

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 Elektronendichtesynthesen 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*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
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

Wie $\text{TiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ besitzt $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ eine dimere Struktur (Fig. 1), wobei das Symmetriezentrum in der Mitte des Moleküls liegt. Die beiden Titanatome der dimeren Einheit sind über die Sauerstoffatome zweier Äthoxygruppen miteinander verknüpft. Jedes Ti ist durch fünf Liganden koordiniert. Die Konfiguration am Titan lässt sich annähernd durch eine trigonale Bipyramide beschreiben. Der Abstand Ti-Ti im Molekül beträgt 3,30 Å.

Herrn Professor Dunken danken wir für die Unterstützung der Arbeit und Herrn Dr Feltz für die Präparation der Substanz.

Literatur

- FELTZ, A. (1964). *Z. anorg. allg. Chem.* **334**, 186.
 FELTZ, A. (1965). *Z. anorg. allg. Chem.* **334**, 242.
 JENNINGS, J. S., WARDLAW, W. & WAY, W. R. (1936). *J. Chem. Soc.* p. 637.
 NESMEJANOW, A. N., BRAININA, E. M. & FREIDLINA, R. K. (1954). *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **94**, 249.

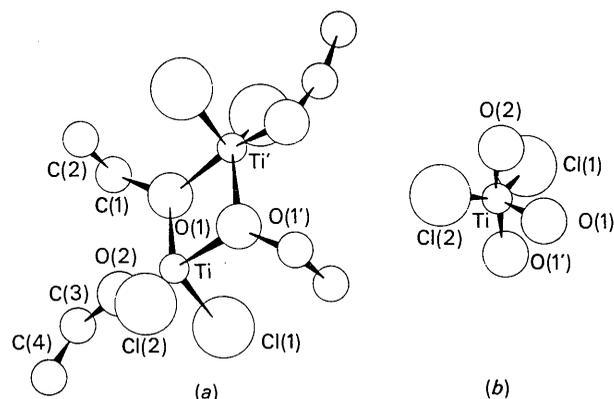


Fig. 1. Strukturmodell des $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (a) und Konfiguration am Titan (b).

- WATENPAUGH, K. & CAUGHLAN, C. N. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 1782.

Acta Cryst. (1968). B **24**, 282

Über die Kristallstrukturen von Di-tetraäthylammonium-tetrachlorooxotitan(IV) und Di-tetraäthylammonium-tetrachlorooxovanadin(IV). Von WOLFGANG HAASE UND HORST HOPPE, *Institut für Physikalische Chemie der Universität Jena, Jena, Lessingstrasse 10, Deutschland (DDR)*

(Eingegangen am 7. August 1967)

The crystal structure of di(tetraethylammonium) tetrachlorooxotitanate(IV), $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{TiCl}_4\text{O}$, which is isomorphous with di(tetraethylammonium) tetrachlorooxovanadate(IV), $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{VCl}_4\text{O}$, has been determined and refined with the use of three-dimensional X-ray data. Titanium has a distorted tetragonal-pyramidal coordination of four chlorine atoms and a fifth apical oxygen atom.

Di-tetraäthylammonium-tetrachlorooxotitan(IV) – $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{TiCl}_4\text{O}$ – wurde von Feltz (1964) präparativ dargestellt. Das IR-Spektrum ($\nu_{\text{Ti-O}} = 975 \text{ cm}^{-1}$) deutete auf eine Ti-O-Mehrfachbindung. Danach galt es als wahrscheinlich, dass isolierte $\text{TiCl}_4\text{O}^{2-}$ -Anionen mit fünffach koordiniertem Titan vorliegen, obwohl eine Dimerisierung des Anions unter Ausbildung oktaedrischer Koordination am Titan von vornherein nicht auszuschliessen war.

$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{TiCl}_4\text{O}$ bildet blassgelbe, extrem hygroskopische Kristalle. Der Zersetzungspunkt der Substanz liegt $> 220^\circ\text{C}$. Zur Röntgenstrukturanalyse wurden Einkristalle unter Argon in Markkapillaren abgefüllt. Die Kristalldimensionen waren $0,2 \times 0,2 \times 0,6 \text{ mm}$. Es wurde mit Cu $K\alpha$ -Strahlung gearbeitet. Die Dichte wurde pyknometrisch mittels ketyliertem Benzol bestimmt. Die kristallographischen Daten sind:

$$\begin{aligned} a &= b = 9,90 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 12,34 \pm 0,04 \\ V &= 1209 \text{ \AA}^3 \\ \text{Raumgruppe } P4_2nm (C_{4v}^4), Z &= 2 \\ \rho_{\text{exp}} &= 1,29 \text{ g.cm}^{-3}. \end{aligned}$$

Die Informationen wurden aus Weissenberg-Böhm-Aufnahmen um [100] (0.-7. Schicht), [110] (0.-6. Schicht) und [011] (0. Schicht) gewonnen. Die Korrekturen wurden nach den üblichen Verfahren ausgeführt. Es wurden 485 beobach-

tete unabhängige Reflexe den Berechnungen zugrunde gelegt.

Die Struktur wurde mittels Projektionen auf (100) und (110) sowie dreidimensionaler Elektronendichte- und Elektronendichtedifferenzsynthesen gelöst.

Nach dem bisherigen Verfeinerungsstand ergab sich ein Zuverlässigkeitsfaktor für die beobachteten Reflexe von $R = 0,14$, unter Einschluss der nichtbeobachtbaren Reflexe ergibt sich $R = 0,15$.

Die Titan- und Sauerstoffatome besetzen die spezielle Lage 2(a), die Chloratome 4(c), die Stickstoffatome 4(b). Für die Kohlenstoffatome wurden allgemeine Lagen ermittelt. Die Lagen der Wasserstoffatome können nicht angegeben werden.

Die ermittelten Koordinaten sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1. Atomkoordinaten

	x	y	z
Ti	0	0	0
O	0	0	0,145
Cl(1)	0,164	0,164	0,962
Cl(2)	0,337	0,337	0,462
N	0	0,500	0,245
C(1)	0,070	0,392	0,190
C(2)	0,030	0,280	0,286
C(3)	0,063	0,605	0,184
C(4)	0,990	0,638	0,305