

Synthese, Kristallstruktur und spektroskopische Charakterisierung von Bis(dimethylammonium)hexachlorotitanat $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$

Synthesis, Crystal Structure, and Spectroscopic Characterization of Bis(dimethylammonium) Hexachlorotitanate $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$

Stefan Rannabauer und Wolfgang Schnick

Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, Butenandtstr. 5–13 (D), D-81377 München

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Schnick. Fax: +49-(0)89-21 80-77440.

E-mail: wolfgang.schnick@uni-muenchen.de

Herrn Prof. Dr. H. J. Berthold zum 80. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **58b**, 410–414 (2003); eingegangen am 16. Dezember 2002

By the reaction of $(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiClNMe}_2$ with TiCl_4 the by-product $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$ was obtained in form of crystals suitable for single-crystal XRD ($Pnmm$, $Z = 2$, $a = 722.01(3)$, $b = 1428.36(5)$, $c = 703.31(3)$ pm, $T = 200$ K, 901 independent reflections, 57 variables, $R1 = 0.0636$). The product was also synthesized in higher yield by the stoichiometric reaction of two equivalents of $[\text{Me}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ with TiCl_4 in CHCl_3 at room temperature as a yellow crystalline powder. Bis(dimethylammonium) hexachlorotitanate is built up from $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ anions forming elongated octahedra and $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+$ ions. The $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ ions are connected by the $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+$ ions through N–H \cdots Cl hydrogen bridges forming an arrangement which resembles that of an expanded rutile structure type. The elongation of the $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ octahedra was also verified by IR and Raman spectroscopy, confirming a local symmetry reduction from O_h to D_{4h} . The solubility of $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$ in MeNO_2 and MeCN was determined by means of ^{14}N -NMR to be about 0.1 mol% and 0.3 mol%, respectively.

Key words: Hexachlorotitanate, Rutile Structure Type, Solubility, Hydrogen Bonds

Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Synthese molekularer Verbindungen mit Nitridobrücken zwischen Titan und Silicium setzen wir Silazane mit TiCl_4 um [1]. In Anlehnung an die Synthese von $[\mu\text{-ClTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SiCl}_2\text{NH}_2]_2$ aus TiCl_4 und $(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiCl}_2$ (**1**) [2] untersuchten wir auch die Umsetzung von TiCl_4 mit $(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiClNMe}_2$ (**2**) bzw. $(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiClNMe}_2$ (**3**). Die Trisilazane **2** und **3** können aus **1** leicht durch Umsetzung mit HNMe_2 bzw. HNET_2 hergestellt werden. Bei der Umsetzung von TiCl_4 mit **3** konnte dabei die Bildung des komplexen Salzes $[(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiClNHEt}_2][\text{Cl}_3\text{Ti}-\mu\text{-Cl}_3\text{TiCl}-\mu\text{-}\{(\text{NSiMe}_3)_2\text{SiClNHEt}_2\}]$ beobachtet werden [3]. Bei der analogen Umsetzung von TiCl_4 mit **2** in *n*-Pentan wurde ein gelb-oranger Niederschlag erhalten, in dem sich wenige Kristalle befanden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Aus der Strukturlösung ergab sich, dass es sich dabei um $[\text{Me}_2\text{NH}_2^+]_2[\text{TiCl}_6]^{2-}$ (**4**) handelt, das nach pulver-

diffraktometrischen Untersuchungen bei dieser Reaktion jedoch nur als Nebenprodukt entsteht.

Ergebnisse

Die Datensammlung der Röntgenbeugungsdaten erfolgte an einem Einkristall von $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$ mit den Abmessungen $0,10 \times 0,07 \times 0,05$ mm³ auf einem IPDS-I-Diffraktometer (Stoe). Das erhaltene Beugungsmuster ließ sich orthorhombisch mit $a = 722,01(3)$, $b = 2856,79(11)$, $c = 1406,64(5)$ pm indizieren. Die beobachteten Auslöschungsbedingungen waren jedoch nur mit der monoklinen Raumgruppe *Cm* vereinbar. Die Strukturlösung [4] lieferte die Lagen aller Nichtwasserstoffatome, die anisotrop verfeinert werden konnten. Ohne Berücksichtigung von Wasserstoffatomen konvergierte diese Strukturverfeinerung gegen $R1 = 0,0775$ bzw. $wR2 = 0,1943$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$. Die Suche nach zusätzlichen Symmetrieelementen mit WINGX und PLATON [5] führte zu einer Halbierung der *b*- und der *c*-Achse auf 1428,4 bzw. 703,3 pm. Die mit dieser Zelle indi-

zierten Reflexe erfüllen die Auslöschungsbedingungen für die Raumgruppe *Pnmm*. Die restlichen Reflexe lassen sich als die einer Zwillingsdomäne indizieren, wenn man eine Aufwachsung über die Flächendiagonale [011] annimmt. Eine Integration mit der kleinen orthorhombischen Zelle $a = 722,01(3)$, $b = 1428,36(5)$, $c = 703,31(3)$ pm erschien daher sinnvoll. Die anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome konvergierte nun gegen $R1 = 0,0540$ bzw. $wR2 = 0,1680$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$. Die erhaltenen Strukturmodelle stimmen bis auf marginale Abweichungen der Kohlenstoff-Atompositionen überein. In *Pnmm* gelang über Differenz-Fourier-Synthesen auch die Lokalisierung aller Wasserstoffatome (Konvergenz bei $R1 = 0,0480$ bzw. $wR2 = 0,1177$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$). Weitere kristallographische Daten siehe Tab. 1 und Tab. 2.

Das Salz $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$ konnte auch durch stöchiometrische Umsetzung von 2 Äquivalenten $[\text{Me}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ mit 1 Äquivalent TiCl_4 in CHCl_3 bei Raumtemperatur synthetisiert werden. Dabei fiel sofort ein gelber, feinkristalliner Niederschlag von $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$ aus, der gemäß Elementaranalyse und Pulverröntgenbeugung nahezu phasenrein war. Intensitäten und Lagen der im Pulverbeugungsdiagramm von $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$ beobachteten Reflexe stimmten sehr gut mit den aus den Einkristall-Röntgenbeugungsdaten berech-

neten Werten überein (Rietveld-Verfeinerung, 12 Profil-Parameter verfeinert, $R_p = 0,0581$, $wR_p = 0,0863$). Setzt man bei der Synthese von **4** TiCl_4 oder $[\text{Me}_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ im Überschuss ein, gelangt man zu feinkristallinen Niederschlägen mit höheren amorphen Anteilen. In den Diffraktogrammen werden neben den Reflexen von **4** weitere von bisher unbekanntenen Phasen beobachtet. Durch Sublimation im Hochvakuum (Öldiffusionspumpe, ca. 10^{-6} hPa) bei 120°C gelingt es, aus solchen Niederschlägen reines $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$ zu isolieren, wobei die Kristallinität des Sublimats nur mäßig ist. Im Vakuum bei 10^{-3} hPa tritt bereits ab 200°C eine grünliche Verfärbung auf, die auf eine Reduktion von Ti(IV) zu Ti(III) schließen lässt.

In *n*-Pentan, CH_2Cl_2 oder CHCl_3 ist $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$ nicht und in MeNO_2 sowie MeCN mäßig löslich. Aufgrund der direkten Anregung und der raschen Relaxation des ^{14}N -Kerns, lässt sich die Löslichkeit von $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$ mittels NMR-Spektroskopie aus den integrierten Intensitäten einfach abschätzen. Für eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung von **4** in MeNO_2 erhält man Intensitäten im Verhältnis 2:1000 für Me_2NH_2^+ mit $\delta(^{14}\text{N}) = -348,0$ ppm und MeNO_2 mit $\delta(^{14}\text{N}) \equiv 0,0$ ppm. Dieses entspricht einer Löslichkeit von 0,1 mol% bzw. 0,02 mol/l. Für die Löslichkeit von $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$ in

Tab 1. Kristallographische Daten* von $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$, Standardabweichungen in Klammern.

Formel, M_r	$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Ti}$, 352,78
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pnmm</i> (Nr. 58)
Formeleinheiten pro EZ	$Z = 2$
Gitterparameter [pm]	$a = 722,01(3)$, $b = 1428,36(5)$, $c = 703,31(3)$
Zellvolumen V	$725,32(5) \cdot 10^6$ pm ³
Messtemperatur	200(2) K
Röntgenogr. Dichte $\rho_{\text{rö}}$	1,615 g/cm ³
Strahlung, Monochromator	Mo-K $_{\alpha}$ ($\lambda = 71,073$ pm), Graphit-Monochromator
Diffraktometer	Stoe-IPDS-I
$F(000)$	356
Absorptionskoeffizient μ	1,661 mm ⁻¹
Messbereich	$3,16^\circ \leq \theta \leq 27,48^\circ$; $-9 \leq h \leq 9$; $-16 \leq k \leq 18$; $-9 \leq l \leq 9$
Gemessene, unabhängige Reflexe	10278, 904 ($R_{\text{int}} = 0,1032$); 701 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Strukturlösung	Direkte Methoden, SHELXS [4]
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate gegen alle Reflexe, SHELXL [4]
Verfeinerte Parameter	57, keine Restraints
Restel.dichte max / min	0,678 / -0,458 in e / (10^6 pm ³)
Goodness of fit	1,080
R-Werte	$R1 = 0,0638$; $R1 = 0,0480$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR2 = 0,1277$; $wR2 = 0,1177$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$

* Weitere Einzelheiten der Strukturbestimmung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union road, Cambridge CB21EZ, Großbritannien (Fax: +44-1223-336-033; e-mail: fileserv@ccdc.cam.ac.uk), unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC 197282 angefordert werden.

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	$U_{\text{eq}}/(10^{-2} \text{ pm})^2$
Ti	2a	½	½	½	0,0283(4)
Cl(1)	4g	0,32495(15)	0,63819(7)	½	0,0417(4)
Cl(2)	8h	0,69023(10)	0,56233(5)	0,73665(10)	0,0374(3)
N	4g	0,6846(5)	0,3634(3)	0	0,0359(9)
C(1)	4g	0,8878(8)	0,3626(5)	0	0,0607(14)
C(2)	4g	0,5948(9)	0,2717(3)	0	0,0530(13)
H(1)	8h	0,659(7)	0,399(4)	0,099(8)	0,11(2)
H(2)	4g	0,940(12)	0,425(6)	0	0,11(3)
H(2')	8h	0,925(8)	0,331(3)	0,102(8)	0,11(2)
H(3)	4g	0,457(8)	0,276(4)	0	0,06(2)
H(3')	8h	0,634(6)	0,243(3)	0,099(6)	0,07(2)

Tab. 2. Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} in $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$ ($U_{\text{eq}} \equiv \frac{1}{3} \sum_i U_{ii}$), Standardabweichung in Klammern.

MeCN erhält man ein Verhältnis von 7:1000 für Me_2NH_2^+ mit $\delta(^{14}\text{N}) = -348,2$ ppm und MeCN mit $\delta(^{14}\text{N}) = -131,6$ ppm. Daraus errechnet sich eine Löslichkeit von 0,3 mol% bzw. 0,06 mol/l. In der gleichen Lösung war es aufgrund der sehr raschen Relaxation des ^{35}Cl -Kerns nicht möglich, die ^{35}Cl -Verschiebung des Anions zu bestimmen.

Aufgrund der geringen Löslichkeit von $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$ können Raman-spektroskopisch (100 mW, ca. 30.000 Scans) in der gesättigten MeCN-Lösung nur die Valenz- und Deformationsschwingungen des $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ -Ions beobachtet werden. Im Festkörper gelingt es problemlos, Raman- und FIR-Spektren von $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$ aufzunehmen.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Im Kristall ist $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$ aus Dimethylammonium-Ionen und elongiert oktaedrischen Anionen $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ aufgebaut. Die Kristallstruktur ist isotyp zu der Reihe $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{MCl}_6]$ mit $\text{M} = \text{Sn}, \text{Te}$ und Pt (siehe Tab. 3). Diese Salze lassen sich als eine in alle Raumrichtungen aufgeweitete Rutil-Struktur beschreiben (Abb. 1). Im Vergleich zum Aristotyp behalten die Oktaeder $[\text{MCl}_6]$ ihre

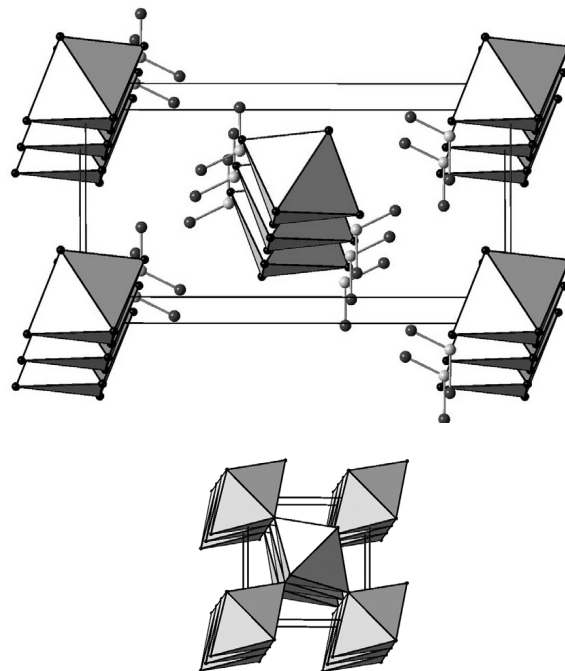


Abb. 1. Anordnung der Oktaeder in $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$ (oben) analog zu einer aufgeweiteten Rutil-Struktur (unten). Blick entlang $[001]$.

Tab. 3. Gitterparameter von $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{MX}_6]$ -Salzen, Raumtemperatur-Daten.

M, X	Raumgruppe	a [pm]	b [pm]	c [pm]	
Ti, Cl*	<i>Pnmm</i>	724,55(4)	1429,08(7)	700,43(8)	diese Arbeit
Pt, Cl	<i>Pnmm</i>	719,9(2)	1429,9(3)	703,3(2)	[12]
Sn, Cl	<i>Pnmm</i> **	733,2(1)	1442,2(3)	720,0(2)	[13]
Sn, Cl	<i>Pnmm</i> ***	734,0(2)	1444,6(3)	722,0(1)	[14]
Te, Cl	<i>Pnmm</i>	741,0(4)	1439,2(1)	736,8(4)	[15]
Sn, Br	<i>Pnmm</i> ***	761,0(10)	1488,0(10)	760,0(10)	[16]

* Gitterparameter aus Profilanpassung der Pulverdaten ($wR_P = 0,0863$, $R_P = 0,0581$, 12 Profil-Parameter verfeinert);

** Aufstellung mit $(0\ 1\ 0, 0\ 0\ 1, 1\ 0\ 0)$ transformiert; *** Aufstellung mit $(0\ 1\ 0, 1\ 0\ 0, 0\ 0\ -1)$ transformiert.

O_h				D_{4h}			
berechnet [17]				beobachtet [9, 18–20]			
a_{1g}	Ra	$\nu_1 (\nu_s)$	314	320–331 vs	a_{1g}	Ra	323
e_g	Ra	$\nu_2 (\nu)$	221	236(?)–284 vw	$a_{1g} + b_{1g}$	Ra	263 + 238
f_{1u}	IR	$\nu_3 (\nu_{as})$	352	302–330 s	$a_{2u} + e_u$	IR	321 + 266
f_{1u}	IR	$\nu_4 (\delta)$	192	183–193 s	$a_{2u} + e_u$	IR	191 + 167 sh
f_{2g}	Ra	$\nu_5 (\delta)$	175	173–194 s	$b_{2g} + e_g$	Ra	188 + 172

Tab. 4. Ti–Cl-Schwingungsfrequenzen und Symmetrierassen für O_h und D_{4h} , Wellenzahlen in cm^{-1} .

Orientierung bei, sie sind aber nicht mehr direkt miteinander verknüpft. An die Stelle der Kantenverknüpfung im Rutil-Typ tritt hier eine Verbrückung der Oktaeder in Richtung [001] über je zwei eingeschobene $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^{2+}$ -Ionen, die schwache Wasserstoffbrücken $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ zu jeweils drei Cl-Atomen benachbarter Oktaeder $[\text{MCl}_6]$ ausbilden (Abb. 2). Die hierdurch entstehenden parallelen Stränge entlang [001] werden untereinander nur durch schwache Wechselwirkungen zusammengehalten. Die Geometrie der Kationen in $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{MCl}_6]$ entspricht innerhalb der Fehlergrenzen derer in den isotypen Verbindungen (Tab. 3). Die oktaedrischen Anionen $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ sind leicht elongiert (4 mal 233,44(7) und 2 mal

234,38(10) pm). Innerhalb der Messgenauigkeit entsprechen die Abstände aber dennoch denen in den Salzen $\text{M}_2[\text{TiCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{K}$), welche unverzerrte Oktaeder aufweisen [6, 7]. Die Verzerrung lässt sich leicht schwingungsspektroskopisch beobachten, da die Kopplung der Schwingungen zwischen Kationen und Anionen analog zu $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{SnCl}_6]$ vernachlässigt werden kann [8]. Die Verzerrung des Anions führt zu dem Verlust der dreizähligen Achse in der Oktaedersymmetrie O_h und damit zu einem Symmetrieabbau nach D_{4h} . Dadurch wird u.a. die Entartung der Deformationsschwingungen der Rasse f_{2g} , wie sie z.B. für $[\text{NET}_4]_2[\text{TiCl}_6]$ beobachtet wird [9], teilweise aufgehoben und es sind deutlich zwei Deformationsschwingungen zu sehen, die der Rasse b_{2g} und e_g zuzuordnen sind (vgl. Abb. 3 und Tab. 4) [10, 11].

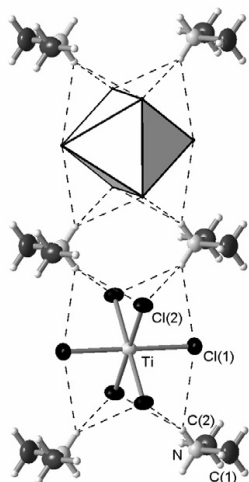


Abb. 2. Verknüpfung der Oktaeder zu Strängen entlang [001], Ellipsoiddarstellung mit 50% Wahrscheinlichkeit. Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Ti–Cl(1) 234,38(10), Ti–Cl(2) 233,44(7), N–C(1) 146,7(7), N–C(2) 146,2(6), N \cdots Cl(1) 351,7(1), N \cdots Cl(2) 339,2(4), N \cdots Cl(2) 344,7(3); Cl(1)–Ti–Cl(1) 180,0, Cl(1)–Ti–Cl(2) 89,78(3), Cl(1)–Ti–Cl(2) 90,22(3), Cl(2)–Ti–Cl(2) 180,0, Cl(2)–Ti–Cl(2) 90,96(4), Cl(2)–Ti–Cl(2) 89,04(4), C(2)–N(1)–C(3) 115,9(5).

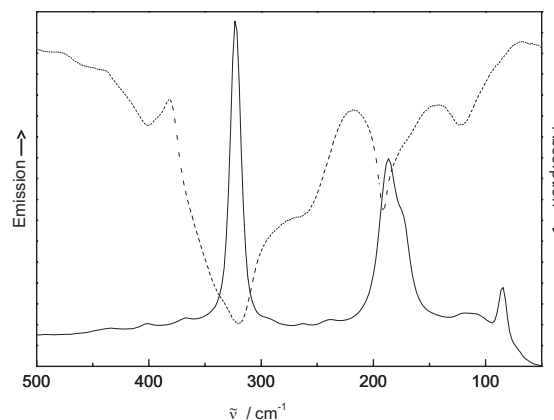


Abb. 3. FIR- (gestrichelt; PE-Pressling) und Raman-Spektrum von $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$.

Experimenteller Teil

Alle Synthesen und Probenpräparationen wurden unter getrocknetem Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über LiAlH_4 bzw. PCl_5 getrocknet und unter Argon über Mole-

kularsieb gelagert. Das eingesetzte TiCl_4 (99,9 %, Aldrich) wurde ohne weitere Reinigung verwendet, das $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ (≥ 98 %, Fluka) wurde durch Sublimation bei 10^{-3} hPa gereinigt. Zur Aufnahme der NMR-Spektren diente ein EX400 mit 5 mm-Multikernprobenkopf (Jeol), zur Aufnahme der IR- und Raman-Spektren das IFS 66v/S mit Raman-Modul FRA 106/S (Bruker). Die Raman-Messungen erfolgten in NMR-Probenröhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm.

Bis(dimethylammonium)-hexachlorotitanat
 $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$

64,8 mg (0,8 mmol) $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ werden in 20 ml CHCl_3 vorgelegt und 0,05 ml (0,4 mmol) TiCl_4 unter Rühren bei Raumtemperatur vorsichtig zu-

getropft. Es bildet sich sofort eine zitronengelbe Suspension. Nach dem Zentrifugieren wird überstehendes Lösungsmittel CHCl_3 abgetrennt. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiCl}_6]$ mit einer Ausbeute von 90 %. Die Elementaranalytik ergab eine gute Übereinstimmung mit der Formel $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Ti}$ (352,78): ber. C 13,62, H 4,57, Cl 60,33, N 7,94, Ti 13,57; gef. C 12,77, H 4,24, Cl 57,84, N 7,24, Ti 14,18.

Dank

Die Autoren danken Herrn Dr. Peter Mayer für die Einkristall-Datensammlung und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige finanzielle Förderung.

-
- [1] W. Schnick, R. Bettenhausen, B. Götze, H. Höpfe, H. Huppertz, E. Irran, K. Köllisch, R. Lauterbach, M. Orth, S. Rannabauer, T. Schlieper, B. Schwarze, F. Wester, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003) im Druck.
- [2] S. Rannabauer, R. Bettenhausen, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628**, 373 (2002).
- [3] S. Rannabauer, W. Schnick, unveröffentlicht.
- [4] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Univ. Göttingen (1997).
- [5] a) L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 837 (1999);
 b) A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **A46**, C-34 (1990).
- [6] G. Engel, *Z. Kristallogr.* **90**, 341 (1935).
- [7] J. A. Bland, S. N. Flengas, *Can. J. Phys.* **39**, 941 (1961).
- [8] M. H. Ben Ghazlen, Y. Mlik, A. Daoud, *Phys. Stat. Sol.* **B125**, 87 (1984).
- [9] R. J. H. Clark, L. Maresca, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **7**, 1603 (1968).
- [10] R. Ameis, S. Kremer, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **24**, 2751 (1985).
- [11] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th Ed., Wiley-Interscience, New York (1992).
- [12] P. Khodadad, J. M. Delafontaine, N. Rodier, *C. R. Acad. Sci., Ser. II* **299**, 625 (1984).
- [13] O. Knop, T. S. Cameron, M. A. James, M. Falk, *Can. J. Chem.* **61**, 1620 (1983).
- [14] M. H. Ben Ghazlen, A. Daoud, J. W. Bats, *Acta Crystallogr.* **B37**, 1415 (1981).
- [15] H. Ishida, S. Kashino, *Acta Crystallogr.* **C54**, 1811 (1998).
- [16] K. B. Dillon, J. Halfpenny, A. Marshall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1091 (1983).
- [17] M. Gutowski, J. Rak, P. Dokurno, J. Blazejowski, *J. Phys. Chem.* **98**, 6280 (1994).
- [18] W. van Bronswyk, R. J. H. Clark, L. Maresca, *Inorg. Chem.* **8**, 1395 (1969).
- [19] B. J. Brisdon, G. A. Ozin, R. A. Walton, *J. Chem. Soc. A*, 342 (1969).
- [20] D. M. Adams, D. C. Newton, *J. Chem. Soc. A*, 2262 (1968).