Beiträge zur Chemie des Phosphors, 96 [1]

Darstellung und ^{31}P -Kernresonanzspektrum von isotonen-substituiertem Trilithium-heptaphosphid, $^6\text{Li}_3\text{P}_7$

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 96 [1]

Preparation and ^{31}P NMR Spectrum of Isotopically Substituted Trilithiumheptaphosphide, $^6\text{Li}_3\text{P}_7$

Marianne Baudler*, Thomas Pontzen, Josef Hahn, Hans Ternberger und Wolfgang Faber

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. H. Behrens zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **35b**, 517–521 (1980); eingegangen am 29. Februar 1980

Trilithiumheptaphosphide- $^6\text{Li}_3$, ^{31}P NMR Spectroscopy, Fluctuating Molecule

The P_7 -skeleton of trilithiumheptaphosphide, Li_3P_7 (**1**), was proved to possess the earlier reported tricyclic structure [2] by complete analysis of the ^{31}P NMR spectrum of $^6\text{Li}_3\text{P}_7$ observed at -60°C . The ^6Li isotopic substitution was carried out to avoid the line broadening caused by the large quadrupole moment of the ^7Li isotope. The unambiguous elucidation of the Li_3P_7 structure confirmed that the exchange process which causes all P atoms to become equivalent above room temperature is analogous to that in bullvalene. A comparison of the chemical shifts with those of $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}_7$ leads to the result that the P_7 -skeleton in Li_3P_7 is noticeably compressed along its threefold axis, thus indicating a predominant ionic character.

Bei der Metallierung von Diphosphan mit *n*-Butyllithium oder Lithium-dihydrogenphosphid entsteht, wie wir kürzlich berichtet haben [2], als Endprodukt das Trilithium-heptaphosphid, Li_3P_7 (**1**):

Verbindung **1** fällt mit 3 Molekülen Solvens (Tetrahydrofuran, Monoglyme) als amorpher Feststoff an, so daß eine Röntgenstrukturanalyse nicht möglich ist. Da sich das Phosphid jedoch gut in Tetrahydrofuran bzw. Monoglyme löst, ist es einer ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchung zugänglich.

Das in Abb. 1 (oben) wiedergegebene ^{31}P -NMR-Spektrum von **1** bei -60°C ist bereits qualitativ von uns diskutiert worden [2]. Der Habitus und das Intensitätsverhältnis der drei Signalgruppen bei -57 , -103 und -162 ppm sind nur mit einer dem P_4S_3 analogen Struktur des P_7 -Gerüsts vereinbar,

die auch im Sr_3P_{14} [3], Ba_3P_{14} [4] und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}_7$ [5, 6] vorliegt:

Das „Dublett“ bei hohem Feld und das Tieffeld-„Quartett“ entsprechen den P-Atomen im Dreiring bzw. dem einzelnen Brückenkopf-Atom, während das Pseudotriplett durch die an Lithium gebundenen P-Kerne verursacht wird.

Die Struktur des P_7 -Gerüsts in **1** ist insofern von besonderem Interesse, als oberhalb Raumtemperatur im ^{31}P -NMR-Spektrum alle P-Atome äquivalent sind, so daß unter diesen Bedingungen fluktuierende Bindungen wie im Bullvalen [7–9] vorliegen. Dieser überraschende Befund [2] ließ es wünschenswert erscheinen, die angegebene Struktur durch eine vollständige Analyse des Tieftemperatur- ^{31}P -Kernresonanzspektrums definitiv zu bestätigen. Darüber hinaus sollte die Kenntnis der genauen ^{31}P -NMR-Parameter einen detaillierteren Einblick in die Geometrie des P_7 -Gerüsts von **1** ermöglichen. Im folgenden wird über die Analyse des Tieftemperatur- ^{31}P -NMR-Spektrums von **1**, die zu eindeutigen Strukturaussagen für das Phosphorgerüst führt, berichtet,

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Baudler.
0340-5087/80/0500-0517/\$ 01.00/0

Analyse des ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums von Li_3P_7 (1)

Für die Durchführung einer Analyse des ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums von **1** (Abb. 1, oben) war die Auflösung der mittleren Signalgruppe, die den unmittelbar an Lithium gebundenen P-Atomen entspricht, nicht ausreichend. Die relativ große Linienbreite ist auf das Quadrupolmoment des ${}^7\text{Li}$ -Kerns zurückzuführen. Da das ${}^6\text{Li}$ -Isotop im Vergleich zum ${}^7\text{Li}$ -Isotop ein deutlich kleineres Quadrupolmoment besitzt, sollte das entsprechende Spektrum von ${}^6\text{Li}_3\text{P}_7$ eine höhere Auflösung aufweisen und damit als Grundlage für eine Spektralanalyse besser geeignet sein.

Die Darstellung von isotopen-substituiertem Trilithium-heptaphosphid, ${}^6\text{Li}_3\text{P}_7$, erfolgte – wie bereits für Verbindung **1** eingehend beschrieben [2] – durch Metallierung von Diphosphan mit $n\text{-Bu}^6\text{Li}$ bzw. ${}^6\text{LiPH}_2$ (Einzelheiten siehe „Experimentelles“). Das ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des so erhaltenen ${}^6\text{Li}_3\text{P}_7$ bei -60°C ist in Abb. 1 (unten) wiedergegeben.

Abb. 1. ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Li_3P_7 (oben) und ${}^6\text{Li}_3\text{P}_7$ (unten) in $\text{THF}/d_8\text{-THF}$ (gesättigte Lösungen) bei 213 K (36,434 MHz).

Wie ein Vergleich der beiden Spektren in Abb. 1 zeigt, verursacht die Isotopensubstitution eine signifikante Verringerung der Linienbreite in der mittleren Signalgruppe. Damit liefert das ${}^6\text{Li}_3\text{P}_7$ -Spektrum eine unmittelbare Bestätigung der getroffenen Zuordnung [2], wonach das Pseudotriplett durch die an Lithium gebundenen P-Atome hervorgerufen wird. Vor allem aber eröffnet es aufgrund der gleichmäßig hohen Auflösung aller drei Signalgruppen die Möglichkeit zu einer Berechnung des betreffenden komplexen Spinsystems.

Der angegebenen Struktur des P_7 -Gerüsts in **1** entspricht ein $\text{ABB}'\text{B}''\text{CC}'\text{C}''$ -System mit folgenden Konstanten:

$$\begin{aligned} \delta(\text{P}_A) & \\ \delta(\text{P}_B) &= \delta(\text{P}_{B'}) = \delta(\text{P}_{B''}) \\ \delta(\text{P}_C) &= \delta(\text{P}_{C'}) = \delta(\text{P}_{C''}) \\ J_{AB} &= J_{AB'} = J_{AB''} \\ J_{BC} &= J_{B'C'} = J_{B''C''} \\ J_{CC'} &= J_{CC''} = J_{C'C''} \\ J_{AC} &= J_{AC'} = J_{AC''} \\ J_{BB'} &= J_{BB''} = J_{B'B''} \\ J_{BC'} &= J_{BC''} = J_{B'C} = J_{B'C''} = J_{B''C} = J_{B''C''} \end{aligned}$$

Wenn es gelang, das experimentelle ${}^6\text{Li}_3\text{P}_7$ -Spektrum mit sinnvollen Werten für diese Konstanten befriedigend zu simulieren, lag damit ein schlüssiger Beweis für die Richtigkeit der betreffenden Struktur vor.

Die Aufstellung eines Basisparametersatzes geschah folgendermaßen: Die chemischen Verschiebungen können aus dem ${}^6\text{Li}_3\text{P}_7$ -Spektrum durch Abschätzen der drei Signalgruppen-Schwerpunkte näherungsweise entnommen werden. Auch für die ${}^1J(\text{PP})$ -Kopplungen sind mit Ausnahme von $J_{CC'}$ – hier wurde eine für Phosphor-Dreiringe übliche Kopplungskonstante [10] angenommen – Näherungswerte aus den großen Signalaufspaltungen der „Dublett“- und der „Quartett“-Gruppe abzulesen. Von den ${}^2J(\text{PP})$ -Kopplungen läßt sich nur J_{AC} aus der Feinaufspaltung der beiden äußeren Signalgruppen des Tieffeld-„Quartetts“ von P_A entnehmen; die Werte für $J_{BB'}$ und $J_{BC'}$ wurden geschätzt.

Der so erhaltene Parametersatz wurde durch systematische Variation der Einzelwerte optimiert, bis eine Zuordnung der berechneten Linien [11, 12] zu den experimentell beobachteten möglich war. Da die NMR-Parameter wegen der großen Linienzahl des Spektrums bei weitem überbestimmt sind, war es ausreichend, nur solche Linien zuzuordnen, die nicht von benachbarten überlagert werden. Durch anschließende Iteration wurde der endgültige Datensatz (RMS-Wert = 0,23 Hz) gewonnen. Die Vorzeichenkombination der Kopplungskonstanten wurde unter Voraussetzung negativer ${}^1J(\text{PP})$ -Kopp-

lungen [13] aus der Spektrenanpassung erhalten und durch eine Serie von Spin-Tickling-Experimenten bestätigt.

Die ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter von ${}^6\text{Li}_3\text{P}_7$ sind in Tab. I angegeben. Das mit diesen Daten berechnete Spektrum [14] zeigt Abb. 2, in der – getrennt für die drei Signalgruppen – jeweils die Simulation unter dem betreffenden Ausschnitt des experimentellen Spektrums aufgetragen ist. Wie ersichtlich, liegt eine sehr gute Übereinstimmung vor.

Abb. 2. Beobachtetes und berechnetes ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von ${}^6\text{Li}_3\text{P}_7$ in $\text{THF}/d_8\text{-THF}$ (gesättigte Lösung) bei 213 K (36,434 MHz); oben: A-Teil; Mitte: B-Teil; unten: C-Teil.

Tab. I. Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) von ${}^6\text{Li}_3\text{P}_7$ in $\text{THF}/d_8\text{-THF}$ (gesättigte Lösung) bei 213 K.

$\delta(\text{P}_\text{A})$		$\delta(\text{P}_\text{B})$		$\delta(\text{P}_\text{C})$	
— 57,0		— 103,0		— 161,7	
J_{AB}	J_{BC}	$J_{\text{CC}'}$	J_{AC}	$J_{\text{BB}'}$	$J_{\text{BC}'}$
— 265,3	— 378,7	— 187,6	+ 38,6	— 15,3	— 5,2

Diskussion der Ergebnisse

Die erfolgreiche Durchführung der Analyse des Tieftemperatur- ${}^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektrums von ${}^6\text{Li}_3\text{P}_7$ bestätigt die für das P_7 -Gerüst angegebene Struktur aufgrund folgender Relationen:

1. Das durch Berechnung verifizierte ABB'B''CC' - C'' -Spinsystem muß einer Spezies mit C_{3v} -Symmetrie entsprechen.
2. Beträglich große Kopplungen, die eindeutig als ${}^1J(\text{PP})$ zu interpretieren sind, treten zwischen dem Kern des A-Teils und den Kernen des B-Teils, zwischen jeweils einem Kern des B- und des C-Teils sowie zwischen den Kernen des C-Teils untereinander auf.
3. Die Lithiumatome sind, wie die Isotopensubstitution ergeben hat (siehe S. 518), an die Phosphoratome des B-Teils gebunden.

Damit ist die angegebene tricyclische Struktur des P_7 -Gerüsts in Verbindung **1** in allen Einzelheiten experimentell belegt. Das Auftreten gleicher Strukturelemente wie im Bullvalen – Dreiring, 3-zählige Symmetrieachse, drei leicht bewegliche Elektronenpaare – ist die Ursache für das beobachtete analoge dynamische Verhalten von **1** [2]. Eine Linienformanalyse zur Ermittlung der kinetischen und thermodynamischen Daten des Austauschprozesses von **1** ist im Gange.

Weitergehende Aussagen zur speziellen Geometrie des P_7 -Gerüsts in **1** ergeben sich aus einem Vergleich der chemischen Verschiebungen von ${}^6\text{Li}_3\text{P}_7$ mit denen von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}_7$ [5], dessen Molekülparameter durch Röntgenstrukturanalyse [6] bekannt sind. Tab. II gibt eine Zusammenstellung der betreffenden Daten; die δ -Werte für $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}_7$ sind aus den Signalgruppen-Schwerpunkten geschätzt, da noch keine Spektrenanalyse vorliegt.

Bemerkenswert ist, daß beim ${}^6\text{Li}_3\text{P}_7$ im Vergleich zum $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}_7$ das Phosphoratom an der Spitze des P_7 -Gerüsts stark tieffeldverschoben ist, während

Tab. II. $\delta({}^{31}\text{P})$ -Werte (ppm) von ${}^6\text{Li}_3\text{P}_7$ (in THF/ d_8 -THF, gesättigt, bei 213 K) und von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}_7$ (in d_8 -Toluol, ≈ 5 -proz., bei 303 K).

Verbindung	$\delta(\text{P}_{\text{Spitze}})$	$\delta(\text{P}_{\text{Brücke}})$	$\delta(\text{P}_{\text{Dreiring}})$
${}^6\text{Li}_3\text{P}_7$	— 57,0	— 103,0	— 161,7
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}_7$	— 103	— 5	— 158

die Brücken-Phosphoratome eine Hochfeldverschiebung um etwa 100 ppm aufweisen. Dies führt zu einer Vertauschung der relativen Lage der „Quartett“- und „Triplett“-Gruppe im Spektrum des Lithiumsalzes gegenüber dem der Silylverbindung. Dagegen haben die P-Atome des Dreirings bei beiden Verbindungen praktisch gleiche chemische Verschiebungen.

Der unterschiedliche Spektrenhabitus von Li_3P_7 und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}_7$ ist ein eindeutiges Indiz für das Vorliegen von unterschiedlichen Bindungswinkeln in den P_7 -Gerüsten der beiden Heptaphosphan(3)-Derivate. Aufgrund der allgemeinen Beziehung, daß eine Winkelaufweitung am Phosphor mit einer Tieffeldverschiebung des betroffenen P-Kerns verbunden ist [15], ergibt sich aus der Tieffeldlage von P_{Spitze} beim Lithiumsalz, daß der zugehörige Bindungswinkel gegenüber der Silylverbindung signifikant vergrößert sein muß. Ebenso kann bei den Brücken-Phosphoratomen die starke Hochfeldverschiebung im Li_3P_7 nicht allein auf die Substitution der SiMe_3 -Gruppe durch das elektropositivere Lithium zurückgeführt werden, sondern muß zusätzlich durch eine Verkleinerung der entsprechenden endocyclischen Bindungswinkel verursacht sein. Das bedeutet bei vergleichbaren P-P-Bindungsabständen in beiden Verbindungen, daß das P_7 -Gerüst des Lithiumsalzes gegenüber dem der Silylverbindung in Richtung der 3-zähligen Achse deutlich gestaucht ist. Eine analoge Feststellung ergab sich schon für die Polyphosphide Sr_3P_{14} [3] und Ba_3P_{14} [4] aufgrund eines Vergleichs ihrer röntgenographisch ermittelten Molekülparameter mit denen von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}_7$ [6]. Als Ursache für diesen Befund wurden abstoßende Coulombkräfte zwischen den negativ geladenen Brücken-Phosphoratomen der Salze angenommen [6]. Das Vorliegen des gleichen Effektes im Li_3P_7 ist daher ein unmittelbarer Beweis, daß auch dieses Polyphosphid eine überwiegend polare Struktur aufweist, was durch Untersuchungen in Kronenethern [16] bestätigt wurde. Die negativen Ladungen sind an den Brückenato-

men lokalisiert und werden bei deutlich höheren Temperaturen als -60°C aufgrund der fluktuierenden Bindungen auf sämtliche Phosphoratome verteilt [2].

Bei den ${}^1J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten sind die großen Beträge für J_{AB} und vor allem J_{BC} auf die *gauche*-Anordnung der freien Elektronenpaare an den miteinander koppelnden P-Atomen zurückzuführen [17–21]. Der betragliche Wert für $J_{\text{CC'}}$ erscheint dagegen für eine *cis*-Kopplung relativ klein, wenn man ihn mit dem entsprechenden Wert ($-262,7$ Hz) im asymmetrischen Isomer des gemischt-substituierten Cyclotriphosphans $(t\text{-BuP})_2(i\text{-PrP})$ [22] vergleicht; doch ist im P_7 -Gerüst wegen der symmetrischen Verklammerung durch die drei Fünfringe auch keine Aufweitung der exocyclischen Bindungswinkel am Dreiring möglich.

Die anderen Kopplungskonstanten liegen in der gleichen Größenordnung wie bei den Cyclopentaphosphanen $(\text{PCH}_3)_5$ [18] und $(\text{PC}_2\text{H}_5)_5$ [21].

Experimentelles

Die Untersuchungen wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von hochreinem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren scharf getrocknet und mit Inertgas gesättigt.

Die ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer HX 90 E der Fa. Bruker-Physik AG nach der PFT-Methode aufgenommen, wobei das Magnetfeld auf das Hochfeld-Deuteriumsignal des d_8 -THF stabilisiert war, entsprechend einer ${}^{31}\text{P}$ -Resonanzfrequenz für 85-proz. H_3PO_4 von 36,434 MHz. Die chemischen Verschiebungen sind auf 85-proz. H_3PO_4 bezogen (*negatives* Vorzeichen für *Hochfeldverschiebung*).

n-Butyl- ${}^6\text{Lithium}$

Die Herstellung erfolgte durch Reaktion von ${}^6\text{Li}$ -Metall mit *n*-Butylbromid nach Houben-Weyl [23].

${}^6\text{Lithium-dihydrogenphosphid}$

${}^6\text{LiPH}_2 \cdot 1$ Monoglyme wurde durch Metallierung von PH_3 mit *n*-Butyl- ${}^6\text{Lithium}$ in Monoglyme nach Schäfer, Fritz und Hölderich [24] dargestellt.

Diphosphan

Die Darstellung erfolgte durch Hydrolyse von Calciumphosphid unter milden Bedingungen und Auftrennung der flüchtigen Reaktionsprodukte durch fraktionierte Kondensation und Hochvakuumdestillation [25]. Das Umfüllen geschah mit Hilfe der Kanülentechnik [26]. Alle Arbeiten mit Diphosphan wurden unter Ausschluß von Tageslicht bei schwachem Rotlicht ausgeführt.

$^6\text{Trilithium-heptaphosphid}$

Die Darstellung wurde nach Lit. [2] durch Umsetzung von Diphosphan mit *n*-Butyl- $^6\text{Lithium}$ bzw. $^6\text{Lithium-dihydrogenphosphid}$ durchgeführt:

a) 3,1 g (47,0 mmol) Diphosphan in 9 ml Tetrahydrofuran wurden mit 17,5 ml (18,8 mmol, Überschuß) einer 10-proz. Lösung von *n*-Butyl- $^6\text{Lithium}$ in Hexan bei -25°C umgesetzt;

b) 2,6 g (39,4 mmol) Diphosphan in 10 ml Monoglyme wurden mit 2,05 g (15,8 mmol, Überschuß) $^6\text{Lithium-dihydrogenphosphid}$ · 1 Monoglyme in 30 ml Monoglyme bei -20°C zur Reaktion ge-

bracht; Ausbeute 1,56 g $^6\text{Li}_3\text{P}_7$ · 3 Monoglyme (70%).

Zur ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchung wurde entweder die Reaktionslösung a) nach Einengen und Zusatz von $\text{d}_8\text{-THF}$ oder eine Lösung der nach b) dargestellten Substanz in $\text{THF}/\text{d}_8\text{-THF}$ (1:1) verwendet.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

-
- [1] 95. Mitt.: M. Baudler, G. Hofmann und M. Hallab, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [2] M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber und J. Hahn, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1690 (1979).
- [3] W. Dahlmann und H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften* **59**, 420 (1972).
- [4] W. Dahlmann und H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften* **60**, 429 (1973).
- [5] G. Fritz und W. Hölderich, *Naturwissenschaften* **62**, 573 (1975).
- [6] W. Hönle und H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440**, 171 (1978).
- [7] G. Schröder, *Angew. Chem.* **75**, 722 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 481 (1963).
- [8] G. Schröder, J. F. M. Oth und R. Merényi, *Angew. Chem.* **77**, 774 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 752 (1965).
- [9] W. v. E. Doering und W. R. Roth, *Angew. Chem.* **75**, 27 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 115 (1963).
- [10] M. Baudler, *J. Pure Appl. Chem.* **52**, 755 (1980).
- [11] Zur iterativen und nicht-iterativen Spektrenberechnung wurde das Computerprogramm LAME [12] benutzt, das von J. Luchtenburg, Universität Leiden, übernommen und von J. Runsink auf eine CDC-Rechenanlage umgestellt wurde.
- [12] C. W. Haigh, in E. F. Mooney (Herausg.): *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Bd. **4**, S. 311, Academic Press, London-New York 1971.
- [13] E. G. Finer und R. K. Harris, *Mol. Phys.* **13**, 65 (1967).
- [14] Die Tabelle der berechneten und der zugeordneten experimentellen Linienlagen ist von den Autoren auf Wunsch erhältlich.
- [15] Siehe z.B. S. O. Grim, W. McFarlane und E. F. Davidoff, *J. Org. Chem.* **32**, 781 (1967).
- [16] M. Baudler und W. Faber, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [17] A. H. Cowley und W. D. White, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1917 (1969).
- [18] J. P. Albrand, D. Gagnaire und J. B. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6498 (1973); **96**, 1643 (1974).
- [19] J. P. Albrand und J. B. Robert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 644.
- [20] J. P. Albrand, H. Faucher, D. Gagnaire und J. B. Robert, *Chem. Phys. Lett.* **38**, 521 (1976).
- [21] J. P. Albrand und J. B. Robert, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **287**, 89 (1978).
- [22] M. Baudler, W. Driehsen und S. Klautke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **459**, 48 (1979).
- [23] Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. **13/1**, S. 136, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- [24] H. Schäfer, G. Fritz und W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428**, 222 (1977).
- [25] M. Baudler, H. Ständeke, M. Borgardt, H. Strabel, J. Dobbers, A. Schultes und D. Rackwitz, in G. Brauer (Herausg.): *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. **1**, S. 514, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1975.
- [26] F. Fehér, G. Kuhlbörsch und H. Lühleisch, *Z. Naturforsch.* **14b**, 466 (1959); *Z. Anorg. Allg. Chem.* **303**, 294 (1960).