

# Kristallstrukturen der Tetrachloroniccolate $(\text{PPh}_4)_2[\text{NiCl}_4]$ und $[\text{Na-15-Krone-5}]_2[\text{NiCl}_4]$

Crystal Structures of the Tetrachloroniccolates  $(\text{PPh}_4)_2[\text{NiCl}_4]$  and  $[\text{Na-15-Crown-5}]_2[\text{NiCl}_4]$

Karin Ruhlandt-Senge und Ulrich Müller\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

*Herrn Prof. Dr. Dirk Reinen zum 60. Geburtstag gewidmet*

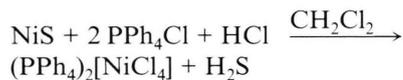
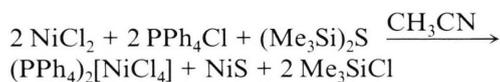
Z. Naturforsch. **45b**, 995–999 (1990); eingegangen am 22. Januar 1990

Tetrachloroniccolates, Synthesis, Crystal Structure

The title compounds were obtained from  $\text{NiS} + \text{PPh}_4\text{Cl} + \text{HCl}$  in dichloromethane, from  $\text{NiCl}_2$  and  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  and from  $\text{NiCl}_2 + \text{Na}_2\text{S} + 15\text{-crown-5}$  in acetonitrile or  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , respectively. Their crystal structures were determined by X-ray diffraction.  $(\text{PPh}_4)_2[\text{NiCl}_4]$ : monoclinic, space group  $\text{C}2/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1094.9(3)$ ,  $b = 1946.1(4)$ ,  $c = 2033.5(5)$  pm,  $\beta = 91.48(3)^\circ$ ;  $R = 0.07$  for 2895 unique observed reflexions.  $[\text{Na-15-crown-5}]_2[\text{NiCl}_4]$ : triclinic, space group  $\text{P}\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 987.6(1)$ ,  $b = 998.0(1)$ ,  $c = 1779.9(2)$  pm,  $a = 104.17(1)$ ,  $\beta = 95.43(1)$ ,  $\gamma = 109.95(1)^\circ$ ;  $R = 0.090$  for 4155 unique observed reflexions. In both cases, the  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  ions have distorted tetrahedral structures. With  $\text{PPh}_4^+$  as the cation the distortion corresponds to a twisted tetrahedron which fulfils the point symmetry  $\text{D}_2$ , the deviation from a flattened  $\text{D}_{2d}$ -tetrahedron being small. In  $(\text{PPh}_4)_2[\text{NiCl}_4]$  cations and anions alternate in layers parallel to  $(001)$ . In  $[\text{Na-15-crown-5}]_2[\text{NiCl}_4]$  two of the Cl atoms of the anion are coordinated to sodium ions; one of the crown ether molecules shows positional disorder.

Verbindungen mit tetraedrisch koordinierten Nickel(II)-Atomen sind wiederholt Gegenstand von Untersuchungen im Hinblick auf die zu erwartende Jahn-Teller-Verzerrung gewesen [1, 2]. Für die  $d^8$ -Elektronenkonfiguration von  $\text{Ni}^{2+}$  ist eine Dehnung des Koordinationstetraeders längs einer der  $\text{S}_4$ -Drehspiegelachsen zu erwarten. Da Nickel(II) sich nur widerstrebend in eine tetraedrische Umgebung einfügen läßt, sind die experimentellen Daten dazu spärlich.

Bei Versuchen, Thiochloro-Komplexe von Nickel herzustellen, haben wir Tetrachloroniccolate erhalten, und zwar durch folgende Reaktionen:



Thiochloro-Komplexe konnten so nicht erhalten werden. Auch der Versuch, mit Hilfe von Natriumsulfid und einem Kronenether ein Thiochloroniccolat zu erhalten, schlug fehl, da dabei auch

nur das Tetrachloroniccolat neben Nickelsulfid entstand:



$(\text{PPh}_4)_2[\text{NiCl}_4]$  und  $[\text{Na-15-Krone-5}]_2[\text{NiCl}_4]$  bilden blaue Kristalle.

## Kristallstrukturen von $(\text{PPh}_4)_2[\text{NiCl}_4]$ und $[\text{Na-15-Krone-5}]_2[\text{NiCl}_4]$

Die Kristalldaten sowie Angaben zu den Strukturbestimmungen sind in Tab. I, Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. II aufgeführt.

In beiden Verbindungen liegen verzerrt tetraedrische  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ -Ionen vor. Beim  $(\text{PPh}_4)_2[\text{NiCl}_4]$  liegt das  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ -Ion auf einer kristallographischen zweizähligen Drehachse (Abb. 1). Es erfüllt darüber hinaus exakt die Symmetrie  $\text{D}_2$ , wobei die Abweichung von  $\text{D}_{2d}$  nicht sehr groß ist; wäre  $\text{D}_{2d}$  erfüllt, müßten vier Cl–Ni–Cl-Winkel gleich groß sein (statt  $108,3^\circ$ ,  $108,7^\circ$  und zweimal  $106,0^\circ$ ; vgl. Tab. II). Nimmt man  $\text{D}_{2d}$  als idealisierte Symmetrie an, so handelt es sich um ein abgeplattetes Tetraeder, im Widerspruch zu den theoretischen Erwartungen, aber in Übereinstimmung mit den Befunden beim  $(\text{NMe}_4)_2[\text{NiCl}_4]$  [3]. Beim

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Müller.

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen.

	(PPh <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]	(Na-15-Krone-5) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]
<i>a</i>	1094,9(3) pm	987,6(1) pm
<i>b</i>	1946,1(4) pm	998,0(1) pm
<i>c</i>	2033,5(5) pm	1779,9(2) pm
<i>α</i>	90°	104,17(1)°
<i>β</i>	91,48(3)°	95,43(1)°
<i>γ</i>	90°	109,95(1)°
<i>V</i>	4331 · 10 <sup>-30</sup> m <sup>3</sup>	1568 · 10 <sup>-30</sup> m <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4	2
Dichte (berechnet)	1,35 g · cm <sup>-3</sup>	1,45 g · cm <sup>-3</sup>
Raumgruppe	C2/c	P1
Strahlung	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Meßtemperatur	20,5 °C	20 °C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	16; 15° < $\theta$ < 25°	21; 10° < $\theta$ < 24°
Meßbereich	$\theta$ < 22°	$\theta$ < 25°
Abtastung	$\omega/\theta$ -scan	$\omega$ -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	3273	5689
Symmetrieunabhängige Reflexe	3112	4706
Unbeobachtete Reflexe	217	551
Linearer Absorptionskoeffizient $\mu$	7,4 cm <sup>-1</sup>	9,6 cm <sup>-1</sup>
Strukturbestimmung	Patterson Synthese	Direkte Methoden
Verfeinerung	Minimieren von $\sum w( F_o  -  F_c )^2$ , $w = 1/\sigma^2(F)$	
Restriktionen	Phenylgruppen als starre Einheiten behandelt (C–C 139,5 pm, C–H 96 pm); isotrope Temperaturfaktoren für die C- und H-Atome	H-Atome nicht berücksichtigt
$R = \sum   F_o  -  F_c   / \sum  F_o $	7,0%	9,0%
$wR = [\sum w( F_o  -  F_c )^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$	6,5%	6,6%

(PPh <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]			
Ni–Cl(1)	226,5(2)	Ni–Cl(2)	226,7(2)
P–C(16)	177,6(3)	P–C(26)	180,3(4)
P–C(36)	181,3(4)	P–C(46)	178,3(4)
Cl(1)–Ni–Cl(1')	108,71(7)	Cl(2)–Ni–Cl(2')	108,32(8)
Cl(1)–Ni–Cl(2)	114,02(6)	Cl(2')–Ni–Cl(1')	114,02(6)
Cl(1)–Ni–Cl(2')	105,98(6)	Cl(2)–Ni–Cl(1')	105,98(6)
C–P–C	107,2 bis 111,3(2) (Mittelwert 109,5°)		
[Na-15-Krone-5] <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]			
Ni–Cl(1)	226,6(3)	Ni–Cl(2)	225,8(3)
Ni–Cl(3)	226,6(3)	Ni–Cl(4)	225,3(3)
Na(1)···Cl(1)	276,8(5)	Na(2)···Cl(4)	265,1(6)
Na(1)···O(1)	247,2(7)	Na(2)···O(6)	242(1)
Na(1)···O(2)	246,8(8)	Na(2)···O(7)	244(1)
Na(1)···O(3)	257,6(8)	Na(2)···O(8)	258(1)
Na(1)···O(4)	244,2(7)	Na(2)···O(9)	243(1)
Na(1)···O(5)	254,0(7)	Na(2)···O(10)	243(1)
Cl(1)–Ni–Cl(2)	109,7(1)	Cl(1)–Ni–Cl(3)	101,4(1)
Cl(1)–Ni–Cl(4)	110,9(1)	Cl(2)–Ni–Cl(3)	120,7(1)
Cl(2)–Ni–Cl(4)	106,6(1)	Cl(3)–Ni–Cl(4)	107,3(1)

Tab. II. Ausgewählte interatomare Bindungsabstände (pm) und -winkel (°). Von den Abständen Na(2)···O sind nur diejenigen zu demjenigen von den beiden fehlgeordneten Kronenether mit der größeren Besetzungswahrscheinlichkeit von 0,64 angegeben.

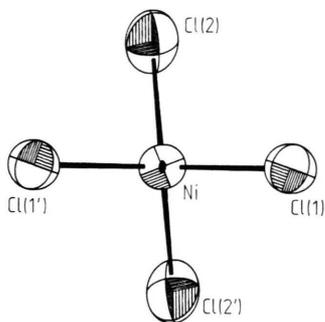


Abb. 1. Das  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ -Ion im  $(\text{PPh}_4)_2[\text{NiCl}_4]$  mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeiten bei 20,5 °C).

$(\text{AsPh}_3\text{Me})_2[\text{NiCl}_4]$  [4] war dagegen ein reguläres und beim  $(\text{NEt}_4)_2[\text{NiCl}_4]$  ein elongiertes  $\text{NiCl}_4^-$ -Tetraeder (Winkel zweimal  $106,8^\circ$ , viermal  $110,8^\circ$  [5]) gefunden worden.

Die in Abb. 2 gezeigte Kristallpackung läßt keine unmittelbare Ursache für die Art der Verzerrung der  $\text{NiCl}_4^-$ -Tetraeder erkennen. Trotzdem scheinen Packungseffekte eine Rolle zu spielen, denn sonst wäre die unterschiedliche Verzerrung je nach Kation unverständlich; offenbar ist das  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ -Ion sehr leicht deformierbar, was zu theoretischen Berechnungen paßt [2]. Im Kristall sind  $\text{PPh}_4^+$ - und  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ -Ionen abwechselnd zu Schichten senkrecht zu  $c$  gepackt, wobei die Kationen mit je zwei ihrer Phenylgruppen verschachtelt sind (Abb. 2).

Das  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ -Ion im  $[\text{Na-15-Krone-5}]_2[\text{NiCl}_4]$  ist zum Studium der Jahn-Teller-Verzerrung unge-

eignet, weil es mit zwei seiner Cl-Atome eng an die  $\text{Na}^+$ -Ionen von zwei Kationen assoziiert ist (Abb. 3) und durch diese Wechselwirkung einem sehr anisotropen Kraftfeld ausgesetzt ist. Dies äußert sich in den sehr unterschiedlichen Cl–Ni–Cl-Bindungswinkeln (Tab. II). Die genannte Art der Assoziation kennt man von zahlreichen Kronenether-Verbindungen. Auch die Art der Lagefehlordnung, die bei dem Kronenether am Ion Na(2) beobachtet wird, kommt häufig vor; der Kronenether nimmt statistisch zwei mögliche Lagen ein.

### Experimenteller Teil

Die Arbeiten erfolgten unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. Die Lösungsmittel wurden erst über  $\text{CaCl}_2$ , dann über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet und destilliert. Wasserfreies  $\text{NiCl}_2$

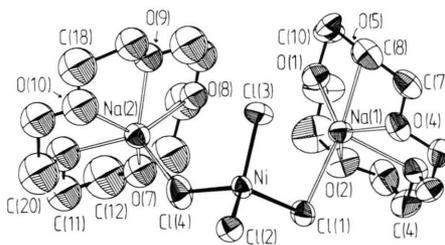


Abb. 3. Das Ionentripel  $[\text{Na-15-Krone-5}]_2[\text{NiCl}_4]$  mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50%, 20 °C). Von den beiden fehlgeordneten Lagen des Kronenethers an Na(2) ist nur eine gezeigt.

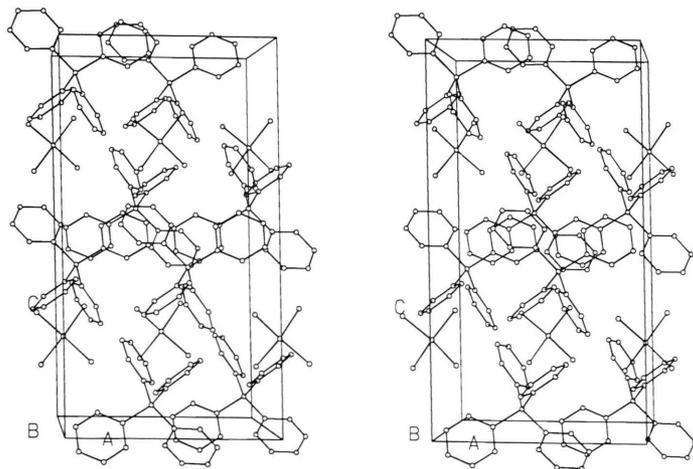


Abb. 2. Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von  $(\text{PPh}_4)_2[\text{NiCl}_4]$ .

wurde aus  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  erhalten, indem es drei Tage lang unter Rückfluß mit  $\text{SOCl}_2$  gekocht und dann i. Vak. von anhaftendem  $\text{SOCl}_2$  befreit wurde.  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  wurde aus  $\text{PPh}_4\text{Cl} \cdot x \text{H}_2\text{O}$  (E. Merck) i. Vak. bei  $100^\circ\text{C}$  erhalten. 1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan (15-Krone-5) (E. Merck) wurde ohne Vorbehandlung eingesetzt.  $\text{Na}_2\text{S}$  [6] und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  [7] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. NiS wurde durch Fällung mit  $\text{H}_2\text{S}$  aus einer ammoniakalischen wäßrigen  $\text{NiSO}_4$ -Lösung erhalten, filtriert und i. Vak. getrocknet. Gasförmiges HCl entstammte einer Stahlflasche.

*(PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>] aus NiCl<sub>2</sub>*

0,65 g  $\text{NiCl}_2$  (5,0 mmol) wurden in 20 ml MeCN suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 3,78 g  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  (10,0 mmol), gelöst in 25 ml MeCN, hinzugegeben, wobei das  $\text{NiCl}_2$  in Lösung ging. Aus dieser Lösung läßt sich  $(\text{PPh}_4)_2[\text{NiCl}_4]$  mit quantitativer Ausbeute gewinnen. Die Zugabe von 0,5 ml  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  (2,5 mmol) sollte zur Bildung eines Thiochloronickolats führen, ergab aber nur die Fällung von Nickelsulfid, das abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde in mehreren Fraktionen langsam eingedunstet, wobei blaue Kristalle von  $(\text{PPh}_4)_2[\text{NiCl}_4]$  entstanden. Sie wurden abfiltriert und i. Vak. getrocknet. – Ausbeute 1,87 g (42%).

$\text{P}_2\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{NiCl}_4$  (879,32)

Ber. C 65,57 H 4,58 Cl 16,13,  
Gef. C 65,58 H 4,74 Cl 15,96.

*(PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>] aus NiS*

0,5 g NiS (5,1 mmol) und 4,31 g  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  (11,5 mmol) wurden in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert, dann wurde 4 h lang ein langsamer HCl-Strom durchgeleitet, wobei das NiS teilweise in Lösung ging und die Lösung sich blau färbte. Nach dem Filtrieren des nicht umgesetzten NiS (0,22 g) wurde dem Filtrat  $\text{CCl}_4$  zugesetzt, worauf  $(\text{PPh}_4)_2[\text{NiCl}_4]$  auskristallisierte, das abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde. – Ausbeute 2,0 g (73% bezogen auf umgesetztes NiS).

$\text{PC}_{48}\text{H}_{40}\text{NiCl}_4$  (879,32)

Ber. C 65,57 H 4,58 Cl 16,13,  
Gef. C 65,76 H 4,71 Cl 15,99.

*[Na-15-Krone-5]<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>]*

0,49 g  $\text{NiCl}_2$  (3,75 mmol) wurden in 20 ml MeCN suspendiert. Nach Zugabe von 0,30 g  $\text{Na}_2\text{S}$  (3,8 mmol) wurde eine Lösung von 1,5 ml 15-Krone-5 (7,5 mmol) in 20 ml MeCN hinzugegeben. Der gebildete schwarze Niederschlag (NiS) wurde abfiltriert, aus dem Filtrat schieden sich bei

$5^\circ\text{C}$  blaue Kristalle aus, die abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurden. – Ausbeute 0,49 g (19%).

$\text{Na}_2\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_{10}\text{NiCl}_4$  (687,04)

Ber. C 34,96 H 5,87 Cl 20,64,  
Gef. C 34,27 H 5,83 Cl 20,09.

Zur *Kristallstrukturanalyse* wurde je ein Einkristall, der sich in einer Kapillare aus Quarzglas befand, mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf Nonius mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) vermessen. Eine geeignete Kristallqualität sowie die Auslöschungsgesetze waren zuvor mittels Präzessionsaufnahmen festgestellt worden. Wegen geringer Absorptionseffekte wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet. Die Auswertung der Daten erfolgte mit den Programmen SHELXS-86 [8], SHELX-76 [9] und ORTEP [10] mit Atomformfaktoren nach [11] und Werten  $f'$  und  $f''$  nach [12]. Bei [Na-15-Krone-5]<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>] nimmt der Kronenether an Na(2) fehlgeordnet zwei Positionen ein, deren Besetzungswahrscheinlichkeiten verfeinert wurden. Weitere Einzelheiten siehe Tab. I. Die Atomkoordinaten sind in Tab. III und IV aufge-

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter U für den isotropen (C-Atome) bzw. äquivalenten isotropen [13] Temperaturfaktor ( $\text{\AA}^2$ ) für  $(\text{PPh}_4)_2[\text{NiCl}_4]$ .

Atom	x	y	z	U
Ni	0,5000	0,54457(5)	0,2500	0,0421(4)
Cl(1)	0,6229(1)	0,4768(1)	0,18994(8)	0,0588(6)
Cl(2)	0,6018(2)	0,6128(1)	0,3233(1)	0,0712(6)
P	0,4093(1)	0,13240(7)	0,07662(7)	0,0385(5)
C(11)	0,2846(3)	0,0729(2)	-0,0268(2)	0,053(1)
C(12)	0,1801(3)	0,0505(2)	-0,0611(2)	0,061(2)
C(13)	0,0649(3)	0,0633(2)	-0,0361(2)	0,054(1)
C(14)	0,0542(3)	0,0985(2)	0,0232(2)	0,057(2)
C(15)	0,1588(3)	0,1209(2)	0,0575(2)	0,045(1)
C(16)	0,2740(3)	0,1081(2)	0,0325(2)	0,038(1)
C(21)	0,4243(3)	0,2666(2)	0,1270(2)	0,052(1)
C(22)	0,4002(3)	0,3168(2)	0,1739(2)	0,065(2)
C(23)	0,3315(3)	0,3004(2)	0,2285(2)	0,065(2)
C(24)	0,2869(3)	0,2338(2)	0,2362(2)	0,064(2)
C(25)	0,3110(3)	0,1836(2)	0,1893(2)	0,055(1)
C(26)	0,3797(3)	0,2000(2)	0,1347(2)	0,042(1)
C(31)	0,6369(3)	0,1366(2)	0,0162(2)	0,058(2)
C(32)	0,7175(3)	0,1603(2)	-0,0308(2)	0,078(2)
C(33)	0,6789(3)	0,2090(2)	-0,0771(2)	0,070(2)
C(34)	0,5595(3)	0,2341(2)	-0,0765(2)	0,069(2)
C(35)	0,4789(3)	0,2104(2)	-0,0295(2)	0,059(2)
C(36)	0,5176(3)	0,1617(2)	0,0168(2)	0,046(1)
C(41)	0,4184(3)	-0,0046(2)	0,1143(2)	0,045(1)
C(42)	0,4717(3)	-0,0605(2)	0,1470(2)	0,055(1)
C(43)	0,5760(3)	-0,0511(2)	0,1867(2)	0,058(2)
C(44)	0,6271(3)	0,0142(2)	0,1939(2)	0,065(2)
C(45)	0,5737(3)	0,0702(2)	0,1613(2)	0,048(1)
C(46)	0,4694(3)	0,0608(2)	0,1215(2)	0,040(1)

Tab. IV. Atomkoordinaten und Parameter U für den isotropen (mit \* markierte Atome) bzw. äquivalenten isotropen [13] Temperaturfaktor ( $\text{\AA}^2$ ) für  $[\text{Na-15-Krone-5}]_2[\text{NiCl}_4]$ . Der Kronenether an Na(2) nimmt statistisch zwei Lagen mit Besetzungswahrscheinlichkeiten von 0,64(1) bzw. 0,36 ein; O-Atome der letzteren sind mit O' markiert, die Lagen der zugehörigen C-Atome konnten nicht zuverlässig verfeinert werden, sie wurden nicht berücksichtigt.

Atom	x	y	z	U'
Ni	0,7258(1)	0,0451(1)	0,24796(6)	0,0443(4)
Cl(1)	0,6370(3)	0,2145(2)	0,2229(1)	0,062(1)
Cl(2)	0,5390(2)	-0,1584(2)	0,2529(1)	0,060(1)
Cl(3)	0,8649(3)	0,0277(3)	0,1546(1)	0,073(1)
Cl(4)	0,8780(3)	0,1378(3)	0,3667(2)	0,086(1)
Na(1)	-0,1861(3)	0,3070(3)	0,1191(2)	0,051(1)
O(1)	0,0782(6)	0,4638(7)	0,1443(4)	0,068(3)
O(2)	-0,1300(7)	0,5615(7)	0,2055(4)	0,084(3)
O(3)	-0,3544(7)	0,4320(8)	0,0734(4)	0,072(3)
O(4)	-0,3581(6)	0,1593(6)	-0,0057(3)	0,063(2)
O(5)	-0,0649(7)	0,2512(7)	0,0019(3)	0,066(3)
C(1)	0,116(1)	0,619(1)	0,1806(7)	0,099(5)
C(2)	0,029(1)	0,633(1)	0,2384(8)	0,124(6)
C(3)	-0,202(1)	0,645(1)	0,1766(6)	0,094(6)
C(4)	-0,361(1)	0,541(1)	0,1416(6)	0,085(5)
C(5)	-0,493(1)	0,307(1)	0,0393(7)	0,080(5)
C(6)	-0,474(1)	0,206(1)	-0,0311(6)	0,076(5)
C(7)	-0,305(1)	0,095(1)	-0,0722(5)	0,072(4)
C(8)	-0,157(1)	0,096(1)	-0,0407(6)	0,075(4)
C(9)	0,085(1)	0,278(1)	0,0349(6)	0,077(5)
C(10)	0,1524(9)	0,442(1)	0,0808(6)	0,077(5)
Na(2)	0,1671(3)	0,2735(4)	0,4124(2)	0,060(1)
O(6)	0,279(1)	0,305(2)	0,5455(8)	0,112(5)*
O(7)	0,204(1)	0,519(1)	0,4989(8)	0,101(5)*

O(8)	0,264(1)	0,475(1)	0,3426(7)	0,072(4)*
O(9)	0,307(1)	0,212(1)	0,3127(6)	0,079(4)*
O(10)	0,235(1)	0,065(1)	0,4211(8)	0,093(4)*
C(11)	0,230(1)	0,400(1)	0,6015(8)	0,119(5)*
C(12)	0,274(2)	0,556(2)	0,564(1)	0,176(7)*
C(13)	0,240(2)	0,624(2)	0,468(1)	0,155(6)*
C(14)	0,337(1)	0,604(2)	0,3941(8)	0,129(5)*
C(15)	0,336(1)	0,446(1)	0,2903(7)	0,099(4)*
C(16)	0,285(1)	0,258(2)	0,2531(9)	0,136(5)*
C(17)	0,295(1)	0,069(1)	0,2905(7)	0,104(4)*
C(18)	0,321(2)	0,030(2)	0,3818(9)	0,140(5)*
C(19)	0,283(1)	0,061(2)	0,4945(8)	0,118(5)*
C(20)	0,215(2)	0,187(2)	0,571(1)	0,163(7)*
O'(6)	0,259(3)	0,167(3)	0,520(2)	0,12(1)*
O'(7)	0,165(3)	0,413(3)	0,549(2)	0,13(1)*
O'(8)	0,212(3)	0,523(3)	0,407(2)	0,117(9)*
O'(9)	0,322(2)	0,328(2)	0,325(1)	0,078(7)*
O'(10)	0,239(2)	0,056(2)	0,349(1)	0,080(7)*

führt. Die Parameter der anisotropen thermischen Schwingung und die Listen der Strukturparameter sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, in D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt. Sie können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54387, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] D. Reinen, R. Allmann, G. Baum, B. Jacob, U. Kaschuba, W. Massa und G. J. Miller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **548**, 7 (1987).
- [2] D. Reinen, M. Atanosov, G. S. Nikolov und F. Steffens, *Inorg. Chem.* **27**, 1678 (1988); dort weitere Literatur.
- [3] J. R. Wiesner, R. C. Srivastava, C. H. L. Kennard, M. DiVaira und E. C. Lingafelter, *Acta Crystallogr.* **23**, 565 (1967).
- [4] P. Pauling, *Inorg. Chem.* **5**, 1498 (1966).
- [5] G. D. Stucky, J. B. Folkers und T. J. Kistenmacher, *Acta Crystallogr.* **23**, 1064 (1967).
- [6] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 3. Aufl., F. Enke, Stuttgart (1975).
- [7] V. Krug, G. Koellner und U. Müller, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1501 (1988).
- [8] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen (1986).
- [9] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).
- [10] C. K. Johnson, *ORTEP*, Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
- [11] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A 24**, 321 (1968).
- [12] D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [13] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).