

DIE KRISTALLSTRUKTUR DES DIMETHYLMAGNESIUMS

E. WEISS

Cyanamid European Research Institute, Cologne, Gerf (Schweiz)

(Eingegangen den 19. März 1964)

Die metallorganischen Verbindungen von Elementen der 1. bis 3. Hauptgruppe neigen zur Bildung dimerer und höher aggregierter Assoziate. Besonders ausgeprägt ist diese Tendenz bei den leichteren Gliedern dieser Elemente, welche sich in ihrer Elektro-negativität nicht zu stark von Kohlenstoff unterscheiden und daher noch kovalente Bindungen eingehen können. Weiterhin hängt der Assoziationsgrad von der Art der organischen Gruppen ab und erreicht seinen Maximalwert bei den Methylverbindungen, da hier sterische Einflüsse am wenigsten zur Auswirkung kommen.

Detaillierte Strukturuntersuchungen liegen von folgenden Methylverbindungen vor: $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ (Ref. 1), $[(\text{CH}_3)_2\text{Be}]_x$ (Ref. 2), $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ (Ref. 3) und $[(\text{CH}_3)_2\text{Al}]_2$ (Ref. 4). Mit Ausnahme des Trimethylbors sind also alle Verbindungen assoziiert. Bei Annahme normaler kovalenter Bindungen weisen die Metallatome mehr energetisch tiefliegende Elektronenbahnen (*s* und *p*) auf als Valenzelektronen der Metalle und Methylgruppen für ihre Besetzung verfügbar sind⁵. Es kommt daher zu einer Delokalisierung der Bindungen; die Methylgruppen bilden Mehrzentrenbindungen⁶ mit zwei und im Falle des tetrameren Methylolithiums sogar mit drei benachbarten Metallatomen, wodurch alle energetisch tiefliegenden Elektronenzustände des Metalls beansprucht werden.

Der Übergang zwischen den Methylverbindungen mit kovalenten Mehrzentrenbindungen einerseits und ionischen Verbindungen $\text{M}^{n+}(\text{CH}_3^-)_n$ ($n = 1, 2, 3$) andererseits liegt nicht genau fest. Den letzteren Typ hat man bei den Verbindungen der höheren Alkali- und Erdalkalimetalle zu erwarten. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass sich Dimethylmagnesium völlig der von Snow und Rundle² bestimmten Struktur des Dimethylberylliums anschliesst und somit noch zur vorwiegend kovalenten Verbindungsklasse zu zählen ist. Die Strukturbestimmung musste an Hand von Pulverdiagrammen ausgeführt werden, da Dimethylmagnesium – im Gegensatz zu Dimethylberyllium – kaum sublimierbar ist und bei der Darstellung stets als mikrokristallines, stark pyrophores Präparat anfällt.

DARSTELLUNG DER PRÄPARATE UND RÖNTGEN-MESSUNGEN

Aus einer Grignard-Lösung von "Methylmagnesiumchlorid" in Äther wurde das im Gleichgewicht⁷ befindliche Magnesiumdichlorid mit Dioxan unter Rückfluss ausgefällt, das Filtrat nach Hexanzusatz im Vakuum eingedampft und der Rückstand während vier Stunden bei $150^\circ/10^{-3}$ mm bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei Einhaltung der von Ziegler *et al.*⁸* angegebenen Reaktionsbedingungen erhielt man

* In Ref. 8 wurde auch das Debyeogramm des Dimethylmagnesiums erstmalig beschrieben.

farbloses, feinkristallines Dimethylmagnesium, welches nur Spuren Chlorid enthielt. Die Präparate kamen in dem früher⁹ beschriebenen Präparatehalter für luftempfindliche Substanzen zur Vermessung. Bei dieser Aufnahmetechnik werden die Intensitäten bei kleinen Reflexionswinkeln infolge Absorption durch die zum Luftabschluss verwendeten Kunststoff-Folien systematisch geschwächt. Alle Diagramme wurden mit einem Zählrohrgoniometer mit Cu-K_α-Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Profile der Linien waren allgemein etwas verbreitert und überlappten sich teilweise, so dass sich die Intensitäten nicht immer mit wünschenswerter Genauigkeit bestimmen liessen. Hingegen konnten die Lagen der Maxima gut vermessen werden. Reflexionen wurden bis zu Beugungswinkeln $2\theta \leq 100^\circ$ beobachtet.

STRUKTURBESTIMMUNG

Die Indizierung der Pulverdiagramme gelang in einem rhombischen Gitter (vgl. Tab. 1) mit Zellparametern a und b , welche nur wenig von den entsprechenden Werten des Dimethylberylliums² abweichen, während die Gitterkonstante c im Dimethylmagnesium beträchtlich grösser als in der Berylliumverbindung gefunden wurde. Die Werte betragen im einzelnen:

	$[(CH_3)_2Mg]_\infty$	$[(CH_3)_2Be]_\infty$ *
a	$6.00 \pm 0.03 \text{ \AA}$	$6.13 \pm 0.02 \text{ \AA}$
b	$11.48 \pm 0.05 \text{ \AA}$	$11.53 \pm 0.02 \text{ \AA}$
c	$5.45 \pm 0.03 \text{ \AA}$	$4.18 \pm 0.02 \text{ \AA}$
Zellvolumen	375.4 \AA^3	295.4 \AA^3
Röntgengichte	$0.96_2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$0.87_8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Struktureinheiten pro Zelle	4	4

* Ref. 2.

Folgende Auslöschungsgesetze wurden gefunden: Reflexionen (hkl) werden nur für $h - k - l = 2n$, Reflexionen (okl) nur für $k = 2n$, $l = 2n$, und Reflexionen (hol) nur für $h = 2n$, $l = 2n$ beobachtet. Bezüglich der Wahl der Raumgruppe und Atomlagen gelten die bei der Strukturbestimmung des Dimethylberylliums gemachten Feststellungen. Demnach ist die wahrscheinliche Raumgruppe $Ibam-D_{2h}^{16}$ (Nr. 72)¹⁰ mit folgendem Atomlagen:

4 Mg in (a): $(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \pm 0, 0, \frac{1}{4}; 0, 0, \frac{3}{4}$.

8 C in (\bar{j}): $(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \pm x, y, 0; \bar{x}, \bar{y}, 0; \bar{x}, y, \frac{1}{2}; x, \bar{y}, \frac{1}{2}$; desgl.

8 H in (\bar{j}).

16 H in (\bar{k}): $(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \pm x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; \bar{x}, y, \frac{1}{2}-z; x, \bar{y}, \frac{1}{2}-z;$
 $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; x, y, \bar{z}; x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z; \bar{x}, y, \frac{1}{2}+z$.

Somit liegen also die Mg-Atome fest und es sind nur die Lagen der C- und H-Atome zu bestimmen. Bei den ersten Intensitätsberechnungen blieben die H-Atome zunächst unberücksichtigt; die Methylgruppen wurden als punktförmig betrachtet und hierfür als Streufaktor $f_{CH_3} = f_C + 3f_H$ angesetzt*. Es wurden Rechnungen für

* Folgende Atomformfaktoren wurden verwendet: f_{Mg} (Ref. 11a); f_C (Ref. 11b); f_H (Ref. 11c).

TABELLE I
NETZEBENENABSTÄNDE UND INTENSITÄTEN DES DIMETHYLMAGNESIUMS

hkl	$d_{\text{ber.}}(\text{Å})$	$d_{\text{beob.}}(\text{Å})$	$I^*_{\text{ber.}}$	$I^{**}_{\text{ber.}}$	$I_{\text{beob.}}$
020	5.740	5.76	351.77	317.00	s.st.
110	5.318	5.34	575.04	512.36	s.s.st.
121	3.301	3.302	230.27	254.27	318.00 >>200
130	3.226	3.225	71.64	63.73	
200	3.001		0.18	0.01	
040	2.870		0.00	0.03	
002	2.725		0.01	0.09	
220	2.659	2.666	33.64	36.23	33
211	2.562	2.564	8.45	7.82	7
022	2.462	2.464	29.05	31.41	84
112	2.425	2.430	54.77	60.68	92.09
141	2.339	~2.342	7.27	4.82	
231	2.167	2.146	6.91	2.91	~ 37
150	2.144		13.32	17.09	20.00
132	2.082	2.082	55.77	59.77	113.13
240	2.074		55.73	56.36	
202	2.017	2.017	61.86	54.73	54
042	1.976	1.978	58.45	51.59	57.91
310	1.971		4.59	6.32	
060	1.913	1.904	2.95	2.59	41.41
222	1.903		49.05	38.83	
321	1.785	1.772	6.59	5.68	21.73
330	1.773		15.05	16.05	
251	1.729	1.728	0.23	0.50	6.36
161	1.729		7.14	5.80	
152	1.685	1.684	24.27	22.23	22
123	1.664	1.664	10.73	6.82	10.18
242	1.650	1.650	2.23	3.30	
260	1.613	1.613	10.82	10.18	50.76
312	1.597	1.596	25.77	23.45	
170	1.582		5.59	5.91	
341	1.571	1.568	0.41	0.36	10.86
062	1.566		11.64	10.86	
213	1.540	1.542	0.68	0.54	~ 1
350	1.508	1.504	8.86	9.55	18.87
400	1.500		3.82	3.55	
143	1.487	1.486	0.73	0.59	3.73
332	1.486		5.14	5.18	
420	1.452	~1.455	3.77	0.41	8.46
233	1.440	~1.435	0.59	1.14	
411	1.435		1.32	3.18	3
080	1.435	1.388	3.36	0.32	3.23
271	1.391		0.64	2.91	
262	1.388	2.64	1.23	11.46	
172	1.368	5.23	0.82		17.86
004	1.362	1.362	6.41	1.64	
431	1.353		1.27	1.05	
181	1.352		0.95	0.77	
361	1.340		0.82	0.73	
440	1.350		0.82	0.86	
024	1.326		4.77	4.68	
114	1.320	1.320	9.18	8.86	17.86
352	1.320		1.27	1.64	
402	1.314		0.86	0.77	
323	1.310		1.27	0.77	

TABELLE I (Continued)

<i>hkl</i>	$d_{ber.}(\text{Å})$	$d_{beob.}(\text{Å})$	$I^*_{ber.}$	$I^{**}_{ber.}$	$I_{beob.}$
280	1.295		0.50	0.55	
253	1.287		0.05	0.05	
163	1.287		1.50	0.95	
422	1.281	~ 1.281	3.09	3.14	~ 2
082	1.270		0.40	0.59	
370	1.268	1.268	1.27	1.09	~ 1
134	1.255		4.55	4.59	
190	1.248	1.253	1.77	1.64	6
204	1.241		0.36	0.59	
044	1.231		0.27	0.50	
451	1.224		0.09	0.09	
343	1.218		0.09	0.09	
224	1.213	1.212	3.23	3.27	3
442	1.195		4.09	3.82	
510	1.194	1.192	2.14	2.00	~ 3
460	1.181		0.55	0.59	
282	1.169	1.169	4.09	3.82	2
413	1.151		0.27	0.23	
154	1.150		2.00	2.09	
372	1.150	1.149	1.95	2.00	
521	1.149		0.05	0.05	
0.10.0	1.148		0.91	0.86	
291	1.148		0.00	0.00	13
530	1.145		0.36	0.32	
381	1.140		0.18	0.14	
244	1.139		6.64	5.95	
192	1.134	1.137	1.09	1.14	
273	1.128		0.23	0.18	
314	1.121		0.95	1.05	
064	1.110		0.45	0.45	
433	1.107		0.45	0.41	
183	1.107		0.39	0.32	
1.10.1	1.104		0.18	0.14	
363	1.100		0.27	0.23	
512	1.093		0.27	0.36	
541	1.085		0.01	0.00	
471	1.085		0.36	0.27	
462	1.083	1.078	1.68	1.64	5
334	1.080		2.86	2.77	
390	1.076		0.14	0.18	
2.10.0	1.072		0.23	0.23	
550	1.064		0.05	0.09	
532	1.056		1.73	1.64	
125	1.054	1.055	1.05	0.91	~ 2
0.10.2	1.042		0.64	0.68	
264	1.041	1.041	2.59	2.55	~ 2
480	1.037		0.59	0.59	
453	1.033		0.05	0.05	
174	1.032	1.032	1.45	1.41	~ 3
1.11.0	1.028		0.36	0.36	
215	1.020		0.09	0.09	

* Methylgruppe als punktförmig betrachtet mit Atomfaktor $f_{CH_3} = f_C + 1.5 f_H$.

** Berechnung unter gesonderter Berücksichtigung der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome.

das Parameterfeld $x_{\text{CH}_3} = 0.190 - 0.230$ und $y_{\text{CH}_3} = 0.110 - 0.130$ ausgeführt, wobei sich für $x = 0.21 \pm 0.01$, $y = 0.12 \pm 0.01$ bereits gute Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten ergab. Gleichzeitig liess sich der Koeffizient eines mittleren, isotropen Temperaturfaktors zu etwa $B = 6 \text{ \AA}^2$ abschätzen. Der Temperaturfaktor sowie die Proportionalitätskonstante für die Angleichung der berechneten an die beobachteten Intensitäten wurden graphisch ermittelt¹².

Beim nächsten Schritt der Parametervfeinerung wurde ein anisotroper Temperaturfaktor eingeführt. Eine Betrachtung von Fig. 1 zeigt, dass die Intensitäten der

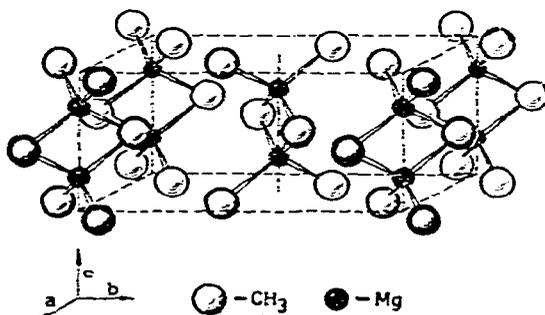


Fig. 1. Struktur des $[(\text{CH}_3)_2\text{Mg}]_x$.

Reflexionen (hko) stärker durch die Wärmeschwingungen der Atome beeinflusst werden als die Reflexionen ($00l$). Im Anschluss an die frühere Behandlung des Dimethylberylliums² wurde dieses Verhalten durch einen Temperaturfaktor der Form $T_{hkl} = \exp \{ -(A - B)\cos^2 \phi_{hkl} - B \sin^2 \theta / \lambda^2 \}$ berücksichtigt. Dabei sind A und B die Temperaturkoeffizienten für ($00l$) bzw. (hko) und ϕ_{hkl} der Winkel zwischen ($00l$) und der Normalen auf (hkl). Die Koeffizienten liessen sich zu etwa $A = 4$ und $B = 9 \text{ \AA}^2$ abschätzen. Ausserdem zeigte sich, dass der Streufaktor der Methylgruppen mit $f_{\text{CH}_3} = f_{\text{C}} - 3f_{\text{H}}$ offensichtlich zu gross gewählt war. Die effektive Elektronendichte im Zentrum der Methylgruppe ist tatsächlich kleiner als die Summe der Beiträge von Kohlenstoff und dreier Wasserstoffatome, weshalb ein Atomformfaktor $f_{\text{CH}_3} = f_{\text{C}} - 1.5f_{\text{H}}$ physikalisch sinnvoller erschien. Hiermit liessen sich die Parameter der Methylgruppe auf die Werte $x_{\text{CH}_3} = 0.210 \pm 0.005$ und $y_{\text{CH}_3} = 0.110 \pm 0.003$ eingrenzen. Tabelle 1 bringt eine Gegenüberstellung der berechneten ($I^*_{\text{ber.}}$) und beobachteten Intensitäten. Der Fehlerindex $R = 100 \sum |I_{\text{beob.}} - I_{\text{ber.}}| / \sum I_{\text{beob.}}$ beträgt 13.4%; er enthält nur die Beiträge der oberhalb der Beobachtungsgrenze liegenden Intensitäten $I_{\text{ber.}} > 1$. Ferner blieben bei der Berechnung von R die vier ersten Reflexionen 020, 110, 121 und 130 unberücksichtigt, da sie sich aus den eingangs erwähnten Gründen nicht genau vermessen liessen.

Schliesslich wurden noch Intensitätsberechnungen unter gesonderter Berücksichtigung der Kohlenstoff- und Wasserstofflagen ausgeführt. Hierzu wurden – wiederum in Anschluss an die Strukturbestimmung des Dimethylberylliums – tetraedrische Methylgruppen angenommen, die mit ihrer dreizähligen Achse symmetrisch zwischen zwei Magnesiumatome zu liegen kommen. Für die Wasserstoffatome sind dann entsprechend den Symmetriebedingungen zwei Lagen möglich, die sich durch eine Drehung der Methylgruppe um ihre Symmetrieachse von 60° unterscheiden. Für jede Methylgruppe ergeben sich somit sechs Lagen der Wasserstoffatome. Ihre Berück-

sichtigung erfolgte in der Weise, dass jede mögliche Lage durch ein halbes Wasserstoffatom besetzt wurde. Für den C-H-Abstand wurde der Wert 0.9 Å gewählt². Intensitätsberechnungen mit diesem Modell erbrachten keine Veränderung der Kohlenstofflagen. Deren Fehlergrenzen liessen sich jedoch weiter auf $x_C = 0.210 \pm 0.003$ und $y_C = 0.120 \pm 0.002$ einengen und der Fehlerindex R fiel auf 11.7%.

Die Wasserstofflagen für dieses Modell betragen:

	x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2
S (f)	0.345	0.077	0.000	0.145	0.180	0.000
16 (h)	0.195	0.155	0.135	0.295	0.102	0.135

In Tabelle 1 werden die hierfür berechneten Intensitäten ($I^{**}_{\text{ber.}}$) mit den beobachteten Intensitäten verglichen. Der letzte Teil der Parameterverfeinerung wurde mit Hilfe einer elektronischen Rechenanlage N.C.R. Elliott 803 ausgeführt, für welche Herr Dr. G. KLOPMAN ein Program schrieb.

BESCHREIBUNG DER KRISTALLSTRUKTUR

Dimethylmagnesium bildet wie Dimethylberyllium hochmolekulare Ketten, in denen die Metallatome durch Paare von Methylbrücken verknüpft sind und jedes Magnesiumatom etwa tetraedisch von vier Methylgruppen umgeben ist (vgl. Fig. 1). Die interatomaren Abstände und Valenzwinkel sind in Tabelle 2 angegeben.

TABELLE 2
KÜRZESTE INTERATOMARE ABSTÄNDE UND VALENZWINKEL IN POLYMEREM
DIMETHYLMAGNESIUM UND DIMETHYLBERYLLIUM²

Mg-C	2.24 ₄ \pm 0.03 Å	vgl. Be-C	1.93 \pm 0.02 Å
Mg-Mg	2.72 ₅ \pm 0.02 Å	Be-Be	2.09 \pm 0.01 Å
* C-Mg-C (im Vierring)	105 \pm 2°	* C-Be-C	114 \pm 1°
* Mg-C-Mg (im Vierring)	75 \pm 2°	* Be-C-Be	66 \pm 1°
CH ₃ -CH ₃ (im Vierring)	3.57 \pm 0.06 Å	CH ₃ -CH ₃	3.15 Å
CH ₃ -CH ₃ (zwischen benachb. Ketten)	4.2; 4.4 Å	CH ₃ -CH ₃	4.1 Å

Der hier vorliegende Bindungstyp lässt sich im Rahmen der Molecular Orbital-Theorie^{2, 4-6} beschreiben. Dabei bildet man Linearkombinationen der sp^3 -Orbitale zweier Mg-Atome mit dem sp^3 -Orbital der eingeschlossenen Methylgruppe und besetzt die so erhaltene bindende Dreizentrenbahn durch zwei Elektronen. Die Bindungsordnung einer einzelnen Mg-C-Bindung beträgt $\frac{1}{2}$ und der Metall-Kohlenstoff-Abstand ist dementsprechend aufgeweitet, wie ein Vergleich mit dem normalen, aus den Paulingschen Einfachbindungsradien* berechneten Abstand zeigt: Mg-C beob. 2.24 Å, ber. 2.136 Å (vgl. Be-C beob. 2.09 Å, ber. 1.661 Å). Andererseits lassen sich die Bindungsverhältnisse auch als "methylierte Doppelbindung" beschreiben. Man geht

* Für die Berechnungen wurden folgende Bindungsradien verwendet¹²: Be, 0.889 Å; Mg, 1.364 Å; C, 0.772 Å.

dabei von einer durch σ -Bindungen zusammengehaltenen Kette von Metallatomen aus. Die unbesetzten Bahnen der Metalle kombinieren dann paarweise mit den sp^3 -Bahnen zweier Methylgruppen unter Bildung eines zyklischen Vierzentrenorbitals, welches durch die Valenzelektronen der beiden Methylgruppen besetzt wird.

Beide Betrachtungsweisen sind physikalisch äquivalent, bei letzterer wird die direkte Metall-Metall-Bindung stärker betont. Dieser scheint im Falle des Dimethylmagnesiums eine grössere Bedeutung zuzukommen als bei der Berylliumverbindung, wie aus einer Betrachtung der Metallabstände hervorgeht. Es entspricht nämlich der Mg-Mg Abstand (2.72₃ Å) genau dem mit den Einfachbindungsradien berechneten Wert 2.728 Å, wogegen der Be-Be-Abstand aufgeweitet ist (gef. 2.09 Å, ber. 1.778 Å). Vermutlich führt dies im Falle des Dimethylmagnesiums zu einer Verfestigung der Kettenstruktur und erschwert die thermische Depolymerisation, was mit den physikalischen Eigenschaften der beiden Verbindungen übereinstimmt: Dimethylmagnesium ist auch in einem guten Vakuum nur sehr wenig flüchtig¹⁴. Dagegen ist die Berylliumverbindung leicht sublimierbar und es lassen sich im Dampfzustand monomere, dimere und trimere Molekeln nachweisen¹⁵.

DANK

Herrn G. MERKOFER und Frl. J. WISMER danke ich sehr herzlich für die Herstellung der Präparate bzw. für Hilfe bei den numerischen Rechnungen. Mein Dank gilt ferner Herrn Dr. G. KLOPMAN für die Programmierung von Intensitätsberechnungen sowie Herrn Dr. E. A. C. LUCKEN für wertvolle Diskussionen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kristallstruktur des Dimethylmagnesiums wurde röntgenographisch aus Pulveraufnahmen ermittelt. Dimethylmagnesium bildet wie Dimethylberyllium hochmolekulare Ketten in einem rhombischen Gitter ($a = 6.00$; $b = 11.48$; $c = 5.45$ Å; wahrscheinliche Raumgruppe $Ibam-D_{2h}^{10}$). Die Mg-Mg-Abstände in den Ketten betragen 2.73 Å; die Metallatome sind durch je zwei Methylbrücken verknüpft (Mg-C-Abstand 2.24 Å), so dass jedes Metallatom etwa tetraedrisch von vier Methylgruppen umgeben ist. Aus den gefundenen Abständen lässt sich auf eine gegenüber Dimethylberyllium verfestigte Bindung in den Ketten schliessen, wodurch die geringere Flüchtigkeit der Magnesiumverbindung erklärt wird.

SUMMARY

The crystal structure of dimethylmagnesium has been determined from X-ray powder diagrams. As in the case of dimethylberyllium polymeric chains are found and the unit cell is orthorhombic ($a = 6.00$; $b = 11.48$; $c = 5.45$ Å, probable space group $Ibam-D_{2h}^{10}$). Mg-Mg distances in the chains are 2.73 Å and the metal atoms are connected by pairs of methyl bridges (Mg-C distance 2.24 Å) with an almost tetrahedral arrangement of four methyl groups around each metal atom. The bond distances indicate stronger bonds in the chains compared with dimethylberyllium and explain the lower volatility of the magnesium compound.

LITERATUR

- 1 E. WEISS UND E. A. C. LUCKEN, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 197.
- 2 A. I. SNOW UND R. E. RUNDLE, *Acta Cryst.*, 4 (1951) 348.
- 3 H. A. LEVY UND L. O. BROCKWAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 2085.
- 4 P. H. LEWIS UND R. E. RUNDLE, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 986 und dort zitierte Literatur.
- 5 R. E. RUNDLE, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957) 45 und dort zitierte Literatur.
- 6 R. S. MULLIKEN, *Chem. Rev.*, 41 (1947) 207.
- 7 W. SCHLENK, JR., *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 64 (1931) 734.
- 8 K. ZIEGLER, K. NAGEL UND M. PATHEIGER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 282 (1955) 345.
- 9 E. WEISS UND W. BÜCHNER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, im Druck.
- 10 *International Tables for X-Ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham, 1952.
- 11 (a) J. A. IBERS, *Acta Cryst.*, 11 (1958) 178;
(b) J. A. HOERNI UND J. A. IBERS, *Acta Cryst.*, 7 (1954) 744;
(c) *Intern. Tables*, III, 202.
- 12 A. J. C. WILSON, *Nature*, 150 (1942) 152.
- 13 L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, New York, 1960.
- 14 H. GILMAN UND R. E. BROWN, *Rec. Trav. Chim.*, 48 (1929) 1133, 49 (1930) 724; *J. Am. Chem. Soc.*, 52 (1930) 4480, 5045.
- 15 G. A. COATES, F. GLOCKLING UND N. D. HUCK, *J. Chem. Soc.*, (1952) 4496.

J. Organometal. Chem., 2 (1964) 314-321