

# Dysprosiumcarbidiodide $\text{Dy}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{18}$ , $\text{Dy}_4(\text{C}_2)\text{I}_6$ und $\text{Dy}_{12}(\text{C}_2)_3\text{I}_{17}$

Dysprosium Carbide Iodides  $\text{Dy}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{18}$ ,  $\text{Dy}_4(\text{C}_2)\text{I}_6$ , and  $\text{Dy}_{12}(\text{C}_2)_3\text{I}_{17}$

Hansjürgen Mattausch, Constantin Hoch und Arndt Simon

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, 70569 Stuttgart, Deutschland

Sonderdruckanforderungen an Dr. Hj. Mattausch. E-mail: Hj.Mattausch@fkf.mpg.de

Z. Naturforsch. 2007, 62b, 148 – 154; eingegangen am 2. November 2006

The title compounds are formed by reaction of  $\text{DyI}_3$ , Dy metal and C in stoichiometric amounts in closed Ta ampoules,  $\text{Dy}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{18}$  at 930 °C for 7 days,  $\text{Dy}_4(\text{C}_2)\text{I}_6$  at 950 °C for 6 days and  $\text{Dy}_{12}(\text{C}_2)_3\text{I}_{17}$  at 900 °C for 11 days as pure samples according to X-ray powder diffraction.  $\text{Dy}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{18}$  crystallizes in space group  $P2_1/c$  with  $a = 10.470(2)$ ,  $b = 17.152(3)$ ,  $c = 13.983(3)$  Å and  $\beta = 121.14(3)^\circ$ ,  $\text{Dy}_4(\text{C}_2)\text{I}_6$  in  $Pnnm$  with  $a = 13.622(3)$ ,  $b = 14.335(3)$  and  $c = 8.396(2)$  Å, and  $\text{Dy}_{12}(\text{C}_2)_3\text{I}_{17}$  in  $C2/c$  with  $a = 19.149(4)$ ,  $b = 12.069(2)$ ,  $c = 18.595(4)$  Å, and  $\beta = 90.54(3)^\circ$ . The crystal structure of  $\text{Dy}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{18}$  is composed of Dy double octahedra centered by  $(\text{C}_2)^{6-}$  groups (ethanide) with the iodide ions above the edges and the corners of the  $\text{Dy}_{10}(\text{C}_2)_2$  units. In  $\text{Dy}_4(\text{C}_2)\text{I}_6$  the Dy atoms form chains of *trans*-edge sharing octahedra with embedded  $(\text{C}_2)$  groups. In the structure of  $\text{Dy}_{12}(\text{C}_2)_3\text{I}_{17}$  alternately *cis*-, *trans*-edge-condensed  $\text{Dy}_6$  octahedra centered by  $(\text{C}_2)$  groups occur. The iodine atoms surround the chains like in the  $M_6X_{12}$  cluster and interconnect neighboring chains.

**Key words:** Dysprosium, Carbon, Iodine, Ethanide, Cluster, Crystal Structure

## Einleitung

Von Dysprosium sind neben den Trihalogeniden auch die Dihalogenide  $\text{DyX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) gut bekannt,  $\text{DyCl}_2$  [1],  $\text{DyBr}_2$  [2] und  $\text{DyI}_2$  [3, 4]. Dysprosium(II, III)chloride werden in den Vernier-Phasen [5, 6]  $Ln_m\text{X}_{2m+1}$ , ( $m = 5$ )  $\text{Dy}_5\text{Cl}_{11}$  [7], ( $m = 6$ )  $\text{Dy}_6\text{Cl}_{13}$  [8] und ( $m = 7$ )  $\text{Dy}_7\text{Cl}_{15}$  [9] gefunden. Die Cl-Atome bilden  $4^4$ - und  $6^3$ -Netze, deren Lücken durch Dy-Atome besetzt sind.  $\text{Dy}^{2+/3+}$ - und  $\text{Dy}^{2+}$ -Ionen liegen in Polyedern mit tri- und quadrolateralen Grundflächen ( $\text{CN} = 7$ ),  $\text{Dy}^{3+}$  in zweifach gekappten trigonalen Prismen ( $\text{CN} = 8$ ) [8, 10] vor. Die vielfach beschriebenen Seltenerdhalogenide  $Ln : X \leq 2$  mit isolierten oder kondensierten  $Ln$ -Clustern, stabilisiert durch Einbau endohedraler Atome oder Atomgruppen [11–14], sind bislang für Dysprosium nicht bekannt. In dieser Mitteilung beschreiben wir die Präparation und die Kristallstruktur der Dysprosiumcarbidiodide  $\text{Dy}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{18}$ ,  $\text{Dy}_4(\text{C}_2)\text{I}_6$  und  $\text{Dy}_{12}(\text{C}_2)_3\text{I}_{17}$ .

## Experimenteller Teil

### Ausgangsstoffe und Präparation

Als Ausgangsstoffe wurden sublimiertes Dysprosiummetall, (99.99 %; Fa. Alfa – A. Johnson Matthey Company),

Graphitpulver (reinst; Fa. Aldrich) und  $\text{DyI}_3$  eingesetzt. Dy wurde vor der Reaktion mechanisch zerkleinert.  $\text{DyI}_3$  wurde aus  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  nach der Ammoniumhalogenidmethode dargestellt [15] und durch Destillation in Ta-Gefäßen [16] gereinigt. Das Graphitpulver wurde vor der Reaktion im Hochvakuum bei 1075 °C (24 h) ausgeheizt. Sämtliche Edukte und Produkte wurden unter Argon in Schlenk-Gefäßen aufbewahrt und unter Ar im Handschuhkasten (Fa. M. Braun) gehandhabt.

Die Umsetzungen erfolgten in Tantalkapseln, die unter Argon gasdicht zugeschweißt und zum Schutz gegen Oxidation in Ampullen aus Kieselglas eingeschmolzen waren.  $\text{Dy}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{18}$  entsteht röntgenrein durch Temvern molarer Mengen (814.8 mg  $\text{DyI}_3$ , 162.5 mg Dy und 12.0 mg C) bei 930 °C / 7d,  $\text{Dy}_4(\text{C}_2)\text{I}_4$  (543.2 mg  $\text{DyI}_3$ , 162.5 mg Dy und 12.0 mg C) bei 950 °C / 6d und  $\text{Dy}_{12}(\text{C}_2)_3\text{I}_{17}$  bei 900 °C / 11d (923.4 mg  $\text{DyI}_3$ , 308.3 mg Dy und 21.6 mg C).  $\text{Dy}_{12}(\text{C}_2)_3\text{I}_{17}$  kristallisiert in Form von schwarzen, im Durchlicht transparenten Polyedern,  $\text{Dy}_4(\text{C}_2)\text{I}_4$  bildet schwarze Nadeln und  $\text{Dy}_{12}(\text{C}_2)_3\text{I}_{17}$  schwarze polyedrische Kristalle. Alle drei Verbindungen sind gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich.

### Röntgendiffraktometrie

Röntgenpulverdiagramme wurden in modifizierter Guinier-Anordnung [17] (Detektion mit Imaging plates, Fuji BAS-5000) mit  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen (Silicium als Standard).

| Summenformel  | $Dy_{10}(C_2)_2I_{18}$   | $Dy_4(C_2)I_6$   | $Dy_{12}(C_2)_3I_{17}$   |
|---|--|--|--|
| Molmasse [g/mol]                                      | 3957.24  | 1435.42  | 4179.36  |
| Farbe, Form   | schwarz, Polyeder  | schwarz, Nadeln  | schwarz, Polyeder  |
| Temperatur [K]  | 293(2)   | 293(2)   | 293(2)   |
| Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]                          | 0.71073 ( $MoK_\alpha$ )   | 0.71073 ( $MoK_\alpha$ )   | 0.71073 ( $MoK_\alpha$ )   |
| Kristallsystem  | monoklin   | orthorhombisch   | monoklin   |
| Raumgruppe  | $P2_1/c$   | $Pnnm$   | $C2/c$   |
| Zelldimensionen [ $\text{\AA}$ ]                      | $a = 10.470(2)$<br>$b = 17.152(3)$<br>$c = 13.983(3)$<br>$\beta = 121.14(3)$                               | $a = 13.622(3)$<br>$b = 14.335(3)$<br>$c = 8.396(2)$<br>$\beta = 90.54(3)$                                 | $a = 19.149(4)$<br>$b = 12.069(2)$<br>$c = 18.595(4)$<br>$\beta = 90.54(3)$                                |
| [°]   |  |  |  |
| Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ], Z                     | 2149.2(7), 2   | 1639.5(6), 4   | 4297.3(15), 4  |
| Berechnete Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]                | 6.12   | 5.82   | 6.46   |
| Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]            | 30.1   | 29.3   | 11.0   |
| $F(000)$  | 3276   | 2376   | 6916   |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                      | $0.24 \times 0.18 \times 0.14$   | $0.27 \times 0.15 \times 0.03$   | $0.26 \times 0.20 \times 0.12$   |
| Diffraktometer  |  | IPDS II (Stoe)   |  |
| Gemessener $\vartheta$ -Bereich [°]                   | $2.08 \leq \vartheta \leq 29.00$<br>$-14 \leq h \leq 14,$<br>$-23 \leq k \leq 23,$<br>$-19 \leq l \leq 19$ | $2.06 \leq \vartheta \leq 29.20$<br>$-18 \leq h \leq 18,$<br>$-19 \leq k \leq 17,$<br>$-11 \leq l \leq 10$ | $2.27 \leq \vartheta \leq 26.00$<br>$-23 \leq h \leq 23,$<br>$-14 \leq k \leq 14,$<br>$-22 \leq l \leq 22$ |
| Indexbereich  |  |  |  |
| Anzahl d. gemessenen Reflexe / unabhängig             | 42742 / 5714   | 36640 / 2362   | 30118 / 4212   |
| Absorptionskorrektur                                  |  | numerisch [37]   |  |
| Max., min. Transmission                               | 0.0883, 0.0264   | 0.3839, 0.0161   | 0.0817, 0.0215   |
| Strukturlösung  |  | Direkte Methoden [38]  |  |
| Strukturverfeinerung                                  |  | Full-Matrix Least-Squares an $F^2$ [39]  |  |
| Daten / Parameter                                     | 5714 / 146   | 2362 / 68  | 4212 / 161   |
| Goodness-of-Fit für $F^2$                             | 1.030  | 1.227  | 1.086  |
| $R$ -Werte ( $I \geq 2\sigma(I)$ )                    | $R1 = 0.0497$<br>$wR2 = 0.1293$  | $R1 = 0.0249$<br>$wR2 = 0.0472$  | $R1 = 0.0371$<br>$wR2 = 0.0741$  |
| $R$ -Werte (sämtliche Daten)                          | $R1 = 0.0677$<br>$wR2 = 0.1371$  | $R1 = 0.0287$<br>$wR2 = 0.0482$  | $R1 = 0.0507$<br>$wR2 = 0.0781$  |
| Extinktionskoeffizient                                | 0.00023(3)   | 0.00027(2)   | 0.000011(2)  |
| Restelektronendichte max./min. [e $\text{\AA}^{-3}$ ] | 11.13/-2.07  | 2.94/-2.02   | 1.78/-2.08   |

Tab. 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für  $Dy_{10}(C_2)_2I_{18}$ ,  $Dy_4(C_2)I_6$  und  $Dy_{12}(C_2)_3I_{17}$ .

Einkristalle wurden unter getrocknetem Petroleum ausgesucht, unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen und mittels Präzessions-Aufnahmen auf ihre Qualität überprüft. Intensitätsdaten wurden auf einem Flächendetektordiffraktometer (Stoe IPDS II) mit  $Mo-K_\alpha$ -Strahlung gesammelt. Einzelheiten zur Datensammlung und Strukturverfeinerung finden sich in Tab. 1. In den Tab. 2 bis 4 sind die verfeinerten Atomkoordinaten, anisotrope Auslenkungsparameter und die kürzesten Atomabstände zusammengefasst.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49)7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-416953 ( $Dy_{10}(C_2)_2I_{18}$ ), CSD-416954 ( $Dy_4(C_2)I_6$ ) und CSD-416955 ( $Dy_{12}(C_2)_3I_{17}$ ) angefordert werden.

## Ergebnisse und Diskussion

### $Dy_{10}(C_2)_2I_{18}$

Die Kristallstruktur von  $Dy_{10}(C_2)_2I_{18}$  ist zusammen mit der triklinen Elementarzelle in Abb. 1 darge-

stellt [18]. Die Verbindung ist mit  $Gd_{10}(C_2)_2Cl_{18}$  [19] isotyp. Die Dy-Atome bilden durch ( $C_2$ )-Einheiten zentrierte Oktaeder, die über eine gemeinsame Kante zu Oktaederdoppeln [ $Dy_8Dy_{2/2}(C_2)_2$ ] verknüpft sind. Die I-Atome befinden sich über deren freien Kanten und Ecken (vergleiche Abb. 2). Teilweise gehören sie nur zu einer Clustereinheit, verknüpfen aber teilweise auch benachbarte Cluster, so dass die quasimolekularen  $Dy_{10}(C_2)_2I_{18}$ -Einheiten unter Berücksichtigung der dreidimensionalen Anordnung nach H. Schäfer und H.G. Schnering [20] als  $(Dy_{10}(C_2)_2)(I(1)^i)_2(I(2)^{i-a})_{2/2}(I(2)^{a-i})_{2/2}(I(3)^i)_2(I(4)^i)_2(I(5)^{i-a})_{2/2}(I(5)^{a-i})_{2/2}(I(6)^{i-a})_{2/2}(I(6)^{a-i})_{2/2}(I(7)^{i-a})_{2/2}(I(7)^{a-i})_{2/2}(I(8)^i)_2(I(9)^i)_2$  bzw.  $(Dy_{10}(C_2)_2)I^{i-10}_{10}I^{i-a}_{8/2}I^{a-i}_{8/2}$  beschrieben werden können. In  $Dy_{10}(C_2)_2I_{18}$  liegen wie in  $Gd_{10}(C_2)_2Cl_{18}$  nur Halogenkontakte  $i-a$  bzw.  $a-i$  zwischen benachbarten Clustereinheiten vor, während in  $Gd_{10}(C_2)_2Cl_{17}$  [19] und in  $Gd_{10}(C_2)_2I_{16}$  oder  $Gd_{10}B_2Br_{15}$  [21] zusätzlich ein bzw. zwei Halogenatome benachbarte Cluster

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] für  $Dy_{10}(C_2)_2I_{18}$ ,  $Dy_4(C_2)I_6$  und  $Dy_{12}(C_2)_3I_{17}$ .  $U_{\text{eq}}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors; in Klammern Standardabweichungen.

| Atom                                     | $x/a$      | $y/b$      | $z/c$      | $U_{\text{eq}}$ |
|--|------------|------------|------------|-----------------|
| <b><math>Dy_{10}(C_2)_2I_{18}</math></b> |            |            |            |                 |
| Dy1                                      | 0.6535(1)  | 0.5450(1)  | 0.0382(1)  | 0.0220(2)       |
| Dy2                                      | 0.8466(1)  | 0.4427(1)  | 0.3041(1)  | 0.0215(2)       |
| Dy3                                      | 0.5140(1)  | 0.3431(1)  | 0.2184(1)  | 0.0223(2)       |
| Dy4                                      | 0.5093(1)  | 0.5551(1)  | 0.2543(1)  | 0.0223(2)       |
| Dy5                                      | 0.7029(1)  | 0.3192(1)  | 0.0524(1)  | 0.0086(2)       |
| I1                                       | 0.2086(1)  | 0.3218(1)  | 0.0331(1)  | 0.0305(2)       |
| I2                                       | 0.8176(1)  | 0.5602(1)  | 0.4621(1)  | 0.0307(2)       |
| I3                                       | 0.4040(1)  | 0.4345(1)  | 0.3493(1)  | 0.0305(2)       |
| I4                                       | 0.0073(1)  | 0.3167(1)  | 0.2511(1)  | 0.0316(2)       |
| I5                                       | 0.5982(1)  | 0.1893(1)  | 0.1434(1)  | 0.0321(2)       |
| I6                                       | 0.8054(1)  | 0.3153(1)  | 0.4434(1)  | 0.0308(2)       |
| I7                                       | 0.6026(1)  | 0.6984(1)  | 0.1684(1)  | 0.0258(2)       |
| I8                                       | 0.1900(1)  | 0.5639(1)  | 0.0544(1)  | 0.0252(2)       |
| I9                                       | 0.9776(1)  | 0.5665(1)  | 0.2387(1)  | 0.0299(2)       |
| C1                                       | 0.6210(15) | 0.4144(8)  | 0.1179(11) | 0.019(2)        |
| C2                                       | 0.5740(16) | 0.4710(8)  | 0.1659(11) | 0.021(3)        |
| <b><math>Dy_4(C_2)I_6</math></b>         |            |            |            |                 |
| Dy1                                      | 0.9040(1)  | 0.0722(1)  | 0.2156(1)  | 0.0178(1)       |
| Dy2                                      | 0.8951(1)  | -0.1261(1) | 1/2        | 0.0176(1)       |
| Dy3                                      | 0.1332(1)  | 0.1597(1)  | 0          | 0.0163(1)       |
| I1                                       | 0.7729(1)  | 0.1666(1)  | 1/2        | 0.0232(1)       |
| I2                                       | 0.7351(1)  | -0.0731(1) | 0.2557(1)  | 0.0202(1)       |
| I3                                       | 0.0134(1)  | 0.2616(1)  | 0.2554(1)  | 0.0202(1)       |
| I4                                       | 0.7576(1)  | 0.1785(1)  | 0          | 0.0270(1)       |
| C1                                       | 0.0326(6)  | 0.0389(5)  | 0          | 0.0162(14)      |
| C2                                       | 0.9800(8)  | 0.0145(8)  | 0.4264(13) | 0.018(2)        |
| <b><math>Dy_{12}(C_2)_3I_{17}</math></b> |            |            |            |                 |
| Dy1                                      | 0.0732(1)  | 0.7343(1)  | 0.2124(1)  | 0.0144(1)       |
| Dy2                                      | 0.0470(1)  | 0.9733(1)  | 0.3470(1)  | 0.0141(1)       |
| Dy3                                      | 0.1435(1)  | 0.5017(1)  | 0.5500(1)  | 0.0149(1)       |
| Dy4                                      | 0.1597(1)  | 0.7372(1)  | 0.3824(1)  | 0.0152(1)       |
| Dy5                                      | 0.0409(1)  | 0.4909(1)  | 0.3734(1)  | 0.0136(1)       |
| Dy6                                      | 0.0024(1)  | 0.7050(1)  | 0.4765(1)  | 0.0145(1)       |
| I1                                       | 0.1027(1)  | 0.4702(1)  | 0.2084(1)  | 0.0183(2)       |
| I2                                       | 0.2030(1)  | 0.4903(1)  | 0.3987(1)  | 0.0185(2)       |
| I3                                       | 0.1054(1)  | 0.9977(1)  | 0.1967(1)  | 0.0189(2)       |
| I4                                       | 0.2364(1)  | 0.7351(1)  | 0.2468(1)  | 0.0229(2)       |
| I5                                       | 0.1516(1)  | 0.2429(1)  | 0.0490(1)  | 0.0197(2)       |
| I6                                       | 0.1498(1)  | 0.7499(1)  | 0.0595(1)  | 0.0189(2)       |
| I7                                       | 0          | 0          | 1/2        | 0.0337(3)       |
| I8                                       | 0.0481(1)  | 0.2380(1)  | 0.3614(1)  | 0.0253(2)       |
| I9                                       | 0.1975(1)  | 0.9875(1)  | 0.3985(1)  | 0.0244(2)       |
| C1                                       | 0.0356(6)  | 0.5004(9)  | 0.5115(6)  | 0.010(2)        |
| C2                                       | 0.0423(6)  | 0.7918(9)  | 0.3476(6)  | 0.014(2)        |
| C3                                       | 0.0423(7)  | 0.6730(9)  | 0.3508(7)  | 0.014(2)        |

in  $i\text{-}i$ -Anordnung verbrücken. Die C–C-Abstände in  $Dy_{10}(C_2)_2I_{18}$  betragen 1.41(2) Å, was nach Pauling [22] einem Bindungsgrad  $n = 1.5$  entspricht.  $d(\text{C–C})$  ist etwas kürzer als in  $Gd_{10}(C_2)_2Cl_{18}$  (1.47 Å) und  $Gd_{10}(C_2)_2I_{16}$  (1.43 Å). Der für die elektronenpräzise Verbindung  $(Dy^{3+})_{10}(C_2^{6-})_2(I^-)_{18}$  erwartete

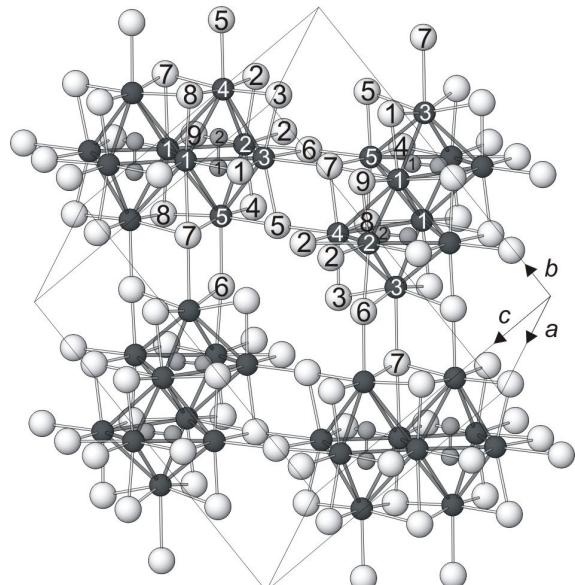


Abb. 1. Kristallstruktur von  $Dy_{10}(C_2)_2I_{18}$ . Die Elementarzelle ist eingezeichnet. Die Atome I, Dy und C sind als Kugeln mit abnehmendem Radius dargestellt. Die Verknüpfung der Atome Dy-Dy, Dy-I und C-C ist gezeigt. Die Nummerierung der Atome ist nach Tab. 2 angegeben.

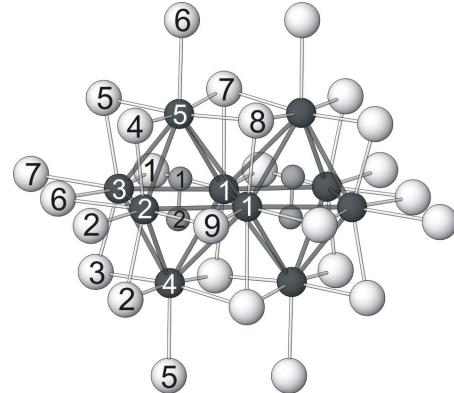


Abb. 2. Ein einzelnes  $Dy_{10}(C_2)_2$ -Doppeloktaeder mit I-Umgebung in  $Dy_{10}(C_2)_2I_{18}$ . Alle freien Positionen über Kanten und Ecken des Oktaeders sind durch I-Atome besetzt. Die Atome I, Dy und C sind als Kugeln mit abnehmendem Radius dargestellt. Die Nummerierung der Atome entspricht den Angaben in Tab. 2.

Einfachbindungsabstand ist wie in all diesen Verbindungen durch Rückbindung aus  $C_2\text{-}\pi^*$ -Orbitalen in unbesetzte SE- $d$ -Zustände verkürzt.

Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen zeigen in Fourier-Synthesen erhebliche Restelektronendichten von 11 e Å<sup>-3</sup> vor allem in Positionen 0.305, 0.696, 0.995. Diese Beobachtung deutet auf Kristallfehlord-

| Atom  | $U_{11}$  | $U_{22}$  | $U_{33}$  | $U_{23}$   | $U_{13}$   | $U_{12}$   |
|---|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| <b><math>\text{Dy}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{18}</math></b> |           |           |           |            |            |            |
| Dy1   | 0.0222(3) | 0.0218(3) | 0.0213(3) | 0.0017(2)  | 0.0107(2)  | -0.0018(2) |
| Dy2   | 0.0224(3) | 0.0210(3) | 0.0202(3) | 0.0007(2)  | 0.0104(2)  | -0.0002(2) |
| Dy3   | 0.0248(3) | 0.0206(3) | 0.0224(3) | 0.0009(2)  | 0.0129(3)  | -0.0008(2) |
| Dy4   | 0.0261(3) | 0.0201(3) | 0.0224(3) | -0.0010(2) | 0.0137(3)  | 0.0020(2)  |
| Dy5   | 0.0123(3) | 0.0062(3) | 0.0094(3) | -0.0009(2) | 0.0071(3)  | 0.0010(2)  |
| I1  | 0.0268(5) | 0.0318(5) | 0.0289(5) | 0.0038(4)  | 0.0117(4)  | -0.0046(4) |
| I2  | 0.0258(5) | 0.0355(6) | 0.0246(5) | -0.0057(4) | 0.0086(4)  | 0.0020(4)  |
| I3  | 0.0414(6) | 0.0271(5) | 0.0346(5) | 0.0002(4)  | 0.0278(5)  | -0.0003(4) |
| I4  | 0.0267(5) | 0.0334(6) | 0.0297(5) | -0.0021(4) | 0.0110(4)  | 0.0068(4)  |
| I5  | 0.0483(7) | 0.0217(5) | 0.0381(6) | 0.0006(4)  | 0.0307(5)  | -0.0021(4) |
| I6  | 0.0298(5) | 0.0314(5) | 0.0279(5) | 0.0079(4)  | 0.0126(4)  | -0.0043(4) |
| I7  | 0.0274(5) | 0.0239(5) | 0.0258(4) | -0.0015(3) | 0.0135(4)  | -0.0017(4) |
| I8  | 0.0239(5) | 0.0271(5) | 0.0259(4) | 0.0017(3)  | 0.0137(4)  | 0.0004(3)  |
| I9  | 0.0265(5) | 0.0325(5) | 0.0277(5) | 0.0037(4)  | 0.0118(4)  | -0.0059(4) |
| C1  | 0.017(6)  | 0.017(6)  | 0.018(5)  | 0.005(5)   | 0.006(5)   | 0.003(5)   |
| C2  | 0.022(7)  | 0.019(6)  | 0.020(6)  | -0.001(5)  | 0.009(5)   | 0.002(5)   |
| <b><math>\text{Dy}_4(\text{C}_2)\text{I}_6</math></b>         |           |           |           |            |            |            |
| Dy1   | 0.0167(1) | 0.0164(1) | 0.0203(1) | -0.0011(1) | 0.0007(1)  | -0.0011(1) |
| Dy2   | 0.0190(2) | 0.0189(2) | 0.0149(2) | 0          | 0          | -0.0010(2) |
| Dy3   | 0.0166(2) | 0.0148(2) | 0.0176(2) | 0          | 0          | -0.0040(2) |
| I1  | 0.0269(3) | 0.0227(3) | 0.0201(2) | 0          | 0          | 0.0093(2)  |
| I2  | 0.0174(2) | 0.0226(2) | 0.0204(2) | -0.0002(1) | 0.0005(1)  | -0.0018(2) |
| I3  | 0.0229(2) | 0.0171(2) | 0.0207(2) | -0.0006(1) | -0.0002(1) | 0.0002(2)  |
| I4  | 0.0290(3) | 0.0292(3) | 0.0228(3) | 0          | 0          | 0.0085(2)  |
| C1  | 0.019(3)  | 0.010(3)  | 0.019(3)  | 0          | 0          | -0.003(3)  |
| C2  | 0.018(7)  | 0.011(6)  | 0.025(5)  | -0.001(4)  | -0.004(4)  | -0.008(4)  |
| <b><math>\text{Dy}_{12}(\text{C}_2)_3\text{I}_{17}</math></b> |           |           |           |            |            |            |
| Dy1   | 0.0154(3) | 0.0138(3) | 0.0139(3) | -0.0012(2) | 0.0005(2)  | 0.0006(2)  |
| Dy2   | 0.0179(3) | 0.0095(3) | 0.0148(3) | -0.0006(2) | -0.0002(2) | -0.0002(2) |
| Dy3   | 0.0143(3) | 0.0155(3) | 0.0148(3) | 0.0012(2)  | -0.0009(2) | -0.0006(2) |
| Dy4   | 0.0170(3) | 0.0139(3) | 0.0149(3) | 0.0008(2)  | -0.0002(2) | -0.0001(2) |
| Dy5   | 0.0175(3) | 0.0094(3) | 0.0139(3) | -0.0003(2) | 0.0006(2)  | 0.0001(2)  |
| Dy6   | 0.0163(3) | 0.0134(3) | 0.0139(3) | -0.0012(2) | 0.0007(2)  | -0.0001(2) |
| I1  | 0.0222(4) | 0.0192(4) | 0.0137(4) | -0.0007(3) | 0.0002(3)  | 0.0026(3)  |
| I2  | 0.0198(4) | 0.0175(4) | 0.0180(4) | 0.0012(3)  | 0.0012(3)  | 0.0028(3)  |
| I3  | 0.0196(4) | 0.0196(4) | 0.0176(4) | 0.0013(3)  | 0.0003(3)  | -0.0021(3) |
| I4  | 0.0203(4) | 0.0296(4) | 0.0188(4) | 0.0010(3)  | 0.0012(3)  | -0.0003(3) |
| I5  | 0.0249(4) | 0.0165(4) | 0.0178(4) | 0.0004(3)  | -0.0010(3) | 0.0016(3)  |
| I6  | 0.0202(4) | 0.0171(4) | 0.0193(4) | -0.0011(3) | 0.0004(2)  | -0.0026(3) |
| I7  | 0.0465(9) | 0.0392(8) | 0.0155(6) | 0.0011(5)  | 0.0083(6)  | 0.0035(6)  |
| I8  | 0.0419(6) | 0.0107(4) | 0.0234(4) | -0.0017(3) | 0.0054(4)  | 0.0006(3)  |
| I9  | 0.0198(4) | 0.0188(4) | 0.0345(5) | 0.0016(3)  | -0.0083(4) | -0.0022(3) |
| C1  | 0.012(6)  | 0.008(5)  | 0.010(5)  | 0.001(4)   | 0.010(5)   | -0.003(4)  |
| C2  | 0.016(6)  | 0.008(5)  | 0.018(6)  | -0.001(4)  | -0.001(5)  | 0.001(4)   |
| C3  | 0.015(6)  | 0.010(6)  | 0.018(6)  | 0.007(4)   | 0.003(5)   | -0.003(4)  |

Tab. 3. Anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2$ ] für  $\text{Dy}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{18}$ ,  $\text{Dy}_4(\text{C}_2)\text{I}_6$  und  $\text{Dy}_{12}(\text{C}_2)_3\text{I}_{17}$ . Der anisotrope Auslenkungsfaktor hat die Form  $\exp\{-2\pi^2[U_{11}(ha^*)^2 + \dots + 2U_{12}hka^*b^*]\}$ ; in Klammern Standardabweichungen.

nung im Sinne der Bildung von  $\text{Dy}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Cl}_{17}$  und  $\text{Dy}_{10}(\text{C}_2)_2\text{Cl}_{16}$  bzw. Variation der Clustergröße hin, wie wir sie kürzlich bei  $\text{Ln}_{14}(\text{C}_2)_3\text{I}_{20}$  [23] beschrieben haben.

#### $\text{Dy}_4(\text{C}_2)\text{I}_6$

Die Kristallstruktur von  $\text{Dy}_4(\text{C}_2)\text{I}_6$  ist als Projektion längs [001] in Abb. 3, ein Ausschnitt daraus parallel [001] in Abb. 4 dargestellt. Die Dy-Atome

bilden Oktaeder mit endohedralen ( $\text{C}_2$ )-Gruppen und sind über *trans*-Kanten zu Ketten parallel [001] verknüpft. Die Dy-Oktaeder sind in Richtung [001] wechselweise elongiert (Dy(1), Dy(2)) und komprimiert (Dy(1), Dy(3)). Ursache dieser Modulation ist die Orientierung der ( $\text{C}_2$ )-Gruppen, die einmal senkrecht zur Kettenrichtung (C(1)–C(1)), im zweiten Fall fast parallel hierzu (C(2)–C(2)) angeordnet sind. Die ( $\text{C}_2$ )-Einheiten (C(2)–C(2)) sind fehlgeordnet. Die C–C-Abstände betragen  $d(\text{C(1)}-\text{C(1)}) = 1.43(1)$  und

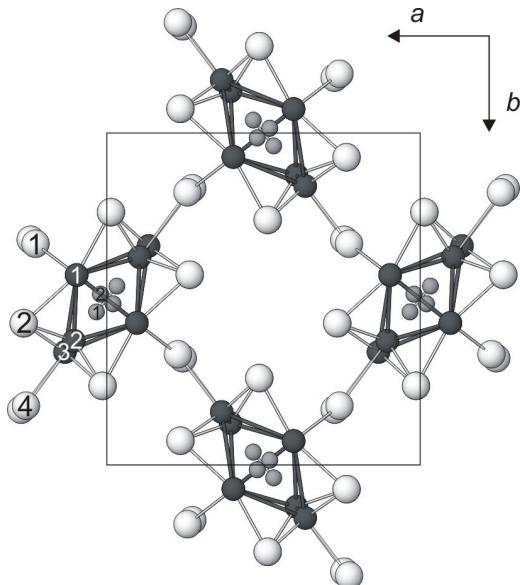


Abb. 3. Projektion der Kristallstruktur von  $Dy_4(C_2)I_6$  längs  $[001]$ . Dy-Oktaeder, Dy-I- und C-C-Bindungen sind eingezeichnet. Der Ursprung der Elementarzelle ist gegenüber Tab. 2 um 0.5 in  $b$ -Richtung verschoben. Die Atome I, Dy und C sind als Kugeln mit abnehmendem Radius dargestellt. Die Nummerierung der Atome entspricht den Angaben in Tab. 2.

$d(C(2)-C(2)) = 1.41(2)$  Å. Sie sind ausgeglichener als in  $Gd_4(C_2)(Cl,I)_6$  [24]. Wie dort liegen auch hier Ethanid-Ionen  $C_2^{6-}$  vor. In  $Gd_4(C_2)(Cl,I)_6$  folgt in Kettenrichtung zwei elongierten ein komprimiertes Metallocataeder, so dass die Gitterkonstante  $c$  ungefähr anderthalbmal so lang ist. Die I-Atome umgeben die Oktaederketten über Kanten und Ecken nach Art des  $M_6X_{12}$ -Clusters [20]. In der sehr ähnlichen Kristallstruktur von  $NaMo_4O_6$  [25] sind die Kanäle dazwischen mit  $Na^+$ -Ionen aufgefüllt.

Die Zusammensetzung  $Ln_4X_6$  wird bei reduzierten  $Ln$ -Halogeniden häufig beobachtet. In  $Gd_2Cl_3$  [26] und  $Tb_2Cl_3$  [27] liegen ebenfalls über *trans*-Kanten verknüpfte Oktaederketten vor, die jedoch durch die Halogenatome wie im  $M_6X_8$ -Cluster koordiniert sind. Werden die Metallocataeder durch endohedrale Atome besetzt, wechselt die Struktur vom  $M_6X_8$ - zum  $M_6X_{12}$ -Typ. Sind dies einzelne Atome wie in  $Sc_4Cl_6C$  [28] oder  $Tb_4Br_6Si$  [29], so beobachtet man gestreckte, aber uniforme Oktaederketten. Daneben sind auch Zick-Zack-Ketten aus *cis-trans*-verknüpften Metallocataedern wie in  $Ln_4BBr_6$ ,  $Ln = Y$  [30] und  $Ln = Tb$  [31] bekannt. Untersuchungen zum Strukturwechsel von gestreckten zu Zick-Zack-Ketten sind nicht

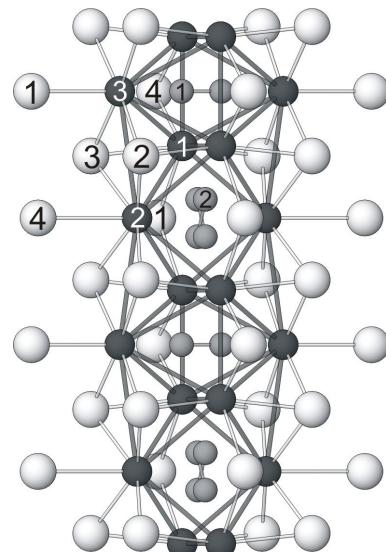


Abb. 4. Ein Strang abwechselnd elongierter und komprimierter Dy-C-Oktaeder mit den unmittelbar umgebenden I-Atomen. Die Oktaederkette verläuft parallel  $[001]$ . Die Atome I, Dy und C sind als Kugeln mit abnehmendem Radius dargestellt. Die Nummerierung der Atome entspricht den Angaben in Tab. 2.

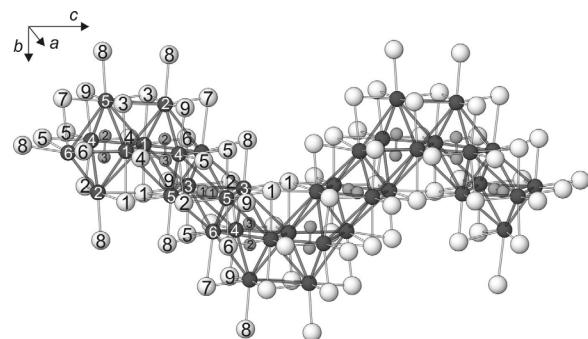


Abb. 5. Ausschnitt aus einer Zick-Zack-Oktaederkette in  $Dy_{12}(C_2)_3I_{17}$ . Dy-Dy, Dy-I und C-C-Bindungen sind gezeigt. Die Nummerierung der Atome ist wie in Tab. 2. Die Atome I, Dy und C sind als Kugeln mit abnehmendem Radius dargestellt.

beschrieben, jedoch liegen bei  $Gd_4SiBr_6$  [32] beide Varianten vor.  $Gd_4CNI_6$  [33] leitet zu Strukturen mit Ketten aus  $Gd_6(C_2)$ -Oktaedern und  $Gd_6N_2$ -Tetraederdoppeln über, die in  $Gd_2NCl_3$  [34] ausschließlich vorliegen.

#### $Dy_{12}(C_2)_3I_{17}$

$Dy_{12}(C_2)_3I_{17}$  ist mit  $Gd_{12}(C_2)_3I_{17}$  [35] und  $Gd_{12}(C_2)_3Br_{17}$  [36] isotyp.  $Dy_6I_{12}I_6^a$ -Oktaeder sind

Tab. 4. Kürzeste Atomabstände [ $\text{\AA}$ ] für  $\text{Dy}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{18}$ ,  $\text{Dy}_4(\text{C}_2)\text{I}_6$  und  $\text{Dy}_{12}(\text{C}_2)_3\text{I}_{17}$ , berechnet auf der Basis der Gitterparameter der Einkristallmessung; in Klammern Standardabweichungen.

| <b><math>\text{Dy}_{10}(\text{C}_2)_2\text{I}_{18}</math></b> |     |           |     |     |           |  |
|---|-----|-----------|-----|-----|-----------|--|
| Dy1   | Dy1 | 3.209(2)  | Dy3 | Dy4 | 3.674(1)  |  |
|   | Dy2 | 3.635(1)  |     | Dy5 | 3.771(1)  |  |
|   | Dy3 | 3.623(1)  |     | I1  | 2.916(2)  |  |
|   | Dy4 | 3.920(1)  |     | I3  | 3.051(1)  |  |
|   | Dy4 | 4.020(3)  |     | I5  | 3.130(1)  |  |
|   | Dy5 | 3.898(1)  |     | I6  | 3.083(2)  |  |
|   | Dy5 | 4.008(3)  |     | I7  | 3.486(1)  |  |
|   | I1  | 3.130(1)  |     | C1  | 2.521(14) |  |
|   | I7  | 3.396(1)  |     | C2  | 2.494(15) |  |
|   | I8  | 3.169(1)  | Dy4 | I2  | 3.028(2)  |  |
|   | I9  | 3.110(2)  |     | I3  | 2.961(1)  |  |
|   | C1  | 2.601(13) |     | I5  | 3.205(1)  |  |
|   | C1  | 2.650(13) |     | I7  | 3.107(1)  |  |
|   | C2  | 2.620(14) |     | I8  | 3.058(2)  |  |
|   | C2  | 2.652(15) |     | C2  | 2.222(14) |  |
| Dy2   | Dy3 | 3.488(1)  | Dy5 | I4  | 2.953(2)  |  |
|   | Dy4 | 3.759(1)  |     | I5  | 3.038(1)  |  |
|   | Dy5 | 3.697(1)  |     | I6  | 3.238(1)  |  |
|   | I2  | 3.118(1)  |     | I7  | 3.104(2)  |  |
|   | I2  | 3.342(2)  |     | I8  | 3.039(1)  |  |
|   | I4  | 3.056(1)  |     | C1  | 2.248(14) |  |
|   | I6  | 3.102(1)  | C1  | C2  | 1.41(2)   |  |
|   | I9  | 2.919(1)  |     |     |           |  |
|   | C1  | 2.496(13) |     |     |           |  |
|   | C2  | 2.531(14) |     |     |           |  |
| <b><math>\text{Dy}_4(\text{C}_2)\text{I}_6</math></b>         |     |           |     |     |           |  |
| Dy1   | Dy1 | 3.336(1)  | Dy2 | Dy3 | 3.423(1)  |  |
|   | Dy1 | 3.620(1)  |     | I2  | 3.087(1)  |  |
|   | Dy2 | 3.714(1)  |     | I3  | 3.090(2)  |  |
|   | Dy3 | 3.819(1)  |     | I4  | 3.489(1)  |  |
|   | Dy3 | 3.821(1)  |     | C2  | 2.404(12) |  |
|   | I1  | 3.275(1)  |     | C2  | 2.416(12) |  |
|   | I2  | 3.121(1)  | Dy3 | I1  | 3.134(1)  |  |
|   | I3  | 3.115(1)  |     | I2  | 3.061(1)  |  |
|   | I4  | 3.094(2)  |     | I3  | 3.065(1)  |  |
|   | C1  | 2.561(6)  |     | C1  | 2.208(7)  |  |
|   | C1  | 2.564(6)  | C1  | C1  | 2.426(14) |  |
|   | C2  | 2.211(10) | C2  | C2  | 1.41(2)   |  |
|   | C2  | 2.679(10) |     |     |           |  |

über  $2 \times$  *cis*- und  $1 \times$  *trans*-Kanten zu Zick-Zack-Ketten verknüpft, wie in Abb. 5 dargestellt. Die Dy-Metallabstände variieren zwischen 3.15 und 3.89  $\text{\AA}$ . Die parallel [001] verlaufenden Ketten sind in *b*-Richtung über gemeinsame Iodatome als  $\text{I}^i\text{-}\text{I}^i$ -Brücken verbunden. Zusätzlich treten  $\text{I}^{i-a-}$  bzw.  $\text{I}^{a-i-}$ -Verknü-

Tab. 4 (Fortsetzung).

| <b><math>\text{Dy}_{12}(\text{C}_2)_3\text{I}_{17}</math></b> |     |           |     |     |           |  |
|---|-----|-----------|-----|-----|-----------|--|
| Dy1   | Dy1 | 3.146(1)  | Dy4 | Dy5 | 3.746(1)  |  |
|   | Dy2 | 3.846(1)  |     | Dy6 | 3.520(1)  |  |
|   | Dy2 | 3.856(1)  |     | I2  | 3.108(1)  |  |
|   | Dy4 | 3.555(1)  |     | I4  | 2.930(1)  |  |
|   | Dy5 | 3.985(1)  |     | I5  | 3.111(1)  |  |
|   | Dy5 | 4.243(1)  |     | I9  | 3.120(1)  |  |
|   | Dy6 | 3.803(1)  |     | C2  | 2.424(12) |  |
|   | I1  | 3.238(1)  |     | C3  | 2.444(12) |  |
|   | I3  | 3.252(1)  | Dy5 | Dy6 | 3.305(1)  |  |
|   | I4  | 3.183(1)  |     | Dy6 | 3.757(1)  |  |
|   | I6  | 3.216(1)  |     | I1  | 3.139(1)  |  |
|   | C2  | 2.564(12) |     | I1  | 3.307(1)  |  |
|   | C2  | 2.680(12) |     | I2  | 3.136(1)  |  |
|   | C3  | 2.603(12) |     | I8  | 3.064(1)  |  |
|   | C3  | 2.747(12) |     | C1  | 2.574(11) |  |
|   | Dy2 | Dy4       |     | C1  | 2.608(11) |  |
|   | Dy2 | Dy6       |     | C3  | 2.238(11) |  |
|   | I3  | 3.035(1)  | Dy6 | I5  | 3.211(1)  |  |
|   | I3  | 3.037(1)  |     | I6  | 3.033(1)  |  |
|   | I7  | 3.009(1)  |     | I7  | 3.558(1)  |  |
|   | I8  | 3.206(1)  |     | I8  | 3.248(1)  |  |
|   | I9  | 3.034(1)  |     | C1  | 2.593(11) |  |
|   | C2  | 2.193(11) |     | C1  | 2.630(11) |  |
|   | Dy5 | 3.813(1)  |     | C2  | 2.731(12) |  |
|   | Dy5 | 3.820(1)  |     | C3  | 2.496(13) |  |
|   | Dy6 | 3.772(1)  | C1  | C1  | 1.43(2)   |  |
|   | Dy6 | 4.889(1)  | C2  | C3  | 1.44(2)   |  |
|   | I1  | 3.073(1)  |     |     |           |  |
|   | I2  | 3.048(1)  |     |     |           |  |
|   | I5  | 3.087(1)  |     |     |           |  |
|   | I6  | 3.044(1)  |     |     |           |  |
|   | I9  | 3.186(1)  |     |     |           |  |
|   | C1  | 2.179(12) |     |     |           |  |

pfungen auf. Alle Oktaeder sind mit ( $\text{C}_2$ )-Einheiten besetzt. Sie sind fast colinear zu Oktaederspitze und Oktaederfuß orientiert. Die C–C-Abstände entsprechen mit 1.43(2) ( $d\text{C}(1)\text{-}\text{C}(1)$ ) und 1.44(2)  $\text{\AA}$  ( $d\text{C}(2)\text{-}\text{C}(3)$ ) verkürzten Einfachbindungen, wie in den zuvor beschriebenen Verbindungen. Damit ergibt sich die ionische Formulierung  $(\text{Dy}^{3+})_{12}(\text{C}_2^{6-})_3(\text{I}^-)_{17}(\text{e}^-)_1$  mit einem zusätzlichen Elektron pro Formeleinheit.

#### Dank

Frau C. Kamella danken wir für die Anfertigung der Abbildungen, den Herren S. Kozak und R. Eger für die Probenpräparation.

- [1] H. Bärnighausen in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Teil C 4b, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, **1982**, 274.
- [2] H. Bärnighausen in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Teil C 6, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, **1978**, 74.
- [3] D. A. Johnson, J. D. Corbett, *Colloq. Intern. Centre Natl. Rech. Sci., Paris*, **1969**, 180, 429–437.
- [4] H. Bärnighausen, E. Warkentin, *Rev. Chim. Miner.* **1973**, 10, 141–146.
- [5] B. G. Hyde, A. N. Bagshaw, S. Andersson, M. O'Keffee, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1974**, 4, 43–92.
- [6] E. Makovicky, B. G. Hyde, *Structure and Bonding* **1981**, 46, 101–176.
- [7] H. Bärnighausen, *Proc. Rare Earth Res. Conf.*, 12th, Vol. 1, **1976**, 404.
- [8] Ch. Rinck, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1978**.
- [9] H. Bärnighausen, W. Kuhn in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Teil C 4a, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, **1982**, 49.
- [10] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Teil C 4b, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, **1982**, 276.
- [11] A. Simon, Hj. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 15, (Hrsg.: K. A. Gschneider, Jr. und L. Eyring), Elsevier Science Publ., Amsterdam-London-New York-Tokio, **1991**, 191–285.
- [12] J. D. Corbett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 12, 575–587.
- [13] G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 93–107.
- [14] A. Simon, Hj. Mattausch, M. Ryazanov, R. K. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 919–929.
- [15] G. Meyer, P. Ax, *Mater. Res. Bull.* **1982**, 17, 1447–1455.
- [16] K. Ahn, B. J. Gibson, R. K. Kremer, Hj. Mattausch, A. Stolovits, A. Simon, *J. Phys. Chem.* **1999**, B 103, 5446–5453.
- [17] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* **1970**, 3, 18–21.
- [18] E. Dowty, ATOMS for Windows, Version 5.0, Shape Software, Kingsport (USA) **1999**.
- [19] E. Warkentin, R. Massee, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 491, 323–336.
- [20] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 833–848.
- [21] Hj. Mattausch, E. Warkentin, O. Oeckler, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2117–2124.
- [22] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1973**.
- [23] Hj. Mattausch, A. Simon, L. Kienle, C. Hoch, C. Zheng, R. K. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1661–1670.
- [24] H. Ließ, H.-J. Meyer, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 494–500.
- [25] C. C. Torardi, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3963–3964.
- [26] D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 556–559.
- [27] A. Simon, N. Holzer, Hj. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 456, 207–216.
- [28] S.-J. Hwu, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1986**, 64, 331–346.
- [29] Hj. Mattausch, O. Oeckler, A. Simon, *Z. Kristallogr. NCS* **2003**, 218, 282.
- [30] Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Kristallogr. NCS* **1997**, 212, 99.
- [31] Hj. Mattausch, O. Oeckler, A. Simon, *Z. Kristallogr. NCS* **2000**, 215, 199.
- [32] Hj. Mattausch, unveröffentlicht.
- [33] Hj. Mattausch, H. Borrmann, R. Eger, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1889–1897.
- [34] U. Schwanitz-Schüller, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 705–709.
- [35] A. Simon, E. Warkentin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 497, 79–92.
- [36] C. Schwarz, Dissertation, Universität Stuttgart **1987**.
- [37] X-SHAPE – Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Revision 1.03, Stoe & Cie., Darmstadt, **1998**.
- [38] G. M. Sheldrick: SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**.
- [39] G. M. Sheldrick: SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**.