

Die Synthese und Struktur von Clusteraziden:

$A_4[Nb_6Cl_{12}(N_3)_6](H_2O)_2$ mit $A = Rb, Cs$

Synthesis and Structure of the Cluster Azides: $A_4[Nb_6Cl_{12}(N_3)_6](H_2O)_2$ with $A = Rb, Cs$

Olaf Reckeweg, H.-Jürgen Meyer*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, Callinstr. 9, D-30167 Hannover

Z. Naturforsch. **50 b**, 1377–1381(1995); eingegangen am 16. Januar 1995

Niobium Cluster Azides, Synthesis, Crystal Structure

The new compounds $A_4[Nb_6Cl_{12}(N_3)_6](H_2O)_2$ ($A = Rb, Cs$) were synthesized from $In_4[Nb_6Cl_{12}Cl_6]$ by substituting six terminal Cl ligands and the In^+ ions in methanolic solution. An X-ray structure refinement was performed on single-crystal data of $Rb_4[Nb_6Cl_{12}(N_3)_6](H_2O)_2$ (**1**) (space group $P\bar{1}$, $Z = 1$, $a = 912.5(1)$ pm, $b = 937.2(1)$ pm, $c = 1062.0(1)$ pm, $\alpha = 96.88(2)^\circ$, $\beta = 101.89(1)^\circ$, $\gamma = 101.44(2)^\circ$) and $Cs_4[Nb_6Cl_{12}(N_3)_6](H_2O)_2$ (**2**) (space group $P\bar{1}$, $Z = 1$, $a = 920.9(5)$ pm, $b = 947.9(7)$ pm, $c = 1091.8(7)$ pm, $\alpha = 96.89(6)^\circ$, $\beta = 103.35(5)^\circ$, $\gamma = 101.60(5)^\circ$). Each of the centrosymmetric $[Nb_6Cl_{12}(N_3)_6]^{4-}$ ions of the isotopic compounds contains six terminal azide groups at the corners of the octahedral niobium cluster ($\bar{d}_{Nb-N} = 226(1)$ pm (**1**), $225(1)$ pm (**2**), bond angles Nb–N–N 120 – 127°). The $[Nb_6Cl_{12}(N_3)_6]^{4-}$ ions are linked *via* Rb–N and Rb–Cl interactions of the Rb^+ ions to form a three-dimensional structure. Crystals of the compounds react explosively on heating or mechanical pressure.

Einleitung

Das Anion $[Nb_6Cl_{12}Cl_6]^{4-}$ mit oktaedrischem Niobcluster ist vielfach belegt [1]. Aus der wäßrigen Lösung einer entsprechenden Verbindung kann $Nb_6Cl_{14} \cdot 8H_2O$ [2] auskristallisiert werden, dessen Struktur jedoch bisher noch nicht genau bekannt ist. Ferner kann in Lösung eine Substitution der sechs terminalen Halogenliganden des Nb_6 -Clusters vorgenommen werden [3]. Da die Niobatome des $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$ -Clusters innerhalb der quadratischen Flächen der verzerrt kuboktaedrischen Anordnung der Cl-Liganden liegen, ist der Zutritt terminaler Liganden sterisch gehindert, so daß vermutlich kleinere Atome bevorzugt an den Niobcluster gebunden werden können. Die Abmessungen des Nb_6 -Clusters können durch Oxidation vergrößert werden, indem Elektronen aus bindenden Nb–Nb-Zuständen entfernt werden. Dieses wurde anhand von $[(CH_3)_4N]_n[Nb_6Cl_{12}Cl_6]$, mit $n = 2, 3$ oder 4 , demonstriert [4]. Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung von möglichen Substitutionen terminaler Clusterpositionen in $[Nb_6Cl_{12}Cl_6]^{4-}$ -Ionen durch Pseudohalogenid. Die Struktur von $Rb_4[Nb_6Br_{12}(N_3)_6](H_2O)_2$ (Raum-

gruppe $P2_1/c$, [5]) war bisher das einzige Beispiel eines oktaedrischen Metallhalogenidclusters, der durch Azidionen koordiniert ist.

Experimentelles

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Verbindungen $A_4[Nb_6Cl_{12}(N_3)_6](H_2O)_2$ diente $In_4[Nb_6Cl_{18}]$, welches zuvor aus Nb, $NbCl_5$ und In hergestellt wurde (siehe hierzu [6]). Etwa 200 mg $In_4[Nb_6Cl_{18}]$ wurden unter einstündigem Rühren bei mäßiger Hitze ($60^\circ C$) in destilliertem Wasser gelöst und im Anschluß filtriert (unlösliche Nebenprodukte). Die wäßrige Lösung wurde an Luft auf einem Sandbad bis zur Trockne eingedunstet. Der feste Rückstand wurde anhand von Guinier-Pulverdiagrammen als $Nb_6Cl_{14} \cdot 8H_2O$ [2] und $In(OH)_3$ [7] identifiziert [8]. Der dunkle Rückstand aus $Nb_6Cl_{14} \cdot 8H_2O$ wurde mit wenig Methanol (99%, Merck) aufgenommen, für zehn Minuten gerührt und anschließend filtriert. Der Lösung wurden kleine Portionen entnommen (je 3–5 ml) und jeweils mit wenigen Tropfen gesättigter wäßriger Lösungen von NaN_3 (99% Merck) und $RbCl$ (>99,5%, Merck) oder $CsCl$ (>99,5%, Merck) versetzt. Dabei trat ein Farbumschlag der Lösungen von tiefgrün nach dunkelbraun auf, der bereits bei der Darstellung von $Rb_4[Nb_6Br_{12}(N_3)_6](H_2O)_2$ beobachtet wurde [5].

Beim Verdampfen des Lösemittels an Luft entstanden dunkelbraune Kristalle von $Rb_4[Nb_6Cl_{12}(N_3)_6](H_2O)_2$ (**1**) und $Cs_4[Nb_6Cl_{12}(N_3)_6](H_2O)_2$ (**2**). Die Kristalle waren

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. H.-Jürgen Meyer.

	Rb ₄ [Nb ₆ Cl ₁₂ (N ₃) ₆](H ₂ O) ₂ (1)	Cs ₄ [Nb ₆ Cl ₁₂ (N ₃) ₆](H ₂ O) ₂ (2)
Raumgruppe	$P\bar{1}$ ($Z = 1$)	$P\bar{1}$ ($Z = 1$)
Gitterparameter	$a = 912,5(1)$ pm $b = 937,2(1)$ pm $c = 1062,0(1)$ pm $\alpha = 96,88(2)^\circ$ $\beta = 101,89(1)^\circ$ $\gamma = 101,44(2)^\circ$	$a = 920,9(5)$ pm $b = 947,9(7)$ pm $c = 1091,8(7)$ pm $\alpha = 96,89(6)^\circ$ $\beta = 103,35(5)^\circ$ $\gamma = 101,60(5)^\circ$
$\rho_{\text{Röntgen}}[\text{gcm}^{-3}]$	3,11	3,34
$\mu[\text{mm}^{-1}]$	8,5	6,8
Gerätetyp	Siemens-Stoe, AED 2	
Strahlungsart	Mo-K α ($\lambda = 71,069$ pm), Graphitmonochromator	
Meßtemperatur	20 °C	
Meßmethode	$2\theta - \omega$, „Background-Peak-Background“	
Meßbereich	$2\theta < 58^\circ$	$2\theta < 50^\circ$
Datenkorrektur	Polarisation, Lorentz, Absorption (Ψ -scan)	
Gemessene Reflexe	9134	6306
Symmetrieunabh. Reflexe	4567	3158
$F_o > 4\sigma(F_o)$	2660	2651
Transmissionskoeff.	0,0581 - 0,0866	0,0622 - 0,0912
Interner R -Wert	0,075	0,027
Verfeinerte Parameter	190	190
$R1^a$	0,065	0,028
$wR2^b$	0,187	0,075
Max. shift/esd	< 0,001	< 0,0005
Restelektronendichte	$1,5 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$	$1,01 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$

Tab. I. Kristallographische und röntgenographische Daten.

^a $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, für $F_o > 4\sigma(F_o)$; ^b $wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$, für alle Reflexe.

für mindestens eine Woche an Luft stabil (unveränderte Röntgenreflexe) und reagieren auf mechanischen Druck (Schlag) oder Hitze explosiv. Ein vollständiges Eintrocknen der Lösung sollte vermieden werden, da die Kristalle dann fest auf der Gefäßwand haften und mechanisch nicht mehr entfernt werden können (Explosion!). Aus Sicherheitsgründen empfiehlt es sich stets, mit kleinen Portionen zu arbeiten!

Einige Einkristalle wurden aus den Lösung entnommen, in Markröhrchen eingeschmolzen und danach nach dem Schwenkverfahren röntgenographisch untersucht.

Strukturbestimmungen

Röntgenographische Untersuchungen erfolgten an Einkristallen von **1** und **2** mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Siemens-Stoe, AED2. Die Strukturösungen erfolgten mit Direkten Methoden (SIR92 [9]), Verfeinerungen der Strukturen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXL-93 [10]). Daten zur Strukturlösung sind in Tab. I angegeben [11].

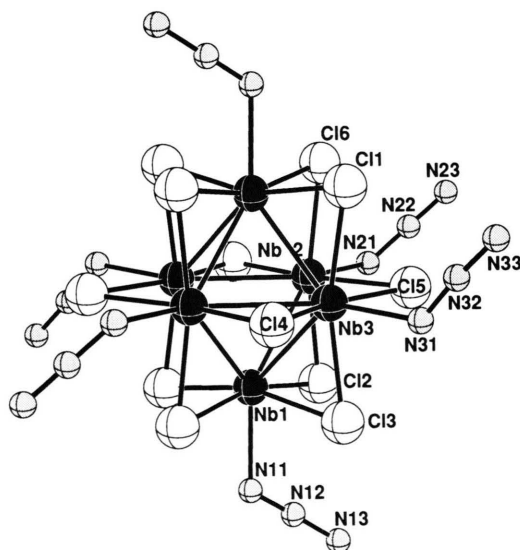


Abb. 1. Projektion des zentrosymmetrischen $[Nb_6Cl_{12}(N_3)_6]^{4-}$ -Ions.

Tab. II. Atompositionen und äquivalente Temperaturfaktoren ($\times 10^4 \text{Å}^2$) in den Strukturen von **1** (links) und **2** (rechts).

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}[15]$	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}[15]$
Nb1	-0,1226(1)	0,1638(1)	-0,0033(1)	284(3)	-0,12386(6)	0,15957(6)	-0,00602(5)	238(1)
Nb2	0,1755(1)	0,1363(1)	0,1480(1)	285(3)	0,17570(6)	0,13648(6)	0,14532(5)	238(1)
Nb3	-0,1070(1)	-0,0840(1)	0,1385(1)	278(3)	-0,10300(6)	-0,08381(5)	0,13454(5)	238(1)
Cl1	-0,2686(4)	0,0950(4)	0,1600(4)	403(9)	-0,2663(2)	0,0896(2)	0,1522(2)	348(3)
Cl2	0,3485(4)	-0,0333(4)	0,1784(4)	385(8)	0,3513(2)	-0,0278(2)	0,1781(2)	333(3)
Cl3	0,0181(4)	-0,2925(4)	0,1675(4)	372(8)	0,0233(2)	-0,2887(2)	0,1650(2)	326(3)
Cl4	0,0603(4)	0,3519(4)	0,1709(4)	378(8)	0,0596(2)	0,3474(2)	0,1646(2)	336(3)
Cl5	0,0798(4)	0,0599(4)	0,3366(4)	390(8)	0,0852(2)	0,0597(2)	0,3289(2)	349(4)
Cl6	-0,3335(4)	-0,2585(4)	-0,0104(4)	380(8)	-0,3286(2)	-0,2591(2)	-0,0119(2)	338(3)
Rb1; Co1	-0,3270(2)	0,4831(2)	0,2337(2)	470(4)	-0,31218(5)	0,47151(5)	0,23694(4)	437(2)
Rb2; Co2	0,3401(3)	-0,2303(2)	0,4488(2)	711(6)	0,34157(6)	-0,23043(6)	0,44980(5)	587(2)
N11	-0,2554(14)	0,3422(14)	-0,0076(15)	394(28)	-0,2569(6)	0,3323(6)	-0,0124(6)	389(13)
N12	-0,3305(15)	0,3621(13)	-0,1025(14)	398(33)	-0,3327(6)	0,3576(6)	-0,1073(6)	375(13)
N13	-0,4056(17)	0,3864(16)	-0,2002(17)	553(31)	-0,4092(8)	0,3850(7)	-0,1986(6)	517(16)
N21	0,3730(15)	0,2828(14)	0,3082(13)	404(30)	0,3690(6)	0,2827(6)	0,3050(5)	360(12)
N22	0,3432(16)	0,3638(17)	0,4007(17)	535(38)	0,3413(6)	0,3561(6)	0,3896(5)	371(13)
N23	0,3226(20)	0,4391(20)	0,4814(17)	666(45)	0,3196(8)	0,4277(8)	0,4735(6)	588(18)
N31	-0,2151(17)	-0,1803(14)	0,2918(14)	442(28)	-0,2070(7)	-0,1797(6)	0,2831(6)	387(13)
N32	-0,2906(15)	-0,1243(15)	0,3522(13)	412(29)	-0,2779(6)	-0,1253(6)	0,3434(5)	353(12)
N33	-0,3664(18)	-0,0781(20)	0,4155(16)	599(42)	-0,3483(8)	-0,0742(8)	0,4043(6)	554(17)
O1	0,0514(46)	-0,3306(45)	0,5201(43)	2390(321)	0,0296(11)	-0,3350(17)	0,5049(13)	2088(78)

Ergebnisse und Diskussion

In den isotypen Strukturen liegen die zentrosymmetrischen $[Nb_6Cl_{12}(N_3)_6]^{4-}$ -Ionen (Abb. 1) an den Ecken der triklinen Elementarzelle. Hiervon ist die Struktur des $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$ -Clusters gut bekannt. Neuartig ist die Koordination von sechs terminalen Azidionen an den Ecken des oktaedrischen Niobclusters. Kristalle dieser Verbindungen sind, wie für kovalent gebundene Azide erwartet, explosiv!

Die berechneten Abstände Nb–Nb der oktaedrischen Niobcluster (Tab. III.) sind etwas länger (Mittelwert 294 pm (**1**) und 293 pm (**2**)) als die entsprechenden Abstände in $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ (291 pm) [12], während die Abstände Nb–Cl der verbrückenden Cl–Anionen (Mittelwert 247 pm (**1**), (**2**)) gut mit denen in $K_4[Nb_6Cl_{18}]$ (247 pm) übereinstimmen.

In den bekannten Niobclustern sind die Abstände Nb–Nb ein Maß für die Bindungsstärke innerhalb des oktaedrischen Clusters bzw. für den „Oxidationszustand“ des Niobclusters, da mit zunehmendem Oxidationsgrad sukzessive Elektronen aus Nb–Nb-bindenden Zuständen entfernt werden. Typische Nb–Nb-Bindungsabstände betragen für $[Nb_6Cl_{12}]$ -Cluster 292, 297 bzw. 302 pm [4] für die mögli-

chen Oxidationsstufen 2+, 3+ bzw. 4+ (16, 15 bzw. 14 Elektronen in bindenden Zuständen Nb–Nb). Für die etwas längeren Nb–Nb-Abstände der Titelverbindungen könnte daher eine unvollständige Besetzung der Lagen der Alkaliionen Rechnung tragen. Die verfeinerten Besetzungsfaktoren liegen aber in der Nähe von 100% (Rb1: 100,0(8)%, Rb2: 95,8(9)% und Cs1: 98,1(2)%, Cs2: 96,5(2)%).

Die mittleren Nb–N(Azid)-Abstände (226 pm (**1**) und 225 pm (**2**)) entsprechen denen in $Rb_4[Nb_6Br_{12}(N_3)_6](H_2O)_2$ (227 pm) [5]. Im Vergleich hierzu beträgt der mittlere Ta–N(Azid)-Abstand in $(TaCl_4N_3)_2$ nur 218 pm [13], wobei der Ta–Ta-Abstand in oktaedrischen $[Ta_6Cl_{18}]^{4-}$ -Clustern um etwa 2 pm kleiner als der entsprechende Nb–Nb-Abstand ist [6].

Möglicherweise erschwert die sterische Hinderung der Halogenliganden der $[Nb_6Cl_{12}]$ -Cluster die Annäherung terminaler Liganden (die Niobatome liegen innerhalb des Kuboktaeders, der durch die Anordnung der zwölf Halogenliganden gebildet wird), was auch für die Substituierbarkeit von sechs „großen“ terminalen Halogenliganden in $[Nb_6X_{12}X_6]$ -Clustern ($X = Cl$ oder Br) gegen „kleinere“ Liganden (N_3^- , H_2O) verantwortlich gemacht werden könnte (Abb. 3).

Tab. III. Wichtige Bindungsabstände (pm) in der Strukturen von **1** und **2**.

Atome	1	2	Atome	1	2	Atome	1	2
Nb1–Nb2	293,7(2)	293,5(2)	Nb2–Nb3	294,1(2)	293,4(2)	Nb3–Cl11	246,4(4)	246,0(2)
–Nb2 ^a	293,7(2)	291,9(3)	–Nb3 ^a	293,7(2)	293,1(2)	–Cl3	247,0(4)	247,4(2)
–Nb3	292,6(2)	293,4(2)	–Cl2	245,6(4)	245,9(2)	–Cl5	246,6(4)	245,3(3)
–Nb3 ^a	293,5(2)	292,7(2)	–Cl4	246,5(4)	245,9(2)	–Cl6	247,8(4)	246,4(3)
–Cl1	246,5(4)	247,3(2)	–Cl5	247,0(4)	247,4(2)	–N31	225,8(13)	225,7(5)
–Cl2 ^a	246,6(4)	245,9(3)	–Cl6 ^a	247,7(4)	248,0(2)	Rb2; Cs2–Cl2	360,0(5)	373,1(3)
–Cl3 ^a	247,8(4)	248,2(2)	–N21	228,5(13)	226,4(5)	–Cl3	363,1(5)	364,6(3)
–Cl4	246,9(4)	245,7(3)	Rb1; Cs1–Cl1	379,3(4)	376,0(3)	–N13	308,8(17)	320,2(7)
–N11	225,0(12)	223,2(6)	–Cl3	367,1(4)	374,9(3)	–N21	343,3(14)	347,4(6)
N11–N12	115,5(19)	118,7(8)	–Cl6	375,4(4)	394,4(3)	–N23	313,6(19)	325,2(8)
N12–N13	119,3(20)	117,0(8)	–N11	299,3(13)	307,6(6)	–N3	288,6(16)	310,8(8)
N21–N22	127,6(20)	119,5(8)	–N13	291,6(15)	310,7(7)	–N33	301,2(18)	311,9(7)
N22–N23	111,4(20)	115,3(8)	–N21	329,4(13)	340,4(6)			
N31–N32	118,6(18)	117,4(8)	–N23	301,7(16)	321,2(7)			
N32–N33	116,6(19)	116,0(8)	–N31	306,1(4)	319,5(6)			

^a Symmetriecode: $-x, -y, -z$.

Zwei der drei kristallographisch unterscheidbaren Azidionen sind innerhalb der Standardabweichungen symmetrisch (Mittelwerte 118 pm (**1**) 117 pm (**2**)). Das dritte Azidion (N21–N22–N23)

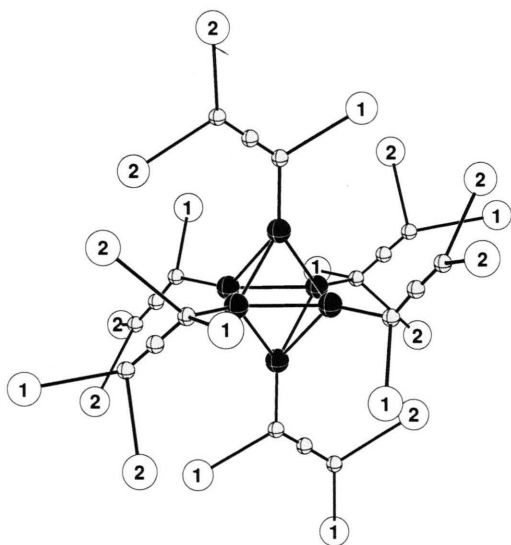


Abb. 2. Koordination der Azidionen in $A_4[Nb_6Cl_{12}(N_3)_6](H_2O)_2$ ($A = Rb, Cs$). Cl^- -Ionen sind aus Übersichtsgründen nicht gezeigt. Atombezeichnungen wie in Abb. 1. Die Ziffern 1 und 2 stehen für die Alkalimetallionen der entsprechenden Nummerierung.

ist mit Abständen (N21–N22) 128 (**1**), 120 pm (**2**) und (N22–N23) 111 (**1**), 115 pm (**2**) in ähnlicher Weise unsymmetrisch wie das N_3^- des Hydrogenazids (124 pm und 113 pm). Dem längeren Abstand entspricht die Koordinationszahl 2 gegen Rb^+ oder Cs^+ (für N21), im Gegensatz zur Koordinationszahl 1 von N11 bzw. N31 (Abb. 2). Die Bindungswinkel Nb–N–N liegen zwischen 120° und 127° , die der Azidionen (N–N–N) zwischen 175°

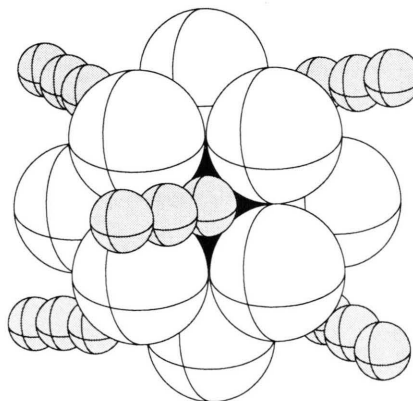


Abb. 3. Packungsmodell der kuboktaedrisch angeordneten Cl^- -Ionen (weiße Kugeln), die den Nb_6 -Cluster (schwarze Kugeln) des $[Nb_6Cl_{12}(N_3)_6]^+$ -Ions umgeben. Die terminalen Koordinationsstellen am Nb_6 -Cluster (Azidionen; graue Kugeln) sind sterisch gehindert.

und 178° (**1**) sowie zwischen 178° und 179° (**2**). Die unterschiedlichen Verdrehungen der Azidionen um die Nb–N-Achse sind offenbar ein Resultat einer möglichst günstigen Anordnung im Kristall. Dennoch resultieren bevorzugte Anordnungen für jedes Azidion, bei der die N–Cl-Abstände möglichst groß werden. Eine dieser Anordnungen ist in Abb. 3 zu erkennen, aus der auch die zuvor erwähnte sterische Hinderung deutlich wird.

In Hohlräumen der Elementarzelle (bei 0, 0,5, 0,5) befinden sich zwei Wassermoleküle (eine kristallographische Lage), deren Lokalisierung nur annähernd gelang.

Unsere neuesten Experimente führten inzwischen zur Charakterisierung von Verbindungen mit $[Nb_6Cl_{12}(NCS)_6]^{4-}$ -Ionen, über die wir demnächst berichten werden [14].

Dank

Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer danken wir für die Bereitstellung von Institutsmitteln und für sein Interesse an dieser Arbeit. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Arbeit finanziell unterstützt.

- [1] C. Perrin, M. Sergent, *Eur. J. Solid State Chem.* **28**, 933 (1991).
- [2] N. Brničević, B. Kojić-Prodić, D. Plavšić, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **472**, 200 (1981); H. Schäfer, B. Plautz, H. Plautz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **392**, 10 (1972); F.W. Koknat, J.A. Parsons, A. Vongvusharintra, *Inorg. Chem.* **13**, 1699 (1974); B. Spreckelmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **358**, 147 (1968).
- [3] N. Brničević, D. Nöthig-Hus, B. Kojić-Prodić, Ž. Ružić-Toroš, Ž. Danilović, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **31**, 3924 (1992); H. Imoto, S. Hayakawa, N. Morita, T. Saito, *Inorg. Chem.* **29**, 2007 (1990); D.D. Klendworth, R.A. Walton, *Inorg. Chem.* **20**, 1151 (1981); N. Brničević, F. Muštović, R.E. McCarley, *Inorg. Chem.* **27**, 4532 (1988); B. Spreckelmeyer, H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **386**, 235 (1971).
- [4] F.W. Koknat, R.E. McCarley, *Inorg. Chem.* **13**, 295 (1974); F.W. Koknat, R.E. McCarley, *Inorg. Chem.* **11**, 812 (1972).
- [5] H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 921 (1995).
- [6] B. Baján, H.-J. Meyer, *Z. Naturforsch.* **50b**, 1373 (1995).
- [7] D. F. Mullica, G.W. Beall, W.O. Milligan, J.D. Korp, I. Bernal, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **41**, 277 (1979).
- [8] O. Reckeweg, Diplomarbeit, Universität Hannover (1995).
- [9] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacouvazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, SIR92, Universität Bari, Italien (1992).
- [10] G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Göttingen (1993).
- [11] Weitere Daten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401705 angefordert werden.
- [12] A. Simon, H.-G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **361**, 235 (1968).
- [13] J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **405**, 139 (1974).
- [14] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, noch unveröffentlicht.
- [15] R.X. Fischer, E. Tillmanns, *Acta Crystallogr.* **C 44**, 775 (1988).