

Synthese und Strukturuntersuchungen von Iodocupraten(I)

XII. $[(\text{DMF})_2\text{H}]^\frac{1}{\infty}[\text{Me}_3\text{X}_4]^\frac{1}{\infty}$ -Halogenometallate(I)

mit neuartigen Tetraederdreifachketten [1]

Syntheses and Structure Analyses of Iodocuprates(I)

XII. $[(\text{DMF})_2\text{H}]^\frac{1}{\infty}[\text{Me}_3\text{X}_4]^\frac{1}{\infty}$ -Halometallates(I) with New Tetrahedratriples Chains [1]

Roman Frydrych, Thomas Muschter, Irene Brüdgam und Hans Hartl*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33 (BRD)

Z. Naturforsch. **45b**, 679–688 (1990); eingegangen am 3. November 1989

Halocuprates(I), Haloargentates(I), N,N-Dimethylformamidinium, Crystal Structure, Vibrational Spectra

N,N-Dimethylformamidinium-halometallates(I), $[(\text{DMF})_2\text{H}][\text{Me}_3\text{X}_4]$ with $\text{Me}_3\text{X}_4 = \text{Cu}_3\text{I}_4^-$, $\text{Cu}_3\text{I}_2\text{Br}_2^-$, $\text{Cu}_3\text{I}_3\text{Cl}^-$, $\text{Ag}_3\text{CuI}_4^-$, Ag_3I_4^- , $\text{Ag}_3\text{I}_3\text{Br}^-$ and $\text{Ag}_3\text{I}_3\text{Cl}^-$ were obtained by reacting CuI or AgI with HI, HBr or HCl in DMF. The crystal structures of the isostructural compounds (space group Pccn) are built by hydrogen-bridged DMF molecules, $(\text{DMF})_2\text{H}^+$, as cations and a new type of polymeric anion formed by edge sharing tetrahedra triple chains. The chains consist of a double layer of halogen atoms where Cu(I) and Ag(I) cations are located in tetrahedral holes. There are two kinds of halogen positions in the chains. One of them bridges two metal ions, the other is coordinated by four metal ions. In the anion chains $^\frac{1}{\infty}[\text{Cu}_3\text{I}_2\text{Br}_2^-]$, $^\frac{1}{\infty}[\text{Cu}_3\text{I}_3\text{Cl}^-]$, $^\frac{1}{\infty}[\text{Ag}_3\text{I}_3\text{Br}^-]$ and $^\frac{1}{\infty}[\text{Ag}_3\text{I}_3\text{Cl}^-]$ the lighter halogen atoms occupy the positions bridging two metal ions. The O–H–O distances range from 235–243 pm. They indicate strong hydrogen-bonding between the two DMF molecules in the $(\text{DMF})_2\text{H}^+$ cations.

Einleitung

Die Strukturchemie der Halogenocuprate(I) und -argentate(I) zeigt eine Mannigfaltigkeit, die man innerhalb dieser Substanzklasse früher nicht erwartet hätte. Die Verknüpfung von Koordinationstetraedern über gemeinsame Ecken und Kanten, bei Halogenocupraten(I) sogar über Flächen, bietet viele Variationsmöglichkeiten; es überrascht aber trotzdem immer wieder, daß so viele unterschiedliche Strukturvarianten auch tatsächlich auftreten. Der Typ der jeweiligen Anionenstruktur wird vom beteiligten Gegenkation und den Synthesebedingungen bestimmt [2]. Durch Variation der Kationen wurde in den letzten Jahren eine große Zahl von Halogenometallaten(I) $[\text{Me}_m\text{X}_n]^{(n-m)-}$ (Me = Cu(I), Ag(I); X = I, Br, Cl) mit teilweise sehr ungewöhnlichen Anionenstrukturen dargestellt und durch Röntgenstrukturaufklärung beschrieben. So konnten z. B. von Iodocupraten(I) der Zusammensetzung $^\frac{1}{\infty}[\text{Cu}_3\text{I}_4^-]$ bisher drei unterschiedliche Kettenstrukturen nachgewiesen werden. In diesen Ketten sind die CuI_4 -Tetraeder entweder über gemeinsame Flächen

$([\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Cu}_3\text{I}_4])$ [3], über gemeinsame Kanten $([\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_3][\text{Cu}_3\text{I}_4])$ [4] oder abwechselnd über gemeinsame Flächen und Kanten $([\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4][\text{Cu}_3\text{I}_4])$ [4] verknüpft [Abb. 1]. Im

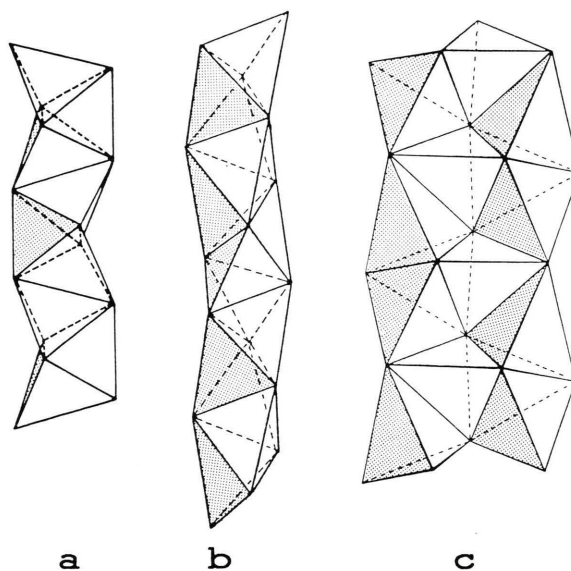


Abb. 1. Polyederdarstellung bisher bekannter Iodocuprate(I) $^\frac{1}{\infty}[\text{Cu}_3\text{I}_4^-]$. Kationen: a) $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]^+$ [4], b) $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ [3], c) $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_3]^+$ [4].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Hans Hartl.

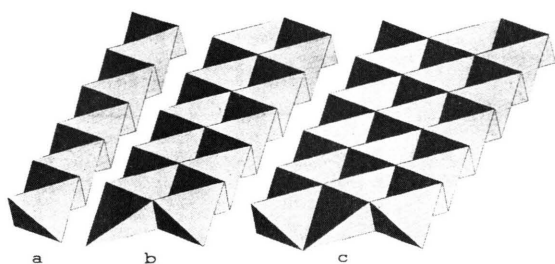


Abb. 2. Polyederdarstellung kantenverknüpfter Iodomallate(I) der Zusammensetzung $\frac{1}{x}[\text{MeI}_2^-]$ (a), $\frac{1}{x}[\text{Me}_2\text{I}_3^-]$ (b), $\frac{1}{x}[\text{Me}_3\text{I}_4^-]$ (c).

$[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4][\text{Ag}_3\text{I}_4]$ liegt eine Kettenstruktur vor, bei der AgI_4 -Tetraeder über gemeinsame Kanten und Ecken verbunden sind [5], und im $[(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2^+[\text{Ag}_3\text{I}_4]^-$ wurde eine Schichtstruktur nachgewiesen, in der AgI_4 -Tetraederdoppelketten über gemeinsame Ecken vernetzt sind [6]. Eine Tetraederdreifachkette, wie sie in Abb. 2c abgebildet ist, vermißten wir bisher. Beispiele für Tetraedereinfachketten $\frac{1}{x}[\text{MeI}_2^-]$ vom SiSi_2 -Typ und Tetraederdoppelketten $\frac{1}{x}[\text{Me}_2\text{I}_3^-]$ (Abb. 2a und 2b) sind seit längerem bekannt [7–9], und es war nicht einzusehen, warum die Dreifachkette nicht darstellbar sein sollte.

Zum Erfolg führte die Umsetzung von CuI mit HI in N,N-Dimethylformamid (DMF), bei der ein Dimethylformamidinium-tetraiodotricuprat(I) $(\text{DMF})_2\text{H}^+[\text{Cu}_3\text{I}_4]^-$ mit der gewünschten Kettenstruktur isoliert werden konnte. Analoge Reaktionen von CuI und AgI mit HI, HBr und HCl lieferten eine Reihe von isostrukturellen Verbindungen $[(\text{DMF})_2\text{H}]_x[\text{Me}_3\text{I}_{4-n}\text{X}_n]^-$ mit $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}; \text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ und $n = 0$ bis 2. Über die Darstellung, Strukturuntersuchungen und Schwingungsspektren der $(\text{DMF})_2\text{H}^+$ -Halogenometallate(I) Cu_3I_4^- , $\text{Cu}_3\text{I}_2\text{Br}_2^-$, $\text{Cu}_3\text{I}_3\text{Cl}^-$, $\text{Ag}_3\text{I}_3\text{Br}^-$, $\text{Ag}_3\text{I}_3\text{Cl}^-$ und $\text{Ag}_2\text{CuI}_4^-$ wird im folgenden berichtet.

Experimenteller Teil

Darstellung von Verbindungen des Typs $\text{H}[\text{Me}_3\text{X}_4] \cdot 2 \text{DMF}$

Zur Darstellung der Verbindungen $\text{H}[\text{Me}_3\text{X}_4] \cdot 2 \text{DMF}$ ($\text{Me} = \text{Ag}, \text{Cu}; \text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) werden CuI bzw. AgI in DMF aufgeschlämmt und durch Einleiten von HCl-, HBr- oder HI-Gas entsprechend den unten angegebenen Vorschriften

umgesetzt. Die Reaktionen sind beendet, wenn sich das eingesetzte Metallhalogenid vollständig gelöst hat. Weiteres Einleiten von HI bzw. HBr führt im Falle des AgI zu Verbindungen des Typs $\text{H}[\text{Ag}_2\text{I}_2\text{X}] \cdot 2 \text{DMF}$ (Struktur: Tetraederdoppelketten) und danach zu sirupösen Lösungen unbekannter Zusammensetzung. Bei den Umsetzungen von AgI mit HCl bzw. von CuI mit HI, HBr und HCl konnte dieses Verhalten nicht beobachtet werden. Die Zugabe von Cu-Pulver bzw. Cu-Netzen während der Darstellung bzw. Kristallisation der Kupferkomplexe verhindert (verlangsamt) die Entstehung von Cu(II)-Verbindungen. Die kristallisierten Produkte werden abgesaugt, jedoch nicht bis zur Trockene; die endgültige Trocknung erfolgt zwischen Tonplatten, da sonst Zersetzung eintritt.

$\text{H}[\text{Ag}_3\text{I}_4] \cdot 2 \text{DMF}$:

In eine Suspension von 7,5 g (31,9 mmol) Silberiodid in 30 g Dimethylformamid werden bei 40–50 °C 1,1 g (8,60 mmol) Iodwasserstoff eingeleitet, bis sich nach einer Stunde das gesamte Silberiodid gelöst hat. Nach einigen Tagen kristallisieren bei R.T. farblose Nadeln. Die Ausbeute beträgt 2,9 g, das sind 28% bezogen auf AgI. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 152–155 °C; die Schmelze ist hellbraun gefärbt.

Elementaranalytische Daten: $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{I}_4\text{Ag}_3$, $M = 978,41 \text{ g mol}^{-1}$:

Ber. C 7,37 H 1,55 N 2,86 I 51,88 Ag 33,08,
Gef. C 7,30 H 1,52 N 2,86 I 51,92 Ag 32,67.

Pulverdiagramm (d-Werte in pm; relative Intensitäten in Klammern):

1200 (53); 825,9 (96); 524,6 (16); 454,5 (14); 429,3 (15); 391,7 (100); 345,3 (28); 318,5 (5); 302,1 (18); 296,2 (30); 291,2 (28); 285,4 (1); 263,8 (21); 245,3 (35); 240,4 (47); 237,4 (64); 234,9 (59); 219,6 (41); 214,3 (21); 205,8 (24); 201,4 (17); 197,7 (25); 191,9 (6); 186,4 (8).

$\text{H}[\text{Ag}_3\text{I}_3\text{Br}] \cdot 2 \text{DMF}$:

In eine Suspension von 7,5 g (31,9 mmol) Silberiodid in 60 g Dimethylformamid werden bei 50–60 °C 0,4 g (4,94 mmol) Bromwasserstoff eingeleitet. Innerhalb von 30 min löst sich das Silberiodid. Nach einigen Stunden kristallisieren bei R.T. farblose Nadeln. Die Ausbeute beträgt 3,5 g, das sind 35% bezogen auf AgI. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 144–148 °C; die Schmelze ist hellbraun gefärbt.

Elementaranalytische Daten: $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{BrI}_3\text{Ag}_3$, $M = 931,42 \text{ g mol}^{-1}$:

Ber. C 7,74 H 1,62 N 3,01 Br 8,58 I 40,87 Ag 34,74,
Gef. C 7,78 H 1,65 N 3,02 Br 8,27 I 38,52 Ag 35,05.

Pulverdiagramm (d-Werte in pm; relative Intensitäten in Klammern):

1177 (41); 807,9 (100); 586,9 (1); 537,9 (2); 514,4 (10); 447,0 (4); 425,5 (3); 392,4 (11); 386,6 (29); 377,9 (6); 340,9 (9); 332,2 (2); 324,2 (1); 312,3 (1); 297,5 (5); 290,7 (14); 288,5 (18); 268,8 (2); 259,3 (6); 242,7 (11); 235,1 (37); 232,5 (25); 229,2 (8); 217,4 (10); 211,5 (6); 202,2 (13); 198,1 (4); 195,7 (11); 191,5 (7); 183,7 (2).

$H[Ag_3I_3Cl] \cdot 2DMF$:

In eine Suspension von 7,5 g (31,9 mmol) Silberiodid in 30 g Dimethylformamid wurden bei 50–60 °C 0,7 g (19,2 mmol) Chlorwasserstoff eingeleitet. Innerhalb von 15 min löst sich das Silberiodid. Nach einigen Tagen kristallisieren farblose Nadeln bei 0 °C aus. Die Ausbeute beträgt 2,5 g, das sind 27% bezogen auf AgI. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 135–137 °C; die Schmelze ist hellgelb gefärbt.

Elementaranalytische Daten: $C_6H_{15}N_2O_2ClI_3Ag_3$,
M = 886,96 g mol⁻¹:

Ber. C 8,13 H 1,70 N 3,16 Cl 4,00 I 42,92 Ag 36,49,
Gef. C 8,00 H 1,61 N 2,92 Cl 4,56 I 41,96 Ag 36,46.

Pulverdiagramm (d-Werte in pm, relative Intensitäten in Klammern):

1178 (71); 803,3 (64); 588,2 (1); 536,4 (9); 511,5 (11); 444,0 (5); 425,9 (3); 398,2 (11); 384,1 (29); 377,0 (30); 351,6 (6); 338,5 (7); 295,5 (7); 287,8 (100); 269,2 (17); 268,2 (17); 256,8 (6); 241,0 (16); 233,8 (94); 231,8 (78); 229,3 (18); 216,2 (11); 211,8 (14); 200,7 (8); 194,8 (26); 190,2 (12).

$H[Cu_3I_4] \cdot 2DMF$:

In eine Suspension von 10,0 g (52,5 mmol) Kupfer(I)iodid und 1,0 g Kupferpulver in 30 g Dimethylformamid werden bei 50–60 °C 4,1 g (32,1 mmol) Iodwasserstoff eingeleitet, bis sich nach einer Stunde das gesamte Kupfer(I)iodid gelöst hat. Nach einigen Tagen kristallisieren bei –20 °C hellgelbe Nadeln. Die Ausbeute beträgt 7,3 g, das sind 49% bezogen auf CuI. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 146–149 °C; die Schmelze ist dunkelbraun gefärbt.

Elementaranalytische Daten: $C_6H_{15}N_2O_2I_4Cu_3$,
M = 845,42 g mol⁻¹:

Ber. C 8,52 H 1,79 N 3,31 Cu 22,55,
Gef. C 8,31 H 1,76 N 3,24 Cu 22,41.

Pulverdiagramm (d-Werte in pm; relative Intensitäten in Klammern):

1177 (23); 829,8 (100); 525,0 (4); 440,3 (8); 415,0 (21); 378,7 (62); 337,6 (25); 325,7 (18); 296,9 (22); 284,6 (12); 276,7 (22); 255,9 (9); 234,4 (44); 230,2 (17); 225,8 (7); 215,5 (4); 210,7 (37); 207,0 (10); 203,8 (5); 199,6 (1); 195,3 (21); 192,7 (29); 186,5 (11); 183,3 (2).

$H[Cu_3Br_2I_2] \cdot 2DMF$:

In eine Suspension von 10,0 g (52,5 mmol) Kupfer(I)iodid und 1,0 g Kupferpulver in 30 g Dimethylformamid werden bei 50–60 °C 3,0 g (37,1 mmol) Bromwasserstoff eingeleitet, bis sich nach 30 min das gesamte Kupfer(I)iodid gelöst hat. Nach einigen Stunden kristallisieren bei R.T. klare, hellgelbe Nadeln. Die Ausbeute beträgt 4,2 g, das sind 32% bezogen auf CuI. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 148–152 °C; die Schmelze ist dunkelbraun gefärbt.

Elementaranalytische Daten: $C_6H_{15}N_2O_2Br_2I_2Cu_3$,
M = 751,44 g mol⁻¹:

Ber. C 9,59 H 2,01 N 3,73 Cu 25,37,
Gef. C 9,15 H 1,87 N 3,52 Cu 24,85.

Pulverdiagramm (d-Werte in pm; relative Intensitäten in Klammern):

1159 (60); 813,8 (100); 515,7 (8); 423,3 (16); 406,9 (20); 386,8 (8); 373,4 (100); 332,1 (37); 320,1 (17); 292,1 (29); 282,1 (8); 277,6 (13); 275,1 (10); 271,2 (15); 250,1 (16); 231,9 (45); 228,1 (37); 222,5 (8); 212,0 (4); 208,0 (47); 206,1 (17); 203,5 (13); 199,4 (6); 193,3 (43); 190,6 (13); 188,4 (20); 185,7 (4); 183,1 (19).

$H[Cu_3I_3Cl] \cdot 2DMF$:

In eine Suspension von 10,0 g (52,5 mmol) Kupfer(I)iodid und 1,0 g Kupferpulver in 30 g Dimethylformamid werden bei 40–50 °C 1,8 g (49,3 mmol) Chlorwasserstoff eingeleitet. Innerhalb von 30 min löst sich das gesamte Kupfer(I)iodid. Nach einigen Stunden kristallisieren bei R.T. klare, hellgelbe Nadeln. Die Ausbeute beträgt 2,9 g, das sind 22% bezogen auf CuI. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 125–129 °C; die Schmelze ist dunkelbraun gefärbt.

Elementaranalytische Daten: $C_6H_{15}N_2O_2ClI_3Cu_3$,
M = 753,97 g mol⁻¹:

Ber. C 9,56 H 2,01 N 3,72 Cu 25,28,
Gef. C 9,53 H 1,93 N 3,53 Cu 24,40.

Pulverdiagramm (d-Werte in pm; relative Intensitäten in Klammern):

1178 (46); 823,8 (89); 522,8 (8); 436,8 (15); 411,3 (17); 376,8 (100); 350,9 (7); 335,7 (39); 322,8 (19); 295,0 (31); 280,9 (16); 273,9 (13); 252,9 (17); 233,7

(44); 231,6 (40); 229,9 (37); 224,3 (7); 213,8 (13); 209,6 (42); 204,8 (9); 201,2 (4); 194,8 (37); 190,1 (19); 184,6 (9).

$H[Ag_2CuI_4] \cdot 2DMF$:

In eine Suspension von 5,0 g (0,263 mol) Kupfer(I)iodid, 6,2 g (0,264 mol) Silberiodid und 0,5 g Kupferpulver in 30 g Dimethylformamid werden bei 40–60 °C 3,8 g (0,0297 mol) Iodwasserstoff eingeleitet. Nach einer Stunde haben sich die Metalliodide gelöst, die Gaseinleitung wird abgebrochen. Nach einigen Tagen kristallisieren bei R.T. klare, hellgelbe Nadeln. Die Ausbeute beträgt 3,9 g, das sind 32% bezogen auf AgI. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 145–148 °C; die Schmelze ist braun gefärbt.

Elementaranalytische Daten: $C_6H_{15}N_2O_2I_4Ag_2Cu$, $M = 934,08 \text{ g mol}^{-1}$:

Ber. C 7,72 H 1,62 N 3,00 Ag 23,10 Cu 6,80,
Gef. C 7,58 H 1,61 N 2,95 Ag 23* Cu 6,5*.

* mit FAAS gemessen.

Pulverdiagramm (d-Werte in pm; relative Intensitäten in Klammern):

1177 (30); 821,9 (100); 594,0 (1); 519,7 (7); 448,1 (6); 423,9 (6); 410,0 (5); 386,5 (50); 377,0 (5); 342,1 (16); 331,4 (3); 314,4 (2); 299,3 (9); 292,0 (12);

288,5 (10); 273,8 (2); 261,5 (10); 242,5 (12); 238,2 (22); 236,0 (22); 232,9 (28); 217,2 (17); 214,8 (10); 212,8 (7); 207,0 (1); 205,2 (4); 199,1 (6); 196,9 (13); 193,3 (3); 190,1 (2).

Kristalldaten und Strukturbestimmung

Die Phasenzusammensetzung bzw. -reinheit der Reaktionsprodukte wurde mit Pulverbeugungsdiagrammen überprüft (automatisches Pulverdiffraktometer Philips PW 1700, CuK_{α} /Graphitmonochromator). Zur Strukturaufklärung geeignete Einkristalle wurden anhand von Einkristallaufnahmen (Weissenberg- und Präzessionsverfahren) ausgewählt. Alle untersuchten Verbindungen sind isostrukturell und kristallisieren mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle in der orthorhombischen Raumgruppe Pccn. Die Gitterkonstanten wurden mit Reflexen hoher Beugungswinkel verfeinert. Die Intensitätsmessungen auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (STOE) wurden mit MoK_{α} -Strahlung (Graphitmonochromator, ω -Abtastung) im Beugungswinkelbereich $4,9 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ durchgeführt (Tab. I). Die Lageparameter der Schweratome von $H[Cu_3I_4] \cdot 2DMF$ wurden mit direkten Methoden (MULTAN [10])

Tab. I. Kristalldaten und experimentelle Daten der Strukturaufklärungen.

	$H[Ag_2CuI_4] \cdot 2DMF$	$H[Ag_3I_3Br] \cdot 2DMF$	$H[Ag_3I_3Cl] \cdot 2DMF$	$H[Cu_3I_4] \cdot 2DMF$	$H[Cu_3I_2Br_2] \cdot 2DMF$	$H[Cu_3I_3Cl] \cdot 2DMF$
Gitterkonstanten [pm]	a: 1643,8(4) b: 1697,6(4) c: 692,0(2)	1620,7(4) 1710,7(4) 690,3(2)	1603,7(4) 1710,7(4) 683,7(2)	1654,9(4) 1659,9(4) 660,9(2)	1624,0(4) 1647,7(4) 642,8(2)	1632,7(4) 1659,6(4) 647,3(2)
V [10^6 pm^3]	1931,0	1913,9	1875,7	1815,4	1720,0	1753,9
$d_{\text{rönt}}$ [$\text{mg} \cdot \text{mm}^{-3}$]	3,21	3,23	3,15	3,09	2,90	2,83
μ für MoK_{α} [mm^{-1}]	8,90	9,38	7,61	10,10	10,60	8,59
Gemessene Reflexe	1691	1465	1607	1548	1508	1546
Reflexe $< 3\sigma_1$	586	362	615	333*	377*	624
Anzahl der verfeinerten Parameter	88	88	88	78	78	88
F(000)	1664	1664	1592	1508	1472	1376
Maximale Restelektronendichte	1,06	1,03	0,92	1,21	1,29	1,13
Gewichtungsschema	$w = 2,42/(\sigma^2(F_o))$	$w = 1,90/(\sigma^2(F_o) + 0,001(F_o)^2)$	$w = 2,27/(\sigma^2(F_o) + 0,0005(F_o)^2)$	$w = (A+B \cdot F_o + C \cdot F_o^2)^{-1}$ $A = 0, B = 0,35,$ $C = 118$	$w = (A+B \cdot F_o + C \cdot F_o^2)^{-1}$ $A = 0, B = 0,34,$ $C = 170$	$w = 2,13/(\sigma^2(F_o))$
max. shift/error	0,1	0,1	0,3	0,01	0,06	0,11
R-Wert	4,7	4,6	5,7	4,5	4,2	5,3
R_w -Wert	4,0	5,5	6,0	5,2	4,6	4,3

* = Reflexe $< 2\sigma_1$.

ermittelt, die der Leichtatome durch Differenz-Fouriersynthesen. Die Lageparameter der Atome von $\text{H}[\text{Cu}_3\text{I}_4] \cdot 2\text{DMF}$ wurden dann jeweils als Startkoordinaten zur Verfeinerung der übrigen Strukturen eingesetzt. Zur Verfeinerung der Atomlagen, die mit zwei unterschiedlichen Atomsorten statistisch besetzt sind (I/Br, I/Cl oder Ag/Cu), wurden die beiden Atomtypen auf diesen Positionen mit entsprechenden Populationsparametern isotrop verfeinert. Diese Art der Parameterverfeinerung war günstiger als die Verfeinerung mit gemittelten Atomformfaktoren, die nur zu gemittelten Atomlagen führt. Bei den Verbindungen mit zwei statistisch auf eine Position verteilten Ha-

Tab. II. Fraktionelle Atomkoordinaten und mittlere Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2$] von $\text{H}[\text{Cu}_3\text{I}_4] \cdot 2\text{DMF}$ (die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
I(1)	0,1610(1)	0,0037(1)	0,6449(1)	0,0498
I(2)	0,1534(1)	0,6677(1)	0,6449(1)	0,0350
Cu(1)	0,2498(1)	0,5750(1)	0,8940(3)	0,0616
Cu(2)	1/4	3/4	0,8947(4)	0,0568
C(1)	0,065(2)	0,073(2)	0,149(3)	0,067
C(2)	0,019(2)	0,179(2)	0,390(4)	0,081
C(3)	0,159(1)	0,174(1)	0,275(3)	0,051
N(1)	0,085(1)	0,143(1)	0,266(2)	0,045
O(1)	0,179(1)	0,232(1)	0,383(2)	0,058

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Tab. III. Abstände [pm] und Winkel [°] in den untersuchten Halogenoargentaten(I).

Bindung	$\text{H}[\text{Ag}_2\text{CuI}_4] \cdot 2\text{DMF}$	$\text{H}[\text{Ag}_3\text{I}_3\text{Br}] \cdot 2\text{DMF}$	$\text{H}[\text{Ag}_3\text{I}_3\text{Cl}] \cdot 2\text{DMF}$
Ag(1)–X(1)	–	269,9(6)/273,3(6)	259,2(19)/259,4(19)
Cu(1)–I(1)	264,8(9)/267,5(9)	–	–
Ag(1)–I(1)	268,7(3)/269,2(3)	270,1(3)/271,9(3)	276,5(9)/277,5(9)
Cu(1)–I(2)	268,9(9) 2×	–	–
Ag(1)–I(2)	285,7(3) 2×	294,9(1)/297,3(1)	294,5(2)/297,1(2)
Ag(2)–I(2)	284,7(2) 2×/285,0(2) 2×	287,4(1) 4×	287,7(2) 4×
Ag(1)···Ag(1)′	346,1(3)	345,2(1)	341,9(2)
Ag(1)···Cu(1)	316,4(6)	–	–
Cu(1)···Cu(1)′	350,0(9)	–	–
Ag(2)···Ag(2)′	346,1(2)	345,2(1)	341,9(2)
Ag(1)···Ag(2)	313,3(2)	319,7(1)	321,3(2)
Cu(1)···Ag(2)	326,5(6)	–	–
C(1)–N(1)	144(2)	145(2)	142(2)
C(2)–N(1)	146(2)	146(2)	147(3)
C(3)–N(1)	130(2)	131(2)	130(3)
C(3)–O(1)	126(2)	125(2)	122(3)
O(1)···O(1)″	243(2)	239(2)	236(3)
Ag(1)–X(1)–Ag(1)′	–	78,9(4)	82,5(8)
Ag(1)–I(1)–Ag(1)′	80,1(1)	79,1(2)	76,2(2)
Cu(1)–I(1)–Cu(1)′	82,2(2)	–	–
X(1)–Ag(1)–X(1)′	–	127,2(5)	113,4(9)
I(1)–Ag(1)–I(1)′	120,8(1)	114,1(3)	118,1(3)
I(1)–Cu(1)–I(1)′	123,0(2)	–	–
X(1)–Ag(1)–I(1)	–	122,1(4)	115,4(8)
X(1)–Ag(1)–I(2)	–	104,1(3)–105,4(3)	103,1(8)–111,7(8)
I(1)–Ag(1)–I(2)	102,0(1)–110,1(1)	105,3(2)–112,1(2)	106,1(2)–108,7(2)
I(1)–Cu(1)–I(2)	111,3(2)–116,1(2)	–	–
I(2)–Ag(1)–I(2)′	112,0(1)	110,8(2)	110,8(2)
I(2)–Cu(1)–I(2)′	110,7(2)	–	–
I(2)–Ag(2)–I(2)′	105,1(1)–116,3(1)	106,1(1)–116,3(1)	105,9(1)–115,6(1)
C(1)–N(1)–C(2)	115(2)	116(2)	114(3)
C(1)–N(1)–C(3)	122(2)	124(2)	126(3)
C(2)–N(1)–C(3)	123(2)	117(2)	120(3)
N(1)–C(3)–O(1)	121(2)	126(2)	127(3)

In $\text{H}[\text{Ag}_3\text{I}_3\text{Br}] \cdot 2\text{DMF}$ ist X(1) = Br(1), in $\text{H}[\text{Ag}_3\text{I}_3\text{Cl}] \cdot 2\text{DMF}$ ist X(1) = Cl(1). Atome, die mit ′ gekennzeichnet sind, werden durch eine Gleitspiegelebene ($1/2-x, y, 1/2+z$) erzeugt, O(1)″ durch eine zweizählige Drehachse ($3/2-x, 1/2-y, z$).

logensorten konnte auf diese Weise eine Lokalisierung der beiden Atomtypen in jeweils vernünftigen Abständen zum Metall (Cu, Ag) gefunden werden. Für diese Rechnungen wurde das Programmsystem SHELX 76 [11] benutzt. Auf lange belichteten Präzessionsaufnahmen konnten keine Überstrukturreflexe entdeckt werden, die auf eine geordnete Verteilung der Atome auf diesen Positionen hingewiesen hätten. In Tab. II sind stellvertretend für die anderen Verbindungen die Atomkoordinaten und mittleren Temperaturfaktoren für $\text{H}[\text{Cu}_3\text{I}_4] \cdot 2\text{DMF}$ angegeben. Die genauen Lageparameter der anderen Verbindungen sind ebenso wie zusätzliche Angaben über die Strukturklärung und Listen der berechneten und beobachteten Strukturfaktoren beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt. Diese Daten können unter Angabe der Hinterlegungsnummer

CSD 54497, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel enthalten die Tabellen III und IV.

Beschreibung und Diskussion der Strukturen

Die Anionen in den untersuchten Halogenometallaten(I) $[(\text{DMF})_2\text{H}]_n^+[\text{Me}_3\text{I}_{4-n}\text{X}_n]^-$ (mit $\text{Me} = \text{Cu}/\text{Ag}$; $\text{X} = \text{I}/\text{Br}/\text{Cl}$; $n = 0, 1, 2$) bilden Tetraederdreifachketten, bei denen die MeX_4 -Tetraeder über jeweils 2 bzw. 4 Kanten miteinander verknüpft sind. Jede Kette besteht aus einem doppel-lagigen Band von dichtgepackten Halogenidionen, in dessen Tetraederlücken Cu(I)- oder Ag(I)-Ionen sitzen, dessen quadratisch pyramidale Lücken aber leer sind (Abb. 3). Die Ketten enthalten zwei kristallographisch und strukturell unterschiedliche Halogenatome. Enthalten die Halogenometallate

Tab. IV. Abstände [pm] und Winkel [°] in den untersuchten Halogenocupraten(I).

Bindung	$\text{H}[\text{Cu}_3\text{I}_4] \cdot 2\text{DMF}$	$\text{H}[\text{Cu}_3\text{I}_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{DMF}$	$\text{H}[\text{Cu}_3\text{I}_3\text{Cl}] \cdot 2\text{DMF}$
$\text{Cu}(1) - \text{X}(1)$	—	$247,1(2) \times$	$254,3(13)/257,3(13)$
$\text{Cu}(1) - \text{I}(1)$	$257,2(2)/257,6(2)$	—	$250,2(3)/251,4(3)$
$\text{Cu}(1) - \text{I}(2)$	$275,6(2)/276,8(2)$	$272,9(2)/273,6(2)$	$275,8(3)/276,4(3)$
$\text{Cu}(2) - \text{I}(2)$	$267,4(2)/267,6(2)$	$266,2(2)/266,4(2)$	$266,6(3)/266,8(3)$
$\text{Cu}(1) \cdots \text{Cu}(1)'$	$330,4(4)$	$321,4(3)$	$323,7(4)$
$\text{Cu}(2) \cdots \text{Cu}(2)'$	$330,4(3)$	$321,4(3)$	$323,7(4)$
$\text{Cu}(1) \cdots \text{Cu}(2)$	$289,7(2)$	$290,8(2)$	$295,4(4)$
$\text{C}(1) - \text{N}(1)$	$147(3)$	$145(2)$	$145(2)$
$\text{C}(2) - \text{N}(1)$	$145(3)$	$145(3)$	$148(2)$
$\text{C}(3) - \text{N}(1)$	$129(2)$	$131(2)$	$131(2)$
$\text{C}(3) - \text{O}(1)$	$127(2)$	$126(2)$	$124(2)$
$\text{O}(1) \cdots \text{O}(1)''$	$242(2)$	$240(2)$	$235(2)$
$\text{O}(1) - \text{H}(1)$	—	$150,1/93,9$	—
$\text{Cu}(1) - \text{X}(1) - \text{Cu}(1)'$	—	$81,2(1)$	$78,5(4)$
$\text{Cu}(1) - \text{I}(1) - \text{Cu}(1)'$	$80,0(1)$	—	$80,4(2)$
$\text{X}(1) - \text{Cu}(1) - \text{X}(1)'$	—	$117,9(1)$	$130,5(5)$
$\text{I}(1) - \text{Cu}(1) - \text{I}(1)'$	$118,6(1)$	—	$116,3(3)$
$\text{X}(1) - \text{Cu}(1) - \text{I}(1)$	—	—	$114,1(4)$
$\text{X}(1) - \text{Cu}(1) - \text{I}(2)$	—	$103,3(1) - 110,6(1)$	$103,1(4) - 104,4(4)$
$\text{I}(1) - \text{Cu}(1) - \text{I}(2)$	$103,1(1) - 109,7(1)$	—	$103,3(2) - 111,4(2)$
$\text{I}(2) - \text{Cu}(1) - \text{I}(2)'$	$112,7(1)$	$112,5(1)$	$111,0(2)$
$\text{I}(2) - \text{Cu}(2) - \text{I}(2)'$	$103,7(1) - 118,5(1)$	$105,7(1) - 117,1(1)$	$105,2(2) - 117,1(2)$
$\text{C}(1) - \text{N}(1) - \text{C}(2)$	$117(2)$	$119(2)$	$121(2)$
$\text{C}(1) - \text{N}(1) - \text{C}(3)$	$122(2)$	$120(2)$	$121(2)$
$\text{C}(2) - \text{N}(1) - \text{C}(3)$	$121(2)$	$121(2)$	$118(2)$
$\text{N}(1) - \text{C}(3) - \text{O}(1)$	$123(2)$	$122(2)$	$125(2)$
$\text{C}(3) - \text{O}(1) - \text{H}(1)$	—	118	—
$\text{H}(1) - \text{O}(1) - \text{H}(1)$	—	166	—

In $\text{H}[\text{Cu}_3\text{I}_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{DMF}$ ist $\text{X}(1) = \text{Br}(1)$, in $\text{H}[\text{Cu}_3\text{I}_3\text{Cl}] \cdot 2\text{DMF}$ ist $\text{X}(1) = \text{Cl}(1)$. Atome, die mit ' gekennzeichnet sind, werden durch eine Gleitspiegelebene ($1/2 - x, y, 1/2 + z$) erzeugt, $\text{O}(1)''$ durch eine zweizählige Drehachse ($3/2 - x, 1/2 - y, z$).

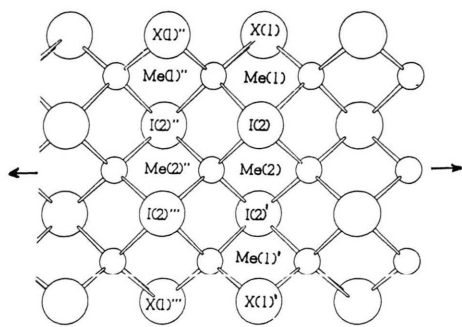


Abb. 3. Ausschnitt aus der Kettenstruktur von $(\text{DMF})_2\text{H}^+[\text{Me}_3\text{I}_{4-n}\text{X}_n]^-$; Blickrichtung $[100]$.

außer Iod noch Brom oder Chlor, so sind die kleineren Halogene nur auf den äußeren Positionen X(1) zu finden. X(1) an den Rändern der Ketten ist jeweils an zwei Cu/Ag-Atome gebunden; I(2) bildet mit vier Cu/Ag-Atomen eine angenähert quadratische Pyramide mit dem Halogen an der Spitze. Die Besetzung der Außenpositionen X(1) mit Iod und Chlor bzw. Brom in den Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Me}_3\text{I}_3\text{X}]^-$ erfolgt nicht geordnet, sondern statistisch. In der Verbindung mit dem Anion $[\text{Ag}_2\text{CuI}_4]^-$ wird ebenfalls die kleinere Atomsorte nach außen gedrängt. Cu(1) ist zusammen mit Ag(1) statistisch auf die äußeren Lagen Me(1) verteilt. Die Bindungslängen der Cu(1)- bzw. Ag(1)-Ionen zu den Iodatomen mit der Koordinationszahl vier sind erwartungsgemäß größer als die zu den zweifachüberbrückenden Iodatomen an den Rändern der Ketten. Sie sind denen in den Verbindungen mit Tetraederdoppelketten $[\text{Me}_2\text{I}_3]^-$ sehr ähnlich. Die Abstände zweier über eine gemeinsame Halogenidkante verknüpfter Metallatome sind, wie im $[\text{PyCH}_3][\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$, in Kettenrichtung deutlich länger als senkrecht zu den Ketten [4]. Eine Stauchung der Ketten durch den Einfluß starker Coulomb-Wechselwirkungen mit den Kationen, wie er bei Cs- bzw. Rb-Triiododicupraten(I) festgestellt wurde [12], liegt hier nicht vor.

Die Anionenketten in den untersuchten Verbindungen bilden Stabpackungen senkrecht zur *c*-Achse. In den dabei gebildeten röhrenförmigen Hohlräumen sitzen die $[(\text{DMF})_2\text{H}]^+$ -Kationen. Die beiden DMF-Moleküle eines Kations sind kristallographisch über eine zweizählige Achse ver-

knüpft. Diese Eigensymmetrie des $[(\text{DMF})_2\text{H}]^+$ -Kations täuscht eine symmetrische Wasserstoffbrückenbindung vor. Bei der Verbindung mit dem Anion $[\text{Cu}_3\text{I}_2\text{Br}_2]^-$ konnte durch Differenz-Fouriersynthesen das Brückenwasserstoffatom als Splitatom im Abstand von 94 bzw. 150 pm zu den beiden Carbonylsauerstoffatomen mit einem Winkel $\text{O}(1)-\text{H}(1)-\text{O}(1)$ von 166° lokalisiert werden. Aus diesem Ergebnis kann geschlossen werden, daß auch die anderen untersuchten Verbindungen unsymmetrische Wasserstoffbrückenbindungen mit einer statistischen Verteilung der Protonen auf die beiden Splitatomlagen besitzen. Die kurzen O–O-Abstände der beiden Carbonylsauerstoffatome (Tab. III und IV) sprechen für relativ starke Wasserstoffbrückenbindungen. Sie sind mit Werten von 235(2)–242(2) pm kürzer als der im $[(\text{DMF})_2\text{H}]_2\text{TeBr}_6$ gefundene Abstand von 244(2) pm [13]. Die Wasserstoff-Halogen-Abstände lieferten im Gegensatz zur TeBr_6 -Verbindung keine Hinweise auf zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen.

Die DMF-Moleküle sind nahezu planar. Die maximalen Abweichungen der C-, N- bzw. O-Atome von der besten Ebene durch das DMF-Molekül betragen 0,4 pm. Die beiden H-verbrückten DMF-Moleküle stehen nahezu senkrecht zueinander.

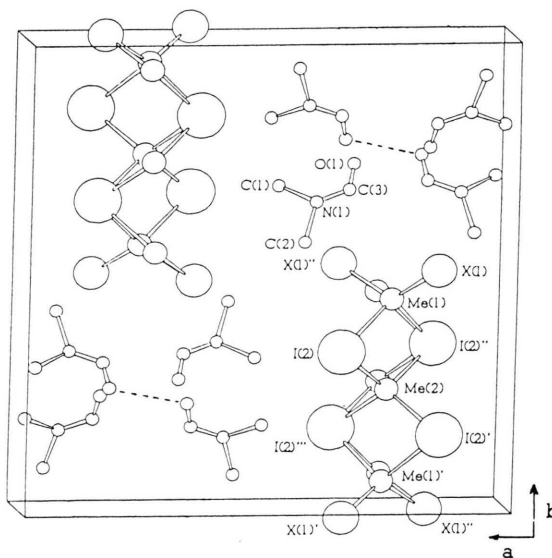


Abb. 4. Projektion der Kristallstruktur von $(\text{DMF})_2\text{H}^+[\text{Me}_3\text{I}_{4-n}\text{X}_n]^-$; Blickrichtung $[001]$.

Die Diederwinkel liegen im Bereich von $91,8^\circ$ ($\text{Cu}_3\text{I}_2\text{Br}_2^-$) bis $100,7^\circ$ ($\text{Ag}_3\text{I}_3\text{Cl}^-$).

Schwingungsspektren

Gesicherte Strukturaussagen über Anionenstrukturen von Halogenocupraten(I) und -argentaten(I) sind bisher nur durch Röntgenstrukturuntersuchungen möglich. Da die Strukturen durch mehrere, sehr unterschiedliche Parameter, wie Größe, Form und Ladungsverteilung der Kationen bzw. Darstellungsbedingungen bestimmt werden, führt die systematische Untersuchung dieser Substanzklasse automatisch zu einer großen Zahl neuer Verbindungen. Es wäre aus diesem Grund sehr nützlich, eine „finger print“-Methode zur Verfügung zu haben, die einigermaßen zuverlässige Voraussagen über die Struktur des Anions zuläßt; dadurch könnten Mehrfachbestimmungen analoger Strukturtypen vermieden werden. Schwingungsspektren bieten sich hierzu als Methode an. Es liegen bisher erst wenige Arbeiten über Raman- und IR-spektroskopische Untersuchungen niedermolekularer Halogenometallate(I) vor [14, 15].

Die Schwingungsspektren höhermolekularer Iodocuprat(I)- bzw. -argentat(I)-Einheiten zeigen bei qualitativer Betrachtung auf den ersten Blick nur geringe Unterschiede. Dies ist nicht sehr verwunderlich, da in den meisten Fällen MX_4 -Tetraeder vorliegen, die sich lediglich durch die Art der Verknüpfung zu polymeren Einheiten unterscheiden. Ein weiteres Problem ist, daß die Bandenlage im Bereich $<200\text{ cm}^{-1}$ hohe meßtechnische Anforderungen stellt und daß in diesem Bereich Gitterschwingungen mit berücksichtigt werden müssen. Bei den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen, isostrukturellen Verbindungen liegt der günstige Fall vor, daß bei gleichem Kation und analoger Anionenstruktur der Einfluß von systematischen Veränderungen im Anion, wie der Ersatz von Cu durch Ag bzw. I durch Br oder Cl, auf das Schwingungsverhalten diskutiert werden kann. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse könnten dann bei weiteren präparativen Untersuchungen von Nutzen sein.

Sowohl die IR- als auch die Ra-Spektren der sieben untersuchten Verbindungen zeigen ein sehr ähnliches Bandenmuster. Das ist damit zu erklären, daß beim Ersatz einzelner Atome in der Tetra-

ederdreifachkette wesentliche Teile der Struktur unverändert erhalten bleiben. Die IR-Spektren (Abb. 5) zeigen drei Banden(gruppen), die für diesen Anionentyp charakteristisch zu sein scheinen: Zwei Banden bei $55\text{--}60\text{ cm}^{-1}$ bzw. $85\text{--}95\text{ cm}^{-1}$

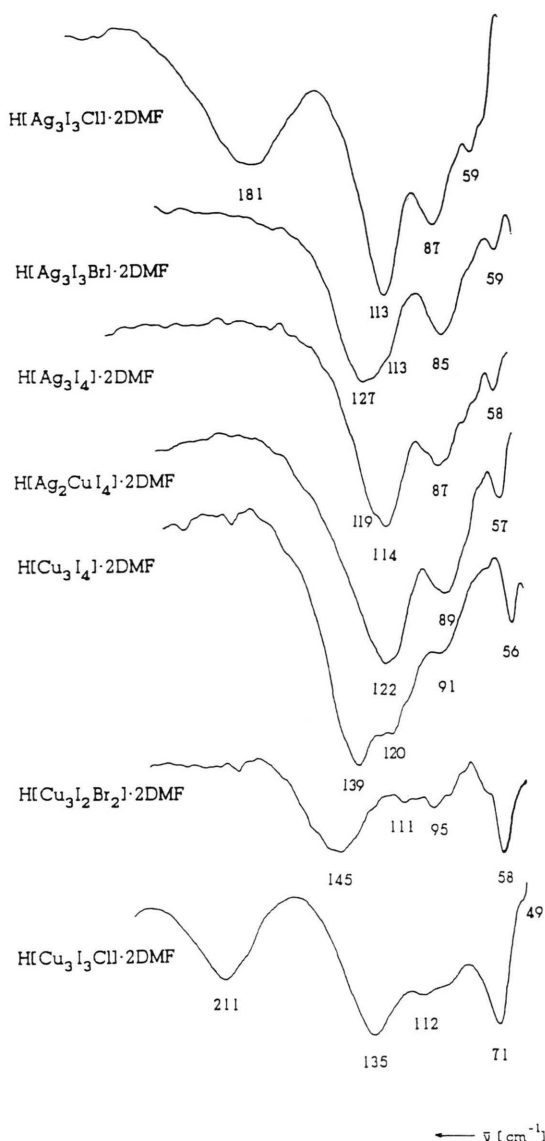


Abb. 5. FIR-Spektren von $(\text{DMF})_2\text{H}^+[\text{Me}_3\text{I}_{4-n}\text{X}_n]^-$: Die IR-Spektren wurden mit einem FT-FIR-Spectrometer-System 20 F (NICOLET) mit einer Auflösung von konstant 4 cm^{-1} im Wellenzahlbereich von $320\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ gemessen. Die Substanzen wurden mit Paraffinöl verrieben und zwischen PE-Fenstern in den Strahlengang gebracht.

und eine Bandengruppe größerer Intensität im Bereich von $110\text{--}115\text{ cm}^{-1}$. Während die beiden energetisch tiefer liegenden Banden bei allen Verbindungen in der Energie und den Intensitätsverhältnissen nahezu konstant erhalten bleiben, zeigt die Bandengruppe bei $110\text{--}115\text{ cm}^{-1}$ deutliche Veränderungen. Die Verbindungen mit Ag_3I_4^- , $\text{Ag}_2\text{CuI}_4^-$ und Cu_3I_4^- unterscheiden sich durch den Einbau unterschiedlicher Me(I) -Ionen in die Tetraederlücken des gleichen Iodgerüsts. Ag_3I_4^- besitzt eine breite Bande bei 114 cm^{-1} , in $\text{Ag}_2\text{CuI}_4^-$ liegt diese Bande verbreitert bei 122 cm^{-1} und bei Cu_3I_4^- ist sie schließlich deutlich aufgespalten ($120, 127\text{ cm}^{-1}$ und 139 cm^{-1}). Analoge Veränderungen der IR-Spektren ergeben sich auch beim Ersatz von I durch Br und Cl in den „Stammsubstanzen“ Ag_3I_4^- bzw. Cu_3I_4^- . Ersetzt man im Ag_3I_4^- ein I durch das leichtere Cl, so ist die Aufspaltung in zwei Banden (113 cm^{-1} und 181 cm^{-1}) sehr ausgeprägt. Bei $\text{Ag}_3\text{I}_3\text{Br}^-$ bewirkt der Ersatz eines peripheren I-Atoms in Ag_3I_4^- , ähnlich wie der Ersatz des Ag durch Cu eine Bandenverbreiterung und -verschiebung zu höheren Wellenzahlen (127 cm^{-1}). Der Vergleich der reduzierten Massen läßt dieses Resultat auch logisch erscheinen, zumal man bei den beiden schwereren Atomarten noch Kopplungseffekte der Schwingungen erwarten kann. Damit könnte man die Bandenverbreiterung erklären. Hier liegt auch möglicherweise die Erklärung für das auffällige Verhalten der Banden bei $113\text{--}127\text{ cm}^{-1}$ im $\text{Ag}_3\text{I}_3\text{Br}^-$ (breit, wenig differenziert mit Maximum bei 127 cm^{-1}) gegenüber der schärferen Bande bei 113 cm^{-1} im ungekoppelten $\text{Ag}_3\text{I}_3\text{Cl}^-$ -System. Entsprechende Verhältnisse liegen bei den Cu-Verbindungen vor. Bei Austausch eines I im Cu_3I_4^- durch Cl wird die Bande bei 141 cm^{-1} zu zwei Banden bei $\text{Cu}_3\text{I}_3\text{Cl}^-$ (135 cm^{-1} und 211 cm^{-1}), während der Ersatz durch zwei periphere Bromatome wieder zu einer stark verbreiterten Bande führt.

Analogue Gemeinsamkeiten konnten auch bei den Ramanspektren beobachtet werden. Gemeinsam ist allen sieben untersuchten Verbindungen eine Liniengruppe hoher Intensität und ähnlicher Linienform im Bereich von $81\text{--}123\text{ cm}^{-1}$. Wie bei den IR-Spektren zeigen auch die Ramanspektren beim Ersatz von I durch Br und Cl zusätzliche Linien höherer Wellenzahlen.

Die Schwingungsspektren der Verbindungen mit anderen Kettenstrukturen, wie Tetraederein-

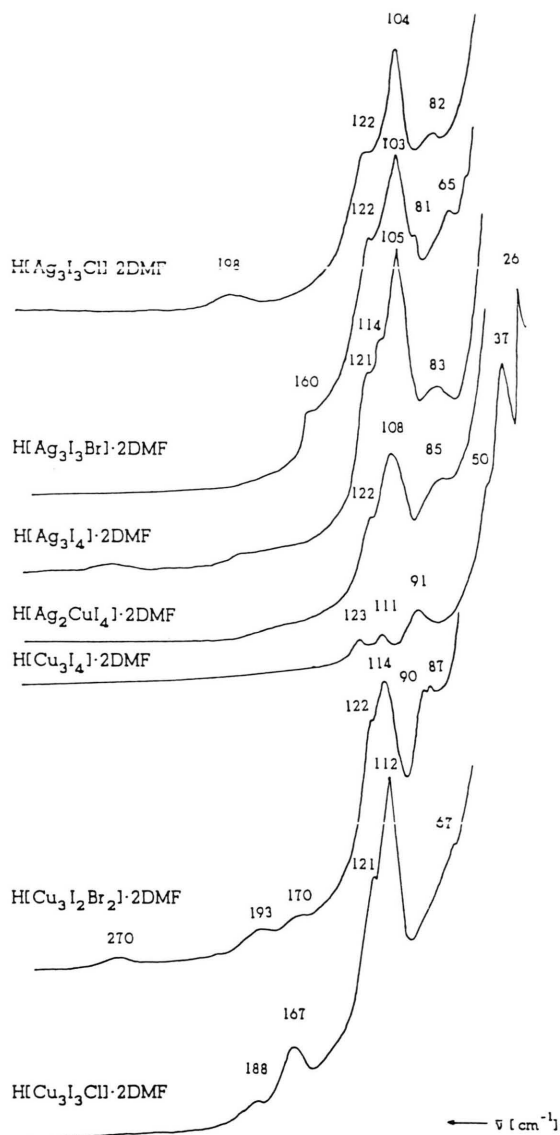


Abb. 6. Raman-Spektren von $(\text{DMF})_2\text{H}^+[\text{Me}_3\text{I}_{4-n}\text{X}_n^-]$: Die Ramanspektren wurden mit einem Laser-Ramanspektrometer RAMALOG (SPEX) mit 3. Monochromator und Krypton-Ionenglaslaser 2020 SPECTRA PHYSICS (647 nm) bei 4–25 mW im Wellenzahlbereich von $20\text{--}320\text{ cm}^{-1}$ gemessen. Die Substanzen befanden sich als Feststoff in Glaskapillaren.

fachketten $^1_\infty[\text{MeX}_2^-]$ vom Si_2 -Typ und Tetraederdoppelketten $^1_\infty[\text{Me}_2\text{X}_3^-]$ (Abb. 2), oder Tetraederketten $^1_\infty[\text{Me}_3\text{X}_4^-]$ der in Abb. 1 dargestellten Form, unterscheiden sich deutlich von den Spektren der in dieser Arbeit vorgestellten Halogeno-

metallate(I). Systematische Untersuchungen dieser Strukturtypen sind geplant.

Herrn Prof. Dr. J. Fuchs danken wir für die Durchführung der Diffraktometermessungen,

Herrn Priv.-Doz. Dr. W.-D. Hunnius für die Anfertigung der IR- und R_a-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für die gewährte finanzielle Unterstützung.

-
- [1] XI. Mitteilung: M. Hoyer und H. Hartl, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [2] H. Hartl und I. Brüdgam, Z. Naturforsch. **44b**, 936 (1989).
- [3] H. Hartl und F. Mahdjour-Hassan-Abadi, in Vorbereitung.
- [4] H. Hartl und F. Mahdjour-Hassan-Abadi, Z. Naturforsch. **39b**, 149 (1984).
- [5] C. J. Gilmore, P. A. Tucker und P. Woodward, J. Chem. Soc. (A) **1971**, 1337.
- [6] J. Coetzer und M. M. Thackeray, Acta Crystallogr. **B31**, 2113 (1975).
- [7] H. Hartl, I. Brüdgam und F. Mahdjour-Hassan-Abadi, Z. Naturforsch. **38b**, 57 (1983).
- [8] S. Geller und Xie Sishen, Z. Kristallogr. **177**, 59 (1986).
- [9] H.-J. Meyer, Acta Crystallogr. **16**, 788 (1963).
- [10] G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr. **A27**, 368 (1971).
- [11] G. Sheldrick, SHELX 76 (Program for Crystal Structure Determination), Cambridge (1976).
- [12] K. P. Bigalke, A. Hans und H. Hartl, Z. Anorg. Allg. Chem. **563**, 96 (1980).
- [13] P. Behmel, P. G. Jones, G. M. Sheldrick und M. Ziegler, J. Mol. Struct. **69**, 41 (1980).
- [14] G. A. Bowmaker, in R. J. H. Clark und R. E. Hester: Spectroscopy of Inorganic-Based Materials, Kapitel I, John Wiley & Sons Ltd., New York (1987).
- [15] S. Andersson, M. Hakansson und S. Jagner, J. Cryst. Spectrosc. Res. **19**, 147 (1989).