Methanolthermale Synthese von $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$, des ersten Alkalimetall-Telluridoarsenats mit As-As- und Te-Te-Bindungen

Methanolthermal Synthesis of $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$, the First Alkali Metal Telluridoarsenate with As-As and Te-Te Bonds

M. Wachhold, W. S. Sheldrick*

Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum

Z. Naturforsch. **51 b**, 1235–1239 (1996); eingegangen am 29. April 1996

Cesium, Telluridoarsenate(II), Methanolothermal Synthesis, Crystal Structure

Reaction of Cs_2CO_3 and As_2Te_3 in methanol at 145°C affords the telluridoarsenate(II) $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$. A *trans* conformation is observed for the centrosymmetric $\text{As}_2\text{Te}_6^{4-}$ anions, which consist of two ψ -tetrahedral $\text{As}(\text{As})(\text{Te}_2)\text{Te}$ units with a common As-As bond. The terminal As-Te distance of $2.554(2)$ Å is much shorter than the As-Te distance of $2.691(2)$ Å to the Te_2 unit, which exhibits a Te-Te bond length of $2.744(2)$ Å. Both of the independent cations are coordinated in an irregular manner by eight Te atoms.

Einleitung

In den vergangenen Jahren konnten eine Reihe von isolierten Zintl-Anionen des Typs $\text{As}_x\text{Te}_y^{z-}$ durch die Verwendung von voluminösen Gegenionen wie $[\text{K}(222\text{-crypt})]^+$, $[\text{Ba}(\text{en})_4]^{2+}$, $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ oder $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ erhalten werden. Charakteristische Baueinheiten sind stets ψ -Tetraeder $\text{As}(\text{As})_m\text{Te}_n$ ($m+n=3$), die zu Ring- oder Clusteranionen verknüpft werden. So enthält das Telluridoarsenat(III)-Anion in $[\text{K}(222\text{-crypt})]_2\text{As}_2\text{Te}_6$ und in $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{As}_2\text{Te}_6$ zwei AsTe_3 -Gruppen, die über Te-Te-Bindungen zu einem As_2Te_4 -Sechsring verbunden sind [1, 2]. Im Gegensatz dazu weisen die Telluridoarsenat(II)-Anionen in $[\text{Ba}(\text{en})_4]_2\text{As}_4\text{Te}_6$ [3] und in $[\text{Me}_4\text{N}]_4\text{As}_4\text{Te}_6 \cdot 2\text{en}$ [4] zwei über gemeinsame Te-Atome zu einem As_4Te_2 -Sechsring verknüpfte $[\text{Te}_2\text{AsAsTe}_2]^{4-}$ -Einheiten auf.

Es gibt aber noch weitere Verknüpfungsmuster. So enthält das Telluridoarsenat(II) $[\text{Et}_4\text{N}]_2\text{As}_2\text{Te}_5$ [4], welches wie $[\text{Me}_4\text{N}]_4\text{As}_4\text{Te}_6 \cdot 2\text{en}$ durch elektrochemisches Auflösen einer As_2Te_3 -Kathode in eine en-Lösung von $[\text{R}_4\text{N}]\text{I}$ dargestellt wurde, das Anion $[\text{As}_2\text{Te}_5]^{2-}$, in dem die dimeren $\text{As}_2\text{Te}_4^{4-}$ -Einheiten und quadratisch-planare Te_5^{6-} -Fragmente abwechselnd über gemeinsame Te-Atome zu einer unendlichen Kette verknüpft sind. Die Strukturen der Clusteranionen in $[\text{K}(222\text{-crypt})]_3\text{As}_{11}\text{Te} \cdot \text{en}$ [5] und $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\text{As}_{10}\text{Te}_3$ [6] lassen sich strukturell direkt von dem Zintl-Anion As_{11}^{3-} [7] durch Addition von Te bzw. durch Subtraktion von As und Addition von Te ableiten. Bisher ist lediglich über zwei Alkalimetall-Telluridoarsenate, $\text{Na}_4\text{As}_2\text{Te}_4$ und $\text{K}_4\text{As}_2\text{Te}_4$, berichtet worden [8, 9]. Die aus den Elementen bei hoher Temperatur (1023 bzw. 973 K) synthetisierten Phasen enthalten beide das $\text{As}_2\text{Te}_4^{4-}$ -Anion in isolierter Form.

Vor einigen Jahren haben wir über die solvothermalen Darstellung von Sulfido- und Selenidoarsenaten(III) durch die Umsetzung von M_2CO_3 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) und As_2X_3 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) in einem überhitzten Lösungsmittel (H_2O bzw. CH_3OH) berichtet [10–13]. Neulich konnten wir zeigen, daß auch Telluridometallate auf methanolothermale Wege zugänglich sein können. So erhält man Telluridogermanate(IV) und -stannate(IV) des Typs M_2ATe_4 durch die Reaktion von M_2CO_3 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) mit einem Metall A (Ge, Sn) und Te in Methanol bei Temperaturen im Bereich von $160\text{--}200^\circ\text{C}$ [14, 15]. Hier berichten wir erstmals über die methanolthermale Darstellung eines Telluridometallats der Gruppe 15.

Die Synthese von $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$ erfolgt durch die Umsetzung von Cs_2CO_3 und As_2Te_3 in Methanol in einer geschlossenen Glasampulle bei 145°C . Im Temperaturbereich von $155\text{--}195^\circ\text{C}$ führt die Reaktion der gleichen Edukte zur Bildung der tellurreichen Telluride $\text{Cs}_2\text{Te}_{13}$, $\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$ [16] und $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$ [17].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. S. Sheldrick.

Tab. I. Lageparameter der Atome mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)^a für $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$.

Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	0.7461(1)	0.0884(1)	0.2011(1)	40(1)
Cs(2)	0.7318(1)	0.6086(1)	0.0307(1)	45(1)
As(1)	0.9554(2)	0.1007(2)	-0.0737(2)	30(1)
Te(1)	0.6948(1)	-0.0027(1)	-0.1518(1)	33(1)
Te(2)	0.5292(1)	0.2226(1)	-0.1639(1)	37(1)
Te(3)	0.9971(1)	0.2824(1)	0.1080(1)	40(1)

^aU_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

Experimentelles

Darstellung von $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$

0.165 g (0.51 mmol) Cs_2CO_3 und 0.265 g As_2Te_3 (0.50 mmol) wurden in 0.85 ml Methanol in einer geschlossenen Glasampulle unter Argon auf 145°C erhitzt (Füllungsgrad = 15%, Heizrate = 3°C · h⁻¹). Nach 100 h wurde die Ampulle mit einer Rate von 1°C · h⁻¹ auf R.T. gekühlt. Aus dem Bodenkörper wachsen grauschwarze Kristalle von $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$ in 12% Ausbeute. Die Stöchiometrie der Phase stützt sich auf die vollständige Röntgenstrukturanalyse.

Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$

$\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P 2_1/c$ (Nr. 14) mit $a = 10.742(2)$, $b = 9.494(2)$, $c = 11.299(2)$ Å, $\beta = 118.23(3)^\circ$, $V = 1015.3(3)$ Å³, $Z = 2$, $M = 1447.1$, $D_{\text{rönt}} = 4.73$ g · cm⁻³. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden für einen Kristall mit den Dimensionen 0.08 × 0.10 × 0.48 mm auf einem Siemens P4-Diffraktometer (MoK_α, Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71073$ Å) 50 Reflexe mit $20 \leq 2\theta \leq 30^\circ$

Abb. 1. Struktur und sekundäre Wechselwirkungen (3.489 Å, offene Bindungen) des Anions $\text{As}_2\text{Te}_6^{4-}$ in $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$.

Tab. II. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$.

As(1)-As(1a)	2.416(3)	Te(1)-Te(2)	2.744(2)
As(1)-Te(1)	2.691(2)	As(1)-Te(3)	2.554(2)
As(1a)-As(1)-Te(1)	87.1(1)	As(1)-Te(1)-Te(2)	106.4(1)
As(1a)-As(1)-Te(3)	96.8(1)	Te(1)-As(1)-Te(3)	105.6(1)

genau zentriert und aus den Winkelwerten die Parameter der Elementarzelle nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Im Winkelbereich $4^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ wurden die Intensitäten von 3645 unabhängigen Reflexen im ω -Betrieb vermessen. Bei den Intensitäten wurde eine semi-empirische Absorptionskorrektur (μ (MoK_α) = 187.8 cm⁻¹, max. Trans./min. Trans. = 0.068/0.017) mit Hilfe von ψ -Scan-Daten angebracht. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und gegen F_o^2 zu $R = 0.068$ [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$, 1541 Reflexe], $wR_2 = 0.108$ [alle Reflexe] für 55 Parameter verfeinert [18]. Alle Atome erhielten anisotrope Auslenkungsparameter. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren sind Tab. I, Bindungslängen und -winkel des Anions Tab. II zu entnehmen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405235 angefordert werden.

Diskussion

Mit der Darstellung und Röntgenstrukturanalyse von $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$ konnte ein neuer Formel- und Strukturtyp bei den Alkalimetall-Telluridoarsenaten charakterisiert werden. In dem isolierten $\text{As}_2\text{Te}_6^{4-}$ -Anion werden zwei $\text{As}(\text{Te}_2)\text{Te}$ -Fragmente über eine As-As-Bindung zu einem kristallographisch zentrosymmetrischen Dimer verbunden (Abb. 1). Wie das, allerdings C_s -symmetrische, $\text{As}_2\text{Te}_4^{4-}$ -Anion von $\text{K}_4\text{As}_2\text{Te}_4$ [9] weist das Telluridoarsenat(II)-Anion von $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$ die *trans*-Konformation auf. Der Torsionswinkel $\text{Te}(1)\text{-As}(1)\text{-As}(1a)\text{-Te}(1a)$ beträgt im $\text{As}_2\text{Te}_6^{4-}$ -Anion aufgrund der C_i -Symmetrie 180° , der entsprechende Winkel im C_s -symmetrischen $\text{As}_2\text{Te}_4^{4-}$ -Anion ($\text{Te}(1)\text{-As}(1)\text{-As}(2)\text{-Te}(2)$) von $\text{K}_4\text{As}_2\text{Te}_4 \pm 178.3^\circ$. Im Gegensatz dazu wird für das analoge Tetratelluridoarsenat(II)-Anion in $\text{Na}_4\text{As}_2\text{Te}_4$ eine *gauche*-Konformation beobachtet (entsprechende Torsionswinkel $\text{Te}(1)\text{-As}(1)\text{-As}(2)\text{-Te}(3)$ 67.7° bzw. $\text{Te}(2)\text{-As}(2)\text{-As}(1)\text{-Te}(4)$ 61.4°) [8].

Verbindung	$\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$	$\text{Na}_4\text{As}_2\text{Te}_4$ [8]	$\text{K}_4\text{As}_2\text{Te}_4$ [9]	$[\text{Ba}(\text{en})_4]_2\text{As}_4\text{Te}_6 \cdot 2\text{en}$ [3]
As-As'	2.416	2.481	2.475	2.440
As-Te(t)	2.554	2.592 ^a	2.594 ^a	2.547 ^a
As-Te(b)	2.691			2.612 ^a
Te(b)-Te(t)	2.744			
As'-As-Te(t)	96.8	101.8 ^a	98.0 ^a	100.1 ^a

Tab. III. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in isolierten Telluridoarsenaten(II).

^aDurchschnittswerte; t = terminal; b = verbrückend.Tab. IV. Koordinationsabstände (Å) in $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$.

Atome	Abstand	Symmetrieposition des zweiten Atoms
Cs(1)···Te(2)	3.786(2)	x, 1/2-y, 1/2+z
Cs(1)···Te(3)	3.801(2)	x, y, z
Cs(1)···Te(1)	3.857(2)	x, y, z
Cs(1)···Te(2)	3.870(2)	x, y, z
Cs(1)···Te(3)	3.883(2)	2-x, -1/2+y, 1/2-z
Cs(1)···Te(2)	4.058(2)	1-x, -y, -z
Cs(1)···Te(3)	4.264(2)	x, 1/2-y, 1/2+z
Cs(1)···Te(1)	4.405(2)	x, 1/2-y, 1/2+z
Cs(2)···Te(2)	3.900(2)	1-x, 1/2+y, -1/2-z
Cs(2)···Te(1)	3.923(2)	x, 1/2-y, 1/2+z
Cs(2)···Te(3)	4.015(2)	x, y, z
Cs(2)···Te(3)	4.040(2)	2-x, 1-y, -z
Cs(2)···Te(3)	4.077(2)	2-x, 1/2+y, 1/2-z
Cs(2)···Te(2)	4.085(2)	1-x, 1-y, -z
Cs(2)···Te(1)	4.154(2)	x, 1+y, z
Cs(2)···Te(2)	4.298(2)	x, y, z

Die formale Substitution zweier endständiger Te-Atome im $\text{As}_2\text{Te}_4^{4-}$ -Anion durch Te_2 -Hanteln im $\text{As}_2\text{Te}_6^{4-}$ -Anion führt zu merklichen Differenzen in den vergleichbaren Bindungsabständen der beiden Anionen. Im $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$ entspricht der As-As-Abstand von 2.416 Å der Summe der Einfachbindungsradien nach Pauling (2.42 Å). Im Gegensatz dazu ist die terminale As-Te(3)-Bindungslänge (2.554 Å) etwas kürzer, die verbrückende As-Te(1)-Bindungslänge (2.691 Å) deutlich länger als der Pauling'sche Erwartungswert (2.58 Å). Ein vergleichbarer As-Te(t)-Durchschnittsabstand (t = terminal) von 2.547 Å wird auch für das zyklische $\text{As}_4\text{Te}_6^{4-}$ -Anion gefunden [3]. Es kann davon ausgegangen werden, daß die endständigen Te-Atome in den Telluridoarsenaten eine deutlich größere negative Teilladung als analoge Atome Te(b) in den Brückenpositionen tragen. Die daraus resultierende verstärkte Polarität der As-Te(t)-Bindung führt zu einer signifikanten Abstandsverkürzung. Ein noch kürzerer As-Te(t)-Abstand von 2.506 Å wird für das zyklische Anion in $[\text{K}(222\text{-crypt})]_2 \text{As}_2\text{Te}_6$

gefunden [1]. Unter Berücksichtigung der relevanten Telluridoarsenat - Anionen läßt sich folgende Korrelation zwischen der As-Te(t)-Bindungslänge und dem Substitutionsmuster an dreiwertigen Arsenatomen feststellen:

Te(t)-AsTe(b)_2	< Te(t)-As(As)Te(b)	< Te(t)-As(As)Te(t)
2.506 Å [K(222-crypt)] ₂ As ₂ Te ₆	2.547 Å [Ba(en) ₄] ₂ As ₄ Te ₆	2.592 Å Na ₄ As ₂ Te ₄
	2.537 - 2.544 Å [Me ₄ N] ₄ As ₄ Te ₆ · 2en	2.594 Å K ₄ As ₂ Te ₄
	2.554 Å Cs ₄ As ₂ Te ₆	

Das Vorhandensein von zwei terminalen Te-Atomen führt somit zu einer deutlichen Verlängerung der As-Te(t)-Durchschnittsabstände in $\text{Na}_4\text{As}_2\text{Te}_4$ und $\text{K}_4\text{As}_2\text{Te}_4$ [8, 9]. Gleichzeitig vergrößert sich auch die As-As-Bindungslänge von 2.416 ($\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$) bzw. 2.440 Å ($[\text{Ba}(\text{en})_4]_2\text{As}_4\text{Te}_6$) auf 2.481 ($\text{Na}_4\text{As}_2\text{Te}_4$) und 2.475 Å ($\text{K}_4\text{As}_2\text{Te}_4$).

Im Vergleich zu typischen Te(b)-Te(b)-Abständen ist der Te(b)-Te(t)-Abstand in $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$ deutlich verkürzt (2.744 Å). So betragen die verbrückenden Te-Te-Bindungslängen in den $[\text{ATe}_4^{2-}]_\infty$ -Ketten von Cs_2ATe_4 (A = Sn [13], Ge [14]) 2.814 bzw. 2.781 Å. Als Folge der relativen Stärke der terminalen Te(b)-Te(t)-Bindungen wird in $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$ ein deutlich längerer As-Te(b)-Abstand (2.691 Å) gefunden als in $[\text{Ba}(\text{en})_4]_2\text{As}_4\text{Te}_6$ (2.612 Å [3]) und $[\text{K}(222\text{-crypt})]_2 \text{As}_2\text{Te}_6$ (2.603 Å [1]). Im $\text{As}_4\text{Te}_6^{4-}$ -Anion verbrücken die Te(b)-Atome zwei As-Atome. Die Sb-Te(t)- und Sb-Te(b)-Abstände im $[\text{Sb}(\text{Te}_2)\text{Te}_2]^{3-}$ -Anion der elektrochemisch hergestellten Verbindung $[(t\text{-Bu})_4\text{N}]_3\text{SbTe}_4$ [19] weisen eine ähnliche Differenz auf (0.126 Å) wie bei $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$ (0.137 Å). Der durchschnittliche Sb-Te(t)-Abstand beträgt 2.708, der Sb-Te(b)-Abstand 2.834 Å. Die Pauling'schen Erwartungswerte betragen 2.58 (As-Te) bzw. 2.78 Å (Sb-Te). In der Antimon-Verbindung ist die Abweichung der Sb-Te(b)-

Abb. 2. Projektion der Elementarzelle von $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$ senkrecht zu $[010]$.

Bindung von diesem Referenzwert also nicht so groß wie die der As-Te(b)-Bindung in $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$. Gleichzeitig ist die Te(b)-Te(t)-Bindungslänge in $[(t\text{-Bu})_4\text{N}]_3\text{SbTe}_4$ mit $2.691(3)$ Å deutlich kürzer als in $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$. Dies ist offensichtlich eine Folge der Wechselwirkungen der Te_2^{2-} -Hanteln der Anionen untereinander. Jedes $\text{As}_2\text{Te}_6^{4-}$ -Anion hat vier Wechselwirkungen $\text{Te}(1) \cdots \text{Te}(2)$ von 3.489 Å mit benachbarten Baugruppen (Abb. 1). In diesem Zusammenhang ist der außergewöhnlich kleine Winkel $\text{As}(1a) - \text{As}(1) - \text{Te}(1)$ von 87.1° bemerkenswert. Der formale Austausch von Te_2^{2-} ($\text{Na}_4\text{As}_2\text{Te}_4$, $\text{K}_4\text{As}_2\text{Te}_4$) gegen Te_2^{2-} ist offensichtlich notwendig, um das größere Kation Cs^+ in den Hohlräumen zwischen den Anionen unterzubringen (Abb. 2). Ansonsten erfährt das Anion beim Übergang von der K- zur Cs-Verbindung keine Konformationsänderung (beide *trans*). Beim Übergang von Na^+ zu K^+ reicht zunächst eine Konformationsänderung von *gauche* nach *trans*, um die Umgebung für typische Koordinationsabstände $\text{Na} \cdots \text{Te}$ ($3.1 - 3.6$ Å) bzw. $\text{K} \cdots \text{Te}$ ($3.4 - 3.8$ Å) zu schaffen. Die Anionen untereinander weisen in beiden Verbindungen keine kurzen Kontakte auf ($\text{Na}_4\text{As}_2\text{Te}_4$ alle $\text{Te} \cdots \text{Te} > 4.19$ Å, $\text{K}_4\text{As}_2\text{Te}_4$ alle $\text{Te} \cdots \text{Te} > 4.13$ Å).

Charakteristisch für methanolothermal dargestellte Telluridometallate und Polytelluride sind Te_x^{2-} -Ketten und Te_n -Ringe ($n = 4, 6, 8$). Bei den tel-

Abb. 3. Koordinationssphäre des Kations $\text{Cs}(1)$ in $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$.

Abb. 4. Koordinationssphäre des Kations $\text{Cs}(2)$ in $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$.

lurreichen Cäsiumtelluriden $\text{Cs}_2\text{Te}_{13}$ und $\text{Cs}_4\text{Te}_{28}$ [16] ist ein Templateinfluss der Alkalikationen offensichtlich. Der Einbau von Te_2^{2-} -Hanteln in die isolierten $\text{As}_2\text{Te}_6^{4-}$ -Anionen von $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$ wird vermutlich auch durch die Cs-Kationen gesteuert. $\text{Cs}(1)$ und $\text{Cs}(2)$ sind beide in der ersten Koordinationssphäre von insgesamt acht Te-Atomen mit $\text{Cs} \cdots \text{Te}$ -Abständen unter 4.41 Å umgeben (Abb. 3 und 4). Erwartungsgemäß werden die meisten Plätze von den endständigen Atomen $\text{Te}(2)$ und $\text{Te}(3)$ eingenommen (jeweils 3), die eine größere negative Ladung als die Brückenatome $\text{Te}(1)$ tragen. $\text{Cs}(1)$ wird von vier verschiedenen $\text{As}_2\text{Te}_6^{4-}$ -Anionen koordiniert, davon zweimal $\kappa^3\text{Te}$ 1, Te 2, Te 3, einmal κTe 2 und einmal κTe 3. Fünf Anionen sind an der Koordination von $\text{Cs}(2)$ beteiligt, zwei davon $\kappa^2\text{Te}$ 1, Te 3, ein $\kappa^2\text{Te}$ 2, Te 3 und zwei κTe 2.

Die Bildung von fünfgliedrigen Chelatringen wird durch den Einbau der Te_2 -Hanteln in die anionische Teilstruktur von $\text{Cs}_4\text{As}_2\text{Te}_6$ begünstigt.

In dieser Arbeit konnte die Eignung des methanolthermalen Synthesewegs zur Darstellung von

Telluridometallaten der Gruppe 15 erstmals unter Beweis gestellt werden. Allerdings führt die Umsetzung von Cs_2CO_3 und As_2Te_3 bei Temperaturen oberhalb von 155°C zur Bildung von tellurreichen Telluriden.

-
- [1] C. Belin, C. R. Acad. Sci. Paris **298**, Série II, 691 (1984).
- [2] T. M. Martin, P. T. Wood, G. L. Schimek, W. T. Pennington, J. W. Kolis, Inorg. Chem. **34**, 4385 (1995).
- [3] B. Eisenmann, R. Zagler, Z. Naturforsch. **42b**, 1079 (1987).
- [4] C. J. Warren, R. C. Haushalter, A. B. Bocarsly, Chem. Mater. **6**, 780 (1994).
- [5] C. Belin, H. Mercier, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 190 (1987).
- [6] R. C. Haushalter, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 196 (1987).
- [7] C. H. E. Belin, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6036 (1980).
- [8] B. Eisenmann, R. Zagler, Z. Kristallogr. **197**, 261 (1991).
- [9] B. Eisenmann, J. Jäger, R. Zagler, Z. Kristallogr. **197**, 259 (1991).
- [10] W. S. Sheldrick, J. Kaub, Z. Naturforsch. **40b**, 571 (1985).
- [11] W. S. Sheldrick, J. Kaub, Z. Naturforsch. **40b**, 1130 (1985).
- [12] W. S. Sheldrick, J. Kaub, Z. Anorg. Allg. Chem. **535**, 179 (1986).
- [13] W. S. Sheldrick, H. -J. Häusler, Z. Anorg. Allg. Chem. **561**, 139 (1988).
- [14] W. S. Sheldrick, B. Schaaf, Z. Naturforsch. **49b**, 57 (1994).
- [15] W. S. Sheldrick, B. Schaaf, Z. Naturforsch. **50b**, 1469 (1995).
- [16] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 607 (1996).
- [17] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, Angew. Chem. **107**, 490 (1995).
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, A Program for Structure Determination, Göttingen, (1986); SHELXL-93, A Program for Structure Refinement, Göttingen, (1993).
- [19] J. L. Schreeve-Keyer, R. C. Haushalter, Polyhedron **15**, 1213 (1996).