

Trimethylsilyl-, -germyl- und -stannyl-Hydrazine: eine Substanzklasse mit plastischen Eigenschaften

VON M. VEITH

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Derivate des Hydrazins, bei denen alle Wasserstoffatome durch Trimethylelementgruppen substituiert sind (Element = Si, Ge und Sn), geben bei Zimmertemperatur reflexarme Röntgenbeugungsdiagramme, die sich kubisch flächenzentriert indizieren lassen ($Z = 4$). Diese „plastischen Phasen“ sind über weite Temperaturbereiche (ΔT bis 250 K) stabil, wandeln sich jedoch bei Temperaturniedrigung, nach Durchlauf einer weiteren Mesophase (primitiv kubisches Gitter, $Z = 4$), in Tieftemperaturphasen um, in denen die Moleküle eine normale van-der-Waals-Packung einnehmen. Vergleichende Untersuchungen an den verschiedenen Derivaten legen folgende Interpretation nahe: in der „plastischen Phase“ führen die Moleküle (Eigensymmetrie annähernd D_{2d}) Bewegungen um die kristallographischen 4- und 3zähligen Achsen aus, in der Mesophase reduzieren sich diese Bewegungen auf solche um die 3zählige Achse und bei tiefen Temperaturen sind die Moleküle schließlich in Ruhelage. Die Substitution einer Trimethylelementgruppierung durch die Phenylgruppe verhindert chemisch die Ausbildung der „plastischen Phase“.

Trimethylsilyl-, -germyl- and -stannyl-hydrazines: a Class of Substances with “Plastic Properties”

Abstract. Derivatives of hydrazine originating from substitution of all hydrogen atoms by trimethyl element groups (element = Si, Ge and Sn) show very few reflexions on their X-ray patterns which can all be indexed as face centered cubic ($Z = 4$). On cooling, these “plastic phases”, stable within a wide temperature range ($\Delta T \approx 250$ K), via another mesophase undergo a transformation to a low temperature form with a regular van-der-Waals packing of the molecules. The intermediate mesophase is primitive cubic with $Z = 4$. On the basis of analysis of the different derivatives this behaviour can be interpreted as follows: in the “plastic phase” the molecules (site symmetry approximately D_{2d}) librate around the crystallographic 4- and 3-fold axes, in the mesophase this movement becomes restricted around the 3-fold axis only and finally at low temperatures the molecules come to a rest. The formation of the “plastic phase” can also be chemically inhibited by substituting a phenyl group for the trimethyl element group.

Einleitung

Substituiert man im Hydrazin (N_2H_4) alle Wasserstoffatome durch Trimethylelementgruppen (Element = Si, Ge oder Sn) [1], so gelangt man zu Verbindungen, die sich in der Molekülstruktur von Hydrazin [2] unterscheiden. Nach spektroskopischen Untersuchungen (Schwingungsspektroskopie und Ionisierungsenergien) [3] liegt nicht mehr die C_2 -Symmetrie des N_2H_4 -Moleküls vor [2], sondern das Molekülgerüst besitzt mit großer Wahrscheinlichkeit D_{2d} -Symmetrie: die Tri-

methylelementsubstituenten befinden sich in den Eckpunkten eines Bisphenoids, das nahezu einen Tetraeder darstellt (Abb. 1). Entsprechend der Durchdringung der Trimethylelementliganden entsteht ein weitgehend „kugeliges“ Molekül mit 36 Wasserstoffatomen auf der „Kugeloberfläche“. Als Konsequenz kristallisieren Verbindungen der allgemeinen Formel $[(\text{CH}_3)_3\text{E}]_n[(\text{CH}_3)_3\text{E}']_{4-n}\text{N}_2$ mit $n = 0, 1$ oder 2 und $\text{E}, \text{E}' = \text{Si}, \text{Ge}$ oder Sn ähnlich wie Derivate des Ammoniaks $[(\text{CH}_3)_3\text{E}]_3\text{N}$ [4–7] in einem Molekülgitter, das den Eigenschaften nach sowohl der flüssigen als auch der festen Phase zugeordnet werden kann. Wir haben versucht, einerseits röntgenographisch diese Zustandsform, die man allgemein als „plastische Phase“ bezeichnet [8], zu charakterisieren, andererseits durch vergleichende Untersuchungen an den oben genannten Derivaten einige Randbedingungen festzulegen, die den Existenzbereich dieser „plastischen Phasen“ beeinflussen. Über einige der hier zusammengefaßten Ergebnisse wurde auszugsweise bereits berichtet [9].

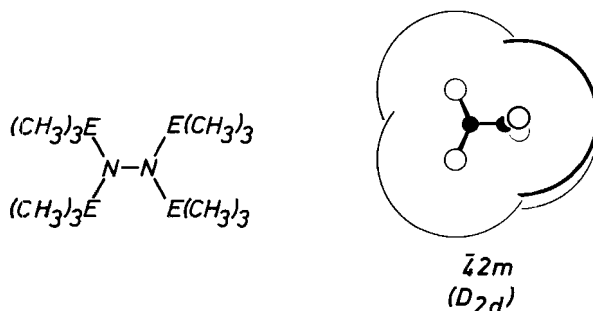


Abb. 1 Kalottenmodell­darstellung von Tetrakis(trimethylelement)hydrazinen

Experimentelles

Die Hydrazinderivate von Tab. 1 wurden nach Literaturvorschrift dargestellt [1]. Die hier angegebenen Gitterkonstanten der „plastischen Phase“ bei Zimmertemperatur wurden über Guinier-Pulveraufnahmen erhalten, auf die zu Eichzwecken Linien von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ aufgebracht waren ($a(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 7,8562 \text{ \AA}$; $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1,54051 \text{ \AA}$). Mit Hilfe der Guinier-Lenné- sowie der Simon-Heiz- und -Kühl-Kamera der Firma Nonius, Delft, konnten weiterhin von den Derivaten **1**, **3** und **4** Beugungsdiagramme in Abhängigkeit von der Temperatur erhalten werden. Die Temperaturen der hierbei beobachteten Phasenübergänge wurden mittels eines Thermoelements bestimmt, das am Ort der Probe angebracht war. Die Phasenübergänge von kubischer nach niedriger Symmetrie konnten zusätzlich an Einkristallen im polarisierten Licht beobachtet werden. Die in Abb. 3, 4 und 5 angegebenen Temperaturen beziehen sich immer auf den Aufheizvorgang und sind relativ zueinander auf $\pm 2 \text{ K}$ genau bestimmt, die Absolutwerte können jedoch einen Fehler bis zu $\pm 5 \text{ K}$ beinhalten. Hystereseeffekte wurden bei allen Phasenumwandlungen registriert, im allgemeinen war das Temperaturintervall nicht größer als $2\text{--}3 \text{ K}$. Nur bei Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin (**1**) beobachtet man beim Phasenübergang R2/S bzw. S/R2 (vgl. Abb. 4) eine beachtliche Hysterese: die Umwandlungstemperatur ist beim Aufheizen um 30 K höher als beim Abkühlen.

Von den Hydrazinderivaten **1** und **4** wurden in den verschiedenen Phasengebieten zusätzlich zu den Pulverdaten Röntgendiagramme von Einkristallen erhalten (Weißenbergtechnik, Kühlzusatz der Firma Nonius, Delft). In Tab. 2 sind die bei Tetrakis(trimethylgermyl)hydrazin **4** gefundenen

Auslöschungen und daraus abgeleiteten wahrscheinlichen Raumgruppen (siehe auch Diskussion) angegeben.

Zusätzlich zu den Derivaten 1–5 von Tab. 1 haben wir noch zwei weitere Derivate des Hydrazins [10] in unsere Untersuchungen mit einbezogen. Deren in Tab. 3 zusammengestellten Gitterkonstanten und Raumgruppen wurden aus röntgenographischen Einkristalluntersuchungen bei Raumtemperatur abgeleitet.

Tabelle 1 Kristalldaten der „plastischen Phasen“ von Trimethylelementhydrazinen (E = Si, Ge, Sn). f.c.c. steht für kubisch flächenzentriert

		Gitterkonstanten (Å)	Zahl der Formeleinheiten	Gitter
$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_4\text{N}_2$	(1)	13,307(8)	4	f.c.c.
$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2((\text{CH}_3)_3\text{Ge})_2\text{N}_2$	(2)	13,436(8)	4	f.c.c.
$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_3((\text{CH}_3)_3\text{Sn})\text{N}_2$	(3)	13,49 (1)	4	f.c.c.
$((\text{CH}_3)_3\text{Ge})_4\text{N}_2$	(4)	13,56 (1)	4	f.c.c.
$((\text{CH}_3)_3\text{Ge})_3((\text{CH}_3)_3\text{Sn})\text{N}_2$	(5)	13,649(7)	4	f.c.c.

Tabelle 2 Kristalldaten der verschiedenen Festkörperphasen von Tetrakis(trimethylgermyl)-hydrazin (4) nach Einkristalluntersuchungen. Nähere Erläuterungen im Text!

„Plastische Phase“: (20°C)	kubisch flächenzentriert; a = 13,56(1) Å; Z = 4	Laueklasse: m3m
„Gehinderter-Rotator-Phase“: (-40°C)	kubisch primitiv; Auslöschungen: h00 mit h = 2n + 1 a = 13,14(2) Å; Z = 4	Laueklasse: m3m (?)
Tiefemperatur-Phase: (-90°C)	tetragonal primitiv (?); Auslöschungen: h00 mit h = 2n + 1 00l mit l = 2n + 1 a = 12,823(8); c = 13,08(1) Å; Z = 4	Laueklasse: 4/mmm (?)

Tabelle 3 Kristalldaten für Hydrazinderivate $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_n\text{X}_{4-n}\text{N}_2$ (X = $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}$; C_6H_5) bei Raumtemperatur

	Gitterkonstanten (Å)	Volumen (Å ³)	Z	Gitter bzw. Raumgruppe
$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_4\text{N}_2$	a = 13,307(8)	2356,4	4	f.c.c.
$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si})_2\text{N}_2$	a = 13,78 (1)	2616,7	4	f.c.c.
$((\text{CH}_3)_3\text{Si})_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_2$	a = 8,657(6) b = 14,19 (2) c = 19,14 (1) $\beta = 116,0 (1)^\circ$	2113,3	4	P2 ₁ /c

Diskussion

Die „plastische Phase“

Die Weichheit sowie die auf mechanischen Druck leichte Verformbarkeit der kristallinen Hydrazinderivate 1–5 (Tab. 1) sind typische Anzeichen für das Vorhandensein einer „plastischen Phase“ [11, 12]. Die Röntgenbeugungsdiagramme

der Pulverproben enthalten erwartungsgemäß [13, 14] demnach auch nur wenige Linien (zwischen 5 und 10), deren Intensitäten mit zunehmendem Beugungswinkel ganz auffällig abnehmen. Alle fünf Derivate kristallisieren in einem kubisch flächenzentrierten Gitter mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Einkristalluntersuchungen an den Verbindungen **1**, **3** und **4** bestätigen die Indizierung.

Vergleicht man die Gitterkonstanten der Verbindung **2** (a_2) mit den Gitterkonstanten von **1** und **4** (a_1 bzw. a_4), so gilt: $(a_1 + a_4) : 2 = a_2$. In der Tat läßt sich eine verriebene Mischung von 50% **1** und 50% **4** (Molprozent) im Pulverdiagramm nicht von **2** unterscheiden. Die lückenlose Bildung von Mischkristallen ist vielen „plastischen Phasen“ eigen [14]. Sie erklärt sich aus dem besonderen Phänomen der Rotatorphase. In Abb. 2 sind die Gitterkonstanten sämtlicher Hydrazinderivate von Tab. 1 in Abhängigkeit vom E—C-Abstand wiedergegeben. Wir erkennen eine lineare Abhängigkeit, die uns zu dem Schluß führt, daß die Gitterkonstanten der Rotatorphasen hauptsächlich von den am Molekül peripheren Veränderungen beeinflußt werden. Eine gleiche Darstellung in Abhängigkeit des E—N-Abstandes ergibt keinen linearen Verlauf!

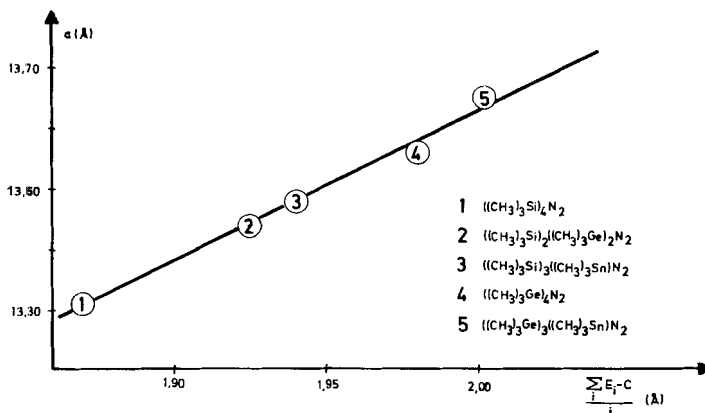


Abb. 2 Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten der „plastischen Phase“ vom E—C-Abstand (E = Si, Ge, Sn)

Die Zahl der Formeleinheiten pro Zelle führt zu einer kubisch dichtesten Packung. Die Punktsymmetrie eines jeden Moleküls im Kristall ist auf jeden Fall höher als im freien Zustand. Wir haben demnach mit einer weitgehend isotropen Bewegung der Moleküle im Gitter zu rechnen. Es ergibt sich die Frage, welche Veränderungen am Molekülbau durchgeführt werden müssen, um diese „Rotation“ zu vermeiden. Im Falle des Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazins **1** haben wir diese Frage etwas genauer untersucht: Läßt man den Grundbaustein Si_4N_2 bestehen und verändert das Molekül durch Austausch von Methylgruppen gegen Methoxygruppen nur an der Peripherie, so erhält man wieder eine Rotatorphase bei

Zimmertemperatur (Tab. 3). Erst der Ersatz der gesamten Trimethylsilylgruppe durch die Phenylgruppe stoppt die „Rotation“ im Festkörper, und man erhält eine für organische Moleküle typische Packung (Tab. 3).

Die „Gehinderter-Rotator-Phase“

Das Anhalten der „Rotation“ bei den hier beschriebenen Hydrazinen kann natürlich außer auf dem eben besprochenen chemischen Weg auch auf physikalische Weise erfolgen, z. B. indem man die Temperatur der Probe senkt. Wir haben unsere Untersuchungen dabei auf die Hydrazinderivate **1**, **3** und **4** von Tab. 1 beschränkt. Pulverproben wurden dabei von Zimmertemperatur auf etwa -140°C abgekühlt. Die nach Indizierung der Filme abgeleiteten Gitterkonstanten gestatten die Berechnung der Volumina der Elementarzelle, die in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 3 aufgetragen sind. In Abb. 4 sind die Existenzbereiche der ermittelten Phasen und in Tab. 2 die Ergebnisse aus Einkristalluntersuchungen an **4** wiedergegeben.

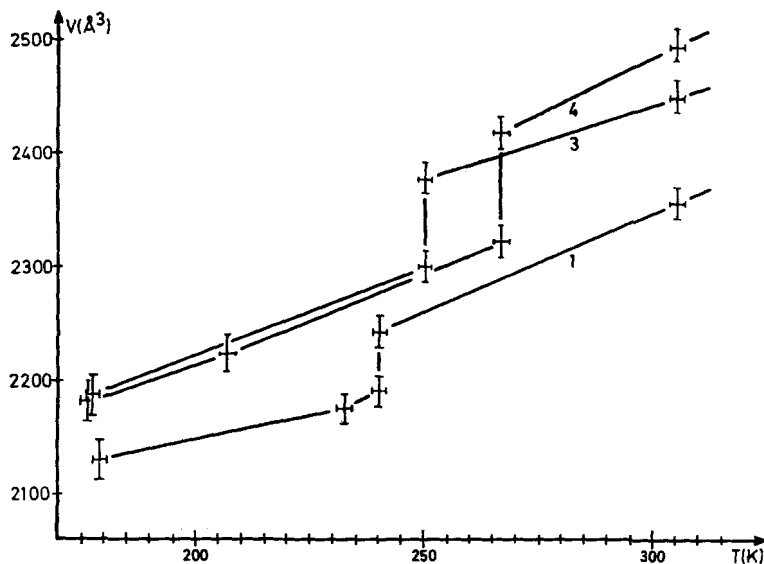


Abb. 3 Die Abhängigkeit des Elementarzellenvolumens von der Temperatur. **1** = Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin, **3** = Tris(trimethylsilyl)(trimethylstannyl)hydrazin, **4** = Tetrakis(trimethylgermyl)hydrazin

Beim Abkühlen der drei untersuchten Substanzen (**1**, **3** und **4**) geht die Rotatorphase nicht direkt in die zu erwartende Tieftemperaturphase über, bei der die Moleküle in Ruhelage sind, sondern es bildet sich zunächst eine Zwischenphase von primitiv kubischer Symmetrie aus. Dieses Verhalten — das Ausbilden einer weiteren Mesophase — ist äußerst selten [15–17]. Die Zwischenphase, die wir im folgenden als „Gehinderter-Rotator-Phase“ bezeichnen wollen, enthält weiterhin

vier Moleküle pro Elementarzelle. Die Punktsymmetrie der Moleküle beinhaltet demnach, unabhängig von der Raumgruppe [18], als höchste Symmetrieoperation die dreizählige Achse. Die Raumgruppe der Zwischenphase sollte nach Einkristalldaten von 1 und 4 $P4_32$ sein (vgl. auch Tab. 2), wobei den Molekülen $32(D_3)$ -Punktsymmetrie zukäme. Diese Interpretation der beobachteten Daten ließe jedoch außer acht, daß Zwillingsbildungen sehr wahrscheinlich sind und deshalb die Laueklasse $m\bar{3}m$ nur vorgetäuscht sein könnte. So ließe sich z. B. die Raumgruppe $P2_13$ (Laueklasse $m\bar{3}$) bei (110)-Vierlingen mit denselben Daten vereinbaren. Die Punktsymmetrie des Moleküls wäre in diesem Fall jedoch nur $3(C_3)$, was auf Grund des Molekülbaues wesentlich wahrscheinlicher wäre.

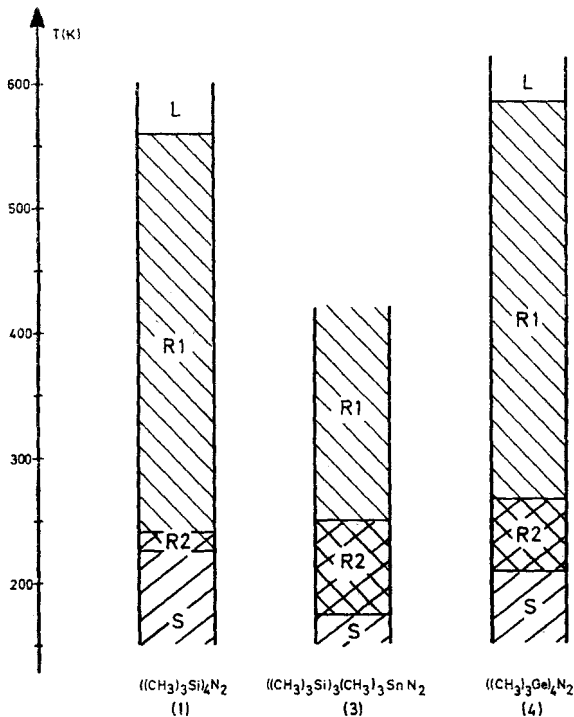


Abb. 4 Stabilitätsbereich der Phasen bei 760 Torr. L = Flüssigkeit; R 1 = Rotatorphase mit isotroper Bewegung; R 2 = Rotatorphase mit gehinderter Bewegung; S = Feste Phase „ohne Bewegung“

Man erkennt bereits an dieser Stelle, wie wenig aussagekräftig Einkristalluntersuchungen an Tieftemperaturformen „plastischer Kristalle“ sind. Die hohe Punktsymmetrie der Moleküle in der Rotatorphase bringt es mit sich, daß es immer mehrere Möglichkeiten des Symmetrieabbaues gibt und daß es vor allem keine ausgezeichnete Richtung gibt, in der dieser Symmetrieabbau erfolgt. Man muß deshalb bei der Symmetriereduktion mit der Ausbildung von Zwillingen und Antiphasengrenzen rechnen. Die optische Beobachtung dieser Phäno-

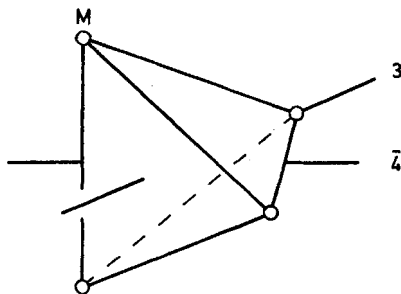
mene gestaltet sich jedoch auf Grund des mosaikartigen Aufbaus der Phasen sehr schwierig. In jedem Fall verliert das Molekül die vierzählige Achse der Rotatorphase. Das bedeutet aber, daß die allgemeine Bewegung des Moleküls im „Plastischen Kristall“ reduziert wird in der „Gehinderter-Rotator-Phase“ auf eine Bewegung um die dreizählige Achse. Die „Rotationsfigur“ ist nun auf einen Kegel zurückgeführt.

Da in den untersuchten Molekülen die größten Massen annähernd in den Ecken eines Tetraeders sitzen und die Peripherie der Tetraedersymmetrie sehr nahe kommt, sei es gestattet, anhand eines idealen Tetraeders einige Überlegungen anzustellen. In Tab. 4 sind für die Bewegungen eines regulären Tetraeders von der Kantenlänge 1 die Volumina der Rotationsfiguren sowie die entsprechenden Trägheitsmomente (alle Massen in den Eckpunkten vereinigt) berechnet.

Ein Vergleich der Daten von Tab. 4 ergibt, daß auf Grund des hohen Trägheitsmomentes sowie vor allem der großen Raumerfüllung eine Bewegung um den Schwerpunkt und damit eine allgemeine „Rotation“ recht unwahrscheinlich ist.

Tabelle 4 Volumina und Trägheitsmomente für Rotationskörper eines Tetraeders mit der Kantenlänge 1 bei Bewegungen um den Schwerpunkt und um ausgezeichnete Achsen!

Bewegung um den Schwerpunkt:	$V(\text{Kugel})$	$= \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{6}}{4}\right)^3 = 0,962$
		$J = 4 \cdot M \left(\frac{\sqrt{6}}{4}\right)^2 = \frac{3}{2} M$
Bewegung um die $\bar{4}$ -Achse:	$V(\text{Zylinder})$	$= \pi \left(\frac{1}{2}\right)^2 \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,555;$
		$J = 4 \cdot M \left(\frac{1}{2}\right)^2 = M$
Bewegung um die $\bar{3}$ -Achse:	$V(\text{Kegel})$	$= \frac{1}{3} \pi \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 \frac{\sqrt{6}}{3} = 0,285;$
		$J = 3 \cdot M \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 = M$
Keine Bewegung (Ruhelage):	$V(\text{Tetraeder})$	$= \frac{\sqrt{2}}{12} \cdot 1^3 = 0,118$



Dies steht im Einklang mit der Erfahrung, daß ganz allgemein die aus den Gitterkonstanten der „plastischen Phasen“ ermittelten Kugelvolumina viel zu klein sind: Der so berechnete Kugelradius ist um etwa 15 % zu kurz, um eine volle isotrope Bewegung der Moleküle zu ermöglichen [19]. Auf das Volumen umgerechnet sollten wir daher nach Bewegungen suchen, die etwa 65% des Volumens der Kugelsphäre beanspruchen. Diese sind im Fall von tetraedrischen Anordnungen Rotationen um die $\bar{4}$ - und 3 zähligen Achsen! In der Rotatorphase erwarten wir daher Bewegungen um diese beiden Achsen, die gleiches Trägheitsmoment besitzen. Wird nun die Temperatur erniedrigt, so wird die Bewegung um die 3 zählige Achse immer wahrscheinlicher auf Grund ihres geringeren Volumenbedarfs. Im Falle der hier vorgestellten Hydrazinderivate geschieht diese Veränderung plötzlich, gekennzeichnet durch einen diskontinuierlichen Phasenübergang (Abb. 3). Die Punktsymmetrie des Moleküls wird demnach beim Übergang in die „Gehinderter-Rotator-Phase“ um die $\bar{4}$ -Achse erniedrigt. Unserem Modell entsprechend sollte bei den weitgehend ähnlich gebauten Molekülen die Temperatur dieses Phasenüberganges eine Funktion des Trägheitsmomentes bei Drehung um die „ 4 zählige“ Achse sein. In Abb. 5 erkennen wir für die drei Hydrazinderivate in der Tat einen linearen Zusammenhang zwischen Trägheitsmoment und Umwandlungstemperatur.

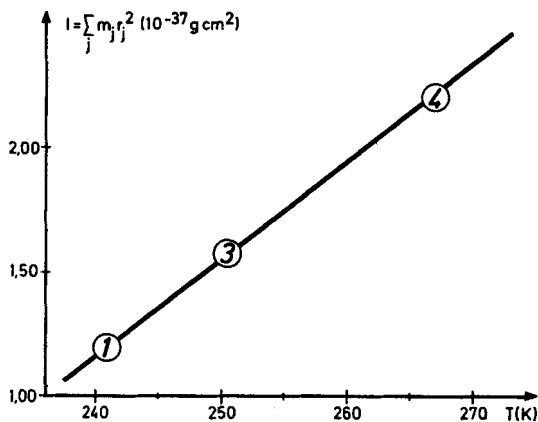


Abb. 5 Zur Abhängigkeit des Umwandlungspunktes (Gehinderter-Rotator-Phase → Rotatorphase) vom Trägheitsmoment der Hydrazine 1, 3 und 4 (vgl. auch Abb. 4)

Die Tieftemperaturphase

Bei weiterem Absenken der Temperatur erreichen die Hydrazinderivate 1, 3 und 4 schließlich eine Tieftemperaturphase, die sich durch Linienreichtum bis zu hohen Beugungswinkeln auszeichnet. Diese Phasen besitzen alle niedrigere als kubische Symmetrie. Einkristallaufnahmen konnten nur bei Tetrakis(trimethylgermyl)hydrazin erhalten werden, wobei allerdings die Reflexe auf den Weissenbergfilmen streifenförmig auseinanderlaufen. Eine unkritische Interpretation der

Aufnahmen würde zur Raumgruppe $P4_22_12$ führen (Tab. 2), in der jedem Molekül die Punktsymmetrie $2(C_2)$ zukommt. Dies würde bedeuten, daß in der Tieftemperaturphase nunmehr alle Moleküle in Ruhelage sind. Wie weiter oben angedeutet, können wir jedoch eine Bildung von „Viellingen“ bei dieser Symmetriereduktion nicht ausschließen, so daß die wahre Punktsymmetrie des Moleküls vielleicht noch niedriger ist.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß das Molekül **3**, das auf Grund der Substituentenverteilung der C_3 -Symmetrie am nächsten kommt, den tiefsten Umwandlungspunkt von „Gehinderter-Rotator-Phase“ nach „Tieftemperaturphase“ zeigt (Abb. 4), eine Tatsache, die recht gut die im vorhergehenden Abschnitt gegebene Interpretation der Phasenübergänge stützt.

Literatur

- [1] N. WIBERG u. M. VEITH, Chem. Ber. **104**, 3176 (1971).
- [2] Y. MORINO, T. IJIMA u. Y. MURATA, Bull. Chem. Soc. Jap. **33**, 46 (1960).
- [3] M. VEITH, Dissertation, Universität München (1971).
- [4] H. LEVY, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 1859 (1967).
- [5] E. MURILL u. L. W. BREED, Inorg. Chem. **10**, 641 (1971).
- [6] U. WANNAGAT u. D. SCHMID, Chemiker-Ztg. **97**, 448 (1973).
- [7] W. S. SHELDRIK, Thesis, Univers. Cambridge (1969).
- [8] J. TIMMERMANS, Bull. Soc. Chim. Belg. **44**, 17 (1935).
- [9] M. VEITH, Acta Crystallogr. **A 31**, Part S 3, 191 (1975).
- [10] N. WIBERG u. M. VEITH, Chem. Ber. **104**, 3191 (1971).
- [11] J. TIMMERMANS, J. Phys. Chem. Solids **18**, 1 (1961).
- [12] D. SCHMID u. U. WANNAGAT, Chemiker-Ztg. **98**, 575 (1974).
- [13] W. J. DUNNING, J. Phys. Chem. Solids **18**, 21 (1961).
- [14] G. W. GRAY u. P. A. WINSOR, Liquid Crystals and Plastic Crystals, Elis Horwood, Chichester, Vol. **1**, 48 (1974).
- [15] D. R. DOUSLIN u. H. M. HUFFMAN, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 173 (1946).
- [16] B. POST, R. S. SCHWARTZ u. J. FANENKUCH, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5113 (1951).
- [17] R. RUDMAN u. B. POST, Mol. Cryst. **5**, 95 (1968).
- [18] International Tables for X-ray Crystallography, Bd. I, S. 306–343, Kynoch Press, Birmingham 1965.
- [19] A. I. KITAIGORODSKY, Molecular Crystals and Molecules, S. 89–94, Academic Press, New York 1973.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Mai 1978.

Anschr. d. Verf.: Priv.-Doz. Dr. M. VEITH, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Lehrstuhl Anorg. Chemie II, Engesserstr., Gebäude Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe