

N-Chlor-Nitrenokomplexe des Molybdäns: MoF₄(NCl) und [CH₃CN–MoF₄(NCl)]

N-Chloro-Nitrene Complexes of Molybdenum:
MoF₄(NCl) and [CH₃CN–MoF₄(NCl)]

Dieter Fenske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang,
D-6000 Frankfurt/Main 50

Karin Völp und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn
Z. Naturforsch. **42b**, 1398–1402 (1987); eingegangen am 2. Juli 1987

IR Spectra, ¹⁹F NMR Spectra, X-Ray, N-Chloro-Nitrene-Molybdenum Tetrafluoride,
Acetonitrile Adduct

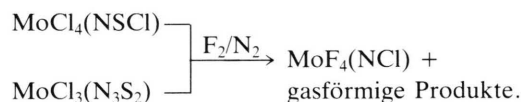
MoF₄(NCl) has been prepared as a yellow crystal powder by the reaction of diluted fluorine with MoCl₃(N₃S₂) at room temperature. The compound is associated *via* fluorine bridges, according to the IR spectrum. With acetonitrile, the monomeric complex [CH₃CN–MoF₄(NCl)] is obtained, which was characterized by its IR and ¹⁹F NMR spectra as well as by an X-ray structure determination. Crystal data: space group Pm, Z = 2 (1068 observed, independent reflexions. R = 0.03). Lattice dimensions at –90 °C: a = 507.1, b = 704.8, c = 995.8 pm, β = 102.02°. The unit cell contains two crystallographically independent molecules [CH₃CN–MoF₄(NCl)], the Mo≡N–Cl groups being linear (bond angles 176°, 178°) with bond lengths MoN = 172 and NCl = 159, 162 pm. In the *trans* position to the MoNCl group, the nitrogen atom of the acetonitrile molecule is coordinated.

1. Einleitung

N-Halogen-nitrenokomplexe von Übergangsmetallen mit der Baugruppe $\overset{\ominus}{\text{M}}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{X}$ (auch N-Halogenimidokomplexe genannt) sind erst wenige beschrieben. Bekannt sind Verbindungen des Vanadiums, Cl₃V(NX) (X = Cl, Br, I) [1–3], des Rheniums, F₅Re(NX) (X = F, Cl, Br) [4] und der gemischte Nitrido-Nitrenokomplex ReNF₄·ReF₅(NCl) [5], sowie ein Beispiel des Osmiums, F₅Os(NCl), das allerdings nicht kristallographisch charakterisiert wurde [6]. Charakteristisch sind kurze Metall-Stickstoffabstände, die als Dreifachbindungen aufgefaßt werden können [7] mit meist linearer Anordnung gemäß der Schreibweise $\overset{\ominus}{\text{M}}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{X}$, obwohl auch kleinere MNX-Bindungswinkel angetroffen werden, z. B. 163° im Cl₃VNI [3]. In diesen Fällen kann die Formulierung $\text{M}=\overset{\ominus}{\text{N}}\backslash_{\text{X}}$ als geeignet zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse angesehen werden [8, 9]. Wir berichten im folgenden über das erste Beispiel eines N-Halogennitrenkomplexes des Molybdäns.

2. Synthese und Eigenschaften von MoF₄(NCl) und [CH₃CN–MoF₄(NCl)]

MoF₄(NCl) bildet sich als blaßgelbes, extrem feuchtigkeitsempfindliches Kristallpulver bei der direkten Einwirkung von verdünntem Fluor auf MoCl₄(NSCl) [10] oder auf den Cyclothiazinokomplex MoCl₃(N₃S₂) [11] bei wenig erhöhter Raumtemperatur:



Die Reaktionen verlaufen stark exotherm, bei hohen Anfangs-Partialdrücken an Fluor sogar unter Feuererscheinung. Man beginnt daher mit einem geringen Partialdruck an Fluor und steigert ihn dann langsam mit fortschreitender Umsetzung. In beiden Fällen entsteht MoF₄(NCl) in praktisch vollständiger Ausbeute, bezogen auf das Molybdänedukt. Der Mechanismus der Chlorierung am N-Atom ist ungeklärt, jedoch ist er nicht ungewöhnlich. Möglicherweise sind hieran als Nebenprodukte gebildete Chlorfluoride beteiligt, da nach Beobachtungen von Peacock *et al.* ReF₅(NCl) aus ReNF₄ und Chlortrifluorid entsteht [4]. Auch bei der Fluorierung von ReNCl₄ fin-

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

det eine Chlorierung am N-Atom unter Bildung von $\text{ReNF}_4 \cdot \text{ReF}_5(\text{NCl})$ statt [5].

$\text{MoF}_4(\text{NCl})$ ist im Vakuum nicht flüchtig, beim Versuch der Sublimation zersetzt es sich bei etwa 200°C . Nach dem IR-Spektrum ist die Verbindung über Fluorbrücken $\text{Mo}-\text{F}-\text{Mo}$ assoziiert. Wir beobachten neben MoF -Valenzschwingungen des terminalen Typs (starke Banden bei 710 , 665 und 630 cm^{-1}) auch solche des Brückentyps (Schulter bei 460 cm^{-1} , eine mittelstarke Absorption bei 428 cm^{-1}). Für beide Bindungstypen liegen Vergleichsspektren vor [12].

In Acetonitril löst sich $\text{MoF}_4(\text{NCl})$ mit gelber Farbe; beim Abkühlen entstehen gelbe Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{MoF}_4(\text{NCl})]$, die extrem feuchtigkeitsempfindlich sind. Spuren von Feuchtigkeit führen zur Bildung von $[\text{MoOF}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$, welches wir anhand des ^{19}F -Kernresonanzsignals [13] bei $147,75\text{ ppm}$ (relativ zu CFCl_3) identifiziert haben. Auch im ^{19}F -Kernresonanzspektrum von $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{MoF}_4(\text{NCl})]$ tritt nur ein Singulett bei $131,99\text{ ppm}$ auf, entsprechend der Äquivalenz der vier äquatorial angeordneten Fluoratome.

Im IR-Spektrum treten im Bereich der MoF -Valenzschwingungen nur noch Banden auf, die von terminalen MoF -Bindungen herrühren (starke Maxima bei 725 , 670 (Sch) und 630 cm^{-1}). Charakteristisch für die N-Chlornitrenokomplexe $\text{MoF}_4(\text{NCl})$ und $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{MoF}_4(\text{NCl})]$ ist in den IR-Spektren eine mittelstarke Bande bei etwa 1170 cm^{-1} , die wir $\nu\text{Mo}\equiv\text{N}$ zuordnen. Gegenüber $\text{Mo}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungen von Nitridokomplexen mit terminalem Nitridoliganden, die bei etwa 1050 cm^{-1} auftreten [7], wird in der Gruppe $\text{Mo}\equiv\text{N}-\text{Cl}$ wegen der gestreckten Anordnung ein starker Kopplungseinfluß durch die $\text{N}-\text{Cl}$ -Valenzschwingung wirksam [14], so daß diese entsprechend langwellig, νMoN dagegen kurzweilig verschoben ist. Vergleichbare Verhältnisse werden auch bei anderen, die $\text{M}\equiv\text{N}-\text{Cl}$ -Gruppe enthaltenden Komplexen ange-troffen (vgl. Tab. I).

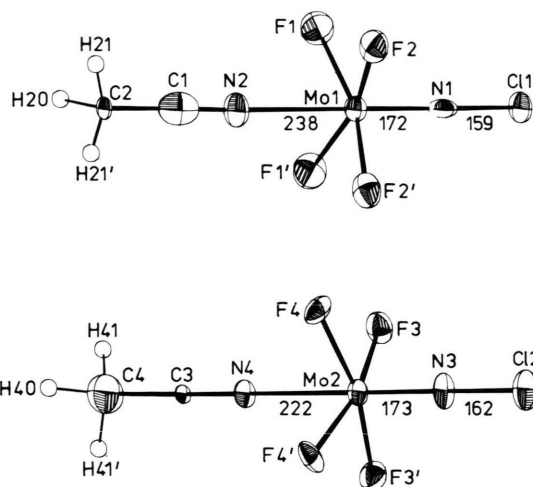


Abb. 1. Die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{MoF}_4(\text{NCl})]$. Die Ellipsoide der thermischen Schwingung umschreiben den Ort mit 50-proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei -90°C . Abstandsangaben in pm.

3. Kristallstruktur von $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{MoF}_4(\text{NCl})]$

Tab. II enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, Tab. III die Bindungsabstände und -winkel, Tab. IV die Atomkoordinaten*.

Die Verbindung bildet monomere Moleküle, in denen das Molybdänatom verzerrt oktaedrisch von vier Fluorliganden, von dem N-Atom der Chlornitrengruppe und in *trans*-Position hierzu von dem N-Atom des Acetonitrilmoleküls umgeben ist (Abb. 1). In der Elementarzelle (Abb. 2) befinden sich zwei unabhängige Moleküle, die sich etwas voneinander unterscheiden; beiden Molekülen kommt die Symmetrie C_s zu. Ohne Berücksichtigung der

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen-2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52623, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

	νMN [cm^{-1}]	νNCl [cm^{-1}]	Lit.
$\text{Cl}_3\text{V}(\text{NCl})$	1107	510	[1]
$\text{F}_3\text{Re}(\text{NCl})$	1205		[4]
$\text{ReNF}_4 \cdot \text{ReF}_5(\text{NCl})$	1221	475	[5]
$\text{F}_3\text{Os}(\text{NCl})$	1215	495 (?)	[6]
$\text{F}_4\text{Mo}(\text{NCl})$	1175	495	[diese Arbeit]
$\text{CH}_3\text{CN}-\text{MoF}_4(\text{NCl})$	1165	550	[diese Arbeit]

Tab. I. Vergleich der Valenzschwingungen $\nu\text{M}\equiv\text{N}$ und $\nu\text{N}-\text{Cl}$ in Verbindungen mit der $\text{M}\equiv\text{N}-\text{Cl}$ -Gruppe.

Gitterkonstanten	$a = 507,1(3)$, $b = 704,8(5)$, $c = 995,8(6)$ pm $\beta = 102,02(3)^\circ$ $348,11 \text{ \AA}^3$
Zellvolumen	2
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte (berechnet)	$2,03 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, Pm
Ausgelöschte Reflexe	–
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Siemens AED II
Strahlung	MoK α (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	-90°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	26
Meßbereich, Abtastungsmodus	$3,0-60^\circ$, ω -Scan
Zahl der gemessenen Reflexe	2184
Zahl der unabhängigen Reflexe	1092
Zahl der unbeobachteten Reflexe	25
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor Absorptionskorr. (Psi-Scan) $\mu(\text{MoK}\alpha) = 21,7 \text{ cm}^{-1}$ Patterson-Methoden
Strukturaufklärung	anisotrop, 121 Parameter
Verfeinerung	–
Restriktionen	–

Tab. II. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{MoF}_4(\text{NCl})]$.

Verwendete Rechenprogramme
SHELX 76 [20], SHELXS 86 [21],
ORTEP [22] Atomformfaktoren,
 $\Delta f'$, $\Delta f''$ Int. Tab. IV, neutrale
Atome
 $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ 3,3%.

Molekül I		Molekül II	
Mo(1)–N(1)	171,5(9)	Mo(2)–N(3)	172,6(7)
Mo(1)–N(2)	237,8(8)	Mo(2)–N(4)	221,5(6)
Mo(1)–F(1)	185,6(6)	Mo(2)–F(3)	188,7(5)
Mo(1)–F(2)	188,3(6)	Mo(2)–F(4)	189,6(5)
N(1)–Cl(1)	159,1(10)	N(3)–Cl(2)	161,7(9)
N(2)–C(1)	106(1)	N(4)–C(3)	119,3(8)
C(1)–C(2)	143(1)	C(3)–C(4)	147(1)
Mo(1)–N(1)–Cl(1)	175,8(6)	Mo(2)–N(3)–Cl(2)	177,7(7)
Mo(1)–N(2)–C(1)	166,5(10)	Mo(2)–N(4)–C(3)	178,3(7)
F(1)–Mo(1)–F(2)	89,2(3)	F(3)–Mo(2)–F(4)	88,0(3)
F(1)–Mo(1)–F(1')	88,6(3)	F(4)–Mo(2)–F(4')	89,4(3)
F(2)–Mo(1)–F(1')	162,9(3)	F(3)–Mo(2)–F(4')	165,1(3)
F(2)–Mo(1)–F(2')	87,9(3)	F(3)–Mo(2)–F(3')	90,9(3)
N(1)–Mo(1)–F(1)	98,4(3)	N(3)–Mo(2)–F(3)	97,7(3)
N(1)–Mo(1)–F(2)	98,7(3)	N(3)–Mo(2)–F(4)	97,2(3)
N(2)–Mo(1)–F(1)	83,3(3)	N(4)–Mo(2)–F(3)	83,5(2)
N(2)–Mo(1)–F(2)	79,6(2)	N(4)–Mo(2)–F(4)	81,7(2)
N(1)–Mo(1)–N(2)	177,6(4)	N(3)–Mo(2)–N(4)	178,3(4)
N(2)–C(1)–C(2)	172(1)	N(4)–C(3)–C(4)	175,2(9)

Tab. III. Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad].

H-Atome ist annähernd C_{4v} -Symmetrie erfüllt. Die Unterschiede der beiden Moleküle treten besonders in den Bindungslängen Mo–N (Acetonitril) 238; 222 pm) sowie in den Bindungswinkeln Mo–NC dieser Baugruppe (167° ; 178°) zutage. Mit dem langen Mo–N-Abstand ist der kleinere Bindungswinkel (Molekül I) korreliert. Dies ergibt sich vermutlich aus der Molekülpackung, die dem Acetonitrilmolekül des Moleküls I keine ideale Koordination in gestreckter Achse $\overset{\ominus}{\text{Mo}}-\overset{\oplus}{\text{N}}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ erlaubt, so daß auch der Mo–N-Abstand gedehnt wird. Demgegen-

über entspricht der Mo–N(Acetonitril)-Abstand im Molekül II mit 222 pm der Länge einer normalen Donor-Akzeptorbindung, wie sie auch im $[\text{MoBr}_5(\text{CH}_3\text{CN})]^\ominus$ -Ion angetroffen wird (223 pm [15]). Die Chlornitrengruppe ist in beiden Molekülen nahezu gestreckt (176° ; 178°), gemäß der Schreibweise $\overset{\oplus}{\text{Mo}}\equiv\overset{\ominus}{\text{N}}-\text{Cl}$, was sp -Hybridisierung am N-Atom widerspiegelt. Der MoN-Abstand von 172 pm ist etwas länger als in Nitridokomplexen ($r(\text{Mo}\equiv\text{N})$ etwa 165 pm [7]), doch entspricht er etwa den MoN-Bindungslängen in anderen Nitrenkomple-

Tab. IV. Atomkoordinaten und Parameter U für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ [23]. U-Werte als 10^{-4} -fache in $\text{pm}^2 (\text{\AA}^2)$.

	x	y	z	U
Mo(1)	0,5158(0)	0	0,7170(0)	0,021(1)
F(1)	0,300(1)	0,184(1)	0,7729(9)	0,034(1)
F(2)	0,652(1)	0,1855(9)	0,6133(8)	0,027(1)
N(1)	0,773(1)	0	0,859(1)	0,022(1)
Cl(1)	-0,0051(9)	0	-0,0018(7)	0,028(2)
N(2)	0,173(1)	0	0,514(1)	0,030(2)
C(1)	-0,010(2)	0	0,440(1)	0,042(2)
C(2)	-0,235(1)	0	0,3258(9)	0,014(1)
H(20)	-0,453(2)	0	0,380(2)	0,046(2)
H(21)	-0,262(2)	0,115(2)	0,303(2)	0,042(2)
Mo(2)	0,3397(7)	0,5	0,1417(6)	0,019(1)
F(3)	0,194(1)	0,3093(8)	0,2374(8)	0,031(2)
F(4)	0,561(1)	0,3109(8)	0,0862(7)	0,029(1)
N(3)	0,090(1)	0,5	-0,006(1)	0,022(1)
Cl(2)	-0,153(1)	0,5	0,8603(7)	0,030(2)
N(4)	0,669(1)	0,5	0,3270(9)	0,016(1)
C(3)	0,851(1)	0,5	0,4247(8)	0,006(1)
C(4)	1,090(2)	0,5	0,537(1)	0,051(2)
H(40)	1,320(2)	0,5	0,541(2)	0,035(2)
H(41)	1,057(2)	0,372(2)	0,609(2)	0,033(2)

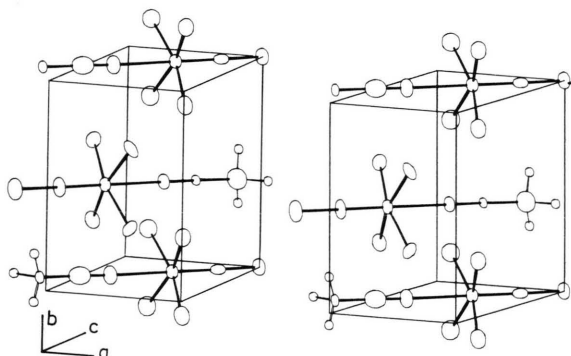


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{MoF}_4(\text{NCl})]$. Molekül II in der Zellenmitte.

xen [7], z. B. 169 pm im $[\text{Cl}_3\text{PO}-\text{MoCl}_4(\text{NC}_2\text{Cl}_5)]$ [16]. Nach Pauling kann man für eine MoN-Dreifachbindung 170 pm zugrundelegen [17], während Bart und Ragaini [18] für diesen Abstand einen Bindungsgrad von etwa 2,5 annehmen. Die N-Cl-Bindungslänge im $[\text{CH}_3\text{CN}-\text{MoF}_4(\text{NCl})]$ entspricht mit 159 bzw. 162 pm der Erwartung, vergleicht man sie mit dem Abstand im $\text{ReF}_5(\text{NCl})$ [4] bzw. im $\text{ReNF}_4 \cdot \text{ReF}_5(\text{NCl})$ [5], wo sie 160 pm beträgt. Die hohe Elektronendichte der $\text{Mo}\equiv\text{N}$ -Bindung bewirkt einen erheblichen sterischen Effekt, der sich in den großen Bindungswinkeln NMoF von im Mittel 98° äußert; die Folge hiervon ist, daß die Fluoratome mit

dem Molybdänatom keine gemeinsame Ebene bilden können. Die Mo-F-Abstände liegen in den Grenzen von 186 bis 190 pm; sie sind damit etwas länger als im MoF_6 (177 bis 186 pm [19]).

Experimenteller Teil

Die Edukte $\text{MoCl}_4(\text{NSCl})$ bzw. $\text{MoCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)$ erhielten wir nach bekannten Verfahren [10, 11] aus MoCl_5 und Trithiazylchlorid. Acetonitril wurde über P_4O_{10} destilliert. Für die IR-Spektren standen die Geräte Perkin-Elmer 577 und Bruker IFS-88 zur Verfügung. AgCl- und Lupolenfenster, Verreibungen mit und ohne Einbettungsmittel (Nujol, Hostafonöl). Das ^{19}F -Kernresonanzspektrum haben wir in Acetonitrillösung registriert, Bruker-Gerät AC 300; 282, 408 MHz.

$\text{MoF}_4(\text{NCl})$

In einem 100 ml Quarzkölbchen mit flachem Boden, das mit einem weithalsigen Gaseinleitungs- und -ableitungsrohr ausgerüstet ist, legt man einige Gramm feinpulverisiertes $\text{MoCl}_4(\text{NSCl})$ bzw. $\text{MoCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)$ vor, wobei auf extreme Trockenheit des Gefäßes zu achten ist. Man beginnt die Fluorierung mit einem langsamen N_2/F_2 -Gasstrom im Vol.-Verhältnis 2:1. Die Reaktionen beginnen alsbald mit Erwärmen, worauf man etwas später das N_2/F_2 -Verhältnis auf 1:1 umstellt. Nach etwa 10 h erhöht man den F_2 -Anteil auf $\text{N}_2/\text{F}_2 = 1:2$ und fluoriert noch 6 h weiter. Danach ist die Reaktion beendet, was man an der gelben Farbe des Produktes erkennt. Man verdrängt vorhandenes Fluorgas mit Stickstoff und evakuiert die Probe. Bei einem typischen Ansatz entstand aus 5,0 g $\text{MoCl}_3(\text{N}_3\text{S}_2)$ (16,2 mmol) 3,5 g $\text{MoF}_4(\text{NCl})$ (94,7%).

MoNClF_4 (221,4)

Gef. N 6,15 F 34,58 Cl 15,29,
Ber. N 6,33 F 34,33 Cl 16,10.

$[\text{CH}_3\text{CN}-\text{MoF}_4(\text{NCl})]$

1,20 g $\text{MoF}_4(\text{NCl})$ (5,42 mmol) löst man in 30 ml Acetonitril und kühlt die Lösung zur Herstellung von Einkristallen auf -15°C . Man filtriert, wäscht mit wenig kaltem Acetonitril und evakuiert kurze Zeit. Einengen des Filtrats zur Trockne liefert das Addukt in praktisch vollständiger Ausbeute.

$\text{MoN}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{ClF}_4$ (262,5)

Gef. C 9,11 H 1,40 N 10,49 F 30,13 Cl 12,41,
Ber. C 9,15 H 1,15 N 10,67 F 28,95 Cl 13,50.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] J. Strähle und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **338**, 287 (1965); J. Strähle und H. Bärnighausen, *Angew. Chem.* **78**, 450 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 417 (1966); *Z. Anorg. Allg. Chem.* **357**, 325 (1968); H. Oberhammer und J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **30a**, 296 (1975); V. Fernández und K. Dehnicke, *Naturwissenschaften* **62**, 181 (1975).
- [2] K. Dehnicke und W. Liebelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **453**, 9 (1979).
- [3] G. Beindorf, J. Strähle, W. Liebelt und F. Weller, *Z. Naturforsch.* **35b**, 153 (1980).
- [4] J. Fawcett, R. D. Peacock und D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 958; *J. Fluor. Chem.* **23**, 454 (1983); *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 567.
- [5] W. Kafitz, K. Dehnicke, E. Schweda und J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1114 (1984).
- [6] R. W. Cockman und R. D. Peacock, *J. Fluor. Chem.* **30**, 469 (1986).
- [7] K. Dehnicke und J. Strähle, *Angew. Chem.* **93**, 451 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 413 (1981).
- [8] W. A. Nugent und B. L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* **31**, 123 (1980).
- [9] H. Hartl, P. Huppmann, D. Lentz und K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **22**, 2138 (1983); G. V. Goeden und B. L. Haymore, *Inorg. Chem.* **22**, 157 (1983).
- [10] U. Kynast und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **502**, 29 (1983).
- [11] U. Kynast, E. Conradi, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1680 (1984); J. Anhaus, Z. A. Siddiqi, J. Schimkowiak, H. W. Roesky und H. Lueken, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1722 (1984); H. Wadle, E. Conradi, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **41b**, 429 (1986); K. Völpl, W. Willing, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **41b**, 1196 (1986).
- [12] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart–New York (1986).
- [13] Yu. A. Buslaev, Yu. V. Kokunov, V. A. Bochkareva und E. M. Shustorovich, *Zh. Strukt. Khim.* **13**, 526 (1972).
- [14] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart–New York (1982).
- [15] I. Schmidt, J. Pebler, U. Patt-Siebel, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **548**, 117 (1987).
- [16] K. Dehnicke, U. Weiher und D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **456**, 71 (1979).
- [17] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, S. 220–246, Verlag Chemie, Weinheim (1968).
- [18] J. C. J. Bart und V. Ragaini, *Acta Crystallogr.* **B36**, 1351 (1980).
- [19] J. H. Levy, J. C. Taylor und P. W. Wilson, *Acta Crystallogr.* **B31**, 398 (1975).
- [20] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination. University of Cambridge, England (1976).
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen (1986).
- [22] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
- [23] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).