

DARSTELLUNG UND STRUKTUR DES DREIKERNIGEN, SAUERSTOFF-ZENTRIERTEN, IONISCHEN CYCLOPENTADIENYLZIRKONIUM-CARBOXYLATOKOMPLEXES $[\text{Zr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OH})_3(\mu_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{COO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3]^+ \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

ULF THEWALT*, KARL DÖPPERT und WILTRAUD LASSER

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung, Universität Ulm, D-7900 Ulm (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. Dezember 1985)

Summary

Reaction of dicyclopentadienylzirconium dichloride with sodium benzoate in aqueous solution yields the trinuclear complex $[\text{Zr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OH})_3(\mu_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{COO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3]^+ \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ whose structure has been determined by X-ray structure analysis. The complex cation is oxygen-centered. The Zr–O–Zr angles (107.3(1) to 108.9(2)°) at the central oxygen atom are close to the tetrahedral angle. Each pair of Zr atoms is bridged by a benzoate and a hydroxo ligand. The coordination octahedra around each Zr atom are completed by an η^5 -bonded C_5H_5 group.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von Dicyclopentadienylzirkonumdichlorid mit Natriumbenzoat in wässrigem Medium entsteht der dreikernige, ionische Komplex $[\text{Zr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OH})_3(\mu_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{COO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3]^+ \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, dessen Bau durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde. Das Komplexkation ist Sauerstoff-zentriert. Die Zr–O–Zr-Winkel am zentralen Oxoniumatom kommen mit 107.3(1) bis 108.9(2)° dem idealen Tetraederwinkel nahe. Die Zr-Atome sind paarweise durch eine Benzoato- und eine Hydroxo-Gruppe verbrückt. Die Koordinationsoktaeder werden durch je eine η^5 -gebundene Cyclopentadienylgruppe vervollständigt.

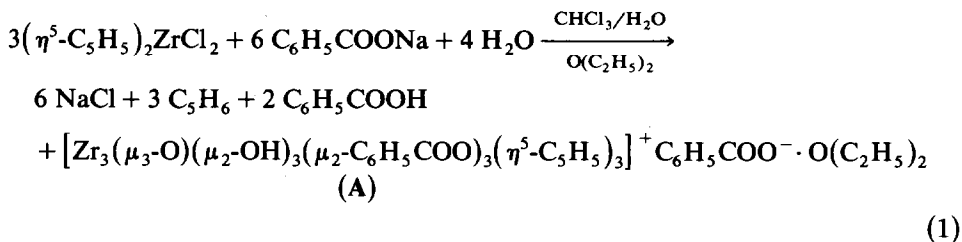
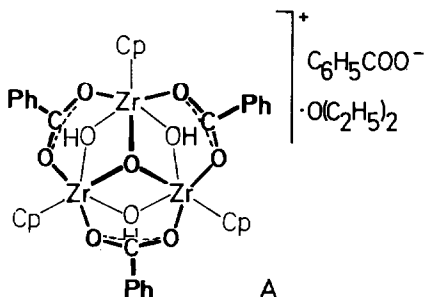
Einleitung

Im Verlauf unserer Untersuchungen zur Hydrolyse von Titanocenkomplexen zeigte es sich, dass entgegen der bisherigen Auffassung Titanocendicarboxylate in wässriger Lösung aus Carbonsäuresalzen und Titanocendichlorid darstellbar sind.

Aus Natriumbenzoat und Titanocendichlorid entsteht auf diesem Weg Titanocendibenzoat mit einer Ausbeute von über 90% [1]. Um Einblick in die Unterschiede (und/oder Gemeinsamkeiten) im Hydrolyseverhalten sich entsprechender Titanocen- und Zirkonocenkomplexe zu erhalten, haben wir die Reaktion von Natriumbenzoat mit Zirkonocendichlorid in Anwesenheit von Wasser untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Beim intensiven Mischen einer Lösung von Zirkonocendichlorid in Chloroform mit einer wässrigen Natriumbenzoatlösung entsteht bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten gemäss Gl. 1 ein dreikerniger, ionisch gebauter Komplex, der sich aus der Chloroformlösung durch Etherzusatz kristallin abscheiden lässt (A).



Mit Titanocendichlorid entsteht unter ähnlichen Bedingungen Titanocendibenzoat [1]. Die Hydrolyse des Natriumbenzoates, unter Bildung von OH^- , überlagert sich der Hydrolyse der Metallocendihalogenide [2]. Während im Falle des Titans die Cp_2Ti -Einheit intakt bleibt, erfolgt im Fall des Zirkoniums Cyclopentadienabsplaltung. Der zu A analoge Titankomplex entsteht erst bei höherer OH^- -Konzentration [3].

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur besteht aus dem dreikernigen Komplexkation mit der Ladung +1 (s. Fig. 1), einem Benzoatanion und einem Kristallethermolekül. Das Kation besitzt ein Titananalogon [3]. Abgesehen davon, dass im Titankomplex Formiat- statt Benzoatgruppen vorliegen und dass sämtliche Ti-Ligandabstände ca. 0.14 Å kürzer als die entsprechenden Zr-Ligand-Abstände sind, stimmen die Kationen in engen Grenzen bezüglich ihres Baus miteinander überein. Beide besitzen nicht-kristallographische C_{3v} -Symmetrie. Wie beim Titankomplex besteht auch beim Zirkoniumkomplex eine Abweichung von idealer Oktaedergeometrie der einzelnen Koordinationspolyeder darin, dass die Cyclopentadienylgruppen die vier *cis*-ständigen Ligandatome von sich "wegdrücken". Die

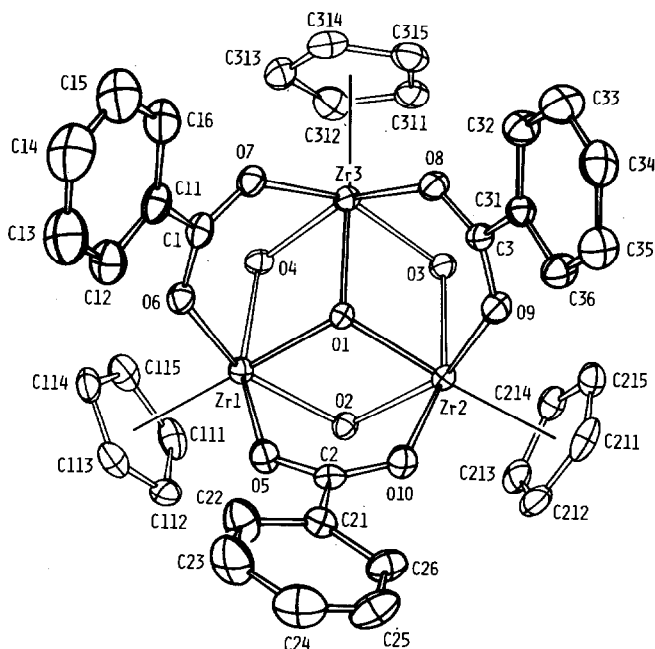


Fig. 1. ORTEP-Darstellung des $[\text{Zr}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-OH})_3(\mu_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{COO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3]^+$ -Kations.

Abstände der Zr-Atome von den jeweiligen besten Ebenen durch die vier äquatorialen O-Atome sind 0.50 Å für Zr(1) und Zr(3) und 0.51 Å für Zr(2). Wie im Ti-Komplex sind auch hier die Bindungswinkel am zentralen Oxoniumatom nicht weit vom idealen Tetraederwinkel entfernt (107.3(1) bis 108.9(2)°). Beide Dreikernkationen können nicht als "Metalcluster" aufgefasst werden, da den Metallatomen keine Elektronen zur Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen zur Verfügung stehen. Wie Tabelle 1 zeigt, stimmen chemisch äquivalente Bindungsabstände und -winkel des Kations in engen Grenzen miteinander überein. Die relevanten Mittelwerte (in Å bzw. °) sind:

Zr- μ_3 -O	2.071 ± 0.011	Zr- μ_3 -O-Zr	108.1 ± 0.8
Zr- μ -OH	2.133 ± 0.011	Zr- μ -OH-Zr	103.6 ± 0.5
Zr-O(benzoat)	2.192 ± 0.014	Zr-O-C(benzoat)	131.7 ± 1.0
Zr-Z (= Zentrum von C ₅)	2.252 ± 0.007	Z-Zr- μ -OH	105.8 ± 1.2
Zr ··· Zr	3.354 ± 0.012	Z-Zr-O(benzoat)	101.0 ± 0.8

Der Mittelwert Zr- μ -OH von 2.133 Å stimmt ausgezeichnet mit Zr^{IV}- μ -OH-Abständen in anderen Komplexen überein (2.13 Å (Mittelwert) in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Zr}(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-OH})_2]_2 \cdot 2\text{THF}$ [4]; 2.14 Å (Mittelwert) in $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [5]). Die Zr- μ_3 -O-Abstände sind, wie zu erwarten, deutlich länger als Zr-O-Abstände für ein zweibindiges O-Atom (beispielsweise 1.959(3) Å (Mittelwert) in $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrO}]_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ [6]).

Für jede der im Komplexkation eingebauten Benzoatgruppen gilt, dass Phenyl-

TABELLE 1
ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) IN A^a

<i>Komplexkation</i>					
Zr(1)···Zr(2)	3.367(1)	Zr(1)–C(111)	2.570(9)	O(1)–Zr(1)–O(2)	73.2(2)
Zr(1)···Zr(3)	3.347(1)	Zr(1)–C(112)	2.540(8)	O(1)–Zr(1)–O(4)	73.8(1)
Zr(2)···Zr(3)	3.347(1)	Zr(1)–C(113)	2.540(8)	O(1)–Zr(1)–O(5)	79.7(2)
		Zr(1)–C(114)	2.556(10)	O(1)–Zr(1)–O(6)	80.7(2)
Zr(1)–O(1)	2.059(4)	Zr(1)–C(115)	2.577(8)	O(1)–Zr(1)–Z(1)	176.9(3)
Zr(2)–O(1)	2.079(4)				
Zr(3)–O(1)	2.076(3)	Zr(2)–C(211)	2.544(8)	O(1)–Zr(2)–O(2)	72.7(2)
		Zr(2)–C(212)	2.567(8)	O(1)–Zr(2)–O(3)	73.2(1)
Zr(1)–O(2)	2.135(4)	Zr(2)–C(213)	2.556(9)	O(1)–Zr(2)–O(9)	80.0(2)
Zr(1)–O(4)	2.144(3)	Zr(2)–C(214)	2.547(7)	O(1)–Zr(2)–O(10)	79.7(1)
Zr(2)–O(2)	2.143(5)	Zr(2)–C(215)	2.548(8)	O(1)–Zr(2)–Z(2)	178.6(2)
Zr(2)–O(3)	2.134(3)				
Zr(3)–O(3)	2.114(4)	Zr(3)–C(311)	2.561(6)	O(1)–Zr(3)–O(3)	73.7(1)
Zr(3)–O(4)	2.130(5)	Zr(3)–C(312)	2.536(6)	O(1)–Zr(3)–O(4)	73.8(2)
		Zr(3)–C(313)	2.537(6)	O(1)–Zr(3)–O(7)	80.0(2)
Zr(1)–O(5)	2.181(4)	Zr(3)–C(314)	2.546(7)	O(1)–Zr(3)–O(8)	79.2(2)
Zr(1)–O(6)	2.215(5)	Zr(3)–C(315)	2.552(6)	O(1)–Zr(3)–Z(3)	179.3(2)
Zr(2)–O(9)	2.178(6)				
Zr(2)–O(10)	2.198(3)	C(1)–O(6)	1.262(9)	Zr(1)–O(1)–Zr(2)	108.9(2)
Zr(3)–O(7)	2.195(4)	C(1)–O(7)	1.260(7)	Zr(1)–O(1)–Zr(3)	108.1(2)
Zr(3)–O(8)	2.186(5)	C(1)–C(11)	1.478(9)	Zr(2)–O(1)–Zr(3)	107.3(1)
Zr(1)–Z(1)	2.260(9)	C(2)–O(5)	1.266(8)	Zr(1)–O(2)–Zr(2)	103.8(2)
Zr(2)–Z(2)	2.249(8)	C(2)–O(10)	1.251(7)	Zr(2)–O(3)–Zr(3)	104.0(1)
Zr(3)–Z(3)	2.248(6)	C(2)–C(21)	1.494(7)	Zr(3)–O(4)–Zr(1)	103.1(2)
		C(3)–O(8)	1.255(8)	Zr(1)–O(5)–C(2)	131.8(3)
		C(3)–O(9)	1.271(9)	Zr(1)–O(6)–C(1)	130.1(4)
		C(3)–C(31)	1.488(12)	Zr(2)–O(9)–C(3)	131.5(5)
				Zr(2)–O(10)–C(2)	132.4(4)
				Zr(3)–O(7)–C(1)	133.0(5)
				Zr(3)–O(8)–C(3)	131.5(5)
<i>Benzoatanion</i>					
C(4)–O(41)	1.243(9)				
C(4)–O(42)	1.242(11)				
C(4)–C(41)	1.524(9)			O(5)–C(2)–O(10)	124.9(5)
				O(6)–C(1)–O(7)	124.8(6)
				O(8)–C(3)–O(9)	124.6(7)
<i>Ether</i>					
O(50)–C(52)	1.452(11)				
O(50)–C(53)	1.419(9)				
C(51)–C(52)	1.506(14)				
C(53)–C(54)	1.516(15)				

^a Z(1), Z(2), Z(3) sind die Zentren der C(111), C(211) bzw. C(311) enthaltenden C₅-Ringe.

ringebene und COO-Ebene deutlich gegeneinander geneigt sind. Die entsprechenden Winkel sind 17.4, 14.4 und 12.6° für die C(1)-, C(2)- bzw. C(3)-Benzoatgruppe. Für die anionische C(4)-Benzoatgruppe beträgt der Ebenenwinkel 7.4°. Die C–C-Bindungen in den C₅- und C₆-Ringen (Mittelwert 1.41 ± 0.02 bzw. 1.40 ± 0.02 Å) und die C–O-Bindungen (Mittelwert 1.26 ± 0.01 Å) der zum Kation gehörenden Benzoatgruppen besitzen die erwarteten Längen.

Alle drei μ -OH-Gruppen haben je ein eng benachbartes O-Atom, das offenbar als H-Brückenakzeptor fungiert: O(2)···O(50); 1 – x, 1 – y, – z) 2.83 Å; O(3)···O(41); x, y, z) 2.68 Å; O(4)···O(41; – x, – y, – z) 2.72 Å.

TABELLE 2
ATOMPARAMETER VON A

Atom	x	y	z	U_{eq}
<i>Komplexkation</i>				
Zr(1)	0.34674(5)	0.15189(4)	0.22992(4)	0.029(1)
Zr(2)	0.22071(6)	0.32034(4)	0.12177(4)	0.031(1)
Zr(3)	0.02357(5)	0.12256(4)	0.16513(4)	0.029(1)
O(1)	0.2074(3)	0.2259(3)	0.2149(2)	0.029(3)
O(2)	0.3445(4)	0.2284(3)	0.1192(3)	0.034(4)
O(3)	0.0482(4)	0.1995(3)	0.0603(3)	0.034(3)
O(4)	0.1613(4)	0.0452(3)	0.1603(3)	0.033(3)
O(6)	0.2965(4)	0.1205(3)	0.3495(3)	0.040(4)
O(7)	0.0803(4)	0.0995(3)	0.3038(3)	0.041(4)
C(1)	0.1897(6)	0.1110(4)	0.3631(4)	0.035(5)
C(11)	0.1926(6)	0.1138(4)	0.4552(4)	0.038(5)
C(12)	0.2989(8)	0.1010(5)	0.5211(4)	0.054(7)
C(13)	0.2995(10)	0.1061(7)	0.6093(5)	0.074(10)
C(14)	0.1974(11)	0.1243(7)	0.6294(6)	0.083(11)
C(15)	0.0859(10)	0.1397(9)	0.5619(6)	0.088(11)
C(16)	0.0848(8)	0.1298(7)	0.4736(5)	0.064(8)
O(5)	0.4682(4)	0.2938(3)	0.3096(3)	0.039(4)
O(10)	0.3879(4)	0.4061(3)	0.2367(3)	0.040(4)
C(2)	0.4610(6)	0.3811(4)	0.3025(4)	0.034(5)
C(21)	0.5494(6)	0.4597(5)	0.3779(4)	0.038(5)
C(22)	0.6122(7)	0.4325(6)	0.4593(5)	0.052(7)
C(23)	0.6928(8)	0.5062(6)	0.5302(5)	0.065(8)
C(24)	0.7128(8)	0.6046(6)	0.5188(6)	0.067(8)
C(25)	0.6536(9)	0.6312(6)	0.4394(6)	0.067(8)
C(26)	0.5700(7)	0.5597(5)	0.3675(5)	0.055(7)
O(8)	-0.0260(4)	0.2488(3)	0.2142(3)	0.040(4)
O(9)	0.1024(4)	0.3802(3)	0.1817(3)	0.044(4)
C(3)	0.0243(6)	0.3403(5)	0.2207(4)	0.041(6)
C(31)	-0.0121(7)	0.4079(5)	0.2755(5)	0.051(7)
C(32)	-0.0795(8)	0.3681(7)	0.3311(5)	0.065(8)
C(33)	-0.1131(11)	0.4303(9)	0.3837(7)	0.095(12)
C(34)	-0.0803(11)	0.5330(9)	0.3758(8)	0.104(13)
C(35)	-0.0163(10)	0.5726(7)	0.3198(8)	0.096(12)
C(36)	0.201(8)	0.5097(6)	0.2685(6)	0.069(8)
C(111)	0.4863(6)	0.0745(5)	0.1643(5)	0.044(6)
C(112)	0.5722(7)	0.1486(5)	0.2309(5)	0.051(7)
C(113)	0.5644(7)	0.1219(6)	0.3120(5)	0.060(8)
C(114)	0.4682(8)	0.0281(6)	0.2943(5)	0.060(8)
C(115)	0.4218(7)	-0.0002(5)	0.2013(6)	0.054(7)
C(211)	0.2179(8)	0.4829(5)	0.0618(5)	0.057(7)
C(212)	0.3398(8)	0.4705(6)	0.0663(5)	0.058(8)
C(213)	0.3139(8)	0.3851(6)	0.0038(5)	0.053(7)
C(214)	0.1753(8)	0.3481(6)	-0.0383(5)	0.054(7)
C(215)	0.1166(7)	0.4097(6)	-0.0017(5)	0.054(7)
C(311)	-0.1954(7)	0.0431(6)	0.0407(4)	0.053(7)
C(312)	-0.1363(7)	-0.0319(5)	0.0635(5)	0.055(7)
C(313)	-0.1316(7)	-0.0483(5)	0.1504(5)	0.052(7)
C(314)	-0.1876(7)	0.0176(6)	0.1805(4)	0.050(6)
C(315)	-0.2266(6)	0.0739(5)	0.1129(5)	0.050(7)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U_{eq}
<i>Benzoatanion</i>				
O(41)	-0.0959(5)	0.1537(3)	-0.1119(3)	0.047(4)
O(42)	-0.1848(6)	0.2715(5)	-0.0944(3)	0.074(6)
C(4)	-0.1586(6)	0.2127(5)	-0.1407(4)	0.045(6)
C(41)	-0.2094(6)	0.2119(5)	-0.2401(4)	0.043(6)
C(42)	-0.1767(7)	0.1516(5)	-0.2955(5)	0.054(7)
C(43)	-0.2312(9)	0.1484(7)	-0.3882(6)	0.070(9)
C(44)	-0.3159(10)	0.2047(8)	-0.4219(6)	0.078(10)
C(45)	-0.3487(9)	0.2641(7)	-0.3661(6)	0.070(9)
C(46)	-0.2960(7)	0.2683(6)	-0.2751(5)	0.059(8)
<i>Kristallether</i>				
O(50)	0.4693(5)	0.7488(4)	-0.0322(3)	0.063(5)
C(51)	0.5308(11)	0.7741(8)	0.1273(6)	0.091(11)
C(52)	0.4951(10)	0.8197(7)	0.0441(6)	0.076(10)
C(53)	0.3423(9)	0.6800(7)	-0.0630(7)	0.079(10)
C(54)	0.3356(9)	0.5990(7)	-0.1308(6)	0.083(10)

Experimentelles

Darstellung

293 mg Zirkonocendichlorid (1.00 mmol), gelöst in 30 ml Chloroform, werden mit 288 mg Natriumbenzoat (2 mmol), gelöst in 2.5 ml Wasser, mit einem Magnetrührer bei Raumtemperatur möglichst intensiv vermischt. Nach etwa 20 Min wird die organische Phase abgetrennt, mit Calciumchlorid kurz getrocknet, filtriert und mit 10–15 ml Ether versetzt. Beim Stehen im Kühlschrank bilden sich farblose, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Da sie nicht wieder in Lösung zu bringen sind, wurde die Elementaranalyse (nach Trocknen i.V. bei 60°C bis zur Gewichtskonstanz) ohne weitere Reinigung durchgeführt. Fp.: Bis 300°C konnten keine Veränderungen, weder Schmelzen noch Zersetzung, beobachtet werden. Ausbeute 260 mg (76%). Gef.: C, 48.55; H, 3.68. $C_{43}H_{38}O_{12}Zr_3$ (1020.43) ber.: C, 50.61; H, 3.75% (für das etherfreie Produkt).

1H -NMR-Spektrum (δ in ppm, $CDCl_3$, TMS, 90 MHz-Gerät PE R32): η - C_5H_5 : 6.39 (singl.), Phenyl: 8.14 (dubl./dubl.), 7.54, 7.48 (dubl. + singl. überlagert).

IR-Spektrum (KBr, Perkin-Elmer 577): Das im wesentlichen durch die Cyclopentadienyl- und Benzoatgruppen verursachte bandenreiche Spektrum zeigt die für diese Gruppen typischen, für den Verbindungstyp jedoch wenig charakteristischen Banden. Mit dem analogen dreikernigen Titan-Formiat-Komplex gemeinsam, und daher möglicherweise der zentralen $Ti-O^+$ -Gruppierung zuzuordnen, beobachtet man eine scharfe, intensive Bande bei 610 cm^{-1} .

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenmessungen erfolgten an einem Kristall mit den Abmessungen 0.20, 0.27 und 0.31 mm mit graphit-monochromatisierter $Mo-K_\alpha$ -Strahlung (λ 0.71069 Å) auf einem Philips-PW1100-Einkristalldiffraktometer. Der Kristall war mit Klarlack überzogen worden. Kristalldaten für $C_{47}H_{48}O_{13}Zr_3$: triklin, $P\bar{1}$, Gitterkonstanten: a 11.232(3), b 14.145(4), c 16.176(6) Å; α 92.91(3), β 108.53(3), γ 104.99(3)°. Für $Z = 2$ berechnete Dichte: 1.561 g cm^{-3} ; gemessene Dichte: 1.54 g cm^{-3} .

Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb; $2\theta(\max) = 50^\circ$; 8202 unabhängige Reflexe erfasst. Lp-, aber keine Absorptionskorrektur angebracht (μ 6.29 cm⁻¹). Die 7223 Reflexe mit $F_0 \geq 2\sigma(F_0)$ für die weiteren Rechnungen benutzt. Strukturbestimmung mittels der Pattersonmethode und anschließender ΔF -Synthesen. H-Atome alle lokalisiert, jedoch nur die H-Atome der Hydroxobrücken bei den F_c -Berechnungen berücksichtigt. (Ihre Positionen: H(2): 0.419, 0.252, 0.104; H(3): 0.013, 0.201, 0.002; H(4): 0.208, 0.023, 0.204). Die Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zu $R = 0.061$ und $R_w(F) = 0.063$; $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004F^2$. Atomparameter s. Tabelle 2 [7]. Maximale Restelektronendichte in der abschliessenden ΔF -Synthese: 0.8 e Å⁻³. Benutzte Formfaktorwerte für Neutralatome aus [8], Korrekturwerte aus [9]. Benutztes Programmsystem: SHELX-System [10].

Dank

Wir danken der DFG und dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Literatur

- 1 K. Döppert, H.-P. Klein und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 205.
- 2 K. Döppert, *J. Organomet. Chem.*, 178 (1979) C3.
- 3 K. Döppert und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 301 (1986) 41.
- 4 W. Lasser und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 275 (1984) 63.
- 5 A. Clearfield und P.A. Vaughan, *Acta Cryst.*, 9 (1956) 555; T.C.W. Mak, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 3491.
- 6 G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1767.
- 7 Listen der anisotropen Temperaturparameter und der F_o/F_c -Werte können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51734 angefordert werden.
- 8 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst.*, A, 24 (1968) 321.
- 9 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 10 SHELX-76 Programmsystem; G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.