

Lewis-Säure-Base-Reaktionen von Goldtrihalogeniden mit Bismuttrihalogeniden – Synthese und Kristallstrukturen von AuBiX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

J. Beck* und St. Wagner

Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1997.

Professor Rudolf Hoppe zum 75. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Goldtrihalogenide AuX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) reagieren mit den entsprechenden Bismuttrihalogeniden BiX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in geschlossenen Ampullen zu den 1:1-Addukten AuBiX_6 . AuBiCl_6 entsteht bei 220 °C unter den Bedingungen des chemischen Transportes, während AuBiBr_6 wegen der geringen thermischen Stabilität von AuBr_3 unter solvothermalen Bedingungen in SiBr_4 als Lösungsmittel bei 150 °C dargestellt wurde. Beide Verbindungen sind isotyp und kristallisieren triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 4$, mit den Gitterkonstanten $a = 698,3(4)$ pm; $b = 1009,3(5)$ pm; $c = 1381(1)$ pm; $\alpha = 104,98(5)^\circ$; $\beta = 94,73(5)^\circ$; $\gamma = 110,06(3)^\circ$

für AuBiCl_6 und $a = 735,7(4)$ pm; $b = 1055,7(5)$ pm; $c = 1445(1)$ pm; $\alpha = 104,88(5)^\circ$; $\beta = 94,25(5)^\circ$; $\gamma = 110,18(4)^\circ$ für AuBiBr_6 . Die Strukturen sind aus quadratisch-planaren $[\text{AuX}_4]^-$ -Ionen und Ketten aus kantenverknüpften $([\text{BiX}_{4/2}]^+)_n$ -Einheiten aufgebaut. Da die Bi-Ionen von acht Halogenid-Ionen in Form eines quadratischen Antiprismas umgeben sind, kann die Struktur alternativ so beschrieben werden, daß sie aus Ketten kantenverknüpfter $([\text{BiX}_4\text{X}_{4/2}]^{3-})_n$ -Antiprismen besteht, die über Au^{3+} -Ionen verbunden sind.

Lewis-Acid-Base-Reactions of Gold Trihalides with Bismuth Trihalides – Synthesis and Structures of AuBiX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Abstract. Gold trihalides AuX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) react with bismuth trihalides in sealed glass ampoules to the 1:1 adducts AuBiX_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). AuBiCl_6 is obtained by a chemical transport reaction at 220 °C, whereas AuBiBr_6 was synthesized by solvothermal reaction in SiBr_4 at 150 °C. Both compounds crystallize triclinic, space group $P\bar{1}$, $Z = 4$. AuBiCl_6 : $a = 698.3(4)$ pm; $b = 1009.3(5)$ pm; $c = 1381(1)$ pm; $\alpha = 104.98(5)^\circ$; $\beta = 94.73(5)^\circ$; $\gamma = 110.06(3)^\circ$; $V = 867(1) \cdot 10^6$ pm³. AuBiBr_6 : $a = 735.7(4)$ pm; $b = 1055.7(5)$ pm; $c = 1445(1)$ pm; $\alpha = 104.88(5)^\circ$; $\beta = 94.25(5)^\circ$; $\gamma = 110.18(4)^\circ$; $V = 1001(1) \cdot$

10^6 pm³. The structures are built formally of square-planar $[\text{AuX}_4]^-$ and chains of edge-connected $([\text{BiX}_{4/2}]^+)_n$ units. Since each Bi ion is surrounded by eight halogenide ions in a square-antiprismatic form, the structure can alternatively be described as consisting of chains of edge sharing $([\text{BiX}_4\text{X}_{4/2}]^{3-})_n$ antiprisms connected by Au^{3+} ions.

Keywords: Gold trichloride; gold tribromide; bismuth trichloride; bismuth tribromide; solvothermal synthesis; crystal structure

* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. J. Beck
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Justus-Liebig-Universität
Heinrich-Buff-Ring 58
D-35392 Gießen
Fax: INT. +049-641-34109
email: johannes.beck@anorg.chemie.uni-giessen.de

1 Einleitung

Goldtrihalogenide verhalten sich in Reaktionen mit anderen Metallhalogeniden meist als starke Lewis-Säuren. Mit Metall(I)-halogeniden beispielsweise werden Verbindungen des Typs $\text{M}[\text{AuX}_4]$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Tl}$) [1] gebildet, mit Chalkogentetrahalogeniden solche des Typs $[\text{EX}_3][\text{AuX}_4]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [2]. Die Strukturen enthalten stets quadratisch-planare AuX_4 -Einheiten, deren Halogenato-

me Brückenfunktionen haben. Allerdings sind diese Brücken asymmetrisch mit kurzen Gold-Halogen-Bindungen und entsprechend langen M–X- bzw. E–X-Bindungen. Bismuttrihalogenide reagieren mit entsprechenden Reaktionspartnern ebenfalls als Lewis-Säure unter Bildung von Halogenobismutat-Ionen, wie die Beispiele (S₄N₃)BiCl₄ [3], Cs₂NaBiCl₆ [4] oder (NH₄)₃Bi₂Cl₉ [5] zeigen. Im System Au/Bi/F ist bisher kein 1:1-Addukt aus AuF₃ und BiF₃ charakterisiert. Es konnte nur Bi₂F[AuF₄]₅ [6], formal ein 5:2-Addukt, erhalten werden, in dem ebenfalls quadratisch-planare AuF₄-Einheiten vorliegen. Wir fanden, daß die Bismuttrihalogenide BiCl₃ und BiBr₃ mit den entsprechenden Goldtrihalogeniden 1:1-Addukte bilden, worüber wir im folgenden berichten.

2 Experimentelles

AuCl₃, AuBr₃, BiCl₃ und BiBr₃ wurden jeweils aus den Elementen dargestellt (Goldmetall, Fa. Degussa, 99,9%, gelöst in Königswasser und mit Oxalsäure gefällt; Bismut-Pulver, Fa. Aldrich, 99,9%; Chlor, Fa. Messer-Griesheim, 99,8%, getrocknet über P₂O₅; Brom, Fa. Fluka, 99,8%, getrocknet über Molsieb 3 Å). Mit Ausnahme von AuBr₃ wurden alle Halogenide zur Reinigung sublimiert. SiBr₄ wurde aus Silicium-Pulver (Fa. Fluka, 99,8%) und CuBr (Fa. Fluka, 99,9%) dargestellt [7] und zur Reinigung destilliert. Das Befüllen und Öffnen der Reaktionsampullen erfordert wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Metallhalogenide die Verwendung von getrocknetem Schutzgas.

AuBiCl₆

Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden 0,050 g (0,16 mmol) AuCl₃ und 0,051 g (0,16 mmol) BiCl₃ in eine zuvor unter Feinvakuum bei 500 °C ausgeheizte Glasampulle gefüllt. Die Ampulle wurde evakuiert, abgeschmolzen und mit den Edukten auf der heißen Seite in einen Rohrofen gelegt. Im Temperaturgefälle von 230° ⇒ 215 °C bildeten sich im Verlauf einiger Tage in der Mitte der Ampulle orangefarbene Kristalle von AuBiCl₆ in einer Ausbeute von etwa 60%.

AuBiBr₆

Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden 0,080 g (0,18 mmol) AuBr₃ und 0,080 g (0,18 mmol) BiBr₃ in eine dickwandige Ampulle (10 mm Außendurchmesser, 2,2 mm Wandstärke) gefüllt und mit 0,7 ml SiBr₄ und zwei Tropfen Brom überschichtet. Die Flüssigkeiten wurden ausgefroren, die Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen und bei 120 °C in einen horizontalen Rohrofen gelegt. Die Temperatur wurde mit einer Rate von 10°/d auf 150 °C erhöht. Nach zwei Tagen wurde die Temperatur mit 10°/d auf Raumtemperatur gesenkt. Dabei bildeten sich tief-dunkelrote Kristalle von AuBiBr₆, die durch Abdestillieren des SiBr₄ unter Vakuum isoliert werden konnten. Die Ausbeute lag bei etwa 60%.

Tabelle 1 Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von AuBiCl₆ und AuBiBr₆. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Summenformel	AuBiCl ₆	AuBiBr ₆
Gitterkonstanten [pm]	a = 698,3(4) α = 104,98(5)° b = 1009,3(5) β = 94,73(5)° c = 1381(2) γ = 110,06(3)°	a = 735,7(4) α = 104,88(5)° b = 1055,7(5) β = 94,25(5)° c = 1445(1) γ = 110,18(4)°
Zellvolumen	867(1) · 10 ⁶ pm ³	1001(1) · 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten		Z = 4
Dichte (berechnet)	4,738 g · cm ⁻³	5,871 g · cm ⁻³
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		P1̄ (Nr. 2)
Farbe	orange	dunkelrot
Meßtemperatur		295 K
Röntgenstrahlung		Mo-Kα; λ = 71,073 pm
Diffraktometer		STOE IPDS
Meßbereich		9,5° < 2θ < 56°
Gemessene Reflexe	6724	7601
davon unabhängig; R _m	3722; 8,6%	4431; 14,9%
Verfeinerte Parameter		149
Reflexe/Parameter	24,5	29,7
Absorptionskorrektur	numerisch mittels HABITUS, Beschreibung des Kristalls über 16 Flächen	Beschreibung des Kristalls über 14 Flächen
Absorptionskoeffizient	μ = 389,1 cm ⁻¹	μ = 560,3 cm ⁻¹
Extinktionskoeffizient	0,0101(4)	0,0062(2)
Gütefaktoren	wR(F ²) = 14,82% R(F) = 5,18%	wR(F ²) = 8,06% R(F) = 5,09%
für [n] Reflexe mit I > 2σ(I)	R(F) = 4,99% [3532]	R(F) = 3,70% [3439]
Restelektronendichte	-2,25/+1,87 [e/10 ⁶ pm ³]	-1,71/+2,14 [e/10 ⁶ pm ³]

Strukturbestimmungen

Da beide Verbindungen an der Luft hydrolysieren, wurden alle Kristalle unter Schutzgas in Glaskapillaren eingeschmolzen. Präzessionsaufnahmen zeigten nur die Symmetrie $\bar{1}$. Daher wurde die triklinische Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen, die durch den Verlauf der Strukturverfeinerung [8] bestätigt wurde. Die Ortsparameter aller Atome konnten durch die direkten Methoden [9] erhalten werden. An beiden Datensätzen wurde eine numerische Absorptionskorrektur [10] vorgenommen.

Einzelheiten zur Messung am Einkristalldiffraktometer und die kristallographischen Daten finden sich in Tabelle 1, Tabelle 2 enthält die Ortskoordinaten und Temperaturfaktoren der Atome. Weitere Daten der Strukturbestimmungen sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76334 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können

Tabelle 2 Ortskoordinaten und äquivalenter isotroper Auslenkungskoeffizient B_{eq} der Atome von $AuBiCl_6$ und $AuBiBr_6$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	x	y	z	B_{eq}
$AuBiCl_6$				
Au(1)	0.29681(8)	0.63040(6)	0.76699(4)	2.70(2)
Au(2)	0.5	0.5	0.5	2.77(2)
Au(3)	0	0	0	2.65(2)
Bi(1)	0.60863(8)	0.92839(6)	0.62006(4)	2.70(2)
Bi(2)	0.96336(8)	0.31386(6)	0.87060(4)	2.80(2)
Cl(1)	0.6342(7)	0.7273(5)	0.7518(4)	3.68(7)
Cl(2)	0.2549(8)	0.8391(5)	0.7534(5)	4.18(9)
Cl(3)	-0.0423(7)	0.5343(6)	0.7831(5)	4.18(9)
Cl(4)	0.3348(7)	0.4178(5)	0.7775(4)	3.68(8)
Cl(5)	0.7238(7)	0.3804(5)	0.5035(5)	4.5(1)
Cl(6)	0.7711(7)	0.7122(4)	0.5114(4)	3.95(9)
Cl(7)	-0.2435(7)	0.0931(5)	-0.0351(4)	3.79(8)
Cl(8)	-0.2499(6)	-0.1971(5)	0.0251(4)	3.65(8)
Cl(9)	0.5956(6)	1.1830(5)	0.7387(4)	3.34(7)
Cl(10)	0.9841(6)	1.0514(5)	0.7236(3)	3.24(7)
Cl(11)	0.7567(6)	1.0477(5)	0.4868(4)	3.16(7)
Cl(12)	0.7347(6)	0.4327(4)	0.9787(3)	3.08(7)
$AuBiBr_6$				
Au(1)	0.29773(7)	0.62766(5)	0.76514(3)	1.92(2)
Au(2)	0.5	0.5	0.5	1.89(2)
Au(3)	0	0	0	1.86(2)
Bi(1)	0.61363(7)	0.92591(5)	0.61911(3)	2.09(2)
Bi(2)	0.96037(8)	0.31290(6)	0.86999(3)	2.37(2)
Br(1)	0.6381(3)	0.7296(2)	0.7528(1)	3.14(3)
Br(2)	0.2508(3)	0.8366(2)	0.7501(2)	3.77(4)
Br(3)	-0.0440(3)	0.5286(3)	0.7787(2)	4.07(4)
Br(4)	0.3410(3)	0.4148(2)	0.7768(1)	3.03(3)
Br(5)	0.7165(3)	0.3749(2)	0.5069(2)	4.11(4)
Br(6)	0.7807(3)	0.7117(2)	0.5108(1)	3.26(3)
Br(7)	-0.2412(3)	0.0982(2)	-0.0317(2)	3.19(3)
Br(8)	-0.2552(2)	-0.1956(2)	0.02962(9)	2.86(3)
Br(9)	0.5928(2)	1.1801(2)	0.73988(8)	2.41(3)
Br(10)	0.9880(2)	1.0502(2)	0.72207(8)	2.38(3)
Br(11)	0.7572(2)	1.0469(2)	0.48356(8)	2.30(3)
Br(12)	0.7327(2)	0.4355(2)	0.97893(8)	2.35(3)

dort unter Angabe der Autoren, des Zeitschriftenzitates und der Hinterlegungsnummer CSD-407221 für $AuBiCl_6$ und CSD-407220 für $AuBiBr_6$ angefordert werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

Bismuttrichlorid und Goldtrichlorid sowie Bismuttribromid und Goldtribromid reagieren unter Bildung von gemischten Halogeniden der Zusammensetzung $AuBiCl_6$ und $AuBiBr_6$. Das ternäre Chlorid ist aus den binären Chloriden durch eine Abscheidung aus der Gasphase bei 220 °C zugänglich. Da sich $AuBr_3$ schon dicht oberhalb Raumtemperatur unter Br_2 -Abspaltung zersetzt, konnte $AuBiBr_6$ auf diese Weise nicht erhalten werden. Es bildet sich jedoch unter solvothermalen Bedingungen in $SiBr_4$ als Lösungsmittel bei 150 °C. Die Kristallstrukturbestimmungen zeigten, daß beide Verbindungen isotyp sind. Jedes der drei kristallographisch unabhängigen Gold-Ionen ist im Rahmen typischer Bindungslängen (Au-Cl: 227–229 pm; Au-Br: 240–243 pm) von vier Halogenid-Ionen in annähernd quadratisch-planarer Weise koordiniert (X-Au-X-Winkel von 89,7 bis 90,4°). Weitere Halogenid-Ionen im Abstand bis 384 pm (X = Cl) bzw. 402 pm (X = Br) ergänzen die Koordinationssphäre der Gold-Ionen zu einem stark elongierten Oktaeder. Um die Bi-Ionen befinden sich jeweils acht Halogenid-Ionen mit Abständen von 255 bis 323 pm (X = Cl) und 269 bis 340 pm (X = Br). Das Koordinationspolyeder der beiden kristallographisch unabhängigen Bi-Ionen kann als zweifach überkapptes trigonales Prisma oder als quadratisches Antiprisma aufgefaßt werden. Die Bi-X-Bindungslängen sind in Abb. 1 als Histogramm dargestellt. Die Koordination von Bi(1) durch Halogenid-Ionen zeigt eine enge Verwandtschaft zu der des Bi-Ions in $BiCl_3$ [11] bzw. α - $BiBr_3$ [12]. Drei Halogenid-Ionen mit kurzen Bi-X-Abständen (X(9), X(10), X(11)) bilden eine Dreiecksfläche eines trigo-

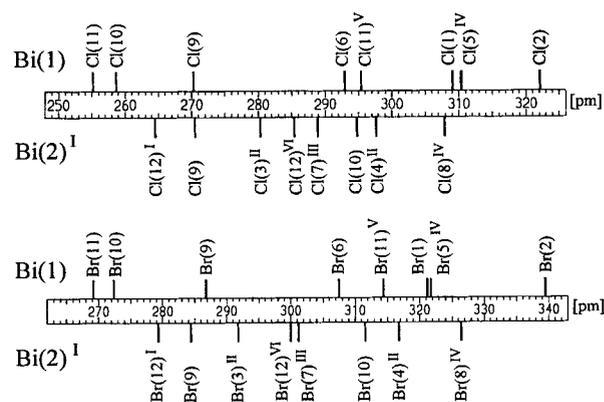


Abb. 1 Graphische Darstellung der Abstände Bi-X, oben für $AuBiCl_6$, unten für $AuBiBr_6$. Die Strichstärke der Markierungen entspricht der mittleren Standardabweichung der Bi-X-Bindungen. Symmetrieoperationen: I: x; y+1; z II: x+1; y+1; z III: x+1; y+1; z+1 IV: -x+1; -y+1; -z+1 V: -x+1; -y+2; -z+1 VI: -x+2; -y+2; -z+2.

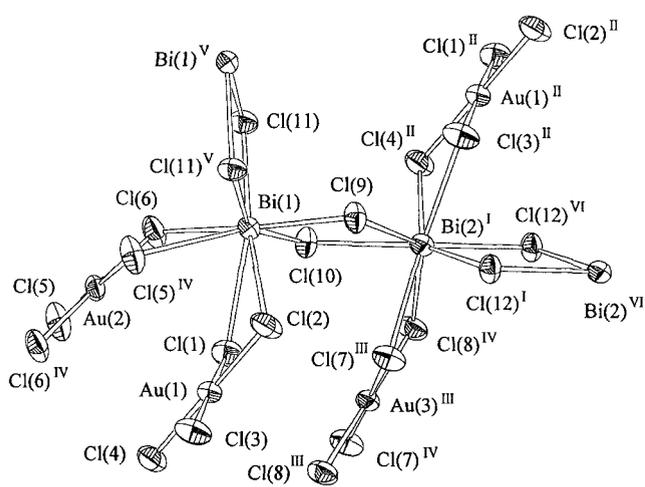


Abb. 2 Die Koordination der beiden unabhängigen Bi-Ionen in der Struktur von AuBiX_6 , hier gezeigt am Beispiel AuBiCl_6 . Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% [13].

nalen Prismas, drei Halogenid-Ionen mit langen Bi–X-Abständen ($X(1)$, $X(2)$, $X(5)^{\text{IV}}$) die gegenüberliegende Dreiecksseite. Die Halogenid-Ionen über den Vierecksflächen des Prismas ($X(6)$, $X(11)^{\text{V}}$) haben mittlere Abstände. Die Separierung in drei Gruppen von Halogenid-Ionen ist in der Koordinationssphäre von $\text{Bi}(2)$ nicht vorhanden. Ohne eine markante Lücke steigen die acht Bi–X-Abstände stetig an. Abbildung 2 zeigt die beiden Bi-Ionen, ihre Umgebung durch Halogenid-Ionen und ihre Verknüpfung zu den Gold-Ionen. Die quadratischen Antiprismen aus Halogenid-Ionen, die jedes Bi-Ion umgeben, sind über gemeinsame Kanten verknüpft. Jeweils vier Antiprismen sind durch gemeinsame trans-ständige Kanten nahezu linear angeordnet. Die Weiterverknüpfung zur Kette erfolgt dann über eine cis-ständige Kante. Formal läßt sich die Struktur von AuBiX_6 in polymere Halogenobismutatketten zerlegen, die durch Au^{3+} -Ionen zusammengehalten werden: $n \text{Au}^{3+} \cdot ([\text{BiX}_4\text{X}_{4/2}]^{3-})_n$ (Abb. 3 oben). Die kurzen Au–X-Bindungen, die im Bereich molekularer Tetrahalogenaurat-Ionen liegen, legen dagegen eine andere Interpretation nahe, gemäß der die Verbindung als polymeres Halogenobismut-tetrahalogenaurat aufgefaßt werden kann:

$([\text{BiX}_{4/2}]^+)_n \cdot n [\text{AuX}_4]^-$ (Abb. 3 unten). Wegen der ausgeglichenen Au–X- und Bi–X-Bindungslängen trifft aber keine dieser beiden Interpretationen zu. Vielmehr ist AuBiX_6 als Doppelsalz $\text{BiX}_{8/2}\text{AuX}_{4/2}$ anzusehen. MAPLE-Berechnungen zeigen eine gute Übereinstimmung der Summe der MAPLE-Werte der binären Halogenide AuX_3 und BiX_3 (2184,0 kcal/mol ($X = \text{Cl}$) bzw. 2014,7 kcal/mol ($X = \text{Br}$)) mit den berechneten Werten der ternären Verbindungen (AuBiCl_6 : 2156,9 kcal/mol (–1,2%) bzw. AuBiBr_6 : 2034,6 kcal/mol (1,0%)) [14]. Im Vergleich zu den binären Halogeniden wird bei der Bildung der ternären Halogenide die Koordinationszahl der Bi-Ionen er-

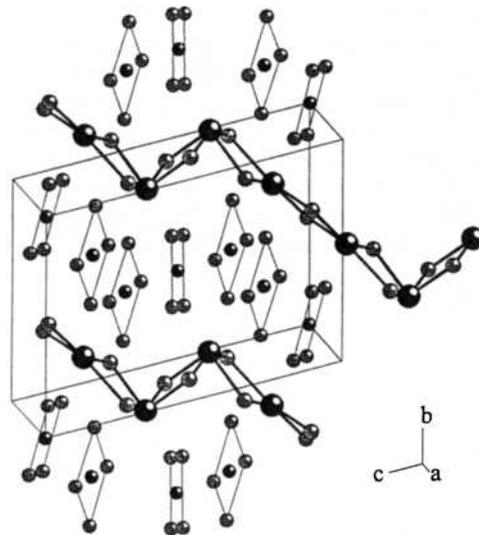
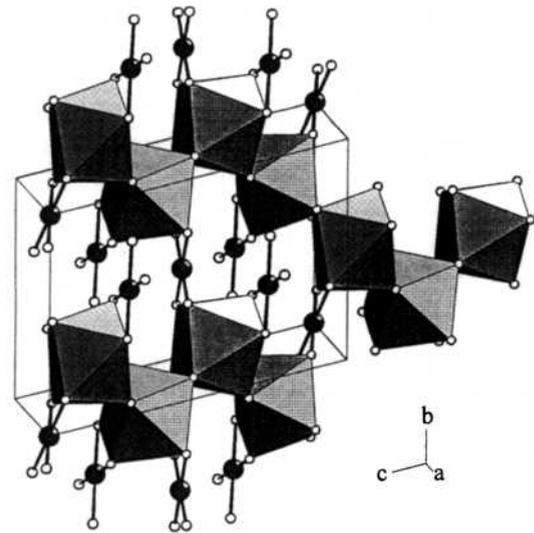


Abb. 3 Die Elementarzelle von AuBiX_6 in zwei verschiedenen Darstellungsweisen. Oben eine Polyederdarstellung mit Ketten aus kantenverknüpften quadratischen Antiprismen $([\text{BiX}_4\text{X}_{4/2}]^{3-})_n$, die durch Au^{3+} -Ionen (schwarze Kugeln) verbunden werden. Unten eine Darstellung der $[\text{AuX}_4]^-$ -Gruppen, zwischen denen Bänder von $([\text{BiX}_{4/2}]^+)_n$ verlaufen (Bi: große schwarze Kugeln, Au: kleine schwarze Kugeln, X: graue Kugeln) [16].

höht, was als treibende Kraft zur Bildung dieser Verbindungen angesehen werden kann. Während das Au-Ion seine 4 + 2-Koordination wie in den binären Goldhalogeniden behält, erhöht sich die effektive Koordinationszahl [15] der Bi-Ionen von 3,3 (BiCl_3) bzw. 3,9 (BiBr_3) auf 6,7 und 7,7 in AuBiCl_6 bzw. 6,9 und 7,6 in AuBiBr_6 , was annähernd einer Verdopplung der effektiven Koordinationszahl entspricht. Zudem sind in beiden ternären Halogeniden die Bi–X-Bindungen gegenüber den binären Bismuthalogeniden verkürzt. Der Mittelwert der acht kürzesten Bi–Cl-Bindungen in AuBiCl_6 beträgt 288 pm, in BiCl_3 dagegen 301 pm.

In AuBiBr_6 beträgt dieser Mittelwert 303 pm, in $\alpha\text{-BiBr}_3$ dagegen 322 pm. Allerdings ist der Anstieg der Koordinationszahl und die gleichzeitige Bindungslängenverkürzung nur bei AuBiBr_6 von einer signifikanten Dichteerhöhung begleitet. Der Mittelwert der Dichten von $\alpha\text{-BiBr}_3$ und AuBr_3 beträgt $5,78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, die Dichte von AuBiBr_6 dagegen $5,87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Bei AuBiCl_6 steigt die Dichte nur unwesentlich von $4,72 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Mittelwert von BiCl_3 und AuCl_3) auf $4,74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ an.

Diese Arbeiten wurden vom Fonds der Chemischen Industrie dankenswerterweise finanziell unterstützt.

Literatur

- [1] G. Sleater, H. Bärnighausen, G. Brauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 372, 9; M. Bonamico, G. Dessy, *Acta Crystallogr.* **1973**, B 29, 1735; M. Bonamico, G. Dessy, *Acta Crystallogr.* **1973**, B 29, 1737; W. Werner, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1977**, 32 b, 741; P. G. Jones, R. Schelbach, E. Schwarzmann, *Acta Crystallogr.* **1987**, C 43, 1674.
- [2] P. G. Jones, R. Jentsch, E. Schwarzmann, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41 b, 1483; C. Freire-Erdbrügger, D. Jentsch, P. G. Jones, E. Schwarzmann, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42 b, 1553; P. G. Jones, R. Schelbach, E. Schwarzmann, *Acta Crystallogr.* **1987**, C 43, 607; P. G. Jones, D. Jentsch, E. Schwarzmann, *Acta Crystallogr.* **1988**, C 44, 210.
- [3] B. Kruss, M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch.* **1982**, 27 b, 1282.
- [4] L. R. Morss, W. R. Robinson, *Acta Crystallogr.* **1972**, B 28, 653.
- [5] F. Lazarini, *Acta Crystallogr.* **1977**, B 33, 2961.
- [6] H. Fitz, B. G. Müller, unveröffentlicht, H. Fitz, Diplomarbeit, Uni Gießen **1996**.
- [7] K. H. Lieser, H. Elias, H. W. Kohlschütter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 313, 199.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXL93, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen **1993**.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXS86, *Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen **1986**.
- [10] W. Herrendorf, H. Bärnighausen; HABITUS, *Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur anhand geeigneter ψ -abgetasteter Reflexe*, Universität Karlsruhe **1993**; HABITUS II, erweiterte Version **1996**.
- [11] S. C. Nyburg, G. A. Ozin, J. T. Szymański, *Acta Crystallogr.* **1972**, B 28, 2885.
- [12] H. von Benda, *Z. Kristallogr.* **1980**, 151, 271.
- [13] C. K. Johnson, ORTEP, A Thermal Ellipsoid Plot Program, Oak Ridge, Tennessee, USA, **1971**.
- [14] R. Hoppe, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50 a, 555; Die in Klammern angegebenen Prozentangaben geben die jeweilige Abweichung an und verdeutlichen die Güte der MAPLE-Werte.
- [15] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **1979**, 150, 23.
- [16] G. Bergerhoff; DIAMOND – Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, Bonn **1996**.