

Ein neues Inselepolyborat: Das Heptaboration in einem Silberikosadiborat

A New Polyborate: The Heptaborate Ion in a Silver Icosadiborate

Ulrich Timper, Gert Heller*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstraße 34/36, D-14195 Berlin

Z. Naturforsch. **49b**, 215–220 (1994); eingegangen am 15. September 1993

(Ethylenediamino)silver(I), Icosadiborate, Heptaborate, Tetraborate, Crystal Structure

The X-ray crystal structure analysis of the silver icosadiborate hydrate, $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 11 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ (triclinic, $P\bar{1}$, $a = 842.4(1)$, $b = 868.5(1)$, $c = 2160.6(2)$ pm; $\alpha = 79.5(1)$, $\beta = 85.4(1)$, $\gamma = 86.4(1)^\circ$, $Z = 1$), shows that the unit cell contains two anions of heptaborates $[\text{B}_7\text{O}_6(\text{OH})_5]^{2-}$, two anions of tetraborates $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$, and eight molecules of crystal water as well as probably one cation of disilver(I)-tris(ethylenediamino) $[(\text{Hen})^+\text{Ag}^+(\text{en})\text{Ag}^+(\text{enH})^+]$ and two cations of ethylenediammonium $(\text{HenH})^{2+}$.

Einleitung

Von mehreren wasserfreien Silberboraten, die aus Schmelzen dargestellt wurden, konnten die Strukturen aufgeklärt werden: $\text{Ag}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ [1], AgBO_2 [2, 3], Ag_3BO_3 -I [4] und Ag_3BO_3 -II [5]. Von wasserhaltigen Silberboraten liegt erst eine Kristallstrukturuntersuchung vor, die von Silberdodekaborat $\text{Ag}_6[\text{B}_{12}\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ [6]. Wasserhaltige Silberborate kristallisieren im allgemeinen sehr schlecht. Für ein zweites Silberborathydrat konnte vor kurzem durch ^{11}B -MAS-NMR-Untersuchungen die (Struktur-)Formel aufgestellt werden, nämlich $\text{Ag}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7]. Bei Synthesen von Kupfer(II)-boraten zeigte sich eine erheblich verstärkte Tendenz zur Bildung größerer Kristalle, wenn Ethylendiamin (en) als Komplexbildner zugegeben wurde. Es konnten drei verschiedene Bis(ethylenediamino)-Kupfer(II)-tetraborate dargestellt und ihre Strukturen aufgeklärt werden [8].

Ein allerdings als fünfzähliger Ligand wirkendes Heptaboration wurde 1988 in der Verbindung $\text{K}_3[\text{Pt}(\text{B}_7\text{O}_{11}(\text{OH})_5)(\text{OH})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ gefunden [9].

Stellt man durch Zugabe von (fester) Borsäure zu wäßrigen ethylenediaminhaltigen Silbernitratlösungen verschiedene pH-Werte ein und läßt das Lösungsmittel verdunsten, so entstehen unterschiedliche Produkte. Bei pH-Werten > 9 fallen zuerst Silberoxidhydrate wechselnder Zusammen-

setzung aus, bei pH-Werten zwischen 8,5 und 9,0 hauptsächlich Ethylendiammoniumtetraborat $\{\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_3)_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\}$, von dem die Struktur bekannt ist [10], bei pH-Werten < 8 kristallisiert Borsäure wieder aus, und bei pH = 8,2 konnte eine extrem schlecht kristallisierende Verbindung der Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 11 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ erhalten werden. Weil die analytischen Daten und ein neuartiges IR-Spektrenmuster darauf schließen ließen, daß es sich um einen neuen und interessanten Strukturtyp eines Polyborats handeln mußte, führten wir von dieser Verbindung trotz des schlechten Streuvermögens der Kristalle eine Röntgenstrukturuntersuchung durch.

Experimentelles

Darstellung und Untersuchung der Verbindung

5,00 g (64 mmol) Ethylendiamin-Monohydrat (Merck, p. a.) wurden mit 3,40 g (20 mmol) AgNO_3 (Merck, p. a.) in 50 ml Wasser und mit 18,55 g (300 mmol) $\text{B}(\text{OH})_3$ (Merck, p. a.) versetzt. Die farblose Lösung wurde durch Stehenlassen im Dunkeln (ca. 14 Tage bei 20 °C) auf die Hälfte eingengt. Es fielen farblose Kristalle der Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 11 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ in Form flacher, farbloser Tafeln aus, die zu halbkugelförmigen Haufen zusammengelagert waren, sich aber gut separieren ließen. Die Verbindung ist außerhalb der Mutterlösung stabil und – unter Lichtausschluß – über Monate haltbar.

Komplexometrische, potentiometrische und elementaranalytische Untersuchungen ergaben folgende Daten: $\text{C}_{10}\text{H}_{80}\text{Ag}_2\text{B}_{22}\text{N}_{10}\text{O}_{54}$, M: 1658,4 g/mol; C 7,21 (ber. 7,24); H 4,91 (4,86); Ag 13,05 (13,01); B 14,38 (14,34); N 8,40 (8,45) %. IR-Spektrum und Pulverdiagramm liegen vor, ein Raman-Spektrum

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Gert Heller.

konnte noch nicht einmal mit einer Wellenlänge von 647 nm bei 2 mW Laser-Leistung erhalten werden, da die Substanz eine extrem hohe Fluoreszenz aufweist (bei Untersuchung mit 488 nm erfolgt Zersetzung).

Kristalldaten und Strukturbestimmung

Angaben über Intensitätsmessungen und über die Strukturaufklärungen sind in Tab. I, die Lageparameter und Koeffizienten der Temperaturfaktoren in Tab. II aufgeführt. Die Lage der Wasserstoffatome konnte nicht bestimmt werden, auf ihre Berechnung wurde wegen der hohen Standardabweichungen der Lageparameter verzichtet.

Startkoordinaten des Ag-Atoms und der benachbarten N-Atome wurden mit Hilfe des Programms SHELXS-86 [11] (direkte Methoden) erhalten. Die Positionen weiterer Atome wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Hierfür sowie für die Verfeinerung und weitere Rechnungen wurden Programme des Systems XTAL 2.2 [12] verwendet.

Eine empirische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm DIFABS [13] durchgeführt.

Die Temperaturkoeffizienten sind aufgrund des schwachen Datensatzes sehr unausgeglichen. Am Strukturprinzip des Heptaborations dürfte nach unseren Erfahrungen aber kein Zweifel sein.

Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchungen wie Bindungslängen, Bindungswinkel, IR-Spektrum und Pulverdiffraktogramm können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CD-57452, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die Röntgenstrukturanalyse ergab die Existenz des bisher noch nie beobachteten Inselheptaborations. Trotz des sehr schlechten Datensatzes (nur

Verbindung	$\text{Ag}_2(\text{en}_5\text{H}_6)[\text{B}_7\text{O}_9(\text{OH})_5]_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
Molmasse [g/mol]	1658,4	
Kristalldimensionen [mm]	$0,40 \times 0,25 \times 0,02$	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	
Gitterkonstanten	a [pm]	842,4(1)
	b [pm]	868,5(1)
	c [pm]	2160,6(2)
	α [°]	79,5(1)
	β [°]	85,4(1)
	γ [°]	86,4(1)
Zellvolumen V [$10^6 \cdot \text{pm}^3$]	1547,4	
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1	
Dichte d_c [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	1,783	
Diffraktometer	Nonius CAD 4	
Meßbereich [°]	$1 < \theta < 60$	
Abtastung	$\Omega/2\theta$	
Gemessene Reflexe	8779	
Krist. unabhängige Reflexe	3952	
davon $> 2\sigma I$	1787	
Strahlung, Filter	CuK_α , Ni-Filter	
Absorptionskorrektur	DIFABS [13]	
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	63,50	
Startkoordinaten	Direkte Methoden (SHELXS-86 [11])	
Atomformfaktoren für Neutralatome	International Tables [19]	
Verfeinerung	kleinste Quadratverfeinerung, Minimierung von $\sum w(F_o - F_c)^2$	
Versuchte Gewichtung	Einheitsgewichte	
Anzahl der verfeinerten Parameter	202	
R [%]	18,6	
Maximale Parameterveränderungen	$< 0,17$	
Rechenprogramme	SHELXS-86 [11], XTAL 2.2 [12], DIFABS [13], CRYSTAN [18]	

Tab. I. Experimentelle Daten der Strukturaufklärung.

Tab. II. a) Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren $U_{eq} \cdot 100$ (\AA^2) von $\text{Ag}_2(\text{en})_3\text{B}_{22}\text{O}_{37} \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$. (Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ag	0,0052(6)	0,1364(5)	0,0511(3)	8,82
O 1	0,445(3)	0,867(2)	0,413(1)	1,52(0,54)
O 2	0,640(3)	0,879(2)	0,480(1)	1,52(0,54)
O 3	0,627(3)	0,080(2)	0,388(1)	2,03(0,57)
O 4	0,154(3)	0,137(3)	0,447(1)	2,87(0,64)
O 5	0,836(3)	0,075(2)	0,462(1)	2,29(0,61)
O 6	0,739(2)	0,314(2)	0,403(1)	1,23(0,52)
O 7	0,898(3)	0,120(3)	0,350(1)	3,42(0,68)
O 8	0,954(3)	0,390(3)	0,322(1)	2,64(0,62)
O 9	0,700(3)	0,531(3)	0,318(1)	2,50(0,61)
O 10	0,877(2)	0,551(2)	0,402(1)	1,21(0,53)
O 11	0,115(3)	0,195(3)	0,282(1)	2,77(0,64)
O 12	0,602(3)	0,762(2)	0,252(1)	2,48(0,62)
O 13	0,778(3)	0,775(2)	0,328(1)	2,10(0,58)
O 14	0,969(3)	0,800(2)	0,401(1)	2,18(0,58)
O 15	0,026(3)	0,594(3)	0,215(1)	3,55(0,69)
O 16	0,240(3)	0,672(3)	0,140(1)	4,53(0,78)
O 17	0,275(3)	0,452(2)	0,223(1)	1,58(0,54)
O 18	0,528(2)	0,352(2)	0,257(1)	1,20(0,52)
O 19	0,503(3)	0,592(2)	0,176(1)	2,51(0,62)
O 20	0,458(3)	0,337(3)	0,152(1)	2,72(0,63)
O 21	0,466(3)	0,820(3)	0,095(1)	2,91(0,64)
O 22	0,439(3)	0,560(2)	0,071(1)	2,38(0,59)
O 23	0,498(3)	0,306(3)	0,046(1)	4,70(0,79)
O 24	0,303(3)	0,925(3)	0,308(1)	3,10(0,65)
O 25	0,398(3)	0,032(3)	0,181(1)	4,87(0,82)
O 26	0,823(7)	0,569(6)	0,127(3)	15,25(2,05)
O 27	0,683(9)	0,018(8)	0,026(3)	21,75(2,97)
N 1	0,378(3)	0,341(3)	0,373(1)	1,88(0,69)
N 2	0,223(4)	0,658(3)	0,469(2)	2,91(0,79)
N 3	0,063(4)	1,002(3)	0,138(2)	2,87(0,78)
N 4	0,704(3)	0,077(3)	0,245(1)	2,39(0,75)
N 5	0,048(5)	0,694(5)	0,031(2)	7,35(1,13)
C 1	0,310(4)	0,504(3)	0,384(2)	1,32(0,75)
C 2	0,278(4)	0,490(4)	0,450(2)	1,82(0,84)
C 3	0,915(5)	0,959(5)	0,187(2)	4,75(1,19)
C 4	0,823(5)	0,104(5)	0,194(2)	4,21(1,13)
C 5	0,075(6)	0,523(6)	0,022(3)	7,65(1,72)
B 1	0,559(6)	0,951(5)	0,421(2)	2,94(1,15)
B 2	0,777(4)	0,934(4)	0,501(2)	0,48(0,77)
B 3	0,766(4)	0,149(3)	0,399(2)	-0,03(0,73)
B 4	0,811(4)	0,446(4)	0,359(2)	0,72(0,82)
B 5	-0,004(4)	0,232(4)	0,318(2)	0,41(0,79)
B 6	0,698(5)	0,685(4)	0,292(2)	1,60(0,93)
B 7	0,872(4)	0,713(4)	0,374(2)	0,46(0,79)
B 8	0,176(5)	0,577(5)	0,191(2)	2,94(1,15)
B 9	0,456(4)	0,425(3)	0,206(2)	0,00(0,73)
B 10	0,421(4)	0,662(4)	0,122(2)	1,17(0,89)
B 11	0,461(7)	0,400(7)	0,094(3)	6,18(1,73)

b) Anisotrope Temperaturfaktoren $U_{ij} \cdot 100$ (\AA^2) von Ag.

U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
8,1(3)	5,7(2)	11,6(5)	0,4(2)	1,5(3)	-1,1(2)

45% der Reflexe hatten Intensitäten $>2\sigma(I)$ und des dadurch schlechten Genauigkeitsfaktors ($R = 18,6\%$) ist in der Struktur im Prinzip klar zu sehen, daß sich das vorliegende Ikosadiborat (Abb. 1) aus vier separaten Gruppen und Kristallwassermolekülen zusammensetzt.

a) Gruppe I = das komplexe Kation

Abb. 2 zeigt die Gruppe I als mehrfach gewinkelte Kette: Das Silber bildet hier mit dem aliphatischen Diamin lineare Komplexe mit der Koordinationszahl $n = 2$.

In der Literatur werden im System Ag^+/en mehrere Komplexe diskutiert, teils mit $n = 2$ und $n = 4$, teils linear, teils als ringförmige Chelate mit en als zweizähligem Liganden; untersucht wurden $[\text{Ag en}]^+$, $[\text{Ag}_2\text{en}]^{2+}$, $[\text{Ag}_2\text{en}_2]^{2+}$ und $[\text{AgHen}]^{2+}$ [14]. Aus Plausibilitätsgründen muß angenommen werden, daß hier das Kation $[\text{Ag}_2\text{H}_2\text{en}_3]^{4+}$ vorliegt, das in Verbindung mit den Kationen der Gruppe II die Ladungen der Polyborationen kompensiert.

Die Ag–N-Abstände (Tab. III) ähneln mit 210 und 215 pm den Werten des Silberdipyridinkomplexes [15] mit 216 pm bzw. des Silberdiimidazolkomplexes [16] mit 212 pm; auch der N–Ag–N-Winkel mit hier 171° gleicht dem entsprechenden Winkel von 173° [15] bzw. 172° [16]. Es kann daher für das hier gefundene Kation die Koordinationszahl 2 für Ag angenommen werden.

b) Gruppe II = $(\text{HenH})^{2+}$

Die Zelle enthält zwei zweifach protonierte Ethylendiammonium-Ionen (s. Abb. 1) in großer Entfernung zu Gruppe I (siehe oben).

c) Gruppe III = $[\text{B}_7\text{O}_9(\text{OH})_5]^{2-}$

Die in festen Boraten vorkommenden Poly-anionen sind zusammenfassend von Heller [17] beschrieben worden. Prinzipiell handelt es sich dabei um Raumnetze, Ketten oder separat vorliegende Inselborate. Als diskret vorliegende Anionen sind bislang Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa- und Dodekaborat bekannt. In der vorliegenden Verbindung stellt sich uns erstmals ein Inselheptaborat vor (Abb. 3). Das Heptaborat setzt sich aus drei B_3O_3 -Sechsringen zusammen, die spiranartig über zwei vierbindige Boratome verknüpft sind (siehe Tab. III). Die beiden über O(6) eckenverknüpften

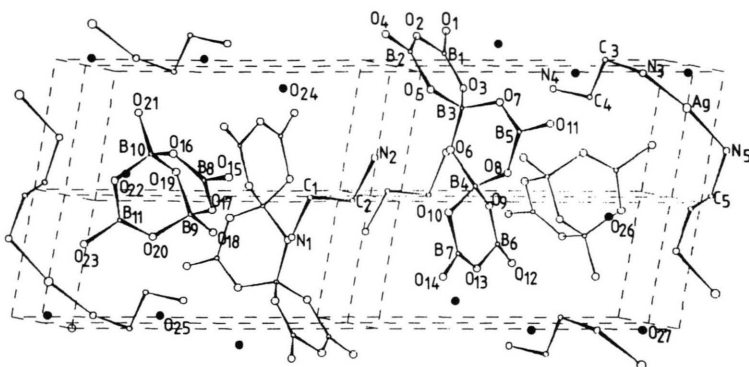


Abb. 1. Elementarzelle von $\text{Ag}_2(\text{en}_5\text{H}_6)[\text{B}_7\text{O}_9(\text{OH})_5]_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; AC-Ebene, Drehungen 104° um y und -11° um z .

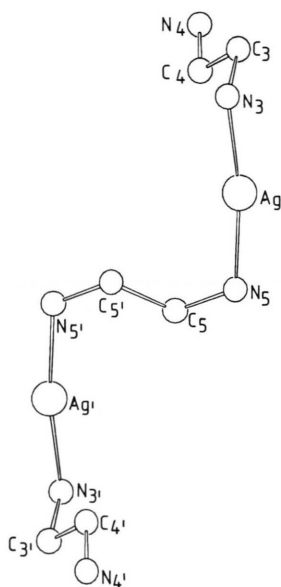


Abb. 2. Kationenkette $(\text{Hen-Ag-en-Ag-enH})^{4+}$; AC-Ebene, Drehungen 110° um y und 40° um z .

BO_4 -Tetraeder um B(3) und B(4) formen mit den fünf trigonal-planaren BO_3 -Einheiten ein symmetrisches Dianion (die endständigen O-Atome stellen OH-Gruppen dar). Strukturell zeigt sich das Heptaborat als Übergangsform vom Pentaborat zum Dodekaborat.

d) Gruppe IV = $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$

In der asymmetrischen Einheit zeigt sich als Gruppe IV das bekannte Tetraboration (z.B. im Borax oder in Ethylendiammoniumtetraborat [10]).

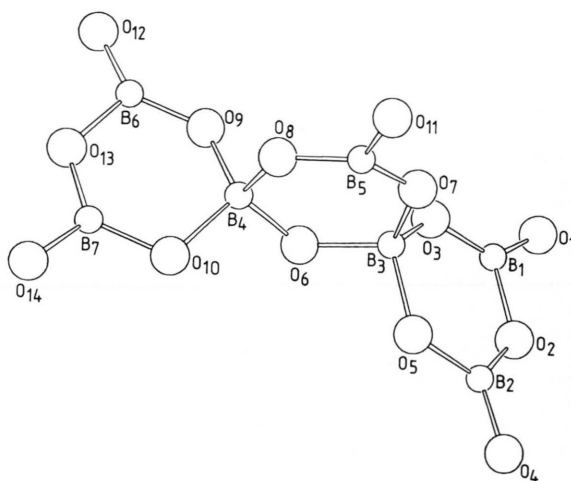


Abb. 3. Heptaborat-Dianion $[\text{B}_7\text{O}_9(\text{OH})_5]^{2-}$; die endständigen O-Atome stehen für OH-Gruppen; BC-Ebene, Drehungen 30° um x und 100° um z .

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. J. Fuchs, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der FU Berlin, danken wir herzlich für die Strukturrechnungen und die Durchsicht dieser Arbeit. Herrn Dr. W. Hinrichs, Institut für Kristallographie der FU Berlin, danken wir vielmals für die Röntgenanalyse.

Gruppe I

Ag–N(3)	210(3)
N(3)–C(3)	159(5)
C(3)–C(4)	146(6)
C(4)–N(4)	143(5)
Ag–N(5)	215(4)
N(5)–C(5)	153(7)
C(5)–C(5)'	175(4)

Ag–N(3)–C(3)	115(2)
N(3)–C(3)–C(4)	108(3)
C(3)–C(4)–N(4)	111(3)
N(3)–Ag–N(5)	171(2)
Ag–N(5)–C(5)	116(3)
N(5)–C(5)–C(5)'	109(3)

Tab. III. Abstände [pm] und Winkel [°] in Gruppe I = $[\text{Ag}_2(\text{en})(\text{enH})_2]^{4+}$, in Gruppe II = $(\text{en})^{2+}$ und in Gruppe III = $[\text{B}_7\text{O}_9(\text{OH})_3]^{2-}$. (Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Stellen der Zahlenwerte.)

Gruppe II

N(1)–C(1)	154(4)
C(1)–C(2)	140(5)
C(2)–N(2)	161(4)

N(1)–C(1)–C(2)	106(2)
C(1)–C(2)–N(2)	111(2)

Gruppe III

B(1)–O(1)	129(5)
B(1)–O(2)	151(5)
B(1)–O(3)	134(5)
B(2)–O(2)	141(4)
B(2)–O(4)	134(4)
B(2)–O(5)	144(4)
B(5)–O(7)	137(4)
B(5)–O(8)	141(4)
B(5)–O(11)	128(4)
B(3)–O(3)	141(4)
B(3)–O(5)	154(4)
B(3)–O(6)	145(4)
B(3)–O(7)	152(4)

B(6)–O(9)	136(4)
B(6)–O(12)	130(5)
B(6)–O(13)	143(5)
B(7)–O(10)	143(4)
B(7)–O(13)	133(4)
B(7)–O(14)	139(5)

Mittelwert: 137,5

B(4)–O(6)	147(4)
B(4)–O(8)	150(4)
B(4)–O(9)	142(4)
B(4)–O(10)	156(5)
Mittelwert:	148,4

O(1)–B(1)–O(2)	110(3)
O(1)–B(1)–O(3)	136(4)
O(2)–B(1)–O(3)	115(4)
O(2)–B(2)–O(4)	122(3)
O(2)–B(2)–O(5)	116(3)
O(4)–B(2)–O(5)	122(3)
O(7)–B(5)–O(8)	118(3)
O(7)–B(5)–O(11)	121(3)
O(8)–B(5)–O(11)	122(3)

O(9)–B(6)–O(12)	128(4)
O(9)–B(6)–O(13)	112(3)
O(12)–B(6)–O(13)	117(3)
O(10)–B(7)–O(13)	124(3)
O(10)–B(7)–O(14)	113(3)
O(13)–B(7)–O(14)	124(3)

Mittelwert: 120,0

O(3)–B(3)–O(5)	113(2)
O(3)–B(3)–O(6)	113(2)
O(3)–B(3)–O(7)	110(3)
O(5)–B(3)–O(6)	105(3)
O(5)–B(3)–O(7)	104(2)
O(6)–B(3)–O(7)	112(2)
O(6)–B(4)–O(8)	110(2)
O(6)–B(4)–O(9)	112(3)
O(6)–B(4)–O(10)	106(3)
O(8)–B(4)–O(9)	111(3)
O(8)–B(4)–O(10)	105(3)
O(9)–B(4)–O(10)	112(2)
Mittelwert:	109,4

B(1)–O(2)–B(2)	125(3)
B(1)–O(3)–B(3)	129(3)
B(2)–O(5)–B(3)	122(3)
B(3)–O(6)–B(4)	127(2)
B(3)–O(7)–B(5)	125(3)

B(4)–O(8)–B(5)	126(2)
B(4)–O(9)–B(6)	127(3)
B(4)–O(10)–B(7)	112(2)
B(6)–O(13)–O(7)	124(3)

Mittelwert: 124,1

- [1] J. Krogh-Moe, *Acta Crystallogr.* **18**, 77 (1965).
- [2] M. Jansen, G. Brachtel, *Naturwissenschaften* **67**, 606 (1980).
- [3] G. Brachtel, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **478**, 13 (1981).
- [4] M. Jansen, W. Scheld, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **477**, 85 (1981).
- [5] M. Jansen, G. Brachtel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **489**, 42 (1982).
- [6] M. Shakibaie-Moghadam, G. Heller, U. Timper, *Z. Kristallogr.* **190**, 85 (1990).
- [7] D. Müller, A.-R. Grimmer, U. Timper, G. Heller, M. Shakibaie-Moghadam, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 1262 (1993).
- [8] M. Shakibaie-Moghadam, G. Heller, U. Timper, in Vorbereitung.
- [9] H. Behm, *Acta Crystallogr. C* **44**, 1348 (1988).
- [10] E. Upipe Nava, A. S. Batsanov, Yu. T. Struchkov, V. M. Akimov, A. K. Molodkin, V. G. Skvortsov, N. S. Rodionov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **28**, 962 (1983/84); *Zh. Neorg. Khim.* **28**, 1706 (1983).
- [11] G. Sheldrick, SHELXS-86, Program for X-Ray Structure Solution, Universität Göttingen (1986).
- [12] S. R. Hall, J. M. Stewart (eds): XTAL 2.2 (1988), User's Manual, Universities of Western Australia and Maryland.
- [13] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. A* **39**, 158 (1983).
- [14] G. Schwarzenbach, G. Anderegg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **282**, 286 (1955).
- [15] S. Menchetti, G. Rossi, V. Tazzoli, *Rend. Ist. Lombardo Sci. Lettere A* **104**, 309 (1970).
- [16] C. Antti, B. Lundberg, *Acta Chem. Scand.* **25**, 1758 (1971).
- [17] G. Heller, *Top. Curr. Chem.* **131**, 39 (1986).
- [18] H. Burzlaff, CRYSTAN 88, Universität Erlangen-Nürnberg (1988).
- [19] International Tables of X-Ray Crystallography, **Vol. III**, The Kynoch Press, Birmingham (1968).