

Gemischivalente Bromoaurate(I,III) und ihre Mößbauer-Spektren

Mixed Valent Bromo Aurates(I,III) and their Mößbauer Spectra

P. Gütlisch^a, B. Lehnis^b, K. Römhild^a und J. Strähle^{*,b}

^a Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Joh.-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz

^b Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Z. Naturforsch. **37b**, 550–556 (1982); eingegangen am 12. Januar 1981

Mixed Valent Bromo Aurates(I,III), Synthesis, Structure, Mössbauer Spectra

New nonstoichiometric cesium bromo aurates(I,III) $\text{Cs}_{1+x}(\text{AuBr}_4)(\text{AuBr}_2, \text{Br}_3, \text{Br})_x$ have been synthesized, in which the almost equally shaped anions AuBr_2^- and Br_3^- can interchange themselves. The compounds crystallize in a disordered cubic perovskite structure with $a = 547.5$ pm or in a tetragonal superstructure with a 16-fold perovskite cell ($a = 1553$, $c = 1099$ pm). The investigations show that other bromoaurates as the previously reported " $\text{Cs}_2\text{AgAuBr}_6$ " can contain perceptible amounts of Br_3^- ions also. The IR and ^{197}Au Mössbauer spectra of the new bromoaurates and of $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ are discussed.

Einleitung

Die Kristallchemie der Halogenoaurate wird wesentlich durch die typische Koordination des Golds bestimmt. Meistens wird für einwertiges Gold die Koordinationszahl zwei mit linearer Anordnung beobachtet, während dreiwertiges Gold bevorzugt eine quadratisch-planare Koordination anstrebt. Im festen Zustand ergänzen deutlich weiter entfernte Halogenatome diese Baugruppen häufig zu gestauchten bzw. gestreckten Oktaedern. Hieraus ergeben sich interessante kristallchemische Beziehungen zu einfachen, hochsymmetrischen Strukturtypen mit Oktaederpackung. Schon 1938 haben Elliott und Pauling [1] die Verwandtschaft des gemischvalenten Chloroaurats(I,III) $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ zum Perowskit beschrieben. Inzwischen sind mit den Strukturen der Salze $\text{Rb}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ [2] und $\text{K}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ [3] weitere Beispiele Perowskit-verwandter Auratstrukturen bekannt geworden. Eine entsprechende Verwandtschaft zum KAlF_4 -Typ kann für die Aurate RbAuCl_4 [4, 5] und RbAuBr_4 [5] nachgewiesen werden.

Die kristallchemischen Beziehungen sind aufgrund der Oktaederverzerrung bei den Auratstrukturen in allen Fällen durch eine Symmetrierniedrigung charakterisiert. Es überrascht daher, daß Ferrari und Cecconi [6] ein Bromaurat $\text{Cs}_2\text{AgAuBr}_6$ mit unverzerrter Perowskitstruktur beschrieben haben, in dem das Gold ideal oktaedrische Koordi-

nation aufweisen soll. Nachfolgende Untersuchungen [3] haben jedoch gezeigt, daß die ideale, lokale Symmetrie durch eine statistische Überlagerung der bekannten Koordinationspolyeder von Silber und Gold vorgetäuscht wird. Die Fehlordnung der Struktur erlaubt allerdings keine genauen Aussagen über die Oxidationsstufe des Golds und die exakten Koordinationsverhältnisse. Von Interesse sind daher Mößbauer-Untersuchungen, die bereits in vielen Fällen gezeigt hatten [7–9], daß ein- und dreiwertiges Gold eindeutig unterschieden werden können, wobei besonders die Arbeiten über $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ [7, 9] erwähnt werden sollen.

Wir berichten hier über die schwingungsspektroskopischen, röntgenographischen und Mößbauerspektroskopischen Untersuchungen an Perowskitverwandten Bromoauraten. Mit einbezogen wurden neue, nichtstöchiometrische Bromoaurate $\text{Cs}_{1+x}(\text{AuBr}_4)(\text{AuBr}_2, \text{Br}_3, \text{Br})_x$.

Als wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen fanden wir, daß sich die Anionen AuBr_2^- und Br_3^- aufgrund ihrer gleichen Ladung und Geometrie in den nichtstöchiometrischen Bromoauraten gegenseitig ersetzen können.

Synthese, Eigenschaften und IR-Spektrum nichtstöchiometrischer Bromoaurate

Im System Cs/Au/Br sind bereits mehrere Verbindungen bekannt. Das Bromaurat(III) CsAuBr_4 [10] entsteht bei der Zugabe von CsBr zu einer wäßrigen HAuBr_4 -Lösung in verdünnter Bromwasserstoffsäure. Sofern die Lösung zusätzlich freies Brom enthält, bildet sich in der Kälte bevorzugt

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Joachim Strähle.

Ion mit der Symmetrie $D_{\infty h}$ wie es im $\text{Cs}_3(\text{AuBr}_4)_2\text{Br}_3$ auftritt, erwartet man zwei IR-aktive Schwingungen, und zwar die asymmetrische Valenzschwingung der Rasse Σ_u und die Deformationsschwingung der Rasse π_u . Eine asymmetrische Br_3^- -Gruppe besitzt die Symmetrie $C_{\infty v}$. In diesem Fall sind 2 Valenzschwingungen IR-aktiv, von denen eine bei höherer Frequenz als $\nu_{\text{as}}\text{Br}_3$ des symmetrischen Ions liegen sollte. Im CsBr_3 [13, 14] ist das Br_3^- -Ion merklich asymmetrisch, $\nu_{\text{as}}\text{Br}_3$ liegt hier mit 191 cm^{-1} tatsächlich bei höheren Wellenzahlen als im $\text{Cs}_3(\text{AuBr}_4)_2\text{Br}_3$ ($\nu_{\text{as}} = 172\text{ cm}^{-1}$ [11]).

In der kubischen Phase wird eine starke, breite Absorption mit einem Maximum bei 195 cm^{-1} beobachtet, die für ein asymmetrisches Br_3^- -Ion spricht. Die Absorption erstreckt sich jedoch bis in den Bereich, der für ein symmetrisches Br_3^- erwartet wird, so daß auch die Anwesenheit eines symmetrischen Br_3^- -Ions nicht ausgeschlossen werden kann.

Mehr Aufschluß gibt das IR-Spektrum der tetragonalen Überstrukturphase. Hier beobachtet man eine Aufspaltung in 3 Absorptionen mit deutlich geringerer Intensität, und zwar bei 191 cm^{-1} , 179 cm^{-1} und 168 cm^{-1} (Tab. I). Diese können den Valenzschwingungen sowohl der symmetrischen als auch der asymmetrischen Br_3^- -Ionen zugeordnet werden, wobei das symmetrische Ion in geringerer Menge vorhanden ist. Die nachfolgende Diskussion der Kristallstruktur der kubischen Phase zeigt, daß beide Ionentypen mit dem Ergebnis der Strukturbestimmung verträglich sind.

Die asymmetrischen Valenzschwingungen der Bromoaurat-Ionen AuBr_4^- und AuBr_2^- sind wie auch im $\text{Rb}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ und $\text{Rb}_3\text{Au}_3\text{Br}_8$ [2] lagegleich und können daher nicht unterschieden werden, so daß eine sichere Entscheidung, ob neben Gold(III) auch Gold(I) in der jeweiligen Verbindung vorliegt, anhand des Schwingungsspektrums nicht möglich ist.

Nichtstöchiometrisches, kubisches „ $\text{Cs}_2\text{AgAuBr}_6$ “

Ferrari und Cecconi [6] synthetisierten 1942 ein silberhaltiges, kubisches Bromoaurat, für das sie die Formel $\text{Cs}_2\text{AgAuBr}_6$ angaben. Unsere eigenen Untersuchungen [3] zeigten dann, daß die Verbindung nichtstöchiometrisch zusammengesetzt ist und daß die kubische Perowskitstruktur durch eine statistische Überlagerung der charakteristischen Koordinationspolyeder von Silber und Gold entsteht.

Tab. II. Röntgenbeugungsdiagramm der tetragonalen Überstrukturphase mit $a = 1553$ und $c = 1099\text{ pm}$.

$h\ k\ l$	$d_0\ [\text{pm}]$	$d_c\ [\text{pm}]$
1 0 1	889,3	897,2
2 1 1	584,5	587,0
2 2 0	547,8	549,0
3 0 1	467,5	468,2
3 2 1	399,7	400,9
4 0 0	387,8	388,1
4 1 1	355,9	356,2
4 0 2	317,2	317,0
5 0 1	298,7	298,8
5 2 1	278,9	278,8
4 4 0	274,9	274,5
6 1 1	248,3	248,6
6 2 0	244,1	245,5
7 0 1	217,7	217,4
7 2 1	209,5	209,4
5 4 3	202,1	202,2
8 0 0	190,1	194,1
7 4 1	189,8	189,7
6 6 0	183,0	183,0
8 3 1	179,3	179,3
6 5 3	174,8	174,7
8 4 0	173,6	173,6
9 2 1	166,5	166,5
8 4 2	165,6	165,5

Wir erhielten stets Produkte, deren Zusammensetzung stark von der Summenformel $\text{Cs}_2\text{AgAuBr}_6$ abweichen und formulierten die Verbindung als $\text{Cs}_2\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}\text{Au}^{\text{III}}\text{Br}_6$ mit x nahe bei 0,25.

Aufgrund der nun vorliegenden, neuen Untersuchungen ergibt sich, daß die Verbindung größere Mengen Tribromid-Ionen enthält, jedoch kein einwertiges Gold vorliegt, so daß sich als Formel $\text{Cs}_{1+x}(\text{AuBr}_4)(\text{AgBr}_2, \text{Br}_3)_x$ ergibt.

Die Anwesenheit von Tribromid-Ionen geht wiederum aus dem IR-Spektrum (Tab. I) hervor. Allerdings ist die Zuordnung nicht völlig eindeutig, da im gleichen Bereich Ag-Br-Schwingungen auftreten.

Kristallstruktur der kubischen Phase

Die kubische Phase bildet eine fehlgeordnete Perowskitstruktur in der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, wie sie auch für die nichtstöchiometrische, silberhaltige Verbindung $\text{Cs}_{1+x}(\text{AuBr}_4)(\text{AgBr}_2, \text{Br}_3)_x$ gefunden wurde [3, 6]. Bei einer Zusammensetzung von etwa $\text{Cs}_{1,5}(\text{AuBr}_4)(\text{Br}_3)_{0,2}\text{Br}_{0,3}$ findet man eine Gitterkonstante von $a_0 = 547,5\text{ pm}$.

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten wurde ein würfelförmiger Kristall auf dem Automatischen Einkristalldiffraktometer CAD4 [15] im Beugungs-

winkelbereich von $\theta = 3$ bis 35° mit monochromatischer MoK α -Strahlung vermessen. Nach der Mittelung über die symmetrieäquivalenten Teile des reziproken Gitters verblieben 104 unabhängige Intensitätswerte mit $I > 3\sigma(I)$.

Die Struktur ließ sich mit den Lageparametern der Atome im $\text{Cs}_{1+x}(\text{AuBr}_4)(\text{AgBr}_2, \text{Br}_3)_x$ [3] und isotropen Temperaturfaktoren bis zu einem Gütefaktor von $R = 8,8\%$ verfeinern. Der relativ schlechte Gütefaktor zeigt, daß die Fehlordnung der Struktur mit dem vorliegenden Modell nur ungenau beschrieben werden kann.

Die Struktur ergibt sich durch die statistische Überlagerung der Ionen AuBr_4^- und Br_3^- , wobei jedes Komplexion in der Mitte der Elementarzelle zentriert ist und relativ zu den Kristallachsen drei alternative Orientierungen einnehmen kann. Diese Fehlordnung wirkt sich insbesondere auf die Position der Bromidionen aus, die gegenüber der idealen Perowskitstruktur in mehrere partiell besetzte Lagen aufspaltet (Tab. III, Abb. 1) und eine un-

scharfe Elektronendichteverteilung bewirkt. Die Fehlordnung verhindert eine Bestimmung der relativen Menge an AuBr_4^- - und Br_3^- -Anionen in der kubischen Phase sowie eine Festlegung der genauen Koordination der Zentralatome. Man muß jedoch annehmen, daß in der Struktur Lehrstellen vorhanden sind, da die Ionen AuBr_4^- und Br_3^- nicht im gleichen Verhältnis vorkommen und somit die Summenformel ABX_3 eines Perowskits nicht erreicht wird. Weiterhin kann man annehmen, daß die dreiwertigen Goldatome wie im $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ [12] und im $\text{Rb}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ [2] eine quadratisch-planare Koordination aufweisen, die durch weiter entfernte Br-Atome zu einem gestreckten Oktaeder ergänzt wird.

Die langen und kurzen Au-Br-Abstände in den verzerrten Koordinationsoktaedern des $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ und $\text{Rb}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ stimmen dabei gut mit den unterschiedlichen Abständen von Zentralatom zu den beiden Splitpositionen in der kubischen Phase überein (244,7 ; 302,7 pm ; Tab. IV).

Tab. III. Ortsparameter und isotrope Temperaturparameter der Atome in der kubischen Phase $\text{Cs}_{1,5}(\text{AuBr}_4)(\text{Br}_3)_{0,2}\text{Br}_{0,3}$.

Atome	Punktlage	x/a	y/b	z/c	B [$10^4 \cdot \text{pm}^2$]
Cs	1a	0,0	0,0	0,0	2,6(4)
Au, Br	1b	0,5	0,5	0,5	3,3(3)
Br	3c	0,053(4)	0,5	0,5	2,5(4)

Tab. IV. Interatomare Abstände [pm] in der kubischen Phase $\text{Cs}_{1,5}(\text{AuBr}_4)(\text{Br}_3)_{0,2}\text{Br}_{0,3}$.

Au-Br (i)*	244,7(9)
Au-Br (a)*	302,7(9)
Cs-Br	388,2(1)
Br-Br (i-i)	346 (1)
Br-Br (a-a)	428 (1)
Br-Br (i-a)	389 (1)

* i = Es wird die innere der zwei möglichen Brompositionen besetzt;
a = es wird die äußere der zwei möglichen Brompositionen besetzt.

In symmetrischen Tribromid-Ionen beobachtet man Br-Br-Abstände von 254 pm [16–18], während bei asymmetrischen Ionen eine Aufspaltung bis zu Werten von 239 und 291 pm erfolgen kann [19]. Beide Möglichkeiten liegen innerhalb des Abstandsbereiches in der kubischen Phase.

Mößbauer-Untersuchungen

Da weder die chemische Analyse noch die Strukturbestimmung genauen Aufschluß über das Mengenverhältnis von Gold(I) und Gold(III) in den Verbindungen $\text{Cs}_{1+x}(\text{AuBr}_4)(\text{AgBr}_2, \text{Br}_3)_x$ und $\text{Cs}_{1+x}(\text{AuBr}_4)(\text{AuBr}_2, \text{Br}_3, \text{Br})_x$ geben können, wurden Mößbauer-Spektren aufgenommen, die im folgenden diskutiert werden.

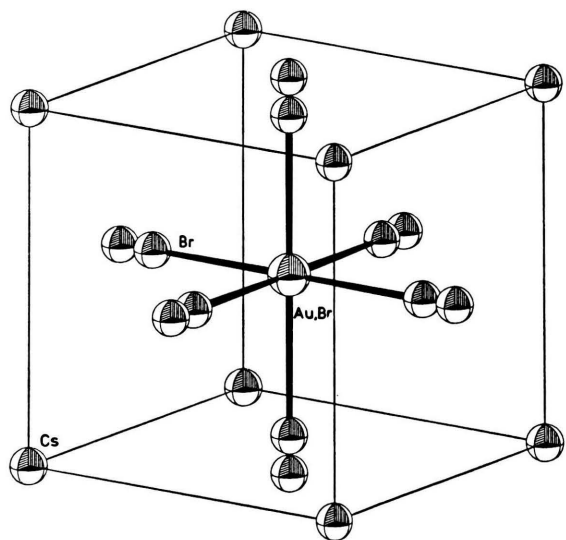


Abb. 1. Darstellung der fehlgeordneten Kristallstruktur der kubischen Phase $\text{Cs}_{1,5}(\text{AuBr}_4)(\text{Br}_3)_{0,2}\text{Br}_{0,3}$.

Tab. V. Mößbauer-Parameter: Isomerieverschiebung δ , Quadrupolaufspaltung ΔE_Q , Linienbreite $\Gamma/2$ und Flächenanteil A.

	δ (mms ⁻¹)*		ΔE_Q (mms ⁻¹)		$\Gamma/2$ (mms ⁻¹)		A (%)	
	Au(I)	Au(III)	Au(I)	Au(III)	Au(I)	Au(III)	Au(I)	Au(III)
Cs ₂ Au ₂ Br ₆	— 1,22	0,54	3,84	1,72	0,94	0,95	43,6	56,4
„CsAgAuBr ₆ “	—	0,42	—	0,99	—	1,09	—	100
Cs _{1,5} (AuBr ₄)(Br ₃) _{0,2} Br _{0,3} (kubisch)	—	0,53	—	0,94	—	1,08	—	100
Cs _{1,16} (AuBr ₄)(AuBr ₂) _{0,08} (Br ₃) _{0,08} (tetragonal)	— 1,56	0,47	3,14	1,01	0,94	1,06	7	93

* Bezogen auf die eingesetzte ¹⁹⁷Au/Pt-Quelle.

Zur Aufnahme der Mößbauer-Spektren wurde ein konventionelles Mößbauer-Spektrometer benutzt. Als Quelle diente eine im Kernforschungszentrum Karlsruhe mit thermischen Neutronen aktivierte angereicherte ¹⁹⁶Pt-Folie. Alle Messungen wurden bei T = 4,2 K aufgenommen. Eine Zusammenstellung der erhaltenen Mößbauer-Parameter findet sich in Tab. V.

Für die Diskussion der Mößbauer-Spektren dient als unmittelbar vergleichbarer Standard das ge-

mischvalente Bromoaurat(I, III) Cs₂Au₂Br₆, in dessen geordneter Struktur Gold(I) und Gold(III) in gleicher Menge vorliegen. Demzufolge zeigt das Mößbauer-Spektrum zwei annähernd gleich intensive Dubletts (s. Abb. 2a), die aufgrund der Mößbauer-Parameter den Gold(I)- und Gold(III)-Gitterplätzen zuzuschreiben sind. Die Abweichung der Flächenverhältnisse der Resonanzlinien für Gold(I) und Gold(III) vom zu erwartenden Wert 1 : 1 resultiert vermutlich daraus, daß der Debye-Waller-Faktor vom quadratisch planar koordinierten Gold(III)-Gitterplatz höher ist, als der des Gold(I)-Gitterplatzes in der linearen AuBr₂-Kette. Die Aufspaltung der Resonanzlinien der beiden Gitterplätze in Dubletts steht im Einklang mit der röntgenographisch beobachteten verzerrten Perowskit-Struktur, in der die Punktsymmetrie der Goldkoordination in Form von gestreckten bzw. gestauchten Oktaedern D_{4h} ist.

Beim „Cs₂AgAuBr₆“ = Cs_{1+x}(AuBr₄)(AgBr₂, Br₃)_x erhält man im Mößbauer-Spektrum nur ein einziges unaufgelöstes Quadrupoldublett (s. Abb. 2b), entsprechend einem Gold(III)-Gitterplatz. Die Quadrupolaufspaltung dieses Dubletts liegt in der Größenordnung der Linienbreite und ist somit beträchtlich kleiner als beim Cs₂Au₂Br₆. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß die Verzerrung der Koordinationsoktaeder von Gold(I) und Gold(III) im Cs₂Au₂Br₆ stärker ausgeprägt ist. Extended Hückel MO-Berechnungen [23] haben ergeben, daß die Quadrupolaufspaltung in Bromoauraten für Gold(I) um den Faktor 2–3 größer ist als für Gold(III). Wie unser Meßergebnis zeigt, beträgt der entsprechende Faktor beim Cs₂Au₂Br₆ 2,2 und beim tetragonalen Cs_{1,16}(AuBr₄)(AuBr₂)_{0,08}(Br₃)_{0,08} 3,1. Im übrigen muß das Vorzeichen des elektrischen Feldgradienten für den Fall der gestauchten und gestreckten Koordinationsoktaeder unterschiedlich

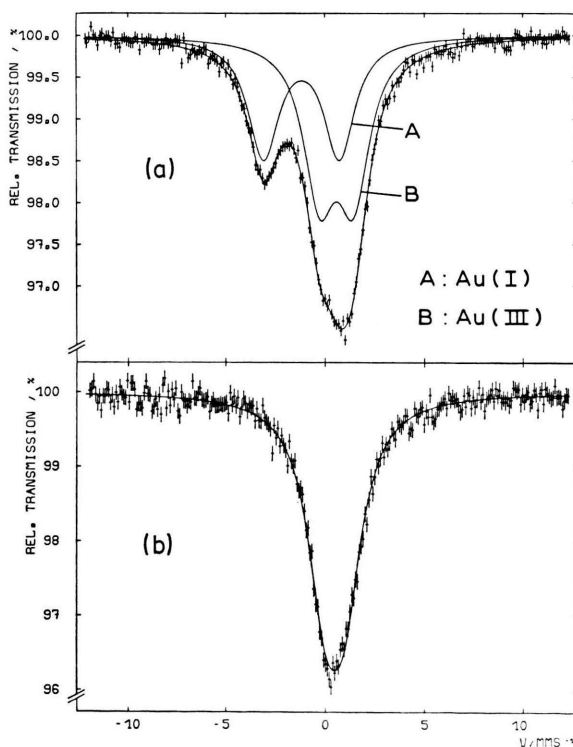


Abb. 2. ¹⁹⁷Au-Mößbauer-Spektren von (a) Cs₂Au₂Br₆, (b) „Cs₂AgAuBr₆“ = Cs_{1+x}(AuBr₄)(AgBr₂, Br₃)_x bei T = 4,2 K. Quelle: ¹⁹⁷Au/Pt bei 4,2 K.

sein, was auch durch die MO-Berechnungen bestätigt wird. Das Fehlen eines Au(I)-Mößbauer-Signals ist ein Beweis dafür, daß in dieser Verbindung alle Au(I)-Ionen durch Ag bzw. Br substituiert sind.

Die Mößbauer-Spektren des kubischen $\text{Cs}_{1,5}(\text{AuBr}_4)(\text{Br}_3)_{0,2}\text{Br}_{0,3}$ und des „ $\text{Cs}_2\text{AgAuBr}_6$ “ sind nahezu identisch (s. Abb. 3a). Wieder erhält man ein einziges unaufgelöstes Quadrupoldublett, welches einem Gold(III)-Gitterplatz entspricht; das Au(I)-Mößbauer-Signal fehlt. Auch bei dieser kubischen Probe muß man deshalb annehmen, daß an-

stelle von AuBr_2 -Ionen nur Tribromid-Ionen enthalten sind.

Bei der tetragonalen Überstrukturphase $\text{Cs}_{1,16}(\text{AuBr}_4)(\text{AuBr}_2)_{0,08}(\text{Br}_3)_{0,08}$ findet sich neben dem Gold(III)-Dublett ein weiteres schwach ausgeprägtes Dublett (7% Intensität), entsprechend einem Gold(I)-Gitterplatz (s. Abb. 3b). Dieser Befund stimmt mit dem Ergebnis der Elementaranalyse überein, das einen deutlich höheren Goldanteil ausweist als bei der kubischen Phase. Dabei ist, wie das Mößbauer-Spektrum zeigt, das überschüssige Gold auf Au(I)-Gitterplätzen zu finden.

Darstellung der Proben

Darstellung der kubischen Phase

0,500 g (2,54 mmol) frisch ausgefälltes Gold werden in einem Gemisch aus 12 ml konz. HBr und 2 ml Br_2 ungefähr eine halbe Stunde unter Rühren auf ca. 80 °C erwärmt. Anschließend fügt man 0,648 g (3,04 mmol) CsBr in 5 ml konz. HBr hinzu. Der dabei sofort ausfallende schwarze Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum über $\text{P}_2\text{O}_5/\text{KOH}$ getrocknet.

Darstellung der tetragonalen Überstrukturphase

0,500 g (2,54 mmol) frisch ausgefälltes Gold werden mit einem Gemisch aus 12 ml konz. HBr und 4 ml Br_2 versetzt und 40 min auf ca. 80 °C erwärmt. Nachdem sich alles Gold gelöst hat, läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und fügt noch einen weiteren ml Br_2 hinzu. Anschließend gibt man 0,598 g (2,81 mmol) CsBr gelöst in 10 ml H_2O hinzu. Nach 2–3 Tagen wird der schwarze Niederschlag abfiltriert und im Vakuum über $\text{P}_2\text{O}_5/\text{KOH}$ getrocknet.

Analysenergebnisse

Kubische Phase $\text{Cs}_{1,5}(\text{AuBr}_4)(\text{Br}_3)_{0,2}\text{Br}_{0,3}$, Au: 25,83%, Br: 49,49%.

Tetragonale Überstrukturphase $\text{Cs}_{1,16}(\text{AuBr}_4)(\text{AuBr}_2)_{0,08}(\text{Br}_3)_{0,08}$, Au: 29,06%, Br: 51,86%.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Dem Kernforschungszentrum in Karlsruhe danken wir für die Neutronenaktivierung der Mößbauerquelle.

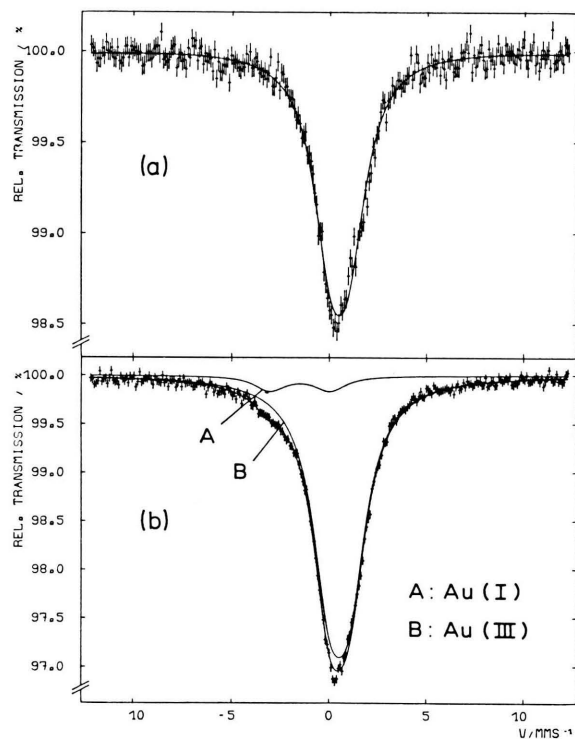


Abb. 3. ^{197}Au -Mößbauer-Spektren von (a) $\text{Cs}_{1,5}(\text{AuBr}_4)(\text{Br}_3)_{0,2}\text{Br}_{0,3}$ (kubisch), (b) $\text{Cs}_{1,16}(\text{AuBr}_4)(\text{AuBr}_2)_{0,08}(\text{Br}_3)_{0,08}$ (tetragonale Überstrukturphase) bei $T = 4,2 \text{ K}$. Quelle: $^{197}\text{Au}/\text{Pt}$ bei 4,2 K.

- [1] M. Elliott und L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1864 (1938).
- [2] J. Strähle, J. Gelinek und M. Kölmel, Z. Anorg. Allg. Chem. **456**, 241 (1979).
- [3] J. Strähle, J. Gelinek, M. Kölmel und A. Nemecek, Z. Naturforsch. **34b**, 1047 (1979).
- [4] J. Strähle und H. Bärnighausen, Z. Naturforsch. **23b**, 1186 (1970).
- [5] J. Strähle und H. Bärnighausen, Z. Kristallogr. **134**, 471 (1971).
- [6] A. Ferrari und R. Cecconi, Gazz. Chim. Ital. **72**, 170 (1942).
- [7] M. O. Faltens und D. A. Shirley, J. Chem. Phys. **53**, 4249 (1970).
- [8] P. Gütlich, R. Link und A. Trautwein, Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- [9] J. Stanek, S. S. Hafner und H. Schulz, Phys. Lett. **76 A**, 333 (1980).

- [10] H. L. Wells, H. L. Wheeler und S. L. Penfield, *Z. Anorg. Chem.* **2**, 304 (1892).
- [11] B. Lehnis und J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1504 (1981).
- [12] G. Brauer und G. Sleater, *J. Less-Common Met.* **21**, 283 (1970).
- [13] G. L. Breneman und R. D. Willet, *Acta Crystallogr. B* **25**, 1073 (1969).
- [14] W. Gabes und H. Gerching, *J. Mol. Struct.* **14**, 267 (1972).
- [15] Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD4, Firma Enraf Nonius, Delft, mit Programmsystem SDP zur Strukturbestimmung.
- [16] S. L. Lawton und R. A. Jacobsen, *Inorg. Chem.* **7**, 2124 (1968).
- [17] O. Andresen und C. Romming, *Acta Chem. Scand.* **16**, 1882 (1962).
- [18] C. Romers und E. W. M. Keulemans, *Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap B* **61**, 345 (1958).
- [19] G. L. Breneman und R. D. Willet, *Acta Crystallogr.* **23**, 467 (1967).
- [20] S. D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*, McGraw-Hill, London 1972.
- [21] G. A. Bowmaker und R. Whiting, *Aust. J. Chem.* **29**, 1407 (1976).
- [22] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Princeton 1950.
- [23] K. M. Hasselbach, private Mitteilung.