

## Notiz / Note

**P<sub>4</sub>O<sub>7</sub> und P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S, Vergleich der Molekül- und Kristallstrukturen**Frank Frick<sup>a</sup>, Martin Jansen<sup>\*\*a</sup>, Pablo J. Bruna<sup>b</sup> und Sigrid D. Peyerimhoff<sup>b</sup>Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn<sup>a</sup>,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, W-5300 Bonn 1Institut für Physikalische und Theoretische Chemie Bonn<sup>b</sup>,  
Wegelestr. 12, W-5300 Bonn 1

Eingegangen am 13. März 1991

**Key Words:** 2,4,6,8,10-Hexaoxa-1,3,5,7-tetraphosphatricyclo[3.3.1.1]decane 1-sulfide, molecular and crystal structure / P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> derivatives / Calculations, SCF, for P<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S**P<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S, Comparison of Molecular and Crystal Structure**

Single crystals of P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S were grown for the first time. By X-ray diffraction the space group (P2<sub>1</sub>/c), the unit cell [*a* = 813.5(1), *b* = 938.3(1), *c* = 993.1(1) pm; β = 90.27(1)°], and the crystal and molecular structure have been determined. As compared to P<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, the geometry of the P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> cage remains virtually unchanged upon substitution of the terminal oxygen

atom by a sulfur atom. Calculated charge distributions clearly confirm the experimental results. With the exception of P(1), to which the additional chalcogen atom is attached, the effective charges at all other atoms seem not to be affected by an exchange of the terminal oxygen atom by a sulfur atom.

Die Fähigkeit von P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, in unterschiedlicher Anzahl verschiedene Arten zweibindiger Atome an die Phosphor-Atome anzulagern, läßt dieses Bindungssystem als geradezu ideal geeignet erscheinen, die von den terminal gebundenen Atomen ausgehenden Störungen auf das zentrale P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Gerüst systematisch zu verfolgen. Schon die bezüglich genauer Strukturdaten noch unvollständige Reihe der molekularen Phosphoroxide P<sub>4</sub>O<sub>6+n</sub> (*n* = 0–4)<sup>1–6</sup> läßt deutliche Effekte erkennen. Wir haben in Fortführung dieser Untersuchungen Einkristalle von P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S gezüchtet, die Kristallstruktur bestimmt und einen Vergleich mit P<sub>4</sub>O<sub>7</sub> durchgeführt.

Unabhängig davon wurde versucht, die bei einem Austausch des terminalen Sauerstoff-Atoms gegen ein Schwefel-Atom zu erwartenden Veränderungen im P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Grundgerüst über quantenchemische Rechnungen zu erfassen.

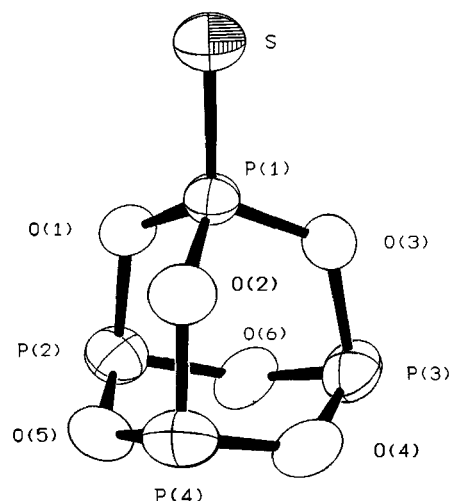
**Präparative und strukturchemische Ergebnisse**

Die Darstellung von P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S erfolgte über die bekannte Reaktion von P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> in Toluol<sup>7</sup>. Die Strukturbestimmung zeigt, daß die Kristallstruktur aus P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S-Molekülen aufgebaut ist (Abb. 1). Durch Berechnung der „besten“ Ebenen und deren Winkel zueinander kann gezeigt werden, daß das P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S-Molekül im Kristall innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung der für das freie Molekül zu erwartenden Punktgruppe C<sub>3v</sub> angehört, obwohl seine Atome nur allgemeine kristallographische Lagen besetzen<sup>8</sup>.

Wie in P<sub>4</sub>O<sub>7</sub> lassen sich die Phosphor–Sauerstoff-Bindungen im gestörten P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Gerüst in drei Gruppen einteilen:

1) Verbrückende P–O-Bindungen, die von dem fünfwertigen P(1)-Atom ausgehen [durchschnittliche Bindungslänge 159.6(3) pm].

2) P–O-Bindungen, die von einem dreiwertigen Phosphor-Atom ausgehen und bei denen die Sauerstoff-Atome außerdem an das P(1)-Atom gebunden sind [durchschnittliche Bindungslänge 167.8(3) pm].

Abb. 1. Molekülstruktur von P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S

3) P–O-Bindungen zwischen zwei dreiwertigen Phosphor-Atomen [durchschnittliche Bindungslänge 163.7(3) pm].

Wir haben erwartet, daß durch die Substitution des Sauerstoff-Atoms durch ein Schwefel-Atom wegen dessen geringerer Elektronegativität eine signifikante Veränderung der Geometrie des P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Grundgerüsts in P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S gegenüber demjenigen in P<sub>4</sub>O<sub>7</sub> auftreten würde. Bei einer Gegenüberstellung der Bindungslängen und -winkel zeigt sich aber (s. Tab. 1 und 2), daß P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S innerhalb der Fehlergrenzen (dreifache Standardabweichungen) die gleiche Gerüststruktur hat wie P<sub>4</sub>O<sub>7</sub> [durchschnittliche Bindungslängen für die drei Arten von Phosphor–Sauerstoff-Bindungen: 159.4(8), 168.4(6), 164.6(9) pm<sup>3</sup>].

Tab. 1. Bindungslängen [pm] (Standardabweichungen)<sup>a)</sup>; Spalte a: ohne Librationskorrektur; Spalte b: mit Librationskorrektur

	P <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S [pm]		P <sub>4</sub> O <sub>7</sub> [pm]	
	a	b	a	b
P1-O1	159.2(3)	159.5(3)	158.9(8)	158.9(8)
P1-O2	158.6(3)	159.4(3)	159.1(8)	159.7(8)
P1-O3	159.1(3)	159.7(3)	158.4(8)	159.5(8)
P2-O1	167.1(3)	168.1(3)	168.4(6)	168.9(6)
P2-O5	163.2(3)	163.5(3)	165.4(8)	166.2(8)
P2-O6	164.3(3)	164.5(3)	163.3(9)	164.4(9)
P3-O3	166.8(3)	167.7(3)	167.5(6)	168.2(6)
P3-O4	163.0(3)	163.4(3)	163.4(8)	164.2(8)
P3-O6	162.4(3)	162.5(3)	163.0(9)	163.7(9)
P4-O2	166.6(3)	167.6(3)	167.4(6)	168.2(6)
P4-O4	165.0(3)	165.0(3)	163.4(8)	164.2(8)
P4-O5	163.0(3)	163.2(3)	163.9(9)	164.7(9)

<sup>a)</sup> Die P–S-Bindungslänge in P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S beträgt 189.0(1) pm.

Tab. 2. Bindungswinkel [°] (Standardabweichungen)

	P <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S	P <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
S-P(V)-O	115.3(1)	
O <sub>term</sub> -P(V)-O		114.9(1)
O-P(III)-O	98.9(2)	98.9(1)
O-P(V)-O	103.1(2)	103.5(1)
P(V)-O-P(III)	124.2(2)	123.9(1)
P(III)-O-P(III)	128.1(2)	128.1(1)

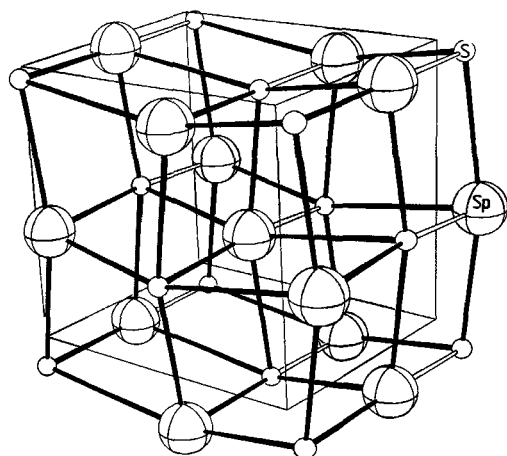


Abb. 2. Anordnung der Moleküle im Kristall (SP: Schwerpunkt des P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Käfigs; S: Schwefel-Atom; helle Stäbchen: „echte“ Bindungen)

Die Packung der beiden Molekülverbindungen im Kristall hingegen ist vollkommen verschieden. In P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S sind die Molekülschwerpunkte, die ohne Berücksichtigung der terminalen Schwefel-Atome berechnet wurden, im Sinne einer verzerrt kubisch-flächenzentrierten Packung angeordnet. Die Schwefel-Atome bilden für sich gesehen ebenfalls eine solche Anordnung. Die so entstehenden „Teilgitter“ sind ähnlich Na und Cl in der NaCl-Struktur um eine halbe Kantenlänge gegeneinander verschoben. Diese Beschreibung suggeriert eine gleichartige Umgebung eines jeden Schwefel-Atoms

durch sechs P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Reste. Es besteht jedoch selbstverständlich nur jeweils eine Bindung zu einem der umgebenden P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Käfige, die in Abb. 2 durch ihre Schwerpunkte repräsentiert sind. Alle Phosphor–Schwefel-Bindungen liegen in [100], wodurch sich eine kettenförmige Anordnung ...P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S...P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S... ergibt. Die Ausrichtung der P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S-Moleküle jeweils benachbarter Ketten ist dabei stets gegenläufig. Die P<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Moleküle sind dagegen im Kristall im Sinne einer kubisch innenzentrierten Packung wie Urotropin angeordnet<sup>9)</sup>.

**Quantenchemische Rechnungen**

Für P<sub>4</sub>O<sub>7</sub> und P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S wurden SCF-Rechnungen mit dem TURBOMOLE-Programmpaket<sup>10–11)</sup> durchgeführt. Die AO-Basis umfaßte Gauß-Funktionen von Triple-Zeta-Qualität einschließlich Polarisationsfunktionen (TZP-Basis), d. h. 244 kontrahierte Gauß-Funktionen zur Beschreibung der 124 Elektronen im P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S und 237 kontrahierte Gauß-Funktionen für P<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Bei den Rechnungen wurde jeweils C<sub>3v</sub>-Symmetrie für das Kerngerüst vorausgesetzt. In der TZP-Basis wurde von einer Geometricoptimierung abgesehen, nachdem die genauen Meßdaten bekannt wurden. Entsprechende Optimierungen waren für P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S mit kleinen Basissätzen (STO-3G sowie Double- statt Triple-Zeta DZP) vorangegangen und ergaben erwartungsgemäß etwas zu große (STO-3G)- bzw. zu kleine (DZP)-Bindungslängen. Den TZP-Rechnungen liegen also die C<sub>3v</sub>-symmetrisierten Strukturdaten der Tab. 1 und 2 zugrunde.

Tab. 3. Berechnete Atomladungen q nach der Mulliken- und Roby-Davidson-Analyse in P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S und P<sub>4</sub>O<sub>7</sub> für die einzelnen Atome; in der Mulliken-Analyse sind die m-, n-, und r-Werte der s-, p- und d-Besetzungen der Valenzelektronen angegeben; aus der Roby-Davidson-Analyse der Wellenfunktion ergeben sich die shared-electron numbers SEN, die ein Maß sind für den Charakter der Bindung zwischen zwei Atomen

	Mulliken		Roby-Davidson	
	q(A)	s <sup>m</sup> p <sup>n</sup> d <sup>r</sup>	q(A)	SEN
P atom	0.0	2, 3, 0	0.0	-
O atom	0.0	2, 4, 0	0.0	-
S atom	0.0	2, 4, 0	0.0	-
<hr/>				
P <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S				
S	-0.34	1.86, 4.42, 0.06	-0.52	1.59
P(1)	1.23	0.91, 2.19, 0.67	1.38	0.94
O(1-3)	-0.68	1.83, 4.84, 0.01	-0.58	1.03
P(2-4)	1.08	1.53, 2.01, 0.38	0.79	1.11
O(4-6)	-0.69	1.84, 4.84, 0.01	-0.50	
<hr/>				
P <sub>4</sub> O <sub>7</sub>				
O(7)	0.60	1.84, 4.79, 0.02	-0.67	1.57
P(1)	1.47	0.76, 1.99, 0.78	1.55	0.93
O(1-3)	-0.68	1.83, 4.84, 0.01	-0.59	1.02
P(2-4)	1.10	1.55, 1.98, 0.37	0.82	1.10
O(4-6)	-0.71	1.84, 4.87, 0.01	-0.52	

Für P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S erhält man für den Grundzustand die Elektronenkonfiguration X<sup>1</sup>A<sub>1</sub>(...3a<sub>2</sub><sup>2</sup>18e<sup>4</sup>21a<sub>1</sub><sup>2</sup>19e<sup>4</sup>) mit einer Gesamtenergie von -2210.04415 Hartree. Die entsprechenden Daten für P<sub>4</sub>O<sub>7</sub> sind -1887.4145 Hartree für X<sup>1</sup>A<sub>1</sub>(...3a<sub>2</sub><sup>2</sup>19a<sub>1</sub><sup>2</sup>17e<sup>4</sup>18e<sup>4</sup>). Das höchste besetzte MO, 19e (Orbitalenergie 10.6 eV), im P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S ist für die Beschreibung der P(1)-S-Bindung dominant, während das äquivalente MO im P<sub>4</sub>O<sub>7</sub> für die P(1)-O(7)-Bindung das 17e-Orbital ist (Orbitalenergie 13.7 eV) und eine größere Stabilität aufweist als das 18e-Orbital, das in beiden Systemen für die Beschreibung der Basisstruktur, die die Phosphor-Atome P(2)-P(4) sowie O(4)-O(6) enthalten, wichtig ist.

Die berechnete Ladungsverteilung (Tab. 3) bestätigt eindeutig die experimentelle Beobachtung, daß sich die Hauptstruktur des P<sub>4</sub>O<sub>7</sub> durch die Substitution des endständigen Sauerstoff-Atoms durch ein Schwefel-Atom kaum ändert. Die Mulliken-Populationsanalyse zeigt wesentliche Ladungsverschiebungen lediglich am P(1), die sich entgegen den Erwartungen nicht auf die Sauerstoff-Atome O(1)-O(3) auswirken. Auch das weitere P-O-Bindungsgerüst (P2-P4 und O4-O6) ist kaum betroffen. Wegen der höheren Elektronegativität von O relativ zu S ist P(1) im P<sub>4</sub>O<sub>7</sub> erwartungsgemäß positiver als im P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S. Das berechnete Dipolmoment in der SCF-Näherung ist 3.0 Debye für P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S und 4.7 Debye für P<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Die Aufteilung der Ladung in der Mulliken-Analyse auf s-, p- und d-Anteile ist ebenfalls für das Hauptgerüst fast gleich in beiden Molekülen; deutliche Änderungen treten lediglich an der endständigen P-S- bzw. P-O-Bindung auf. Die Ladungsverteilungs-Analyse von Roby und Davidson<sup>12-13</sup>) zeigt das entsprechende Verhalten. Die in diesem Konzept auftretenden „shared-electron numbers“ (SEN) verdeutlichen den polaren Charakter der O(7)-P(1)- bzw. S-P(1)-Bindung, die weder als Einfach- noch als Doppelbindung, sondern eher als 1.5fache Bindung angesprochen werden muß.

Die Resultate der Rechnungen sind also konsistent mit den experimentellen Aussagen. Weitere Untersuchungen, insbesondere zur detaillierten Analyse der räumlichen Ladungsverteilung und Stabilität der einzelnen Orbitale sind in Vorbereitung in der Hoffnung, dadurch mehr Einsicht in die Ursachen zu erhalten, die zu den festgestellten Tatsachen führen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Unterstützung (SFB 334).

## Experimenteller Teil

**Darstellung und Kristallzucht:** Die erhebliche Feuchtigkeitsempfindlichkeit von P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> und von P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S fordert für alle präparativen Arbeiten strengen Ausschluß von Feuchtigkeit. Pulverförmiges P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S wurde nach Literaturangaben<sup>7)</sup> dargestellt. Dazu wurde in CS<sub>2</sub> umkristallisiertes, käufliches P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> eingesetzt (Fa. Riedel-de

Häen); die verwendeten P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Proben wurden von der Hoechst AG zur Verfügung gestellt.

Die Kristallzucht erfolgte durch Sublimation in einem Temperatur-Gradienten von 20 → 14 °C bei einem Druck von 10<sup>-3</sup> Torr. Nach 2-4 d bildeten sich Kristalle, die im gekühlten (0 °C) Stickstoff-Strom für die Röntgenstrukturanalyse präpariert wurden.

**Kristallstrukturanalyse:** Die Pulveraufnahmen erfolgten mit einem Pulverdiffraktometer Stadi P der Firma Stoe (Tab. 4).

Die Einkristalluntersuchung wurde mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius mit Graphit-Monochromator und Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung durchgeführt. Zur Strukturbestimmung wurde ein in einem Mark-Röhrchen eingeschmolzener Kristall mit den Abmessungen 0.46 × 0.23 × 0.13 mm verwendet. Kristalldaten: P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S; *M* = 251.95 g mol<sup>-1</sup>; monoklin; *P*<sub>2</sub>/c (Nr. 14); *a* = 813.5(1), *b* = 938.3(1), *c* = 993.1(1) pm; β = 90.27(1)°; *V* = 75810(10) pm<sup>3</sup>; *d*<sub>ber.</sub> = 2.208 g cm<sup>-3</sup>; *Z* = 4; *F*(000) = 496. Es wurden 4636 Reflexe im Bereich 1° < 2θ < 60° und -11 < *h* < +11, -13 < *k* < +13, 0 < *l* < 13 im ω-θ-Scan-Modus und einer Scan-Geschwindigkeit von 1-3°/min gesammelt. Davon waren 2331 Reflexe symmetrieunabhängig. Da zwei Intensitätskontrollreflexe über die gesamte Meßzeit (63.5 h) 10.9% ihrer Intensität verloren hatten, wurde eine lineare Korrektur der beobachteten Reflexe vorgenommen, bei der die Korrekturfaktoren im Bereich von 1.00 bis 1.061 lagen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt [μ(Mo-K<sub>α</sub>) = 12.3 cm<sup>-1</sup>]. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst. Zur Verfeinerung nach dem Full-Matrix-Least-Squares-Verfahren dienten 1644 Reflexe mit *F* > 2σ(*F*). Strukturauflösung und Verfeinerung erfolgten mit dem Programm SDP<sup>14)</sup>. Der letzte Verfeinerungszyklus, bei dem 110 variable Parameter verfeinert wurden, konvergierte gegen *R* = 0.045 und *R*<sub>w</sub> = 0.042 mit *w* = 1/σ<sup>2</sup> + (P · σ<sup>2</sup>) + *Q* und *P* = 0.01; *Q* = 3<sup>15)</sup>. Das Maximum in der abschließenden Differenz-Fourier Synthese betrug 0.39 e/Å<sup>3</sup> (Tab. 5).

Tab. 5. Atomkoordinaten von P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S (Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
S	0.2935(1)	-0.0472(1)	0.7606(1)	5.22(2)
P1	0.5231(1)	-0.0405(1)	0.7726(1)	3.33(2)
P2	0.7980(1)	0.1076(1)	0.8911(1)	4.50(2)
P3	0.8092(1)	-0.2029(1)	0.8489(1)	4.58(2)
P4	0.8184(1)	-0.0081(2)	0.6171(1)	4.97(2)
O1	0.5969(3)	0.0819(3)	0.8659(3)	3.66(5)
O2	0.6150(3)	-0.0170(3)	0.6339(3)	4.08(5)
O3	0.6068(3)	-0.1809(3)	0.8308(3)	3.87(5)
O4	0.8657(3)	-0.1562(3)	0.6980(3)	4.85(6)
O5	0.8576(3)	0.1087(3)	0.7344(3)	4.72(6)
O6	0.8498(3)	-0.0566(3)	0.9299(3)	4.63(6)

Tab. 4. Auswertung eines Pulverdiffraktogramms von P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S

hkl, d <sub>0</sub> (pm), I <sub>0</sub>
1 0 0, 813.7, 8.0 / 0 1 1, 682.2, 16.7 / 1 1 0, 614.7, 9.1 / -1 1 1, 523.7, 85.6 /
1 1 1, 521.5, 95.0 / 0 0 2, 496.6, 100.0 / 0 2 0, 469.2, 76.3 / -1 0 2, 424.6, 48.4 / 2 0 0, 406.6, 41.6 /
1 2 1, 375.6, 11.7 / -2 1 1, 349.9, 12.5 / 2 1 1, 348.7, 12.0 / 0 2 2, 341.1, 4.60 / 1 2 2, 314.1, 43.5 /
0 3 1, 298.3, 9.4 / -1 1 3, 291.9, 71.2 / 1 1 3, 291.2, 10.3 / 0 3 2, 264.7, 8.1 / -3 1 1, 252.2, 10.3 /
3 1 1, 251.7, 14.0 / 0 0 4, 248.2, 2.8 / 2 3 1, 240.5, 3.6 / 0 1 4, 240.08, 3.3 / 0 3 3, 227.4, 3.1 /
2 3 3, 221.6, 2.6 / 1 4 1, 219.7, 5.8 / 1 3 3, 218.7, 3.4 / -2 0 4, 212.4, 4.8 / 1 2 4, 211.7, 3.2 /
1 4 2, 205.1, 9.4 / -4 1 1, 195.1, 10.2 / 4 1 1, 194.7, 12.4 / -1 1 5, 189.2, 4.3 / 1 4 3, 186.2, 6.0 /
4 2 2, 174.4, 4.2 / 0 2 6, 156.1, 1.9

<sup>1)</sup> M. Jansen, M. Voss, *Angew. Chem.* **93** (1981) 120-121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 100-101.

<sup>2)</sup> K. H. Jost, M. Schneider, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **37** (1981) 222-224.

<sup>3)</sup> M. Möbs, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514** (1984) 39-48.

<sup>4)</sup> M. Jansen, M. Möbs, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 4486-4488.

<sup>5)</sup> M. Jansen, B. Luer, *Z. Kristallogr.* **177** (1986) 141-149.

<sup>6)</sup> B. Luer, *Dissertation*, Universität Bonn, 1991.

<sup>7)</sup> M. L. Walker, D. E. Peckenpaugh, J. L. Mills, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2792.

<sup>8)</sup> M. Nardelli (Programm PARST), *Comput. Chem.* **7** (1983) 95.

<sup>9)</sup> M. Jansen, M. Möbs, *Z. Kristallogr.* **159** (1982) 283.

- <sup>10)</sup> R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, *Chem. Phys. Letters* **162** (1989) 165.
- <sup>11)</sup> M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comp. Chem.* **10** (1989) 104.
- <sup>12)</sup> E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 3320.
- <sup>13)</sup> K. R. Roby, *Mol. Phys.* **27** (1974) 81.
- <sup>14)</sup> Fa. Enraf-Nonius, *Structure Determination Package*, Delft 1983.
- <sup>15)</sup> R. C. G. Killean, J. L. Lawrence, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25** (1969) 1750.
- <sup>16)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche und technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55329, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[117/91]