

Cu²⁺-, Pd²⁺- und Pt²⁺-Komplexe mit [(en)₂Co(OH)₂]⁺-Liganden

Cu²⁺-, Pd²⁺- and Pt²⁺-Complexes with [(en)₂Co(OH)₂]⁺ Ligands

Ulf Thewalt* und Susanne Müller

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm,
Albert-Einstein-Allee 11, D-7900 Ulm

Z. Naturforsch. **44b**, 1206–1210 (1989); eingegangen am 5. Juli 1989

Heteronuclear Complexes, Ligand [(en)₂Co(OH)₂]⁺, Complex Cu^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}

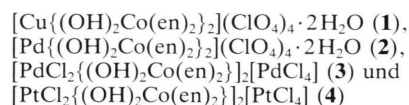
[(en)₂Co(H₂O)₂](ClO₄)₃ reacts with CuSO₄·5H₂O, K₂[PdCl₄], or K₂[PtCl₄] to form the heterometallic complexes [Cu{(OH)₂Co(en)₂}₂](ClO₄)₄·2H₂O (**1**), [Pd{(OH)₂Co(en)₂}₂](ClO₄)₄·2H₂O (**2**), [PdCl₂{(OH)₂Co(en)₂}₂]₂[PdCl₄] (**3**) or [PtCl₂{(OH)₂Co(en)₂}₂]₂[PtCl₄] (**4**), respectively, containing [(en)₂Co^{III}(OH)₂]⁺ ligands. The central metal(2+) cations in these complexes have a square planar coordination geometry. This has been confirmed by X-ray structure analyses.

Einführung

Über heteronukleare Metallkomplexe, in denen zwei oder drei [(en)₂Co^{III}(OH)₂]⁺-Einheiten unter Ausbildung von Hydroxobrücken an ein zentrales Metallkation gebunden sind, wurde schon mehrfach berichtet [1–6]. In allen dargestellten Komplexen besitzen die Zentralionen eine oktaedrische Koordination; s. Strukturformeln **A** und **B** für die relevanten Komplexkationen.

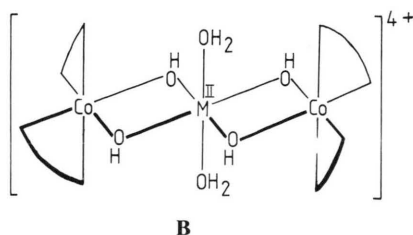
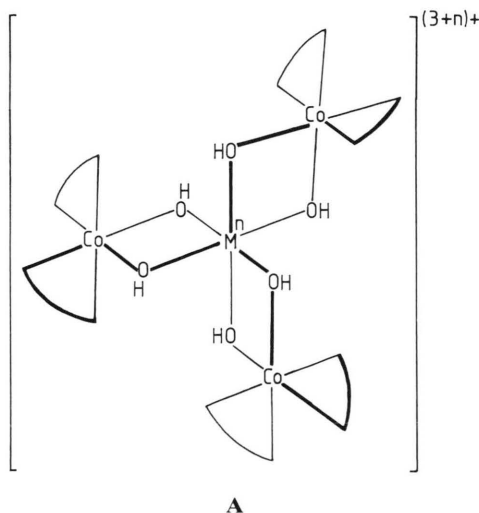
Uns interessierte die Frage, ob es Komplexe mit [(en)₂Co(OH)₂]⁺-Liganden gibt, bei denen die Zentralionen eine andere als eine oktaedrische Koordination aufweisen. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Darstellung und die Strukturen von

Komplexen mit quadratisch koordinierten Zentralionen. Es sind dies die Cu^{II}-, Pd^{II}- und Pt^{II}-Komplexe



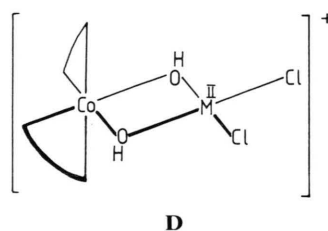
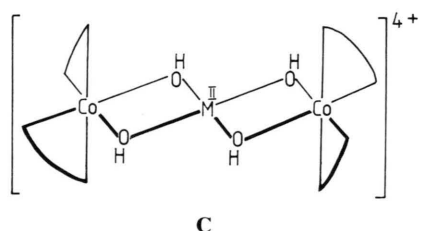
Ergebnisse und Diskussion

1 bis **4** sind auf dem folgenden Weg leicht darstellbar: Eine Lösung von [(en)₂Co(H₂O)₂](ClO₄)₃ wird mit verdünnter Natronlauge auf einen pH von etwa 8 gebracht und dann mit einem löslichen Salz des interessierenden Metalls versetzt. Mittels dieser Methode haben wir bereits früher Verbindungen mit Komplexkationen des Typs **A** (Mⁿ⁺ = Mn³⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Mg²⁺) dargestellt [5, 6]. Die zur Darstellung von **1** bis **4** eingesetzten Salze sind Cu(SO₄)₂·5H₂O, K₂[PdCl₄] und K₂[PtCl₄]. Die Produktkomplexe fallen nicht sofort aus. Sie kristallisieren langsam innerhalb eines bis mehrerer Tage. Die Kristalle sind an der Luft beständig. Im Falle des Palladiums bilden sich in Abhängigkeit vom Mengenverhältnis der Edukte Komplexe mit einem oder mit zwei [(en)₂Co(OH)₂]⁺-



* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Thewalt.

Liganden (**3** bzw. **2**). Das bei Raumtemperatur für den Cu^{II}-Komplex **1** bestimmte magnetische Moment beträgt $\mu_{\text{eff}} = 1,68 \mu_{\text{B}}$, entsprechend einem ungepaarten Elektron je Cu-Zentrum.



In **1** bis **4** besitzen die Cu²⁺-, Pd²⁺- bzw. Pt²⁺-Zentralionen jeweils eine eben-quadratische Umgebung; s. Strukturformeln **C** und **D**.

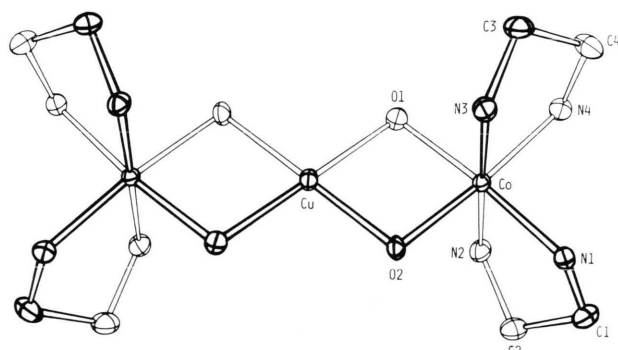


Abb. 1. Das zentrosymmetrische [Cu{(OH)₂Co(en)₂}₂]⁴⁺-Kation in **1**. Das [Pd{(OH)₂Co(en)₂}₂]⁴⁺-Kation in **2** besitzt eine gleichartige Struktur.

1 ist isomorph mit **2** und **3** ist isomorph mit **4**, wie sich aus einem Vergleich der Kristalldaten (Tab. II) ergibt. Die Geometriedaten der (en)₂Co(OH)₂-Baupuppen stimmen für die untersuchten Verbindungen in engen Grenzen überein (s. Tab. I). Die einzelnen (en)₂Co(OH)₂-Fragmente sind chiral. Die Komplekationen von **1** und **2** sind jedoch achiral. Sie besitzen eine ΔΛ-Konfiguration (Symmetrie 2/m); s. Abb. 1. Im Kristall liegen die Cu- und Pd-Atome auf kristallographischen Symmetriezentren. Es ist zu erwarten, daß in den Reaktionslösungen auch die chiralen ΔΔ- und ΛΛ-Komplekationen vorkommen. Bezüglich der möglichen Isomeren liegen die gleichen Verhältnisse wie beim [(en)₂Co(μ-OH)₂Co(en)₂]⁴⁺-Kation vor [7, 8].

Die Cu–O-Bindungsabstände fallen mit 1,911(3) und 1,922(2) Å in den für Cu^{II}–μ-OH-Abstände typischen Bereich. In [(teen)CuOH]₂(ClO₄)₂ (teen = N,N,N',N'-tetraethylethylendiamin) beispielsweise

Tab. I. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Winkel [°] in den Komplekationen von **1**, **2** und **4**.

1		2		4	
Cu–O(1)	1,911(3)	Pd–O(1)	2,016(2)	Pt(1)–O(1)	2,020(8)
Cu–O(2)	1,922(2)	Pd–O(2)	2,005(2)	Pt(1)–O(2)	2,027(8)
Co–O(1)	1,911(3)	Co–O(1)	1,926(2)	Pt(1)–Cl(1)	2,283(3)
Co–O(2)	1,910(2)	Co–O(2)	1,917(2)	Pt(1)–Cl(2)	2,287(3)
Co–N(1)	1,949(3)	Co–N(1)	1,951(3)	Co–O(1)	1,916(8)
Co–N(2)	1,958(3)	Co–N(2)	1,958(3)	Co–O(2)	1,919(8)
Co–N(3)	1,960(3)	Co–N(3)	1,966(3)	Co–N(1)	1,958(9)
Co–N(4)	1,961(3)	Co–N(4)	1,955(3)	Co–N(2)	1,93(1)
Cu···Co	2,899(1)	Pd···Co	2,942(1)	Co–N(3)	1,93(1)
				Co–N(4)	1,93(1)
				Pt(1)···Co	2,967(2)
O(1)–Cu–O(2)	81,4(1)	O(1)–Pd–O(2)	80,6(1)	O(1)–Pt(1)–O(2)	78,6(3)
O(1)–Cu–O(2')	98,6(1)	O(1)–Pd–O(2')	99,4(1)	O(1)–Pt(1)–Cl(2)	94,5(2)
Co–O(1)–Cu	97,5(1)	Co–O(1)–Pd	96,5(1)	Cl(1)–Pt(1)–Cl(2)	91,0(1)
Co–O(2)–Cu	98,3(1)	Co–O(2)–Pd	97,2(1)	O(2)–Pt(1)–Cl(1)	95,9(2)
O(1)–Co–O(2)	82,6(1)	O(1)–Co–O(2)	85,2(1)	Co–O(1)–Pt(1)	97,8(3)
N(1)–Co–N(2)	85,6(1)	N(1)–Co–N(2)	86,0(1)	Co–O(2)–Pt(1)	97,5(3)
N(3)–Co–N(4)	85,7(1)	N(3)–Co–N(4)	85,9(1)	O(1)–Co–O(2)	83,8(3)
Co–N(1)–C(1)	110,7(2)	Co–N(1)–C(1)	110,5(2)	N(1)–Co–N(2)	86,9(4)
Co–N(2)–C(2)	108,6(2)	Co–N(2)–C(2)	108,6(2)	N(3)–Co–N(4)	87,4(4)
Co–N(3)–C(3)	108,4(2)	Co–N(3)–C(3)	108,3(2)	Co–N(1)–C(1)	108,8(7)
Co–N(4)–C(4)	110,7(2)	Co–N(4)–C(4)	110,1(2)	Co–N(2)–C(2)	109,6(8)
				Co–N(3)–C(3)	106,2(8)
				Co–N(4)–C(4)	109,4(8)

wird ein mittlerer Abstand von 1,903(4) Å angetroffen [9]. **2** ist unseres Wissens der erste Palladium(II)-Komplex mit μ -OH-Gruppen, an dem eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt wurde.

Die Perchloratanionen sind (erfreulicherweise) nicht fehlgeordnet. Die Cl–O-Bindungsabstände in **1** und **2** fallen in das Intervall 1,420(4) bis 1,438(4) bzw. 1,417(3) bis 1,434(3) Å. Zwischen den Brücken-OH-Gruppen, ClO₄[–]-Anionen und NH₂-Gruppen der en-Liganden existieren eine Reihe von Kontakten im Bereich 2,9 bis 3,2 Å, die zum großen Teil als H-Brücken zu deuten sind.

Die isomorphen Komplexe **3** und **4** stellen Racemate dar, aufgebaut aus Komplexkationen mit Λ - und Δ -konfigurierten Co-Zentren. An **4** als einem Vertreter dieser Komplexe mit Kationen des Typs **D** wurde eine Strukturbestimmung durchgeführt. Dem in Abb. 2 dargestellten Kation entspricht das Stereo-

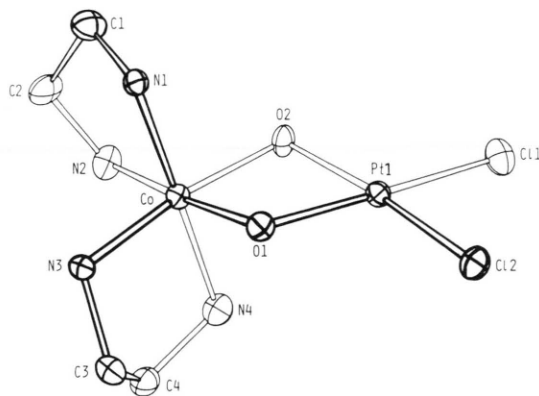


Abb. 2. Das [PtCl₂{(OH)₂Co(en)₂}]⁺-Kation in **4**.

symbol Δ . Das Pt-Atom und seine vier Ligandatome weichen nur unwesentlich (< 0,01 Å) von der gemeinsamen besten Ebene ab. Diese Ebene und die beste Ebene durch Co und seine vier äquatorialen Ligandatome sind nicht parallel. Der Diederwinkel zwischen ihnen beträgt 18,5°. Die für das (μ -OH)₂PtCl₂-Fragment in **4** angetroffenen Abstands- und Winkelwerte fallen in den üblichen Bereich. Zum Vergleich: Die Werte für die Pt–O-Abstände und den O(1)–Pt–O(2)-Winkel im Di- μ -hydroxo-bis[bis(dimethylsulfoxid)platin(II)]-Kation betragen 2,031(9) und 2,064(8) Å bzw. 79,6(4)° [10].

Das [PtCl₄]^{2–}-Anion sitzt auf einem kristallographischen Symmetriezentrum. Seine Bindungsabstände und -winkel (2,310(3) und 2,313(3) Å bzw.

88,4(1) und 91,6(1)°) entsprechen den Erwartungen [11].

Die N-Atome der en-Liganden und die Brücken-O-Atome bilden eine Reihe von Kontakten mit Cl-Atomen im Bereich 3,25 bis 3,50 Å, die z. T. als schwache H-Brücken zu deuten sind.

Experimentelles und Strukturbestimmung

Darstellung

1. Bis[di- μ -hydroxo-bis(ethylen-diamin)kobalt(III)]-kupfer(II)-tetraperchlorat-dihydrat (**1**)

In 3 ml Wasser werden 514 mg (1 mmol) [en₂Co(H₂O)₂](ClO₄)₃, dargestellt nach [12], gelöst und mit 5 N Natronlauge auf den pH-Wert von 8 eingestellt. Man gibt 124,8 mg (0,5 mmol) festes CuSO₄·5H₂O hinzu. Nach mehreren Tagen erhält man dunkelrote bis violettrote, blättchenförmige Kristalle. Ausbeute 208 mg (45%).

C₈H₄₀Co₂Cl₄CuN₈O₂₂ (923,67)

Ber. Cu 6,88 Co 12,76 C 10,40 H 4,36 N 12,13,
Gef. Cu 6,94 Co 12,88 C 10,53 H 4,33 N 12,11.

2. Bis[di- μ -hydroxo-bis(ethylen-diamin)kobalt(III)]-palladium(II)-tetraperchlorat-dihydrat (**2**)

308 mg (0,6 mmol) [en₂Co(H₂O)₂](ClO₄)₃ werden in 1,5 ml Wasser gelöst und mit 5 N Natronlauge auf pH = 8 eingestellt. Diese Lösung wird mit einer Lösung von 100 mg (0,3 mmol) K₂PdCl₄ in 2 ml Wasser unterschichtet. Nach einem Tag bilden sich rote, blättchenförmige Kristalle von **2**. Ausbeute 160 mg (55%).

C₈H₄₀Co₂Cl₄N₈O₂₂Pd (966,54)

Ber. Pd 11,01 Co 12,19 C 9,94 H 4,17 N 11,59,
Gef. Pd 11,12 Co 12,13 C 9,82 H 4,03 N 11,38.

3. Bis[di- μ -hydroxo-bis(ethylen-diamin)kobalt(III)]-dichloropalladium(II)]-tetrachloropalladat(II) (**3**)

Die Darstellung erfolgt analog zu **4**. Nach rund einem Tag bilden sich hellbraune, lanzettförmige Kristalle. Ausbeute 139 mg (90%).

C₈H₃₆Co₂Cl₈N₈O₄Pd₃ (1029,17)

Ber. Pd 31,02 Co 11,45 C 9,34 H 3,53 N 10,89,
Gef. Pd 30,88 Co 11,33 C 9,41 H 3,39 N 10,71.

4. Bis[di- μ -hydroxo-bis(ethylen-diamin)kobalt(III)]-dichloroplatin(II)]-tetrachloroplatinat(II) (**4**)

Man löst 97 mg (0,3 mmol) [en₂Co(H₂O)₂]Cl₃, das aus dem nach [12] dargestellten [en₂Co(H₂O)₂](ClO₄)₃ durch Austausch der Anionen erhalten worden war, in 1 ml Wasser. Die rote Lösung wird mit 5 N Na-

Tab. II. Kristalldaten von **1–4**.

	1	2	3	4
Molmasse [g/mol]	923,67	966,54	1029,17	1295,16
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
<i>a</i> [Å]	7,913(1)	7,868(1)	12,572(3)	12,603(5)
<i>b</i> [Å]	8,047(2)	8,118(2)	14,578(1)	14,560(3)
<i>c</i> [Å]	12,489(3)	12,532(3)	7,636(1)	7,620(1)
α [°]	79,56(6)	80,28(5)	90	90
β [°]	89,86(7)	89,355(6)	93,85(6)	94,45(6)
γ [°]	80,56(3)	79,265(4)	90	90
<i>Z</i>	1	1	2	2
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1,989	2,071	2,448	3,085
Dichte (gem.) [g/cm ³]	1,99	2,06	2,44	
μ [cm ⁻¹]	20,85	19,42		163,14
Meßbereich	4° < 2 θ < 50°	4° < 2 θ < 54°		4° < 2 θ < 50°
unabhängige Reflexe	3149	3617		5174
benutzte Reflexe	2587	2875		2455
mit F _o >	2 σ (F _o)	4 σ (F _o)		2 σ (F _o)
<i>R</i>	0,038	0,031		0,050
<i>R</i> _w (F)	0,038	0,033		0,056

tronlauge auf pH = 8 eingestellt und mit einer Lösung von 125 mg (0,3 mmol) K₃PtCl₄ in 2 ml Wasser vorsichtig unterschichtet. Nach ca. einem Tag bilden sich braunrote, lanzettförmige Kristalle. Ausbeute 167 mg (86%).

C₈H₃₆Co₂Cl₈N₈O₄Pt₃ (1295,18)

Ber. Pt 45,19 Co 9,10 C 7,42 H 2,8 N 8,65,
Gef. Pt 45,02 Co 8,94 C 7,45 H 2,95 N 8,65.

Alle Röntgenmessungen wurden bei Raumtemperatur auf einem Philips-PW-1100-Einkristalldiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo–K α -Strahlung (λ = 0,71069 Å) durchgeführt. Kristalldaten und Angaben zur Strukturlösung finden sich in Tab. II. Eine LP- und eine empirische Absorptionskorrektur (bei **4**) wurden angebracht [13]. Die Metallatome wurden mittels der Patterson-Methode lokalisiert. Die anderen Nicht-H-Atome wurden mit-

Tab. III. Atomparameter von **1**.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U _{eq}
Cu	0,0	1,0	0,0	0,022(1)
Co	0,1970(1)	0,8955(1)	0,2034(1)	0,018(1)
O(1)	0,2306(3)	0,8925(3)	0,0522(2)	0,024(1)
O(2)	–0,0328(3)	0,9889(3)	0,1535(2)	0,025(1)
N(1)	0,1374(4)	0,9042(4)	0,3540(3)	0,024(2)
N(2)	0,1287(4)	0,6688(4)	0,2312(3)	0,027(2)
N(3)	0,2675(4)	1,1215(4)	0,1778(3)	0,026(2)
N(4)	0,4394(4)	0,8045(4)	0,2400(3)	0,026(2)
C(1)	0,0961(5)	0,7362(5)	0,4103(3)	0,035(2)
C(2)	0,0171(5)	0,6575(5)	0,3271(3)	0,034(2)
C(3)	0,4552(5)	1,0982(5)	0,1589(4)	0,037(2)
C(4)	0,5379(5)	0,9458(5)	0,2409(4)	0,038(2)
Cl(1)	0,7723(1)	0,5182(1)	0,0799(1)	0,038(1)
O(11)	0,6293(5)	0,5047(5)	0,1479(4)	0,078(3)
O(12)	0,8101(5)	0,6887(4)	0,0619(3)	0,064(2)
O(13)	0,7398(5)	0,4733(5)	–0,0223(3)	0,068(2)
O(14)	0,9184(5)	0,4043(5)	0,1344(4)	0,069(3)
Cl(2)	0,3926(1)	0,2919(1)	0,4479(1)	0,030(1)
O(21)	0,5526(4)	0,1806(4)	0,4775(3)	0,050(2)
O(22)	0,3320(5)	0,3681(5)	0,5379(3)	0,059(2)
O(23)	0,4178(5)	0,4206(5)	0,3568(3)	0,055(2)
O(24)	0,2706(4)	0,1960(5)	0,4175(3)	0,070(2)
Ow	0,8333(4)	0,1861(5)	0,3311(3)	0,057(2)

Tab. IV. Atomparameter von **2**.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U _{eq}
Pd	0,0	1,0	0,0	0,019(1)
Co	0,2006(1)	0,8928(1)	0,2047(1)	0,019(1)
O(1)	0,2414(3)	0,8876(3)	0,0534(2)	0,025(1)
O(2)	–0,0359(3)	0,9800(3)	0,1600(2)	0,027(1)
N(1)	0,1403(4)	0,9032(3)	0,3552(2)	0,026(1)
N(2)	0,1365(4)	0,6679(3)	0,2307(2)	0,029(1)
N(3)	0,2650(4)	1,1186(3)	0,1779(2)	0,027(1)
N(4)	0,4458(3)	0,8041(3)	0,2389(2)	0,027(1)
C(1)	0,1015(5)	0,7378(5)	0,4102(3)	0,037(2)
C(2)	0,0242(5)	0,6566(5)	0,3271(3)	0,036(2)
C(3)	0,4545(5)	1,0957(5)	0,1604(3)	0,038(2)
C(4)	0,5393(5)	0,9471(5)	0,2421(3)	0,038(2)
Cl(1)	0,7678(1)	0,5102(1)	0,0829(1)	0,039(1)
O(11)	0,6247(5)	0,4870(5)	0,1509(3)	0,071(2)
O(12)	0,7892(6)	0,6830(4)	0,0681(3)	0,075(2)
O(13)	0,7414(5)	0,4643(4)	–0,0191(3)	0,070(2)
O(14)	0,9206(5)	0,4035(5)	0,1347(3)	0,074(3)
Cl(2)	0,3927(1)	0,2900(1)	0,4483(1)	0,034(1)
O(21)	0,5536(4)	0,1754(4)	0,4771(3)	0,054(2)
O(22)	0,3291(5)	0,3651(4)	0,5387(3)	0,065(2)
O(23)	0,4214(5)	0,4192(4)	0,3604(3)	0,060(2)
O(24)	0,2696(4)	0,2005(4)	0,4149(3)	0,072(2)
Ow	0,8360(4)	0,1893(4)	0,3308(3)	0,061(2)

Tab. V. Atomparameter von **4**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Co(1)	0,8516(1)	0,6954(1)	0,6683(2)	0,023(1)
Pt(1)	1,0196(1)	0,6105(1)	0,4697(1)	0,025(1)
Cl(1)	1,1964(3)	0,5806(2)	0,5313(5)	0,039(2)
Cl(2)	1,0342(3)	0,5838(2)	0,1768(4)	0,040(2)
O(1)	0,8640(7)	0,6448(5)	0,439(1)	0,030(4)
O(2)	0,9887(6)	0,6403(5)	0,720(1)	0,029(4)
N(1)	0,7720(8)	0,5895(6)	0,747(1)	0,029(5)
N(2)	0,8496(9)	0,7419(7)	0,905(1)	0,035(6)
N(3)	0,7209(8)	0,7566(6)	0,588(1)	0,032(5)
N(4)	0,9265(8)	0,8014(7)	0,586(1)	0,034(6)
C(1)	0,773(1)	0,5919(8)	0,948(2)	0,046(8)
C(2)	0,772(1)	0,6899(8)	1,001(2)	0,047(8)
C(3)	0,752(1)	0,8328(9)	0,460(2)	0,044(8)
C(4)	0,849(1)	0,8800(8)	0,551(2)	0,040(8)
Pt(2)	1,0000	0,0000	0,0000	0,027(1)
Cl(3)	0,8928(3)	0,0823(2)	0,1757(4)	0,039(2)
Cl(4)	0,9928(3)	0,1229(2)	−0,1929(5)	0,046(2)

tels Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Die Wasserstoffatome, bis auf die der Kristallwassermoleküle in **1** und **2**, ließen sich ebenfalls in ΔF -Synthesen lokalisieren. Die H-Atome wurden nicht verfeinert, jedoch bei den F_c-Rechnungen berücksichtigt. Die Atomparameter sind in Tab. III bis V aufgelistet. Die Rechnungen wurden mit dem SHELX-76-Programmsystem durchgeführt [14]. Weitere Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Energie – Physik – Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54000, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die vorliegende Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Hierfür danken wir.

- [1] M. Mori, M. Hata und T. Shibahara, XVth Intern. Conf. Coord. Chem., Proceedings **1**, 272, Moscow (1973).
- [2] R. D. Cannon und S. Benjarvongkulchai, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1981**, 1924.
- [3] S. Benjarvongkulchai und R. D. Cannon, J. Sci. Soc. Thailand **8**, 147 (1982).
- [4] D. J. Hodgson, K. Michelsen, E. Pedersen und D. K. Towle, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1988**, 426.
- [5] U. Thewalt und S. Müller, Chem. Ber. **121**, 2111 (1988).
- [6] S. Müller und U. Thewalt, Z. Naturforsch. **44b**, 257 (1989).
- [7] A. Werner, Liebigs Ann. Chem. **375**, 1 (1910).
- [8] U. Thewalt und M. Zehnder, Helv. Chim. Acta **60**, 2000 (1977).
- [9] E. D. Estes, W. E. Hatfield und D. J. Hodgson, Inorg. Chem. **13**, 1654 (1974).
- [10] F. D. Rochon, P. C. Kong und R. Melanson, Acta Crystallogr. **C 41**, 1602 (1985).
- [11] J. Britten und C. J. L. Lock, Acta Crystallogr. **B 35**, 3065 (1979).
- [12] M. Linhard und G. Stirn, Z. Anorg. Allg. Chem. **268**, 105 (1952).
- [13] N. Walker und D. Stuart, Acta Crystallogr. **A 39**, 158 (1983).
- [14] SHELX-76. Program for Crystal Structure Determination. G. M. Sheldrick, University of Cambridge, Cambridge, England (1976).