Darstellung, ^{11}B -, ^{13}C -NMR- und Schwingungsspektren der *closo*-Hexaborate $[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]^{2-}$ und *cis*- $[\text{B}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ sowie Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$

Preparation, ^{11}B , ^{13}C NMR and Vibrational Spectra of the *closo*-Hexaborates $[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]^{2-}$ and *cis*- $[\text{B}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]^{2-}$, and the Crystal Structure of $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$

W. Preetz*, A. Franken und M. Rath

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

Z. Naturforsch. **48b**, 598–602 (1993); eingegangen am 7. Dezember 1992

Monocyanohydrohexaborate, *cis*-Dicyanohydrohexaborate, Crystal Structure, ^{11}B NMR Spectra, Vibrational Spectra

By reaction of $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_6]$ with *in situ* generated dicyanogen in aqueous alkaline solution the monocyanohydrohexaborate $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$ and the dicyanohydrohexaborate *cis*- $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]$ are formed. The compounds have been separated by ion exchange chromatography on diethylaminoethyl cellulose. The crystal structure of $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$ was determined from single crystal X-ray diffraction analysis; monoclinic, space group $\text{P}2_1/a$ with $a = 9.540(8)$, $b = 9.977(3)$, $c = 10.578(2)$ Å, $\beta = 105.06(2)^\circ$. The B_6 octahedron is compressed in the direction of the nearly linear B–CN bond by about 5%, with bond lengths between 1.71 and 1.76 Å. The ^{11}B NMR spectra of the two compounds reveal the features of substituted B_6 cages with C_{4v} and C_{2v} point symmetry. In the ^{13}C NMR spectrum of $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$ a quartet at -139 ppm with $^1J(\text{C},\text{B})$ 92 Hz is observed. The IR and Raman spectra exhibit very strong CN stretching bands for $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$ at 2149, and for *cis*- $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]$ at 2170 cm^{-1} .

Einleitung

Zur Darstellung der partiell oder vollständig halogenierten *closo*-Hexaborate des Typs $[\text{B}_6\text{H}_{6-n}\text{X}_n]^{2-}$, $n = 1-6$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, hat sich die Umsetzung des oktaedrischen $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ in wäßrig alkalischer Lösung mit den entsprechenden freien Halogenen bewährt [1, 2]. Kürzlich sind durch Behandeln des Tetrabutylammoniumsalzes (TBA) $[\text{B}_6\text{H}_7]$ mit den sehr instabilen Pseudohalogenen $(\text{SCN})_2$ und $(\text{SeCN})_2$ in Dichlormethan in Gegenwart von festem KOH auch $[\text{B}_6(\text{SCN})_6]^{2-}$ und $[\text{B}_6(\text{SeCN})_6]^{2-}$ dargestellt worden [3]. Als weiteres Pseudohalogenderivat ist nur $[\text{B}_6\text{H}_5(\text{SCN})]^{2-}$ seit einigen Jahren bekannt [4]. Im folgenden wird über die erstmalige Darstellung der mono- und disubstituierten Hexaborate $[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]^{2-}$ und *cis*- $[\text{B}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]^{2-}$ berichtet, die durch ihre ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie durch die IR- und Raman-Spektren charakterisiert werden. An $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$ ist eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt worden.

Experimentelles

a) Darstellung von $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$ und *cis*- $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]$

Die hellblaue Suspension von 330 mg (1 mMol) $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_6]$, 200 mg KOH und 5 g CuSO_4 in 50 ml Wasser verfärbt sich beim Zutropfen einer Lösung von 4 g KCN in 20 ml Wasser innerhalb einiger Minuten bei R.T. nach hellgrün. Sie wird mehrmals mit insgesamt 20 ml CH_2Cl_2 , in dem etwa 1 g (TBA)Br gelöst ist, extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 versetzt man diese mit in Ethanol gelöstem Cäsiumacetat. Der ausfallende weiße Niederschlag wird zunächst mit Ethanol, dann mit Ether gewaschen, getrocknet und danach mit 5 ml 1 n NaCl extrahiert. Die Lösung gibt man auf eine DEAE-Cellulose-Ionenaustauschersäule von 30 cm Länge und 2 cm Durchmesser [2]. Aus den Fraktionen von 120–160 ml läßt sich das mono-, von 240–290 ml das disubstituierte Hexaborat mit (TBA)Br/ CH_2Cl_2 extrahieren. Beim Hinzufügen von Cäsiumacetat/Ethanol fällt mit einer Ausbeute von 50% $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$ bzw. mit 30% *cis*- $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]$ aus. Zur weiteren Reinigung kann aus Wasser/Isopropanol umkristallisiert werden. Zur Herstellung von gut kristallinem $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$ löst man in Wasser/Isopropanol (1:1) und versetzt bis zur beginnenden Fällung mit Isopropanol. Nach dem Auflösen des

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Wilhelm Preetz.

Niederschlags durch Erwärmen bilden sich beim langsamen Abkühlen der Lösung Einkristalle, die mit Isopropanol und Ether gewaschen werden.

b) Röntgenstrukturanalyse

An einem annähernd isometrischen Einkristall, mit Paraffin in einem 0,3 mm Markröhrchen befestigt, wurden mit Weissenberg- und Precessionsaufnahmen zunächst die Gitterkonstanten bestimmt. Die anschließende Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem Vierkreisdiffraktometer. Aus den systematisch beobachteten Reflexen kam nur die monokline Raumgruppe P2₁/a-C⁵_{2h} in Frage. Die Atomlagen in der Elementarzelle ließen sich mit direkten Methoden bestimmen (SHELXS-86 [5]). Die Atomparameter wurden mit dem Programm SHELX-76 [6] verfeinert. Die Kristalldaten und Angaben zur Strukturanalyse sind in Tab. I aufgeführt. Die endgültigen Lageparameter und die anisotropen Temperaturfaktoren enthält Tab. II. Die wichtigsten interatomaren Abstände liegen in Tab. III vor. Alle Rechnungen wurden auf der IBM RS/6000 des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt, die Zeichnungen mit einem modifizierten ORTEP-Programm angefertigt [7, 8]. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57043, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

c) Spektren

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte mit einem PFT-Spektrometer AM 400 der Fa. Bruker, Karlsruhe, bei 128,358 MHz (¹¹B) mit CD₃CN als Lösungsmittel und internem Locksignal, oder (BF₃)·O(C₂H₅)₂ in 0,1 M Lösung als externem Standard, und bei 100,614 MHz (¹³C) mit TMS als internem Standard.

Die IR-Spektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer NIC-5DXB der Fa. Nicolet an Preßlingen mit 3 mg der Hexaborate in 250 mg KBr registriert. Zur Aufnahme der Raman-Spektren diente das FT-Raman-Spektrometer IFS-66 der Fa. Bruker bei Anregung mit einem YAG-Laser bei 1064 nm.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften

Während ältere MO-Berechnungen zur elektronischen Struktur an B₆-Käfigmolekülen eine hohe

Tab. I. Daten zur Kristallstrukturanalyse von Cs₂[B₆H₅(CN)].

Formel	CH ₅ NB ₆ Cs ₂
Molmasse	303,4
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Nr. 14/P2 ₁ /a-C ⁵ _{2h}
a [Å]	9,540(8)
b [Å]	9,977(3)
c [Å]	10,578(2)
γ [°]	105,06(2)
Zellvolumen [Å ³]	972,18
Formeleinheiten	4
Diffraktometer	4-Kreis, Philips PW 1100
Strahlung	Mo-K _α , Feinfokus
Monochromator	Graphit
2θ-Bereich [°]	5–60
Abtastung	Ω/2θ
Zeit/step [s]	1–2
Korrekturen	Untergrund, Polarisation, Lorentz
Absorptionskorrektur	empirisch nach [9]
gemessene Reflexe	3785
unabhängige Reflexe	2994
berücksichtigte Reflexe	2108 (F _o > 3σ(F _o))
Parameteranzahl	91
Gütefaktoren	R = 0,043, R _w = 0,042

Tab. II. Atomparameter (× 10⁴) und Äquivalenzwert der anisotropen Temperaturfaktoren [Å²·10⁴] mit Standardabweichungen von Cs₂[B₆H₅(CN)].

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Cs 1	2187(1)	6086(1)	5599(1)	0,0396(2)
Cs 2	5098(1)	7584(1)	446(1)	0,0364(2)
C	3560(6)	7149(5)	3025(5)	0,0447(11)
N	1293(6)	3241(6)	6575(6)	0,0307(11)
B 1	3355(6)	5684(6)	2548(5)	0,0270(11)
B 2	2020(6)	4511(6)	2412(6)	0,0274(11)
B 3	1210(6)	9189(6)	6620(6)	0,0282(11)
B 4	5503(6)	5431(6)	7930(6)	0,0266(11)
B 5	2727(6)	4863(6)	1080(5)	0,0270(11)
B 6	6884(6)	6625(6)	8104(6)	0,0259(11)

		Tab. III. Bindungsabstände [Å] im Anion [B ₆ H ₅ (CN)] ²⁻ .	
C – N	1,1640(3)		
B 1 – C	1,5420(3)		
B 1 – B 2	1,7079(3)		
– B 3	1,7268(3)		
– B 4	1,7223(3)		
– B 5	1,7198(3)		
B 2 – B 3	1,7618(3)		
– B 5	1,7468(3)		
– B 6	1,7240(3)		
B 3 – B 4	1,7334(3)		
– B 6	1,7357(3)		
B 4 – B 5	1,7648(3)		
– B 6	1,7500(3)		
B 5 – B 6	1,7089(3)		

Elektronendichte im Zentrum des Oktaeders und der Mitte der trigonalen B_3 -Facetten postulieren [10], hat die kürzlich durchgeführte Auswertung einer Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) ergeben, daß das Maximum der Elektronendichte oberhalb der Oktaederflächen liegt [11]. Es entspricht den 3-Zentren-2-Elektronenbindungen der BBB-Facetten. Die in Lösung beobachtete Bildung von $[\text{B}_6\text{H}_7]^-$ erfolgt durch elektrophilen Angriff eines Protons an $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ in diesem Bereich höchster Elektronendichte, und das zusätzliche H-Atom fluktuiert über den Oktaederflächen [12]. Erst in kristallinen Salzen oder bei tiefen Temperaturen ist es auf einer dieser Facetten lokalisiert [13, 14]. Es wird vermutet, daß auch die Substitution von $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ mit Halogenen oder Pseudohalogenen über einen elektrophilen Mechanismus abläuft.

Da freies Dicyan mit $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ nicht reagiert, spielt bei der Bildung der Cyanoderivate die Gegenwart von Cu^{2+} -Ionen eine entscheidende Rolle. Zunächst wird durch Oxidation von CN^- das $(\text{CN})_2$ *in situ* erzeugt. Dieses wird durch die gleichzeitig entstehenden Cu^+ -Ionen polarisiert. Während die negativierte Molekülhälfte nukleophil den Kupfercyanokomplex bildet, steht der positivierte CN-Rest für den elektrophilen Angriff auf eine Oktaederfacette des $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ zur Verfügung. Aus diesem 7-fach koordinierten Übergangszustand erfolgt im alkalischen Medium die Ablösung eines Protons, dessen Position danach der Cyanosubstituent einnimmt. In einem zweiten Reaktionsschritt wird eine weitere Cyanogruppe in eine *cis*-Position dirigiert. Die Monocyanoverbindung ist stabiler als $\text{cis-}[\text{B}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]^{2-}$, und trotz großer Überschüsse an Cyanidionen ist keine weitergehende Substitution erreichbar. Während sich die Cäsiumsalze nur in Wasser lösen, weisen die (TBA)-Verbindungen auch in Dichlormethan, Aceton und Acetonitril gute Löslichkeit auf.

Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$

Durch die Kristallstrukturanalyse an Einkristallen von $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$ ist erstmals der Aufbau eines einfach substituierten *closo*-Hexaborates aufgeklärt worden. Die Einführung einer CN-Gruppe am B_6 -Cluster wirkt sich sowohl auf die Kristallstruktur, als auch auf die Geometrie des einzelnen

Moleküls aus (Abb. 1). Das folgt aus dem Vergleich mit der Stammverbindung $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_6]$ [15]. Sie kristallisiert im $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Typ [16], bei dem in einem kubischflächenzentrierten Gitter die Ebenen und Flächenmitten eines Würfels mit den B_6H_6 -Oktaedern besetzt sind.

Die Substitution eines Wasserstoffatoms gegen CN führt zu einer monoklinen Elementarzelle mit $\beta = 105,06^\circ$. Die Elementarzelle von $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$ ist mit $972,18 \text{ \AA}^3$ gegenüber der von $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_6]$ mit $874,8 \text{ \AA}^3$ vergrößert [15]. Während die nicht substituierten Clusteranionen parallel zu den kristallographischen Achsen angeordnet sind, erzwingt der CN-Substituent eine Neigung um 19° gegen die [110]-Ebene. Durch diese Kippung entstehen Stränge von Oktaedern, deren Substituenten alternierend in die positive oder negative b-Richtung weisen, Abb. 2. Gleichzeitig werden die Cs^+ -Kationen aus ihrer idealen Lage ($1/4 \ 1/4 \ 1/4$), die sie im $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Typ besetzen, ausgelenkt.

Der Einfluß des CN-Substituenten auf die Geometrie des B_6 -Clusters zeigt sich in der Stauchung des Oktaeders in Richtung der $\text{B}_6-\text{B}_1-\text{CN}$ -Achse. Der B_6-B_1 -Abstand ist mit $2,39 \text{ \AA}$ um etwa 5% kleiner als die B-B-Abstände in der quadratischen Grundfläche des substituierten Oktaeders (B_2-B_4

Abb. 1. Struktur des $[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]^{2-}$ -Anions (ohne H-Atome) mit 50% Schwingungsellipsoiden und Atombezeichnung.

Abb. 2. Stereopaar der Elementarzelle von $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$.

2,47; B_3-B_5 2,48 Å). Als Folge dieser Stauchung weichen die Bindungswinkel um bis zu 2° von dem 60° -Winkel regulärer Oktaederfacetten ab.

Wegen des geringen Streuanteils der Protonen sind die Lagen der Wasserstoffatome in der Elementarzelle nicht bestimmt worden. Sie werden als im Abstand von 1,09 bis 1,14 Å an B_2 bis B_6 lokalisiert, angenommen.

Kristallchemisch interessant ist der gegenüber den B–B-Abständen von 1,708–1,765 Å mit 1,554 Å recht kurze B_1-C -Abstand, der allerdings in gleicher Größenordnung auch in Verbindungen wie $\text{NH}_3-\text{BH}_2(\text{CN})$ (1,589 Å [17]) oder $(\text{BH}_2\text{CN})_6$ (1,568 Å [18]) beobachtet worden ist. Die CN-Bindungslänge liegt mit 1,164 Å im üblichen Bereich [17, 18]. Die Baugruppe B_1-CN weist einen fast linearen Aufbau ($\angle \text{B}_1-\text{C}-\text{N} = 177,69^\circ$) auf.

NMR-Spektren

Aus den in Abb. 3 wiedergegebenen ^{11}B - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren folgt durch Vergleich mit denen der systematisch untersuchten Halogenohydrohexaborate [19] eindeutig der Substitutionsgrad und die Symmetrie. Die Zuordnung der in Tab. IV zusammengestellten Signale ergibt sich aus den Intensitätsverhältnissen und den B–H-Kopplungskonstanten.

Im Vergleich zu den Halogenoderivaten von $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ werden die Resonanzen der mit Cyanogruppen koordinierten B-Kerne bei erheblich höherem Feld beobachtet. Diese starke Abschirmung der *ipso*-B-Atome kann mit dem ausgeprägten σ -Donorvermögen der CN-Gruppen erklärt werden. Das demgegenüber nur schwache π -Acceptorverhalten der Cyanogruppen äußert sich in der Verschiebung der Signale der antipodalen B-Kerne im Vergleich zu $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ ($\delta = -13,5$ ppm) zu tieferem Feld; für B(6) in $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$ beträgt $\delta = -10,2$,

Tab. IV. ^{11}B -NMR-Daten [chemische Verschiebungen δ [ppm], Kopplungskonstanten $J(^{11}\text{B}^1\text{H})$ [Hz], Intensitäten und Zuordnungen] von $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$ und *cis*- $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]$ in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}$ bei Raumtemperatur.

Verbindung	Sig. ^a	δ	J	Int.	Zuord.
$[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]^{2-}$	s	–24,1		1	B(1)
	d	–11,5	135	4	B(2–5)
	d	–10,2	161	1	B(6)
<i>cis</i> - $[\text{B}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]^{2-}$	s	–22,3		2	B(1,2)
	d	–10,5	127	2	B(3,5)
	d	–9,6	122	2	B(4,6)

^a Signalformen im protonengekoppelten ^{11}B -NMR-Spektrum, s = Singulett, d = Dublett.

Abb. 3. ^{11}B - (a) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (b) von $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$ (1) und *cis*- $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]$ (2) in CD_3CN .

für B(4,6) in *cis*- $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]$ $\delta = -9,6$ ppm. Auch die verbleibenden B-Kerne sind durch den schwachen $-M$ -Effekt geringfügig entschirmt.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$ beobachtet man aufgrund der Kopplung von ^{13}C (spin = 1/2) mit ^{11}B (spin = 3/2) ein 1:1:1:1 Quartett bei $\delta = -139$ ppm. Die Kopplungskonstante $^1J(\text{C},\text{B})$ beträgt 92 Hz.

Schwingungsspektren

In den in Abb. 4 wiedergegebenen IR- und Raman-Spektren von $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$ und *cis*- $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]$ werden die intensiven CN-Valenzschwingungen im Vergleich zu der des freien CN^- -Ions (2080 cm^{-1}) bei deutlich höheren Frequenzen beobachtet. Mit 2149 bzw. 2170 cm^{-1} liegen sie in dem Bereich, der für Cyanokomplexe von Übergangsmetallen mit schwacher π -Rückbindung typisch ist [20]. Als Folge der gegenüber $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ erniedrigten Symmetrie sind die B-H-Valenzschwingungen und besonders ausgeprägt die B_6 -Gerüstschwingungen im Raman-Spektrum von *cis*- $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]$ vielfach aufgespalten. Wegen der starken Kopplungen zwischen den Käfig- und Substituentenschwingungen ist die eindeutige Zuordnung der Banden schwierig. Aus den im IR-Spektrum von *cis*- $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]$ beobachteten scharfen IR-Banden bei 3693 , 3559 und 1604 cm^{-1} muß geschlossen werden, daß diese Verbindung im Gegensatz zum Monocyanoderivat Kristallwasser enthält.

Abb. 4. IR- und Raman-Spektren von $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$ (a) und *cis*- $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]$ (b), $\lambda_o = 1064\text{ nm}$.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Unterstützung mit Sachmitteln.

- [1] W. Preetz und J. Fritze, Z. Naturforsch. **39b**, 1472 (1984).
- [2] W. Preetz und J. Fritze, Z. Naturforsch. **42b**, 282 (1987).
- [3] W. Preetz und M. G. Hake, Z. Naturforsch. **47b**, 1119 (1992).
- [4] A. Heinrich und W. Preetz, Z. Naturforsch. **43b**, 1327 (1988).
- [5] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for crystal structure solution, Universität Göttingen (1986).
- [6] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for crystal structure determination, Universität Cambridge (1976).
- [7] C. K. Johnson, Rep. ONRL-3794, Oak Ridge National, Laboratory, TN (1965).
- [8] K. B. Plötz, Dissertation, Universität Kiel (1982).
- [9] EMPIR, Psi-Scan Programm, Stoe, Darmstadt (1987).
- [10] D. R. Armstrong, P. G. Perkins und J. J. P. Stewart, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1973**, 627.
- [11] A. Burkhardt, U. Wedig, H. G. von Schnering und A. Savin, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 437 (1993).
- [12] K. A. Solntsev, Yu. A. Buslaev und N. T. Kuznetsov, Russ. J. Inorg. Chem. **31**, 633 (1986).
- [13] I. Yu. Kuznetsov, D. M. Vinitskii, K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov und L. A. Butman, Dokl. Akad. Nauk SSSR **283**, 873 (1985).
- [14] W. Preetz, A. Heinrich und J. Thesing, Z. Naturforsch. **43b**, 1329 (1988).
- [15] I. Yu. Kuznetsov, D. M. Vinitskii, K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov und L. A. Butman, Russ. J. Inorg. Chem. **32**, 1803 (1987).
- [16] F. J. Ewing und L. Pauling, Z. Kristallogr. **68**, 223 (1928).
- [17] A. T. McPhail, K. D. Onan, B. F. Spielvogel und P. Wisian-Neilson, J. Chem. Res. **1978**, 205.
- [18] A. T. McPhail, D. L. McFadden und P. M. Gross, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1784 (1975).
- [19] J. Fritze und W. Preetz, Z. Naturforsch. **42b**, 287 (1987).
- [20] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4. Ed., p. 272, John Wiley, New York (1986).