Über Verbindungen subvalenter Hauptgruppenmetallkationen mit Dithiolaten, 1. Mitteilung.

Das dimorphe Blei(II)-1,1-dicyanoethylen-2,2-dithiolat: Darstellung und Kristallstrukturen

Compounds of Subvalent Main Group Metal Cations with Dithiolates, 1. Contribution.

Dimorphic Lead(II) 1,1-Dicyanoethylene-2,2-dithiolate: Preparation and Crystal Structures

Hans-U. Hummel* und Hermann Meske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

Z. Naturforsch. **43b**, 389–398 (1988); eingegangen am 21. Dezember 1987

Lead(II) 1,1-Dicyanoethylene-2,2-dithiolate, α - and β -Phase, Synthesis, Crystal Structure

By reaction of $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in water, $\alpha\text{-PbS}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ is obtained. Hydrothermal conditions give small crystals of the α - and β -phase. The crystal structures of the two phases have been determined. The α -phase is monoclinic with space group $\text{P}2_1/n$ and $a = 11.879(5)$, $b = 12.027(5)$, $c = 4.655(1)$ Å, $\beta = 96.94(3)^\circ$, $Z = 4$. The compound contains $\text{PbS}_2\text{C}_4\text{N}_2$ molecules with $\text{Pb}-\text{S} = 2.66$ and 2.90 Å. Two molecules are connected to dimers with $\text{Pb}\cdots\text{Pb} = 4.44$ Å. The β -phase also crystallizes monoclinically, space group $\text{C}2/c$, $a = 9.613(1)$, $b = 13.579(1)$, $c = 16.052(2)$ Å, $\beta = 98.36^\circ$, and $Z = 12$. There are two independent lead positions, with the metals integrated in $\text{PbS}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ groups with a stereochemically active lone-pair, and dimers $\text{Pb}_2(\text{S}_2\text{C}_4\text{N}_2)_2$ with $\text{Pb}\cdots\text{Pb}$ distance = 3.80 Å.

Einleitung

Bleidithiocarbamate und -xanthate $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{C}-\text{NR}_2)_2, \text{Pb}(\text{S}_2\text{C}-\text{OR})_2]$, $\text{R} =$ organischer Rest] sind relativ gut charakterisierte Substanzklassen aufgrund ihrer technischen Bedeutung bei der Mineralienflotation [1]. Die Strukturen aller Verbindungen sind durch pyramidal koordiniertes Pb(II) ausgezeichnet, wobei angenommen wird, daß die Spitze der Pyramide von einem nichtbindenden Elektronenpaar (lone-pair) eingenommen wird [2, 3].

Abb. 1. In Bleicarbamaten und -xanthaten ist stets eine pyramidale PbS_4X -Geometrie realisiert.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. Hans-Ulrich Hummel.

Die pyramidale PbS_4X -Anordnung resultiert dabei aus der Abstoßung von nichtbindenden Elektronenpaaren (VSEPR-Effekt) sowie der sterisch anspruchsvollen Vierring-Konformation PbS_2C [4, 5].

Uns interessiert, inwieweit durch Verwendung von Dithiolaten mit π -Akzeptoreigenschaften als Liganden am Pb(II) der VSEPR-Effekt beeinflusst werden kann. Dazu erscheinen besonders „weiche“ Anionen als geeignet, da hier eine Delokalisierung des freien Elektronenpaares in das Akzeptorniveau möglich sein sollte [6, 7].

Im folgenden berichten wir in einer Reihe von Mitteilungen über präparative, röntgenographische und quantenchemische Resultate unserer Untersuchungen, wobei wir zunächst die Strukturen der polymorphen Verbindung $\text{PbS}_2\text{C}_4\text{N}_2$ beschreiben. Als Ligand diente hier das von uns schon häufiger charakterisierte 1,1-Dicyanoethylen-2,2-dithiolat (dedt) [8, 9].

Experimentelle Untersuchungen

Bei der Zugabe von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_4\text{N}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, gelöst in H_2O , zu einer wässrigen Lösung von Bleinitrat oder Bleiacetat entsteht sofort ein gelber Niederschlag, und nach kurzer Zeit tritt eine Gelierung der gesamten Reaktionslösung auf. Langsame Entwässerung und mehrmaliges Auswaschen mit H_2O führt zu

Tab. I. Experimentelle Einzelheiten für die Kristallzüchtung von α - und β -Pb(dedt) unter hydrothermalen Bedingungen. (Alle Versuche wurden in Duranampullen von 10 cm Länge und einem Innendurchmesser von 1 cm durchgeführt. Die abgeschmolzenen Ampullen wurden in einem Bombenrohr aus Eisen in einem speziellen Rohr-Ofen mit Splitterschutz getempert.)

Temperatur [°C]	Füllhöhe Substanz [cm]	Gesamt- füllhöhe [cm]	Zeit [d]	Produkt
75–80	1–3	5–8	8	α -Pb(dedt)
85–90	3	3,5–4	20	α -Pb(dedt)
				β -Pb(dedt)
95–120	1–3	5–8	8	PbS

einem röntgenamorphen Produkt der Zusammensetzung $\text{PbS}_2\text{C}_4\text{N}_2$. Um Einkristalle der schwerlöslichen Verbindung zu erhalten, wurde das Rohprodukt mit H_2O in geschlossenen Duranampullen im Temperaturbereich von 75–120 °C getempert (siehe Tab. I).

Dabei bilden sich nach mehreren Tagen bei 75–80 °C gelbe nadelförmige Kristalle (α -Phase). Ab ca. 95 °C tritt Zersetzung zu PbS ein, das in Form gut ausgebildeter Einkristalle anfällt. Bei ca. 85 °C entsteht die β -Phase, wenn nur eine Spur Wasser verwendet wird. Nach dreiwöchigem Temporn bilden sich braune, würfelförmige Kristalle, die in eine Matrix der α -Phase, die unter diesen Bedingungen olivgrün gefärbt ist, eingebettet sind.

Kristallstrukturanalysen

Die Raumgruppen und metrischen Parameter beider Phasen von $\text{PbS}_2\text{C}_4\text{N}_2$ wurden zunächst mittels Präzessionsaufnahmen bestimmt. Außerdem wurden die beiden Verbindungen durch Pulveraufnahmen charakterisiert (HUBER-Guinier-Technik, Si-intern). Zur Datensammlung sowie zur genauen Bestimmung der Gitterkonstanten wurden die Phasen auf einem PHILIPS-Einkristalldiffraktometer

	α -Pb(dedt)	β -Pb(dedt)
a [Å]	11,879(5)	9,613(1)
b [Å]	12,027(5)	13,579(1)
c [Å]	4,655(1)	16,052(2)
β [°]	96,94(3)	98,36(3)
V [Å ³]	660,2	2073,1
Z	4	12
Raumgruppe	$P2_1/n$, Nr. 14	$C2/c$, Nr. 15 [11]
M_r	347,38	347,38
D_m [g cm ⁻³]	3,40	3,27
D_x [g cm ⁻³]	3,49	3,34
Strahlung [Å]	$\text{AgK}_\alpha \lambda = 0,5594$	$\text{AgK}_\alpha \lambda = 0,5594$
Meßtemperatur [°C]	22	22
Scanmodus	ω	ω
Scanweite [°]	$(1,00+0,20 \tan \theta)$	$(1,20+0,20 \tan \theta)$
Scangeschwindigkeit [° sec ⁻¹]	0,15	0,15
Gemessene Reflexe	2188	8544
Meßbereich [°]	$2 \leq \theta \leq 14$	$2 \leq \theta \leq 21$
Symmetrieunabh.		
Reflexe	440	2285
Verwendete Reflexe	428	1475
Schalenbegrenzung	$\sin \theta_{\max} = 0,24$	$\sin \theta_{\max} = 0,31$
Linearer Absorptions- koeffizient [cm ⁻¹]	144,15	137,72
Korrekturen	LPG	LPG
F_{000}	600	1800
Wichtung	$w = 1/(\sigma^2(F) + 7 \cdot 10^{-5} F^2)$	$w = 1/(\sigma^2(F) + 7 \cdot 10^{-5} F^2)$
Parameterzahl	42	124
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,079	0,044
$R = \sum w^{1/2} F_o - F_c / \sum w^{1/2} F_o $	0,069	0,047

Tab. II. Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen von dimorphem Pb(dedt)*.

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52926, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

PW 1100 im ω -Scan-Modus vermessen. Modelle für beide Verbindungen wurden durch die Schweratom-methode gewonnen. Die Lagen aller leichten Atome konnten durch Fouriersynthesen ermittelt werden. Die Atomparameter und Temperaturfaktoren wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Der Einkristall der β -Phase konnte durch Flächenindizierung beschrieben werden, so daß hier eine Absorptionskorrektur durchgeführt werden konnte [10]. In Tab. II sind wesentliche Kristalldaten beider Phasen zusammengefaßt, die Tabn. III und IV enthalten die Orts- und Temperaturparameter der untersuchten Verbindungen.

Tab. III. Orts- und Temperaturparameter U_{eq} (Pb) bzw. U_{iso} der Atome im α -Pb(dedt) mit Standardabweichungen in Klammern. Alle Atome besetzen die allgemeine Punkt-lage der Raumgruppe $P2_1/n$.

$$U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot a_i \cdot a_j \text{ (Å}^2\text{)}.$$

Atom	x	y	z	U_{eq} bzw. U_{iso}
Pb	0,1637(1)	0,0169(1)	0,7824(4)	0,0299(10)
S1	0,0216(10)	0,1408(10)	0,3210(27)	0,0289(32)
S2	0,8132(10)	0,1356(10)	0,6221(25)	0,0289(33)
C1	0,4352(31)	0,2964(30)	0,0590(68)	0,0236(81)
C2	0,4542(29)	0,1904(28)	0,1642(66)	0,0240(77)
C3	0,5458(37)	0,1246(36)	0,0961(77)	0,0320(90)
C4	0,3867(30)	0,1448(29)	0,3462(68)	0,0258(78)
N1	0,6263(30)	0,0716(30)	0,0494(67)	0,0392(81)
N2	0,3222(30)	0,1091(29)	0,4932(68)	0,0366(79)

Strukturbeschreibungen

Abb. 2 zeigt die Struktur der α -Phase als Projektion auf die bc -Ebene, wobei der molekulare Aufbau der Verbindung deutlich zu erkennen ist. Jeweils zwei Pb(dedt)-Einheiten sind zu zentrosymmetrischen Dimeren aggregiert (Abb. 3). Innerhalb einer Pb(dedt)-Einheit sind die Pb–S-Bindungslängen signifikant unterschiedlich. Während die Bindung zu S2 mit 2,66 Å einer Kovalenzbindung zugeordnet werden kann, deutet der Abstand Pb–S1 von 2,90 Å auf eine schwächere Wechselwirkung hin [12]. Für Pb–S-Einfachbindungen wird ein Wert von 2,58 Å angenommen, wogegen Pb–S-Ionenbindungen bei 3,04 Å angesiedelt sind [12, 13].

Außer den nächsten Nachbarn hat Pb Kontakte zu drei weiteren Schwefelatomen des Liganden sowie zu drei N-Atomen, so daß eine unregelmäßige Achterkoordination resultiert (vgl. Abb. 4). Darin besitzen die Pb–N-Wechselwirkungen ionischen Charakter; der Pb–N-Einfachbindung wird eine Länge von 2,28 Å zugeschrieben [12, 13]. Ein stereochemisch aktives lone-pair ist nicht erkennbar.

Da die Abstände der an der Koordination von Pb beteiligten Atome S und N des Liganden dedt ausgehend vom S2 stark zunehmen, ist die Frage nach der Koordinationszahl von Blei nur schwer zu beantworten. Es wurden daher nach Hoppe und Fink [14] „mittlere effektive Ionenradien“ (MEIR) eingeführt und damit eine „effektive Koordinationszahl“ ECoN berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. V zu-

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Pb1	4e	0,5	0,0896(1)	0,75	0,0221(4)
Pb2	8f	0,6707(1)	0,2585(1)	0,1016(1)	0,0332(3)
S1	8f	0,6468(3)	0,2654(2)	0,7288(2)	0,0259(13)
C1	4e	0,5	0,3317(11)	0,75	0,0242(52)
C2	4e	0,5	0,4299(13)	0,75	0,0287(55)
C3	8f	0,3854(12)	0,4871(8)	0,7691(8)	0,0209(45)
N1	8f	0,2916(12)	0,5361(8)	0,7821(8)	0,0761(50)
S21	8f	0,9200(3)	0,3663(2)	0,0666(2)	0,0250(15)
S22	8f	0,6651(3)	0,3972(3)	0,9419(2)	0,0270(17)
C21	8f	0,7968(11)	0,4477(8)	0,0134(7)	0,0184(47)
C22	8f	0,7003(12)	0,0468(8)	0,4694(7)	0,0353(50)
C23	8f	0,4044(12)	0,0852(8)	0,0928(8)	0,0169(49)
C24	8f	0,2967(14)	0,3830(10)	0,0157(9)	0,0285(55)
N21	8f	0,4898(12)	0,1137(8)	0,1454(7)	0,0468(50)
N22	8f	0,8713(13)	0,1715(9)	0,5505(9)	0,0121(54)

Tab. IV. Orts- und Temperaturparameter U_{eq} der Atome im β -Pb(dedt) mit Standardabweichungen in Klammern.

Abb. 2. Die Struktur von α -Pb(dedt) als Parallelprojektion auf die bc -Ebene.

sammengefaßt. Man erhält für Blei in der vorliegenden Verbindung eine effektive Koordinationszahl von 3,5.

Das Ligandensystem des 1,1-Dicyanoethylen-2,2-dithiolats zeichnet sich in der vorliegenden Verbindung durch angenäherte C_s -Symmetrie aus (Tab. VI). Das chelatisierte Bleiatom hat zur Ligandenebene einen Abstand von 0,64 Å. Besonders auffällig ist der Unterschied in den Bindungslängen im $C(CN)_2$ -Fragment. Hier kann der relativ langen Bin-

dung zwischen C4 und N2 mit 1,24 Å der kürzere der beiden Pb–N-Kontakte zugeordnet werden (2,60 Å).

In Abb. 5 ist die Elementarzelle der β -Phase von $\text{PbS}_2\text{C}_4\text{N}_2$ als Projektion auf die bc -Ebene dargestellt.

Die Verbindung enthält zwei kristallographisch verschiedene Bleiatome. Pb 1 ist auf einer zweizähli-

Abb. 3. Im α -Pb(dedt) aggregieren kovalent gebundene Pb(dedt)-Moleküle zu Dimeren. Die angegebenen Bindungslängen verstehen sich in Å.

X	Pb–X	Beitrag zur ECoN	MEIR	ECoN
Pb– α -Pb(dedt)			1,16	3,5
N2	2,63	0,326		
S2	2,66	1,011		
N1	2,75	0,170		
S1	2,90	0,898		
S1	2,95	0,793		
S2	3,31	0,234		
S1	3,51	0,083		
N2	3,69	–		
Pb1– β -Pb(dedt)			1,18	4,2
S1	2,819 2×	1,169		
N1	2,869 2×	0,107		
S21	2,993 2×	0,811		
N21	3,23 2×	–		
Pb2– β -Pb(dedt)			1,21	4,81
N21	2,78	0,265		
S22	2,797	1,372		
S21	2,931	1,075		
N22	3,03	0,056		
S1	3,034	0,863		
N1	3,05	0,059		
S22	3,175	0,609		
S21	3,200	0,567		

Tab. V. Mittlere effektive Ionenradien (MEIR) und effektive Koordinationszahlen (ECoN) nach Hoppe und Fink [14]. Als Ausgangswerte wurden verwendet: $r(\text{Pb}^{2+}) = 1,20 \text{ \AA}$, $r(\text{S}) = 1,75 \text{ \AA}$, $r(\text{N}) = 1,20 \text{ \AA}$, $f(\text{S}) = 0,407$, $f(\text{N}) = 0,5^*$ [13, 15].

* Die Radien für S und N sind speziell für den Liganden dedt verfeinerte Parameter durch Minimalisierung der Gitterenergie bestimmter Salze des 1,1-Dicyanoethylen-2,2-dithiolats [15].

Abb. 4. Im α -Pb(dedt) besitzt Blei eine unregelmäßige Achterkoordination (Bindungslängen in Å).

gen Achse angeordnet und wird symmetrisch durch das Ligandensystem dedt-1 chelatisiert.

Daneben existieren Wechselwirkungen zu den Schwefelatomen benachbarter Liganden (dedt-2) sowie zu insgesamt vier Stickstoffatomen. Durch entsprechende Wichtung der Abstände wird eine effek-

tive Koordinationszahl von 4.2 erreicht (Tab. V). Unter Vernachlässigung der Stickstoffatome kann daher das Koordinationspolyeder um Pb1 als pyramidale PbS_4X -Anordnung beschrieben werden, wobei die Spitze der Pyramide durch ein freies Elektronenpaar (lone-pair) besetzt ist.

Tab. VI. Die Geometrie der Liganden dedt in den beiden Phasen von Pb(dedt). Die Bindungslängen und Abweichungen von besten Ebenen verstehen sich in Å, Winkel sind in ° angegeben.

Bindungen und Winkel	α -Pb(dedt) $S_2C_4N_2$	β -Pb(dedt) $S_2C_4N_2 -1-$	$S_2C_4N_2 -2-$
S1...S2	2,98(2)	2,998(4)	2,960(4)
C1-S1	1,75(4)	1,749(8)	1,75(1)
C1-S2	1,71(4)	1,749(8)	1,72(1)
C1-C2	1,39(6)	1,33(2)	1,37(2)
C2-C3	1,50(6)	1,42(1)	1,41(2)
C2-C4	1,35(5)	1,42(1)	1,46(2)
C3-N1	1,09(6)	1,16(1)	1,16(2)
C4-N2	1,24(5)	1,16(1)	1,12(2)
S1-C1-S2	119(2)	118,0(9)	117,0(6)
S1-C1-C2	123(3)	121,0(4)	121,9(8)
S2-C1-C2	118(3)	121,0(4)	121,0(8)
C1-C2-C3	123(3)	123,2(7)	120(1)
C1-C2-C4	124(3)	123,2(7)	123(1)
C3-C2-C3,4	112(3)	114(1)	117(1)
C2-C3-N1	175(3)	178(1)	178(1)
C2-C4-N2	166(3)	178(1)	180(2)
$\Delta_{\max}$	0,082(C3) -0,089(C4)	0,038(C3)	0,144(N21) -0,131(N22)
Ebenengleichung	$0,4305x + 0,4039y + 0,8071z = 0$	$0,2246x - y + 0,9744z = 0$	$0,6877x - 0,1258y - 0,7188z = 0$

Abb. 5. Die Elementarzelle von β -Pb(dedt) als Parallelprojektion auf die bc -Ebene.

Abb. 6. Pb1 besitzt die Lagesymmetrie 2 und wird von dedt symmetrisch chelatisiert (Bindungslängen in Å).

Pb2 besetzt die allgemeine Punktlage in der Raumgruppe $C2/c$ und ist bevorzugt mit den Liganden dedt-2 assoziiert. Jeweils zwei planar angeordnete dedt-Einheiten verknüpfen zwei Bleiatome und bilden zentrosymmetrische Dimere. Der Abstand von Pb2 zur S_4 -Ebene beträgt $1,8 \text{ \AA}$, wogegen die beiden Bleiatome im Dimeren einen Abstand von $3,8 \text{ \AA}$ haben. Dieser Wert ist nur um $0,3 \text{ \AA}$ länger wie der Pb–Pb-Abstand in metallischem Blei

[16]. Ein mittlerer Pb–Pb-Abstand von $3,8 \text{ \AA}$ wird auch im kationischen Cluster $Pb_6O(OH)_6^{4+}$ gefunden [17], während im α -PbO ein Wert von $3,87 \text{ \AA}$ realisiert ist [18]. In den beiden letztgenannten Verbindungen wird eine bindende Wechselwirkung zwischen benachbarten Bleiatomen diskutiert [17, 18].

Bei Auflistung aller Wechselwirkungen zwischen Pb2 und Schwefel bzw. Stickstoff resultiert eine Achtfachkoordination (Abb. 8). Durch entspre-

Abb. 7. Die Atomsorte Pb2 ist in zentrosymmetrischen Dimeren involviert. Der Pb–Pb-Abstand ist mit 3,8 Å, verglichen mit 4,44 Å im α -Pb(dedt), deutlich verringert (Bindungslängen in Å).

Abb. 8. Pb2 wird durch insgesamt acht Atome koordiniert, wobei die Wechselwirkungen überwiegend ionischer Natur sind (Bindungslängen in Å).

chende Wichtung der Abstände entsteht eine effektive Koordinationszahl von $ECoN = 4,8$. Daher können die Verhältnisse um Pb2 am besten durch eine pyramidale Geometrie beschrieben werden, wobei die Spitze der Pyramide von einem Schwefelatom (S1) eingenommen wird.

Zur Beziehung zwischen der α - und β -Phase von Pb(dedt)

Obwohl kristallchemische Ähnlichkeiten zwischen den beiden Phasen von Pb(dedt) bestehen, ist ein unmittelbarer kristallographischer Zusammenhang nicht erkennbar [19].

Wie aus Tab. II ersichtlich ist, besteht zwischen α und β ein deutlicher Dichteunterschied, so daß α -Pb(dedt) formal als Hochdruck-Tiefemperaturvariante angesehen werden kann. Versuche, die Phasenumwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ thermisch zu realisieren, schlugen jedoch fehl, da sich α -Pb(dedt) bei ca. 250 °C zersetzt.

- [1] D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.* **26**, 301 (1979).
- [2] P. G. Harrison, *Coord. Chem. Rev.* **20**, 1 (1976).
- [3] P. G. Harrison, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Chapter 26, p. 183, Pergamon Press, Oxford (1987).
- [4] R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.* **38**, 818 (1960).
- [5] K. J. Wynne, *J. Chem. Educ.* **50**, 328 (1973).
- [6] D. S. Urch, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5775.
- [7] J. K. Burdett und J.-H. Lin, *Acta Crystallogr.* **B37**, 2123 (1981).
- [8] H.-U. Hummel, W. Förner und K. Krogmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **540/541**, 300 (1986).
- [9] H.-U. Hummel, C. Wolf und K. Krogmann, *J. Coord. Chem.* **16**, 75 (1987).
- [10] G. M. Sheldrick, *SHELX-76. A Program for Crystal Structure Determination*. University of Cambridge (1976).
- [11] *International Tables for Crystallography*, Vol. A, D. Reidel, Dordrecht (1985).
- [12] T. Ito, *Acta Crystallogr.* **B28**, 1034 (1972).
- [13] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim (1964).
- [14] D. Fink und R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **422**, 1 (1976).
- [15] C. Wolf, Dissertation, Erlangen (1986).
- [16] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1975).
- [17] T. G. Spiro, D. H. Templeton und A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **8**, 856 (1969).
- [18] G. Trinquier und R. Hofmann, *J. Phys. Chem.* **88**, 6696 (1984).
- [19] H. Bärnighausen, *Match, Comm. Math. Chem.* **9**, 139 (1980).