

Journal of Organometallic Chemistry, 71 (1974) 435–441
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DIE KRISTALL- UND MOLEKULARSTRUKTUR VON TRIMETHYL- PLATINAZID

MARITA ATAM und ULRICH MÜLLER

Fachbereich Chemie der Universität Marburg (Deutschland)

(Eingegangen den 19. November 1973)

Summary

$(\text{CH}_3)_3\text{PtN}_3$ crystallizes in the space group $P\bar{3}c1$ with 4 tetrameric molecules per unit cell; the lattice parameters are $a = 1008$ and $c = 3149$ pm. The crystal structure was solved with the aid of X-ray diffraction data recorded at a temperature of 203 K, and was refined to a reliability index of $R = 0.099$ for 1030 observed reflexions. The cubane structure consists of $[(\text{CH}_3)_3\text{PtN}_3]_4$ molecules in which each α -N atom of the azido groups links three Pt atoms.

Zusammenfassung

$(\text{CH}_3)_3\text{PtN}_3$ kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $P\bar{3}c1$ mit vier tetrameren Molekülen pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen $a = 1008$ und $c = 3149$ pm. Die Kristallstruktur wurde mit Röntgenbeugungsdaten aufgeklärt, welche bei einer Temperatur von 203 K gemessen wurden, und wurde bis zu einem Zuverlässigkeitsindex von $R = 9.9\%$ für 1030 beobachtete Reflexe verfeinert. Die Struktur ist aus $[(\text{CH}_3)_3\text{PtN}_3]_4$ -Molekülen aufgebaut, welche ein kubanartiges Gerüst besitzen, so dass die α -N-Atome der Azidogruppen jeweils an drei der Pt-Atome gebunden sind.

Einleitung

Das älteste bekannte Trimethylplatinderivat ist das Trimethylplatinjodid [1]. Von diesem wurde zwar bis heute keine exakte Strukturbestimmung durchgeführt, doch sprechen kristallographische Befunde [2] dafür, dass es genauso wie Trimethylplatinchlorid [3], Triäthylplatinchlorid [4] und Trimethylplatinhydroxid [5, 6] aus tetrameren Einheiten mit einem kubanartigen Gerüst aufgebaut ist. Dagegen haben die Strukturbestimmungen an Trimethylplatinkomplexen von Derivaten des Pentandions [7–10] und anderen organischen Chelatbildern [11, 12] auf dimere Strukturmodelle geführt, beim Trimethyl-cyclopentadienylplatin wurde ein monomerer Aufbau gefunden [13]. Trimethyl-

platinazid wurde erstmals von Von Dahlen und Lorberth [14] beschrieben; nach seinem Massenspektrum ist es tetramer, und es wurde eine kubanartige Molekülstruktur dafür formuliert. Dieser Aufbau wird durch die vorliegende röntgenographische Strukturbestimmung bestätigt.

Experimentelles und Kristalldaten

Trimethylplatinazid war nach dem Verfahren von Von Dahlen und Lorberth [14] aus Trimethylplatinsulfat und Natriumazid erhalten worden. Aus einer Lösung der Präparats in 96%igem Äthanol wurden durch partielles Verdunsten des Lösungsmittels im Verlaufe von einer Woche Kristalle erhalten, welche die Gestalt von regelmässigen, flachen, hexagonalen Prismen mit gut ausgebildeten Flächen $\{10\bar{1}0\}$ und $\{0001\}$ hatten. Allerdings enthielt der grösste Teil der Kristalle Hohlräume, die unter dem Mikroskop deutlich erkennbar waren.

Unter dem Einfluss der Röntgenstrahlen zersetzt sich die Substanz allmählich unter Verfärbung von farblos über gelb nach dunkelbraun. Die Zersetzung verläuft bei Verwendung von Cu-K_α -Strahlung (35 kV, 27 mA) so, dass nach 15 Stunden keine Röntgenreflexe mehr beobachtbar sind. Mit Mo-K_α -Strahlung (50 kV, 22 mA) hält ein Kristall bei Raumtemperatur zwei bis drei Tage lang.

Zur Bestimmung der Elementarzelle und der Raumgruppe wurden eine Laue-Aufnahme sowie Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen von mehreren reziproken Gitterebenen angefertigt. Deren Interpretation führte auf eine trigonale Elementarzelle. Die Berechnung der genauen Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Quadratesumme [15] erfolgte dann mit Hilfe der gemessenen Beugungswinkel von 48 koinzidenzfreien Linien einer Guinier-Aufnahme (Cu-K_α -Strahlung, Eichsubstanz Quarz). Danach betragen die Gitterkonstanten bei Raumtemperatur: $a = b = 1008.2 \pm 0.6$ und $c = 3149 \pm 7$ Picometer. Die später am Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K_α -Strahlung bei -70°C ermittelten Werte betragen $a = b = 998$ und $c = 3125$ pm.

Die Röntgendiagramme weisen die Laue-Symmetrie $3m\bar{1}$ auf und zeigen nur für die Reflexe $h0l$ mit $l \neq 2n$ systematische Auslöschungen. Dies ist charakteristisch für die Raumgruppen $P3c1$ (Nr. 158) und $P\bar{3}c1$ (Nr. 165) [16]. Erst im Verlaufe der weiteren Strukturaufklärung konnte entschieden werden, dass die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{3}c1$ die zutreffende ist.

Die Dichte der Substanz wurde pyknometrisch zu 2.65 g/cm^3 bestimmt; als Flüssigkeit diente dabei Wasser, dem zur besseren Benetzung der hydrophoben Kristalle eine Spur Spülseife zugesetzt wurde. Für 16 Formeleinheiten $(\text{CH}_3)_3\text{-PtN}_3$ in der Elementarzelle errechnet sich eine theoretische Dichte von 2.70 g/cm^3 (dieser Wert ist etwas höher als der experimentell bestimmte Wert, weil die Kristalle, wie zuvor erwähnt, Hohlräume einschliessen).

Die Messung der Interferenzintensitäten erfolgte an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius mit monochromatischer Mo-K_α -Strahlung (Graphitpressling als Monochromator, ω -scan, Messbereich $2\theta < 0.84$ rad). Um die Zersetzung der Kristalle während der Bestrahlung in Grenzen zu halten, wurden sie auf eine Temperatur von $203 \pm 4 \text{ K}$ gekühlt, die Messung wurde nacheinander an verschiedenen Kristallen durchgeführt.

Für jeden der Kristalle wurde nach der Lorentz- und Polarisationsfaktor-korrektur [17] eine Absorptionskorrektur gerechnet. Dies geschah nach dem Gauss'schen Näherungsverfahren für die Integration [18, 19], mit 10 Stützpunkten für die längste und 6 für die kürzeste Richtung, und mit dem Wert $\mu = 194.6 \text{ cm}^{-1}$ für den linearen Absorptionskoeffizienten [20]. Zur Kontrolle der Güte der Absorptionskorrektur waren einige der Reflexe bei mehreren verschiedenen Goniometerstellungen gemessen worden; der jeweilige Vergleich der korrigierten Werte untereinander zeigte, dass die Absorptionskorrektur den Datensatz zwar erheblich verbessert hatte, aber doch noch zu wünschen übrig liess, vor allem wohl deshalb, weil der Absorptionseinfluss der Hohlräume in den Kristallen nicht rechnerisch erfassbar war.

Insgesamt dienten die Strukturaktoren von 1052 kristallographisch unabhängigen Reflexen zur Strukturbestimmung. Von diesen waren 22 zu schwach, um registriert werden zu können ($F_0 = 0$). Weitere schwache Reflexe im Messbereich $2\theta > 0.56 \text{ rad}$ waren nicht gemessen worden, nachdem eine schnelle Vorausmessung für sie keine messbare Intensität hatte erwarten lassen.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Ortskoordinaten der Platinatome wurden aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese ermittelt. Deren Interpretation wurde dadurch erleichtert, dass die möglichen Atomlagen von vornherein eingeschränkt waren. Die Zahl von 16 Formeleinheiten $(\text{CH}_3)_3\text{PtN}_3$ pro Elementarzelle ist nämlich mit der Symmetrie der Raumgruppen $P\bar{3}c1$ und $P3c1$ nur vereinbar, wenn vier der 16 Pt-Atome sich auf speziellen Lagen auf den dreizähligen Achsen befinden, die übrigen 12 jedoch allgemeine Punktlagen einnehmen. Die Deutung der Patterson-Synthese zeigte eindeutig, dass die Schweratomlagen der Raumgruppe $P\bar{3}c1$ entsprechen.

Die Lagen der Platinatome wurden durch Minimalisieren von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme verfeinert [21]. Die dabei eingesetzten Gewichte w waren aus der Zählstatistik der Messwerte errechnet worden [22], zur Berechnung der Strukturaktoren F_c wurde die anomale Dispersion des Platins berücksichtigt [20]; für die Atomformfaktoren wurden Werte nach Cromer und Mann [23] eingesetzt. Für die Daten von jedem der bei der Messung eingesetzten Kristalle wurde je ein Skalierungsfaktor mitverfeinert. Bei Annahme von isotropen Temperaturfaktoren war nach wenigen Verfeinerungszyklen bereits ein Zuverlässigkeitsindex $R = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o|$ von 13.8% erreicht.

Aus einer nun gerechneten Differenz-Fourier-Synthese konnten die Ortsparameter aller C- und N-Atome entnommen werden. Mit deren Berücksichtigung sank bei der weiteren Verfeinerung der R -Wert auf 11.4%. Nach Einführung von anisotropen Temperaturparametern für die Platinatome wurden schliesslich der endgültige Wert von $R = 9.9\%$ erreicht. Dass die Verfeinerung bereits bei diesem Wert zum Stillstand kam, ist wahrscheinlich auf die nicht ganz zufriedenstellende Absorptionskorrektur und auch auf die trotz der Kühlung während der Messung aufgetretene allmähliche Zersetzung der Kristalle zurückzuführen. Leider hat der relativ hohe R -Wert zur Folge, dass alle Parameter für die Leichtatome C und N nur beschränkte Genauigkeit haben.

TABELLE 1

ORTSKOORDINATEN ^a UND ISOTROPE TEMPERATURPARAMETER VON (CH₃)₃PtN₃ BEI 203 K.

	Position (Wyckoff)	x	y	z	B ^b
Pt(1)	4d (1/3, 2/3, z)	1/3	2/3	0.1888(1)	2.9 ^c
Pt(2)	12g (x, y, z)	0.1763(2)	0.7339(2)	0.0985(1)	3.0 ^c
N(1)	4d (1/3, 2/3, z)	1/3	2/3	0.059 (2)	1.5 ± 1.1
N(2)	4d	1/3	2/3	0.022 (2)	2.2 ± 1.3
N(3)	4d	1/3	2/3	-0.011 (2)	3.0 ± 1.5
N(4)	12g (x, y, z)	0.384 (5)	0.845 (5)	0.139 (1)	3.6 ± 0.9
N(5)	12g	0.430 (5)	0.986 (5)	0.151 (1)	3.4 ± 0.9
N(6)	12g	0.477 (7)	1.120 (7)	0.167 (2)	8.5 ± 1.8
C(1)	12g	0.208 (6)	0.735 (7)	0.229 (2)	3.9 ± 1.2
C(2)	12g	-0.002 (7)	0.606 (6)	0.060 (2)	4.6 ± 1.2
C(3)	12g	0.225 (6)	0.916 (6)	0.060 (2)	3.8 ± 1.0
C(4)	12g	0.041 (6)	0.784 (6)	0.137 (2)	3.5 ± 1.1

^a Die in Klammern stehenden Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der Zahlenwerte.^b Isotroper Temperaturfaktor $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$; Zahlenwerte für B als 10²⁰-fache in m² angegeben. ^c Berechnet aus den anisotropen Temperaturparametern [24].

Unter diesen Umständen war es physikalisch nicht sinnvoll, anisotrope Temperaturfaktoren für diese Atome zu berechnen, und es erschien aussichtslos, die Lagen der Wasserstoffatome zu bestimmen.

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt. Eine Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren ist von den Autoren auf Anfrage zu bekommen.

Diskussion

Die Betrachtung der in Tabelle 3 zusammengestellten interatomaren Abstände zeigt, dass Trimethylplatinazid aus tetrameren Molekülen [(CH₃)₃PtN₃]₄ aufgebaut ist. Das Molekül besitzt ein kubanartiges Gerüst, in welchem die vier Pt-Atome und die vier α-N-Atome der Azidogruppen die Ecken eines verzerrten Würfels besetzen (siehe Fig. 1). Damit besitzt das [(CH₃)₃PtN₃]₄ eine ganz analoge Struktur wie die Verbindungen [(CH₃)₃PtOH]₄ [5, 6], [(CH₃)₃PtCl]₄ [3], [(C₂H₅)₃PtCl]₄ [4] und [(CH₃)₃PtJ]₄ [2]. Auf diesen Aufbau war bereits aufgrund massenspektroskopischer Beobachtungen geschlossen worden [14].

TABELLE 2

DATEN ^a ZUR ANISOTROPIE DER THERMISCHEN SCHWINGUNG DER Pt-ATOME BEI 203 K.

i	B _{ij} ^b			r _i ^c	Winkel r _i - a _j ^d			
	j = 1	j = 2	j = 3		j = 1	j = 2	j = 3	
Pt(1)	1	2.74(14)	1.37	0	18.6(7)	—	—	0.5
	2		2.74	0	18.6	—	—	0.5
	3			1.45(15)	13.6(7)	0.5	0.5	0
Pt(2)	1	2.66(8)	1.70(8)	-0.16(7)	16.2(4)	0.2 (2)	0.63(5)	0.6 (2)
	2		2.87(9)	-0.11(8)	19.3(4)	0.37(4)	0.13(5)	0.54(4)
	3			2.03(9)	15.4(4)	0.35(18)	0.51(9)	0.14(19)

^a Standardabweichungen in Klammern. ^b Anisotroper Temperaturfaktor $\exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$, Zahlenwerte von B_{ij} als 10²⁰-fache in m². ^c Hauptachsen der Schwingungsellipsoide als Wurzel aus dem mittleren Amplitudenquadrat in pm. ^d Winkel der Ellipsoidhauptachsen zu den Achsen a₁ = a, a₂ = b*, a₃ = c als Vielfache von π.

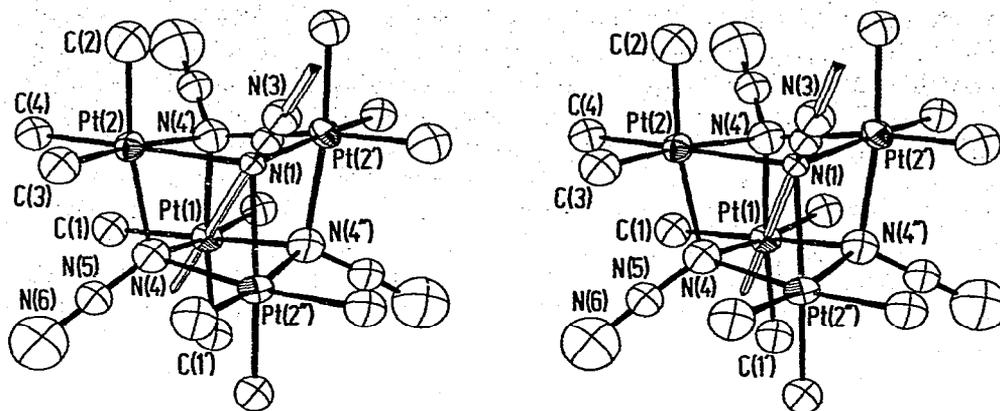


Fig. 1. Stereoskopische Darstellung des $[(\text{CH}_3)_3\text{PtN}_3]_4$ -Moleküls. Die kristallographische dreizählige Achse ist als Dreikantstab dargestellt. Die Kugeln bzw. Ellipsoide sollen die thermische Schwingung der Atome bei 203 K wiedergeben, wobei die Wahrscheinlichkeit, den Atommittelpunkt darin anzutreffen, 50% beträgt [25].

Von den vier in einem Kubengerüst vorhandenen Würfeldiagonalen ist im Falle des $[(\text{CH}_3)_3\text{PtN}_3]_4$ nur diejenige durch die Azidogruppe N(1)–N(2)–N(3) und das Atom Pt(1) exakt eine dreizählige Achse, da nur sie mit einer kristallographischen Achse zusammenfällt (siehe Fig. 1). Die übrigen drei Diagonalen besitzen nur näherungsweise dreizählige Symmetrie, doch sind die Abweichungen nicht sehr gross und man kann dem Gesamtmolekül in guter Näherung die Punktsymmetrie $\bar{4}3m$ zuschreiben.

Jedes Platinatom ist sechsfach koordiniert, und es ist zu erwarten, dass das Platin Bindungswinkel von $\pi/2$ anstrebt. Rechte Winkel am Platin sind aber nur möglich, wenn auch die Pt–N–Pt-Bindungswinkel an den α -N-Atomen rechte Winkel sind, was für Stickstoff ungewöhnlich klein wäre. Tatsächlich sind die N–Pt–N-Bindungswinkel um 0.05π bis 0.08π kleiner als $\pi/2$ und die Pt–N–Pt-Winkel entsprechend grösser, so dass der Kubanwürfel an den mit Stickstoffatomen besetzten Ecken eingedrückt ist. Die Pt–N–Pt-Bindungswinkel sind

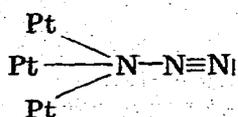
TABELLE 3

ABSTÄNDE UND WINKEL IM $[(\text{CH}_3)_3\text{PtN}_3]_4$ -Molekül

Abstände [pm]		Winkel [rad, als Vielfache von π angegeben] ^a	
Pt(1)...Pt(2)	345.2 ± 0.4	C(1)–Pt(1)–C(1')	0.490
Pt(2)...Pt(2')	344.6 ± 0.4	C(2)–Pt(2)–C(3)	0.485
Pt(1)–C(1)	211 ± 6	C(2)–Pt(2)–C(4)	0.507
Pt(2)–C(2)	199 ± 7	C(3)–Pt(2)–C(4)	0.508
Pt(2)–C(3)	204 ± 6	C(1)–Pt(1)–N(4)	0.528
Pt(2)–C(4)	205 ± 6	C(2)–Pt(2)–N(1)	0.505
Pt(1)–N(4)	222 ± 5	C(2)–Pt(2)–N(4')	0.538
Pt(2)–N(1)	235 ± 6	C(3)–Pt(2)–N(1)	0.515
Pt(2)–N(4)	220 ± 5	C(3)–Pt(2)–N(4)	0.549
Pt(2)–N(4')	225 ± 5	C(4)–Pt(2)–N(4)	0.532
N(1)–N(2)	116 ± 10	C(4)–Pt(2)–N(4')	0.527
N(2)–N(3)	101 ± 11	C(1)–Pt(1)–N(4'')	0.954
N(4)–N(5)	129 ± 8	C(2)–Pt(2)–N(4)	0.948
N(5)–N(6)	129 ± 11	C(3)–Pt(2)–N(4')	0.959
		C(4)–Pt(2)–N(1)	0.975
		N(4)–Pt(1)–N(4')	0.427
		N(1)–Pt(2)–N(4)	0.465
		N(1)–Pt(2)–N(4')	0.450
		N(4)–Pt(2)–N(4')	0.425
		Pt(2)–N(1)–Pt(2')	0.525
		Pt(1)–N(4)–Pt(2)	0.571
		Pt(1)–N(4)–Pt(2'')	0.563
		Pt(2)–N(4)–Pt(2'')	0.565
		Pt(2)–N(1)–N(2)	0.679
		Pt(1)–N(4)–N(5)	0.666
		Pt(2)–N(4)–N(5)	0.647
		Pt(2'')–N(4)–N(5)	0.627
		N(1)–N(2)–N(3)	1.000
		N(4)–N(5)–N(6)	0.956

^a Die Standardabweichungen liegen bei 0.01π rad.

trotzdem noch deutlich kleiner als der Tetraederwinkel von 0.609π (siehe Tabelle 3). Die Pt—C-Bindungen befinden sich ungefähr in Richtung der verlängerten "Würfel"-kanten; alle C—Pt—C-Bindungswinkel weichen nur wenig von rechten Winkel ab. Ungewöhnlich ist, dass die Azidogruppen mit ihren α -N-Atomen an drei Metallatome gebunden sind. Trimethylplatinazid ist das erste strukturell untersuchte Azid mit molekularem Aufbau, das diese Eigenheit zeigt. Die Regel ist, dass in molekularen Aziden die Azidogruppe nur an ein oder maximal zwei andere Atome gebunden ist [26]. Theoretisch lassen sich die Bindungsverhältnisse der Azidogruppe nur deuten, wenn man, anders als in anderen Aziden [26] eine sp^3 -Hybridisierung für die α -N-Atome annimmt, so dass sich nur eine Valenzstruktur formulieren lässt:



Danach wäre zu erwarten, dass die α -N— β -N-Bindungslänge dem N—N-Einfachbindungsabstand von ca. 140 pm entspricht und die β -N— γ -N-Bindung die Dreifachbindungslänge von ca. 110 pm annimmt. Die tatsächlich gefundenen N—N-Abstände erfüllen diese Vorstellungen nur schlecht (siehe Tabelle 3), doch ist zu bedenken, dass die fraglichen Abstände nur recht ungenau bestimmt werden konnten und keine detaillierten Aussagen ermöglichen.

Die Pt—N-Bindungslängen liegen etwas über 220 pm und sind damit etwas grösser als die Summe der Kovalenzradien von 200 pm, passen sich sonst aber in den Bereich bisher gefundener Pt—N-Abstände ein [7–11, 28]. Die Pt—C-Bindungen haben dieselbe Länge wie in anderen Organoplatinverbindungen [4–13, 28]. Die Abstände und Bindungswinkel im Trimethylplatinazid stimmen weitgehend mit denen des Trimethylplatinhydroxids überein [5, 6]. Die Pt—Pt-Abstände liegen mit 345 pm ausserhalb des Bereichs, in dem nennenswerte Metall—Metall-Wechselwirkungen zu erwarten wären [29].

Literatur

- 1 W.J. Pope und S.J. Peachey, *J. Chem. Soc.*, 95 (1909) 571.
- 2 G. Donnay, L.B. Coleman, N.G. Kriehoff und D.O. Cowan, *Acta Crystallogr. B*, 24 (1968) 157.
- 3 R.E. Rundle und J.H. Sturdivant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1561.
- 4 M.R. Truter und R.N. Hargreaves, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 90.
- 5 H.S. Preston, J.C. Mills und C.H.L. Kennard, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 447.
- 6 T.G. Spiro, D.H. Temleton und A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2165.
- 7 A.G. Swallow und M.R. Truter, *Proc. Roy. Soc. A*, 254 (1960) 205.
- 8 A.C. Hazell und M.R. Truter, *Proc. Roy. Soc. A*, 254 (1960) 218.
- 9 R.N. Hargreaves und M.R. Truter, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2282.
- 10 A. Robson und M.R. Truter, *J. Chem. Soc.*, (1965) 630.
- 11 J.E. Lydon und M.R. Truter, *J. Chem. Soc.*, (1965) 6899.
- 12 M.R. Truter und R.C. Watling, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1955.
- 13 G.W. Adamson, J.C.J. Bart und J.J. Daly, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2616.
- 14 K.H. v. Dahlen und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) 267.
- 15 K. K. Krogmann, GIVER, Algol-Programm zur Gitterkonstantenverfeinerung.
- 16 International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I, Kynoch Press, Birmingham, 1968.
- 17 U. Müller, CADLP, Algol-Programm zur Auswertung und L_p -Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg, 1971.
- 18 W.R. Busing und H.A. Levy, *Acta Crystallogr.*, 10 (1957) 180.
- 19 A. Duisenberg, Algol-Programm zur Absorptionskorrektur, Labor. voor Kristalchemie der Rijksuniversiteit, Utrecht, 1966.

- 20 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 21 W.R. Busing, K.O. Martin und H.A. Levy, ORFLS, A Fortran crystallographic least-squares program, ORNL-TM-305, Oak Ridge, Tennessee, 1962.
- 22 G.H. Stout und L.H. Jensen, *X-ray Structure Determination*, McMillan, New York, 1968, p. 456.
- 23 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr., A*, 24 (1968) 321.
- 24 W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 609.
- 25 C.K. Johnson, ORTEP, A Fortran thermal-ellipsoid plot program, ORNL-3794, Oak Ridge, Tenn., 1965.
- 26 U. Müller, *Struct. Bonding (Berlin)*, 14 (1973) 141.
- 27 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962, S. 235.
- 28 *Tables of Interatomic Distances*, Special publ. Nos. 11 and 18, Chem. Soc., London, 1958 and 1965; *Molecular Structures and Dimensions*, Vol. A1, Oosthoek, Amsterdam, 1972.
- 29 K. Kroghmann, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 10.