

It is a pleasure to thank Dr Martin Sax for his valuable comments on this manuscript.

References

- ABRAHAMS, S. C., COLLIN, R. L. & LIPSCOMB, W. N. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 15.
 ABRAHAMS, S. C. & KALNAJS, J. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 838.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1959). Report 59-4-37. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3054.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). Report TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CATICHA-ELLIS, S. (1963). Unpublished.
 HARGREAVES, A. (1946). *Nature, Lond.* **158**, 620.
 HARGREAVES, A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 196.
 OLOVSSON, I. & TEMPLETON, D. H. (1960). *Acta Chem. Scand.* **14**, 1325.
 SAX, M. & MCMULLAN, R. K. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 281.
 SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*. Special Publication no. 18. London: The Chemical Society.
 TUCKER, S. H. (1955). Private communication.

Acta Cryst. (1968). **B24**, 280

Siliziumhaltiges β -AlB₁₂ und AlBe₂₄ vom Typ des BeB₁₂. VON HERMANN J. BECHER UND HORST NEIDHARD, *Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster, Deutschland*

(Eingegangen am 22. Juli 1967)

At 1550°C in the presence of small amounts of silicon orthorhombic β -AlB₁₂ is formed from aluminum and boron. The ratio Al:B of selected crystals varies between 1:12–1:14, the amount of Si being smaller than 0.2%. If Al is partly substituted by Be one obtains under the same conditions tetragonal crystals of Al_{-0.6}Be_{-0.4}B₁₂. The unit cell of this composition is the same as that of tetragonal B or BeB₁₂.

Über die als β -AlB₁₂ bezeichnete Phase des Systems Aluminium-Bor sind in der Literatur keine einheitlichen Angaben vorhanden. Von Biltz (1908, 1910) wurde die Verbindung als ternäres Borid mit der Zusammensetzung Al₃C₂B₄₈ bezeichnet. Dann fanden Naray-Szabo (1936) und Kohn, Katz & Giardini (1958) praktisch kohlenstofffreie Kristalle mit der Zusammensetzung AlB₁₂. Neuerdings geben Matkovich, Economy & Giese (1964) wieder einen stöchiometrischen Kohlenstoffgehalt entsprechend der alten Formulierung an. ' β -AlB₁₂' bzw. Al_{0,75}C_{0,5}B₁₂ kristallisiert bei Normaltemperatur in rhombischen Formen mit Elementarzellen, die nach Matkovich, Economy & Giese (1965) zueinander in einfachen geometrischen Beziehungen stehen. Diese Zellen stellen beide schwach rhombisch verzerrte grössere Einheiten der Elementarzelle des tetragonalen Bors bzw. des mit diesem vergleichbaren BeB₁₂ dar. Dieser Zusammenhang wird besonders deutlich durch die Existenz einer oberhalb 850°C auftretenden Hochtemperaturform des β -AlB₁₂, deren Elementarzelle nach Matkovich *et al.* (1965) der des tetragonalen Bors entspricht. Man kann daher im β -AlB₁₂ mit einer ähnlichen Anordnung ikosaedrischer B₁₂-Einheiten wie im tetragonalen Bor rechnen, zwischen welchen bei letzterem je Zelle zwei Bor-, beim BeB₁₂ vier Beryllium- und beim β -AlB₁₂ vermutlich Aluminium- und gegebenenfalls Kohlenstoff-Atome angeordnet sind (Becher, 1964a, b). Bei unseren (Becher, 1960) Untersuchungen im System Aluminium-Bor sowie über die Bildung von Boriden aus Aluminiumschmelzen stellten wir in Übereinstimmung mit Matkovich *et al.* (1964, 1965) fest, dass reines Bor in Aluminiumschmelzen, die auf 1400–1500°C erhitzt wurden, neben AlB₂ nur α -AlB₁₂ ergibt. Setzt man aber den Schmelzen Silizium in Form von gesintertem SiB₄ und SiB₆ zu, unterbleibt die Bildung von α -AlB₁₂ vollständig. Silizium wird grösstenteils in feiner Form als Element ausgeschieden. Als kristalline Phase, in Kristallgrössen bis 3 mm, hinter-

bleibt nach Weglösen des überschüssigen Aluminiums β -AlB₁₂. Die Kristalle enthalten nur etwa 0,2 Gewichtsprozent Silizium. Es handelt sich um Zwillingkristalle beider beschriebenen rhombischen Formen des β -AlB₁₂ (Matkovich *et al.*, 1965). Wir beobachteten aber aus verschiedenen Ansätzen ein mengenmässig unterschiedliches Auftreten der beiden Formen, begleitet von kleinen Änderungen in den Achsenabmessungen, in den Dichten und im Aluminiumgehalt. Letzterer wurde durch Analyse und in einigen Fällen durch Untersuchung an Einkristallen mit der Mikrosonde bestimmt. Einige Werte lagen bei 17%, entsprechend der Formel AlB₁₂, andere bei 14–15%, entsprechend der Formel AlB₁₄. Guinieraufnahmen bei 900°C bestätigten die von Matkovich beobachtete Umwandlung in eine einfachere tetragonale Elementarzelle.

Offensichtlich vermag ein geringer Siliziumeinbau zur Bildung der β -AlB₁₂-Phase zu führen, in welcher wahrscheinlich in kleinem Ausmass eine Besetzung von Aluminium-Plätzen durch Bor möglich ist. Die Widersprüche in den Literaturangaben zur Zusammensetzung des β -AlB₁₂ wären dann verständlich. Weitere Beobachtungen in unserem Arbeitskreis zeigten ferner die Bildung von β -AlB₁₂-Kristallen oder mit diesen verwandten Gittertypen, wenn den Schmelzen kleine Mengen Mangan oder Nickel zugesetzt wurden.

Wenn man dem Reaktionssystem ausser Silizium etwas Beryllium zuführt, das zuvor mit Bor in einem Verhältnis Be:B wie 1:8 bis 1:14 zusammengesintert wird, kristallisiert neben den schon beschriebenen Mischkristallen aus α -AlB₁₂ und Be₂B₁₂ vom α -AlB₁₂-Typ ein weiteres berylliumhaltiges Aluminiumborid. Für dieses fanden wir wiederum die tetragonale Elementarzelle mit den Achsen $a=8,82$, und $c=5,08$ Å, die mit nur geringfügigen Abweichungen beim tetragonalen Bor, beim BeB₁₂ und bei der Hochtemperaturform des β -AlB₁₂ auftritt. Durch den Berylliumeinbau bleibt demnach die Hochtemperaturform

des β -AlB₁₂ bei Zimmertemperatur erhalten. Analysen ergaben folgende Formel: Al_{~0,6}Be_{~0,4}B₁₂. Der Siliziumgehalt von 0,2% ist hierin nicht berücksichtigt. Die Dichte betrug 2,51 g.cm⁻³. Daraus folgen 4 Formeleinheiten je Zelle, die damit der nur aus Debye-Aufnahmen abgeleiteten Zelle des BeB₁₂ (Becher, 1960) entspricht. Die gesetzmäßige Auslöschung in Einkristall- und Guinier-Aufnahmen sind die gleichen wie beim tetragonalen Bor. Die Struktur analogie wurde von Krogmann* durch eine vollständige Kristallstrukturbestimmung, über die gesondert berichtet wird, nachgewiesen.

In idealisierter Form kann die neue Phase als AlBe(B₁₂)₂ bezeichnet werden, die sich vom BeB₁₂ durch Substitution von 60% der Be-Atome durch Aluminium ableitet. Ihre Bildung erfordert etwas Silizium, da sonst nur Mischkristalle vom α -AlB₁₂-Typ gebildet werden. Ebenso wie im

* Laboratorium für anorganische Chemie, Technische Hochschule, Stuttgart.

Falle des berylliumfreien β -AlB₁₂ kann Kohlenstoff an die Stelle des Siliziums treten, wie wir bei unseren letzten Versuchen feststellten.

Literatur

- BECHER, H. J. (1960). *Z. anorg. allg. Chem.* **306**, (5-6).
 BECHER, H. J. (1964a). *Boron*, Vol. 2, page 89ff. Based on papers presented at the Paris International Symposium on Boron.
 BECHER, H. J. (1964b). *Acta Cryst.* **17**, 617.
 BILTZ, H. (1908). *Ber. dtsh chem. Ges.* **41**, 2634.
 BILTZ, H. (1910). *Ber. dtsh chem. Ges.* **43**, 297.
 KOHN, J. A., KATZ, G. & GIARDINI, A. A. (1958). *Z. Kristallogr.* **111**, 53.
 MATKOVICH, V. J., ECONOMY, J. & GIESE, R. F. (1964). *J. Amer. Chem. Soc.* p. 2337.
 MATKOVICH, V. J., ECONOMY, J. & GIESE, R. F. (1965). *Z. Kristallogr.* **122**, 266.
 NARAY-SZABO, S. VON (1936). *Z. Kristallogr.* **94**, 367.

Acta Cryst. (1968). **B24**, 281

Die Kristall- und Molekülstruktur von Dichlorodiäthoxytitan. VON WOLFGANG HAASE UND HORST HOPPE, *Institut für Physikalische Chemie der Universität Jena, Jena, Lessingstrasse 10, Deutschland (DDR)*

(Eingegangen am 7. August 1967)

Diethoxytitanium dichloride crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$, $a = 5.91$, $b = 10.19$, $c = 13.90$ Å, $\beta = 94.7^\circ$. It consists of dimers in which the titanium atoms are 5-coordinated.

Die kürzlich erschienene Arbeit (Watenpaugh & Caughlan, 1966) über die Struktur von Dichlorodiphenoxytitan(IV) veranlasst uns, über die Strukturuntersuchung am Dichlorodiäthoxytitan(IV) zu berichten. TiCl₂(OC₂H₅)₂ wurde erstmals von Jennings, Wardlaw & Way (1936) präparativ dargestellt. Bei der Präparation aus TiCl₄ und Ti(OC₂H₅)₄ in Benzol (Nesmejanow, Brainina & Freidlina, 1954) liegt das TiCl₂(OC₂H₅)₂ nach Feltz (1964) dimerisiert mit einer Koordinationszahl von 5 am Titan vor.

TiCl₂(OC₂H₅)₂ bildet, wie das [N(C₂H₅)₄]₂TiCl₄O (Feltz, 1965), blassgelbe, extrem hygroskopische Kristalle, die sich unter Einwirkung elektromagnetischer Strahlung ($\nu \geq 10^{14}$ Hz) zersetzen.

Einkristalle der Dimensionen 0,3 × 0,3 × 0,5 mm wurden unter Argon in Markkapillaren abgefüllt und mit Cu $K\alpha$ -Strahlung untersucht. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode bestimmt. Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (C_{2h}^2) mit den Gitterkonstanten

$$\begin{aligned} a &= 5,91 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 10,19 \pm 0,07 \\ c &= 13,90 \pm 0,08 \\ \beta &= 94,7 \pm 0,5^\circ \\ V &= 837 \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

$\rho_{\text{exp}} = 1,69$ g.cm⁻³. Danach sind 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle enthalten.

Die Daten wurden aus Weissenberg-Böhm-Aufnahmen ($0kl$ - $4kl$) gewonnen. Es wurden Patterson-Projektionen auf (100), (010) und (001) sowie dreidimensionale Patterson- und Elektronendichtesyntesen berechnet. Hieraus konnten die Lagen der Atome Titan und Chlor gewonnen werden. Die Lagen der leichten Atome Sauerstoff und Kohlenstoff

wurden aus Elektronendichte-Differenzsynthesen erhalten. Die Lagen der Wasserstoffatome können nicht angegeben werden. Nach dem bisherigen Verfeinerungsstand ergibt sich für 1085 beobachtete unabhängige (hkl)-Werte ein R -Faktor von 0,15.

Die Koordinaten der Atome sind in Tabelle 1 enthalten. Aus diesen Koordinaten sind die Abstände und Winkel zu erhalten, von denen die für die Struktur interessantesten in Tabelle 2 angegeben sind.

Tabelle 1. Atomkoordinaten

	x	y	z
Ti	0,278	0,451	0,555
Cl(1)	0,992	0,590	0,560
Cl(2)	0,418	0,386	0,700
O(1)	0,470	0,414	0,450
O(2)	0,098	0,318	0,495
C(1)	0,564	0,696	0,615
C(2)	0,776	0,720	0,677
C(3)	0,002	0,236	0,428
C(4)	0,995	0,300	0,526

Tabelle 2. Abstände und Winkel

Ti—Cl(1)	2,19 Å	Ti—O(1)—Ti'	109,0°
Ti—Cl(2)	2,20	O(1)—Ti—O(1')	71,0
Ti—O(1)	1,96	Cl(1)—Ti—Cl(2)	113,5
Ti—O(2)	1,77	O(1)—Ti—Cl(1)	128,6
O(1)—C(1)	1,46	O(1)—Ti—Cl(2)	116,6
Ti—Ti'	3,30	O(1')—Ti—O(2)	159,5
O(1)—O(1')	2,25	Ti—O(1)—C(1)	123,8
		Ti'—O(1)—C(1)	127,2
		Ti—O(2)—C(3)	165,5