

Neue μ -Hydroxo-Übergangsmetallkomplexe, III¹⁾

Darstellung zweikerniger Komplexe des Rhodiums(III) mit einer μ -Acetato- und μ -Carbonato-Brücke. Die Struktur des *trans*-Diaqua-di- μ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)rhodium(III)]-Kations

Karl Wieghardt^{a)}*, Wilfried Schmidt^{a)}, Bernhard Nuber^{b)}, Boris Prikner^{b)} und Johannes Weiss^{b)}

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover^{a)},
Callin-Str. 9, D-3000 Hannover 1, und
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^{b)},
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 12. März 1979

Das zweikernige Tri- μ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)rhodium(III)]-Kation **4** wird dargestellt. In saurer Lösung entsteht daraus das *trans*-Diaqua-di- μ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)rhodium(III)]-Kation **3**, dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde. Mit Essigsäure reagiert **3** zum μ -Acetato-Komplex **5**; wohingegen in alkalischer Lösung aus **6** mit Carbonat-Ionen der μ -Carbonato-Komplex **7** entsteht.

Novel μ -Hydroxo-Transition Metal Complexes, III¹⁾

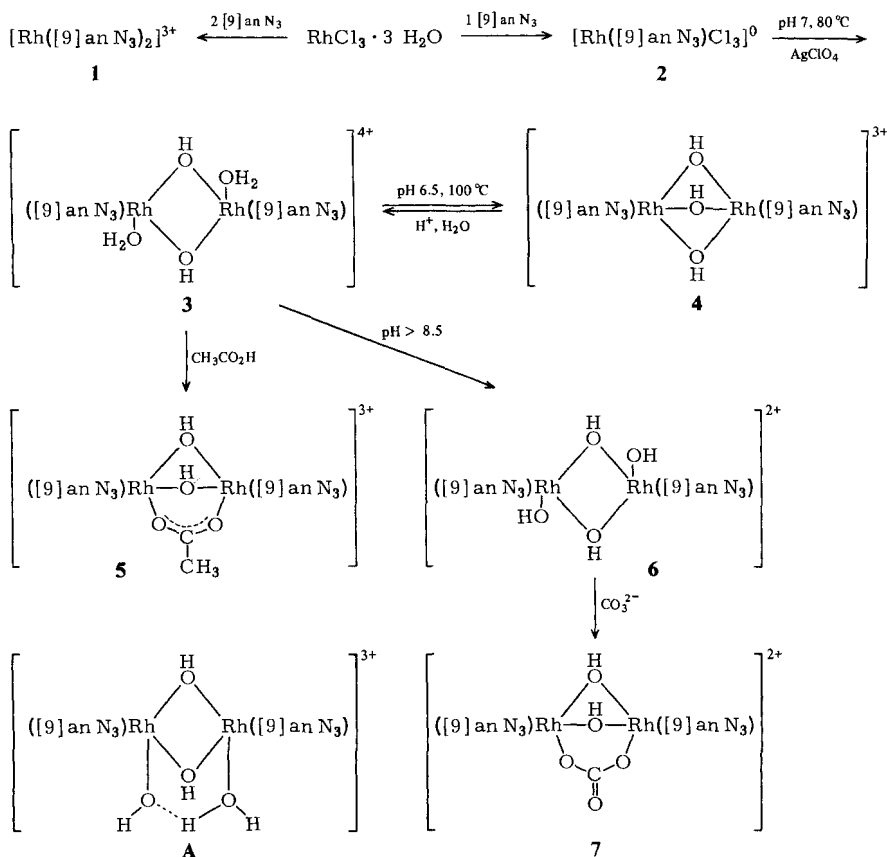
Preparation of Binuclear Complexes of Rhodium(III) Containing a μ -Acetato- and μ -Carbonato-Bridge. The Structure of the *trans*-Diaqua-di- μ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononane)-rhodium(III)] Cation

The binuclear tri- μ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononane)rhodium(III)] cation **4** has been prepared. In acidic solutions **4** forms the *trans*-diaqua-di- μ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononane)-rhodium(III)] cation **3**, the structure of which has been established by single crystal *X*-ray diffraction. **3** reacts with acetic acid to yield the μ -acetato complex **5**; whereas in alkaline solutions **6** reacts with carbonate ions forming a μ -carbonato complex **7**.

Zweikernige Amin-Komplexe des Rhodiums(III) mit μ -Hydroxo-Brücken sind bisher so gut wie nicht untersucht worden²⁾, obwohl deren Analoga in der Cobalt(III)-Chemie zahlreich und strukturell gesichert sind^{3,4)}. Im Zuge unserer Untersuchungen über den Mechanismus der OH-Brückenbildung bzw. -spaltung erschien es uns wichtig, zweikernige Komplexe des Rhodiums(III) mit zwei bzw. drei OH-Brücken zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren. Durch „Verolung“ von monomerem Trichloro-(1,4,7-triazacyclononan)rhodium(III) in neutralem oder schwach saurem Medium sollen derartige Komplexe in Analogie zur Chemie des Cobalts(III)⁴⁾ bzw. Chroms(III)¹⁾ synthetisiert werden.

Darstellung der Komplexe

Wasserlösliches Rhodiumtrichlorid ($\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), gelöst in Dimethylsulfoxid (DMSO), reagiert mit dem cyclischen Triamin 1,4,7-Triazacyclononan ($[\text{9}] \text{anN}_3$) im Verhältnis 1:2 zu dem farblosen komplexen Kation **1**, im Verhältnis 1:1 jedoch zum gelben Neutralkomplex **2**.



Die durch Silberionen katalysierte Hydrolyse von **2** in 0.1 M HClO_4 und die anschließende „Verolung“ des entstandenen monomeren [Tri aqua(1,4,7-triazacyclononan)rhodium(III)] $^{3+}$ -Kations führt zum zweikernigen, OH-verbrückten Kation **3**. Durch längeres Erhitzen einer wässrigen Lösung von **3** bei pH 6.5 kann nach Zugabe von Natriumperchlorat ein Salz mit den stöchiometrischen Verhältnissen $[\text{9}] \text{anN}_3 : \text{Rh} : (\text{ClO}_4) = 2 : 2 : 3$ gewonnen werden. Wegen der Elektroneutralität müssen noch drei OH-Gruppen auf je zwei Rhodium(III)-Zentren kommen. Zwei Strukturvorschläge (**A** und **4**) lassen sich aufgrund der Elementaranalyse für das komplexe Kation erstellen, die sich in der Anzahl der tatsächlich gebildeten OH-Brücken unterscheiden. Daß sich **4** gebildet hat, läßt sich folgendermaßen erhärten.

4 reagiert mit Protonen sehr schnell unter Bildung von **3**; und zwar lassen sich auf der Zeitskala einer Strömungsapparatur *zwei* Reaktionsschritte nachweisen. Entsprechendes Verhalten ist für die Reaktion von Tri- μ -hydroxo-bis[triammincobalt(III)] mit Protonen zum *trans*-Diaqua-di- μ -hydroxo-bis[triammincobalt(III)]-Kation beschrieben worden⁵. Ein ausführlicher Bericht dieser kinetischen Experimente soll an anderer Stelle folgen.

Eine vollständige Strukturanalyse konnte bisher nicht durchgeführt werden, weil sich die Kristalle im Röntgenstrahl ($Mo-K_{\alpha}$) zersetzen.

Mit Essigsäure reagiert **3** glatt zu **5**, einem μ -Acetato-Komplex mit einer symmetrischen μ -Carboxylato-Brücke ($\nu_{as}(C-O) = 1560\text{ cm}^{-1}$; $\nu_s(C-O) = 1455\text{ cm}^{-1}$).

Aus wässrigen Lösungen von **3**, die in der Kälte rasch mit Natronlauge versetzt werden (pH 9.5), kann das Perchlorat des Kations **6** gewonnen werden. Die Bildung der dritten μ -OH-Brücke aus **3** zu **4** erfolgt im alkalischen Medium also wesentlich langsamer als die Deprotonierung der beiden koordinierten Wassermoleküle von **3**. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zur Chemie der analogen Komplexe des Cobalts(III): Die Darstellung eines Di- μ -hydroxo-bis[hydroxo(1,4,7-triazacyclononan)cobalt(III)]-Kations gelang nicht; es bildete sich ausschließlich der Tri- μ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)cobalt(III)]-Komplex⁴.

In alkalischen Lösungen von **6** bildet sich beim Stehenlassen an der Luft langsam oder durch Zugabe von Natriumcarbonat (60°C) schnell der μ -Carbonato-Komplex **7**. Der entsprechende Cobalt(III)-Komplex ist ebenfalls nicht bekannt.

Röntgenstrukturanalyse von **3**

$[Rh_2(C_6H_{15}N_3)_2(OH)_2(OH_2)_2](ClO_4)_4 \cdot 4 H_2O$ (**3**) kristallisiert aus 1 M $HClO_4$ in monoklinen Säulen. Es wurde ein Einkristall auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Siemens) vermessen ($Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung, $\theta/2\theta$ Scan-Technik, $2\theta \leq 61^\circ$). Die Verbindung kristallisiert monoklin (Raumgruppe $C_{2h}^2 - P2_1/c$) mit den Zellparametern $a = 982.8$ (11) pm, $b = 1584.7$ (4) pm, $c = 1182.2$ (13) pm, $\beta = 109.2$ (2)°, $Z = 2$. Die Struktur wurde mit 3018 symmetrieunabhängigen Intensitätsdaten ($I < 3\sigma(I)$) gelöst, die in der üblichen Weise korrigiert waren (auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet). Da die Kristalle mit denen des analogen Cobalt(III)-Komplexes isotyp sind⁴, wurden die dort ermittelten Atomlagen (C, N, O, Cl und Rh anstelle von Co) eingesetzt und verfeinert. LSQ-Verfeinerungsrechnungen⁶ ergaben bei Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome (ohne H-Atome) einen R -Wert von 0.061.

Die Atomparameter sowie die wichtigsten Atomabstände und Winkel sind in Tab. 1 zusammengestellt. Abb. 1 zeigt die Struktur des komplexen Kations **3**.

Das Kation **3** besteht aus zwei oktaedrisch koordinierten Rhodium(III)-Zentren, die durch zwei μ -Hydroxo-Brücken (Kantenverknüpfung) miteinander verbunden sind. Jedes Rhodium(III)-Ion hat einen dreizähligen, facial koordinierten 1,4,7-Triazacyclononan-Liganden und ein komplex gebundenes Wassermolekül. Letztere stehen wie in den analog gebauten Kationen mit Cobalt(III)⁴ bzw. Chrom(III)¹ als Zentralionen in *trans*-Stellung relativ zueinander. Damit ist gezeigt, daß die isotype Reihe der Perchloratsalze, $[M_2(C_6H_{15}N_3)_2(OH)_2(OH_2)_2](ClO_4)_4 \cdot 4 H_2O$ ($M = Cr, Co, Rh$) das isostrukturale *trans*-Diaqua-di- μ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)metall(III)]-Kation enthalten. Das Kation gehört zur Punktgruppe C_i . Die Konformation der durch die cyclischen Aminliganden erzeugten Fünfringe ist ($\lambda\lambda\lambda$) und ($\delta\delta\delta$); es liegt also die

meso-Form vor. Der Rh – O-Abstand der Hydroxobrücken ist mit 204 (1) pm deutlich länger als im entsprechenden Cobalt(III)-Komplex (190 pm), wie auch der zum koordinierten Wassermolekül (211(1) bzw. 197(1) pm). Die jeweilige Differenz, 14 pm, entspricht der der effektiven Ionenradien von Rh^{3+} und Co^{3+} ($67 - 53 \text{ pm}^7$). Der dreizählige Aminligand nimmt nahezu unverzerrt drei oktaedrische Koordinationsstellen am Rh-Zentrum ein. Die größten Abweichungen von idealen Oktaederwinkeln werden durch die beiden μ -Hydroxobrücken hervorgerufen.

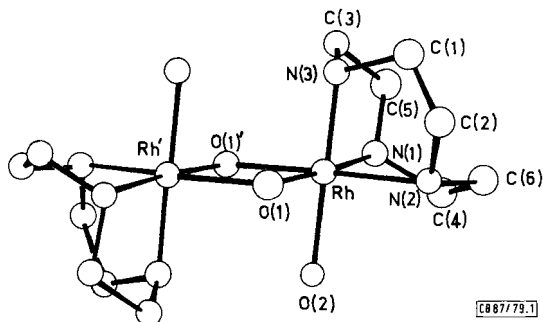


Abb. 1. Struktur von 3 (ohne H-Atome)

Tab. 1. Kristall- und Strukturdaten von 3. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert: $T = \exp[-2\pi^2(h^2a^*U_{11} + \dots + 2klb^*c^*U_{23})]$ (Alle Werte sind mit 10^4 multipliziert)

Kation	x	y	z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Rh	8679(1)	300(1)	3864(1)	348(7)	269(7)	267(7)	0(3)	84(3)	-6(3)
O(1)	564(6)	4248(4)	73(5)	424(34)	243(29)	305(29)	35(24)	-9(25)	6(22)
O(2)	7702(7)	567(4)	5229(6)	499(38)	443(37)	327(32)	50(30)	177(28)	-32(28)
N(1)	3153(7)	4808(5)	2422(6)	324(35)	363(41)	327(35)	35(31)	54(28)	20(31)
N(2)	8027(8)	1594(5)	2893(7)	458(44)	295(37)	315(37)	17(32)	44(32)	27(30)
N(3)	392(8)	5048(5)	2443(6)	395(40)	329(36)	308(35)	23(30)	124(31)	22(28)
C(1)	9521(11)	807(6)	1706(9)	511(56)	405(50)	434(51)	-8(45)	242(44)	28(41)
C(2)	9176(11)	1600(6)	2340(9)	502(56)	398(47)	407(48)	-7(41)	155(42)	87(39)
C(3)	1175(11)	4292(6)	3161(8)	524(55)	374(48)	373(44)	37(41)	150(40)	78(37)
C(4)	5808(10)	511(6)	2240(9)	389(46)	385(48)	420(48)	60(37)	88(38)	54(38)
C(5)	2783(11)	4437(6)	3524(8)	545(57)	390(47)	309(42)	74(42)	72(39)	92(36)
C(6)	6555(10)	3706(6)	6929(9)	355(45)	413(50)	411(48)	-58(39)	41(38)	-60(40)
Perchlorat									
O1(1)	6955(3)	3852(2)	3073(2)	567(16)	404(14)	509(15)	-94(11)	258(12)	-82(11)
O1(11)	6185(10)	3794(6)	3927(8)	910(65)	867(67)	592(53)	-40(54)	406(50)	92(48)
O1(12)	7862(9)	4597(5)	3421(9)	696(53)	507(49)	871(61)	-212(42)	201(46)	-46(45)
O1(13)	5877(10)	4068(7)	1867(8)	819(64)	1192(65)	493(48)	-169(61)	216(45)	-68(54)
O1(14)	7730(13)	3200(6)	2989(14)	1154(91)	521(60)	2172(149)	210(60)	826(97)	-74(77)
O1(2)	2460(3)	2347(1)	999(3)	591(16)	300(13)	599(17)	1(11)	242(13)	1(10)
O1(21)	2797(11)	1489(5)	1309(9)	986(71)	433(45)	939(70)	211(47)	267(57)	170(46)
O1(22)	2766(21)	2509(8)	9915(14)	3286(217)	707(75)	1571(122)	238(106)	1731(145)	160(79)
O1(23)	1014(13)	2517(7)	830(17)	946(87)	627(66)	2758(190)	124(62)	419(103)	692(95)
O1(24)	3309(17)	2887(8)	1877(15)	1753(139)	903(92)	1772(145)	-289(95)	-60(122)	-613(97)
Kristallwasser									
O(3)	3124(11)	852(6)	3955(9)	1227(81)	553(52)	928(68)	-65(54)	690(63)	-3(50)
O(4)	6033(11)	1974(6)	4647(9)	1009(76)	543(52)	907(69)	229(51)	509(61)	123(48)

Atome	Abstand (pm)	Atome	Winkel ($^\circ$)
Rh - O1	203.6(5)	Rh - O1 - Rh	100.5(3)
Rh - O1'	204.6(5)		
Rh - O2	210.7(8)	O1 - Rh - O1'	79.5(2)
Rh - N1	204.7(6)	O1 - Rh - O2	88.4(2)
		O1' - Rh - O2	84.3(3)
Rh - N2	203.8(7)	O1 - Rh - N3	91.6(3)
Rh - N3	201.3(8)	O2 - Rh - N3	179.8(2)
N1 - C4	148.8(12)	O1 - Rh - N1	175.8(4)
N1 - C5	151.3(13)	O1 - Rh - N2	96.8(3)
N2 - C2	149.5(15)	N1 - Rh - N2	84.0(3)
N2 - C6	150.6(11)	O2 - Rh - N2	94.8(3)
N3 - C1	152.4(12)	O2 - Rh - N1	95.5(3)
N3 - C3	150.3(11)		
C1 - C2	153.8(15)		
C3 - C5	151.4(14)		
C4 - C6	153.8(14)		
Rh - Rh'	313.8(1)		

Der mittlere Cl–O-Abstand der Perchlorat-Anionen ist relativ kurz, er beträgt 141(2) pm⁸⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der Degussa, Hanau, danken wir für eine großzügige Spende von RhCl₃ · 3 H₂O.

Experimenteller Teil

Di(1,4,7-triazacyclononan)rhodium(III)-tribromid (1 · 3 Br · 5 H₂O): 2.0 g wasserlösliches Rhodiumtrichlorid (RhCl₃ · 3 H₂O) wurden in 20 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst, mit 16 ml 1 M methanolischem 1,4,7-Triazacyclononan versetzt und etwa 60 min auf 130°C erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde filtriert, der Rückstand mit Ethanol und Ether gewaschen und mit 15 ml Wasser bei 60°C extrahiert. Zur klaren wäßrigen Lösung von 1 wurden 2.0 g Natriumbromid gegeben und langsam abgekühlt (0°C). Farblose Kristalle wurden abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 1.8 g (34%). – UV (Wasser): λ_{max} = 294 nm (ε = 265), 249 (216).

[C₁₂H₃₀N₆Rh]Br₃ · 5 H₂O (691.2) Ber. C 20.85 H 5.84 Br 34.68 N 12.16 Rh 14.88
Gef. C 21.2 H 6.0 Br 34.4 N 12.4 Rh 14.4

Trichloro(1,4,7-triazacyclononan)rhodium(III) (2): 5.0 g RhCl₃ · 3 H₂O wurden bei 20°C in 50 ml DMSO gelöst, tropfenweise unter Rühren mit 20 ml 1 M methanolischem 1,4,7-Triazacyclononan versetzt und anschließend für 120 min auf 90°C erhitzt. Die gekühlte Lösung wurde filtriert, der gelbe Rückstand mit wenig Wasser (0°C), Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 5.5 g (72%).

[C₆H₁₅Cl₃N₃Rh] · H₂O (356.6) Ber. C 20.21 H 4.81 Cl 29.84 N 11.78 Rh 28.87
Gef. C 20.6 H 4.8 Cl 29.7 N 11.3 Rh 28.9

trans-Diaqua-di-μ-hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)rhodium(III)]-tetraperchlorat (3 · 4 ClO₄ · 4 H₂O): 5.0 g 2 wurden in 50 ml 0.1 M HClO₄ mit 20 ml 2 M AgClO₄ versetzt und auf 100°C erhitzt, bis sich kein Silberchlorid mehr bildete. Zur filtrierten Lösung wurde bei 20°C 1 M NaOH gegeben, bis der pH 12 eingestellt war. Nach 10 min Rühren wurde vom ausgefallenen Silberoxid abfiltriert. Das Filtrat wurde mit konz. Perchlorsäure angesäuert (pH 6). Zwischenzeitlich ausgefallenes 6 ging dabei wieder in Lösung. Am Rotationsverdampfer wurde das Volumen auf $\frac{1}{3}$ eingengt, mit konz. Perchlorsäure (pH 0.5) und 5.0 g Natriumperchlorat versetzt. Nach 12 h bei 0°C wurden schwach gelbe Kristalle abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 3.2 g (46%). – UV (1 M HClO₄): λ_{max} = 340 nm (ε = 670).

[C₁₂H₃₆N₆O₄Rh₂](ClO₄)₄ · 4 H₂O (1004.1) Ber. Cl 14.10 N 8.37 Rh 20.5
Gef. Cl 14.0 N 8.7 Rh 19.8

Tri-μ-hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)rhodium(III)]-triperchlorat (4 · 3 ClO₄ · 5 H₂O): 1.0 g 3 · 4 ClO₄ · 4 H₂O wurde in 50 ml Wasser gelöst und der pH-Wert mit 1 M NaOH auf 6.5 eingestellt. Diese Lösung wurde unter einer inerten Gasatmosphäre (N₂) 3 d unter Rückfluß erhitzt. Nach 12 h bei 0°C wurden dann schwach gelbe Kristalle abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Substanz kristallisiert rhombisch (a = 957.8 (6) pm, b = 1653.8 (4) pm, c = 2135.3 (8) pm). Ausb. 0.7 g (79%). – UV (Wasser): λ_{max} = 340 nm (ε = 437).

[C₁₂H₃₃N₆O₃Rh₂](ClO₄)₃ · 5 H₂O (903.7) Ber. C 15.94 H 4.80 Cl 11.77 N 9.30 Rh 22.80
Gef. C 15.4 H 5.2 Cl 11.4 N 9.4 Rh 22.5

μ-Acetato-di-μ-hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)rhodium(III)]-triperchlorat (5 · 3 ClO₄ · H₂O): 0.4 g 3 · 4 ClO₄ · 4 H₂O wurden in 20 ml Wasser gelöst und mit 0.5 ml Eisessig versetzt.

Diese Lösung wurde bei 100°C auf 10 ml eingengt. Nach Zugabe von 2.0 g Natriumperchlorat wurde die Lösung 2d bei 0°C stehengelassen. Gelbe Kristalle wurden abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 0.15 g (45%). – UV (Wasser): $\lambda_{\max} = 339$ nm ($\epsilon = 418$).

$[\text{C}_{14}\text{H}_{35}\text{N}_6\text{O}_4\text{Rh}_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (873.6) Ber. C 17.90 H 4.31 Cl 12.17 N 9.62 Rh 23.55
Gef. C 17.8 H 4.5 Cl 12.0 N 9.6 Rh 23.5

Di- μ -hydroxo-bis[hydroxo(1,4,7-triazacyclononan)rhodium(III)]-diperchlorat (6 · 2 ClO_4 · 4 H_2O): Die Darstellung wurde bis zur Fällung des Silberoxids und dessen Abtrennung vollständig analog zur Darstellung von 3 · 4 ClO_4 · 4 H_2O durchgeführt. Dann wurde zur alkalischen (pH 12), filtrierten Lösung tropfenweise konz. Perchlorsäure bis zu einem pH-Wert von 9.5 gegeben. Der bei 15°C sofort ausfallende, schwach gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 2.8 g (50%). – UV (Natronlauge, pH 10): $\lambda_{\max} = 340$ nm ($\epsilon = 495$).

$[\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_4\text{Rh}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (803.2) Ber. C 17.94 H 5.27 Cl 8.82 N 10.46 Rh 25.55
Gef. C 18.2 H 5.5 Cl 9.0 N 10.6 Rh 25.2

μ -Carbonato-di- μ -hydroxo-bis[(1,4,7-triazacyclononan)rhodium(III)]-diperchlorat (7 · 2 ClO_4 · 3 H_2O): 0.5 g 3 · 4 ClO_4 · 4 H_2O wurden in 20 ml Wasser gelöst. Der pH-Wert wurde mit 1 M NaOH auf 12 eingestellt, dann wurden 50 mg Natriumcarbonat zugegeben und 30 min auf 80°C erhitzt. Nach Zugabe von 2.0 g Natriumperchlorat wurde die Lösung 12h bei 20°C stehengelassen. Schwach gelbe Kristalle wurden abgesaugt, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb. 0.18 g (46%). – UV (Wasser): $\lambda_{\max} = 339$ nm ($\epsilon = 430$).

$[\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_5\text{Rh}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (811.2) Ber. C 19.25 H 4.72 Cl 8.74 N 10.36 Rh 25.38
Gef. C 19.8 H 4.6 Cl 9.1 N 10.6 Rh 25.2

Warnung: Alle Perchlorate, die das cyclische Amin als Liganden enthalten, explodieren beim trockenen Erhitzen und sind schlagempfindlich!

Literatur

- 1) II. Mitteil.: K. Wiegardt, W. Schmidt, H. Endres und C. R. Wolfe, Chem. Ber. **112**, 2837 (1979).
- 2) P. Hancock, Proceedings II of the XIX. International Conference on Coordination Chemistry, S. 54, Prague 1978.
- 3) A. G. Sykes und J. A. Weil, Progr. in Inorg. Chem., Vol. 13, S. 1, Editor J. O. Edwards, Interscience Publishers 1970.
- 4) K. Wiegardt, W. Schmidt, B. Nuber und J. Weiss, Chem. Ber. **112**, 2220 (1979).
- 5) J. D. Edwards, K. Wiegardt und A. G. Sykes, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 2198; W. Jentsch, W. Schmidt, A. G. Sykes und K. Wiegardt, Inorg. Chem. **16**, 1935 (1977).
- 6) J. M. Stewart, F. A. Kundell und J. C. Baldwin, The X-ray 70 System, Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland 1970.
- 7) R. D. Shannon und C. T. Prewitt, Acta Crystallogr., Sect. B **26**, 1076 (1970).
- 8) R. Wartchow und H. J. Berthold, Z. Kristallogr. **147**, 307 (1978).

[87/79]