Darstellung und Kristallstruktur von Cs_4Se_{16}

Preparation and Crystal Structure of Cs_4Se_{16}

W. S. Sheldrick* und H. G. Braunbeck

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Z. Naturforsch. **44b**, 1397–1401 (1989); eingegangen am 26. Mai 1989

Cesium Polyselenide, Methanolothermal Synthesis, Crystal Structure

The cesium polyselenide Cs_4Se_{16} has been prepared by the methanolothermal reaction of Cs_2CO_3 and Se at 160 °C and 13 bar. $[Se_{16}]^{4-}$ fragments may be regarded as containing an Se_6 ring with C_s symmetry and two Se_5 chains related by the crystallographic mirror plane. Se4 of the six-membered ring, which displays a square planar geometry, participates in two relatively long Se4–Se5 bonds [2.989(4) Å] to individual chains. The *trans*-sited Se4–Se3 bonds [2.425(4) Å] are markedly longer than the remaining Se–Se bonds in the Se_6 ring [2.344(4), 2.356(4) Å]. Further Se–Se interactions of length 3.132(4) and 3.346(4) Å are observed between individual $[Se_{16}]^{4-}$ fragments.

Einleitung

Bisher konnten Alkaliselenide der allgemeinen Zusammensetzung M_2Se_n (n = 1, 2, 3, 5) dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Für Cäsium wurden die Kristallstrukturen von Cs_2Se [1], Cs_2Se_3 [2] und Cs_2Se_5 [3] veröffentlicht. In diesen und in den analogen Rubidium-Polyseleniden verhält sich Selen strukturchemisch weitgehend analog zum Schwefel; im Gegensatz zu den tellurreichen Telluriden [4] ist die Neigung mehr als zwei Bindungen einzugehen recht gering ausgeprägt. Zum Beispiel liegen die Se–Se-Bindungsabstände in der *trans*-konformierten Se_5^{2-}-Kette von Cs_2Se_5 zwischen 2,29(1) und 2,38(1) Å. Dagegen beträgt der kürzeste Abstand zwischen zwei verschiedenen Ketten 3,69(1) Å. Die Alkalitelluride spiegeln die Fähigkeit des schwereren Homologen wider, seine Koordinationszahl über zwei hinaus zu erhöhen. Auch wenn „isolierte" Anionen im Kristallgitter erkennbar sind, stellt man in der Regel fest, daß die Differenz zwischen intra- und interanionischen Abständen deutlich geringer ist als in Sulfiden oder Seleniden. Zahlreiche Beispiele von unendlichen zwei- oder dreidimensionalen Anionstrukturen sind für die tellurreichen Telluride bekannt [4]. So weist das Anion in $CsTe_4$ eine Schichtstruktur auf, die sowohl zwei- wie auch vierbindige Telluratome enthält.

Zur Darstellung von Cs_2Se_3 und Cs_2Se_5 wurden die Elemente im entsprechenden Molverhältnis in flüssigem Ammoniak umgesetzt [1, 2]; für Cs_2Se_3 wurde bei einem Druck von 3000 bar und einer Temperatur von 570 K gearbeitet. Nachdem wir methanolothermale Synthesen zur Darstellung von Alkali-Chalkogenoantimonaten(III) und -stannaten(IV) erfolgreich angewandt hatten [6, 7], erschien es uns nun reizvoll, das Synthesepotential dieser Methode auch für die Klasse der Alkaliselenide zu erproben. In dieser Arbeit berichten wir über die Darstellung der neuartigen Verbindung Cs_4Se_{16} durch methanolothermale Umsetzung von Cs_2CO_3 mit Se, wobei das Lösungsmittel auch als Reduktionsmittel fungiert.

Experimenteller Teil

Darstellung von Cs_4Se_{16}

Cs_2CO_3 (1 mmol) und Se wurden im Molverhältnis 1:4 in 2 ml Methanol aufgeschlämmt und unter Stickstoff in eine Duranglasampulle (Füllungsgrad = 12,5%) eingeschmolzen. Die Ampulle wurde auf 160 °C geheizt (Druck = 13 bar) und 4 d auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde auf 110 °C gekühlt und 12 h getempert. Es entstanden dunkelrote blättchenförmige Einkristalle von Cs_4Se_{16}. Die Substanz wird von Luftsauerstoff unter Abscheidung von Selen zersetzt; die Kristalle wurden deshalb unter Argon gehandhabt. Eine Pulveraufnahme bestätigte die Reinheit der erhaltenen Phase (Ausbeute = 88% bezogen auf Se). Die Stöchiometrie der Verbindung stützt sich auf die Röntgenstrukturanalyse.

Röntgenstrukturanalyse von Cs_4Se_{16}

Cs_4Se_{16} kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pbcm mit a = 10,060(2), b = 13,865(4), c =

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. S. Sheldrick. *Jetzige Adresse:* Lehrstuhl für Analytische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, D-4630 Bochum 1.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/89/1100–1397/$ 01.00/0

Tab. I. Lageparameter der Atome mit isotropen Temperaturfaktoren ($Å^2$).

Atom	*x/a*	*y/b*	*z/c*	B_{eq}
Cs1	0,9653(3)	0,1114(2)	0,7500	3,4(1)
Cs2	0,6483(3)	−0,1102(2)	0,7500	4,2(1)
Cs3	0,8750(3)	0,2500	1,0000	3,2(1)
Cs4	0,4091(3)	0,2500	1,0000	4,2(1)
Se1	0,1807(5)	−0,1413(3)	0,7500	4,2(1)
Se2	0,3140(3)	−0,0991(2)	0,8466(2)	3,5(1)
Se3	0,2952(3)	0,0703(2)	0,8458(2)	3,1(1)
Se4	0,4445(5)	0,1115(3)	0,7500	3,0(1)
Se5	0,6575(3)	0,1607(2)	0,8538(2)	3,5(1)
Se6	0,6060(3)	0,0366(2)	0,9318(2)	3,7(1)
Se7	0,8116(4)	−0,0121(2)	0,9794(2)	4,1(1)
Se8	0,9295(4)	−0,0795(2)	0,8852(2)	3,8(1)
Se9	0,8617(3)	−0,2379(2)	0,8721(2)	3,9(1)

18,964(2) Å, V = 2645(2) $Å^3$, $Z = 4$, M = 1795,0, D_{exp} = 4,41 $g \cdot cm^{-3}$, $D_{röntg}$ = 4,51 $g \cdot cm^{-3}$. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden für einen Kristall mit den Dimensionen 0,40×0,28×0,28 mm auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (MoKα, Graphitmonochromator, λ = 0,71069 Å) 25 Reflexe genau zentriert und aus den Winkelwerten die Elementarzellparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Im Winkelbereich $3° \leq 2\theta \leq 45°$ wurden die Intensitäten von 1797 unabhängigen Reflexen mit ω-Scans mit variabler Geschwindigkeit gemessen. Nach der Datenreduktion verblieben 1209 Reflexe mit $F_o^2 \geq \sigma(F_o^2)$, die für die anschließende Strukturverfeinerung verwendet wurden. Bei den Intensitäten wurde eine empirische Absorptionskorrektur [(MoKα) = 272,3 cm^{-1}] angebracht. Die Struktur wurde durch direkte Methoden (MULTAN-82) gelöst und zu R = 0,076, R_w = 0,070, für 99 Parameter verfeinert. Hierbei waren die Gewichte durch die Gliederung $w = [\sigma^2(F_o) + p^2F_o^2]^{-1}$, mit p = 0,02, gegeben. Eine abschließende Differenzsynthese war als konturlos zu betrachten. Alle Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Die entsprechenden äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren und die Lageparameter der entsprechenden Atome sind Tab. I* zu entnehmen.

Diskussion

Ein Ausschnitt aus der Anionstruktur von Cs_4Se_{16} wird in Abb. 1 wiedergegeben; eine kristallographische Spiegelebene verläuft durch die Atompositionen Se1 und Se4. Als einzelne Baueinheiten im Anion sind ein Se_6-Ring sowie zwei Se_5-Ketten klar erkennbar. Das Selenatom Se4 verbrückt durch zwei relativ lange Se4–Se5-Bindungen [2,989(4) Å] die einzelnen Baufragmente. Obwohl diese Wechselwirkungen wesentlich länger sind als die Se–Se-Bindungen im Sechsring oder in den Se_5-Ketten [2,314–2,425 Å], weisen die Aniondimensionen eindeutig darauf hin, daß sie als bindend zu betrachten sind. Somit erhöht sich die Koordinationszahl des Selenatoms Se4 auf vier, wobei die Koordinationsgeometrie als verzerrt quadratisch-planar bezeichnet werden kann. Als Folge dieser Koordinationserhöhung sind die Se4–Se3-Bindungen in *trans*-Stellung zu Se4–Se5 merklich länger [2,425(4) Å] als die restlichen Se–Se-Bindungen im Sechsring [2,344(4), 2,356(4) Å]. Gleichzeitig verengt sich der Se3–Se4–Se3b-Winkel (für die Symmetrieoperationen siehe Tab. II) sehr deutlich [97,0(2)°] im Vergleich zum Durchschnittswert von 101,1(3)° in der Selenmodifikation Se_6 [8]. Zwischen den langen Se4–Se5-Bindungen ist der Se5–Se4–Se5b-Winkel von 82,4(2)° erwartungsgemäß deutlich kleiner als 90°. Eine weitere Bestätigung für die Einstufung der Se4–Se5-Wechselwirkung als kovalent wird durch die Koordinationsgeometrie von Se5 geliefert. Der Se4–Se5–Se6-Winkel beträgt 95,2(1)° und liegt somit im erwarteten Bereich für die energetisch bevorzugte gewinkelte („ψ-tetraedrische") Anordnung für kovalent gebundene Spezies A–A–A mit 8 Valenzelektronen am mittleren Atom. In der Se_5-Kette befinden sich die Se–Se–Se-Winkel im Bereich zwischen 105,1(2) und 108,2(2)°. Außer

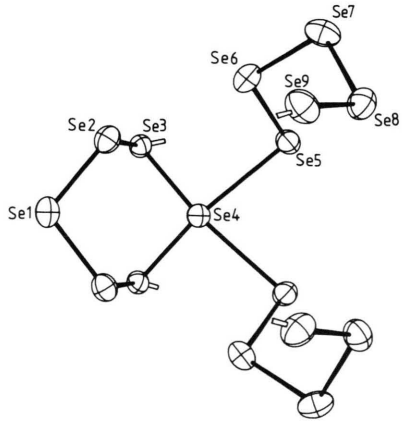

Abb. 1. Das $[Se_{16}]^{4-}$-Fragment mit der asymmetrischen Einheit.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53876, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Die Berechnungen erfolgten mit dem SDP-Programmsystem (Enraf-Nonius) sowie mit eigenen Programmen.

Tab. II. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) im $[Se_{16}^{4-}]_\infty$-Anion.

Se1–Se2	2,344(4)	Se2–Se3	2,356(4)
Se3–Se4	2,425(4)	Se3–Se9a	3,132(4)
Se4–Se5	2,989(4)	Se5–Se6	2,326(4)
Se6–Se7	2,356(4)	Se7–Se8	2,339(5)
Se8–Se9	2,314(4)		
Se2–Se1–Se2b	102,7(2)	Se1–Se2–Se3	101,4(2)
Se2–Se3–Se4	100,9(2)	Se2–Se3–Se9a	152,3(2)
Se4–Se3–Se9a	103,4(1)	Se3–Se4–Se3b	97,0(2)
Se3–Se4–Se5	90,2(1)	Se3–Se4–Se5b	172,4(2)
Se5–Se4–Se5b	82,4(2)	Se4–Se5–Se6	95,2(1)
Se5–Se6–Se7	105,1(2)	Se6–Se7–Se8	105,5(2)
Se7–Se8–Se9	108,2(2)	Se8–Se9–Se3c	166,3(2)

Symmetrieoperationen: a) $1-x$, $1/2+y$, z; b) x, y, $3/2-z$; c) $1-x$, $-1/2+y$, z.

Tab. III. Se···Se-Abstände zwischen 3,2 und 4,0 Å im Kristallgitter von Cs_4Se_{16}.

Atome	Abstände	Lage des zweiten Atoms
Se1···Se5	3,750(5)	$1-x$, $-0,5+y$, z
Se1···Se5	3,750(5)	$1-x$, $-0,5+y$, $1,5-z$
Se1···Se8	3,701(5)	$-1+x$, y, z
Se1···Se8	3,701(5)	$-1+x$, y, $1,5-z$
Se2···Se5	3,346(4)	$1-x$, $-0,5+y$, z
Se2···Se6	3,844(4)	x, y, z
Se2···Se7	3,856(5)	$1-x$, $-y$, $2-z$
Se2···Se8	3,947(4)	$-1+x$, y, z
Se3···Se6	3,556(4)	x, y, z
Se3···Se7	3,577(5)	$1-x$, $-y$, $2-z$
Se6···Se6	3,504(6)	$1-x$, $-y$, $2-z$
Se7···Se7	3,885(7)	$2-x$, $-y$, $2-z$
Se7···Se8	3,873(5)	$2-x$, $-y$, $2-z$

Se4–Se5 weist die Anionstruktur noch weitere Se–Se-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Baufragmenten auf, die wesentlich kürzer sind als der van der Waals-Abstand von 4,0 Å für Selen [9]. Wie in Abb. 2 ersichtlich wird, werden $[Se_{16}]^{4-}$-Fragmente über schwache Se3–Se9a-Wechselwirkungen der Länge 3,132(4) Å so miteinander verknüpft, daß Doppelketten in Richtung der *b*-Achse entstehen. Diese Doppelketten weisen zusätzliche Se2–Se5c-Wechselwirkungen mit einem Abstand von 3,346(4) Å auf, die nicht in Abb. 2 gezeichnet werden. Weitere Se···Se-Abstände zwischen 3,5 und 4,0 Å werden in Tab. III aufgelistet. Berücksichtigt man die schwache Se3–Se9a-Wechselwirkung, dann erhöht sich die Koordinationszahl von Se3 auf drei; die Koordinationsgeometrie kann anhand der Bindungswinkel von 152,3(1)° für Se2–Se3–Se9a und 103,4(1)° für Se4–Se3–Se9a als verzerrt „T-förmig" (ψ-trigonal bipyramidal) betrachtet werden. Der Se2–Se3-Abstand ist mit 2,356(4) etwas länger als der Se2–Se1-Abstand von 2,344(4) Å, eine Tatsache, die durch den *trans*-Einfluß der Se3–Se9a-Wechselwirkung erklärt werden kann. Allerdings deutet der Se3–Se9a–Se8a-Winkel von 166,3(1)° im Vergleich zum Wert von 95,2(1)° für Se4–Se5–Se6 darauf hin, daß der kovalente Anteil an der Se3–Se9a-Wechselwirkung relativ gering sein muß.

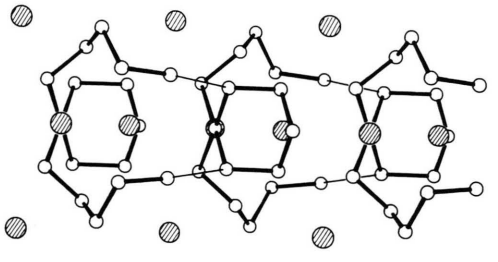

Abb. 2. Die $[Se_{16}^{4-}]_\infty$-Doppelkette in Richtung der *b*-Achse.

Für den Se_6-Ring wird eine Sessel-Konformation beobachtet, wobei Se1 sich −1,383, Se4 1,542 Å versetzt von der Ebene durch die restlichen vier Atome befinden. Die Se_5-Kette weist eine *trans*-Konformation auf, wie auch für die diskreten Se_5^{2-}-Anionen in Rb_2Se_5 [10] sowie Cs_2Se_5 [2] gefunden wurde. Folgende Torsionswinkel wurden berechnet: Se5–Se6–Se7–Se8 −66,4, Se6–Se7–Se8–Se9 −83,0°. α-Na_2Se_5 [11] ist eines der wenigen Beispiele für ein Pentachalkogenid, welches *cis*-konformierte X_5^{2-}-Ketten enthält [12]. Erwartungsgemäß sind die „terminalen" Se–Se-Bindungen in der Se_5-Kette im Durchschnitt kürzer als die „mittleren" Se–Se-Bindungen. Als Folge der stärkeren Se4–Se5-Wechselwirkung im Vergleich zur Se3–Se9a-Wechselwirkung ist der Abstand Se5–Se6 mit 2,326(4) Å etwas länger als Se8–Se9 [2,314(4) Å]; die „mittleren" Bindungen Se6–Se7 und Se7–Se8 weisen Abstände von 2,356(4) bzw. 2,339(5) Å auf. Für Cs_2Se_5 [2] wurden Se–Se-Abstände zwischen 2,29(1) (terminal) und 2,38(1) Å (mittlere Bindung) beobachtet. Die Tatsache, daß die Se–Se-Bindungen in Cs_4Se_{16} sich um höchstens 0,042 Å unterscheiden, wo hingegen für Cs_2Se_5 Differenzen von bis zu 0,09 Å beobachtet werden, deutet zumindest darauf hin, daß eine Teildelokalisierung der negativen Ladung über das ganze $[Se_{16}]^{4-}$-Fragment stattfinden muß.

Für Halogenoselenate(II) ist eine verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie typisch. Zum Beispiel unterscheiden sich die *trans*-ständigen Se–Br-Abstände für das zweiwertige Selen in $[Et_4N][Se_2Br_8]$ um 0,446, in $[n\text{-}Pr_4N]_2[Se_3Br_{12}]$ sogar um 0,621 Å [13]. Der beobachtete Unterschied von 0,564 Å für Se_4 in Cs_4Se_{16} fügt sich zwanglos in diese Reihe. Lediglich ein Beispiel für ein analoges Strukturmotiv in einem Polyselenid ist uns bekannt, nämlich das für das zentrale Selenatom in dem spirobizyklischen Anion $[Se_{11}]^{2-}$ im Salz $[Ph_4P][Se_{11}]$ [14]. In diesem Fall wird sogar eine weitgehend regelmäßige quadratisch-planare Anordnung mit Se–Se-Abständen von 2,65 bzw. 2,66 Å gefunden.

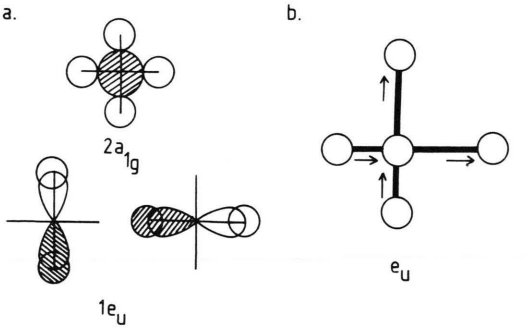

Abb. 3. a) $1e_u$- und $2a_{1g}$-Orbitale für 12-Elektronen-Spezies SeX_4^{2-} (D_{4h}-Symmetrie). b) e_u-Verzerrung (Streckmodus) für quadratisch-planare Spezies SeX_4^{2-}.

Wie oben erläutert, ist die Bildung von linearen asymmetrischen Br–Se···Br-Dreizentren-Vierelektronenbindungen für Bromoselenate(II) charakteristisch. Bedingt durch die relativ ähnlichen Energien der Se4s- und Br4p-Orbitale ist das $1\sigma_g^+$-Orbital für eine solche Dreizentrenbildung durch die merkliche Beteiligung des ersten Atomorbitals deutlich antibindend. Trotz Destabilisierung des bindenden $1\sigma_u^+$-Orbitals kann durch eine Asymmetrisierung der Br–Se···Br-Wechselwirkung die Energie des $1\sigma_g^+$-Orbitals so gesenkt werden, daß ein Energieminimum erreicht wird. Ähnliche Überlegungen sollten auch für Polyselenide gelten. Anhand eines analogen qualitativen MO-Modells haben wir die beobachtete t_{1u}-Verzerrung von oktaedrischen Spezies AsX_6^{3-} (X = Cl, Br, I) ausführlich erläutert [15]. Die besetzten Molekülorbitale für Spezies SeX_4^{2-} mit 12 Valenzelektronen am zentralen Selenatom können für eine regelmäßige D_{4h}-Symmetrie als $1a_{1g}$ (bindend), $1e_u$ ($2\times$bindend), a_{2u} (nichtbindend), b_{1g} (nichtbindend oder antibindend) sowie $2a_{1g}$ (HOMO, antibindend) klassifiziert werden [16]. Das HOMO $2a_{1g}$ entsteht durch eine antisymmetrische Kombination des Selen-4s-Orbitals mit σ-Funktionen (z. B. mit *p*-Orbitalen) der Liganden (Abb. 3). Das LUMO weist $2e_u$-Symmetrie auf. Durch Anwendung der Jahn-Teller-

Tab. IV. Interatomare Abstände (Å) zu den Cäsiumatomen in Cs_4Se_{16}.

Atome	Abstand	Lage des Selenatoms
Cs1···Se1	4,120(5)	$1+x, y, z$
Cs1···Se1	3,730(5)	$1-x, 0{,}5+y, z$
Cs1···Se3	3,827(4)	$1+x, y, z$
Cs1···Se3	3,827(4)	$1+x, y, 1{,}5-z$
Cs1···Se5	3,732(4)	x, y, z
Cs1···Se5	3,732(4)	$x, y, 1{,}5-z$
Cs1···Se8	3,702(4)	x, y, z
Cs1···Se8	3,702(4)	$x, y, 1{,}5-z$
Cs1···Se9	3,572(4)	$2-x, 0{,}5+y, z$
Cs1···Se9	3,572(4)	$2-x, 0{,}5+y, 1{,}5-z$
Cs2···Se2	3,833(4)	x, y, z
Cs2···Se2	3,833(4)	$x, y, 1{,}5-z$
Cs2···Se4	3,695(4)	x, y, z
Cs2···Se4	3,970(4)	$1-x, -0{,}5+y, z$
Cs2···Se5	4,242(4)	x, y, z
Cs2···Se5	4,242(4)	$x, y, 1{,}5-z$
Cs2···Se6	4,026(4)	x, y, z
Cs2···Se6	4,026(4)	$x, y, 1{,}5-z$
Cs2···Se8	3,840(4)	x, y, z
Cs2···Se8	3,840(4)	$x, y, 1{,}5-z$
Cs2···Se9	3,620(4)	x, y, z
Cs2···Se9	3,620(4)	$x, y, 1{,}5-z$
Cs3···Se2	4,057(4)	$1-x, -y, 2-z$
Cs3···Se2	4,057(4)	$1-x, 0{,}5+y, z$
Cs3···Se5	3,743(4)	x, y, z
Cs3···Se5	3,743(4)	$x, 0{,}5-y, 2-z$
Cs3···Se6	4,213(3)	x, y, z
Cs3···Se6	4,213(3)	$x, 0{,}5-y, 2-z$
Cs3···Se7	3,710(3)	x, y, z
Cs3···Se7	3,710(3)	$x, 0{,}5+y, 2-z$
Cs3···Se8	3,769(3)	$2-x, -y, 2-z$
Cs3···Se8	3,769(3)	$2-x, 0{,}5+y, z$
Cs3···Se9	3,596(4)	$2-x, -y, 2-z$
Cs3···Se9	3,596(4)	$2-x, 0{,}5+y, z$
Cs4···Se3	4,009(3)	x, y, z
Cs4···Se3	4,009(3)	$x, 0{,}5-y, 2-z$
Cs4···Se5	3,932(4)	x, y, z
Cs4···Se5	3,932(4)	$x, 0{,}5-y, 2-z$
Cs4···Se6	3,789(3)	x, y, z
Cs4···Se6	4,182(3)	$1-x, -y, 2-z$
Cs4···Se6	3,789(3)	$x, 0{,}5-y, 2-z$
Cs4···Se6	4,182(3)	$1-x, 0{,}5+y, z$
Cs4···Se7	3,995(3)	$1-x, -y, 2-z$
Cs4···Se7	3,995(3)	$1-x, 0{,}5+y, z$
Cs4···Se9	3,651(4)	$1-x, -y, 2-z$
Cs4···Se9	3,651(4)	$1-x, 0{,}5+y, z$

Theorie 2. Ordnung stellt man fest, daß solche 12-Elektronen-Spezies instabil in bezug auf eine e_u-Verzerrung (Abb. 3) sein müssen. Die beobachtete Koordinationsgeometrie für Se4 in Cs_4Se_{16} läßt sich somit zwanglos erklären, wobei bemerkt werden muß, daß offensichtlich für solche Se–Se···Se-Dreizentrenbindungen wesentlich längere Se···Se-Wechselwirkungen charakteristisch sind [z.B. Cs_2Se_5]. Auch für Schwefel in dem Polyanion $[Sb_4S_7]^{2-}$ haben wir eine, in diesem Fall weitgehend regelmäßige, quadratisch-planare Anordnung gefunden [17].

Cs–Se-Abstände sind in Tab. IV angegeben. Während für Cs1 zehn Nachbarn mit d(Cs–Se) < 4,5 Å gefunden werden, weisen Cs2–Cs4 jeweils eine Koordinationszahl von zwölf auf.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

[1] H. Sommer und R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. **429,** 118 (1977).
[2] P. Böttcher, Z. Anorg. Allg. Chem. **461,** 13 (1980).
[3] U. Kretschmann und P. Böttcher, Z. Naturforsch. **40b,** 895 (1985).
[4] P. Böttcher, Angew. Chem. **100,** 781 (1988).
[5] P. Böttcher und U. Kretschmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **523,** 145 (1985).
[6] W. S. Sheldrick und H.-J. Häusler, Z. Anorg. Allg. Chem. **561,** 149 (1988).
[7] W. S. Sheldrick, Z. Naturforsch. **43b,** 249 (1988).
[8] Y. Miyamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **19,** 1813 (1980).
[9] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, New York (1960).
[10] P. Böttcher, Z. Kristallogr. **150,** 65 (1979).
[11] P. Böttcher und R. Keller, Z. Naturforsch. **39b,** 577 (1984).
[12] A. Müller und E. Diemann, Adv. Inorg. Chem. **31,** 89 (1987).
[13] B. Krebs, E. Lührs und F.-P. Ahlers, Angew. Chem. **101,** 190 (1989).
[14] B. Krebs, zitiert in Lit. [4].
[15] W. S. Sheldrick und C. Horn, Z. Naturforsch. **44b,** 405 (1989).
[16] B. M. Gimarc, Molecular Structure and Bonding – The Qualitative Molecular Orbital Approach, p. 64, Academic Press, New York (1979).
[17] W. S. Sheldrick und H.-J. Häusler, Z. Anorg. Allg. Chem. **557,** 105 (1988).