-Vierkreis-Röntgendiffraktometer die Intensitäten von 2728 Reflexen gemessen (Mo–K α -Strahlung, $\lambda = 0,71069$ Å, Graphit-Monochromator, ω -2 θ -Methode, Meßintervall 0,92° in θ , ein Referenzreflex nach je 50 Meßwerten). Es wurde ein vollständiger Satz unabhängiger Reflexe im Bereich bis $(\sin \theta)/\lambda = 0,704$ Å⁻¹ erfaßt. Alle Reflexe mit $I < 1,96\sigma(I)$ wurden als nicht beobachtet behandelt (279 Meßwerte); ihnen wurde für die Verfeinerung das Gewicht $w = 0$ zugeordnet.

Da der Absorptionskoeffizient $\mu = 183,3$ cm⁻¹ beträgt, wurde eine empirische Absorptionskorrektur durch Registrierung der Intensitäten von 10 Reflexen bei Drehung des Kristalls um den Beugungsvektor („ ψ -scan“) durchgeführt. Gegen Ende der Strukturanalyse wurde eine zusätzliche Korrektur auf sekundäre Extinktion durch Auftragung von I_e/I_0 gegen I_e angeschlossen.

Die Raumgruppe PT wurde durch die statistische Verteilung der normalisierten Strukturformfaktoren wahrscheinlich gemacht und bestätigte sich im Verlauf der Strukturbestimmung. Die Struktur wurde durch Interpretation der dreidimensionalen Patterson-Funktion gelöst. In der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung mit voller Matrix wurde der Ausdruck $\sum w (|F_o| - |F_c|)^2$ minimiert. Verwendetes Gewichts-schema: $1/w = [\sigma(F_o)]^2 + (0,01 \cdot |F_o|)^2$ mit $\sigma(F_o) = \sigma(I)/(2 \cdot |F_o| \cdot L_p)$ mit I = Netto-Intensität, L_p = Lorentz- und Polarisationsfaktor. Die Atomformfaktoren wurden den International Tables [26] entnommen und auf anomale Dispersion korrigiert. Die R-Faktoren sind definiert als;

$$R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|,$$

$$R_2 = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}.$$

Die Rechnungen wurden mit teilweise modifizierten Programmen des Syntex XTL-Systems auf einem Data General Nova 1200-Rechner ausgeführt. Die Liste der beobachteten und berechneten Struktur-faktoren ist von den Autoren (B. K.) erhältlich.

Wir danken Herrn Prof. Dr. U. Müller, Marburg, sehr für wertvolle Diskussionen; Herrn C. J. Brendel gilt unser Dank für thermische Messungen. Die Fa. H. C. Starck stellte dankenswerterweise das Niob-Pulver zur Verfügung. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

-
- [1] K. M. Alexander und F. Fairbrother, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2472.
 [2] R. F. Rolsten, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5409 (1957).
 [3] J. D. Corbett und P. W. Seabaugh, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **6**, 207 (1958); P. W. Seabaugh und J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **4**, 176 (1965).
 [4] W. Littke und G. Brauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **325**, 122 (1963).
 [5] A. Zalkin und D. E. Sands, *Acta Crystallogr.* **11**, 615 (1958).
 [6] R. Dorschner und J. Dehand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 2056.
 [7] U. Müller, *Acta Crystallogr.* **B 35**, 2502 (1979).
 [8] B. Krebs, *Angew. Chem.* **81**, 120 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 146 (1969).
 [9] B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **378**, 263 (1970).
 [10] B. Krebs, G. Henkel und M. Dartmann, *Acta Crystallogr.* **B 35**, 274 (1979).
 [11] B. Krebs und D. Sinram, *Acta Crystallogr. B*, in Vorbereitung.
 [12] B. Krebs, D. Sinram und C. J. Brendel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
 [13] D. Brown, T. J. Petcher und A. J. Smith, *Acta Crystallogr.* **B 25**, 178 (1969).
 [14] D. E. Sands und A. Zalkin, *Acta Crystallogr.* **12**, 723 (1959).
 [15] P. M. Boorman, N. N. Greenwood, M. A. Hildon und H. J. Whitfield, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 2017.
 [16] G. S. Smith, Q. Johnson und R. E. Elson, *Acta Crystallogr.* **22**, 300 (1967).
 [17] U. Müller und W. Kolitsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **410**, 32 (1974).
 [18] J. H. Levy, J. C. Taylor und P. W. Wilson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 1055 (1978).
 [19] K. Mucker, G. S. Smith und Q. Johnson, *Acta Crystallogr.* **B 24**, 874 (1968).
 [20] L. F. Dahl und D. L. Wampler, *Acta Crystallogr.* **15**, 903 (1962).
 [21] B. Krebs und V. Paulat, 2. European Crystallographic Meeting, Keszthely, August 1974.
 [22] B. Krebs und K. Büscher, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
 [23] B. Krebs und V. Paulat, *Z. Naturforsch.* **34b**, 900 (1979).
 [24] U. Müller, *Acta Crystallogr. A* **34**, 256 (1978).
 [25] M. G. B. Drew und R. Mandyczewsky, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2815.
 [26] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, pp. 99ff., Kynoch Press, Birmingham 1974.