

- [2] Beispielsweise: a) W. H. Pirkle, C. J. Welch, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6973–6974; b) R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, H. W. Kroto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1423–1425; c) A. M. Vassallo, A. J. Palmisano, L. S. K. Pang, M. A. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 60–61.
- [3] B. J. Hunt, S. R. Holding, *Size Exclusion Chromatography*, Chapman and Hall, New York, 1989; W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. D. Bily, *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, Wiley & Sons, New York, 1979.
- [4] Die FD-Massenspektren wurden auf einem ZAB 2-SE-FPD (VG-Instruments) gemessen. Die Subfraktion 24 enthält die Fullerene C_{76} , C_{78} , C_{82} und C_{84} . Das ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 40 °C): $\delta = 143.13$ (10000 Scans) wurde auf einem Bruker-AMX-500-Spektrometer aufgenommen.
- [5] Pumpen, Detektor und Fraktionssammler der Fa. Gilson (Abimed Analyse-Technik GmbH, Langenfeld); Säule der Fa. Polymer Standards Service, Mainz. Es zeigt sich, daß die Peak-Separation und somit die trennbare Substanzmenge pro Zeiteinheit durch Hintereinanderschalten von 2 Säulen deutlich gesteigert werden können: A. Gügel, K. Müllen, unveröffentlicht.

Die Struktur von C_{60} : Orientierungsfehlordnung in der Tieftemperaturmodifikation von C_{60} **

Von Hans-Beat Bürgi, Eric Blanc, Dieter Schwarzenbach*, Shengzhong Liu, Ying-jie Lu, Manfred M. Kappes und James A. Ibers

Die Verfügbarkeit von Fullerenen in Grammengen^[1] sowie die Entdeckung der Supraleitfähigkeit von Alkalimetall dotiertem C_{60} ^[2] waren Anlaß für eine ganze Palette von Untersuchungen über die chemischen und physikalischen Eigenschaften von festem C_{60} . C_{60} -Strukturmodelle sind Ausgangspunkt für einen Großteil dieser Arbeiten. Für derartige Untersuchungen sind insbesondere zuverlässige Informationen über die Kristall- und Molekülstruktur von C_{60} unerlässlich.

Geht man von Ikosaeder-Symmetrie aus, so sind C_{60} -Moleküle annähernd kugelförmig. Sie kristallisieren in der kubisch dichtesten Packung^[3]. Bei einer Temperatur von mehr als 249 K sind die Moleküle ungeordnet (die Raumgruppe ist wahrscheinlich $Fm\bar{3}m$). Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse eines meroedrisch verzwilligten C_{60} -Kristalls bei 110 K wurden mit einem geordneten Modell in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ mit Molekülsymmetrie $\bar{3}$ gedeutet^[3]. Mit diesem Modell ergaben sich jedoch erhebliche Unterschiede zwischen chemisch äquivalenten Bindungslängen, die wegen der Ikosaeder-Symmetrie $m\bar{3}\bar{5}$ des Moleküls gleich sein müßten; die Abstände weichen zudem bis zu 0.1 Å von den in einer Elektronenbeugungsuntersuchung an gasförmigem C_{60} bestimmten Abständen ab^[4]. Es wurde festgestellt^[3], daß die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden nicht annähernd so gut ist wie aufgrund der internen Übereinstimmung zwischen symmetrisch äquivalenten Reflexen zu erwarten wäre, und es wurde vorgeschlagen, daß das Modell hinsichtlich thermischer Bewegung oder Verzwilligung Schwachstellen haben könnte. Die Auswertung^[5] der atomaren Verschiebungstensoren \mathbf{U} aus

[*] Prof. D. Schwarzenbach, E. Blanc
Institut für Kristallographie, Universität Lausanne
BSP, CH-1015 Lausanne (Schweiz)

Prof. H.-B. Bürgi
Labor für Kristallographie, Universität Bern
S. Liu, Y. Lu, Prof. M. M. Kappes, Prof. J. A. Ibers
Department of Chemistry, Northwestern University

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Stipendien 31-194.91 (H.-B.B.) und 20-28930.90 (D.S.), der National Science Foundation, Stipendium CHE-8922754 (J.A.I.), dem Northwestern University Materials Research Center, NSF Stipendium DMR-8821571 (M.M.K.), sowie dem Science and Technology Center, NSF Stipendium DMR-8809854 (J.A.I.), gefördert. – Anmerkung bei der Umbruckorrektur (27. April 1992): Nachdem diese Arbeit eingereicht war, sind die Resultate eines hochauflösenden Neutronenbeugungsexperiments an C_{60} -Pulver (5–320 K) publiziert worden [13].

Lit.^[3] und die anschließende Untersuchung der Restverschiebung mit dem Graphikprogramm PEANUT^[6] ergaben, daß sie unvereinbar mit der erwarteten Bewegung starrer Moleküle sind, und legten das Auftreten von Fehlordnung in der Struktur nahe. Eine unabhängig davon durchgeföhrte Studie an C_{60} auf der Grundlage von Daten aus Neutronenbeugungsuntersuchungen an Pulvern bei 5 K^[7], und einer Rietveld-Verfeinerung, bei der die Bindungswinkel auf idealisierte Werte fixiert wurden, ergab die gleiche Packung im Kristall, wie sie in Lit.^[3] beschrieben ist, mit Bindungslängen, die gut mit den Ergebnissen der Elektronenbeugungsuntersuchungen an gasförmigem C_{60} übereinstimmen, und ohne jeglichen Hinweis auf Fehlordnung. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Beugungsprofilen war zufriedenstellend. Auslenkungsparameter werden in Lit.^[7] nicht angegeben.

Wir haben nun zusätzliche Analysen der bei 110 K ($\text{Cu}_{K\alpha}$) erhaltenen Einkristall-Röntgenbeugungsdaten aus Lit.^[3] und auch von in ähnlicher Weise an einem zweiten verzwilligten Kristall bei 153 K ($\text{Cu}_{K\alpha}$) und an einem dritten verzwilligten Kristall bei 200 K und 100 K ($\text{Mo}_{K\alpha}$) erhaltenen Daten durchgeführt. Die Analysen zeigen, daß das Moleköl bei den genannten Temperaturen in zwei Orientierungen – statistisch verteilt – vorliegen kann: Eine Orientierung mit großer Population (Hauptorientierung), wie sie in früheren Analysen gefunden wurde^[3, 7], und eine mit kleiner Population (Nebenorientierung), die man aus der Hauptorientierung durch Rotation des Moleküls um etwa 180° um seine dreizähligkeitskristallographische Achse erhält. Auf der Grundlage der Populationsparameter werden die Unterschiede in der freien Energie zwischen den beiden Orientierungen abgeschätzt. Ein Näherungswert für die Energiebarriere der Reorientierung wird über die Librationsamplituden der Moleküle ermittelt.

Die Ausgangskoordinaten der zehn kristallographisch unabhängigen Atome, die das Moleköl in der Hauptorientierung definieren, stammen aus Lit.^[3]. Diejenigen des Moleküls in der Nebenorientierung wurden aus den in Lit.^[3] angegebenen Koordinaten durch eine 180°-Rotation um die $\bar{3}(111)$ -Achse erzeugt. Das erhaltene Modell wurde anschließend ohne Schwierigkeiten mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung unterschiedlicher Anforderungen an die Abstands- und Verschiebungsparameter verfeinert. Zur Festlegung der Molekölform wurden 45 Abstände zwischen den direkten und den darauffolgenden Nachbarn (bis 2.5 Å) mit Beschränkungen (restraints) vorgegeben. Die Orientierung eines solchen Moleküls wird durch einen einzigen Positionsparameter definiert, der die Rotation um die $\bar{3}$ -Achse beschreibt. Die Bewegung eines Moleküls als starrer Körper wurde mit 82 Beschränkungen der Verschiebungsparameter für starre Bindungen erzielt^[8]. Diese Bewegung wird durch vier Parameter beschrieben, nämlich zwei mittlere quadratische Librationsamplituden und zwei mittlere quadratische Translationsamplituden, die parallel bzw. senkrecht zur $\bar{3}$ -Achse verlaufen. Alle Beschränkungen wurden mit 10^8 gewichtet. Die Zahl der in der Verfeinerung verwendeten Reflexe mit Intensitäten, die größer waren als drei Standardabweichungen, war 1296, 783, 740 und 855 bei 100 K, 110 K, 153 K bzw. 200 K. Die entsprechenden Gitterkonstanten waren 14.050(6), 14.052(5), 14.061(5) und 14.067(6) Å. Folgende Modelle wurden verfeinert:

A: Minimalmodell: Die Form des Moleküls wurde auf Ikosaeder-Symmetrie beschränkt, die thermischen Verschiebungen auf die Bewegung eines starren Körpers. Das Verhältnis der beiden nichtäquivalenten Bindungslängen $d_{6,6}/d_{5,6}$ wurde auf den durch Elektronenbeugungsmessungen an Molekülen in der Gasphase bestimmten Wert 1.401/1.458

festgelegt^[4]. Würden die Beschränkungen sehr stark gewichtet, wäre dieses Modell durch 14 unabhängige Variablenparameter gekennzeichnet: Den Skalierungsfaktor, den Verzwilligungsparameter, wie in Lit.^[3] beschrieben, den Populationsfaktor der Hauptorientierung, den Durchmesser des Moleküls, einen Positions- und vier Verschiebungspараметen für jede der beiden Orientierungen.

B: Zwischenmodell: Die thermischen Verschiebungen wurden auf die Bewegung eines starren Körpers beschränkt, die Positionsparameter aller zehn Atome in beiden Orientierungen wurden jedoch ohne Beschränkung verfeinert (außer bei 200 K, wo zwei Abstände festgehalten wurden). Dieses Modell wird durch 71 wirksame Variablenparameter beschrieben.

C: Maximalmodell: Das Molekül der Hauptorientierung wurde ohne Beschränkungen verfeinert; Verschiebungen des Moleküls der Nebenorientierung wurden auf die Bewegungen eines starren Körpers beschränkt. Dieses Modell wird durch 127 wirksame Variablenparameter beschrieben.

Die erhaltenen *R*-Werte, Populationsparameter, Bindungslängen und die mittleren quadratischen Verschiebungen der starren Moleküle sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die Ergebnisse der Typ-C-Verfeinerung bei 153 K und der Typ-B-Verfeinerung bei 200 K sind in Lit.^[9] nachzulesen. Mit den bei 100 K gemessenen Daten erhält man ähnliche Ergebnisse wie mit den bei 110 K gemessenen, jedoch mit höheren Standardabweichungen. Aus diesem Grund wird hier nur der Populationsparameter $P(100 \text{ K}) = 0.780(5)$ angegeben (Typ-A-Verfeinerung, $R(F^2) = 0.096$, $S = 1.105$). Der Verzwilligungsparameter lag in allen Fällen innerhalb der geschätzten Standardabweichung bei 0.5, ein Hinweis auf gleiche Volumenanteile der verzwilligten Bereiche. Eine Verfeinerung der bei 110 K gemessenen Daten mit 183 Variablen, die gänzlich ohne Beschränkungen durchgeführt wurde, ergab eine nur unwesentlich bessere Güte der Anpassung als beim Maximalmodell, wobei die Auslenkungstensoren der Nebenorientierung negativ waren. Wir meinen, daß die Daten keine ausreichenden Informationen enthalten, um sämtliche Parameter zuverlässig zu bestimmen.

Die Verfeinerung der Daten der verzwilligten Kristalle ermöglicht zwei wesentliche Schlußfolgerungen: 1) Ein Modell mit idealisierten, aber ungeordneten C_{60} -Molekülen erklärt die experimentellen Daten wesentlich besser als ein Modell mit geordneten C_{60} -Molekülen ($R(F^2) = 0.08$ gegenüber 0.14 in Lit.^[3]). 2) Modelle mit weniger Beschränkungen lie-

fern kaum zusätzliche Informationen über die Geometrie und die thermische Bewegung von C_{60} ; die Verbesserung der *R*-Werte ist minimal, obwohl die Zahl der Variablenparameter stark zunimmt (Tabelle 1).

Das allgemeine Packungsmuster von C_{60} entspricht der Beschreibung in Lit.^[3, 7]. Jedes Molekül hat zwölf Nachbarn in einer kuboktaedrischen Umgebung, d.h. sechs in der senkrecht zur kristallographischen $\bar{3}$ -Achse stehenden äquatorischen Ebene in Abbildung 1, drei oberhalb und drei unterhalb dieser Ebene. In der ungeordneten Struktur treten je-

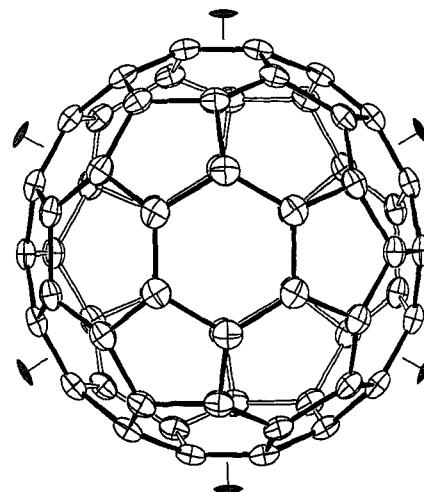


Abb. 1. Blick entlang der $\bar{3}$ -Achse des Moleküls, Typ-B-Verfeinerung bei 110 K. Hauptorientierung, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atomzentren. Die obere Hälfte des Moleküls ist mit „gefüllten“, die untere Hälfte mit „leeren“ Bindungen dargestellt. Die leeren Bindungen können auch so interpretiert werden, daß sie die obere Hälfte eines C_{60} -Moleküls in der Nebenorientierung darstellen. Nimmt man Ikosaeder-Symmetrie an, so gibt es nicht-kristallographische zweizählige Achsen, die senkrecht zur $\bar{3}$ -Achse stehen und durch die Zentren der kurzen $C=C$ -Bindungen verlaufen (C_6-C_9 in Abb. 2).

doch vier Arten intermolekularer Kontakte (Abb. 2a–d) anstelle der einzigen wie in der geordneten Struktur (Abb. 2a) auf; dies gilt zumindest im Prinzip. Wegen seiner Ikosaeder-Symmetrie richtet ein Molekül stets sechs $C=C$ -Bindungen gegen seine sechs Nachbarn in der äquatorialen Ebene, und dies unabhängig von seiner Orientierung. Befindet sich der Nachbar in der Hauptorientierung, richtet sich die $C=C$ -Bindung auf einen C_5 -Ring, befindet er sich in der Nebenorientierung, auf einen C_6 -Ring. In der gleichen Weise richtet jeder der sechs Nachbarn außerhalb der äquatorialen Ebene unabhängig von seiner Orientierung eine $C=C$ -Bindung auf das Zentralmolekül. Diese $C=C$ -Bindungen richten sich gegen C_5 - oder C_6 -Ringe, je nachdem, ob das Zentralmolekül in der Haupt- oder der Nebenorientierung vorliegt. Anzahl und Länge der kürzesten intermolekularen Abstände sind für alle vier Kontakte sehr ähnlich (Tabelle 2, Abb. 2), dies gilt insbesondere für die Kontakte a und b. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Umgebung eines Moleküls – und wahrscheinlich auch seine Packungsenergie – nur unwesentlich von der Orientierung seiner Nachbarn abhängt. Alle Moleküle haben fast das gleiche wirksame Potential mit zwei nicht sehr unterschiedlichen Minima.

Unter der Annahme, daß sich die ungeordnete Struktur im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, kann man die Differenz der freien Energie zwischen zwei Molekülorientierungen aus den Populationsfaktoren ableiten: $\Delta G = RT \ln(P^{-1} - 1)$. Die Verfeinerungen mit dem Minimalmodell

Tabelle 1. Ergebnisse der Verfeinerungen vom Typ A–C. P ist der Populationsparameter der Hauptorientierung M ; derjenige der Nebenorientierung m ist $1 - P$. $d_{6,6}M$ ist die durchschnittliche gemeinsame $C=C$ -Bindungslänge zweier C_6 -Ringe in Å, $d_{5,6}M$ ist die durchschnittliche C-C-Bindungslänge, die einem C_6 - und einem C_5 -Ring gemeinsam ist; die Werte für die Nebenorientierung stimmen gut mit denjenigen für die Hauptorientierung überein. L_1 und L_2 sind die mittleren quadratischen Librationsamplituden in (°)² parallel und senkrecht zur $\bar{3}$ -Achse. Experimentelle Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Ziffer und sind in Klammern angegeben. Für die durchschnittlichen Abstände wurden sie aus der statistischen Schwankung der Einzelwerte abgeleitet. S ist die Güte der Anpassung mit dem Erwartungswert 1 für ein perfektes Modell.

	110 K			153 K		200 K
	A	B	C	A	B	A
P	0.764(3)	0.769(4)	0.786(5)	0.696(3)	0.698(4)	0.660(6)
$d_{6,6}M$	1.3909	1.387(3)	1.399(7)	1.3894	1.385(3)	1.3894
$d_{5,6}M$	1.4475	1.450(3)	1.445(5)	1.4459	1.450(2)	1.4459
L_1M	4.9(1)	4.9(1)	5.8(4)	6.8(1)	6.8(1)	8.3(4)
L_2M	4.5(1)	4.5(1)	4.0(4)	6.1(1)	5.9(1)	7.9(4)
L_1m	6.7(3)	6.1(4)	3.6(5)	8.6(3)	8.5(3)	13.1(7)
L_2m	5.1(3)	5.2(4)	3.5(5)	6.6(3)	7.0(3)	8.0(7)
S	1.152	1.110	1.074	1.111	1.090	1.140
$R(F^2)$	0.081	0.077	0.069	0.083	0.079	0.092
$R(F)$	0.037	0.034	0.031	0.039	0.037	0.071

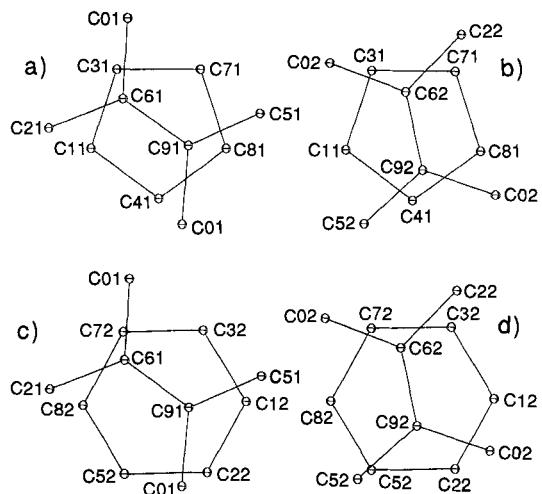


Abb. 2. Intermolekulare Kontakte in festem C_{60} . Die molekularen Orientierungen sind: a) $C=C(\text{Haupt})-C_5(\text{Haupt})$, b) $C=C(\text{Neben})-C_5(\text{Haupt})$, c) $C=C(\text{Haupt})-C_6(\text{Neben})$, d) $C=C(\text{Neben})-C_6(\text{Nebenorientierung})$. Die zweite Zahl der Atomnummer ist 1 für die Haupt- und 2 für die Nebenorientierung.

(Typ A) ergeben $1.05(3)$, $1.07(2)$, $1.05(2)$ und $1.10(5)\text{ kJ mol}^{-1}$ bei 100 K , 110 K , 153 K bzw. 200 K . Die entsprechenden Enthalpie- und Entropiedifferenzen, $\Delta H = 1.06(5)\text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S = 0.0(4)\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$, geben die vier experimentellen Populationen innerhalb der geschätzten Standardabweichungen wieder. Die Extrapolation auf 5 K ergibt eine Population der Nebenorientierung von etwa 10^{-12} , was einer geordneten Struktur^[10] entspricht, in Übereinstimmung mit der Auswertung der Daten aus der Neutronenbeugung an Pulvern^[7]. Die aus den Typ-C-Verfeinerungen berechneten Energien unterscheiden sich lediglich um etwa zehn Prozent. Die geringe Energiedifferenz zwischen verschiedenen Molekülorientierungen verleiht den zuvor beschriebenen geringen Unterschieden in den Packungsabständen eine quantitative Bedeutung. Analoge Bestimmungen der thermodynamischen Größen wurden auf Konformationsumwandlungen und auf intramolekularen Protonentransfer angewendet^[11].

Tabelle 2. Kürzeste intermolekulare Kontakte, Typ-B-Verfeinerung bei 110 K (siehe Abb. 2).

C61-C31	3.140(9)	C62-C31	3.178(12)
C61-C11	3.280(5)	C62-C71	3.245(10)
C91-C81	3.275(3)	C92-C41	3.282(8)
C91-C41	3.387(3)	C92-C81	3.385(8)
C61-C72	3.128(29)	C62-C72	3.159(30)
C61-C82	3.360(13)	C62-C32	3.278(25)
C91-C32	3.464(25)	C92-C52	3.575(11)
C91-C12	3.507(8)	C92-C22	3.592(10)

Es gibt zwei mögliche Mechanismen für die Rotation des Moleküls von der Haupt- zur Nebenorientierung. Einer ist eine Rotation um $\pm 60^\circ$ (oder, was weniger wahrscheinlich ist, um 180°) um die kristallographische $\bar{3}$ -Achse; die aus der Typ-A-Verfeinerung bei 110 K abgeleiteten Winkel sind $182 \pm 120^\circ$. Der andere ist eine Rotation um 41.8° (unter Annahme idealer $m\bar{3}\bar{5}$ -Symmetrie) um eine der drei zweizähligen Molekülachsen, die wie in Abbildung 1 gezeigt senkrecht zur $\bar{3}$ -Achse stehen. Diese Rotation ersetzt den senkrecht zur $\bar{3}$ -Achse stehenden Sechsring durch einen der drei benachbarten Sechsringe. Die Energiebarriere für die Rotation kann mit der durchschnittlichen quadratischen Vibrationsamplitude unter der Annahme eines angenähert sinusförmigen Potentials für die Reorientierung abgeschätzt werden^[12]. Für die 60° -Rotation von C_{60} um die $\bar{3}$ -Achse liegt die aus L_1 , der Tabelle 1 erhaltene Barriere unter Annahme eines dominanten sechszähligen Terms bei etwa 34 kJ mol^{-1} (die Ergebnisse aus L_1 , der Hauptorientierung mit der Typ-A-Verfeinerung sind 34.3 , 33.9 und 36.4 kJ mol^{-1} für 110 , 153 bzw. 200 K). Die Aktivierungsbarriere für die 41.8° -Rotation ist wahrscheinlich ähnlich hoch, da die zur $\bar{3}$ -Achse senkrecht stehende mittlere quadratische Vibrationsamplitude L_2 sich nur um etwa 10% von L_1 unterscheidet.

Die $C=C$ - und $C-C$ -Abstände zwischen gemittelten Kohlenstoffpositionen im Kristall sind um etwa 0.01 \AA kürzer als die durchschnittlichen Abstände von $1.401(10)$ und $1.458(6)\text{ \AA}$, die man durch Elektronenbeugung an gasförmigem C_{60} erhält^[4]. Die Unterschiede von 0.002 \AA zwischen den Resultaten der Typ-A-Verfeinerungen können mit einer Vibrationskorrektur der Bindungslängen erklärt werden. Die Ergebnisse der Typ-B- und Typ-C-Verfeinerungen, bei denen die Formbeschränkungen nicht angewendet wurden, stimmen mit denjenigen der Typ-A-Verfeinerung überein. Es wurde vorgeschlagen^[7], daß die Abstände in C_5 -Ringen, die an kurzen intermolekularen Kontakten beteiligt sind, länger sind als diejenigen in C_5 -Ringen, die nicht an solchen Kontakten beteiligt sind. Die Typ-B-Verfeinerungen, die wir durchgeführt haben, zeigen, daß bei der Hauptorientierung der entsprechende Unterschied lediglich 0.001 und 0.003 \AA bei 110 bzw. 153 K beträgt. Dieser Unterschied kann vernachlässigt werden.

Eingegangen am 7. Februar 1992 [Z 5177]

CAS-Registry-Nummer:
 C_{60} , 99685-96-8.

- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354–358.
- [2] A. F. Hebbard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* **1991**, *350*, 600–601.
- [3] S. Liu, Y. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Science* **1991**, *254*, 408–410, zit. Lit.
- [4] K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson, M. de Vries, *Science* **1991**, *254*, 410–412.
- [5] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 63–76.
- [6] a) W. Hummel, J. Hauser, H.-B. Bürgi, *J. Mol. Graphics* **1990**, *8*, 214–220;
b) W. Hummel, A. Raselli, H.-B. Bürgi, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1990**, *46*, 683–692.
- [7] W. I. F. David, R. M. Ibbs, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1991**, *353*, 147–149.
- [8] a) J.-J. Didisheim, D. Schwarzenbach, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1987**, *43*, 226–232; b) F. L. Hirshfeld, *ibid.* **1976**, *32*, 239–244.
- [9] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, Deutschland, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56171, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die bei vier verschiedenen Temperaturen mit drei verschiedenen Kristallen erhaltenen Populationen zufällig mit der Gleichung für ΔG übereinstimmen. Die systematische Temperaturabhängigkeit von P ist ein deutlicher Hinweis auf ein thermodynamisches Gleichgewicht. Die Zeit, die nach Einstellung der Temperatur notwendig ist, um die Messung zu starten, beträgt mindestens 10 min und reicht sicherlich zur Gleichgewichtseinstellung aus.
- [11] a) G. A. Sim, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1118–1120; b) C. J. Simmons, B. J. Hathaway, K. Amornjarusiri, B. D. Santarsiero, A. Clearfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1947–1958; c) G. A. Sim, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1990**, *46*, 676–687; d) R. Destro, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 232–233.
- [12] E. M. Maverick, J. D. Dunitz, *Mol. Phys.* **1987**, *62*, 451–459.
- [13] W. I. F. David, R. M. Ibbs, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, K. Prassides, *Europhys. Lett.* **1992**, *18*, 219–225. Für den Temperaturbereich von 90 – 260 K wurde dasselbe Modell wie von uns vorgeschlagen. Aus den Populationsparametern von David et al. berechnen wir $\Delta H = 1.35(1)\text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S = 1.6(4)\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$; diese Werte stimmen mit unseren Resultaten im wesentlichen überein. David et al. geben keine intra- und intermolekularen Distanzen oder Vibrationsamplituden an.