

Kristallstruktur des „supramolekularen“ Quecksilber(II)chlorid-thiocyanat-Hexamethylenetetramin-Addukts $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$

Crystal Structure of the “Supramolecular” Mercury(II) Chloride Thiocyanate Hexamethylenetetramine Adduct $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$

Joachim Pickardt*, Gill-Taik Gong, Dietmar Röleke

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

Z. Naturforsch. **49b**, 321–324 (1994); eingegangen am 18. November 1993

Hexamethylenetetramine Complexes, Mercury(II) Chloride Thiocyanate Adduct, Crystal Structure

Crystals of the adduct $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ were obtained from an aqueous solution containing 0.1 mol/l hexamethylenetetramine and 0.05 mol/l potassium thiocyanate and mercury(II) chloride. The compound crystallizes monoclinically; space group $P2_1/n$, $a = 767.3(4)$, $b = 1854.7(7)$, $c = 872.5(7)$ pm, and $\beta = 101.48(5)^\circ$. The structure consists of a network of chains $-\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}-\text{Hg}-$ and $-(\text{Cl}-\text{Hg})_2\text{NCS}-\text{Hg}-\text{SCN}-(\text{Hg}-\text{Cl})_2-$ which share common Hg atoms and form distorted hexagonal and trigonal channels. The hexamethylenetetramine molecules lie in the hexagonal channels. They act as μ_3 bridging ligands, forming bonds to two Hg atoms in a given layer, and an additional bond to a Hg atom a neighbouring layer.

Einleitung

Der Aufbau neuer „supramolekularer“ Verbindungen mit gewünschten Strukturen und Eigenschaften gewinnt zunehmend an Interesse. Neue Typen anorganischer dreidimensionaler Verbindungen mit großen Hohlräumen und Kanälen werden auch im Hinblick auf mögliche Anwendungen als Molekularsiebe und Katalysatoren untersucht [1]. So wurde vor einiger Zeit eine Additionsverbindung von Cadmiumcyanid und Hexamethylenetetramin, $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot 1/3 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, als Beispiel eines neuen Typs derartiger Verbindungen mit einer „Bienenwabenstruktur“ vorgestellt [2]. Wir konnten kürzlich im System $\text{Cd}(\text{CN})_2$ -Hexamethylenetetramin eine weitere Phase, die Verbindung $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot 2/3 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, darstellen und ihre Kristallstruktur bestimmen [3]. In diesem Zusammenhang interessiert uns, ob auch mit anderen Metallhalogeniden und -pseudohalogeniden und Hexamethylenetetramin ähnliche supramolekulare Strukturen erhalten werden können, und wir haben daher u. a. die Reaktionen diesesamins mit Quecksilber(II)-halogeniden und -pseudohalogeniden untersucht. Im System $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ -Hexamethylenetetramin sind bisher zwei Verbindungen bekannt, deren Kri-

stallstrukturen bestimmt wurden: $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ [4] und $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ [5]. Bei der Umsetzung von HgCl_2 mit KSCN und Hexamethylenetetramin konnten wir nun ein gemischtes Quecksilber(II)chlorid-thiocyanat-Addukt der formalen Zusammensetzung $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ in kristalliner Form erhalten, das, wie die Kristallstrukturanalyse zeigt, einen ganz ähnlichen Aufbau wie die Verbindung $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot 2/3 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ besitzt.

Experimentelles

Kristalle der Verbindungen wurden aus einer wässrigen Lösung, die 0,1 mol/l Hexamethylenetetramin und je 0,05 mol/l KSCN und Quecksilber(II)chlorid enthielt, in Form gelblicher Prismen erhalten. Die Verbindung wurde IR-spektroskopisch sowie durch CHN-Analyse charakterisiert.

$\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (1140,15 g/mol)

Ber. C 14,7 H 2,1 N 12,3%,

Gef. C 14,9 H 2,1 N 12,3%.

Ein geeigneter Einkristall wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer Syntex $P2_1$ untersucht (MoK α -Strahlung, $\lambda = 71,069$ pm, Graphitmonochromator, Raumtemperatur). Die wichtigsten Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. I zusammengefaßt. Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung von 25 Reflexen bestimmt. Die Intensitäten wurden einer Lorentz-, Polarisations- sowie einer empirischen Absorptionskorrektur (DIFABS [6]) unterworfen. Die

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Pickardt.

Tab. I. Kristallstrukturdaten für $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$.

Formel	$\text{Hg}_3\text{Cl}_4\text{S}_2\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_{10}$
M_r	1140,15
Kristallgröße [mm^3]	$0,25 \times 0,35 \times 0,3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2/n$ (Nr. 14)
a [pm]	767,3(4)
b [pm]	1854,7(7)
c [pm]	872,5(7)
β [$^\circ$]	101,48(5)
V [m^3]	$1216,8 \cdot 10^{-30}$
Z	2
D_{ber} [g/cm^3]	3,11
$\mu(\text{Mo}-\text{K}\alpha)$ [cm^{-1}]	195,1
$F(000)$ [e]	1036
Scan	ω -Scan
Meßbereich	$2\theta \leq 55^\circ$
hkl -Bereich	$\pm 9, +24, +11$
Reflexe (gem./unabh.)	3116/2619
R_{int}	0,123
Reflexe beob. [$I \geq 2\sigma(I)$]	2110
Korrekturen	Lorentz-, Polarisationsfaktor, Absorption empirisch (DIFABS), min./max. Abs.-Korrekturfaktor 0,793/1,333
$\Delta\rho_{\text{fin.}}$ (max./min.) [$e/\text{\AA}^3$]	2,87/-3,13 (bei Hg-Atomen)
Verfeinerung	Minimieren von $\Sigma w(F_o - F_c)^2$
Anzahl der verfeinerten Parameter	151
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0,059
$wR = [\Sigma w(F_o - F_c)^2 / \Sigma wF_o^2]^{1/2}$	0,062
Wichtung	$1/[\sigma^2(F_o) + 0,0035 \cdot F_o^2]$

Struktur wurde mittels Patterson-Methoden gelöst (SHELXS-86 [7]). Die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (SHELX-76 [8]), die Positionen der Wasserstoffatome unter Annahme von sp^3 -Hybridisierung an den Kohlenstoffatomen berechnet und mit festen Temperaturfaktoren von $8,0 \times 10^4 \text{ pm}^2$ dem Strukturmodell hinzugefügt. Geometrieberechnungen und die Anfertigung der Abbildungen erfolgten mit den Programmen PLATON und PLUTON [9]. Tab. II enthält die Atomkoordinaten, Tab. III wichtige Abstände und Winkel. Abb. 1 zeigt die im Kristall vorliegende Raumnetzstruktur, Abb. 2 einen Ausschnitt mit zwei über eine Cl-Brücke verknüpften Hg-Ionen*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 400449, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. II. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) für $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$.

Atom	x	y	z	U_{eq}^*
Hg 1	0,5	0,5	0,5	0,0257(3)
Hg 2	0,13459(7)	0,25869(3)	0,53873(7)	0,0167(2)
Cl 1	0,2720(6)	0,3786(3)	0,4586(6)	0,034(1)
Cl 2	0,3690(6)	0,2282(3)	0,7942(5)	0,031(1)
S 1	0,1358(6)	0,0228(3)	0,7722(5)	0,031(1)
N 1	0,2831(17)	0,1761(7)	0,3949(15)	0,020(3)
N 2	0,2446(16)	0,0822(7)	0,1930(15)	0,019(4)
N 3	0,4726(16)	0,1745(7)	0,1999(14)	0,016(3)
N 4	0,5042(18)	0,0805(8)	0,3986(17)	0,024(4)
N 5	-0,0296(23)	0,1439(9)	0,6169(21)	0,038(5)
C 1	0,1549(22)	0,1277(8)	0,2901(19)	0,022(4)
C 2	0,3357(21)	0,1273(9)	0,0984(19)	0,023(4)
C 3	0,3736(22)	0,0375(10)	0,3000(22)	0,031(6)
C 4	0,3803(20)	0,2214(10)	0,3000(18)	0,023(4)
C 5	0,4169(23)	0,1273(9)	0,4967(20)	0,025(5)
C 6	0,5984(21)	0,1247(9)	0,3038(20)	0,023(5)
C 7	0,0340(25)	0,0937(10)	0,6850(20)	0,029(5)

$$* U_{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Ergebnisse

Während bei der Reaktion von Hexamethylentetramin mit HgCl_2 allein ein Salz $[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_4][\text{HgCl}_3]$ entsteht [10], erfolgt unter den hier gewählten Bedingungen die Bildung einer „supramolekularen“

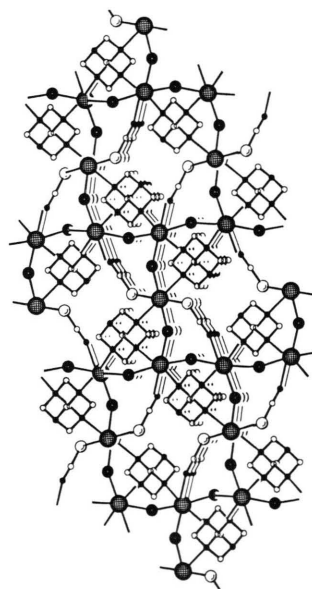


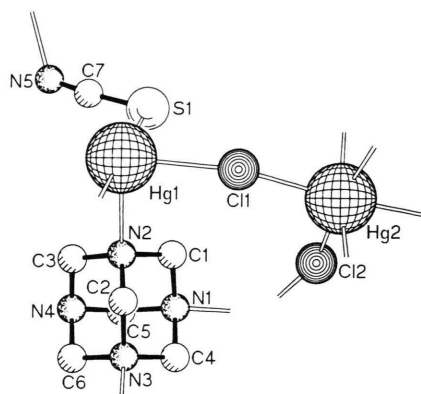
Abb. 1. Ausschnitt aus der „supramolekularen“ Struktur von $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (Blick in Richtung der Kanäle).

Tab. III. Wichtige Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) für $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$.

Hg1–Cl1	283,1(5)	Cl1–Hg1–S1 ^{iv}	96,4(2)
Hg1–S1 ^{iv}	245,8(4)	Cl1–Hg1–N2 ⁱⁱ	88,0(3)
Hg1–N2 ⁱⁱ	273(1)	S1 ^{iv} –Hg1–N2 ^{vi}	87,0(3)
Hg2–Cl1	261,5(5)	Cl1–Hg2–Cl2	99,5(2)
Hg2–Cl2	263,2(4)	Cl1–Hg2–Cl2 ⁱⁱⁱ	89,6(2)
Hg2–Cl2 ⁱⁱⁱ	265,2(4)	Cl2–Hg2–Cl2 ⁱⁱⁱ	170,8(1)
Hg2–N1	241(1)	Cl1–Hg2–N1	98,3(3)
Hg2–N3 ⁱ	240(1)	Cl1–Hg2–N3 ⁱ	90,1(3)
Hg2–N5	263(2)	Cl1–Hg2–N5	175,1(4)
S1–C7	164(2)	Cl2–Hg2–N1	89,4(3)
N1–C1	150(2)	Cl2 ⁱⁱⁱ –Hg2–N1	90,4(3)
N1–C4	148(2)	Cl2–Hg2–N3 ⁱ	87,8(3)
N1–C5	152(2)	Cl2 ⁱⁱⁱ –Hg2–N3 ⁱ	91,1(3)
N2–C1	146(2)	Cl2–Hg2–N5	83,6(4)
N2–C2	145(2)	Cl2 ⁱⁱⁱ –Hg2–N5	87,2(4)
N2–C3	147(2)	N1–Hg2–N3 ⁱ	171,5(4)
N3–C2	151(2)	N1–Hg2–N5	85,5(5)
N3–C4	151(2)	N3 ⁱ –Hg2–N5	86,3(5)
N3–C6	150(2)	Hg1–Cl1–Hg2	156,1(2)
N4–C3	143(2)	Hg2–Cl2–Hg2 ⁱⁱ	61,4(2)
N4–C5	147(2)	Hg1 ^v –S1–C7	105,9(7)
N4–C6	146(2)	Hg2–N5–C7	127,5(1)
N5–C7	116(3)	S1–C7–N5	175,4(2)

Symmetriecode: ⁱ = $x - 0,5, 0,5 - y, 0,5 + z$; ⁱⁱ = $0,5 + x, 0,5 - y, 0,5 + z$; ⁱⁱⁱ = $x - 0,5, 0,5 - y, z - 0,5$; ^{iv} = $0,5 + x, 0,5 - y, z - 0,5$; ^v = $0,5 - x, y - 0,5, 1,5 - z$; ^{vi} = $0,5 - x, 0,5 + y, 0,5 - z$.

Verbindung, in der HgCl_2 und $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in geordneter Weise eingebaut werden. Entsprechend der Stöchiometrie besetzen die Hg-Ionen der $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ -Gruppen spezielle zweizählige Lagen, die Hg-Ionen der HgCl_2 -Gruppen dagegen allgemeine vierzählige Lagen in der Elementarzelle. Alle Chlorid- oder Thiocyanat-Ionen fungieren als zweizählige Brückenliganden. Es entstehen so zwei verschiedene Kettensysteme, zum einen nur durch Cl-Ionen verbrückte Ketten $-\text{Hg}-\text{Cl}-\text{Hg}-$, die in Richtung der *ac*-Diagonalen bei $y \approx 1/4$ bzw. $3/4$ verlaufen, sowie Ketten $-(\text{Cl}-\text{Hg}-)_2\text{NCS}-\text{Hg}-\text{SCN}-(\text{Hg}-\text{Cl})_2-$ (vgl. Abb. 1), die sich in etwa in *bc*-Diagonalrichtung im Kristall erstrecken. Die beiden Kettensysteme sind über gemeinsame Hg-Atome vernetzt. Dabei werden in *a*-Richtung verlaufende, ungleichseitige sechseckige Kanäle gebildet sowie dreieckige Kanäle, von denen je sechs die sechseckigen sternförmig umgeben. Die Hexamethylentetramin-Moleküle befinden sich in den sechseckigen Kanälen. Sie fungieren als μ_3 -Brückenliganden und verbrücken über *trans*-ständige N-Atome je zwei Hg-Ionen in der gleichen Schicht, bilden jedoch dar-

Abb. 2. Ausschnitt aus einer $-\text{NCS}-\text{Hg}-\text{Cl}-\text{Hg}-$ Kette mit Numerierungsschema (H-Atome nicht eingezeichnet).

über hinaus über ein *cis*-ständiges N-Atom eine Brücke zu einem Hg-Atom in einer darüber- bzw. darunterliegenden Schicht.

Die Verbindung entspricht im Strukturtyp dem von uns kürzlich dargestellten Addukt $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot 2/3 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, das in Analogie zum Hg-Komplex auch als $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ formuliert werden könnte. Der Unterschied besteht lediglich darin, daß die Cd-Verbindung nur $-\text{Cd}-\text{CN}-\text{Cd}-\text{NC}$ -Ketten enthält und damit eine höhere Symmetrie aufweist.

Die beiden Hg-Atome besitzen eine leicht verzerrte oktaedrische Koordination, die maximale Abweichung von den idealen Oktaederwinkeln beträgt für Hg1 etwa 6° , für Hg2 etwa 10° . Dagegen sind die Hg-Atome in den Verbindungen $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ [4] und $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ [5] verzerrt tetragonal-pyramidal koordiniert.

Das Quecksilberatom Hg1 liegt auf einem Inversionszentrum und ist daher jeweils *trans*-ständig von den Schwefelatomen S1 zweier SCN-Gruppen, zwei Cl-Atomen (Cl1) und den Stickstoffatomen (N2) zweier Hexamethylentetramin-Moleküle koordiniert. Der Abstand $\text{Hg1}-\text{S1}$ ist mit 245,8(4) pm signifikant größer als die Hg–S-Abstände in $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ von 238,1(6) pm [11] oder Zinnober (236 pm) [12], entspricht dagegen gut dem Abstand von 246 pm in $\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6$ [13] für SCN-Gruppen, welche die Hg- und die Co-Atome in dieser Verbindung verbrücken; er ist nur geringfügig größer als die Hg–S-Abstände in $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ und $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, die 243,0(4)

bzw. 244,9(2) pm betragen. Der Winkel Hg–S–C ist mit 105,9(7)° gegenüber dem entsprechenden Winkel in $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ von 97,6(5)° deutlich aufgeweitet und ist auch größer als der Winkel in den reinen Thiocyanat-Hexamethylentetramin-Addukten, die bei etwa 100° liegen. Die Atomabstände in den Thiocyanatgruppen sind mit S–C 164(2) und C–N 116(3) pm vergleichbar mit denen in $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, wo sie Werte von 162(2) und 118(3) pm aufweisen. Die S–C–N-Bindung ist mit 175,4(2)° leicht gewinkelt, für $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ wurde ein Winkel von 177,5(13)° gefunden.

Das Quecksilberatom Hg2 besetzt eine allgemeine Lage und ist koordiniert von zwei Chloratomen Cl1 und Cl2, die einen Bindungswinkel Cl1–Hg2–Cl2 von 99,5(2)° einschließen und Abstände von 261,5(5) bzw. 263,2(4) pm aufweisen, einem Chloratom Cl2ⁱⁱⁱ einer benachbarten HgCl_2 -Einheit *trans*-ständig zu Cl2 mit einem Winkel Cl2–Hg–Cl2ⁱⁱⁱ von 170,8(1)° und einem Abstand von 265,2(4) pm, einem Stickstoffatom N5 einer $(\text{NCS})_2\text{Hg}$ -Einheit im Abstand 263(2) pm sowie von zwei Stickstoffatomen N1 und N3ⁱ zweier Hexamethylentetramin-Moleküle. Die Hg–Cl-Abstände sind signifikant länger als die bindenden Abstände in HgCl_2 , die im Mittel 229 pm betragen [14], dagegen kürzer als die Bindungen im Pyridin-Komplex $\text{HgCl}_2(\text{py})_2$ [15], die Längen von etwa 276 pm aufweisen; sie entsprechen dem kürzesten Hg–Cl-Abstand im HgCl_2 -Komplex mit dem makrocyclischen Liganden 1,5,9,13-Tetra-

azacyclohexadecan, für den zwei recht unterschiedliche Hg–Cl-Bindungen mit 264(2) und 283(2) pm gefunden wurden [16]. Der Abstand Hg2–N5 für die Hg2–NCS-Brückenbindung ist kürzer als in $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ selbst, wo er 281(1) pm beträgt und auch kürzer als in den $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ -Hexamethylentetramin-Komplexen, in denen er bei 277 pm liegt.

Die Quecksilber–Stickstoff-Bindungsabstände zu den Hexamethylentetramin-Molekülen sind für die beiden Hg-Atome stark unterschiedlich, nämlich 273(1) pm für Hg 1 und *ca.* 240 pm für Hg 2; für die $\text{Hg}(\text{SCN})$ -Hexamethylentetramin-Komplexe liegen sie bei 250 pm. Ähnlich große Unterschiede wurden auch für die Cadmium–Hexamethylentetramin-Bindungen in $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot 2/3 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ gefunden, das einen vergleichbaren Aufbau zeigt und ebenfalls ein Metallatom auf einer speziellen und das andere auf einer allgemeinen Lage enthält. Sie sind vermutlich auf sterische Ursachen, begründet im großen Raumbedarf der Hexamethylentetramin-Moleküle, zurückzuführen. Die Geometrie der Hexamethylentetramin-Moleküle selbst wird durch die Komplexbildung nur unwesentlich verändert, Bindungsabstände und -winkel weichen nicht signifikant von denen im unkomplexierten Molekül ab [17].

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] R. C. Haushalter, L. A. Mundi, *Chem. Mater.* **4**, 31 (1992).
 - [2] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, J. Liu, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3045 (1991).
 - [3] J. Pickardt, G.-T. Gong, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
 - [4] T. C. W. Mak, Y.-K. Wu, *Inorg. Chim. Acta* **104**, 149 (1985).
 - [5] T. C. W. Mak, Y.-K. Wu, *Inorg. Chim. Acta* **121**, L 37 (1986).
 - [6] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A 39**, 158 (1983).
 - [7] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen (1986).
 - [8] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England (1976).
 - [9] A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **A 46**, C 34 (1990).
 - [10] J. Pickardt, Th. Schendler, *Z. Naturforsch.* **37b**, 930 (1982).
 - [11] A. L. Beauchamp, D. Goutier, *Can. J. Chem.* **50**, 977 (1972).
 - [12] K. L. Aurivillius, *Acta Chem. Scand.* **4**, 1413 (1950).
 - [13] R. Grønbaek, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **47**, 1889 (1964).
 - [14] V. Subramanian, K. Seff, *Acta Crystallogr.* **B 36**, 2132 (1980).
 - [15] A. J. Canty, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 15.
 - [16] N. W. Alcock, E. H. Curzon, P. Moore, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2813.
 - [17] L. N. Becka, D. W. J. Cruickshank, *Proc. Royal Soc.* **A 273**, 435 (1963).