

BEDT-TTF-Salze mit quadratischen Platinaten(II) als Gegenionen: [BEDT-TTF]₄[Pt(CN)₄]

BEDT-TTF-Salts with Square Platinates(II) as Counter Ions:
[BEDT-TTF]₄[Pt(CN)₄]

Stephan Gärtner, Ilisabe Heinen

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, AG Molekülkristalle,
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

Heimo J. Keller*, Roland Niebl, Bernhard Nuber

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Dieter Schweitzer

3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 57, D-7000 Stuttgart 80

Herrn Prof. Dr. H. P. Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **45b**, 763–774 (1990); eingegangen am 15. Dezember 1989

Crystal Structure, BEDT-TTF-Salts, Square Platinates, Counter Ions

The compound [BEDT-TTF]₄[Pt(CN)₄], BEDT-TTF = Bis(4,5-ethyldithiolo)tetra-thiafulvalen = C₁₀H₈S₈, stoichiometry C₄₄H₃₂N₄S₃₂Pt, M_r = 1837.9 (g/mol), was obtained by electrocrystallization in at least three different modifications. Two of them could be identified by single crystal X-ray structure elucidation. **1** = β-modification, is isolated in black, lustrous platelets: triclinic, P $\bar{1}$, Z = 1, a = 9.7280(30) Å, b = 10.9237(27) Å, c = 16.5432(60) Å, α = 95.820(25)°, β = 98.296(26)°, γ = 115.215(24)°, V = 1547.56 Å³, d_c = 2.0 (g/cm³), room temperature, R_w = 0.082 for 7322 observed reflections. **2** = γ-modification, is isolated in black not very regular crystals: monoclinic, C2/c, Z = 4, a = 11.163(6) Å, b = 33.56(2) Å, c = 16.56(1) Å, β = 91.39(4)°, V = 6202.04 Å³, d_c = 1.97 (g/cm³), room temperature, R_w = 0.053 for 1404 observed independent reflections. Both solids contain sheets of BEDT-TTF cations separated by sheets of the counter anions. **1** contains two crystallographically independent BEDT-TTF moieties while **2** contains four independent donor units per cell. Of interest are the very different lengths of the central C=C bonds of the BEDT-TTF moieties which are assumed to reflect the charge density on these ions. In **1** these distances are 1.350(14) Å and 1.306(14) Å, respectively, for the two different BEDT-TTF cations in the lattice, in **2** they are 1.372(34) Å, 1.401(42) Å and 1.289(54) Å respectively. The remarkable differences in these bond lengths indicate, according to published concepts, quite different charges on the different BEDT-TTF units. Two of the distances are shorter than in the *neutral* donor. Measurements of the specific resistance and the thermopower show that **1** is a metal with a room temperature conductivity of 10 S/cm. At around 200 K **1** becomes semiconducting. **2** turns out to be a semiconductor with a room temperature conductivity of 1–2 S/cm. Around 225 K a structural phase transition occurs. ESR measurements show an antiferromagnetic coupling between the spins in the solid. A third modification (δ) (semiconducting with a room temperature conductivity around 2 × 10⁻² S/cm) was identified by ESR investigations.

Einleitung

Die Kombination von BEDT-TTF⁺-Radikalkationen mit Anionen von Übergangsmetall-Komplexen in kristallisierten Charge-Transfer-Salzen hat sich bei der Suche nach neuen organischen Metallen [1–7] und Supraleitern [1, 7–9] als besonders erfolgreich erwiesen. Auch der „orga-

nische“ Leiter mit der bisher höchsten Sprungtemperatur zur Supraleitfähigkeit – 10,4 K im [BEDT-TTF]₂Cu(SCN)₂ [8, 9] – gehört zu dieser Festkörperklasse.

Den Beginn der Ära der „molekularen“ Metalle Anfang der sechziger Jahre markierte allerdings die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit von sog. „linearen“ Festkörpern, in denen die wesentlichen intermolekularen Wechselwirkungen auf Elektronenaustausch zwischen Metallkomplex-Anionen beschränkt sind. Am bekanntesten sind darunter die teilweise oxidierten Tetracyano-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. J. Keller.

platinate(II) bzw. die Bis(oxalato)platinate(II) mit verschiedenen, hauptsächlich anorganischen Kationen [10–12]. Sie bilden im Gitter lineare Ketten mit stark wechselwirkenden Zentralmetallionen aus. Aufgrund ihrer hohen und sehr anisotropen elektrischen Leitfähigkeit werden sie auch als eindimensionale, molekulare Metalle bezeichnet. Sie waren zur experimentellen Überprüfung verschiedener theoretischer Modelle über eindimensional-metallische Systeme vor einigen Jahren von großem Interesse [10–12].

Wir versuchen, die Prinzipien typischer *organischer* Metalle – nämlich Leitfähigkeit entlang *organischer* Radikalkationen bzw. -anionen – mit denen der seit langem bekannten, eindimensionalen, molekularen, *anorganischen* Metalle zu verknüpfen. Als „organische“ Komponente haben wir BEDT-TTF ausgewählt. Als „anorganischen“ Partner setzen wir die aus der Chemie der eindimensionalen molekularen Metalle her bekannten Tetracyanoplatinate(II), Tetra(thiocyanato)platinate(II) und Bis(oxalato)platinate(II) ein. Kürzlich haben wir ein neues molekulares Metall aus dieser Verbindungsklasse mit zweifach geladenen Gegen-Anionen, das $[\text{BEDT-TTF}]_4[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, vorgestellt [13]. Im folgenden beschreiben wir Synthese, Kristallstruktur und das physikalische Verhalten verschiedener Modifikationen einer weiteren Verbindung aus dieser Reihe, dem $[\text{BEDT-TTF}]_4[\text{Pt}(\text{CN})_4]$. Über eine bei Raumtemperatur metallische Modifikation dieses Festkörpers wurde kürzlich berichtet [5]. Diese Modifikation wird im folgenden als

α - $[\text{BEDT-TTF}]_4[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ bezeichnet und hat die folgenden Zelldaten: triklin, $a = 11,002(9) \text{ \AA}$, $b = 17,906(9) \text{ \AA}$, $c = 16,625(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 77,28(4)^\circ$, $\beta = 84,17(5)^\circ$, $\gamma = 81,26(6)^\circ$, Raumgruppe $C\bar{1}$, $Z = 2$ [5]. Uns gelang nun die Isolierung und die physikalische Charakterisierung von drei weiteren Festkörpern mit der genannten Zusammensetzung. Wir nennen diese β -, γ - und δ -Phase.

Experimentelles

Präparation

Die Präparation der Verbindungen erfolgte nach den bekannten elektrochemischen Methoden [9]. Dabei ist zu berücksichtigen, daß bereits geringfügige Änderungen der Reaktionsbedingungen häufig zu recht unterschiedlichen Produkten

führen. In manchen Fällen kristallisieren gleichzeitig mehrere Modifikationen der Substanz an der Platinelektrode.

In einem typischen Ansatz gingen wir folgendermaßen vor: 70 mg BEDT-TTF, welches über die Reduktion von CS_2 mit *Kalium* erhalten wurde, werden in 100 ml 1,1,2-Trichlorethan gelöst und in der Wärme 212 mg $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, 250 mg KCN und 132 mg des Kronenethers 18-Krone-6 zugegeben. Das Gemisch wird in eine Elektrolysezelle mit drei durch Fritten getrennte Kammern gefüllt. Beim Anlegen einer konstanten Spannung von 1,8 V flossen während einer Zeit von drei Wochen 1,5 μA . Dann wurden die an der Anode gewachsenen Kristalle gewaschen und getrocknet. Es fallen verschiedene Modifikationen mit blättchenförmigem Habitus an. Wir konnten bei unseren Untersuchungen drei verschiedene, neue Phasen (β , γ , δ) erhalten und wie weiter unten beschrieben, charakterisieren.

Kristalle mit gleichen physikalischen Eigenschaften und identischem, strukturellem Aufbau lassen sich züchten, wenn man die Reaktionsbedingungen variiert, z.B. indem man auf den „Hilfselektrolyten“ KCN verzichtet (weniger Stromdurchgang bei vergleichbarer Spannung), anstelle von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ einsetzt, das Gemisch vor der Elektrolyse filtriert oder mit Bodenkörper im Anodenraum elektrolysiert.

Kristallstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalyse von β - $[\text{BEDT-TTF}]_4[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (1) wurde an einem schwarzglänzenden Kristallplättchen mit den Abmessungen $0,8 \times 0,57 \times 0,08 \text{ mm}^3$, auf der Spitze einer Glaskapillare aufgeklebt, vorgenommen. Die als $\theta/2\theta$ ausgelegte Messung ($3^\circ < 2\theta < 60^\circ$) erfolgte bei Raumtemperatur auf einem Syntex-R3-Diffraktometer der Firma Nicolet mit MoK_α -Strahlung (Graphitmonochromator) und lieferte 8193 Reflexe. Für die empirische Absorptionskorrektur wurden 7 Reflexe mit $15,3^\circ < 2\theta < 57,3^\circ$ ausgewählt und ψ -scans durchgeführt ($\mu = 34,61 \text{ cm}^{-1}$).

Die Struktur wurde in der Raumgruppe P1 mit direkten Methoden gelöst. Alle Atomlagen, mit Ausnahme der Wasserstoffatome, konnten durch Differenzfouriersynthesen bestimmt werden. Verfeinert wurden alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (block-matrix least squares) mit einer Gewichtung von $w = 1/\sigma^2(F)$. Die Wasserstoffatome wurden dabei in berechneten Positionen eingesetzt. Mit 367 LS-Parametern

wurden folgende R -Werte erhalten: $R = 0,085$, $R_w = 0,082$, $R_m = 0,10$. Die relativ schlechten R -Werte sind auf einen mangelnden Kristallisationsgrad zurückzuführen, der auch durch Weissenbergaufnahmen bestätigt werden konnte. Die ermittelten kristallographischen Daten sowie die experimentellen Parameter dieser Messung sind in Tab. I zusammengefaßt.

Von γ -[BEDT-TTF][Pt(CN)₄] (2) wurde ein schwarzes, im Habitus wenig regelmäßiges Kristallstück mit den Abmessungen $0,09 \times 0,15 \times 0,22 \text{ mm}^3$, das aus einem größeren Kristall, der für die physikalischen Untersuchungen diente, abgetrennt wurde, auf einem Siemens-Diffraktometer AED II vermessen. Die Gitterparameter wurden durch Zentrierung von 34 Reflexen (AED II, MoK α -Strahlung, $7^\circ < 2\theta < 22^\circ$) und die Struktur mit Patterson-Fourier-Methode bestimmt. Mit 247 LS-Parametern resultierten folgende R -Werte: $R = 0,061$, $R_w = 0,053$. Die Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen eingesetzt. Die weiteren experimentellen Details sind zusammen mit den wichtigsten Ergebnissen in Tab. I eingetragen.

Alle Berechnungen wurden auf einem Eclipse-Computer (32-K-Version) der Firma Data Gene-

Tab. I. Kristallographische Daten, Meßparameter und Ergebnisse der Verfeinerungen für 1 und 2.

	von 1	von 2
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	C _{2h} ⁶ C2/c
Achslängen (Å)		
<i>a</i>	9,728(3)	11,16(0,6)
<i>b</i>	10,923(3)	33,56(2)
<i>c</i>	16,543(6)	16,56(1)
Winkel (°)		
α	95,8(0,3)	
β	98,3(0,3)	91,4(0,4)
γ	115,2(0,3)	
Volumen (Å ³)	1547,56	6202,04
Z	1	4
μ (cm ⁻¹)	34,6	34,55
Summenformel		C ₄₄ H ₃₂ N ₄ S ₃₂ Pt
<i>M_r</i> (g/mol)		1837,9
<i>d_c</i> (g/cm ³)	2,0	1,97
Art der Messung	$\theta/2\theta$	θ
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	60	50
Zahl der Reflexe		
gemessen	8193	3033
beobachtet ($I < 2(I)$)	7322	1404
R_{int}	0,032	
Zahl der LS-Parameter	367	247
R	0,085	0,061
R_w	0,082	0,053
R_m	0,10	

ral mit Streufaktoren (einschließlich anomaler Dispersion) aus den International Tables for X-Ray Crystallography [14] mit den Programmen SHELX-86 und SHELXTL [15] durchgeführt. Für die graphischen Darstellungen stand ein Nicolet-Zeta-Plotter zur Verfügung.

Physikalische Messungen

An einer Reihe von Einkristallen wurden elektrische Leitfähigkeits-, Thermokraft- und ESR-Messungen durchgeführt. Die elektrische Leitfä-

Tab. II. Atomkoordinaten (Å $\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren (Å² $\times 10^3$).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U
Pt(1)	0	0	0	32(1)*
S(1)	3232(4)	3008(3)	6789(2)	44(1)
S(2)	4982(4)	1423(3)	6606(2)	47(1)
S(3)	4139(5)	3742(4)	8603(2)	62(2)
S(4)	6280(4)	1887(3)	8402(2)	46(1)
S(5)	1528(4)	1971(4)	4892(2)	49(1)
S(6)	3327(4)	445(3)	4631(2)	48(1)
S(7)	-365(5)	1026(5)	3199(2)	72(2)
S(8)	1836(4)	-729(3)	2890(2)	51(1)
S(9)	514(4)	6316(3)	3955(2)	44(1)
S(10)	2489(4)	4968(3)	3704(2)	43(1)
S(11)	-1095(4)	5649(3)	2220(2)	47(1)
S(12)	1349(4)	4114(3)	1889(2)	44(1)
S(13)	2136(4)	7330(3)	5874(2)	45(1)
S(14)	4075(4)	5929(3)	5678(2)	44(1)
S(15)	3284(4)	8312(3)	7670(2)	43(1)
S(16)	5625(4)	6640(3)	7435(2)	49(1)
N(1)	-2710(12)	674(11)	308(8)	60(5)
N(2)	1955(13)	3147(10)	64(7)	53(5)
C(1)	-1707(13)	423(10)	169(6)	44(4)
C(2)	1211(14)	1979(12)	18(7)	41(5)
C(3)	3627(12)	1914(11)	6130(6)	36(4)
C(4)	4316(14)	2916(11)	7699(7)	41(5)
C(5)	5132(11)	2201(10)	7621(6)	32(4)
C(6)	5017(17)	3193(17)	9369(7)	69(7)
C(7)	6040(38)	2693(35)	9264(10)	201(27)
C(8)	2913(15)	1486(12)	5320(7)	44(5)
C(9)	1097(14)	979(12)	3916(6)	42(5)
C(10)	1918(12)	284(11)	3796(6)	36(4)
C(11)	37(28)	481(23)	2280(10)	104(14)
C(12)	298(23)	-697(18)	2186(9)	80(9)
C(13)	1978(14)	5917(11)	4395(6)	39(5)
C(14)	284(13)	5521(11)	2943(7)	37(4)
C(15)	1260(12)	4939(10)	2838(6)	32(4)
C(16)	-465(18)	5352(15)	1299(8)	57(7)
C(17)	-236(16)	4062(14)	1196(7)	52(6)
C(18)	2589(13)	6296(11)	5189(6)	37(4)
C(19)	3353(12)	7396(10)	6764(7)	35(4)
C(20)	4293(12)	6771(10)	6692(6)	34(4)
C(21)	4635(20)	8139(20)	8406(9)	89(10)
C(22)	5694(36)	7721(32)	8314(14)	176(23)

* Der isotrope Temperaturfaktor U ist als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U-Tensors definiert.

higkeit bzw. der spezifische Widerstand wurden mit der üblichen 4-Kontaktmethode bestimmt. Im selben Temperaturbereich wurde die Thermokraft mit einer automatisierten, im Prinzip bereits früher beschriebenen Apparatur [16] gemessen. An einem X-Band-ESR-Spektrometer (Bruker) wurde aus Intensität und Linienbreite der einzelnen ESR-Linie die Suszeptibilität der Ladungsträger berechnet. Die für die Messungen verwendeten Kristalle wurden anschließend zur Überprüfung der Zellenden einer röntgenographischen Untersuchung an einem Einkristalldiffraktometer unterworfen.

Ergebnisse

Strukturbestimmung von 1

Die Atomkoordinaten der β -Phase (1) sind in Tab. II sowie einige relevante Bindungsabstände und dazugehörige Winkel in Tab. III zusammengefaßt. Das Numerierungsschema ist aus Abb. 1 ersichtlich, in der die zwei röntgenographisch unabhängigen BEDT-TTF-Kationen sowie das $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Gegenion aufgezeichnet sind. Abb. 2 zeigt den Inhalt einer Elementarzelle mit den

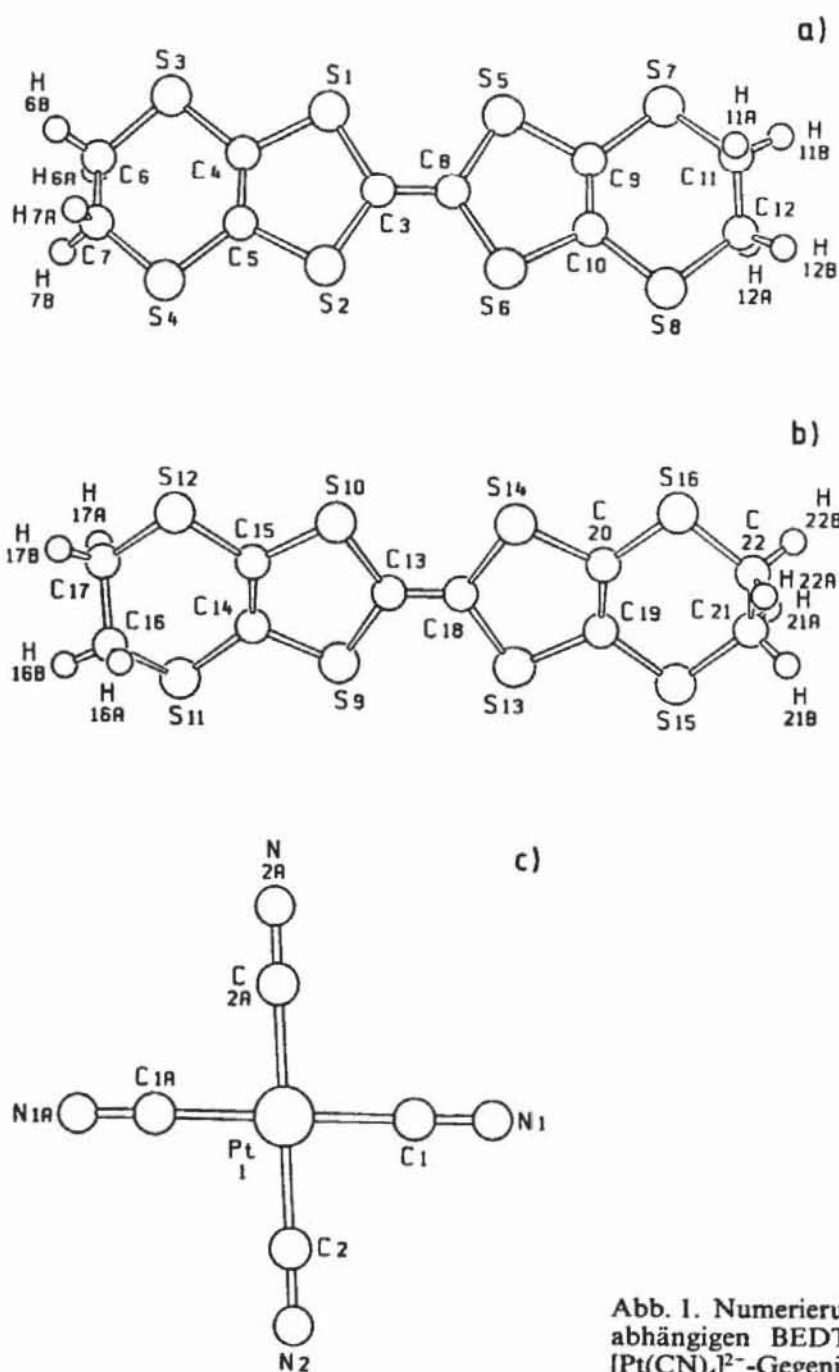
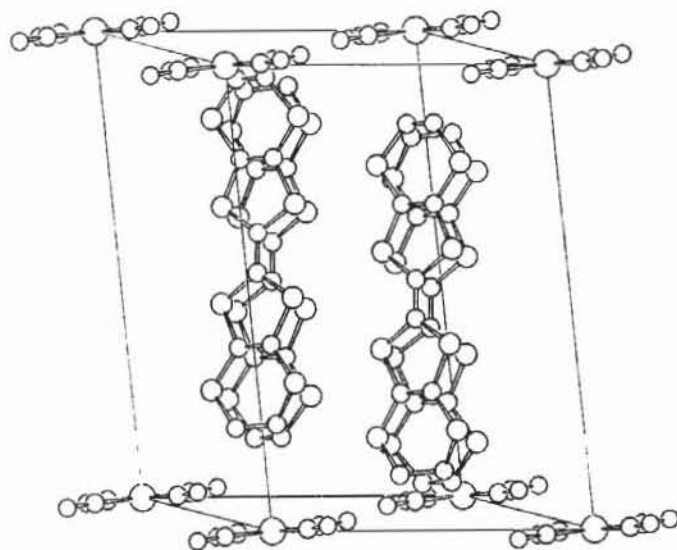


Abb. 1. Numerierungsschema für die zwei röntgenographisch unabhängigen BEDT-TTF-Einheiten (1a und 1b) und für das $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Gegenion (1c) in 1.

Tab. III a. Einige ausgewählte Bindungslängen (Å) in **1**.

Pt(1)–C(1)	1,952(15)	Pt(1)–C(2)	1,967(11)
Pt(1)–C(1a)	1,952(15)	Pt(1)–C(2a)	1,967(11)
S(1)–C(3)	1,737(13)	S(1)–C(4)	1,747(12)
S(2)–C(3)	1,742(14)	S(2)–C(5)	1,759(10)
S(3)–C(4)	1,737(13)	S(3)–C(6)	1,724(17)
S(4)–C(5)	1,742(12)	S(4)–C(7)	1,697(30)
S(5)–C(8)	1,734(16)	S(5)–C(9)	1,737(11)
S(6)–C(8)	1,736(15)	S(6)–C(10)	1,737(11)
S(7)–C(9)	1,739(14)	S(7)–C(11)	1,733(22)
S(8)–C(10)	1,740(11)	S(8)–C(12)	1,774(21)
S(9)–C(13)	1,744(15)	S(9)–C(14)	1,744(11)
S(10)–C(13)	1,730(14)	S(10)–C(15)	1,716(11)
S(11)–C(14)	1,727(13)	S(11)–C(16)	1,772(16)
S(12)–C(15)	1,762(11)	S(12)–C(17)	1,759(15)
S(13)–C(18)	1,750(14)	S(13)–C(19)	1,727(11)
S(14)–C(18)	1,769(14)	S(14)–C(20)	1,767(11)
S(15)–C(19)	1,742(12)	S(15)–C(21)	1,745(20)
S(16)–C(20)	1,716(12)	S(16)–C(22)	1,752(30)
N(1)–C(1)	1,166(20)	N(2)–C(2)	1,155(15)
C(3)–C(8)	1,350(14)	C(4)–C(5)	1,339(20)
C(6)–C(7)	1,346(49)	C(9)–C(10)	1,337(21)
C(11)–C(12)	1,412(37)	C(13)–C(18)	1,306(14)
C(14)–C(15)	1,369(20)	C(16)–C(17)	1,515(25)
C(19)–C(20)	1,364(19)	C(21)–C(22)	1,314(47)

Abb. 2. Elementarzelle von **1** mit vollständig ausgezeichneten $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Gegenionen.

C(1)–Pt(1)–C(2)	86,3(5)	C(1)–Pt(1)–C(1a)	180,0
C(2)–Pt(1)–C(1a)	93,7(5)	C(1)–Pt(1)–C(2a)	93,7(5)
C(2)–Pt(1)–C(2a)	180,0	C(1a)–Pt(1)–C(2a)	86,3(5)
C(3)–S(1)–C(4)	95,8(6)	C(3)–S(2)–C(5)	95,7(6)
C(4)–S(3)–C(6)	102,7(8)	C(5)–S(4)–C(7)	101,2(14)
C(8)–S(5)–C(9)	94,9(7)	C(8)–S(6)–C(10)	95,0(6)
C(9)–S(7)–C(11)	100,3(10)	C(10)–S(8)–C(12)	102,3(8)
C(13)–S(9)–C(14)	95,9(6)	C(13)–S(10)–C(15)	95,9(6)
C(14)–S(11)–C(16)	99,9(7)	C(15)–S(12)–C(17)	102,6(7)
C(18)–S(13)–C(19)	97,5(6)	C(18)–S(14)–C(20)	97,0(6)
C(19)–S(15)–C(21)	101,6(8)	C(20)–S(16)–C(22)	102,5(13)
Pt(1)–C(1)–N(1)	176,9(11)	Pt(1)–C(2)–N(2)	177,0(11)
S(1)–C(3)–S(2)	114,3(6)	S(1)–C(3)–C(8)	121,5(11)
S(2)–C(3)–C(8)	124,1(11)	S(1)–C(4)–S(3)	114,4(9)
S(1)–C(4)–C(5)	117,3(8)	S(3)–C(4)–C(5)	128,3(9)
S(2)–C(5)–S(4)	115,2(7)	S(2)–C(5)–C(4)	116,4(8)
S(4)–C(5)–C(4)	128,3(8)	S(3)–C(6)–C(7)	124,4(12)
S(4)–C(7)–C(6)	131,2(18)	S(5)–C(8)–S(6)	115,2(6)
S(5)–C(8)–C(3)	121,7(12)	S(6)–C(8)–C(3)	123,0(12)
S(5)–C(9)–S(7)	115,2(9)	S(5)–C(9)–C(10)	117,4(9)
S(7)–C(9)–C(10)	127,4(8)	S(6)–C(10)–S(8)	114,0(8)
S(6)–C(10)–C(9)	117,1(8)	S(8)–C(10)–C(9)	128,8(8)
S(7)–C(11)–C(12)	120,4(15)	S(8)–C(12)–C(11)	118,9(11)
S(9)–C(13)–S(10)	114,7(6)	S(9)–C(13)–C(18)	121,1(12)
S(10)–C(13)–C(18)	124,2(12)	S(9)–C(14)–S(11)	114,6(8)
S(9)–C(14)–C(15)	115,3(8)	S(11)–C(14)–C(15)	130,0(8)
S(10)–C(15)–S(12)	116,0(8)	S(10)–C(15)–C(14)	118,1(8)
S(12)–C(15)–C(14)	125,9(8)	S(11)–C(16)–C(17)	114,0(10)
S(12)–C(17)–C(16)	115,7(8)	S(13)–C(18)–S(14)	112,3(5)
S(13)–C(18)–C(13)	123,9(12)	S(14)–C(18)–C(13)	123,6(11)
S(13)–C(19)–S(15)	115,5(8)	S(13)–C(19)–C(20)	117,9(8)
S(15)–C(19)–C(20)	126,6(8)	S(14)–C(20)–S(16)	114,7(8)
S(14)–C(20)–C(19)	115,1(8)	S(16)–C(20)–C(19)	130,2(8)
S(15)–C(21)–C(22)	130,8(14)	S(16)–C(22)–C(21)	125,1(18)

Tab. III b. Einige ausgewählte Bindungswinkel (°) in **1**.

$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ionen an den Ecken der Zelle. Es wird deutlich, daß die BEDT-TTF-Einheiten „paarweise“ auftreten. Die Anordnung der verschiedenen Ionen im Gitter entspricht weitgehend den üblichen bei BEDT-TTF-Salzen beobachtbaren Prinzipien. Es wird eine zweidimensionale Schichtstruktur aufgebaut. Eine Schicht besteht aus intermolekular durch S-S-Kontakte eng vernetzten Kolonnen von BEDT-TTF-Kationen. Diese sind innerhalb einer Kolonne in etwas seitlich verschobenen Paaren angeordnet. Die intermolekularen S-S-Abstände unter $3,7 \text{ \AA}$ sind in Tab. IV eingetragen. Aus ihnen ist das intermolekulare Verknüpfungsmuster zu erkennen. S-S-Distanzen unter $3,6 \text{ \AA}$ – also der Summe der kovalenten Atomradien [17] – sind als starke Wechselwirkungen aufzufassen.

Tab. IV. Intermolekulare S-S-Abstände unter $3,7 \text{ \AA}$ in **1**.

S-Atome	Abstände [\AA]
S1-S14	3,691
S1-S16	3,585
S1-S11	3,500
S2-S8	3,497
S3-S11	3,430
S4-S15	3,679
S4-S8	3,477
S7-S13	3,374
S7-S15	3,380
S8-S9	3,667
S8-S11	3,688
S10-S16	3,615
S12-S16	3,450

Physikalische Messungen an **1**

In Abb. 3 ist der spezifische elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur (300–4,2 K) aufgetragen. Die Zimmertemperaturleitfähigkeit beträgt $\sigma_{300} = 10 \text{ S/cm}$. Aus der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes muß geschlossen werden, daß die β -Phase mindestens im Temperaturbereich oberhalb 250 K ein metallisches Verhalten zeigt, wahrscheinlich aber sogar oberhalb 200 K. Beim Abkühlen der Kristalle wurden immer wieder kleinere Sprünge im spezifischen Widerstand beobachtet (s. Abb. 3), die sicher auf mechanische Sprünge im Kristall zurückzuführen sind.

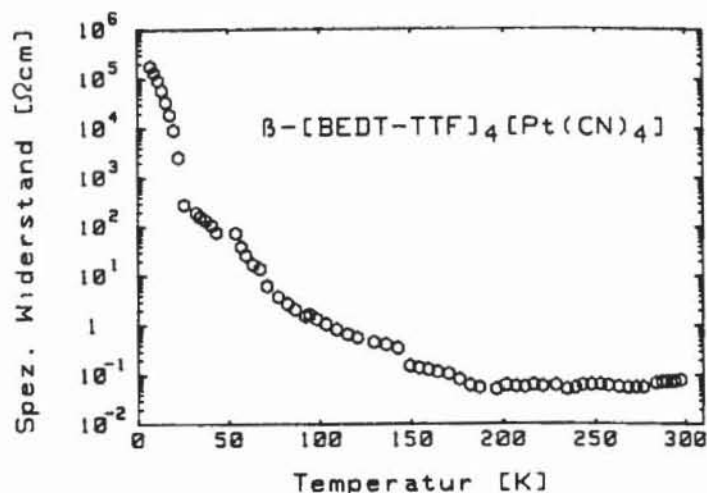


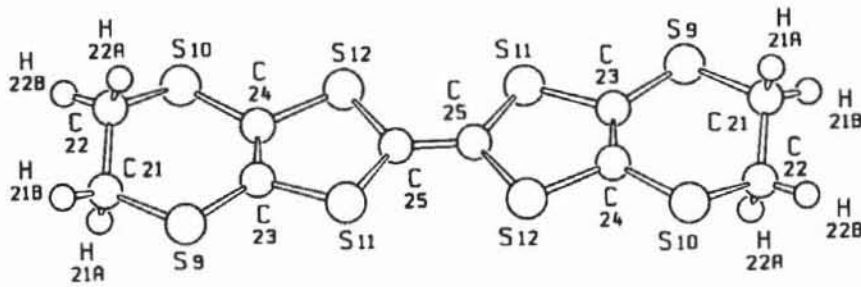
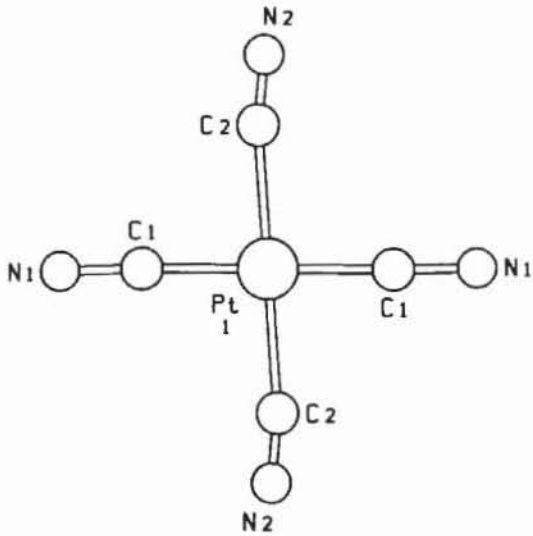
Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des elektrischen, spezifischen Widerstandes von **1** im Temperaturbereich zwischen 4,2 und 300 K.

Zur Charakterisierung der β -Phase wurde außerdem die ESR-Linienbreite bei Zimmertemperatur bestimmt. Dabei wurde eine Linienbreite von 32 G gefunden, die nahezu unabhängig von der Orientierung des Kristalls zum angelegten Magnetfeld war.

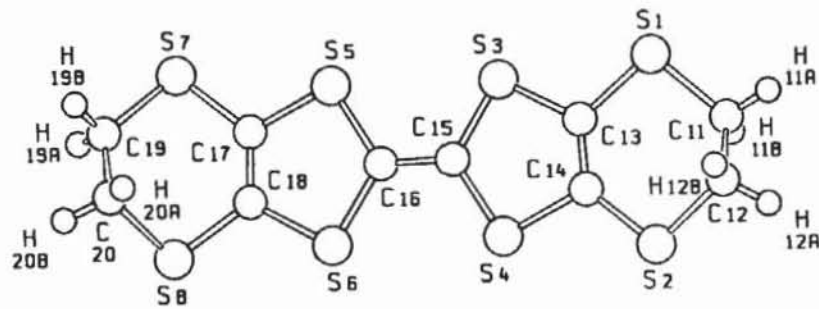
Strukturbestimmung von **2**

Die Atomkoordinaten für Verbindung **2**, die sog. γ -Phase, sind in Tab. V zusammengestellt. In Tab. VI finden sich einige relevante Bindungsabstände und -winkel. Abb. 4 zeigt die Bausteine des Gitters mit Numerierungsschema. Auch bei **2** handelt es sich eindeutig um einen schichtenartigen Aufbau des Festkörpers (wie in Abb. 4a angedeutet ist), allerdings mit weniger deutlich ausgeprägten intermolekularen S-S-Kontakten.

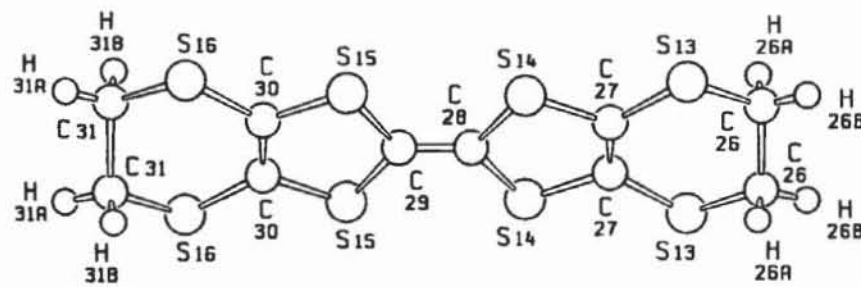
In Abb. 5 ist der elektrische Widerstand (normiert auf den Zimmertemperaturwert) von **2** im Temperaturbereich zwischen 40–330 K wiedergegeben. Aus dem Temperaturverlauf ersieht man, daß es sich bei **2** um einen Halbleiter handelt, wobei die Zimmertemperatur-Leitfähigkeit $\sigma_{300} = 1-2 \text{ S/cm}$ relativ hoch ist. Aus der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von **2** muß außerdem angenommen werden, daß zwischen 220 und 230 K ein struktureller Phasenübergang erfolgt, was man insbesondere aus der in Abb. 5 ebenfalls eingezeichneten Kurve (+) von $\ln R/d(1/T)$ gut ansehen kann. Die Thermokraftmessungen zwischen 210 und 300 K (siehe Abb. 6)



2. Molekül



1. Molekül



3. Molekül

Abb. 4. Numerierungsschema der röntgenographisch unabhängigen Bausteine in 2.

bestätigen den halbleitenden Charakter von **2**, da die Thermokraft S umgekehrt proportional zur Temperatur T verläuft. Auch die Thermokraftmessung (Abb. 6) weist auf einen strukturellen Phasenübergang unterhalb 230 K hin, da dort ein deutliches Abweichen der Thermokraft von der $1/T$ -Proportionalität auftritt.

Ein etwas weniger klares Bild ergibt sich aus den ESR-Messungen. Abb. 7 zeigt die ESR-Linien-

Tab. V. Atomkoordinaten ($\text{\AA} \times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

Atom	x	y	z	U
Pt(1)	0	2282(1)	7500	39(1)*
C(1)	1188(28)	2280(12)	6722(20)	81(10)
N(1)	1944(21)	2273(9)	6200(15)	67(8)
C(2)	-1438(29)	2303(13)	6634(21)	76(11)
N(2)	-2032(26)	2294(11)	6147(18)	91(10)
S(1)	1364(8)	883(2)	5752(6)	49(3)
S(2)	-1490(7)	890(2)	6627(5)	41(3)
S(3)	1138(8)	18(2)	5918(5)	45(4)
S(4)	-1203(7)	24(2)	6647(5)	36(3)
S(5)	1186(7)	-932(2)	5963(5)	36(3)
S(6)	-1226(7)	-941(2)	6670(5)	33(3)
S(7)	1465(8)	-1807(2)	5926(6)	53(4)
S(8)	-1380(7)	-1832(2)	6654(5)	42(3)
C(11)	564(29)	1284(9)	6269(20)	64(11)
C(12)	-696(27)	1295(8)	6183(19)	53(9)
C(13)	455(25)	473(8)	6070(17)	33(7)
C(14)	-589(21)	498(7)	6398(14)	23(6)
C(15)	-33(27)	-250(7)	6269(18)	37(7)
C(16)	-23(26)	-658(7)	6315(18)	36(7)
C(17)	564(22)	-1395(7)	6180(16)	30(7)
C(18)	-520(25)	-1400(7)	6468(16)	27(7)
C(19)	329(32)	-2186(12)	5827(24)	103(15)
C(20)	-851(35)	-2135(13)	5850(25)	130(18)
S(9)	6520(7)	1351(2)	10377(6)	47(3)
S(10)	3579(8)	1359(2)	9569(6)	42(4)
S(11)	6211(7)	485(2)	10360(6)	41(3)
S(12)	3772(7)	484(2)	9637(5)	43(3)
C(21)	5666(23)	1780(7)	10022(17)	31(8)
C(22)	4313(21)	1740(7)	10143(15)	20(6)
C(23)	5619(29)	959(9)	10130(19)	49(9)
C(24)	4476(27)	951(8)	9818(18)	39(8)
C(25)	5028(27)	208(6)	10021(19)	30(7)
S(13)	3529(7)	1411(2)	7081(5)	41(3)
S(14)	3803(7)	542(2)	7117(6)	46(3)
S(15)	3779(8)	417(2)	2145(6)	51(4)
S(16)	3520(7)	1291(2)	2100(6)	44(3)
C(26)	4310(22)	1814(7)	7574(18)	38(8)
C(27)	4437(20)	999(6)	7332(16)	21(7)
C(28)	5000	250(10)	7500	33(10)
C(29)	5000	-135(13)	7500	60(15)
C(30)	5591(21)	-870(7)	7645(16)	28(7)
C(31)	5742(23)	-1691(8)	7425(19)	47(9)

* Der isotrope Temperaturfaktor U ist als $1/3$ der Spur des orthogonalisierten U -Tensors definiert.

[BEDT-TTF]₄[Pt(CN)₄]

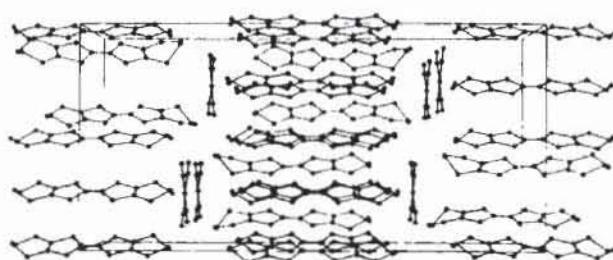


Abb. 4a. Ausschnitt aus dem Gitter von **2** mit eingezeichneter Elementarzelle.

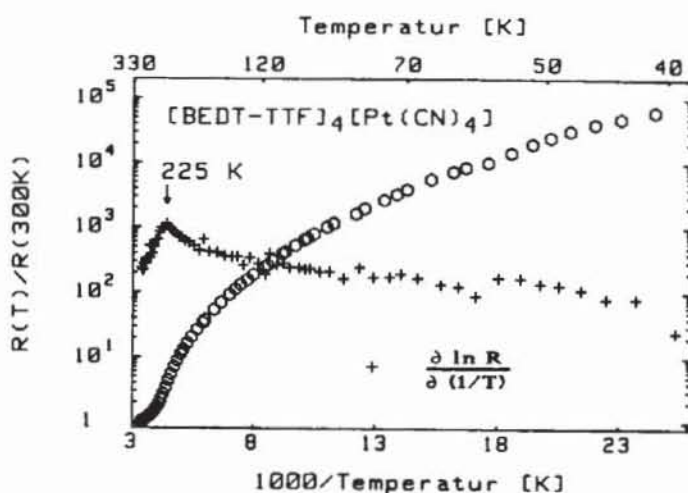


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von **2** (normiert auf den Raumtemperaturwert) zwischen 40 und 330 K.

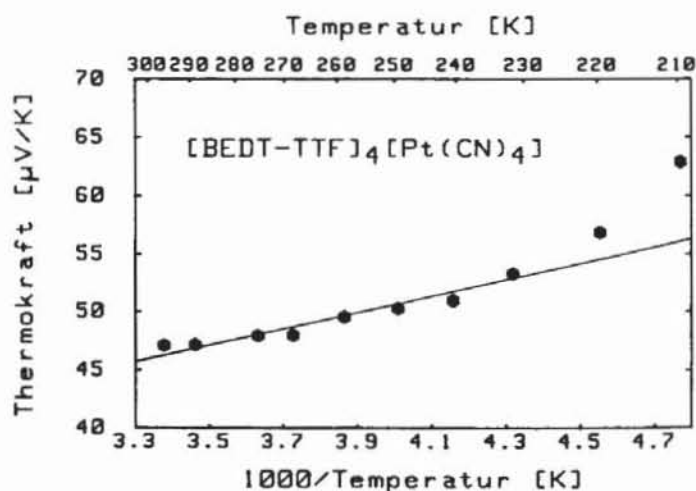
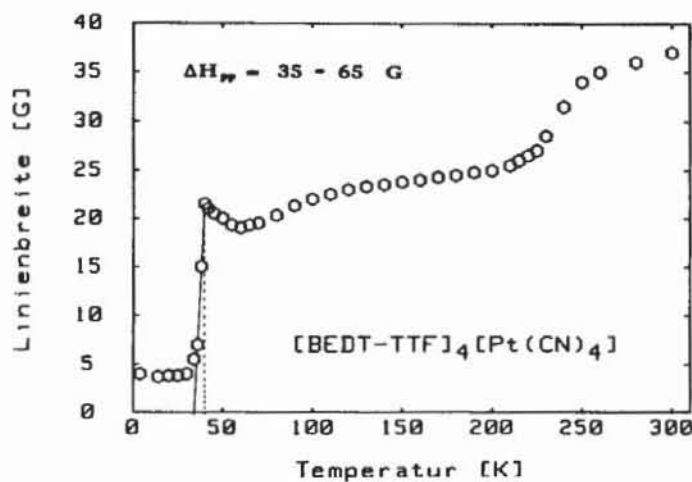


Abb. 6. Thermokraft S von **2** in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur ($1/T$) im Temperaturbereich zwischen 210 und 300 K.

Tab. VIa. Einige ausgewählte Bindungslängen (Å) in **2**.

Pt1-C1	1,871(33)	Pt1-C2	2,127(34)
C1-N1	1,222(41)	C2-N2	1,032(44)
S1-C11	1,838(32)	S1-C13	1,797(28)
S2-C12	1,790(30)	S2-C14	1,703(24)
S3-C13	1,728(27)	S3-C15	1,702(30)
S4-C14	1,786(23)	S4-C15	1,727(30)
S5-C16	1,745(29)	S5-C17	1,741(25)
S6-C16	1,757(29)	S6-C18	1,767(25)
S7-C17	1,767(26)	S7-C19	1,801(39)
S8-C18	1,768(26)	S8-C20	1,786(43)
C11-C12	1,411(44)	C13-C14	1,301(36)
C15-C16	1,372(34)	C17-C18	1,312(38)
C19-C20	1,330(53)	S9-C21	1,818(26)
S9-C23	1,701(31)	S10-C22	1,780(24)
S10-C24	1,741(29)	S11-C23	1,760(30)
S11-C25	1,698(29)	S12-C24	1,775(28)
S12-C25	1,785(29)	C21-C22	1,535(35)
C23-C24	1,365(44)	C25-C25A	1,401(42)
S13-C26	1,795(26)	S13-C27	1,758(23)
S14-C27	1,723(22)	S14-C28	1,764(20)
S15-C29	1,752(24)	S15-C30	1,704(24)
S16-C30	1,773(24)	S16-C31	1,750(28)
C26-C26A	1,566(49)	C27-C27A	1,361(46)
C28-C29	1,289(54)	C30-C30A	1,393(47)
C31-C31A	1,682(52)		

Abb. 7. ESR-Linienbreite von **2** in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 4,2 und 300 K.

C1-Pt1-C2	94,1(1,3)	C1-Pt1-C1A	179,5(2,5)
C1-Pt1-C2A	85,9(1,3)	C2-Pt1-C2A	176,3(2,3)
Pt1-C1-N1	178,3(2,1)	Pt1-C2-N2	170,3(3,2)
C11-S1-C13	98,1(1,4)	C12-S2-C14	101,2(1,3)
C13-S3-C15	94,1(1,3)	C14-S4-C15	95,4(1,2)
C16-S5-C17	94,8(1,2)	C16-S6-C18	93,4(1,3)
C17-S7-C19	99,9(1,5)	C18-S8-C20	98,4(1,6)
S1-C11-C12	117,8(2,2)	S2-C12-C11	116,2(2,2)
S1-C13-S3	112,3(1,5)	S1-C13-C14	126,2(2,0)
S3-C13-C14	121,5(2,0)	S2-C14-S4	113,9(1,3)
S2-C14-C13	133,1(1,9)	S4-C14-C13	113,0(1,8)
S3-C15-S4	115,9(1,4)	S3-C15-C16	122,8(2,3)
S4-C15-C16	121,1(2,3)	S5-C16-S6	115,6(1,4)
S5-C16-C15	120,8(2,2)	S6-C16-C15	123,5(2,3)
S5-C17-S7	114,6(1,4)	S5-C17-C18	117,7(1,9)
S7-C17-C18	127,6(2,0)	S6-C18-S8	115,8(1,6)
S6-C18-C17	118,3(1,9)	S8-C18-C17	125,8(2,0)
S7-C19-C20	126,9(3,3)	S8-C20-C19	116,1(3,1)
C21-S9-C23	103,5(1,4)	C22-S10-C24	100,5(1,3)
C23-S11-C25	97,9(1,4)	C24-S12-C25	93,3(1,3)
S9-C21-C22	113,4(1,7)	S10-C22-C21	115,8(1,7)
S9-C23-S11	115,5(1,8)	S9-C23-C24	130,3(2,3)
S11-C23-C24	114,1(2,2)	S10-C24-S12	113,8(1,7)
S10-C24-C23	127,1(2,2)	S12-C24-C23	119,1(2,2)
S11-C25-S12	115,6(1,2)	S11-C25-C25A	126,5(3,1)
S12-C25-C25A	117,8(2,9)		
C26-S13-C27	102,4(1,2)	C27-S14-C28	96,7(1,2)
C29-S15-C30	95,8(1,5)	C30-S16-C31	104,5(1,2)
S13-C26-C26A	113,4(1,7)	S13-C27-S14	114,8(1,3)
S13-C27-C27A	128,2(0,8)	S14-C27-C27A	117,1(0,8)
S14-C28-C29	123,8(0,9)	S14-C28-S14A	112,4(1,9)
C28-C29-S15	122,9(1,2)	S15-C29-S15A	114,3(2,4)
S15-C30-S16	115,8(1,4)	S15-C30-C30A	117,0(0,8)
S16-C30-C30A	127,0(0,8)	S16-C31-C31A	112,9(1,7)

Tab. VIb. Einige ausgewählte Bindungswinkel (°) in **2**.

breite in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 4,2 und 300 K. Auch hier scheint bei 230 K wiederum der bereits vorher diskutierte strukturelle Phasenübergang ersichtlich zu sein. In Abb. 8 ist die sich aus den ESR-Daten ergebende Suszeptibilität (in willkürlichen Einheiten) für denselben Temperaturbereich aufgetragen. Dieses Suszeptibilitätsverhalten ist besonders interessant. Während unterhalb 120 K für die Suszeptibilität ebenfalls das typische Verhalten eines Halbleiters beobachtet wird, ist diese oberhalb 120 K eher konstant oder nimmt sogar von 300 K ausgehend mit abnehmender Temperatur leicht zu. Da aus der Messung des spezifischen Widerstandes und der Thermokraft in diesem Temperaturbereich ein eindeutig halbleitendes Verhalten gefunden wird, muß geschlossen werden, daß entweder eine starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung existiert, die zu einer Verstärkung der Suszeptibilität führt [18, 19] oder was wahrscheinlicher ist, daß es sich um ein System mit einem antiferromagnetischen Grundzustand handelt [20]. Es kann gezeigt werden, daß die Suszeptibilität oberhalb 100 K entsprechend dem Bonner-Fisher-Modell [21] für eine lineare antiferromagnetische Kette von Spins = 1/2 angepaßt werden kann. Damit ist nicht gesagt, daß es sich hier um ein quasi eindimensionales Spinsystem handelt, denn es kann gezeigt werden, daß auch ein quasi zweidimensionales System innerhalb der Fehlergrenze denselben Verlauf zeigt [22]. Eine Anpassung an das Bonner-Fisher-Modell erlaubt eine Abschätzung der Größe der Austausch-

wechselwirkung $|J| \cdot k_B^{-1}$ zu (113 ± 2) K [20]. Bei etwa 100 K wird in der γ -Form (2) ein Phasenübergang beobachtet, der sich allerdings nur auf die Suszeptibilität auswirkt und der eventuell ein Spin-Peierls-Übergang ist. Der eindeutige Beweis dafür kann nur durch die Beobachtung eines Wellenvektors mit $q = 2 k_F$ erfolgen, was aber bei der vorliegenden Kristallstruktur nicht einfach sein dürfte. Eine Anpassung der Suszeptibilitätsdaten im Bereich 40–100 K an das Singulett-Triplett-Modell [23] führt zu einem Wert von $|J| \cdot k_B^{-1} = (109 \pm 2)$ K, der mit dem für $T > 100$ K bestimmten Wert aus dem Bonner-Fisher-Modell innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmt [20]. Ein weiterer magnetischer Phasenübergang, der ebenfalls nur in der Suszeptibilität zu erkennen ist, tritt bei *ca.* 40 K auf. Dieser Übergang wird von einer auffälligen Abnahme der Linienbreite begleitet. Unterhalb 35 K verschwindet das ESR-Signal ganz, sieht man von paramagnetischen Verunreinigungen ab, die sich entsprechend dem Curie-Gesetz verhalten.

Schließlich existiert noch eine weitere halbleitende Phase, die sog. δ -Phase (3,) von der bisher noch keine Kristallstruktur bekannt ist, die sich aber von γ -[BEDT-TTF]₄[Pt(CN)₄] im physikalischen Verhalten deutlich unterscheidet. Die Zimmertemperatur-Leitfähigkeit dieser Modifikation beträgt rund $2 \cdot 10^{-2}$ S/cm. Aus dem Temperaturverhalten des Widerstandes, das in Abb. 9 logarithmisch gegenüber der reziproken Temperatur aufgetragen ist, läßt sich eine Bandlücke von $E_g^{\sigma} \approx 150$ meV

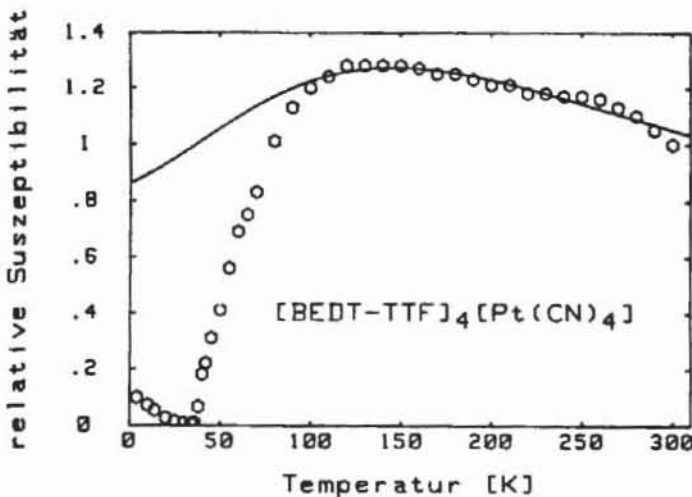


Abb. 8. Suszeptibilität von 2 in willkürlichen Einheiten, wie sie für den Temperaturbereich zwischen 40 und 300 K aus den ESR-Daten erhalten wurde.

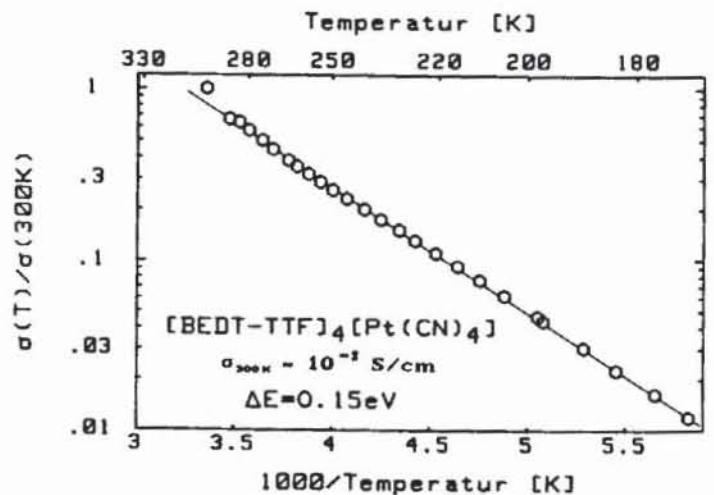


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von 3 (δ -Phase) in Abhängigkeit von der Temperatur (logarithmische Auftragung).

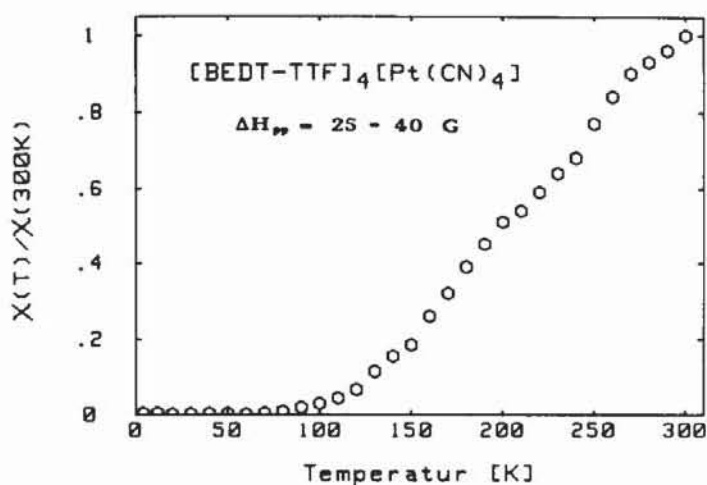


Abb. 10. Magnetische Suszeptibilität von δ -[BEDT-TTF]₄[Pt(CN)₄] (3) in Abhängigkeit von der Temperatur.

bestimmen. Durch die Größe und Winkelabhängigkeit der ESR-Linienbreite läßt sich diese Modifikation einfach von der γ -Phase unterscheiden. Die Breite der Linie beträgt bei Zimmertemperatur 20–35 G, je nach der relativen Orientierung der Probe zum äußeren Magnetfeld im Gegensatz zu 37–62 G bei 2.

Die Spin-Suszeptibilität von 3 nimmt von Raumtemperatur an beim Abkühlen ab (Abb. 10). Man erkennt halbleitendes Verhalten mit einer Bandlücke von $E_g \approx 45 \text{ meV}$. Diese ist nur etwa ein Drittel so groß wie die aus der Leitfähigkeit bestimmte. Dieser Unterschied kann durch eine nicht vernachlässigbare Elektronen-Korrelation durch das Entkoppeln von Translations- und Spin-Freiheitsgraden des Elektrons verursacht sein.

Diskussion

Diese Ergebnisse zeigen erneut die vielseitige „Strukturchemie“ von BEDT-TTF-Salzen. Auch mit $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ als Gegenion können je nach experimentellen Bedingungen verschiedene Phasen mit gleicher Zusammensetzung aber mit sehr unterschiedlichem, physikalischem Verhalten isoliert werden. Bereits geringfügige Variationen der intermolekularen Abstände führen zu drastischen Veränderungen der Festkörpereigenschaften.

An den beiden gelösten Strukturen sind vor allem die C=C-Abstände der „zentralen“ C=C-Doppelbindung der BEDT-TTF-Einheiten bemerkenswert. Sie sind außerordentlich unterschied-

lich, was – nach den bisherigen Vorstellungen [24, 25] – eine sehr unterschiedliche Ladungszahl auf den Donor-Molekülen vermuten läßt. Noch auffälliger ist die Kürze jeweils einer dieser Bindungen in beiden Festkörpern. Mit 1,306(14) Å in 1 und 1,289(54) Å in 2 findet man Werte, die deutlich unter der Bindungslänge für dieses Fragment im neutralen BEDT-TTF liegen. Nach den bisher veröffentlichten Vorstellungen über den Zusammenhang zwischen den zentralen C=C-Bindungslängen und jeweiligem Ladungszustand in Radikalkationsalzen des BEDT-TTF [24, 25] würden die hier gefundenen Werte auf eine negative Polarisierung dieser BEDT-TTF-Einheiten in diesen Festkörpern hinweisen. Das erscheint allerdings wenig plausibel. Man muß deshalb annehmen, daß Packungseffekte und möglicherweise die Ladungszahl auf dem Gegenion für die Bindungslänge im BEDT-TTF-Radikalkation eine größere Rolle spielen als bisher vermutet. Vor allem der letztgenannte Einfluß könnte von entscheidender Bedeutung sein. Ähnlich ungewöhnliche C=C-Abstände der zentralen Bindung im BEDT-TTF fanden wir nämlich auch in einem weiteren Vertreter, in dem BEDT-TTF ebenfalls an ein mehrfach geladenes Gegenion gebunden ist [13], in diesem Fall an $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$. Dort betragen die „zentralen“ C=C-Distanzen 1,326 Å und 1,273 Å. Auch dieser Festkörper erwies sich trotz der deutlich ausgeprägten Bindungslängenunterschiede als metallisch.

In den leitenden BEDT-TTF-Salzen mit ebenfalls mehrfach negativ geladenen Gegenionen aber „polymerer“ Anionenstruktur [2, 26, 27] ist die negative Ladung auf mehrere Metallzentren im „Gegengitter“ verteilt, und somit der Einfluß der Gegenladungen verringert. Es werden „normale“ C=C-Bindungsabstände gefunden.

Struktur und Eigenschaften der von uns erhaltenen [BEDT-TTF]-[Pt(CN)₄]-Derivate unterscheiden sich deutlich von kürzlich veröffentlichten Daten für die sog. α -Phase [5], die aus den gleichen Ausgangsmaterialien erhalten wurden und ebenfalls als metallisch beschrieben wird.

Außer den hier geschilderten Ergebnissen gab es bisher nur wenige Versuche, die aus der Chemie der molekularen 1d-Metallkomplexe bekannten Anionen mit organischen Donoren umzusetzen [28, 29]. In allen bisher bekannt gewordenen Fällen wurden Isolatoren bzw. Halbleiter, jedoch noch keine neuen molekularen Metalle isoliert.

Diese Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft Bad Godesberg (Ke 139/31-1) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Prof. Chen Benming, Beijing,

danken wir für die zeitaufwendige Hilfe bei der röntgenographischen Überprüfung der Kristallproben.

- [1] S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Scott und R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 270 (1983).
- [2] U. Geiser, H. H. Wang, K. M. Donega, B. A. Anderson, J. M. Williams und J. F. Kwak, *Inorg. Chem.* **25**, 401 (1986).
- [3] a) L. I. Buravov, A. V. Zvarykina, M. V. Kartsovnik, N. D. Kushch, V. N. Laukhin, R. M. Lobkovskaya, V. A. Merzhanov, D. N. Fedutin, R. P. Shibaeva und E. B. Yagubskii, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **92**, 594 (1987);
b) R. P. Shibaeva und R. M. Lobkovskaya, *Kristallografiya* **33**, 408 (1988).
- [4] M. Lequan, R. M. Lequan, G. Maceno und P. Delhaes, *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 174.
- [5] a) R. P. Shibaeva, R. M. Lobkovskaya, V. E. Korotkov, N. D. Kushch, E. B. Yagubskii und M. K. Makova, *Abs. ICSM '88, Santa Fé*, S. 108 (1988);
b) R. P. Shibaeva, R. M. Lobkovskaya, V. E. Korotkov, N. D. Kushch, E. B. Yagubskii und M. K. Makova, *Synth. Met.* **27**, A 457 (1988);
c) R. M. Lobkovskaya, R. P. Shibaeva, N. D. Kushch, E. B. Yagubskii und M. A. Simonov, *Kristallografiya* **34**, 1158 (1989).
- [6] M. A. Beno, M. A. Firestone, P. C. W. Leung, L. M. Sowa, H. H. Wang, J. M. Williams und M.-H. Whangbo, *Solid State Commun.* **57**, 735 (1986).
- [7] *Proceedings of the ICSM '88, Santa Fé, Synth. Metals* **27A**, 347 (1988).
- [8] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Saito, K. Oshima, A. Kawamoto und J. Tanaka, *Chem. Lett.* **1988**, 55.
- [9] S. Gärtner, E. Gogu, I. Heinen, H. J. Keller, T. Klutz und D. Schweitzer, *Solid State Commun.* **65**, 1531 (1988).
- [10] J. M. Williams, A. J. Schultz, A. E. Underhill und K. Carneiro, in J. S. Miller (Herausg.): *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 1, S. 73, Plenum Press, N. Y. (1982).
- [11] A. E. Underhill, D. M. Watkins, J. M. Williams und K. Carneiro, in J. S. Miller (Herausg.): *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 1, S. 119, Plenum Press, N. Y. (1982).
- [12] A. E. Underhill, in P. Delhaes und M. Drillon (Herausg.): *Organic and Inorganic Low-Dimensional Crystalline Materials*, NATO-ASI Series **B168**, 17 (1987). Plenum Press, N. Y. (1987) und in den Arbeiten [10–12] zitierte Literatur.
- [13] S. Gärtner, I. Heinen, D. Schweitzer, B. Nuber und H. J. Keller, *Synth. Metals* **31**, 199 (1989).
- [14] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. **IV**, Kynoch Press, Birmingham (1974). (Present distributor: D. Reidel, Dordrecht.)
- [15] G. M. Sheldrick, *SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*, Univ. Göttingen, FRG (1983).
- [16] a) K. Bender, D. Schweitzer und H. J. Keller, *Journal de Physique, Colloque C3*, 1433 (1983);
b) K. Bender, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1983).
- [17] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
- [18] S. Mazumdar und A. N. Bloch, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 207 (1983).
- [19] G. J. Kramer, Dissertation, Universität Leiden (1988).
- [20] S. Gärtner, Dissertation, Universität Heidelberg (1989).
- [21] J. C. Bonner und M. E. Fisher, *Phys. Rev.* **135**, A 640 (1964).
- [22] G. S. Rushbrooke und P. J. Wood, *Mol. Phys.* **1**, 257 (1958).
- [23] J. C. Bonner, H. W. J. Blöte, J. W. Bray und I. S. Jacobs, *J. Appl. Phys.* **50**, 1810 (1979).
- [24] J. M. Williams, H. H. Wang, T. J. Emge, U. Geiser, M. A. Beno, P. C. W. Leung, K. D. Carlson, R. J. Thorn, A. J. Schultz und M.-H. Whangbo, *Progr. Inorg. Chem.* **35**, 51 (1987).
- [25] T. C. Umland, S. Allie, T. Kuhlmann und P. Coppens, *J. Phys. Chem.* **92**, 6456 (1988).
- [26] U. Geiser, H. H. Wang, L. E. Gerdorn, L. A. Firestone, K. S. Webb, J. M. Williams und M.-H. Whangbo, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8305 (1985).
- [27] R. P. Shibaeva und R. M. Lobkovskaya, *Kristallografiya* **33**, 408 (1988).
- [28] F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1962 (1975).
- [29] K. Urayama, A. Tanaka, G. Matsubayashi und T. Tanaka, *Inorg. Chim. Acta* **97**, 201 (1985).