

Die Kristall- und Molekülstruktur von Phenanthren-chromtricarbonyl

VON H. DEUSCHEL UND W. HOPPE

*Abteilung für Röntgenstrukturforschung am Max-Planck-Institut für Eiweiss- und Lederforschung, München,
und Abteilung für Strukturforschung am Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule,
München, Deutschland*

(Eingegangen am 14. Mai 1963 und wiedereingereicht am 26. August 1963)

Phenanthrenchromiumtricarbonyl crystallizes in the space group $P2_1/a$ with

$$a = 14.06, b = 11.68, c = 8.63 \text{ \AA}; \beta = 102^\circ,$$

density $D_m = 1.508 \text{ g.cm}^{-3}$ and 4 molecules per unit cell. The structure has been determined from 3 electron density projections parallel to the crystallographic axes. The pyramidal $\text{Cr}(\text{CO})_3$ group is bonded to one of the outer rings of the phenanthrene molecule.

Einleitung

In den letzten Jahren gelang die Synthese einer grossen Anzahl von π -Komplexen der Übergangsmetalle mit benzoiden Ringsystemen. Im Falle des $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cr}(\text{CO})_3$ interessiert besonders, ob der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex am Mittel- oder Seitenring des Phenanthrens gebunden ist. Zur Entscheidung dieser Frage sowie zur Definition der Molekülgeometrie wurde daher eine Strukturanalyse dieses Komplexes durchgeführt.

Kristallographische Daten

Phenanthrenchromtricarbonyl wurde erstmals von Dr. N. Kriebitzsch durch Reaktion von Phenanthren mit Chromhexacarbonyl dargestellt und freundlicherweise für die Strukturanalyse zur Verfügung gestellt (Fischer, Kriebitzsch & Fischer, 1959).

Zur Züchtung von Einkristallen wurde die erhaltene rote Substanz mit möglichst wenig absolutem Benzol kalt aufgenommen und bis zur beginnenden Trübung mit absolutem Petroläther versetzt. Nach 14-tägigem Stehen im Eisschrank schiedem sich grosse orangefarbene Kristalle mit dem Schmelzpunkt $158\text{--}160^\circ\text{C}$ ab. Aus photographischen Aufnahmen mit der Präzessionskamera ergab sich eine monokline Elementarzelle mit den Abmessungen:

$$a = 14,06 \pm 0,04, \quad b = 11,68 \pm 0,04, \quad c = 8,63 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ \beta = 102^\circ \pm 0,5^\circ.$$

Aus den Auslöschungsbedingungen $h0l:h=2n+1$ und $0k0:k=2n+1$ folgt die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/a$. Die Dichte wurde nach der Schwabemethode mit Kaliumjodidlösung bei 21°C bestimmt und ergab den Wert $d = 1,508 \text{ g.cm}^{-3}$. Mit 4 Molekülen in der Elementarzelle errechnet sich die röntgenographische Dichte zu $1,506 \text{ g.cm}^{-3}$.

Der lineare Absorptionskoeffizient beträgt für $\text{Mo } K\alpha$ $8,6 \text{ cm}^{-1}$, für $\text{Cu } K\alpha$ $73,0 \text{ cm}^{-1}$.

Die Intensitätsdaten für die $h0l$ - und $hk0$ -Projektion wurden nach dem Mehrfilmverfahren aus Weissenberg-Aufnahmen mit $\text{Cu } K\alpha$ -Strahlung entnommen, die Intensitäten der $0kl$ -Projektion aus Aufnahmen mit der Präzessionskamera und $\text{Mo } K\alpha$ -Strahlung. Die Intensitätswerte wurden mit einem in unserem Institut entwickelten integrierenden Photometer vermessen. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden, da entsprechend kleine Kristalle verwendet wurden.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Mit der Methode der diffusen Röntgenstreuung wurden zunächst die Orientierungsparameter des Phenanthrenmoleküls in der Elementarzelle bestimmt. Wie bereits in einer Reihe von Arbeiten (Hoppe 1956, 1959) gezeigt wurde, werden hierbei die überlagerten Fouriertransformierten von starren Molekülen — wie sie vor allem aromatische Ringsysteme darstellen — abgebildet. Die Fouriertransformierte von Phenanthren zeigt eine hexagonale Anordnung von Maxima, die den reziproken Raum als Stäbe durchziehen. Wir haben dieses Stabsystem in mehreren Zwischenschichtlinien-aufnahmen bei verschiedener Kristallorientierung ausgemessen ($\text{Mo } K\alpha$, Präzessionskamera). Hierbei ist bemerkenswert, dass sich der Phenanthrenring trotz der Anwesenheit der stark streuenden $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe in der diffusen Streuung heraushebt.

Aus der Orientierung dieses diffusen Stabsystems im Untergrund ergab sich die Neigung der Phenanthrenebene zu etwa 35° gegen die $[010]$ -Ebene.

Die Koordinaten des Chromatoms wurden aus zuspitzten Pattersonprojektionen zu $x = 0,071, y = 0,285$ und $z = -0,188$ ermittelt. Es lässt sich abschätzen, dass das Chromatom für etwa 85 % aller Reflexe das richtige Vorzeichen bestimmt. Mit den Vorzeichen des Schweratoms wurden nun Fouriersynthesen in der $[010]$ - und $[100]$ -Projektion berechnet.

Erst nach Diskussion einer Reihe von Strukturmodellen gelang es, eines davon unter Verwendung der Kenntnis der Molekülorientierung aus der diffusen Streuung in beide Projektionen sehr gut einzupassen. Die R -Faktoren waren:

$$R_{(h0l)}=0,36 \text{ und } R_{(0kl)}=0,36 .$$

Zur weiteren Bestätigung des Strukturmodelles wurden mit den aus diesen beiden Projektionen erhaltenen Atomparametern die Vorzeichen für die

[001]-Projektion berechnet und in einer daran anschließenden Fouriersynthese eingesetzt. Alle Atome der Struktur liessen sich auch in diesem Fourierdiagramm mit Maxima der Elektronendichte belegen. Der R -Faktor war $R_{(hko)}=0,30$.

Sämtliche Projektionen wurden zuerst mit Differenzfouriersynthesen, später nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Bei den Rechnungen nach der letzten Methode wurden sich überlagernde Atome abwechselnd festgehalten.

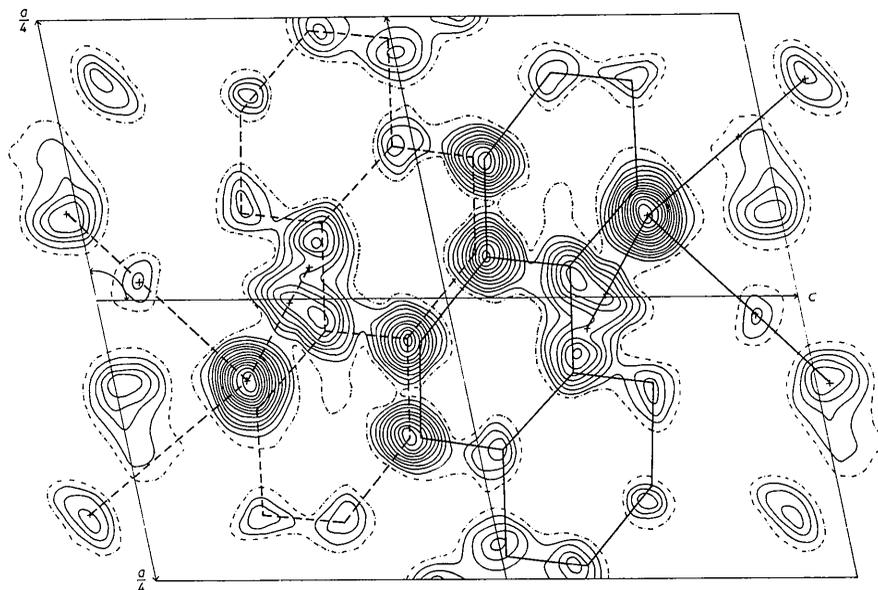


Fig. 1. Elektronendichteprojektion [010].

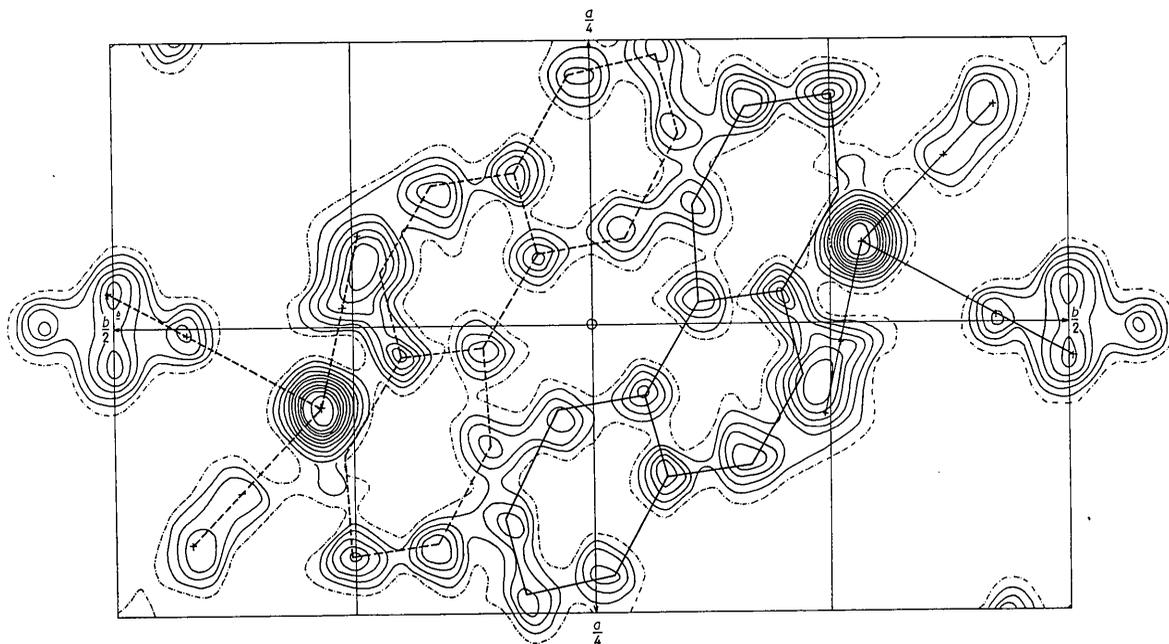


Fig. 2. Elektronendichteprojektion [001].

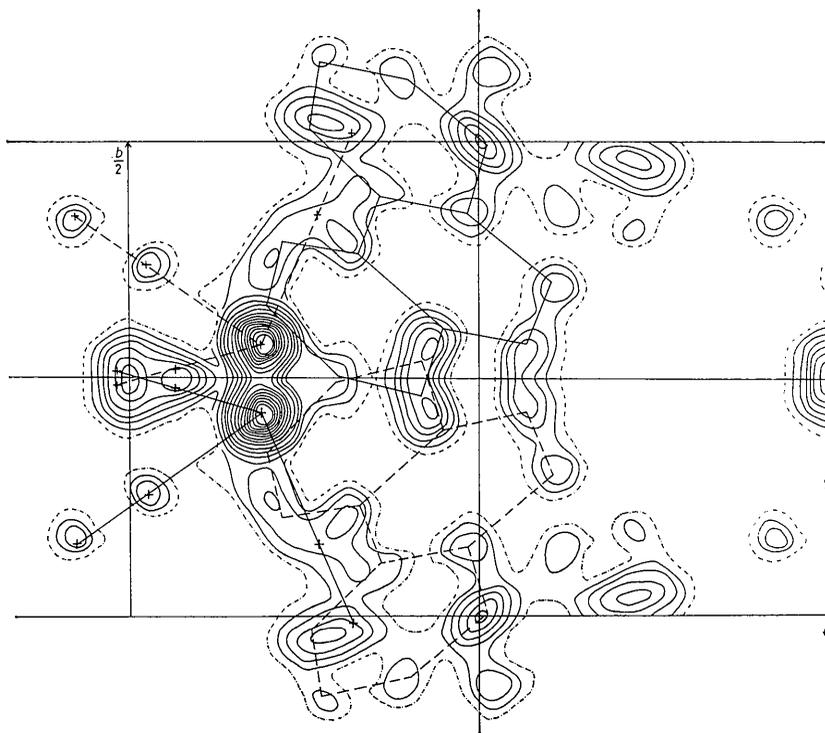


Fig. 3. Elektronendichteprojektion [100].

Die R -Faktoren (keine Einführung von Gewichten und ohne Einschluss der Struktur Faktoren mit dem Wert Null) ergaben sich zu

$$R_{(h0l)} = 0,159, R_{(0kl)} = 0,159 \text{ und } R_{(hko)} = 0,154.$$

Diese Werte sanken bei Einführung individueller isotroper Temperaturfaktoren für die einzelnen Atome auf

$$R_{(h0l)} = 0,126, R_{(0kl)} = 0,127 \text{ und } R_{(hko)} = 0,133.$$

Diskussion der Struktur

Die getrennte Verfeinerung der 3 Projektionen hatte für jeden Atomparameter 2 Werte ergeben. Wie aus Fig. 1, 2 und 3 zu ersehen ist, überlappen sich in jeder dieser 3 Projektionen Atome, deren genaue Lage daher nicht mit Sicherheit zu ermitteln ist. In Tabelle 2 wurden die gemittelten Werte aus den verfeinerten Projektionen angegeben. Fig. 4 zeigt eine schematische Darstellung des Moleküls, in welche auch die aus den Atomkoordinaten berechneten Bindungslängen eingetragen sind.

Wie ein Signifikanztest zeigt, sind diese Bindungslängen mit erheblichen Fehlern behaftet und gestatten deshalb z.B. keine einwandfreie Unterscheidung zwischen einer C-C Einfach- und Doppelbindung. Aus dem letzten Verfeinerungszyklus wurde der mittlere Fehler für die Atomkoordinaten berechnet (Cruickshank, 1959). Für die C-C Abstände ergibt sich der mittlere Fehler zu $0,09 \text{ \AA}$, für die C-O Abstände zu

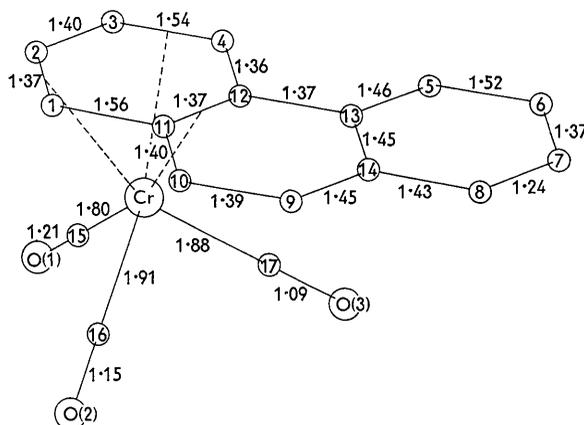


Fig. 4. Schematische Darstellung des Moleküls mit den berechneten Bindungslängen.

$0,07 \text{ \AA}$ und für die Cr-C Abstände zu $0,06 \text{ \AA}$. Verlangt man eine Signifikanz zwischen 1 % und 0,1 %, so entspricht dem z.B. bei den C-C Abständen ein Unterschied in den Bindungslängen zwischen $0,21$ und $0,28 \text{ \AA}$!

Bei Voraussetzung dieser Signifikanz können fast alle Abstände im Phenanthren Einfach- oder Doppelbindungscharakter besitzen. Wir halten es für notwendig, auf diesen Punkt besonders hinzuweisen, da häufig aus zweidimensionalen (und auch dreidimensionalen) Analysen unzulässig genau Werte für Bindungsabstände gefolgert werden.

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren von Phenanthrenchromtricarboxyl

H	K	L	F _o	F _c	h	k	l	F _o	F _c	H	K	L	F _o	F _c
1	0	0	96.1	113.7	16	0	0	19.0	20.5	1	1	1	138.8	-142.5
1	0	0	96.1	85.4	16	1	1	32.7	26.8	0	0	0	79.0	-65.2
1	0	0	38.8	-28.6	16	2	2	83.3	-98.8	0	1	1	47.6	45.0
1	0	0	28.9	-25.0	16	3	3	47.6	67.6	0	1	2	67.6	58.0
1	0	0	71.4	-75.3	16	4	4	15.4	8.3	0	1	3	18.4	15.9
1	0	0	25.3	25.3	16	5	5	37.5	-33.9	0	1	4	29.9	-27.1
1	0	0	53.1	49.8	16	6	6	45.2	-43.4	0	1	5	49.6	-50.5
1	0	0	28.2	27.8	16	7	7	23.2	-23.8	0	1	6	23.2	23.2
1	0	0	8.0	-5.1	16	8	8	25.6	31.5	0	1	7	31.5	25.5
1	0	0	79.4	-69.8	16	9	9	19.0	19.0	0	1	8	75.6	-77.4
1	0	0	6.6	-84.3	16	10	10	38.1	37.5	0	1	9	65.1	-69.3
1	0	0	82.9	87.0	16	11	11	12.5	-8.9	0	1	10	14.0	-13.4
1	0	0	56.8	57.4	16	12	12	18.4	8.9	0	1	11	48.9	48.0
1	0	0	15.4	-21.2	16	13	13	19.6	-26.8	0	1	12	15.4	18.6
1	0	0	40.7	-36.6	16	14	14	25.0	26.2	0	1	13	87.5	-87.0
1	0	0	58.6	-53.3	16	15	15	76.2	-76.8	0	1	14	10.9	-14.0
1	0	0	52.8	43.3	16	16	16	54.1	58.9	0	1	15	15.2	-17.1
1	0	0	25.6	21.5	16	17	17	35.7	37.5	0	1	16	40.2	39.5
1	0	0	38.5	39.3	16	18	18	25.6	-16.0	0	1	17	12.2	-14.8
1	0	0	48.7	40.3	16	19	19	19.6	-11.9	0	1	18	76.4	81.7
1	0	0	70.7	-71.1	16	20	20	36.5	54.1	0	1	19	48.9	46.7
1	0	0	37.4	-32.6	16	21	21	31.5	-30.3	0	1	20	31.5	30.3
1	0	0	11.3	7.3	16	22	22	37.5	37.5	0	1	21	45.9	-39.7
1	0	0	28.2	35.9	16	23	23	25.0	-17.2	0	1	22	15.9	-8.5
1	0	0	27.5	-24.9	16	24	24	16.6	-16.6	0	1	23	21.6	22.8
1	0	0	12.8	-12.8	16	25	25	13.4	-2.3	0	1	24	7.6	8.3
1	0	0	52.0	-52.0	16	26	26	20.3	6.7	0	1	25	22.8	-26.0
1	0	0	22.3	15.0	16	27	27	28.7	35.7	0	1	26	14.3	-15.3
1	0	0	55.7	53.9	16	28	28	50.0	-59.9	0	1	27	82.1	86.9
1	0	0	56.8	-59.4	16	29	29	26.8	-26.2	0	1	28	12.2	-10.2
1	0	0	40.1	-40.7	16	30	30	23.8	-24.4	0	1	29	16.7	-5.8
1	0	0	27.8	-19.4	16	31	31	30.3	-28.5	0	1	30	19.6	14.0
1	0	0	10.2	-6.9	16	32	32	42.2	-42.2	0	1	31	25.5	22.3
1	0	0	37.4	27.8	16	33	33	41.6	44.6	0	1	32	15.5	-15.2
1	0	0	4.2	-7.3	16	34	34	30.3	-26.2	0	1	33	7.7	7.9
1	0	0	47.2	-46.7	16	35	35	19.6	20.8	0	1	34	23.2	-21.6
1	0	0	6.9	-8.4	16	36	36	16.0	19.6	0	1	35	11.3	9.0
1	0	0	34.1	38.1	16	37	37	32.7	-21.4	0	1	36	6.0	7.0
1	0	0	11.7	16.1	16	38	38	70.2	70.2	0	1	37	16.6	17.5
1	0	0	37.4	-38.5	16	39	39	67.8	-69.6	0	1	38	13.8	14.1
1	0	0	68.4	-67.1	16	40	40	42.2	42.2	0	1	39	3.5	-5.4
1	0	0	39.9	-38.1	16	41	41	63.1	-33.9	0	1	40	17.3	16.6
1	0	0	38.5	36.3	16	42	42	42.8	36.9	0	1	41	11.3	9.5
1	0	0	9.5	10.2	16	43	43	56.5	-49.4	0	1	42	20.2	-21.2
1	0	0	28.9	-31.1	16	44	44	29.7	25.0	0	1	43	9.9	-5.8
1	0	0	6.6	13.2	16	45	45	13.3	-7.7	0	1	44	12.9	-1.3
1	0	0	75.5	91.3	16	46	46	41.6	33.9	0	1	45	7.7	4.2
1	0	0	50.9	43.6	16	47	47	23.8	19.6	0	1	46	1.5	-0.5
1	0	0	83.6	-77.4	16	48	48	62.5	-66.7	0	1	47	4.7	-5.3
1	0	0	15.4	-15.4	16	49	49	19.6	-50.8	0	1	48	21.7	25.3
1	0	0	8.0	-11.7	16	50	50	22.0	-22.0	0	1	49	11.1	-8.8
1	0	0	16.1	16.1	16	51	51	27.9	26.8	0	1	50	8.1	-8.1
1	0	0	15.0	-19.0	16	52	52	29.7	31.5	0	1	51	6.9	10.2
1	0	0	53.3	-48.7	16	53	53	36.5	-36.5	0	1	52	14.5	11.1
1	0	0	15.7	-20.1	16	54	54	19.6	19.6	0	1	53	3.8	4.4
1	0	0	52.4	44.0	16	55	55	42.2	33.9	0	1	54	1.5	-1.0
1	0	0	11.7	-13.4	16	56	56	29.7	-29.7	0	1	55	12.9	10.2
1	0	0	38.5	-40.7	16	57	57	42.2	33.9	0	1	56	2.4	5.4
1	0	0	26.4	18.7	16	58	58	29.7	-29.7	0	1	57	15.7	22.7
1	0	0	96.8	86.9	16	59	59	49.4	49.4	0	1	58	10.8	12.2
1	0	0	6.6	-15.4	16	60	60	32.1	-41.0	0	1	59	2.1	-2.4
1	0	0	15.4	-19.0	16	61	61	26.2	-30.9	0	1	60	6.7	6.7
1	0	0	38.5	-41.8	16	62	62	23.8	-18.4	0	1	61	20.0	-1.0
1	0	0	27.8	-15.0	16	63	63	41.3	38.1	0	1	62	9.9	14.7
1	0	0	26.0	27.8	16	64	64	27.9	14.8	0	1	63	38.6	-35.0
1	0	0	27.5	-23.3	16	65	65	15.4	-15.4	0	1	64	1.2	1.4
1	0	0	20.1	20.1	16	66	66	45.8	-45.8	0	1	65	2.4	2.4
1	0	0	9.5	6.9	16	67	67	19.0	19.0	0	1	66	12.2	10.8
1	0	0	7.7	9.9	16	68	68	22.0	21.4	0	1	67	5.3	-7.0
1	0	0	66.3	-67.4	16	69	69	10.1	26.2	0	1	68	32.1	29.7
1	0	0	23.1	-15.4	16	70	70	28.5	-31.5	0	1	69	23.5	-21.8
1	0	0	36.3	33.7	16	71	71	48.2	-48.2	0	1	70	10.8	9.7
1	0	0	30.0	-26.4	16	72	72	39.9	-31.5	0	1	71	11.6	7.9
1	0	0	25.3	-49.8	16	73	73	24.4	32.1	0	1	72	12.9	13.1
1	0	0	32.2	-42.9	16	74	74	19.6	22.6	0	1	73	15.2	14.1
1	0	0	11.5	31.1	16	75	75	17.8	-11.3	0	1	74	19.6	-20.2
1	0	0	13.2	-15.7	16	76	76	32.1	22.6	0	1	75	11.5	-14.7
1	0	0	15.4	-15.7	16	77	77	32.1	31.5	0	1	76	23.3	23.0
1	0	0	28.9	-34.1	16	78	78	32.7	29.7	0	1	77	11.1	14.0
1	0	0	16.5	19.0	16	79	79	33.3	33.3	0	1	78	19.6	-19.1
1	0	0	34.1	34.1	16	80	80	25.6	-19.0	0	1	79	14.7	-8.8
1	0	0	13.9	-17.6	16	81	81	22.6	19.0	0	1	80	14.5	-19.8
1	0	0	14.3	-20.9	16	82	82	32.1	21.4	0	1	81	10.9	-15.0
1	0	0	18.3	26.0	16	83	83	22.6	27.3	0	1	82	14.7	-15.2
1	0	0	58.6	-54.6	16	84	84	16.6	-19.0	0	1	83	15.7	15.4
1	0	0	16.5	19.8	16	85	85	13.6	-22.6	0	1	84	3.0	1.7
1	0	0	36.3	39.6	16	86	86	37.5	-39.9	0	1	85	23.5	-22.8
1	0	0	10.2	6.2	16	87	87	22.6	-18.4	0	1	86	11.8	-15.4
1	0	0	10.2	-19.4	16	88	88	45.2	-56.6	0	1	87	10.9	17.0
1	0	0	29.2	29.2	16	89	89	17.8	-13.6	0	1	88	24.6	26.7
1	0	0	37.1	34.4	16	90	90	35.1	-29.1	0	1	89	3.0	10.9
1	0	0	8.0	-4.4	16	91	91	38.7	-39.9	0	1	90	8.6	-6.2
1	0	0	6.9	-7.7	16	92	92	30.3	29.1	0	1	91	15.5	-18.6
1	0	0	22.0	18.7	16	93	93	13.1	-17.8	0	1	92	13.4	11.5
1	0	0	14.6	-8.4	16	94	94	17.8	-16.0	0	1	93	14.1	13.6
1	0	0	22.0	-23.8	16	95	95	17.8	24.4	0	1	94	25.6	-25.3
1	0	0	25.6	24.5	16	96	96	32.8	-27.4	0	1	95	3.0	-0.1
1	0	0	27.5	24.5	16	97	97	43.4	-43.2	0	1	96	16.1	-17.3
1	0	0	8.0	-11.3	16	98	98	24.7	-23.8	0	1	97	15.2	15.3
1	0	0	9.0	-13.2	16	99	99	41.9	37.8	0	1	98	3.7	6.7
1	0	0	12.8	13.9	16	100	100	63.5	59.0	0	1	99	3.7	-3.0
1	0	0	23.4	28.6	16	101	101	19.1	17.6	0	1	100	16.8	-13.4
1	0	0	20.5	-20.9	16	102	102	3.6	-1.4	0	1	101	9.0	8.8
1	0	0	10.2	9.9	16	103	103	33.9	-32.5	0	1	102	26.9	-25.0

Phenanthren:

$$0,520 \cdot x^* - 0,687 \cdot y^* - 0,507 \cdot z^* - 2,719 = 0$$

5. Der Phenanthrenring ist ebenfalls eben. Die Abweichungen der einzelnen C-Atome von der kleinsten Quadrate-Ebene betragen im Mittel $\pm 0,04$ Å.
6. Die intermolekularen Abstände (vgl. Tabelle 3) entsprechen innerhalb ihrer Signifikanz normalen van der Waals-Bindungen.
7. Die Cr(CO)₃-Gruppe ist pyramidal. Vermutet man wie im Dibenzolchrom (Jellinek, 1960) eine Lokalisierung der 3 π -Elektronenpaare des Benzolringes, so lassen sich die C-Atome der 3 CO-Gruppen und die π -Elektronenpaare zu einem Oktaeder verbinden (Fig. 4)*.

Aufstellung der verwendeten Rechenprogramme

Für Patterson- und Fouriersynthesen ein Programm von Hildebrand & Hahn (1960).

Für Strukturfaktorenrechnung und die Verfeinerung der Strukturparameter das Full Matrix Least Squares Program von Busing & Levy (1959a).

Für Atomabstände- und Winkelberechnungen das Function and Error Program von Busing & Levy (1959b).

Sämtliche Rechnungen wurden an der IBM 704 des Deutschen Rechenzentrums Darmstadt durchgeführt.

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen zu besonderem Dank verpflichtet.

Literatur

- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1959a). *A Crystallographic Least Squares Refinement Program for the IBM 704*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1959b). *A Crystallographic*

* Nach den Messungen von Trotter (1963) sind alle Bindungen im Seitenring aromatisch bis auf die 1,11- bzw. 14,8-Bindung (1,457 Å).

Nimmt man wie beim Dibenzolchrom alternierende Doppelbindungen an, so würde sich der Komplex so ausbilden, dass diese Bindung unverändert bleibt.

Tabelle 3. Abstände von den Atomen eines Moleküls zu den nächsten Nachbarn

C(1)	C(8')	3,56 Å
C(2)	C(8')	3,59
C(3)	O(1')	3,44
C(4)	alle Nachbarn	> 4,00
C(5)	C(15''')(II)	3,65
C(6)	C(15''')(II)	3,94
C(7)	C(16''')(II)	3,77
C(8)	C(1')(I)	3,56
C(9)	O(1)(III)	3,64
C(10)	O(1)(III)	3,51
C(11)	O(3''')(IV)	3,17
C(12)	O(3''')(IV)	3,41
C(13)	O(2''')(II)	3,70
C(14)	C(2')(I)	3,64
C(15)	C(5''')	3,64
C(16)	O(1')	3,97
C(17)	C(9''')(III)	3,53
O(1)	C(3')(I)	3,44
O(2)	O(1')	3,75
O(3)	O(1''')	3,85
Cr	alle Nachbarn	> 4,00

Die nächsten Nachbarn können in verschiedenen asymmetrischen Einheiten und Elementarzellen liegen. Atomnummer und asymmetrische Einheit kennzeichnet die erste Klammer, die zweite Klammer (römische Zahl) kennzeichnet eine Translation der Elementarzelle. Es gibt folgende Möglichkeiten:

Symbol, z. B.	Punktlagen
C(1)	x, y, z
C(1')	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$
C(1'')	$-x, -y, -z$
C(1''')	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, -z$

Symbol	Elementarzellentranslation
(I)	$x - 1, y, z$
(II)	$x, y - 1, z$
(III)	$x, y, z - 1$
(IV)	$x, y - 1, z - 1$

- Function and Error Program for the IBM 704*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1959). in *International Tables for X-ray Crystallography* Vol. II, p. 330. Birmingham: Kynoch Press.
 FISCHER, E. O., KRIEBITZSCH, N. & FISCHER, R. D. (1959). *Chem. Ber.* **92**, 3214.
 HILDEBRAND, R. & HAHN, TH. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 990.
 HOPPE, W. (1956). *Z. Kristallogr.* **107**, 406.
 HOPPE, W. (1959). *Z. Elektrochem.* **63**, 912.
 JELLINEK, F. (1960). *Nature, Lond.* **187**, 871.
 TROTTER, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 605.