Darstellung und Schwingungsspektren des

^{13}C - und ^{18}O -markierten *trans*-Dioxotetracyanoosmats(VI), $[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$

Preparation and Vibrational Spectra of

^{13}C and ^{18}O Labelled *trans*-Dioxotetracyanoosmate(VI), $[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$

W. Preetz* und C. Sartori

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität,
Olshausenstraße 40, D-2300 Kiel

Z. Naturforsch. **43b**, 94–98 (1988); eingegangen am 11. September 1987

trans-Dioxotetracyanoosmate(VI), Isotopic Labeling, IR Spectra, Raman Spectra

Through careful acidification of the aqueous solution of $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ in the presence of CN^- or $^{13}\text{CN}^-$ with acetic acid, $[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ or $[\text{OsO}_2(^{13}\text{CN})_4]^{2-}$ are formed, respectively. The reaction of Os^{18}O_4 and tetrabutylammonium cyanide with glacial acetic acid in anhydrous methanol yields $[\text{Os}^{18}\text{O}_2(\text{CN})_4]^{2-}$. The shifts of the infrared and Raman bands of the isotopically labelled complexes are in good agreement with Teller-Redlich calculations. The degenerate E modes, expected for tetragonal symmetry, are split by approx. 15 cm^{-1} , indicating an orthorhombic distortion of the complex ion in the solid state. Therefore, all the observed IR- and Raman frequencies are assigned according to point group D_{2h} . For the complex containing an $^{16}\text{O}=\text{Os}=^{18}\text{O}$ axis, the symmetry is lowered to C_{2v} , and the rule of mutual exclusion is restricted. This results in a weak absorption in the infrared spectrum of the Raman active symmetric OsO stretching vibration and vice versa a weak band in the Raman spectrum for the antisymmetric infrared active mode.

Einleitung

Aus der Reihe der Osmyl-Komplexe ist $[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ seit 1929 bekannt [1]. Die Stammverbindung, das Kaliumosmat(VI), wurde lange Zeit als $\text{K}_2[\text{OsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formuliert, bis durch spektroskopische Untersuchungen und durch Röntgenstrukturanalyse die oktaedrische Koordination des Zentralions und damit die Formel *trans*- $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ gesichert war [2–6]. Typisch für die Verbindungsklasse sind die als Folge starker π -Donorbindungen der O-Atome kurzen Bindungsabstände der axialen Dioxogruppierung und der stets gefundene Diamagnetismus, der auf einen Singulett-Grundzustand am sechswertigen Osmium (d^2) hinweist [2–4].

Im folgenden wird über die Darstellung und Schwingungsspektren der Komplexe

berichtet. Durch Analyse der Isotopeneffekte von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ gelingt die Zuordnung aller beobachteten Schwingungsbanden.

Darstellung und Eigenschaften

In Gegenwart eines Überschusses an Cyanid-Ionen reagiert $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ bei vorsichtiger Zugabe von verdünnter Essigsäure unter Bildung des Tetracyano-Komplexes:

Die wäßrige Lösung dieser Osmyl-Verbindung ist im pH-Bereich von 5 bis 6 stundenlang stabil. Nach Zugabe von Tetrabutylammonium(TBA)-Ionen fällt $(\text{TBA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$ feinkristallin aus; bei zu schneller Fällung scheidet sich das Komplexsalz in ölig Form ab. Es läßt sich durch Umkristallisieren aus Aceton reinigen.

Die Tetramethylammonium(TMA)- und Alkalisalze werden aus der Lösung der (TBA)-Verbindung in Dichlormethan nach dem Prinzip reziproker Salzpaare durch Zugabe gesättigter Lösungen von (TMA)Cl in Ethanol bzw. der Alkaliacetate in Eisessig gefällt:

Die (TMA)-Verbindung ist in Wasser und Dichlormethan nur mäßig, in stark polaren organischen Solventien wie Aceton und Acetonitril aber gut löslich. Alle Alkalisalze zeigen eine hohe Löslichkeit in Wasser.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Wilhelm Preetz.

Zur Darstellung von $[\text{OsO}_2(^{13}\text{CN})_4]^{2-}$ nach Gl. (1) ist ein 60-proz. Überschuß an Na^{13}CN erforderlich, und die verdünnte Essigsäure muß genau dosiert hinzugefügt werden. Die Darstellung des ^{18}O -markierten Komplexes durch Umsetzung von Os^{18}O_4 mit KCN in wäßriger Lösung

mißlingt, weil spontaner Isotopenaustausch mit ^{16}O des Wassers eintritt. Bei zu geringem Cyanid-Angebot wird zudem das entstehende Cyanat koordiniert. Die Umsetzung wird daher in wasserfreiem Methanol unter Inertgasatmosphäre durchgeführt:

An der in Wasser praktisch unlöslichen (TBA)-Verbindung ist nach dem Waschen zur Entfernung des Acetats kein merklicher ^{18}O – ^{16}O -Austausch feststellbar. Das (TMA)-Salz läßt sich gemäß Gl. (2) herstellen.

Schwingungsspektren

In Abb. 1 sind die IR- und Raman-Spektren der (TMA)-Salze von $[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Os}^{18}\text{O}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ und $[\text{OsO}_2(^{13}\text{CN})_4]^{2-}$ mit Angabe der Frequenzen der Maxima und deren Zuordnung zusammengestellt. Gegen die zunächst angenommene D_{4h} -Symmetrie des Komplexions sprechen die deutlichen Aufspaltungen der entarteten Schwingungen der Rasse E. Während im Salz mit den großen Tetrabutylammoniumionen noch eine annähernd tetragonale

Abb. 1. IR- und Raman-Spektren von $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$ (I), $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(^{13}\text{CN})_4]$ (II) und $(\text{TMA})_2[\text{Os}^{18}\text{O}_2(\text{CN})_4]$ (III), $\lambda_0 = 514,5 \text{ nm}$, * = Kationenbanden.

Struktur vorzuliegen scheint, beobachtet man für kleiner werdende Kationen, nämlich mit Tetraethylammonium- und insbesondere Tetramethylammoniumionen zunehmend die Bandenaufspaltungen, die auf eine orthorhombische Verzerrung, d. h. D_{2h} -Symmetrie, hinweisen. Zumindest in den festen Salzen sind die beiden NC–Os–CN-Achsen nicht äquivalent. Zu ihrer Unterscheidung wird die kürzere Achse mit dem Index x , die längere mit y bezeichnet und die Osmylgruppe in die z -Richtung gelegt.

Für das 11-atomige Komplexion ergeben sich in der Punktgruppe D_{2h} 27 Normalschwingungen der folgenden Rassen:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 5 A_g + 3 B_{1g} + 2 B_{2g} + 2 B_{3g} + 5 B_{1u} + 5 B_{2u} + 5 B_{3u}$$

Die Numerierung erfolgt nach den allgemeinen Regeln [7]. In die Zählung werden nach dem Vorbild gemischter Komplexe nur die Schwingungen innerhalb des Oktaedergerüsts einbezogen [8].

Zur eindeutigen Festlegung der Normalkoordinaten werden die beteiligten Achsen als Index und für die Deformationsschwingungen die Bewegungsebenen durch hochgestellte Koordinaten angegeben. Damit folgt die Aufteilung in 6 Metall-Ligand-Valenzschwingungen

$$\begin{array}{llll} \Gamma_{\text{val}} = 3 A_g & + B_{1u} & + B_{2u} & + B_{3u} \\ \nu_1 \nu_s(\text{OOsO})_z & \nu_7 \nu_{\text{as}}(\text{OOsO})_z & \nu_{10} \nu_{\text{as}}(\text{COsC})_y & \nu_{13} \nu_{\text{as}}(\text{COsC})_x \\ \nu_2 \nu_s(\text{COsC})_x & & & \\ \nu_3 \nu_s(\text{COsC})_y & & & \end{array}$$

17 Metall-Ligand-Deformationsschwingungen

$$\begin{array}{lll} \Gamma_{\text{def}} = 3 B_{1g} & + 2 B_{2g} & + 2 B_{3g} \\ \nu_4 \delta_{\text{sc}}(\text{OsC}_2\text{C}_2)_{xy} & \nu_5 \delta_{\text{sc}}(\text{OsO}_2\text{C}_2)_{xz} & \nu_6 \delta_{\text{sc}}(\text{OsO}_2\text{C}_2)_{yz} \\ \tau(\text{NCOsCN})_x^{xy} & \tau(\text{NCOsCN})_x^{xz} & \tau(\text{NCOsCN})_y^{yz} \\ \tau(\text{NCOsCN})_y^{xy} & & \\ + 4 B_{1u} & + 3 B_{2u} & + 3 B_{3u} \\ \nu_8 \delta(\text{COsC})_x^{xz} & \nu_{11} \delta(\text{OOsO})_z^{yz} & \nu_{14} \delta(\text{OOsO})_z^{xz} \\ \nu_9 \delta(\text{COsC})_y^{yz} & \nu_{12} \delta(\text{COsC})_x^{xy} & \nu_{15} \delta(\text{COsC})_y^{xy} \\ \delta(\text{NCOsCN})_x^{xz} & \delta(\text{NCOsCN})_x^{xy} & \delta(\text{NCOsCN})_y^{xy} \\ \delta(\text{NCOsCN})_y^{yz} & & \end{array}$$

und 4 Innerligand-Valenzschwingungen $\nu(\text{CN})$ der Rassen

$$\begin{array}{lll} \Gamma_{\text{lig}} = 2 A_g & + B_{2u} & + B_{3u} \\ \nu_s(\text{CN})_x & \nu_{\text{as}}(\text{CN})_y & \nu_{\text{as}}(\text{CN})_x \\ \nu_s(\text{CN})_y & & \end{array}$$

Entsprechend dem Alternativverbot für centrosymmetrische Moleküle sind die Schwingungen der Rassen mit dem Index g nur Raman-, diejenigen mit u nur IR-aktiv.

Charakteristisch und für die Zuordnung wichtig sind die in Gegenwart der schwereren Isotope ¹⁸O und ¹³C zu beobachtenden Bandenverschiebungen zu kleineren Frequenzen. Sie betragen im Bereich der intensiven und scharfen OsO- und CN-Valenzschwingungen 40–50 cm⁻¹. Der Einfluß auf die Deformationsschwingungen ist geringer, aber immer noch klar erkennbar.

Zur quantitativen Berechnung dieser Isotopeneffekte wird die Teller-Redlich-Produktregel herangezogen. Danach hängen die Quotienten der Frequenzprodukte $\Pi \nu'_i / \Pi \nu_i$ aller Schwingungen i einer Rasse allein von den Atommassen und der geometrischen Struktur eines Moleküls ab. Es gilt die folgende allgemeine Gleichung:

$$Q_b = \frac{\Pi \nu'_i}{\Pi \nu_i} = \left[\left(\frac{M'}{M} \right)^t \cdot \left(\frac{\Pi I'_j}{\Pi I_j} \right)^r \cdot \left(\frac{\Pi m_n}{\Pi m'_n} \right)^{N_n} \right]^{1/2} \quad (5)$$

M = Molmasse

I_j = Trägheitsmomente der Achsen $j = x, y, z$

t = Freiheitsgrade der Translation

r = Freiheitsgrade der Rotation

m = Isotopenmasse

N_n = Freiheitsgrade des n -ten Atoms

' = Kennzeichnet die Daten des schwereren Isotops

Die Werte für t und r ergeben sich aus den Charaktertafeln, N_n wird gruppentheoretisch mit einer Reduktionsformel berechnet [9]. Für die Berechnung der Trägheitsmomente I_j werden die Bindungsabstände Os=O: 1,75, Os–C: 2,08 und C≡N: 1,08 Å verwendet [10, 11].

In Tab. I sind für den mit ¹⁸O, in Tab. II für den mit ¹³C markierten Komplex die Isotopenverschiebungen für die einzelnen Schwingungen in Form der gemessenen (Q_g) und nach Gl. (5) berechneten Quo-

Tab. I. Isotopenverschiebungen der Frequenzen ν_i für ¹⁸O/¹⁶O in (TMA)₂[OsO₂(CN)₄] nach Gl. (1). Q_g : gemessener, Q_b : berechneter Quotient, F: relativer Fehler [%], N: Zahl der Freiheitsgrade, t: Zahl der Translationen und r: Zahl der Rotationen.

ν_i	ν'_i/ν_i	Q_g	Q_b	F	t	r	N
ν_1	831/880	0,944	0,943	0,1	0	0	1
$\nu_5 \left. \begin{array}{l} \nu_5 \\ \nu_6 \end{array} \right\}$	178/186	0,957	0,955	0,2	0	1	1
ν_7	790/832	0,949	0,949	0	1	0	1
ν_{11}	234/246	0,951	0,949	0,3	1	0	1
ν_{14}	248/261	0,950	0,949	0,2	1	0	1

Tab. II. Isotopenverschiebungen der Frequenzen ν_i für ¹³C/¹²C in (TMA)₂[OsO₂(CN)₄] nach Gl. (1). Q_g: gemessener, Q_b: berechneter Quotient, F: relativer Fehler [%], N: Zahl der Freiheitsgrade, t: Zahl der Translationen und r: Zahl der Rotationen.

$\Pi\nu_i$	$\Pi\nu'_i/\Pi\nu_i$	Q _g	Q _b	F	t	r	N
$\nu_2\nu_3$	$\frac{416}{424} \cdot \frac{400}{407}$	0,964	0,923	4,0	0	0	2
ν_4	$\frac{123}{127}$	0,968	0,972	0,3	0	0	1
ν_5	$\frac{186}{189}$	0,984	0,969	1,5	0	1	1
ν_6	$\frac{180}{183}$	0,984	0,969	1,5	0	1	1
$\nu_8\nu_9^a$	$\frac{192}{196} \cdot \frac{180}{184}$	0,958	0,929	3,0	1	0	2
$\nu_{10}\nu_{12}$	$\frac{429}{442} \cdot \frac{127}{130}$	0,948	0,929	2,1	1	0	2
$\nu_{13}\nu_{15}$	$\frac{444}{461} \cdot \frac{112}{115}$	0,938	0,929	1,0	1	0	2

^a Für (TBA)-Salz.

tienten (Q_b) gegenübergestellt. Die Richtigkeit der getroffenen Zuordnungen wird durch die nur geringen Abweichungen zwischen den experimentellen und berechneten Werten bestätigt. Die größere Fehlerbreite in Tab. II ist auf die Vernachlässigung der nicht zum Oktaedergerüst gehörenden Schwingungen und die etwas kleineren durch ¹³C bewirkten Effekte zurückzuführen, so daß sich Meß- und Ablesefehler stärker bemerkbar machen.

Im Bereich der intensiven Valenzschwingungen der Osmylgruppe fällt auf, daß bei (TMA)₂[Os¹⁸O₂(CN)₄] im Raman-Spektrum außer ν'_i und im IR-Spektrum außer ν'_i schwächere, in beiden Spektren frequenzgleiche Nebenmaxima auftreten. Sie sind auf einen geringen Anteil ¹⁶O zurückzuführen, der sich aus den Intensitätsverhältnissen zu etwa 3% abschätzen läßt. Wegen der statistischen Verteilung dieses Restgehaltes sind viel mehr unsymmetrische ¹⁶O=Os=¹⁸O-Achsen als symmetrische Gruppierungen ¹⁶O=Os=¹⁶O vorhanden. Der relativ große Massenunterschied ¹⁶O/¹⁸O hat offenbar eine Erniedrigung der Symmetrie nach C_{2v} zur Folge, denn das Alternativverbot wird durchbrochen, so daß $\nu_s(^{16}\text{O}=\text{Os}=\text{O})$ bei 865 cm⁻¹ nicht nur im Raman-, sondern auch im IR-Spektrum auftritt und $\nu_{as}(^{16}\text{O}=\text{Os}=\text{O})$ bei 803/802 cm⁻¹ ebenfalls in beiden Spektren beobachtbar ist.

Die im Vergleich mit den reinen ¹⁶O- und ¹⁸O-Verbindungen für die dreiatomige Osmylgruppe ¹⁶O=Os=¹⁸O zu erwartenden Isotopenverschiebungen lassen sich wie folgt berechnen:

$$\frac{\nu_i \cdot \nu_j}{\nu'_i \cdot \nu'_{as}} = \left[\frac{\frac{1}{m_1 \cdot m_2} + \frac{1}{m_1 \cdot m_3} + \frac{1}{m_2 \cdot m_3}}{\frac{1}{m'_1 \cdot m'_2} + \frac{1}{m'_1 \cdot m'_3} + \frac{1}{m'_2 \cdot m'_3}} \right]^{1/2} \quad (6)$$

$$m_1 = m_3 = 16 \text{ oder } 18$$

$$m_2 = m'_2 = 190,2$$

$$m'_1 = 16, m'_3 = 18$$

Die nach Gl. (6) berechneten Produkte $\nu_s \cdot \nu_{as}$ weichen von den mit den gemessenen Frequenzen erhaltenen um weniger als 0,2% ab.

Im Bereich unterhalb von 500 cm⁻¹ werden die Bandenpaare ν_2/ν_3 , ν_{13}/ν_{10} , ν_{12}/ν_{15} sowie ν_4 nur bei ¹³C-Markierung verschoben, d.h. es handelt sich um Schwingungen, an denen ausschließlich die OsC₄-Molekülebene beteiligt ist. Die sich als Folge der Symmetrierniedrigung nach D_{2h} aus den E_u(D_{4h})-Schwingungen ableitenden Schwingungen der Rassen B_{2u} und B_{3u} zeigen eine Aufspaltung von ca. 15 cm⁻¹. Dieser Abstand findet sich auch bei dem Bandenpaar ν_{14}/ν_{11} , das jedoch nur bei ¹⁸O-Markierung zu kleineren Frequenzen verschoben wird. Die Zuordnung als $\delta(\text{OOsO})$ der Rassen B_{2u} und B_{3u} ist damit eindeutig. Die $\delta(\text{COsC})$ -Schwingungen ν_8 und ν_9 der Rasse B_{1u} sind im IR-Spektrum des (TBA)-Salzes als schwache Absorptionen bei 196 und 184 cm⁻¹ zu beobachten. Die Beeinflussung der Frequenzen sowohl durch das schwerere Kohlenstoff- als auch das schwerere Sauerstoffisotop wird nur für die Scherenschwingungen $\nu_5(\text{B}_{2g})$ und $\nu_6(\text{B}_{3g})$ erwartet und in den Ramanspektren bei etwa 180 cm⁻¹ auch beobachtet.

Die $\delta(\text{OsCN})$ -Schwingungen der Rassen B_{1u}, B_{2u} und B_{3u} sind im IR-Spektrum nicht aufgelöst, zeigen aber mit ¹³C die langwellige Verschiebung um 5 cm⁻¹. Bei den zugehörigen sehr schwachen symmetrischen Deformationsschwingungen beträgt der Isotopeneffekt nur 2 cm⁻¹. Für die CN-Valenzschwingungen oberhalb 2100 cm⁻¹ ergibt sich der nach der Teller-Redlich-Regel erwartete Isotopen-shift. Sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum der ¹³C-markierten Verbindung sind die geringen Anteile des leichteren Isotops erkennbar. Da als Folge der orthorhombischen Verzerrung die NC—Os—CN-Achsen in x- und y-Richtung nicht äquivalent sind, werden im Raman-Spektrum jeweils zwei Schwingungen der Rasse A_g gemessen. Die antisymmetrischen CN-Valenzschwingungen der Rassen B_{2u} und B_{3u} lassen sich dagegen im IR-Spek-

trum wegen der größeren Halbwertsbreite nicht auflösen.

Experimentelles

a) Darstellung von $[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$

Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung von 200 mg (0,54 mmol) $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ mit 250 mg (4,5 mmol) NaCN und der Einstellung eines pH-Wertes von 5–6 durch langsame Zugabe von verd. Essigsäure tritt ein Farbwechsel von violett nach orange auf. Beim Zutropfen von konzentriertem wäßrigem (TBA)Br in die kräftig gerührte Lösung fällt flockiges orangegelbes $(\text{TBA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$ aus, das aus Aceton umkristallisiert wird. Die Ausbeute liegt bei 75%.

Analyse: $(\text{TBA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$

Ber. Os 23,48 C 53,30,

Gef. Os 23,2 C 52,75.

Mit einer ethanolischen Lösung von (TMA)Cl läßt sich aus der in wenig CH_2Cl_2 gelösten (TBA)-Verbindung $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$ ausfällen, das man aus CH_3CN umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 80%.

Zur Darstellung des ^{13}C -markierten Komplexes wird die wäßrige Lösung von 100 mg (0,27 mmol) $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ mit 97 mg (1,74 mmol) Na^{13}CN (99% ^{13}C) versetzt und bei R.T. 12 h gerührt. Nach Einstellen des pH von 5–6 mit verd. Essigsäure werden wie oben $(\text{TBA})_2[\text{OsO}_2(^{13}\text{CN})_4]$ bzw. $(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(^{13}\text{CN})_4]$ gefällt. Die Ausbeuten betragen, bezogen auf Na^{13}CN , etwa 50%.

b) Darstellung von $[\text{Os}^{18}\text{O}_2(\text{CN})_4]^{2-}$

55 mg (0,21 mmol) Os^{18}O_4 , hergestellt durch Reaktion von Os mit $^{18}\text{O}_2$ (99,1% $^{18}\text{O}_2$) bei 200–500 °C, werden in 2 ml absolut trockenem Methanol gelöst und unter Inertgas mit 560 mg (2 mmol) (TBA)CN (Fluka A.G., Buchs, Schweiz) umgesetzt. Zur Entfernung von Wasserspuren aus dem äußerst hygroskopischen (TBA)CN wird dieses ebenfalls in trockenem Methanol gelöst und über eine Säule mit frisch ausgeheiztem Molekularsieb (3 Å) langsam in das Reaktionsgefäß gebracht. Anschließend läßt man 120 mg von über P_2O_5 destilliertem Eisessig, gelöst in 10 ml absolutem Methanol, binnen 45 min eintropfen. Nach Einengen im Vakuum bis fast zur Trockne nimmt man mit einigen ml CH_2Cl_2 auf und fällt entsprechend a) $(\text{TBA})_2[\text{Os}^{18}\text{O}_2(\text{CN})_4]$ bzw. $(\text{TMA})_2[\text{Os}^{18}\text{O}_2(\text{CN})_4]$. Die Ausbeute liegt bei 70%.

c) Spektren

Die Registrierung der IR-Spektren erfolgt mit einem FT-IR-Spektrometer NIC 7199 der Fa. Nicolet, Offenbach/M., an KBr- bzw. Polyethylenpreßlingen. Die Raman-Spektren werden mit einem Cary 82 der Fa. Varian, Darmstadt, an rotierenden Proben bei 80 K unter Anregung mit einem Argonlaser gemessen [12, 13]. Dazu werden ca. 15 mg der reinen (TMA)-Komplexsalze in der ringförmigen Vertiefung ($\varnothing$ 8 mm, 1,75 mm breit) einer Stahlscheibe verpreßt.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

- [1] F. Krauss und G. Schrader, J. Prakt. Chem. **120**, 36 (1929).
- [2] W. P. Griffith, J. Chem. Soc. **1964**, 245.
- [3] W. P. Griffith, J. Chem. Soc. (A) **1969**, 211.
- [4] K. A. K. Lott und M. R. C. Symons, J. Chem. Soc. **1960**, 973.
- [5] W. P. Griffith, Coord. Chem. Rev. **5**, 459 (1970).
- [6] B. Jezowska-Trzebiatowska, J. Hanuza und M. Baluka, Acta Phys. Polon. **A38**, 563 (1970).
- [7] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie, Verlag Georg Thieme, Stuttgart (1982).
- [8] W. Preetz, D. Ruf und D. Tensfeldt, Z. Naturforsch. **39b**, 1100 (1984).
- [9] N. B. Colthup, L. H. Daley und S. E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York (1977).
- [10] F. H. Kruse, Acta Crystallogr. **14**, 1035 (1961).
- [11] J. J. Alexander und H. B. Gray, Coord. Chem. Rev. **2**, 29 (1967).
- [12] H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. **460**, 17 (1980).
- [13] H. Homborg und W. Preetz, Spectrochim. Acta **A32**, 709 (1976).