

DIE STRUKTUR DES DREIKERNIGEN HEXAMETHYLBENZOLNIOB-KOMPLEXES $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Nb}_3\text{Cl}_6]^+ \text{Cl}^- \cdot$ 3CHCl_3

FRIEDERIKE STOLLMAIER und ULF THEWALT *

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

(Eingegangen den 22. Juli 1981)

Summary

Well developed crystals of $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Nb}_3\text{Cl}_6]^+ \text{Cl}^- \cdot 3 \text{CHCl}_3$ can be obtained from a solution of $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Nb}_3\text{Cl}_6] \text{Cl}$ in CHCl_3 (monoclinic, $P2_1/c$, a 11.850(3), b 15.906(6), c 28.529(8) Å, β 98.14(3)°, $Z = 4$). An X-ray structure determination shows the structure of the complex cation to be highly symmetric (non-crystallographic D_{3h} symmetry) and to agree within narrow limits with the known structure of the corresponding 2+ cation. Important distances are: Nb—Nb 3.347(4) and Nb—Cl 2.504(2) Å. The C_6 rings of the hexamethylbenzene rings are not planar. The average folding angle of the C_6 groups is 156.6°. In the crystal the Cl^- anion is bonded by weak H-bridges to three CHCl_3 molecules.

Zusammenfassung

Gut ausgebildete Kristalle der Titelverbindung lassen sich aus einer Lösung von $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Nb}_3\text{Cl}_6] \text{Cl}$ in CHCl_3 erhalten. Monoklin, $P2_1/c$, a 11.850(3), b 15.906(6), c 28.529(8) Å, β 98.14(3)°, $Z = 4$. Eine Röntgenstrukturanalyse ergibt, dass das Komplexkation die (nicht-kristallographische) D_{3h} -Symmetrie besitzt und dass es innerhalb enger Grenzen bezüglich seiner Struktur mit dem entsprechenden 2+-Kation übereinstimmt. Wichtige Abstände: Nb—Nb 3.347(4), Nb—Cl 2.504(2) Å. Die C_6 -Ringe der Hexamethylbenzolliganden sind nicht eben. Der mittlere Faltungswinkel der C_6 -Gruppen beträgt 156.6°. Im Kristall ist das Cl^- -Anion über schwache H-Brücken an drei Chloroformmoleküle gebunden.

Einleitung

Der Dreikernkomplex $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Nb}_3\text{Cl}_6]^+ \text{Cl}^-$ wurde erstmals von Fischer und Röhrscheid 1966 dargestellt [1]. Im festen Zustand ist die Verbindung

fehlgeordnet. Zudem konnten nur "very small hexagonal prisms" erhalten werden. Dementsprechend sind die Ergebnisse einer Röntgenstrukturuntersuchung mit relativ grossen Fehlern behaftet [2]. Bei Versuchen, besser kristallisierende Salze mit dem $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Nb}_3\text{Cl}_6]^+ \text{Cl}^-$ -Kation darzustellen, sind wir auf das Solvat $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Nb}_3\text{Cl}_6] \text{Cl} \cdot 3 \text{CHCl}_3$ gestossen.

Experimentelles und Strukturbestimmung

Die Darstellung von $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Nb}_3\text{Cl}_6]^+ \text{Cl}^-$ erfolgte nach [1]. Analyse: Gef.: C, 42.67; H, 5.42. $\text{C}_{36}\text{Cl}_7\text{H}_{54}\text{Nb}_3$ ber.: C, 42.64; H, 5.33%. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Überschichten einer Lösung von $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Nb}_3\text{Cl}_6]^+ \text{Cl}^-$ in Chloroform mit Ether erhalten. Fragmente der im Verlauf einiger Tage gewachsenen zentimeterlangen, dünnen Nadeln von $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Nb}_3\text{Cl}_6]^+ \text{Cl}^- \cdot 3 \text{CHCl}_3$ mussten in Lindemann-Glasröhrchen eingeschmolzen werden, da sie sonst infolge des Verlusts von Kristallchloroform innerhalb kurzer Zeit keine scharfen Beugungsdiagramme mehr lieferten.

Die Röntgenmessungen erfolgten bei 20°C auf einem Philips-PW1100-Einkristalldiffraktometer mit Mo-K_α -Strahlung unter Verwendung eines Graphitmonochromators; $\lambda(K_\alpha)$ 0.71069 Å. Gitterkonstanten a 11.850(3), b 15.906(6), c 28.529(8) Å und β 98.14(3)°. Raumgruppe $P2_1/c$ (entsprechend den Auslöschungen $h0l$ fehlt für l ungerade, $0k0$ fehlt für k ungerade). Für $Z = 4$ berechnete Dichte: 1.713 g cm⁻³; Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Methode; Bereich: $2^\circ \leq \theta \leq 22^\circ$; Lp-Korrektur; keine Absorptionskorrektur (μ 14.4 cm⁻¹). Die weiteren Rechnungen basierten auf den 3955 Reflexen mit $F_o \geq 1.5\sigma(F_o)$. Struktur gelöst mit Multan [3]; Verfeinerung mit Einheitsgewichten; abschliessender R -Index 0.066. H-Atome nicht lokalisiert und nicht berücksichtigt. Weitere benutzte Rechenprogramme: SHELX-System [4], DATARED (zur Reduktion der Messdaten) und OTTO (Rechnungen zur Kristall- und Molekülgeometrie), beide aus Ulm. Formfaktorwerte für Neutralatome und ihre Korrekturen aus [5,6]. Atomparameter s. Tabelle 1. Die in der U-Spalte angegebenen äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren sind aus den bei den Verfeinerungen benutzten anisotropen Temperaturfaktoren mittels $U = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$ berechnet.

Ergebnisse und Diskussion

Kristallstruktur. Die Fundamenteinheit der Struktur besteht aus einem Komplexkation, einem Cl^- -Anion und drei Molekülen Chloroform. Ein Ausschnitt der Kristallstruktur ist in Fig. 1 dargestellt. Zwischen dem Cl^- -Anion und dem Kation treten keine besonders engen Kontakte auf; der kürzeste Abstand ist $\text{Cl}(7)-\text{C}(1a; 1-x, 1/2+y, 1/2-z)$ mit 3.95 Å. Interessant ist die Anordnung der CHCl_3 -Gruppen relativ zum Cl^- -Anion: Die drei Chloroformmoleküle sind, wie Fig. 2 belegt, durch Wasserstoffbrücken an das Cl^- -Ion gebunden. Die in Fig. 2 angegebenen Winkel C—H—Cl sind natürlich nur als Näherungswerte anzusehen ($\pm 5^\circ$), da die H-Atome konstruiert sind (C—H 1.0 Å; H symmetrisch bezüglich der Cl_3C -Gruppierung). Den Chloroformmolekülen kommt somit im Kristall die Aufgabe zu, das kleinvolumigen Cl^- -Anion zu stabilisieren und

ATOMPARAMETER

Atom	X	Y	Z	U
<i>Kation</i>				
Nb(1)	0.3513(1)	0.0299(1)	0.3553(1)	0.038(2)
Nb(2)	0.3095(1)	0.0250(1)	0.2368(1)	0.035(1)
Nb(3)	0.1316(1)	-0.0822(1)	0.2964(1)	0.034(1)
Cl(1)	0.4742(3)	-0.0227(3)	0.2955(1)	0.045(4)
Cl(2)	0.3174(4)	0.1409(3)	0.2966(2)	0.048(4)
Cl(3)	0.0982(3)	0.0342(3)	0.2369(1)	0.045(4)
Cl(4)	0.2543(3)	-0.1276(3)	0.2360(1)	0.042(4)
Cl(5)	0.1404(3)	0.0356(3)	0.3547(2)	0.046(4)
Cl(6)	0.2983(3)	-0.1289(3)	0.3537(1)	0.043(4)
C(1)	0.4996(15)	-0.0196(13)	0.4091(6)	0.056(20)
C(2)	0.4079(17)	-0.0176(14)	0.4396(6)	0.061(22)
C(3)	0.3419(16)	0.0524(14)	0.4391(6)	0.059(22)
C(4)	0.3593(16)	0.1256(12)	0.4115(6)	0.055(21)
C(5)	0.4765(16)	0.1319(14)	0.3971(6)	0.057(22)
C(6)	0.5413(16)	0.0621(14)	0.3950(7)	0.060(23)
C(1a)	0.5737(17)	-0.0988(14)	0.4045(7)	0.079(25)
C(2a)	0.3871(20)	-0.0965(14)	0.4669(7)	0.082(27)
C(3a)	0.2413(18)	0.0541(16)	0.4682(7)	0.086(29)
C(4a)	0.2808(18)	0.2038(13)	0.4098(8)	0.075(26)
C(5a)	0.5170(19)	0.2190(14)	0.3810(8)	0.087(28)
C(6a)	0.6598(16)	0.0677(16)	0.3800(8)	0.087(29)
C(7)	0.4220(14)	-0.0132(11)	0.1831(6)	0.047(19)
C(8)	0.4728(13)	0.0672(12)	0.1973(5)	0.044(19)
C(9)	0.4080(15)	0.1391(11)	0.1981(6)	0.053(20)
C(10)	0.2845(14)	0.1313(12)	0.1841(6)	0.050(20)
C(11)	0.2452(14)	0.0613(12)	0.1538(6)	0.050(20)
C(12)	0.3109(15)	-0.0116(12)	0.1529(6)	0.053(20)
C(7a)	0.4937(17)	-0.0910(13)	0.1846(7)	0.071(24)
C(8a)	0.6023(13)	0.0696(15)	0.2131(7)	0.077(25)
C(9a)	0.4600(19)	0.2230(13)	0.2130(8)	0.079(27)
C(10a)	0.2116(17)	0.2095(12)	0.1846(7)	0.069(23)
C(11a)	0.1267(16)	0.0658(15)	0.1222(7)	0.080(26)
C(12a)	0.2707(18)	-0.0884(12)	0.1223(6)	0.065(22)
C(13)	0.0820(13)	-0.2205(10)	0.2991(6)	0.039(16)
C(14)	0.0448(14)	-0.1903(11)	0.3428(6)	0.046(18)
C(15)	-0.0240(13)	-0.1184(12)	0.3427(6)	0.049(19)
C(16)	-0.0601(12)	-0.0735(12)	0.2981(6)	0.050(19)
C(17)	-0.0578(13)	-0.1221(12)	0.2540(7)	0.052(20)
C(18)	0.0095(14)	-0.1952(11)	0.2550(6)	0.049(19)
C(13a)	0.1597(14)	-0.2948(11)	0.2997(7)	0.059(21)
C(14a)	0.0875(16)	-0.2341(12)	0.3899(7)	0.066(22)
C(15a)	-0.0614(16)	-0.0841(13)	0.3885(6)	0.068(23)
C(16a)	-0.1296(13)	0.0050(11)	0.2971(7)	0.055(20)
C(17a)	-0.1301(15)	-0.0955(14)	0.2086(7)	0.070(23)
C(18a)	0.0139(16)	-0.2462(12)	0.2100(7)	0.063(22)
<i>Anion</i>				
Cl(7)	0.1951(3)	0.2387(2)	0.0381(1)	0.030(3)
<i>Kristallchloroform</i>				
C(19)	0.9400(18)	0.1998(14)	0.4639(7)	0.075(25)
Cl(8)	0.9329(6)	0.0963(4)	0.4821(2)	0.103(8)
Cl(9)	0.8224(6)	0.2555(5)	0.4777(3)	0.112(9)
Cl(10)	0.9360(6)	0.1994(5)	0.4012(2)	0.111(9)
C(20)	0.4704(22)	0.1535(15)	0.0467(8)	0.094(31)
Cl(11)	0.4327(7)	0.0484(5)	0.0511(3)	0.135(11)
Cl(12)	0.5669(8)	0.1809(5)	0.0970(3)	0.141(12)
Cl(13)	0.5272(9)	0.1726(6)	-0.0036(3)	0.158(14)
C(21)	0.1827(21)	0.4335(19)	0.4544(12)	0.130(42)
Cl(14)	0.0693(8)	0.3873(6)	0.4214(3)	0.161(14)
Cl(15)	0.2839(10)	0.4501(10)	0.4169(5)	0.235(23)
Cl(16)	0.1457(13)	0.5320(8)	0.4767(5)	0.249(24)

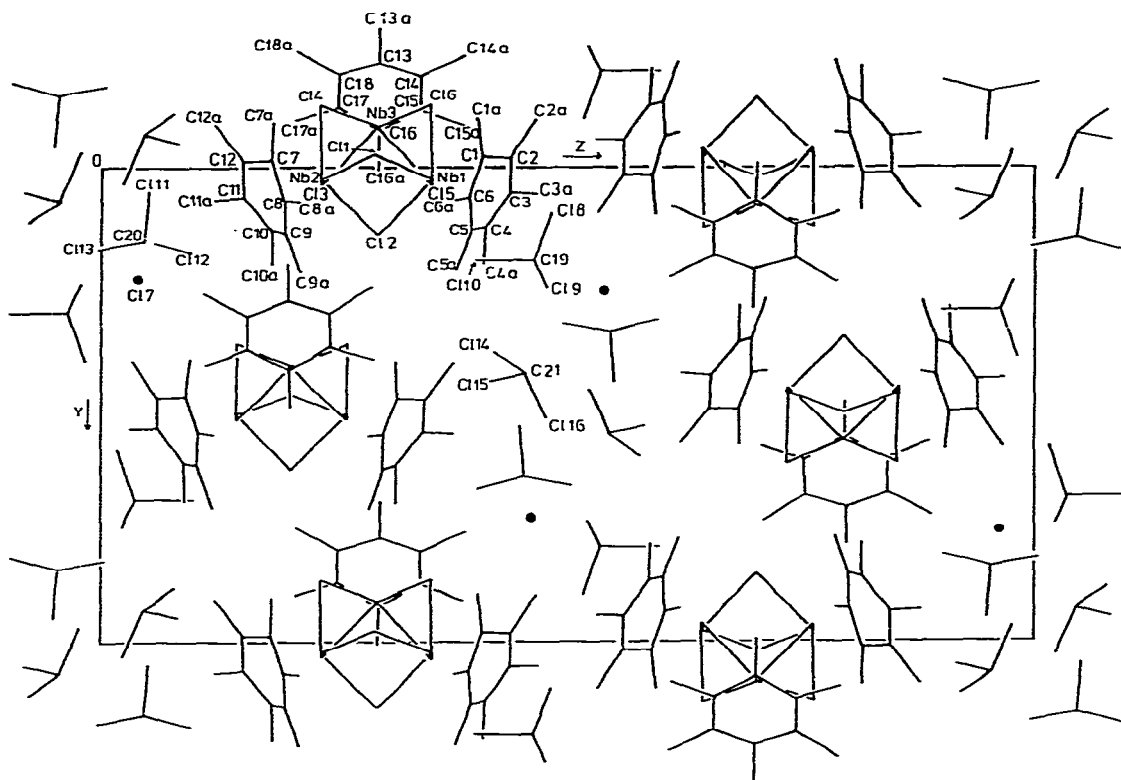


Fig. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur; Projektion entlang der x -Achse.

einen Teil seiner negativen Ladung via H-Brücken zu übernehmen. Letzlich wird dadurch erreicht, dass dem grossvolumigen $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Nb}_3\text{Cl}_6]^+$ -Kation ein ebenfalls grossvolumiges Anion, $[\text{Cl}(\text{HCCl}_3)_3]^-$, gegenübersteht. Die Geometrie der einzelnen CHCl_3 -Einheiten entspricht den Erwartungen (Mittelwert der C—Cl-Abstände: $1.74(1) \text{ \AA}$; Mittelwert der Cl—C—Cl-Winkel: $109.4(6)^\circ$).

Struktur des Kations. In Fig. 3 ist ein einzelnes Komplexkation dargestellt und in Tabelle 2 sind die Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Das Kation besitzt in guter Näherung D_{3h} -Symmetrie. Die Ergebnisse der in der Einleitung erwähnten Strukturbestimmung an dem fehlgeordneten kristalllösungsmittelfreien Komplex werden durch die vorliegende Untersuchung in den wesentlichen Punkten bestätigt. Auf die einzelnen, bei der älteren Untersuchung erhaltenen Zahlwerte wird im folgenden wegen deren relativ geringen Genauigkeit nicht eingegangen. Ein Vergleich des hier untersuchten $1+$ -Kations mit dem entsprechenden $2+$ -Kation, an dessen TCNQ⁻-Salz kürzlich eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt worden ist [7], ergibt, dass beide Kationen nahezu die gleiche Konformation und die gleichen Abmessungen besitzen. Die Werte für das $2+$ -Kation sind im folgenden in eckigen Klammern zum Vergleich mitaufgeführt. Die Nb—Nb-Abstände ($3.341(2)$ bis $3.355(2) \text{ \AA}$; Mittelwert

* Fehler von Mittelwerten sind hier und im folgenden gemäss $\sigma = (\sum \Delta_i^2 / n(n-1))^{1/2}$ berechnet; Δ_i Abweichung des i -ten Wertes vom Mittelwert, n Anzahl Werte.

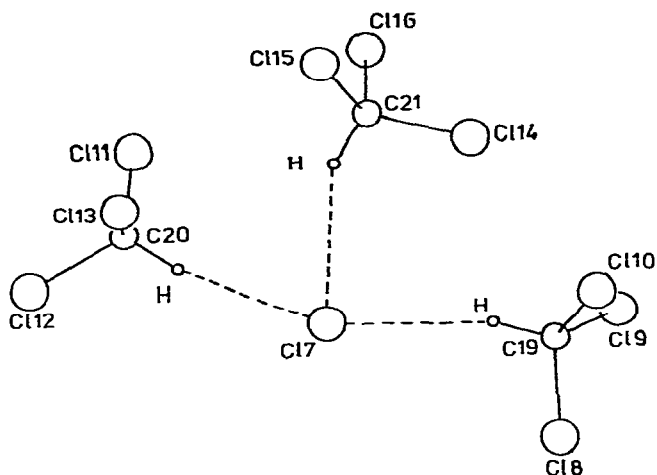


Fig. 2. Das Cl^- -Anion ist über H-Brückenbindungen an drei Chloroformmoleküle gebunden. Die Abstände zwischen Cl(7) und C(19), C(20) und C(21) sind 3.57, 3.51 und 3.62 Å. Winkel an den entsprechenden H-Atomen: 164, 165 und 151°. Die Projektionsrichtung ist senkrecht zur C(19), C(20), C(21)-Ebene.

3.347(4) Å) sind sicherlich als gleich lang anzusehen (Nb—Nb 3.327(2) und 3.344(3) Å; Mittelwert 3.335(9) Å). Die Chlorobrücken besitzen einen symmetrischen Bau. (Nb—Cl 2.493(4) bis 2.513(4) Å; Mittelwert 2.504(2) Å.) (Mittelwert 2.494(3) Å.) Die C_6 -Ringe der Hexamethylbenzolliganden sind nicht (wie

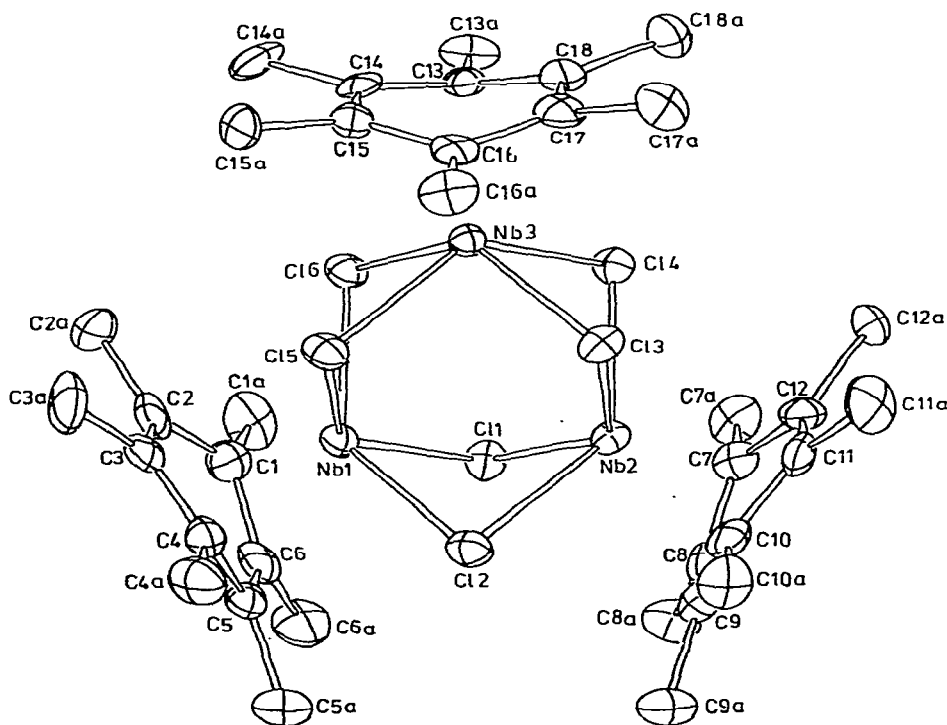


Fig. 3. ORTEP-Darstellung des $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]_3\text{Nb}_3\text{Cl}_6]^+$ -Kations.

TABELLE 2

BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)	Atome	Winkel (°)
Nb(1)—Nb(2)	3.346(2)	C(1)—C(2)	1.48(3)	Nb(1)—Nb(2)—Nb(3)	59.8(<1)
Nb(1)—Nb(3)	3.341(2)	C(2)—C(3)	1.36(3)	Nb(2)—Nb(3)—Nb(1)	60.0(<1)
Nb(2)—Nb(3)	3.355(2)	C(3)—C(4)	1.44(3)	Nb(3)—Nb(1)—Nb(2)	60.2(<1)
		C(4)—C(5)	1.51(3)		
Nb(1)—Cl(1)	2.502(4)	C(5)—C(6)	1.36(3)	Nb(1)—Cl(1)—Nb(2)	83.9(1)
Nb(1)—Cl(2)	2.509(5)	C(6)—C(1)	1.47(3)	Nb(1)—Cl(2)—Nb(2)	83.7(1)
Nb(1)—Cl(5)	2.505(4)	C(7)—C(8)	1.45(3)	Nb(1)—Cl(5)—Nb(3)	83.8(1)
Nb(1)—Cl(6)	2.494(4)	C(8)—C(9)	1.38(3)	Nb(1)—Cl(6)—Nb(3)	84.1(1)
Nb(2)—Cl(1)	2.502(4)	C(9)—C(10)	1.47(2)	Nb(2)—Cl(3)—Nb(3)	84.0(1)
Nb(2)—Cl(2)	2.505(5)	C(10)—C(11)	1.45(3)	Nb(2)—Cl(4)—Nb(3)	83.8(1)
Nb(2)—Cl(3)	2.508(4)	C(11)—C(12)	1.40(3)		
Nb(2)—Cl(4)	2.513(4)	C(12)—C(7)	1.47(2)	Cl(1)—Nb(1)—Cl(2)	79.4(2)
Nb(3)—Cl(3)	2.506(5)	C(13)—C(14)	1.46(2)	Cl(5)—Nb(1)—Cl(6)	80.2(1)
Nb(3)—Cl(4)	2.511(5)	C(14)—C(15)	1.40(3)	Cl(1)—Nb(2)—Cl(2)	79.5(1)
Nb(3)—Cl(5)	2.499(5)	C(15)—C(16)	1.47(2)	Cl(3)—Nb(2)—Cl(4)	78.3(1)
Nb(3)—Cl(6)	2.493(4)	C(16)—C(17)	1.48(3)	Cl(3)—Nb(3)—Cl(4)	78.4(1)
		C(17)—C(18)	1.41(3)	Cl(5)—Nb(3)—Cl(6)	80.3(1)
		C(18)—C(13)	1.48(2)		
Nb(1)—C(1)	2.267(17)			C(1)—C(2)—C(3)	118.8(18)
Nb(1)—C(2)	2.488(17)			C(2)—C(3)—C(4)	122.7(18)
Nb(1)—C(3)	2.456(19)			C(3)—C(4)—C(5)	114.4(16)
Nb(1)—C(4)	2.281(19)			C(4)—C(5)—C(6)	120.5(19)
Nb(1)—C(5)	2.475(19)			C(5)—C(6)—C(1)	119.9(18)
Nb(1)—C(6)	2.454(18)			C(6)—C(1)—C(2)	116.4(18)
Nb(2)—C(7)	2.253(18)			C(7)—C(8)—C(9)	121.8(14)
Nb(2)—C(8)	2.467(16)			C(8)—C(9)—C(10)	117.5(16)
Nb(2)—C(9)	2.498(19)			C(9)—C(10)—C(11)	116.9(16)
Nb(2)—C(10)	2.255(18)			C(10)—C(11)—C(12)	121.1(14)
Nb(2)—C(11)	2.453(16)			C(11)—C(12)—C(7)	117.3(15)
Nb(2)—C(12)	2.467(18)			C(12)—C(7)—C(8)	116.8(15)
Nb(3)—C(13)	2.281(16)			C(13)—C(14)—C(15)	120.8(15)
Nb(3)—C(14)	2.482(18)			C(14)—C(15)—C(16)	119.7(16)
Nb(3)—C(15)	2.484(17)			C(15)—C(16)—C(17)	116.4(16)
Nb(3)—C(16)	2.283(15)			C(16)—C(17)—C(18)	119.6(15)
Nb(3)—C(17)	2.477(15)			C(17)—C(18)—C(13)	120.1(16)
Nb(3)—C(18)	2.497(17)			C(18)—C(13)—C(14)	115.3(14)

beispielsweise in dem $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Zr}_3\text{Cl}_6]^{2+}$ -Kation [8]) eben, sondern jeweils um eine zwei gegenüberliegende C-Atome verbindende Linie gefaltet (s. Fig. 3). Die Faltachsen aller drei C_6 -Ringe laufen annähernd parallel zur dreizähligen Symmetrieachse des Komplexkations. Die Faltungswinkel betragen 157.4° , 156.1° und 156.4° für den C(1) bzw. C(7) bzw. C(13) enthaltenden Ring. In dem $2+$ -Kation sind die C_6 -Ringe gleichartig gefaltet. Die Faltung impliziert, dass pro Ring zwei kürzere und vier längere Nb—C-Abstände auftreten. Die entsprechenden Mittelwerte sind $2.270(6)$ und $2.475(5)$ Å ($2.296(7)$ und $2.470(7)$ Å). Durch die Faltung der Ringe ist offenbar ihre cyclische Konjugation gestört: die C—C-Bindungen, die parallel zur Faltungsachse liegen, sind deutlich kürzer als die übrigen Ring-C—C-Abstände (Mittelwerte $1.39(1)$ und $1.47(1)$ Å). Warum sind die Hexamethylbenzolliganden in den beiden Nb-Komplexen gefaltet, in dem isostrukturellen $[(\text{Me}_6\text{C}_6)_3\text{Zr}_3\text{Cl}_6]^{2+}$ -Kation jedoch nicht? Wir nehmen an, dass die Faltung bei dem Nb-Komplexkation das Resultat

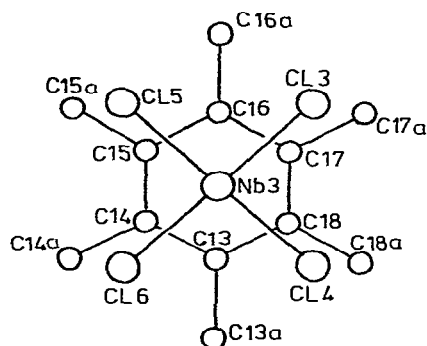


Fig. 4. Projektion eines Teilbereichs des Komplexations entlang dem Vektor, der Nb(3) mit dem Schwerpunkt des zugehörigen Aromaten verbindet.

tat eines Kompromisses der beiden folgenden gegenläufigen Tendenzen ist:

1. Entsprechend den unterschiedlichen Atomradien (Werte nach Slater: Nb 1.45, Zr 1.55 Å [9]) tendieren die Hexamethylbenzolringe dazu, näher an die Nb- als an die Zr-Zentren heranzurücken. Konsistent hiermit sind die Mittelwerte der Metall–C(Ring)-Abstände bei den Nb-Komplexationen (2.41 Å für das 1+-Kation und 2.40 Å für das 2+-Kation) deutlich kleiner als beim Zr-Komplexation (2.59 Å).

2. Gleichzeitig mit dem Näherrücken der Ringe an die Nb-Zentren nimmt die Abstossung zwischen den Brücken-Cl-Atomen und den Ring-C-Atomen und Methylgruppen der Hexamethylbenzolringe zu. Fig. 4 zeigt am Beispiel des C(13) enthaltenden Ringes, dass von dieser Abstossung vor allen Dingen die nicht auf der Faltachse liegenden Atome betroffen sind dass deshalb gerade sie vom Komplexschwerpunkt weggedrückt werden (die Mittelwerte der C···Cl und CH₃···Cl Kontakte betragen im 1+-Kation 3.18(1) und 3.39(1) Å; die entsprechenden Van der Waals-Abstände liegen bei 3.5 und 3.8 Å [10,11]).

Dank

Die vorliegende Untersuchung wurde durch Sachmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Beiden Institutionen gilt unser herzlicher Dank. F.S. dankt zusätzlich dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums.

Literatur

- 1 E.O. Fischer und F. Röhrscheid, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 53.
- 2 M.R. Churchill und S.W.-Y. Chang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 248.
- 3 G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, *Acta Cryst. A*, 27 (1971) 368.
- 4 G.M. Sheldrick, unveröffentlicht.
- 5 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst. A*, 24 (1968) 321.
- 6 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 7 S.Z. Goldberg, B. Spivack, G. Stanley, R. Eisenberg, D.M. Braitsch, J.S. Miller und M. Abkowitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 110.
- 8 F. Stollmaier und U. Thewalt, *J. Organometal. Chem.*, 208 (1981) 327.
- 9 J.C. Slater, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 3199.
- 10 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 441.
- 11 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1963.