

- [8] *M. S. Brown & H. Rapoport*, J. org. Chemistry 28, 3261 (1963).  
 [9] *H. Seki, K. Koga & S. Yamada*, Chem. Pharm. Bull. 15, 1948 (1967).  
 [10] *L. H. Sternbach & E. Reeder*, J. org. Chemistry 26, 4936 (1961); *S. C. Bell, T. S. Sulkowski & S. J. Childress*, J. org. Chemistry 27, 562 (1962); *L. H. Sternbach, R. I. Fryer, W. Metlesics, E. Reeder, G. Sach, G. Saucy & A. Stempel*, J. org. Chemistry 27, 3788 (1962).  
 [11] *Y. Kondo & B. Witkop*, J. org. Chemistry 33, 206 (1968).  
 [12] *J. Mathieu, A. Allais & J. Valls*, Cahiers de synthèse organique Vol. XII, p. 123, Masson & Cie, Paris, 1966.

### 303. Die Kristallstrukturen von zwei mononuklearen Peroxotitan (IV)-dipicolinaten

von **D. Schwarzenbach**

Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH, Zürich

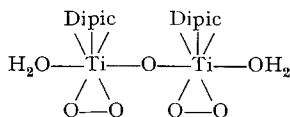
(15. IX. 72)

*Summary.* The crystal structures of two mononuclear peroxotitanium(IV) chelates, the triclinic, deep red, pleochroitic diaquoperoxotitanium dipicolinate  $[\text{TiO}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{N})(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ , and the monoclinic, orange difluoroperoxotitanium dipicolinate  $\text{K}_2[\text{TiO}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4\text{N})\text{F}_2]2\text{H}_2\text{O}$ , have been determined from X-ray diffractometer data, and refined to  $R = 2.7\%$  (3488 reflections) and  $R = 5.1\%$  (2324 reflections) respectively. Analogous to a yellow-orange dinuclear peroxotitanium dipicolinate described earlier, the titanium atoms are coordinated approximately pentagonal bipyramidally, with the peroxy group and the chelate ligand occupying the equatorial sites and with  $\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{F}^-$  forming the apices. The O–O bond length in the peroxy group is the same in all structures, but there is a very slight variation of the Ti-peroxide distances apparently connected with the colours of the compounds. The more basic the apical ligands are ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{F}^- \rightarrow \mu\text{-oxygen}$ ), the higher is the frequency of the absorption band, the longer are the Ti-peroxide distances, and the shorter are the apical bond lengths. Difference *Fourier* maps based on the final structures agree with this. The red diaquo complex shows highest residual peaks between titanium and the peroxy group, whereas the orange difluoro complex shows them near the apical Ti-F bonds. The packing of the complexes and hydrogen bonding are discussed. H–O distances seem to indicate that the very acidic diaquo complex is near a transitional state towards a hydroxonium salt.

**1. Einleitung.** – Die Chemie der Peroxokomplexe von Titan wurde von *Mühlebach, Müller & Schwarzenbach* [1] beschrieben. Sie fanden unterhalb von pH 1 einen mononuklearen Komplex  $\text{TiO}_2\text{OH}^+$ , der erst in wesentlich saurerer Lösung in  $\text{TiO}_2^{2+}$  übergeht. Zwischen pH 1 und pH 3 treten die dinukleare Einheit  $\text{Ti}_2\text{O}_5^{2+}$  und entsprechende deprotonierte Komplexe auf, die langsam zu einem unlöslichen Peroxotitanhydrat vernetzen. Durch Ersatz von Aquoliganden mit Chelatliganden gelang es, Dipicolinate, Nitrilotriazetate und EDTA-Komplexe in einkristalliner Form darzustellen, was erstmals die kristallographische Strukturbestimmung von Peroxotitan-komplexen ermöglichte.

Die Struktur eines dinuklearen, orange-gelben Dipicolinates der chemischen Zusammensetzung  $\text{K}_2[\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{H}_3\text{NC}_7\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wurde von *D. Schwarzenbach* [2] aufgeklärt. Die Koordination um das Titan ist verzerrt pentagonal-dipyramidal. Das Fünfeck wird durch das Dipicolinsäureanion und die dazu ungefähr koplanare Peroxo-

gruppe gebildet, während die Pyramidenspitzen durch eine gestreckte  $\mu$ -Oxobrücke und eine Wassermolekel gebildet werden:



Dipic = Anion der Dипicolinsäure (2,6-Pyridindicarbonsäure),  $\text{H}_3\text{NC}_5\text{O}_4^{2-}$ .

Diese Koordination mit einem  $\text{Me} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{array}$  Dreiring tritt häufig bei Peroxokomplexen von Übergangsmetallen auf [3].

Im Laboratorium für anorg. Chemie der ETH (Prof. G. Schwarzenbach) gelang es nun auch, mononukleare Titanperoxochelate zu kristallisieren. Schöne Kristalle wurden erhalten vom tiefroten Diaquoperoxotitandipicolinat  $[\text{TiO}_2 \cdot \text{Dipic} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in zwei Modifikationen, und vom Kaliumsalz des orangen Difluoroperoxotitandipicolinates  $\text{K}_2[\text{TiO}_2 \cdot \text{Dipic} \cdot \text{F}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , welche beide mit zwei Kristallwassern kristallisieren. Die Strukturen beider Komplexe wurden bestimmt, um abzuklären, ob auch hier die pentagonal-dipyramidale Konfiguration vorliege, woraus auf die Konfiguration der chelatfreien Komplexe in wässriger Lösung geschlossen werden könnte. Von Interesse war aber auch die Bestimmung möglichst genauer Abstände und Winkel. Es fällt nämlich auf, dass die Farbe der Peroxotitankomplexe von den übrigen Substituenten des Titan abhängt. Je basischer diese sind (in der Reihe  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $\text{>N}$ ,  $\text{OH}^-$ ), desto mehr wird der Elektronenübergang vom Liganden  $\text{O}_2^{2-}$  zum Metallion erschwert, und nach umso kürzeren Wellenlängen verschiebt sich die Absorptionsbande. So sind die erwähnten mononuklearen Komplexe tiefrot und orange, während das beschriebene dinukleare Dipicolinat, wo die gestreckte  $\mu$ -Oxo-Brücke wohl Doppelbindungscharakter hat, gelb-orange ist. Die Nitrilotriazetatkomplexe zeigen verschiedene Farbtönungen von orange bis hellgelb; ein dinuklearer Komplex, dessen Struktur in einer späteren Arbeit beschrieben werden soll, ist fast farblos. Es ergab sich deshalb die Frage, ob diesen Farben verschiedene Titan-Peroxid- oder O-O-Abstände in der Peroxogruppe entsprechen, was nach dem Bindungsmodell von McGinney, Doedens & Ibers [4] [5] evtl. erwartet werden könnte.

Das Diaquoperoxotitandipicolinat, eine ungeladene, sehr saure Molekel, deren pK für die Abgabe des ersten Protons in wässriger Lösung 1,85 beträgt, kristallisiert in zwei Modifikationen. Die anscheinend weniger stabile, triklin zeigt einen ausgeprägten Pleochroismus von tiefrot nach grünlich-farblos. Dieser sollte es ermöglichen, den Elektronenübergang vom Peroxid auf das Titan spektroskopisch zu untersuchen und mit Bezug auf die räumliche Anordnung der Atome zu diskutieren. In der vorliegenden Arbeit werden die Strukturen dieser triklinen Modifikation und des orangen Difluorokomplexes beschrieben. Die Struktur der nicht-pleochroitischen orthorhombischen Modifikation des Diaquokomplexes wird in einer späteren Arbeit behandelt.

**2. Kristalldaten und Strukturbestimmung.** – Tab. 1 zeigt eine Zusammenfassung der Kristalldaten. Für experimentelle Details und die Tabellen der gemessenen und berechneten Strukturparameter sei auf [6] verwiesen. Tab. 2 und 3 enthalten die Lage- und Temperaturparameter.

Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturbestimmung

	Diaquodipicolinat $[\text{TiO}_2 \cdot \text{Dipic} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Difluordipicolinat $\text{K}_2[\text{TiO}_2 \cdot \text{Dipic} \cdot \text{F}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Bruttoformel	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_{10}\text{Ti}$	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_8\text{F}_2\text{K}_2\text{Ti}$
Formelgewicht	317,07	397,23
Symmetrie	triklin, $\text{P}\bar{1}$	monoklin, $\text{P}2_1/c$
Systematische Auslöschungen	keine	h0l ausgelöscht für $l = 2n+1$ 0k0 ausgelöscht für $k = 2n+1$
Formeleinheiten pro Zelle	2	4
Gitterkonstanten	$a = 6,674(5)$ ; $b = 9,802(7)$ ; $c = 9,979(9)$ Å $\alpha = 71,41(5)$ ; $\beta = 74,00(5)$ ; $\gamma = 84,14(5)^\circ$	$a = 6,957(3)$ ; $b = 10,991(5)$ ; $c = 17,480(8)$ Å $\beta = 101,74(2)^\circ$
Dichte (Schwebemethode)	$D_{\text{obs}} = 1,78(2)$ ; $D_{\text{calc}} = 1,77 \text{ gr} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D_{\text{calc}} = 2,02 \text{ gr} \cdot \text{cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha}$	8,02 $\text{cm}^{-1}$	13,7 $\text{cm}^{-1}$
Morphologie	kurzsäulig nach <b>a</b> mit den Formen $\{010\}$ , $\{011\}$ , $\{0\bar{1}1\}$ , $\{001\}$ ; schiefe Endflächen $\{101\}$	tafelig nach <b>a</b> mit den Formen $\{110\}$ , $\{100\}$ , $\{10\bar{2}\}$ ; kleinere Flächen $\{011\}$ , $\{001\}$
Dimensionen der verwendeten Kristalle	aufgesetzt nach <b>a</b> , Länge 0,46 mm; senkrecht dazu max. 0,26 mm, min. 0,14 mm	aufgesetzt nach <b>c</b> ; 0,15 mm $\parallel$ <b>a</b> , 0,22 mm $\parallel$ <b>b</b> , 0,29 mm $\parallel$ <b>c</b> .
Strahlung	MoK $\alpha$ , Nb-Filter	MoK $\alpha$ , Graphitmonochromator
maximales $\sin \theta/\lambda$	0,705 Å $^{-1}$	0,596 Å $^{-1}$
Anzahl gemessene Reflexe	3488, wovon 3041 mit Intensität $> 3 \sigma$	2324, wovon 1954 mit Intensität $> 3 \sigma$
Strukturbestimmung	<i>Patterson</i>	direkte Methoden
Verfeinerung, gewichtet mit $\sigma^{-2}$	anisotrop; alle 11 H-Atome: Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren	anisotrop; 5 H-Atome: Lageparameter bei festgehaltenen Temperaturfaktoren; 2 H-Atome nicht gefunden; 1 Kristallwasser in zwei Lagen O(8A), O(8B) aufgespalten
Anzahl freie Parameter	216	215
R-Wert	0,027	0,051
Standardabweichungen der Atomabstände	Ti—O und O—O: 0,002 Å	Ti—O: 0,004 Å; O—O: 0,005 Å

Tabelle 2. Atomkoordinaten und Temperaturparameter für den Diaquo-komplex

Der Ausdruck für den Temperaturfaktor ist  $\exp[-2\sigma^2 \sum h_i h_j a_i^* a_j^* U_{ij}]$ . In Klammern sind die Standardabweichungen aus der Verfeinerung angegeben.

	10 <sup>5</sup> x	10 <sup>5</sup> y	10 <sup>5</sup> z	10 <sup>5</sup> U <sub>11</sub> *	10 <sup>5</sup> U <sub>22</sub>	10 <sup>5</sup> U <sub>33</sub>	10 <sup>5</sup> U <sub>12</sub>	10 <sup>5</sup> U <sub>13</sub>	10 <sup>5</sup> U <sub>23</sub>
Ti	23182(4)	11505(3)	24675(3)	2118(11)	1748(10)	2623(12)	27(8)	624(9)	821(9)
O(1)	78663(15)	34332(11)	7850(11)	2299(49)	3746(56)	3867(58)	163(42)	410(44)	641(46)
O(2)	-27075(16)	34369(12)	43208(13)	2741(56)	4773(66)	4883(67)	172(49)	244(50)	-12051(54)
O(3)	54313(15)	17633(10)	14788(11)	2668(50)	2636(48)	3931(56)	244(40)	416(44)	-13255(42)
O(4)	-6610(15)	17440(10)	35134(11)	2601(49)	2749(48)	3224(53)	-287(39)	475(41)	-864(40)
O(5)	32405(17)	-4811(11)	19432(13)	3681(61)	3038(55)	6000(73)	187(46)	995(55)	-2163(52)
O(6)	10582(17)	-5720(11)	27918(12)	3650(60)	2920(53)	5082(67)	-462(45)	-1105(52)	-1389(48)
O(7)	15300(16)	21486(11)	5270(11)	3202(54)	3392(53)	3068(53)	555(43)	-885(44)	-1398(43)
O(8)	29728(16)	4954(10)	44426(11)	3608(58)	2951(52)	3300(55)	616(43)	-1268(46)	-409(41)
O(9)+	20183(17)	6927(12)	-13604(12)	3512(59)	4533(63)	4667(65)	782(49)	-1375(51)	-2367(53)
O(10)+	34190(18)	23496(12)	56793(12)	4263(67)	4677(67)	4223(65)	-1178(54)	-793(54)	-1161(52)
N	25387(17)	33088(11)	24992(12)	2297(55)	2103(51)	2441(55)	3(42)	523(45)	-688(43)
C(1)	60727(21)	30181(14)	13426(14)	2470(68)	2618(66)	2353(66)	133(53)	-769(54)	-473(53)
C(2)	43802(21)	39637(14)	19408(14)	2418(66)	2216(61)	2378(66)	60(50)	683(53)	520(51)
C(3)	45958(24)	53486(15)	19614(16)	3489(80)	2325(67)	3520(79)	-552(58)	-879(65)	-598(58)
C(4)	28228(26)	60484(15)	25598(17)	4775(95)	2107(67)	4020(87)	-115(64)	-1042(75)	-1127(62)
C(5)	9081(24)	53645(15)	31265(16)	3669(81)	2592(69)	3250(77)	583(60)	-573(64)	-1187(59)
C(6)	8333(21)	39703(14)	30899(14)	2555(68)	2439(64)	2378(66)	202(52)	-484(54)	-757(52)
C(7)	-10338(22)	30134(15)	37024(15)	2495(68)	2999(70)	2518(69)	66(55)	-543(56)	-783(56)
H(C3)	60397(273)	58384(180)	15623(181)	4951(517)					
H(C4)	29132(263)	70693(181)	25845(175)	4419(481)					
H(C5)	-3756(263)	58091(175)	35409(176)	4326(479)					
H(79)	17629(304)	16678(200)	-989(205)	6599(613)					
H(71)	3294(293)	26638(194)	5608(191)	5728(559)					
H(80)	32035(340)	10919(235)	49687(228)	8085(693)					
H(84)	23290(293)	-2463(196)	50432(203)	5879(564)					
H(93)	27399(318)	-181(215)	-12788(220)	7262(651)					
H(96)	9957(331)	5815(220)	-15760(217)	7476(664)					
H(02)	47466(321)	26651(208)	53009(211)	6692(611)					
H(09)	33461(323)	18414(211)	66144(219)	6994(624)					

\*) isotropes U für Wasserstoffatome; + Kristallwasser

Tabelle 3. *Atomkoordinaten und Temperaturparameter für den Difluorokomplex*

Der Ausdruck für den Temperaturfaktor ist  $\exp[-2\pi^2 \sum h_i a_i^* U_{ij}]$ . In Klammern sind die Standardabweichungen aus der Verfeinerung angegeben.

	$10^4 x$	$10^4 y$	$10^4 z$	$10^4 U_{11}$	$10^4 U_{22}$	$10^4 U_{33}$	$10^4 U_{12}$	$10^4 U_{13}$	$10^4 U_{23}$
Ti	2964(1.5)	2843(.8)	1272(.5)	359(6)	180(5)	100(4)	5(5)	64(4)	10(4)
K(1)	6069(2)	1805(1)	3076(.7)	431(9)	246(6)	225(6)	1(6)	79(6)	17(5)
K(2)	8476(2)	4202(1)	1825(.8)	637(11)	323(8)	373(8)	11(7)	217(8)	24(6)
F(1)	5648(5)	2570(3)	1467(2)	466(23)	434(20)	282(17)	-71(17)	58(17)	9(15)
F(2)	207(5)	2797(3)	950(2)	532(23)	407(19)	254(17)	81(18)	113(17)	40(15)
O(1)	2890(6)	3624(3)	-1066(2)	684(32)	368(23)	175(19)	-28(23)	138(22)	90(17)
O(2)	2505(6)	-874(3)	1693(2)	730(33)	203(20)	272(21)	13(21)	164(23)	93(16)
O(3)	3072(6)	3742(3)	226(2)	658(31)	213(19)	191(19)	-8(21)	140(21)	5(16)
O(4)	2747(6)	1152(3)	1818(2)	540(28)	224(19)	156(18)	-18(19)	108(19)	3(15)
O(5)	3069(7)	4388(3)	1693(2)	1083(42)	238(21)	224(21)	-32(25)	189(25)	8(17)
O(6)	2876(7)	3440(3)	2260(2)	737(33)	304(22)	185(19)	-10(23)	159(22)	20(17)
O(7)*	-367(9)	1704(5)	2651(2)	610(35)	699(32)	278(27)	-1(27)	213(28)	3(29)
O(8A)+	7426(20)	1307(19)	4628(12)	421(102)	301(52)	355(57)	74(83)	-194(76)	13(43)
O(8B)+	8329(21)	1263(21)	4576(13)	575(125)	299(65)	397(77)	-30(103)	-220(94)	70(55)
N	2781(7)	1470(3)	386(2)	335(29)	202(23)	111(20)	17(21)	68(20)	4(17)
C(1)	2926(9)	3164(5)	-425(3)	435(41)	283(31)	223(29)	-8(29)	120(29)	51(24)
C(2)	2770(8)	1799(5)	-351(3)	321(36)	256(29)	164(26)	10(27)	83(26)	17(23)
C(3)	2607(10)	949(5)	-932(3)	502(42)	347(35)	93(26)	22(31)	100(29)	1(24)
C(4)	2464(10)	-258(5)	-748(3)	471(43)	299(34)	210(29)	-5(31)	77(30)	-131(25)
C(5)	2460(9)	-598(5)	19(3)	414(39)	207(28)	255(30)	-19(29)	81(29)	33(25)
C(6)	2623(8)	306(4)	565(3)	331(36)	221(28)	129(25)	9(26)	71(25)	4(22)
C(7)	2637(8)	138(5)	1432(3)	356(37)	272(29)	161(26)	20(28)	69(26)	10(23)
H(C3)	2692(92)	1193(54)	-1320(32)						
H(C4)	2351(82)	-894(51)	-1103(32)						
H(C5)	2396(84)	-1384(50)	176(33)						
H(71)	125(99)	1683(62)	2318(37)						
H(72)	-243(116)	1703(68)	3022(36)						

\*) Kristallwasser; + Kristallwasser mit Besetzungsdichte 1/2

Die Gitterkonstanten und die Intensitäten wurden auf einem automatischen *Picker* FACS-I Diffraktometer gemessen. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet, da die durch Absorption bedingte Verfälschung der Strukturamplituden auf weniger als 2% geschätzt wurde. Die Atomformfaktoren für  $Ti^{4+}$ ,  $K^+$ ,  $F^-$ , O, N und C stammten von *Cromer & Waber* [7], für H von *Stewart, Davidson & Simpson* [8].

Auf Grund dieser Atomformfaktoren berechnete Strukturformfaktoren enthalten bei beiden Verbindungen vier Elektronen zu wenig pro Formeleinheit. Die Differenz-*Fourier*-Synthesen nach der Strukturverfeinerung geben über sie Aufschluss, wobei allerdings die Resultate nur qualitativ sein können. Die Differenz-*Fourier*-Synthese des Diaquokomplexes enthielt noch Maxima mit Höhen von 0,40, 0,38, 0,34 und unter 0,3 Elektronen pro  $\text{\AA}^3$ , die sich alle in der Nähe von Atomen und Bindungen befanden. Das tiefste Loch betrug  $-0,3 \text{ El}/\text{\AA}^3$ . Beim Difluorokomplex zeigten sich Maxima bis zu  $0,98 \text{ El}/\text{\AA}^3$ , die alle in der Nähe von bekannten Atomen und Bindungen lagen. Das tiefste Minimum mit  $-0,50 \text{ El}/\text{\AA}^3$  befand sich beim Atom H(72). Es mag deshalb bezweifelt werden, ob dieses Atom wirklich vorhanden ist. Für das Folgende ist seine Präsenz jedoch irrelevant.

Die Berechnungen wurden zum Teil auf dem CDC-1604 Computer, im wesentlichen aber auf dem CDC-6400/6500 ETHOS-System des Rechenzentrums der ETH Zürich mit den folgenden Programmen ausgeführt: «ZHP RTP» [9], «ZHFOBS» [10], «FACSI» [11], «INTENS» [12] für die Datenreduktion; Programmsystem «XRAY SYSTEM» [13] adaptiert auf das ETHOS System von *D. Schwarzenbach*; «ORTEP» [14] für die Illustrationen.

**3. Beschreibung der Kristallstrukturen.** - Die Fig. 1 bis 4 zeigen stereoskopische Ansichten der Chelatkomplexe sowie die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel. Vollständige Abstands- und Winkeltabellen sowie nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete Ebenen durch Gruppen von Atomen und die von

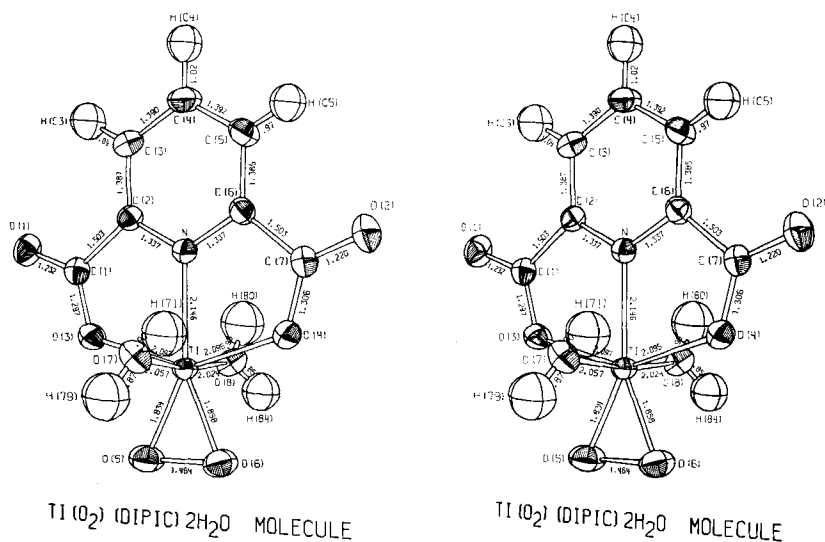


Fig. 1. Stereogramm des Diaquokomplexes. Die Standardabweichungen der Bindungslängen sind  $0,002 \text{ \AA}$ , für C-H- und O-H-Bindungen  $0,02 \text{ \AA}$ . Die Temperaturellipsoide basieren auf 50proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeiten.

ihnen eingeschlossenen Winkel sind in [6] zu finden. Beide Komplexe haben die Punktsymmetrie 1.

Die Genauigkeit der Resultate kann sowohl aus den Standardabweichungen als auch aus der Geometrie des Pyridinringes abgeschätzt werden. Der Umstand, dass die chemisch, aber nicht kristallographisch gleichwertigen Abstände N–C(2) und

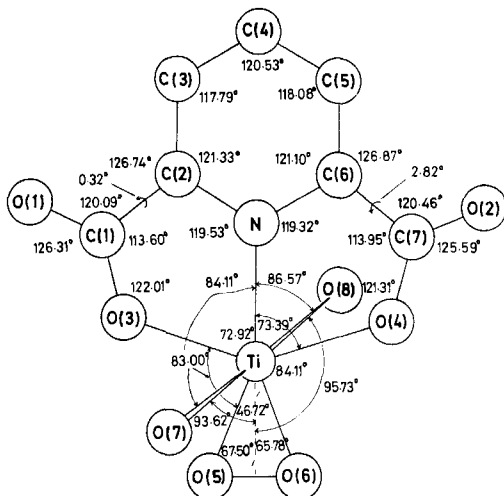


Fig. 2. Winkel im Diaquo-komplex. Die Standardabweichungen sind für O–Ti–O 0,06°, für O–Ti–N 0,04°, für Ti–O–C 0,08°, für Ti–N–C 0,09° und für Winkel in der Dipicolinsäure 0,12–0,15°.

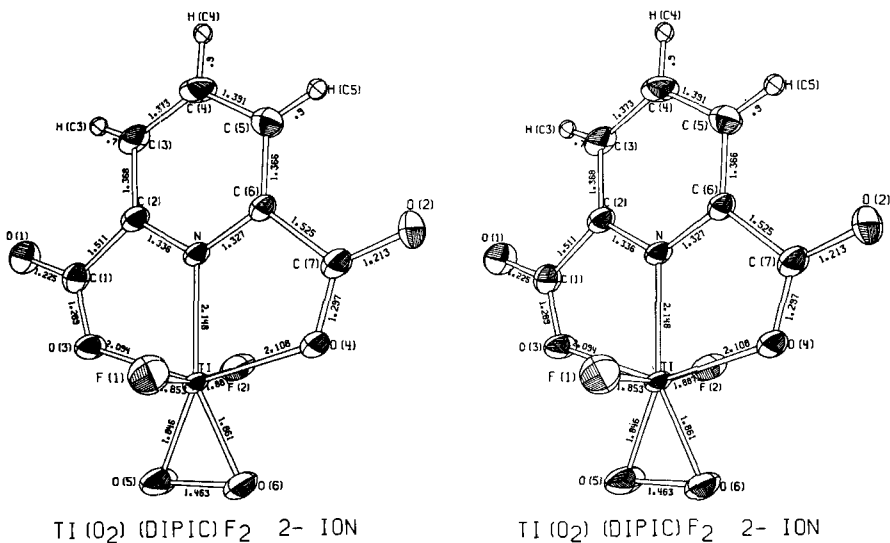


Fig. 3. Stereogramm des Difluorkomplexes. Die Standardabweichungen der Bindungslängen sind 0,004 (Ti–O, Ti–N, Ti–F), 0,005 (O–O), 0,006 (C–O, C–N), 0,008 (C–C) und 0,06 (C–H) Å. Die Temperaturellipsoide basieren auf 50proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeiten.

N–C(6), C(2)–C(3) und C(6)–C(5), C(3)–C(4) und C(5)–C(4) sowie die einander entsprechenden Winkel an C und N innerhalb der Fehlergrenzen von  $3\sigma$  übereinstimmen, weist darauf hin, dass die Grössenordnung der Standardabweichungen richtig ist. Die Pyridinringe unterscheiden sich zudem nicht wesentlich, was das Vertrauen in die Realität von statistisch signifikanten Unterschieden stärkt.

Wie im dinuklearen Dicipicolinat [2] ist das Titan angenähert pentagonal-dipyramidal unter Bildung eines  $\text{Ti} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$  Dreiringes koordiniert. Geometrisch hat Titan also die Koordinationszahl 7. Betrachtet man das Peroxid-Ion jedoch als monodentater Ligand, so kann das Koordinationspolyeder als verzerrtes Oktaeder beschrieben wer-

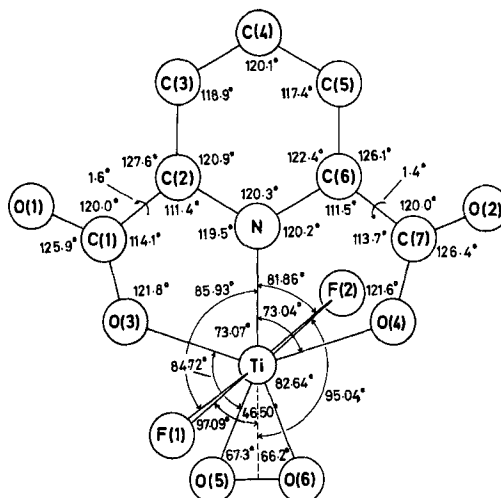


Fig. 4. Winkel im Difluorokomplex. Die Standardabweichungen sind für Winkel um Ti  $0,16^\circ$ , für Ti–O–C  $0,2^\circ$ , für Ti–N–C  $0,3^\circ$  und für Winkel in der Dicipicolinsäure  $0,4\text{--}0,5^\circ$ .

den. Sieben- und achtfach koordiniertes Titan wurde auch in wasserfreien Tropolon-[15] und Nitratkomplexen [16] gefunden. Es handelt sich hier wie beim Peroxid-Ion um kompakte Liganden, deren  $\pi$ -Orbitale in der Bindung zum Metallion eine Rolle spielen. Das Fünfeck der pentagonalen Dipyramide wird vom Chelatliganden und dem dazu koplanaren Peroxid-Ion gebildet, wobei die Winkel O(3)–Ti–N und O(4)–Ti–N mit 72 bis  $73^\circ$  nahe beim idealen Winkel  $\frac{2}{5}\pi$  liegen. Wegen der kurzen O(5)–O(6)-Bindung weichen die anderen Winkel beträchtlich von  $\frac{2}{5}\pi$  ab. Der Winkel zwischen den Ebenen Ti–O(3)–O(4)–N und Ti–O(5)–O(6) von  $5,10$  bzw.  $3,62^\circ$  zeigt, dass das Fünfeck nicht ganz eben ist.

Die Bindungslängen des Peroxid-Ions O(5)–O(6) stimmen mit  $1,464 \pm 0,002$  und  $1,463 \pm 0,005 \text{ \AA}$  (dinukleares Dicipicolinat:  $1,45 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ) sehr gut überein, und unterscheiden sich nur wenig vom entsprechenden Abstand  $1,453 \pm 0,007 \text{ \AA}$  in  $\text{H}_2\text{O}_2$  [17]. Entgegen der in der Einleitung ausgesprochenen Erwartung können hier also keine Unterschiede festgestellt werden. Hingegen sind die Bindungslängen Ti–O(5) und Ti–O(6) mit  $1,834$  und  $1,858 \pm 0,002$  bzw.  $1,846$  und  $1,861 \pm 0,004 \text{ \AA}$  (dinukleares



Dipicolinat: 1,872 und  $1,905 \pm 0,007 \text{ \AA}$ ) leicht verschieden. Nimmt man wie üblich an, dass eine Bindung umso stärker ist, je kürzer die Bindungslänge ist, so ergibt sich daraus für den gelb-orangen dinuklearen Komplex die schwächste, für den tiefroten Diaquokomplex die stärkste Titan-Peroxobindung, was mit der Farbe der Komplexe übereinstimmt: Wasser bietet ja dem Titan am wenigsten Elektronen an, was den Elektronenübergang  $O_2 \rightarrow Ti$  begünstigt, während Fluor oder gar eine  $\mu$ -Oxobrücke diesen Übergang erschwert (s. auch Abschnitt 4). Der Unterschied der Bindungslängen ist allerdings an der Grenze der Signifikanz. Immerhin passen die in der orthorhombischen Modifikation des Diaquokomplexes und die in einem dinuklearen Nitrilotriazetatkomplex gefundenen Abstände gut in dieses Schema ( $Ti - Peroxid = 1,833$  bzw.  $1,889$  und  $1,892 \text{ \AA}$ )<sup>1)</sup>. Es fällt auf, dass der  $Ti \begin{array}{c} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{array}$  Ring immer etwas asymmetrisch

ist, was von *Stomberg & Ainalem* [18] auch in den Chromperoxokomplexen gefunden wurde und was durch die verschiedenartige Koordination von O(5) und O(6) in der Kristallstruktur bedingt sein mag. So ist im Diaquokomplex O(6), nicht aber O(5), an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt.

Die Spitzen der pentagonalen Dipyramide werden durch O(7) und O(8) bzw. F(1) und F(2) gebildet. Die Abweichung der Winkel O(7)–Ti–O(8) und F(1)–Ti–F(2) von  $180^\circ$  beträgt übereinstimmend  $9,8$  bzw.  $12,6^\circ$ . Die Atome sind also gegen den Pyridinring verschoben, die Peroxogruppe scheint senkrecht zur Ebene des Fünfecks mehr Platz zu beanspruchen als der Stickstoff. Die Abstände Ti–O bzw. Ti–F sind mit  $2,057$  und  $2,024 \pm 0,002 \text{ \AA}$  bzw.  $1,853$  und  $1,887 \pm 0,004 \text{ \AA}$  nur wenig, aber immerhin noch statistisch gesichert verschieden, was auf die Packung im Kristall und Unterschiede in der Wasserstoffbrückenbildung zurückzuführen sein mag. So scheint z.B. nur F(2), nicht aber F(1), an Wasserstoffbrücken beteiligt zu sein. Die Ti–F-Bindung kann wegen der etwa gleichen Ionenradien von  $O^{2-}$  und  $F^-$  mit der Ti–O-Bindung verglichen werden. Ihre Länge ist, wie zu erwarten, zwischen derjenigen der Ti–OH<sub>2</sub>-Bindung und derjenigen der Ti=O=Ti-Bindung ( $1,825 \text{ \AA}$ ), und es ergibt sich die folgende Regel: je kürzer die Abstände zu den Spitzen der Dipyramide, desto länger sind die Titan-Peroxobindungen, und bei desto kürzeren Wellenlängen absorbiert der Komplex.

Die Konfiguration der chelatfreien Titanperoxokomplexe in wässriger Lösung kann natürlich nicht mit Sicherheit angegeben werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass ein mononuklearer Komplex  $[TiO_2 \cdot OH \cdot (H_2O)_4]^+$  mit pentagonal-dipyramidaler Konfiguration existiert, der bei Erhöhung des pH analog zu den dinuklearen Chelatkomplexen unter Bildung einer  $\mu$ -Oxobrücke dimerisiert und dann vernetzt. Die pentagonal-dipyramidale Konfiguration kann nicht allein geometrisch, das heisst durch die Grösse und Ladung der Ligandatome bedingt sein. Durch eine Drehung der O<sub>2</sub>-Hanteln würden die Abstände zwischen O(3), O(4), O(7) und O(8) einerseits und O(5) und O(6) andererseits etwa gleich gross. Zwar haben O(3) und O(4) nicht dieselben Wirkungsradien wie O(7) und O(8) bzw. F(1) und F(2), aber bei einer rein elektrostatischen Wechselwirkung dürfte die Peroxogruppe doch wesentlich aus der Ebene Ti–N–O(3)–O(4) herausgedreht sein, was die kurzen Abstände O(3)–O(5) und O(4)–O(6) von im Mittel  $2,65 \text{ \AA}$  vergrössern würde. Eine andere, geometrisch nicht ungünstigere

<sup>1)</sup> Publikation in Vorbereitung.

pentagonal-dipyramidale Anordnung ergäbe sich durch eine Drehung der O<sub>2</sub>-Hanteln um 90°, wobei O(5), O(6), O(7), O(8) und N in eine Ebene zu liegen kämen.

Wie beim dinuklearen Komplex zeigen die Kristallstrukturen, dass die Komplexe eine hydrophobe und eine hydrophile Seite haben, nämlich die Pyridinringe einerseits und die Carboxylgruppen, die Peroxohantel und das koordinierte Wasser bzw. Fluor andererseits. Gegenseitige Kontakte von hydrophoben mit hydrophilen Teilen werden möglichst vermieden. Die Dipicolinsäuremolekeln im triklinen Kristall des Diaquo-komplexes liegen ungefähr parallel zur Netzebene (103). Translativ identische Komplexe bilden polare Schichten parallel zu (010), die so gestapelt sind, dass abwechselnd Kohlenwasserstoff- und Sauerstoffpakete entstehen. Ein geometrisch sehr kompliziertes Wasserstoffbrückensystem verbindet die Komplexe in mit den hydrophilen Seiten aufeinanderstossenden Schichten. Der Winkel zwischen (103) und (010) beträgt 108,3°, d.h. die Komplexe stehen schief zur Schichtebene. Entsprechend den acht zur Verfügung stehenden Protonen existieren acht verschiedene Wasserstoffbrücken.

Tabelle 4. Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur des Diaquotitanperoxodipicolinates: Abstände (Å) und Winkel (°). Atome, die nicht zu der in Tab. 2 angegebenen Formeleinheit gehören, sind mit \* bezeichnet. In Klammern sind die Standardabweichungen angegeben. Die Nummern der Wasserstoffatome, die Wasserstoffbrücken bilden, sind aus den Nummern der entsprechenden Sauerstoffatome zusammengesetzt: O(i)–H(ij)···O(j)

O(7) – H(79)	0,87(2)	H(79) – O(7) – H(71)	113(2)
– H(71)	0,90(2)	H(80) – O(8) – H(84)	109(2)
O(8) – H(80)	0,95(3)	H(93) – O(9) – H(96)	111(2)
– H(84)	0,85(2)	– H(79)	119(2)
O(9) – H(93)	0,80(2)	– H(09)*	101(2)
– H(96)	0,80(3)	H(96) – O(9) – H(79)	118(2)
– H(79)	1,77(2)	– H(09)*	92(2)
– H(09)*	1,98(2)	H(79) – O(9) – H(09)*	112(1)
O(10) – H(02)	0,91(2)	H(02) – O(10) – H(09)	105(2)
– H(09)	0,90(2)	– H(80)	107(2)
– H(80)	1,64(3)	H(09) – O(10) – H(80)	102(2)
O(1) – H(71)*	1,74(2)	O(7) – H(79) – O(9)	175(2)
O(2) – H(02)*	1,81(2)	O(7) – H(71) – O(1)*	173(2)
O(3) – H(93)*	2,03(2)	O(8) – H(80) – O(10)	170(2)
O(4) – H(84)*	1,89(2)	O(8) – H(84) – O(4)*	173(2)
O(6) – H(96)*	2,07(3)	O(9) – H(93) – O(3)*	169(2)
O(7) – O(9)	2,640(3)	O(9) – H(96) – O(6)*	162(2)
– O(1)*	2,632(2)	O(10) – H(09) – O(9)*	157(2)
O(8) – O(10)	2,580(2)	O(10) – H(02) – O(2)*	172(2)
– O(4)*	2,732(3)		
O(9) – O(6)*	2,836(3)		
– O(3)*	2,818(2)		
– O(10)*	2,823(3)		
O(10) – O(2)*	2,714(3)		

Die Wasserstoffatome sind geordnet, sie wurden bei der Strukturbestimmung alle gefunden, und ihre Parameter wurden verfeinert; Tab. 4 zeigt die entsprechenden Abstände und Winkel. Von O(7), O(8), O(9) und O(10) gehen je zwei Wasserstoffbrückenbindungen aus, wobei das Kristallwasser O(9) zwei, das Kristallwasser O(10) aber nur eine akzeptiert. Akzeptoren je einer Bindung sind auch O(1), O(2), O(3),

O(4) und O(6), wobei jedes dieser Atome jeweils zu einem anderen Komplex gehört. Die O–O-Abstände variieren von 2,580 bis 2,836 Å. Je kürzer der O–O-Abstand, desto symmetrischer ist im allgemeinen die Bindung, d. h. umso grösser ist das Verhältnis der Abstände O–H und O···H. Zum kürzesten O–O-Abstand O(8)–O(10) gehört der absolut längste O–H-Abstand O(8)–H(80) von  $0,95 \pm 0,03$  Å (vgl. *Hamilton & Ibers* ([19], S. 52); die mit Röntgenstreuung bestimmten O–H-Abstände sind erfahrungsgemäss um etwa 0,2 Å kürzer als die Kernabstände). Der Diaquokomplex ist eine starke Säure, deren pK für die Abgabe des ersten Protons 1,85 ist. Die kürzesten Wasserstoffbrücken werden durch azide Protonen gebildet, wobei H(80) das azideste zu sein scheint: der Komplex scheint im Begriff zu sein, H(80), das auch den grössten Temperaturfaktor hat, an O(10) abzugeben. Durch diese Ionisierung würde aus O(10) ein Oxoniumion entstehen, was mit den Beobachtungen übereinstimmt, dass O(10) nur an drei Wasserstoffbrücken beteiligt ist und dass die Abstände O(10)–H(09) und O(10)–H(02) mit  $0,90$  und  $0,91 \pm 0,02$  Å länger als die entsprechenden Abstände O(9)–H(93) und O(9)–H(96) von je  $0,80 \pm 0,02$  Å sind. Mit H(80) als dem azidesten muss H(84) das am wenigsten azide Proton des Komplexes sein, was durch die Abstände O(8)–O(4) von  $2,732 \pm 0,003$  und O(8)–H(84) von  $0,85 \pm 0,02$  Å bestätigt wird. H(71) und H(79) sind intermediär zwischen H(80) und H(84). Der mittlere Winkel O–H···O beträgt  $169^\circ$  in Übereinstimmung mit *Hamilton & Ibers* ([19], S. 214). Die kleinsten Winkel gehören zu den längsten Wasserstoffbrücken O(10)–O(9) und O(9)–O(6).

Die Dicolinsäuremolekeln im monoklinen Kristall des Difluorokomplexes liegen parallel zu (100). Die Komplexionen sind hier nicht in Schichten, sondern in schiefen Säulen entlang **a** angeordnet. Der Winkel zwischen der Säulenachse und der Nor-

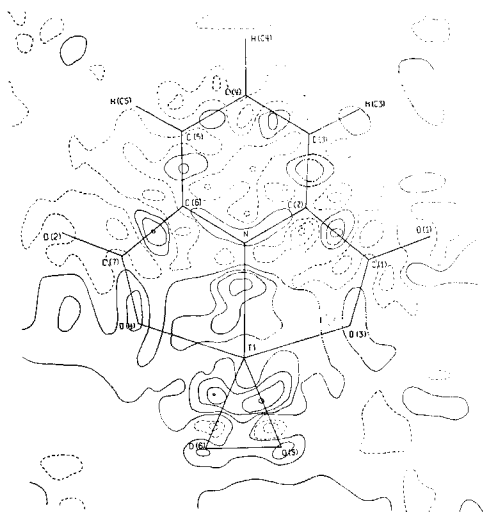


Fig. 5. *Differenz-Fourier-Synthese des Diaquokomplexes*: beste Ebene durch Dicolinsäure und  $\text{TiO}_2$ -Dreiring.

Die Äquidistanz ist  $0,1 \text{ El}/\text{Å}^3$ . Für Elektronendichten grösser oder gleich Null wurden ausgezogene Linien, für negative Elektronendichten wurden gestrichelte Linien verwendet.

malen auf die Dipicolinsäuremolekeln beträgt  $\beta - 90^\circ = 11,7^\circ$ . Nach **a** translativ identische und die dazu zentrosymmetrischen Komplexe sind abwechselnd so gestapelt, dass die Pyridinringe nach dem Inneren der Säule, die Peroxogruppen nach aussen gekehrt sind. Eine Säule besteht so im Wesentlichen aus einem lipophilen Zentrum, das von den hydrophilen Teilen der Komplexe grösstenteils abgeschirmt ist. Jede Säule ist von 6 anderen ungefähr hexagonal umgeben. Dazwischen befinden sich Kaliumionen und Kristallwasser.

**4. Elektronendichten aus Differenz-Fourier-Synthesen.** – Die grössten Maxima der in Abschnitt 2 erwähnten, auf Grund der besten Lage- und Temperaturparameter berechneten Differenz-Fourier-Synthesen schienen mit 0,40 bzw. 0,98 Elektronen pro  $\text{\AA}^3$  überraschend hoch zu sein, da ja die Lagen der Wasserstoffatome gefunden und verfeinert worden waren. Das verfeinerte Strukturmodell enthielt zudem pro Titanatom vier Elektronen zu wenig. Deshalb wurde der Versuch gemacht, die wesentlichen Merkmale der Differenz-Synthesen durch die Verteilung der Bindungselektronen zu erklären. Die Resultate können zwar nur qualitativ interpretiert werden, vor allem wegen der Unsicherheit der Skalenfaktoren, dann aber auch wegen der Tatsache, dass mit Röntgenbeugung bestimmte Temperatur- und sogar Lageparameter nicht exakt mit den entsprechenden Werten für die Atomkerne übereinstimmen. Fig. 5 zeigt die kristallographisch irrationale beste Ebene durch die Dipicolinsäure und die Peroxogruppe, Fig. 6 die Ebene O(7)–Ti–O(8) für den Diaquo-

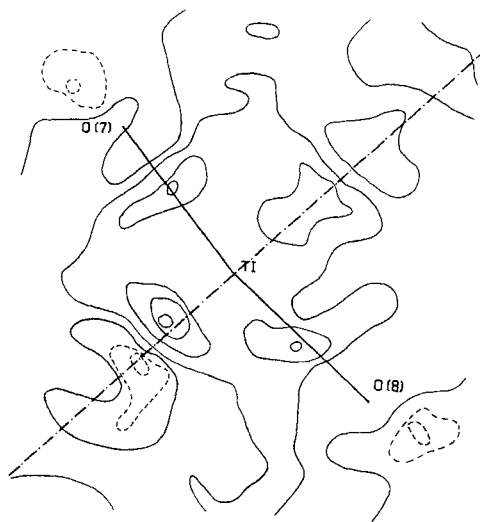


Fig. 6. *Differenz-Fourier-Synthese des Diaquo-komplexes*: Ebene durch Ti, O(7) und O(8).

komplex. Die entsprechenden irrationalen Schnitte im Difluorokomplex sind in den Fig. 7 und 8 dargestellt. Die Abstände der Atome von den Ebenen sind kleiner als das Auflösungsvermögen der Daten, aber grösser als die Standardabweichungen der Lageparameter. Die in den Fig. 7 und 8 zusätzlich zu den die Ebene definierenden Atomen

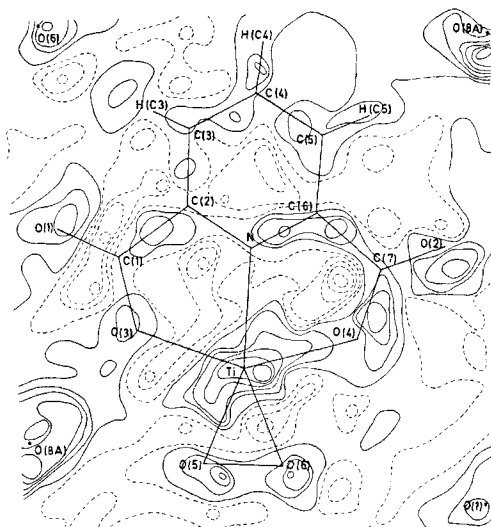


Fig. 7. *Differenz-Fourier-Synthese des Difluorokomplexes*: beste Ebene durch Dipicolinsäure und  $\text{TiO}_2$ -Dreiring.

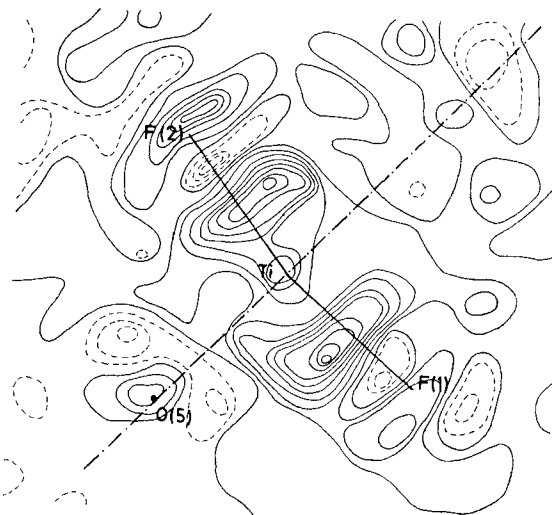


Fig. 8. *Differenz-Fourier-Synthese des Difluorokomplexes*: Ebene durch Ti, F(1) und F(2).

ingezeichneten Atomlagen befinden sich nicht auf, sondern nur in der Nähe der Ebene. Die Fehler in der Elektronendichte wurden nach der Formel


$$\sigma(\rho) = \frac{K}{V} [\sum \sigma^2(F)]^{1/2}$$

berechnet, wobei die  $\sigma^2(F)$  die aus der Datenreduktion abgeleiteten Varianzen der Strukturfaktoren sind, deren reziproke Werte bei der Strukturverfeinerung als Ge-

wichte dienen.  $V$  ist das Zellvolumen,  $K$  ist die Standardabweichung eines Struktur-faktors vom Gewicht 1 (s. *Hamilton* [20], S. 128) mit den Werten 3,41 (Diaquokomplex) und 5,98 (Difluorokomplex). Es ergaben sich so Standardabweichungen der Elektronendichten von etwa 0,07 bzw. 0,12  $\text{El}/\text{\AA}^3$ , worin systematische Fehler nicht enthalten sind.

Im Diaquokomplex ergaben sich Maxima auf praktisch jeder Bindung der Molekel. Die höchsten sind mit 0,40 und 0,38  $\text{El}/\text{\AA}^3$  nahe bei den Ti–O(5)- und Ti–O(6)-Bindungen, wobei die Dichte zwischen ihnen auf 0,24  $\text{El}/\text{\AA}^3$  abfällt. Auf der Ti–N-Bindung liegt ein Maximum von 0,34  $\text{El}/\text{\AA}^3$ , auf Ti–O(7) und Ti–O(8) ergeben sich je 0,30  $\text{El}/\text{\AA}^3$ , während die Dichten auf Ti–O(3) und Ti–O(4) mit 0,08 bis 0,16  $\text{El}/\text{\AA}^3$  sehr klein sind. Auf den meisten C–C-Bindungen findet man jedoch 0,1 bis 0,2  $\text{El}/\text{\AA}^3$ . Die Minima treten bei O(5) und O(6) sowie diffus rund um die Maxima auf. Die Differenz-Synthese enthält keine nennenswerten weiteren Extrema. Es ist naheliegend, die Maxima Bindungselektronen zuzuschreiben, wobei insbesondere die höchsten der Titan-Peroxid-Bindung entsprechen. Natürlich erlauben diese Karten keine Verifikation eines Bindungsmodells ( $\sigma$ -Bindungen oder  $\pi$ -Bindungsmodell [4], [5]).

Die Differenz-*Fourier*-Synthese für den Difluorokomplex zeigt zwar höhere Maxima, wie das entsprechend dem höheren R-Wert zu erwarten ist, aber sie ist wegen der etwas ungenaueren Intensitätsdaten und der zusätzlichen zwei Schweratome pro Komplex (K) weniger deutlich. Die Elektronendichten von 0,73  $\text{El}/\text{\AA}^3$  bei der aufgespaltenen O(8)-Lage, 0,72  $\text{El}/\text{\AA}^3$  bei K(1) und 0,56  $\text{El}/\text{\AA}^3$  bei K(2) haben mit dem Komplexion nichts zu tun, aber sie beeinflussen den Skalenfaktor und damit die Höhe aller anderen Maxima. Wiederum erscheinen jedoch die übrigen Maxima auf Bindungen oder nahe bei Atomen, mit den weitaus höchsten Werten von 0,98 und 0,88  $\text{El}/\text{\AA}^3$  auf den Ti–F-Bindungen. Das Titan liegt in einer ausgedehnten erhöhten Region (0,5  $\text{El}/\text{\AA}^3$ ), die sich z. T. auch entlang der Bindungen erstreckt. Es treten keine lokalisierten Maxima auf den Ti–O(5)- und Ti–O(6)-Bindungen auf, hingegen erscheint die gleiche Senke bei O(5) und O(6) wie in Fig. 5. Auch auf vielen C–C-Bindungen liegen wiederum kleinere Maxima. Diese Dichteverteilung kann wie beim Diaquokomplex den Bindungselektronen zugeschrieben werden, nur haben hier die Ti–F-Bindungen das grösste Gewicht. Dies stimmt mit der Diskussion der Bindungslängen und der Farben der Komplexe überein. Beim Ersatz von Wasser durch das basischere F<sup>-</sup>-Ion wird die Titan-Peroxid-Bindung länger und mehr ionisch, während die Bindungen zu den Spitzen der Dipyramide kürzer und kovalenter werden. Es kann hier erwähnt werden, dass die Differenz-*Fourier*-Synthesen der orthorhombischen Modifikation des Diaquokomplexes und des nur schwach gelblichen dinuklearen Nitrilotriazetatkomplexes sich gut in dieses Bild einordnen.

Auf den Pleochroismus der triklinen Kristalle des Diaquokomplexes wurde oben hingewiesen. Aus Symmetriegründen müssen die Ebenen der  Dreiringe, die Dicolinsäuremolekeln und die Richtungen der Peroxohanteln zueinander parallel liegen. Die Lage der optischen Indikatrix und des Pleochroismus kann also direkt mit der Lage der Komplexmolekel in Beziehung gebracht werden<sup>2)</sup>. Die Grössen der

<sup>2)</sup> Herr *Lothar Weber* (Institut für Kristallographie und Petrographie, ETH, Zürich) hat in dankenswerter Weise einen Kristall optisch vermessen.

Brechungsindizes waren allerdings mangels eines geeigneten Immersionsmittels kaum zu bestimmen. Wie zu erwarten, sind die Kristalle optisch negativ mit der spitzen Bisektrix  $n_x$  ungefähr senkrecht auf der Ebene der Dipicolinsäure und des  $\text{Ti} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{array}$

Dreiringes, d.h. ungefähr senkrecht auf (103). Für in dieser Richtung polarisiertes Licht ist der Kristall grünlich-farblos. Der Achsenwinkel wurde aus dem Konoskopbild unter der Annahme von  $n_y \cong 2,61$  ( $= n_0$  von Rutil) zu  $2V = 22 \pm 3^\circ$  berechnet;  $n_y$  und  $n_z$  sind also nur wenig verschieden. Entsprechend zeigt der Kristall für diese beiden Schwingungsrichtungen dieselbe tiefrote Farbe. Der Winkel zwischen  $n_y$  und der Richtung der Peroxohantel beträgt etwa  $30^\circ$ .  $n_y$  und  $n_z$ , deren Richtungen wohl kaum durch die Titanperoxogruppierung allein bestimmt sind, liegen also nicht parallel zu den Pseudosymmetrieelementen des Komplexes. Es wurde auch eine Achsendispersion mit  $2V(\text{rot}) < 2V(\text{blau})$  beobachtet.

Ich danke Prof. G. Schwarzenbach für die untersuchten kristallinen Komplexe, dem Rechenzentrum der ETH für die zur Verfügung gestellte Rechenleistung und dem Schweizerischen Nationalfonds für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit (Projekt No. 2.525.71).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Mühlebach, K. Müller & G. Schwarzenbach, Inorg. Chem. 9, 2381 (1970).
- [2] D. Schwarzenbach, Inorg. Chem. 9, 2391 (1970).
- [3] J. A. Connor & E. A. V. Ebsworth, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 6, 279 (1964).
- [4] J. A. McGinnety, R. J. Doedens & J. A. Ibers, Inorg. Chem. 6, 2243 (1967).
- [5] J. A. McGinnety & J. A. Ibers, Chem. Commun. 235 (1968).
- [6] D. Schwarzenbach, «Kristallstrukturen von Peroxotitandipicolinaten», Habilitationsschrift, ETH Zürich (1971).
- [7] D. T. Cromer & J. T. Waber, Acta Crystallogr. 18, 104 (1965).
- [8] R. F. Stewart, E. R. Davidson & W. T. Simpson, J. chem. Physics 42, 3175 (1965).
- [9] R. Grieb, Verarbeitung von Picker Diffraktometerdaten, CDC 1604, Inst. Krist. Petr. ETH Zürich (1967).
- [10] D. Schwarzenbach, Datenreduktions- und Sortierprogramm, CDC 1604, Inst. Krist. Petr. ETH Zürich (1969).
- [11] V. Gramlich, Verarbeitung von Picker FACS-I Diffraktometerdaten, Teil des «XRAY SYSTEM», Inst. Krist. Petr. ETH Zürich (1971).
- [12] D. Schwarzenbach, Datenkorrektur- und Sortierprogramm, Teil des «XRAY SYSTEM», Inst. Krist. Petr. ETH Zürich (1971).
- [13] J. M. Stewart, F. A. Kundell & J. C. Baldwin, «XRAY SYSTEM», Computer Science Center, Univ. of Maryland (1970).
- [14] C. K. Johnson, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory (1965).
- [15] E. L. Muellerties & C. M. Wright, J. Amer. chem. Soc. 87, 4706 (1965).
- [16] C. D. Garner & S. C. Wallwork, J. chem. Soc. A, 1496 (1966).
- [17] W. R. Busing & H. A. Levy, J. chem. Physics 42, 3054 (1965).
- [18] R. Stomberg & I.-B. Ainalem, Acta chem. scand. 22, 1439 (1968).
- [19] W. C. Hamilton & J. A. Ibers, «Hydrogen Bonding in Solids», Benjamin Inc., New York (1968).
- [20] W. C. Hamilton, «Statistics in Physical Science», Ronald Press Co., New York (1964).