

DFT mit und ohne Translation

Ein Methodenvergleich mit Beispielen aus der Clusterchemie der Triele

Caroline Röhr

Internes Seminar



20. Dezember 2021

① Einleitung

② ORCA, Praktisches

③ Beispiel I: Die klassische Zintl-Phase Na_2Tl

④ Beispiel II: KTl : Wade-Cluster, nur leicht verfehlt

⑤ Beispiel III: Endohedrale Cluster in $A_8[\text{Ga}@\text{Tl}_{10}]$

⑥ Beispiel IV: Trielide des K_8In_{11} -Typs

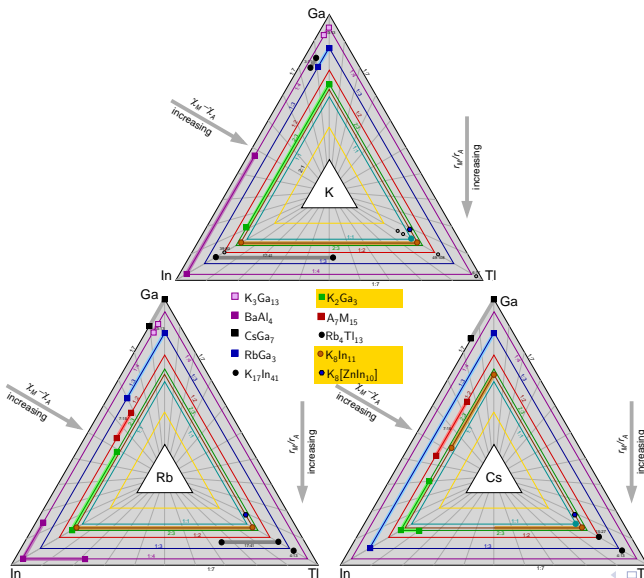
⑦ Zusammenfassung

Vergleich: aktuelle Molekül- ↔ Festkörper-DFT

	Moleküle (+ Cluster)	Festkörper
Atome	N	∞
Koordinaten (D)	$N \times$ wenige AO	$\infty \times ?$
Symmetrie (Str.)	Punktgruppe	Raumgruppe (3D periodisch)
Basis-Funktionen	GTO, STO (atomartig)	atomartige + PW (APW+lo)
Methoden	DFT, HF, Post-HF, CC, CI, MP2, ...	DFT
	Geometrieoptimierung	meist nur 'Single-point'
Energien	Gesamtenergien, strukturelle Stabilität	
	-	Bandstruktur
	E -Lage der MOs ('MO-Schema') HOMO-LUMO-Abstand	Zustandsdichte (tDOS, pDOS) Bandlücke, Fermiflächen
Symmetrie (ψ)	MOs: IR	'stars'
ψ, ψ^2	Elektronendichten, Topologieanalysen im Realraum, ELF, Bader ..	
	KS-Orbitale	(WANNIER)
weitere Ergebnisse	Schwingungs-Frequenzen, Thermochemie, Reaktions- pfade und -Mechanismen, NMR-Parameter, ...	Leitfähigkeit (e^- -Transport), Magnetismus, optische Eigenschaften, Feldgradienten (NMR/Mößbauer-Parameter)
Programme	ORCA, GAUSSIAN, etc.	WIEN2K, CRYSTALS, etc.

Unsere drei Trier-Triangeln

- ▶ Martha Falk
- ▶ Bernard Lehmann
- ▶ Elouan Mouon
- ▶ Armin El-Addad
- ▶ Philipp Schuldis



- ① Einleitung
- ② ORCA, Praktisches
- ③ Beispiel I: Die klassische Zintl-Phase Na_2Tl
- ④ Beispiel II: KTI : WADE-Cluster, nur leicht verfehlt
- ⑤ Beispiel III: Endohedrale Cluster in $A_8[\text{Ga}@\text{Tl}_{10}]$
- ⑥ Beispiel IV: Trielide des K_8In_{11} -Typs
- ⑦ Zusammenfassung

- ▶ F. Neese, ORCA, 5.0.1.: *An ab initio, Density Functional and Semiempirical program package*, MPI für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr (2021).
- ▶ ORCA-Homepage: <https://orcaforum.kofo.mpg.de/app.php/portal>
- ▶ Binaries für Linux und Windows (statisch gegen MKL gebaut)
- ▶ gutes Wiki, aktives Forum, Riesen-Manual und Videos
- ▶ verschiedenste Basissätze und Funktionale (in DFT) etc.
- ▶ Geometrieoptimierung
- ▶ Ladungskompensation, verschiedene Ansätze
 - CPCM (polarizable continuum scheme)
- ▶ **Praktisches:**
 - eine relative einfache Eingabedatei
 - `> orca $PROBLEM.inp > $PROBLEM.out`
 - div. zusätzliche Ausgaben \$PROBLEM.*
 - für bunte Bildchen \mapsto Konverter in molden-Format:
 - `> orca_2mkl $PROBLEM.out \mapsto $PROBLEM.molden`
- ▶ **Nachteil** (z.B. gegenüber GAUSSIAN):
 - minimalistische Symmetriehandlung (nur bis PG 2/*m*)
 - keine (einfache) Parallelisierung

```
# root: !-Zeile
# SCF:      Spins: uks: Spin unrestricted SCF Kohn-Sham; rks: closed shell KS-SCF
# Funktional: bp = bp86; pbe, pbe0; RI-N"aherung in der DFT
# Basiss"atze: def2-tzvp (Def2-Basiss"atze Ahlrichs)
# Konvergenz: tightscf
# opt:      Geometrieoptimierung
# cpcm(water) Solvation mit 'Cosmo'Modell f"ur Wasserumgebung
! opt bp86 def2-TZVPP cpcm(water)
```

```
%scf          # Parameter f"ur den SCF-Zyklus, medium, tight
  convergence tight
end
```

```
# -----
```

```
%output      # Ausgaben, hier Orbitale
  print[p_mos] 1
end
```

```
# -----
```

```
# Koordinaten im xyz-Format in AA, Ladung (-8), 2S+1 (2), dann Koordinaten
```

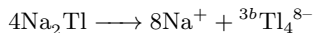
```
* xyz -8 2
```

Ga	2.54645	2.54645	3.40928
Tl	2.54645	2.54645	0.36029
Tl	1.58949	0.12029	2.13898
Tl	2.54645	2.54645	6.45826
Tl	3.50341	4.97261	2.13898
Tl	4.97261	1.58949	2.13898
Tl	0.12029	3.50341	2.13898
Tl	3.50341	0.12029	4.67957
Tl	1.58949	4.97261	4.67957
Tl	0.12029	1.58949	4.67957
Tl	4.67957	2.54645	4.67957

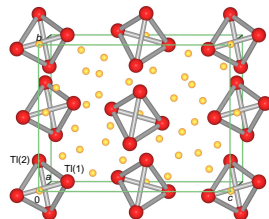
Programme zur Darstellung der Ergebnisse (Auswahl)

- ▶ **Molekel** (Ugo Varetto, Vers. 5.4)
 - Download von Github
<https://ugovaretto.github.io/molekel/wiki/pmwiki.php/Main/DownloadBinary.html>
 - Input: molden-Datei
 - Output: nur PS/png/PDF-Export der Abbildungen (kein pov, kein vrml)
- ▶ **gmolden** (G. Schaftenaar, NL)
 - Homepage: <https://www.theochem.ru.nl/molden/>
 - molden5.1 ausreichend (keine sinnvollen Verbesserungen in neueren Versionen!)
 - zum Bauen: QT4-devel erforderlich
 - Output: vrml + pov
- ▶ **avogadro (2?)** (aktuell: Vers. 1.2.0)
 - Download: <https://sourceforge.net/projects/avogadro/>
 - Linux: läuft nur im wine, Probleme mit libXmu-Library ?

- ① Einleitung
- ② ORCA, Praktisches
- ③ Beispiel I: Die klassische Zintl-Phase Na_2Tl
- ④ Beispiel II: KTI : WADE-Cluster, nur leicht verfehlt
- ⑤ Beispiel III: Endohedrale Cluster in $A_8[\text{Ga}@\text{Tl}_{10}]$
- ⑥ Beispiel IV: Trielide des K_8In_{11} -Typs
- ⑦ Zusammenfassung



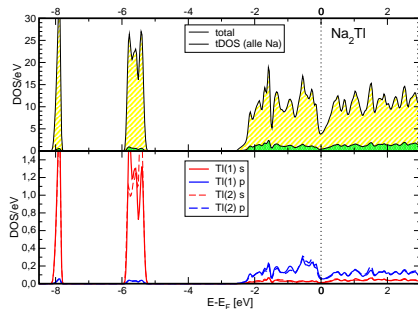
Strukturtyp	Na ₂ Tl	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	C222 ₁	
Gitterparameter	<i>a</i>	887.97
	<i>b</i>	1393.50
[pm]	<i>c</i>	1169.27
<i>d</i> _{Tl-Tl}	318-330 pm	



- ▶ $(4 \times 3) + 8 = 20$ v.e. \mapsto 10 MOs
- ▶ aus der tDOS:
 - -8 bis -6 eV: 4 reine *s*-LCAOs insgesamt nichtbindend
 - -2 eV bis E_F : 6 reine *p*-LCAOs alle bindend

?? Richtig ??

?? Wie sehen die MOs (KS-Orbitale) aus ??



- ▶ Geometrieoptimierung (PC, nicht parallel: Rechenzeit 5 min.)
- ▶ ideales Tetraeder; Tl–Tl-Abstand: 334.4 pm
- ▶ Demo der KS-Orbitale, mit GMOLDEN
- ▶ Orbitalenergien:

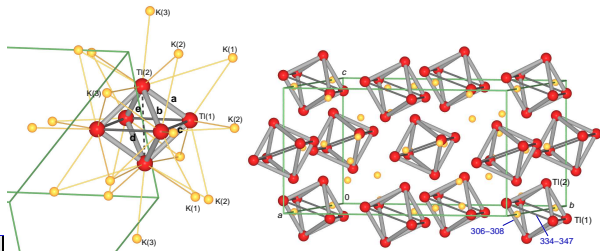
Orbital	Besetzung	Energie in h	in eV
35	2.0000	-0.505099	-13.7444
36	2.0000	-0.349128	-9.5002
37	2.0000	-0.262350	-7.1389
38	2.0000	-0.262349	-7.1389
39	2.0000	-0.262349	-7.1389
40	2.0000	-0.083017	-2.2590
41	2.0000	-0.083017	-2.2590
42	2.0000	-0.083017	-2.2590
43	2.0000	-0.082369	-2.2414
44	2.0000	-0.067254	-1.8301
45	2.0000	-0.067254	-1.8301
46	0.0000	0.027305	0.7430
47	0.0000	0.027305	0.7430
48	0.0000	0.027305	0.7430

- ① Einleitung
- ② ORCA, Praktisches
- ③ Beispiel I: Die klassische Zintl-Phase Na_2Tl
- ④ Beispiel II: KTI: WADE-Cluster, nur leicht verfehlt
- ⑤ Beispiel III: Endohedrale Cluster in $A_8[\text{Ga}@\text{Tl}_{10}]$
- ⑥ Beispiel IV: Trielide des K_8In_{11} -Typs
- ⑦ Zusammenfassung

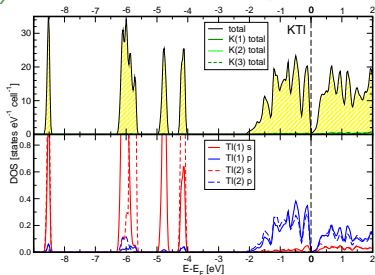
KTI¹: Kristallstruktur, tDOS und Tl-pDOS



- ▶ ideales *closo*-Oktaeder: $[\text{Tl}_6]^{8-}$ ($N+1$ s.e.p.)
- ▶ z.B. in $\text{Cs}_{12}[\text{Tl}_6][\text{O}]_2$ ²



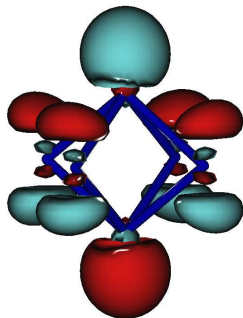
Strukturtyp	KTI	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Cmca</i>	
Gitterparameter	<i>a</i>	1523.9
	<i>b</i>	1506.9
	<i>c</i>	813.7
$d_{\text{Tl-Tl}}$	a	305.0
	b	307.5
	c	334.1
	d	344.6
	e	380.5



¹Z. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 11299-11303 (1993); ¹V. Saltykov, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **637**, 357-361 (2011).

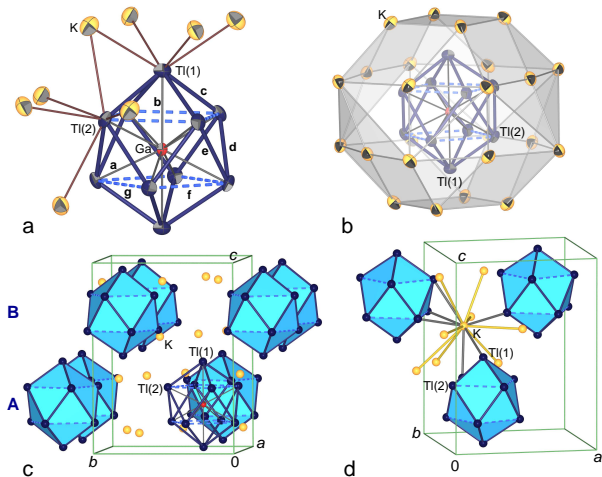
$[\text{Tl}_6]^{6-}$ und $[\text{Tl}_6]^{8-}$ im Vergleich (ORCA-Rechnung)

- ▶ DFT(GTOs) mit bp86, Basissätze: def2-TZVPP (def2/RI-J für Tl), cpcm(water)
- ▶ kurz: BP86/[Def2-TZVPP/C]/CPCM
- ▶ diverse Startgeometrien
- ▶ Geometrieoptimierung mit unterschiedlichen Clusterladungen
- ▶ Ergebnis für $[\text{Tl}_6]^{6-}$
 - PG: $4/mmm$
 - $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 307.4$ pm
 - $\mathbf{c} = \mathbf{d} = 348.7$ pm
 - LUMO \leftrightarrow
- ▶ Ergebnis für $[\text{Tl}_6]^{8-}$
 - PG: $m\bar{3}m$
 - \mathbf{a} bis $\mathbf{d} = 329.1$ pm



- ① Einleitung
- ② ORCA, Praktisches
- ③ Beispiel I: Die klassische Zintl-Phase Na_2Tl
- ④ Beispiel II: KTl : WADE-Cluster, nur leicht verfehlt
- ⑤ Beispiel III: Endohedrale Cluster in $A_8[\text{Ga}@\text{Tl}_{10}]$
- ⑥ Beispiel IV: Trielide des K_8In_{11} -Typs
- ⑦ Zusammenfassung

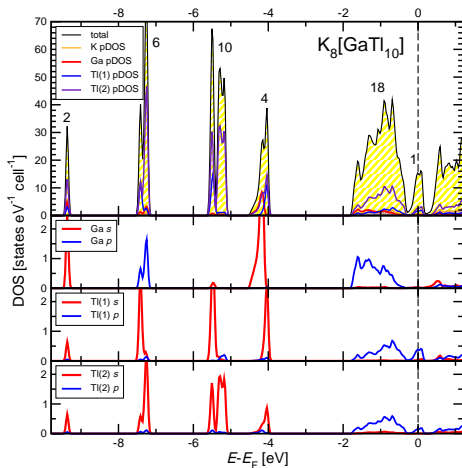
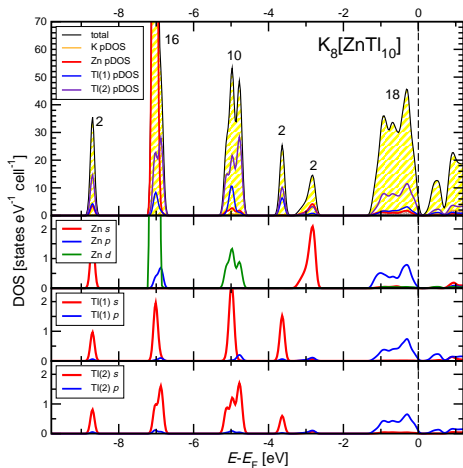
Kristallstruktur von $A_8[\text{Ga}@\text{Tl}_{10}]$ ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)



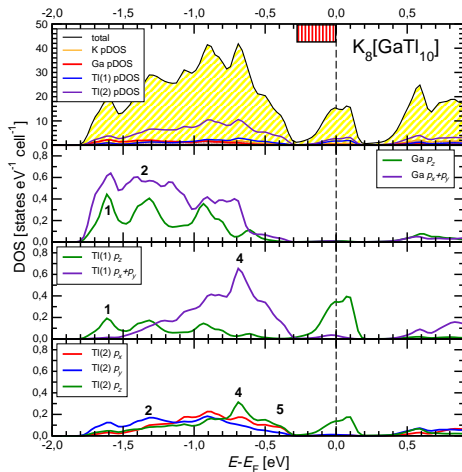
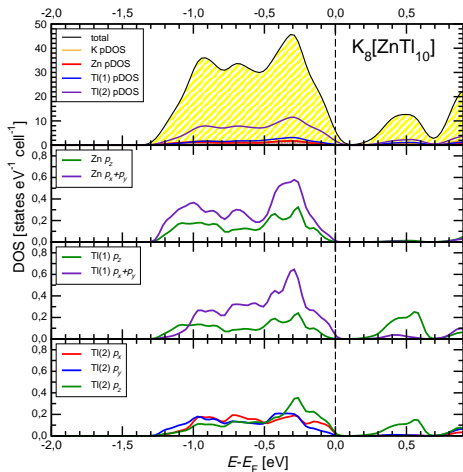
Verbindung	$\text{K}_8[\text{Ga}@\text{Tl}_{10}]^1$
Strukturtyp	$\text{K}_8[\text{Zn}@\text{Tl}_{10}]^2$
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4/nnc$, Nr. 126
Gitterparameter [pm]	a 1018.58(3) c 1363.71(5)
$d_{\text{Tl-Ga(Zn)}}$	a 290.1 (292.8) b 304.9 (291.3)
$d_{\text{Tl-Tl}}$	c 315.7 (314.1) d 318.1 (315.2) e 328.2 (324.8) f 368.8 (375.5) g 368.8 (375.5)

¹B. Lehmann, C.R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (Rb- und Cs-Verbindung isotyp); ²S. S. Sevov, J. D. Corbett *Inorg. Chem.*, **32**, 1059-1061 (1993).

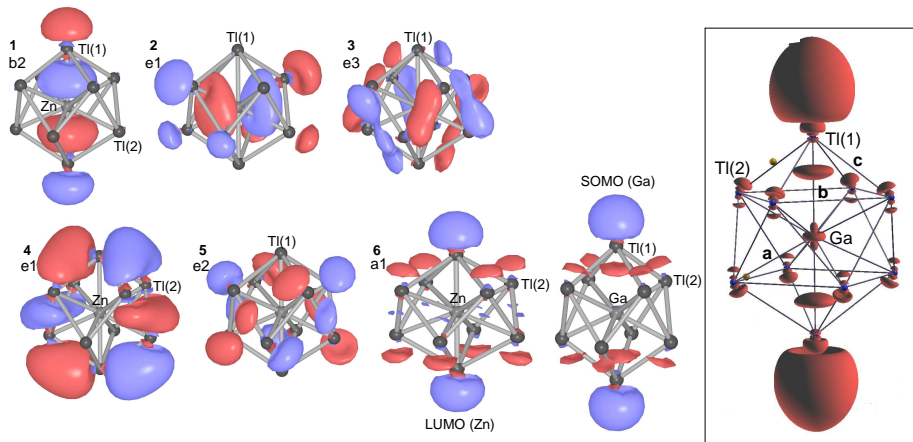
Zustandsdichten von $K_8[Zn@Ti_{10}]$ und $K_8[Ga@Ti_{10}]$



Details der Zustandsdichten von $K_8[Zn@Ti_{10}]$ und $K_8[Ga@Ti_{10}]$



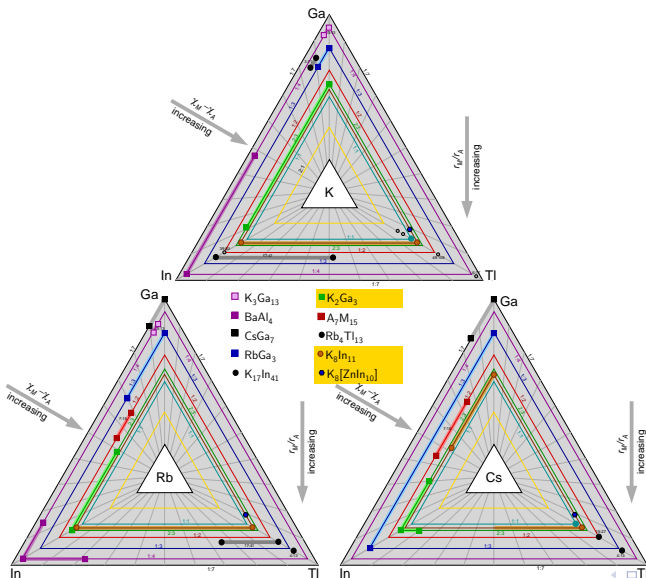
KS-Orbitale und Elektronendichte



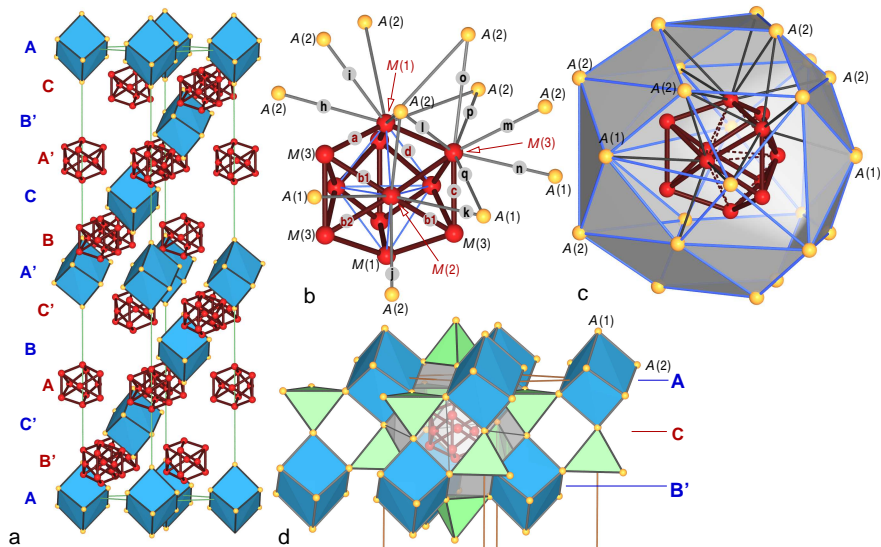
- ① Einleitung
- ② ORCA, Praktisches
- ③ Beispiel I: Die klassische Zintl-Phase Na_2Tl
- ④ Beispiel II: KTI : WAD-Cluster, nur leicht verfehlt
- ⑤ Beispiel III: Endohedrale Cluster in $A_8[\text{Ga}@\text{Tl}_{10}]$
- ⑥ Beispiel IV: Trielide des K_8In_{11} -Typs
- ⑦ Zusammenfassung

Unsere drei Trier-Triangeln

- ▶ Martha Falk
- ▶ Bernard Lehmann
- ▶ Elouan Mouon
- ▶ Armin El-Addad
- ▶ Philipp Schuldis

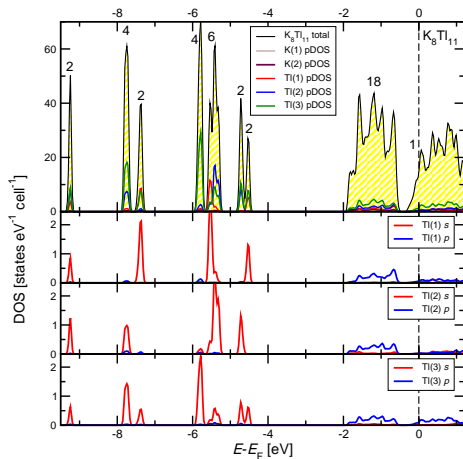
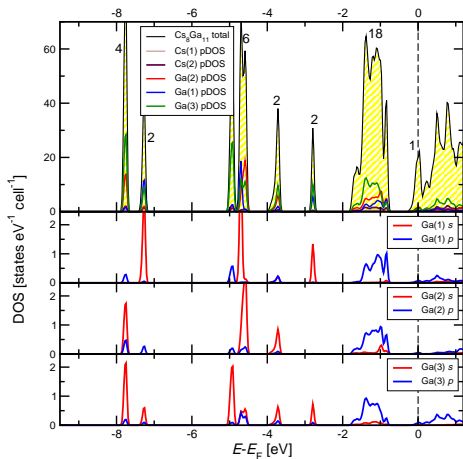


Kristallstruktur des K_8In_{11} -Typs¹



¹ W. Blase, G. Cordier, M. Somer, *Z. Kristallogr.* **194**, 150 (1991); ² M. Falk, B. Lehmann, E. Mouon, A. El-Addad, Ph. Schuldis; u. A. M. Falk, A. El-Addad, C. R. *Z. Kristallogr. Suppl.* **37**, 112 (2017).

Zustandsdichten von $\text{Cs}_8\text{Ga}_{11}$ und K_8Tl_{11}



- ▶ verschiedenste Rechnungen, selbst auf einfachstem Niveau: M_{11}^{7-} , d.h. 40 v.e., stabilisieren $\bar{6}2m$ -symmetrischen 11er-Cluster
- ▶ 11 nichtbindende s -MOs, 9 bindende p -MOs (Demo möglich)

$\text{Cs}_8\text{Ga}_{11}$

- ▶ Halbleiter, aufgrund der T -Abhängigkeit der Leitfähigkeit
- ▶ Cluster mit fast vollständiger $\bar{6}2m$ -Symmetrie

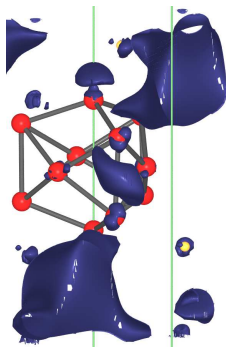
K_8Tl_{11}

- ▶ Metall (lt. T -Abhängigkeit von σ)
- ▶ Cluster nur noch 32-symmetrisch ($\mathbf{b1} \neq \mathbf{b2}$)

$\text{Cs}_8\text{Ga}_{11}$

- ▶ Elektronen-Dichte vollständig im Cs-Würfel (ohne Abb.)
- ▶ \mapsto 'Elektrid' gemäß:
 $\text{Cs}_8\text{Ga}_{11} \longrightarrow 8\text{Cs}^+ + [\text{Ga}_{11}]^{7-} + e^-$
- ▶ Cluster selber bleibt elektronenpräzise und hochsymmetrisch

K_8Tl_{11}



- ▶ Elektronen-Dichte des 'extra'-Elektrons über Cluster und Würfel verteilt (Abb. \Leftarrow)
- ▶ erklärt Symmetriereduktion des Clusters
- ▶ eine reine SOMO-Besetzung der Cluster-MOs passt nicht zur beobachteten Verzerrung
- ▶ \mapsto reine Molekülrechnung hier nicht ausreichend

- ① Einleitung
- ② ORCA, Praktisches
- ③ Beispiel I: Die klassische Zintl-Phase Na_2Tl
- ④ Beispiel II: KTI : WADÉ-Cluster, nur leicht verfehlt
- ⑤ Beispiel III: Endohedrale Cluster in $A_8[\text{Ga}@\text{Tl}_{10}]$
- ⑥ Beispiel IV: Trielide des K_8In_{11} -Typs
- ⑦ Zusammenfassung

- ▶ ORCA als freies, extrem mächtiges Programm für Molekültheorie (nicht nur DFT)
- ▶ mit CPCM jetzt sehr einfache Kompensation hoher (Anionen)-Ladungen möglich
- ▶ Visualisierung der KS-Orbitale (auch LUMO- und SOMO)
- ▶ Symmetrie-freie Rechnung (IR werden nicht ermittelt!)
- ▶ Grenzen der Anwendbarkeit im Festkörper beachten, s. K_8In_{11} -Typ (Bsp. IV)

- ▶ ORCA als freies, extrem mächtiges Programm für Molekültheorie (nicht nur DFT)
- ▶ mit CPCM jetzt sehr einfache Kompensation hoher (Anionen)-Ladungen möglich
- ▶ Visualisierung der KS-Orbitale (auch LUMO- und SOMO)
- ▶ Symmetrie-freie Rechnung (IR werden nicht ermittelt!)
- ▶ Grenzen der Anwendbarkeit im Festkörper beachten, s. K_8In_{11} -Typ (Bsp. IV)

Schöne Weihnachtstage und alles Gute für 2022!

Tl-Cluster, Übersichtstabelle (aus Paper)

Type (s.e.p.)	Cluster (ideal charge)	Shape (no. of T)	Compound	Reference	$M-M$ distance range	Comments		
Zintl (8-N bonds)	$[M_4]^{8-}$	tetrahedron (1 T)	$Na_8[In_4]$	[1]	307-315	isoelectr		
			$Na_8[Tl_4]$	[2]	318-330			
			$Na_{23}K_9[Tl_4]_2[Tl_5][Tl_3]_{1/3}[Tl]_{4/3}$	[3]	327-328			
			$Sr_8[Ga_4][Ga_3]$, $Ba_8[Ga_4][Ga_3]$	[4]	267-273 ($A=Sr$)			
			$Ca_{11}[Ga_4][Ga]_3$, $Sr_{11}[In_4][In]_3$	[5, 6, 7]	302 ($M=In$)	+ severa		
Wade <i>closo</i> ($n+1$)	$[M_5]^{7-}$	trigonal bipyramid (tBP, 2 T)	$Na_2K_{21}[Tl_5]_2[Tl_9]$	[8]	307-354			
			$Na_{23}K_9[Tl_4]_2[Tl_5][Tl_3]_{1/3}[Tl]_{4/3}$	[3]	321-328			
			$Na_9K_{16}[Tl_5]_2[Cd_3 Tl_8]$	[9]	314-332			
	$[M_6]^{8-}$	ideal octa- hedron (1 O)	$Cs_{12}[Tl_6][O]_3$	[10]	320-323			
			$Na_{14}K_6[Tl_6][M@Tl_{12}]$	[11]	328 ($M=Mg$)	$M = Mg$		
			$Na_{14}K_6[Tl_6][Na@Tl_{12}]$	[?]	330-332	H^- cent		
			$Ba_5[Ga_6][H]_2$	[12]	270-275			
n	$[M_6]^{6-}$	compressed octahedron (4 T)	$K_6[Tl_6]$	[13]	306-347 (381 ¹)			
			$Cs_6[Tl_6]$	[14]	303-343 (374 ¹)			
			$K_{10}[Tl_6][O]_2$	[15]	301-370 (358 ¹)			
			$Rb_{10}[Tl_6][O]_2$	[15]	301-365 (357 ¹)			
			$Cs_{10}[Tl_6][SiO_4]$	[16]	304-380 (380 ¹)	dia		
			$Cs_{10}[Tl_6][GeO_4]$	[16]	-XXXX (380 ¹)	dia		
			$Cs_{10}[Tl_6][SnO_3]$	[16]	-XXX (373 ¹)	dia		
			$Cs_{22}[In_6][SiO_4]_4$	[17]	292-378	stretche		
			$[M_7]^{7-}$	pentagonal bi- pyramid (pBP, 5T) (icosahedra cap, IC)	$K_{10}[Tl_7]$	[18]	318-330 (346 ¹)	metallio
					$Na_{12}K_{38}[Au]_2[Tl_7]_3[Tl_9]_3$	[19]	321-339 (339 ¹)	
$Na_9K_{16}[Tl_7]_{0.9}[Tl_9]_{2.1}$	[20]	315-339			$[Tl_7]/[Tl_9]$			

Tl-Cluster, Übersichtstabelle (aus Paper) Forts.

Type (s.e.p.)	Cluster (ideal charge)	Shape (no. of T)	Compound	Refere- rence	$M-M$ distance	range	Comm
$n-1$	$[M_8]^{6-}$	tetrahedra star (TS, 5T)	$Cs_{18}[Tl_8][O]_6$	[21]	311-326		band g
		bicapped octa- hedron (2 T/1 O)	$Cs_8[Tl_8]O$	[22]	311-326		band g
n	$[M_9]^{9-}$	icosahedra cutout, interpenetrating IC (8 T)	$Na_2K_{21}[Tl_5]_2[Tl_9]$	[8]	313-344		
			$Na_9K_{16}[Tl_7]_{0.9}[Tl_9]_{2.1}$	[20]	315-339		$[Tl_7]/$
			$Na_{12}K_{38}[Au]_2[Tl_7]_3[Tl_9]_3$	[19]	316-338		
$n-2$	$[M_{11}]^{7-}$	double tetrahedra star (DTS, 11 T)	$K_8[In_{11}]$ -type	[23]	306-323 (344/378 ²)	(Rb/Tl) [?, 24]	1 e.e.;
			$Cs_8[Ga_{11}][Cl]$ -type	[25]	306-320 (342/373 ²)	(Cs/Tl/Cl) [26]	diamag
			$Na_9K_{16}[Tl_5]_2[Cd_3Tl_8]$	[9]	312-325 (335/348 ²)		$[Cd_3Tl_8]$
			$K_8[HgIn_{10}]$	[27]	301-314 (327/362 ²)		$[HgIn_{10}]$
		3 O sharing faces	$K_{18}[Tl_{11}][Au_2Tl_9][Au]$	[28]	287-320 ³		$[Au_2Tl_9]$
endo- hedral	$[M@M_{10}]^{7-}$	stuffed bicapped square antiprism (16 T)	$K_8[Ga@Tl_{10}]$	*	316-320/369 (290/305 ⁴)		1 e.e.
			$Rb_8[Ga@Tl_{10}]$	*	316-329 (290/306 ⁴)		1 e.e.
			$Cs_8[Ga@Tl_{10}]$	*	317-330 (289/313 ⁴)		1 e.e.
			$K_8[Zn@Tl_{10}]$	[29]	314-325/376 (291/293)		diamag
		$K_8[Zn@In_{10}]$	[30]	304-314 (282/284 ⁴)		diamag	
stuffed centaur	$K_{10}[M@In_{10}]$	[31]	296-331 (270-282 ⁴)	$(M=Ni)$		$M = Ni$	
	$Na_{10}[Ni@Ga_{10}]$	[32]	260-290 (246-253 ⁴)				
	$[M@M_{12}]^{11-}$	stuffed icosahedron (20 T)	$Na_3K_8[Tl@Tl_{12}]$	[33]	320-358 (320-327 ⁴)		ESR si
			$NaK_9[Tl@Tl_{12}]$	[34]	326-343 (323 ⁴)		1 d.e.
			$Na_4^A A_6[Tl@Tl_{12}]$	[33]	328-342 (322 ⁴)	$(A=Rb)$	1 d.e.,
			$Na_{14}K_6[Tl_6][M@Tl_{12}]$	[11]	328-331 (314 ⁴)	$(M=Zn)$	$M = Zn$

 S. Sevov, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1993**, *103*, 114.

 D. A. Hansen, J. F. Smith, *Acta Crystallogr.* **1967**, *B32*, 836.

 Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3107.

 M. L. Fornasini, *Acta Crystallogr.* **1983**, *C39*, 943.

 M. L. Fornasini, F. Merlo, *Z. Kristallogr.* **1989**, *187*, 111.

 M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1768.

 M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2008**, *448*, 128.

 Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3429.

 D. Huang, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 316.

 V. Saltykov, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 357.


 Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1006.

 R. W. Henning, E. A. Leon-Escamilla, J.-T. Zhao, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1282.

 Z. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11299.

 Z.-C. Dong, J. D. Corbett .

 A. Karpov, M. Jansen, *Chem. Commun.* **2006**, 1706.

 V. Saltykov, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1163.