

program tapes from the Crystallography Group of the Nuclear Physics Division, BARC, Bombay. We are grateful to Dr M. Iwasaki, Government Industrial Research Institute, Nagoya, Japan, for the crystals.

References

BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee. The CDC 3600 version incorporates modifications by W. C. HAMILTON, J. A. IBERS, C. K. JOHNSON & S. SRIKANTA.

DARLOW, S. F. & COCHRAN, W. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1250–1257.
 FERRARIS, G. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3572–3583.
 GUPTA, M. P., PRASAD, S. M. & YADAV, B. (1972). *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 221–213.
 IWASAKI, M. & ITOH, K. (1964). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 44–49.
 PARTHASARATHY, R. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 509–518.
 TORIYAMA, K. & IWASAKI, M. (1971). *J. Chem. Phys.* **55**, 1890–1894.
 TOWN, W. G. & SMALL, R. W. H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1950–1955.
 ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 40

Strukturen von Kobalt(II)-Komplexen der Stöchiometrie $\text{Co}(\text{CNR})_4\text{J}_2$ mit $\text{R} = \text{Phenyl}$ bzw. $2,6\text{-Diäthylphenyl}$

VON D. BAUMANN, H. ENDRES, H. J. KELLER, B. NUBER UND J. WEISS

Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 18. März 1974; angenommen am 18. Juli 1974)

The structures of the two compounds $\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_4\text{I}_2$ (*A*) and $\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4\text{I}_2$ (*B*) have been determined from three-dimensional diffractometer data with Mo $K\alpha$ radiation, and refined by least-squares methods to $R=0.089$ (*A*) and $R=0.106$ (*B*). The crystals of *A* are triclinic with $a=11.058$ (3), $b=11.878$ (3), $c=12.462$ (3) Å, $\alpha=93.19$ (2), $\beta=107.69$ (2), $\gamma=104.64^\circ$ (2), $Z=2$. The crystals of *B* are monoclinic with $a=19.780$ (8), $b=10.885$ (6), $c=23.668$ (9) Å, $\beta=118.8^\circ$ (3), $Z=4$. While the paramagnetic crystals of *B* consist of monomeric $\text{Co}(\text{CNR})_4\text{I}_2$ units, the crystals of *A* are formed by binuclear $[\text{I}-\text{Co}(\text{CNR})_4-\text{I}-\text{Co}(\text{CNR})_4-\text{I}]^+$ cations with iodide counterions. The diamagnetism of this structure can be explained by a spin-exchange in the central Co–I–Co moiety of the cation.

Einleitung

Die Festkörpereigenschaften von einigen – erstmals von Malatesta & Sacco (1953) beschriebenen – Verbindungen der Stöchiometrie $\text{Co}(\text{CNR})_4\text{J}_2$ deuten auf starke Wechselwirkungen zwischen den Zentralmetallionen hin.

Wie früher gezeigt werden konnte, fallen Komplexe mit $\text{R} = p\text{-Methylphenyl}$, $p\text{-Methoxyphenyl}$ und $p\text{-Dimethylaminophenyl}$ unter bestimmten experimentellen Bedingungen zunächst in einer diamagnetischen, metallisch glänzenden sog. α -Modifikation an, wobei die metallische Reflexion linear polarisiert ist. Durch Erwärmen dieser Kristalle entsteht eine paramagnetische, sog. β -Form, deren Magnetismus auf einen 'low-spin' Kobalt(II)-Komplex hinweist. Die Kristall- und Molekülstruktur der letztgenannten paramagnetischen Form von Dijodotetrakis-(p -methylphenylisonitril)kobalt(II) wurde kürzlich veröffentlicht (Gilmore, Watkins & Woodward, 1969). Im Kristall findet man isolierte sechsfach koordinierte Kobalt(II) Ionen mit angenäherter D_{4h} -Symmetrie.

Über die Struktur einer diamagnetischen Form von $\text{Co}(\text{CNR})_4\text{J}_2$ mit $\text{R} = \text{Phenyl}$ haben wir kurz berichtet (Baumann, Endres, Keller & Weiss, 1973).

Die physikalischen Eigenschaften von Komplexen dieses Typs lassen strukturelle Besonderheiten vermuten. Wir haben deshalb als weiteren Vertreter dieser Reihe den paramagnetischen Komplex mit den sterisch anspruchsvollen Liganden 2,6-Diäthylphenylisonitril röntgenographisch untersucht. Über die Ergebnisse dieser Untersuchung sowie über die abschliessende Verfeinerung der obengenannten Struktur wird im folgenden berichtet.

Experimentelles

Die Verbindungen $\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_4\text{J}_2$ (*A*) und $\text{Co}(\text{CNC}_{10}\text{H}_{13})_4\text{J}_2$ (*B*) wurden nach der Methode von Malatesta & Sacco (1953) hergestellt. Weissenberg-Aufnahmen mit Cu $K\alpha$ -Strahlung ergaben die Symmetrie, die Auslöschungsbedingungen und die ungefähren Gitterdimensionen der genannten Verbindungen. Die genauen Gitterkonstanten wurden aus diffraktometrisch exakt bestimmten Glanzwinkeln θ von 41

(A) bzw. 35 (B) Reflexen nach einem Ausgleichsverfahren von Berdesinsky & Nuber (1966) berechnet. Die Intensitätsbestimmung erfolgte auf dem Diffraktometer (Siemens) nach der '5-Wert-Methode' ($\theta-2\theta$ -Abtastung) mit Mo $K\alpha$ -Strahlung.

Insgesamt wurden hierbei für A bei einem vermessenen Bereich bis $2\theta=60^\circ$ 4998 unabhängige Reflexe erhalten, für B bis $2\theta=50^\circ$ 1719 Reflexe, wobei Reflexe, deren Intensität $I < 2,58\sigma(I)$ war, als nicht beobachtet angesehen wurden. Die Intensitäten wurden in der üblichen Weise korrigiert. Absorptions- und Extinktionskorrekturen wurden nicht vorgenommen.

Die Rechnungen wurden, soweit nicht anders angegeben, auf einer Siemens 2002 im Astronomischen Rechen-Institut der Universität Heidelberg durchgeführt, die Verfeinerung der Strukturen nach der Methode der kleinsten Quadrate mit den im X-RAY-System 70 (Stewart, Kundell & Baldwin, 1970) enthaltenen Programmen *ORFLS* (B) bzw. *CRYLSQ* (A) auf einer IBM 360/67 am Deutschen Krebsforschungszentrum in Heidelberg, unter Verwendung der Atomformfaktoren von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964). Zur Zeichnung der Fig. 1 und 4 wurde das *ORTEP*-Programm (Johnson, 1965) benutzt.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

(A) $\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_4\text{J}_2$

In der triklinen Elementarzelle sind zwei Formeleinheiten. Es wurde daher zunächst die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ (C_1^1) angenommen. Aus einer mit 1500 starken F^2 -Werten berechneten 3d-Patterson-Synthese konnten die Lagen der schweren Atome (Co und J) ermittelt werden. Es zeigte sich, dass ein zweikerniger Komplex vorliegt, mit einer fast linearen fünfgliedrigen J-Co-J-Co-J-Kette, wobei das mittlere Jodatom ein Symmetriezentrum besetzt. Das noch verbleibende Jodidation musste dann aber eine allgemeine Lage halb besetzen. Da das unwahrscheinlich erschien, wurde für die weitere Rechnung die azentrische Raumgruppe $P1$ (C_1^1) zugrunde gelegt, in der das fragliche Jodidion dann eine allgemeine Punktlage voll besetzt. Die Positionen der Kohlenstoffatome wurden aus 3d-Fourier-Synthesen ermittelt.

Bei der anschließenden Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate konnte einerseits kein besserer R -Wert als 17% erreicht werden, andererseits lagen die B -Werte bei einigen Atomen ungewöhnlich hoch. Da das komplexe Kation innerhalb der Fehler-

Tabelle 1. *Atomparameter von $\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_4\text{J}_2$*

Der verwendete Ausdruck für den Temperaturfaktor war $\exp[-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + 2B_{12}hk + 2B_{13}hl + 2B_{23}kl)]$, wobei $B_{ij} = 4\beta_{ij}/a_i^* a_j^*$ ist.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Co	0,9274 (2)	0,1174 (2)	0,2175 (2)	4,82 (9)	4,31 (8)	4,21 (8)	2,06 (7)	0,26 (6)	2,21 (7)
J(1)	0	0	0	5,68 (7)	4,59 (6)	4,38 (6)	2,36 (5)	0,79 (5)	2,14 (5)
J(2)	0,8363 (1)	0,2103 (1)	0,4135 (1)	7,52 (6)	6,23 (5)	4,89 (5)	3,61 (5)	1,33 (4)	2,71 (4)
J(3)	0,3547 (5)	0,4134 (5)	0,0995 (3)	15,2 (3)	19,9 (4)	8,9 (2)	12,0 (2)	3,8 (2)	6,9 (2)
N(1)	0,841 (1)	0,853 (1)	0,263 (1)	6,9 (7)	4,3 (5)	5,2 (6)	2,4 (5)	0,8 (5)	2,2 (4)
N(2)	0,158 (1)	0,158 (1)	0,340 (1)	4,9 (5)	5,3 (4)	4,7 (4)	2,0 (4)	0,4 (4)	1,8 (4)
N(3)	0,011 (1)	0,394 (1)	0,194 (1)	6,6 (5)	4,7 (4)	4,5 (5)	2,4 (4)	1,1 (4)	2,0 (4)
N(4)	0,725 (1)	0,084 (1)	0,047 (1)	5,0 (5)	7,0 (5)	5,3 (5)	2,6 (4)	0,3 (4)	2,6 (4)
C(1)	0,873 (1)	0,953 (1)	0,240 (1)	5,3 (7)	4,5 (6)	3,5 (6)	2,1 (5)	0,2 (5)	1,7 (5)
C(2)	0,807 (1)	0,733 (1)	0,293 (1)	6,7 (8)	4,5 (6)	5,2 (7)	3,0 (6)	1,6 (6)	2,5 (5)
C(3)	0,704 (2)	0,641 (2)	0,245 (2)	7,0 (9)	5,5 (8)	7,7 (9)	1,6 (7)	-0,3 (7)	3,2 (7)
C(4)	0,670 (2)	0,518 (2)	0,271 (2)	8,7 (12)	6,6 (10)	10,7 (13)	2,3 (9)	0,7 (10)	3,9 (9)
C(5)	0,748 (2)	0,497 (2)	0,347 (2)	8,7 (12)	7,3 (9)	10,5 (12)	4,1 (9)	3,1 (9)	5,8 (9)
C(6)	0,851 (2)	0,592 (2)	0,397 (2)	6,6 (9)	6,7 (8)	6,8 (8)	3,1 (7)	2,1 (7)	3,8 (7)
C(7)	0,885 (2)	0,716 (2)	0,373 (1)	7,2 (8)	6,7 (7)	3,4 (7)	3,4 (7)	1,1 (6)	2,6 (6)
C(8)	0,070 (1)	0,144 (1)	0,295 (1)	4,8 (7)	4,4 (6)	4,9 (6)	2,0 (5)	1,4 (5)	2,2 (5)
C(9)	0,267 (1)	0,181 (2)	0,396 (1)	5,4 (7)	6,1 (7)	4,2 (6)	2,7 (6)	0,6 (5)	2,0 (5)
C(10)	0,279 (2)	0,081 (2)	0,447 (1)	6,4 (8)	7,5 (9)	5,6 (7)	3,7 (7)	1,0 (6)	3,2 (6)
C(11)	0,387 (2)	0,106 (2)	0,503 (2)	8,0 (10)	9,9 (12)	6,5 (9)	4,9 (9)	0,1 (8)	3,1 (9)
C(12)	0,477 (2)	0,212 (3)	0,507 (2)	7,0 (11)	10,9 (13)	7,7 (11)	3,8 (10)	-0,3 (9)	2,5 (10)
C(13)	0,463 (2)	0,311 (2)	0,455 (2)	6,2 (10)	8,4 (13)	11,1 (14)	1,5 (9)	1,1 (10)	2,1 (10)
C(14)	0,352 (2)	0,290 (2)	0,399 (2)	6,1 (9)	6,1 (9)	8,0 (10)	1,7 (7)	0,8 (7)	2,9 (8)
C(15)	0,981 (1)	0,286 (1)	0,201 (1)	6,0 (7)	4,6 (6)	3,9 (6)	2,2 (5)	0,4 (5)	1,8 (5)
C(16)	0,045 (1)	0,525 (1)	0,187 (1)	7,0 (8)	4,5 (6)	4,4 (6)	2,5 (6)	1,8 (6)	2,1 (5)
C(17)	0,966 (2)	0,560 (2)	0,122 (1)	8,2 (9)	6,5 (8)	5,6 (8)	4,0 (7)	3,0 (7)	3,2 (6)
C(18)	0,006 (2)	0,693 (2)	0,116 (2)	10,2 (11)	6,2 (9)	7,4 (9)	4,7 (8)	3,8 (9)	3,7 (7)
C(19)	0,112 (2)	0,778 (2)	0,169 (2)	12,3 (13)	6,0 (9)	8,2 (11)	4,7 (9)	4,5 (10)	3,9 (8)
C(20)	0,184 (2)	0,739 (2)	0,232 (2)	9,8 (12)	6,1 (9)	7,6 (11)	2,3 (9)	2,7 (9)	2,6 (8)
C(21)	0,151 (2)	0,609 (2)	0,241 (2)	7,6 (10)	5,5 (8)	6,1 (9)	1,8 (7)	0,8 (7)	2,2 (7)
C(22)	0,799 (1)	0,092 (1)	0,113 (1)	4,3 (6)	5,1 (7)	5,1 (7)	1,3 (5)	0,5 (5)	2,2 (5)
C(23)	0,361 (1)	0,922 (2)	0,038 (1)	4,8 (7)	8,4 (9)	4,9 (7)	2,5 (7)	0,6 (5)	3,4 (6)
C(24)	0,393 (2)	0,811 (2)	0,024 (2)	9,0 (13)	9,0 (12)	10,7 (13)	4,5 (10)	-0,7 (10)	4,5 (10)
C(25)	0,485 (2)	0,828 (3)	0,112 (3)	11,3 (16)	13,5 (17)	14,0 (19)	6,8 (14)	-0,2 (14)	8,0 (15)
C(26)	0,533 (3)	0,934 (4)	0,198 (2)	10,6 (15)	15,0 (17)	6,6 (11)	4,0 (13)	0,9 (10)	6,1 (11)
C(27)	0,500 (2)	0,040 (2)	0,209 (2)	9,6 (15)	13,9 (17)	4,8 (9)	1,7 (13)	-0,3 (9)	1,6 (10)
C(28)	0,409 (2)	0,034 (2)	0,125 (2)	8,2 (12)	10,9 (13)	5,2 (9)	3,0 (10)	0,6 (9)	1,6 (9)

Tabelle 2. *Atomparameter von $\text{Co}(\text{CNC}_{10}\text{H}_{13})_4\text{J}_2$ (schwere Atome)*

Ausdruck für den Temperaturfaktor s. Tabelle 1.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> ₁₁	<i>B</i> ₂₂	<i>B</i> ₃₃	<i>B</i> ₁₂	<i>B</i> ₂₃	<i>B</i> ₁₃
Co(1)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	4,4 (5)	3,9 (5)	4,4 (4)	0,2 (4)	1,7 (4)	0,6 (3)
Co(2)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	5,2 (5)	4,3 (4)	4,3 (4)	1,2 (4)	1,6 (4)	0,5 (4)
J(1)	0,0036 (2)	0,2145 (3)	0,0706 (2)	7,8 (2)	5,3 (2)	6,5 (2)	-0,1 (2)	3,2 (2)	-0,9 (2)
J(2)	0,0365 (2)	0,9394 (4)	0,4009 (2)	9,5 (2)	7,7 (2)	5,8 (2)	0,9 (2)	0,9 (2)	1,1 (2)

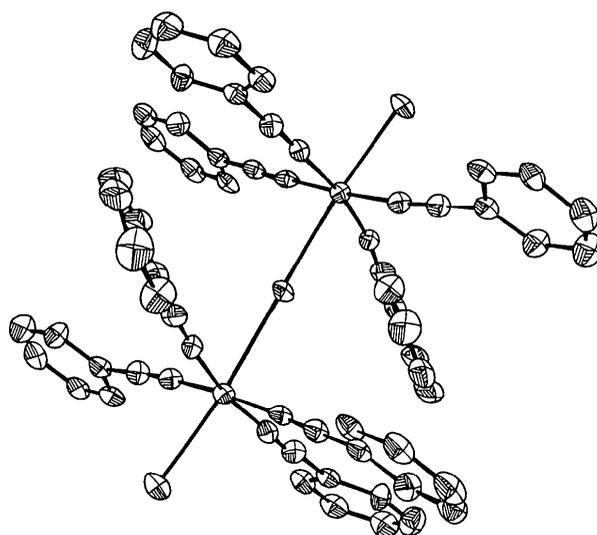
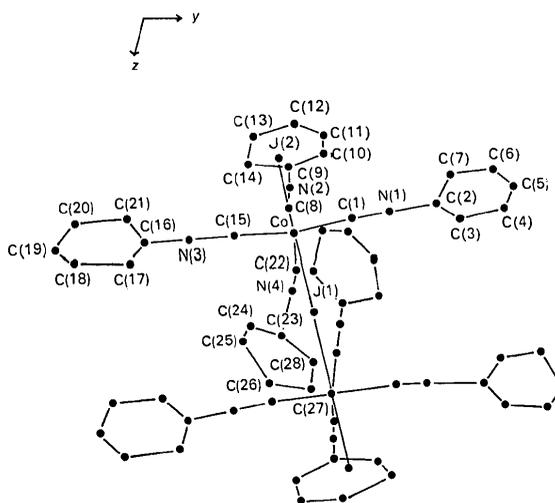
grenzen Zentrosymmetrie aufwies, wurde dann unter Annahme der zentrischen Raumgruppe eine weitere Verfeinerung versucht.

Mit anisotropen Temperaturfaktoren konnten wegen der grossen Zahl der zu variierenden Parameter nicht alle Atome gleichzeitig verfeinert werden. Verfeinerung der schweren Atome allein verbesserte den *R*-Wert auf

10,8%, was das Vorliegen der zentrischen Raumgruppe eindeutig bewies. In einer Reihe weiterer Zyklen wurde jeweils ein Teil der leichten Atome mitverfeinert.

Tabelle 3. *Atomparameter von $\text{Co}(\text{CNC}_{10}\text{H}_{13})_4\text{J}_2$ (leichte Atome)*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
N(1)	0,332 (3)	0,460 (4)	0,400 (3)	6,6 (1,0)
N(2)	0,534 (2)	0,349 (3)	0,413 (2)	5,2 (0,8)
N(3)	0,661 (2)	0,413 (4)	0,084 (2)	6,5 (0,9)
N(4)	0,453 (2)	0,240 (4)	0,946 (2)	6,5 (1,0)
C(1)	0,395 (3)	0,471 (4)	0,438 (2)	5,1 (1,0)
C(2)	0,257 (3)	0,436 (5)	0,344 (2)	6,0 (1,1)
C(3)	0,206 (3)	0,537 (6)	0,333 (3)	8,9 (1,4)
C(4)	0,129 (4)	0,514 (6)	0,277 (3)	9,8 (1,6)
C(5)	0,125 (4)	0,410 (8)	0,243 (4)	12,6 (2,4)
C(6)	0,170 (4)	0,318 (6)	0,257 (3)	10,1 (1,7)
C(7)	0,248 (4)	0,322 (6)	0,313 (3)	9,3 (1,7)
C(8)	0,318 (4)	0,237 (7)	0,323 (3)	11,8 (2,1)
C(9)	0,288 (5)	0,123 (9)	0,348 (5)	19,8 (3,6)
C(10)	0,232 (5)	0,660 (9)	0,364 (5)	14,1 (3,0)
C(11)	0,205 (8)	0,655 (13)	0,385 (6)	24,2 (6,1)
C(12)	0,528 (2)	0,407 (4)	0,449 (2)	5,4 (1,0)
C(13)	0,552 (2)	0,274 (4)	0,371 (2)	4,5 (0,9)
C(14)	0,545 (2)	0,325 (4)	0,315 (2)	4,4 (1,0)
C(15)	0,556 (3)	0,253 (5)	0,272 (2)	7,4 (1,3)
C(16)	0,574 (4)	0,134 (6)	0,286 (3)	9,2 (1,7)
C(17)	0,576 (4)	0,075 (6)	0,337 (3)	9,2 (1,7)
C(18)	0,561 (3)	0,152 (6)	0,381 (3)	8,8 (1,3)
C(19)	0,550 (3)	0,088 (6)	0,438 (3)	9,5 (1,6)
C(20)	0,625 (7)	0,105 (12)	0,492 (6)	26,1 (5,0)
C(21)	0,527 (3)	0,471 (5)	0,298 (2)	7,5 (1,3)
C(22)	0,442 (3)	0,490 (5)	0,268 (3)	8,8 (1,4)
C(23)	0,602 (3)	0,450 (4)	0,053 (2)	5,8 (1,0)
C(24)	0,736 (3)	0,368 (4)	0,123 (2)	3,9 (1,0)
C(25)	0,770 (2)	0,317 (4)	0,092 (2)	4,6 (0,9)
C(26)	0,842 (3)	0,262 (5)	0,132 (2)	7,4 (1,3)
C(27)	0,876 (3)	0,275 (5)	0,200 (3)	7,7 (1,3)
C(28)	0,838 (3)	0,316 (5)	0,231 (3)	7,7 (1,4)
C(29)	0,764 (3)	0,377 (5)	0,193 (3)	8,1 (1,4)
C(30)	0,709 (4)	0,417 (7)	0,223 (3)	11,1 (1,8)
C(31)	0,723 (4)	0,544 (7)	0,218 (3)	11,7 (2,0)
C(32)	0,746 (3)	0,310 (5)	0,022 (3)	9,6 (1,5)
C(33)	0,236 (4)	0,776 (7)	0,008 (3)	11,7 (2,0)
C(34)	0,470 (3)	0,334 (6)	0,965 (3)	7,5 (1,6)
C(35)	0,438 (3)	0,115 (4)	0,928 (2)	5,1 (1,0)
C(36)	0,493 (3)	0,059 (5)	0,911 (2)	7,7 (1,3)
C(37)	0,468 (3)	0,930 (6)	0,895 (2)	8,6 (1,4)
C(38)	0,398 (3)	0,890 (5)	0,890 (2)	6,2 (1,2)
C(39)	0,351 (3)	0,946 (5)	0,899 (2)	6,2 (1,1)
C(40)	0,368 (3)	0,080 (6)	0,924 (2)	7,3 (1,3)
C(41)	0,307 (6)	0,177 (10)	0,932 (5)	12,8 (3,6)
C(42)	0,259 (7)	0,122 (11)	0,941 (5)	26,5 (4,3)
C(43)	0,560 (3)	0,098 (4)	0,920 (2)	6,3 (1,2)
C(44)	0,547 (4)	0,174 (6)	0,865 (3)	10,7 (1,8)

Fig. 1. *ORTEP*-Plot des Kations $[\text{J}-\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_4-\text{J}-\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_4-\text{J}]^+$.Fig. 2. Projektion des Kations $[\text{J}-\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_4-\text{J}-\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_4-\text{J}]^+$ auf die *bc*-Ebene mit der Numerierung der Atome.

Insgesamt wurden 22 Zyklen gerechnet, wobei jedes Atom in mindestens 10 Zyklen verfeinert wurde. Der so zuletzt erhaltene *R*-Wert war 8,9% (mittlere Änderung/Fehler 0,10, grösste Änderung/Fehler 0,68). Tabelle 1 enthält die Atomparameter.

(B) $\text{Co}(\text{CNC}_{10}\text{H}_{13})_4\text{J}_2$

Aufgrund der systematischen Auslöschungen $h0l$ für $h+l=2n+1$ und $0k0$ für $k=2n+1$ ist die Raumgruppe $P2_1/n(C_{2h}^2)$ eindeutig bestimmt. Die Lagen der schweren Atome (Co und J) ergaben sich aus einer 3d-Patterson-Synthese, die Lagen der leichten Atome aus 3d-Fourier-Synthesen. Schwierigkeiten machten hier die endständigen C-Atome der Äthylgruppen, die sich aus den Fourier-Synthesen nicht oder nur unsicher lokalisieren liessen. Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte an den zu erwartenden Stellen stark verwaschene Maxima. Anhand von *R*-Wert-Berechnungen wurden diese Atome soweit lokalisiert, dass sie in die anschliessende Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit aufgenommen werden konnten.

Isotrope Verfeinerung ergab einen *R*-Wert von 12,8%. Nach fünf weiteren Zyklen, in denen die schweren Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert wurden, sank der *R*-Wert auf 10,6% (mittlere Änderung/Fehler 0,10, grösste Änderung/Fehler 1,65). Die Atomparameter sind in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt.*

* Eine Liste der beobachteten und berechneten $F(hkl)$ für beide Strukturen ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30649: 22 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

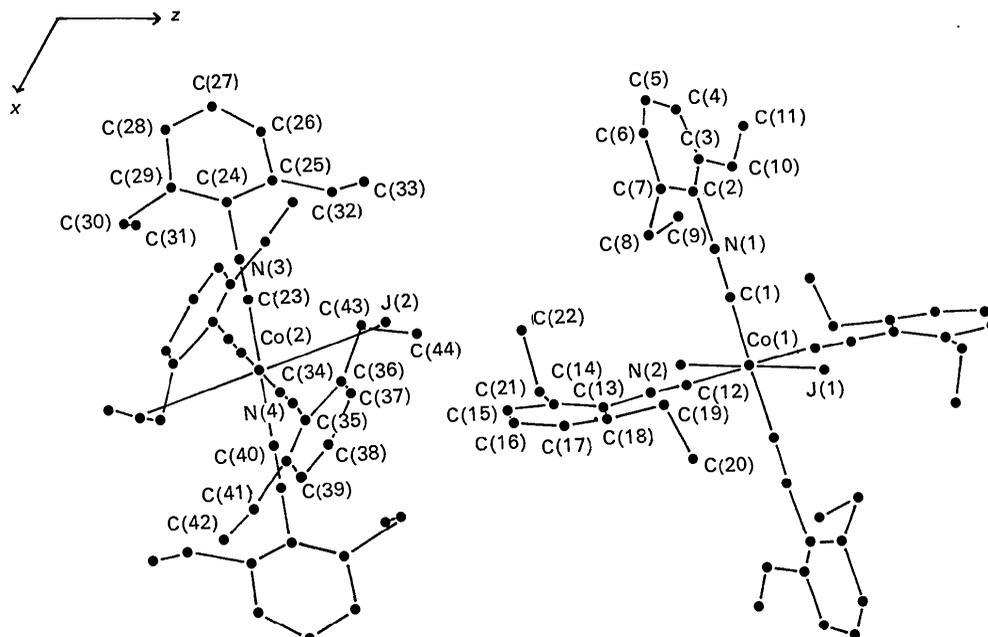


Fig. 3. Projektion der beiden unabhängigen Moleküle $\text{Co}[\text{CNC}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{J}_2$ auf die *ac*-Ebene mit der Numerierung der Atome.

Beschreibung der Strukturen

(A) Fig. 1 zeigt das komplexe Kation $[\text{J}-\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_4-\text{J}-\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_4-\text{J}]^+$, Fig. 2 gibt die Numerierung der Atome. Einige wichtige Bindungsabstände können aus Tabelle 4 entnommen werden, die entsprechenden Winkel aus Tabelle 5.

Tabelle 4. Einige Bindungsabstände (Å) im $[\text{J}-\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_4-\text{J}-\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_4-\text{J}]^+$

Co—J(1)	2,891 (2)	C(1)—N(1)	1,16 (2)
Co—J(2)	2,765 (2)	N(1)—C(2)	1,41 (2)
Co—C(1)	1,84 (2)	C(8)—N(2)	1,14 (2)
Co—C(8)	1,87 (2)	N(2)—C(9)	1,40 (2)
Co—C(15)	1,84 (2)	C(15)—N(3)	1,16 (2)
Co—C(22)	1,86 (2)	N(3)—C(16)	1,41 (2)
		C(22)—N(4)	1,15 (2)
		N(4)—C(23)	1,40 (2)

Tabelle 5. Einige Bindungswinkel (°) im $[\text{J}-\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_4-\text{J}-\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_4-\text{J}]^+$

J(1)—Co—J(2)	174,1 (1)	Co—C(1)—N(1)	176 (1)
C(1)—Co—C(15)	176,6 (6)	C(1)—N(1)—C(2)	178 (2)
C(8)—Co—C(22)	169,7 (7)	Co—C(8)—N(2)	178 (1)
C(1)—Co—C(8)	90,0 (7)	C(8)—N(2)—C(9)	178 (2)
C(8)—Co—C(15)	89,2 (7)		
C(15)—Co—C(22)	87,0 (7)	Co—C(15)—N(3)	177 (1)
C(22)—Co—C(1)	94,3 (7)	C(15)—N(3)—C(16)	179 (2)
		Co—C(22)—N(4)	174 (1)
		C(22)—N(4)—C(23)	178 (1)

Das Kation ist zentrosymmetrisch mit J(1) im Symmetriezentrum, die Koordination am Kobalt verzerrt oktaedrisch. J(3) ist statistisch über zwei zentrosymmetrische Lagen verteilt. Wie aus Tabelle 7 ersichtlich wird, sind die Kobalt-Jod-Abstände ungewöhnlich gross.

(B) Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige, zentrosymmetrische Moleküle $\text{Co}(\text{CNR})_4\text{J}_2$, $\text{R}=2,6$ -Diäthylphenyl. Fig. 3 zeigt eine Projektion der beiden Moleküle parallel zur b -Achse mit der Numerierung der Atome, Fig. 4 einen ORTEP-Plot eines der beiden Moleküle.

Die Abstände Kobalt-Jod in den beiden Molekülen [$\text{Co}(1)-\text{J}(1)$ und $\text{Co}(2)-\text{J}(2)$] sind innerhalb der Fehlergrenze gleich, ebenso alle Co-C-Abstände (Tabelle 6). Die Bindungswinkel an den C-Atomen der Isonitrilgruppen liegen ähnlich wie in (A) zwischen 170° und 175° , diejenigen an den N-Atomen zwischen 170° und 178° .

Tabelle 6. Einige Bindungsabstände (Å) im $\text{Co}(\text{CNC}_{10}\text{H}_{13})_4\text{J}_2$

$\text{Co}(1)-\text{J}(1)$	2,853 (4)	$\text{Co}(2)-\text{J}(2)$	2,840 (5)
$\text{Co}(1)-\text{C}(1)$	1,92 (4)	$\text{Co}(2)-\text{C}(23)$	1,88 (4)
$\text{Co}(1)-\text{C}(12)$	1,85 (5)	$\text{Co}(2)-\text{C}(34)$	1,97 (6)
$\text{C}(1)-\text{N}(1)$	1,12 (5)	$\text{C}(23)-\text{N}(3)$	1,11 (6)
$\text{N}(1)-\text{C}(2)$	1,47 (5)	$\text{N}(3)-\text{C}(24)$	1,40 (6)
$\text{C}(12)-\text{N}(2)$	1,11 (7)	$\text{C}(34)-\text{N}(4)$	1,08 (7)
$\text{N}(2)-\text{C}(13)$	1,47 (7)	$\text{N}(4)-\text{C}(35)$	1,42 (6)

Tabelle 7. Kobalt-Jod-Bindungsabstände (Å)

Summe der Kovalenzradien	2,65	
$(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{-NH}_2)_2\text{CoJ}_2$	2,63	(Malinkovskii, 1958)
$(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NC})_4\text{CoJ}_2$	2,69	(Gilmore <i>et al.</i> , 1969)
$[\text{J}-\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_4-\text{J}-\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_4-\text{J}]^+$	2,89	diese Arbeit
	2,76	diese Arbeit
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}]_4\text{CoJ}_2$	2,85	diese Arbeit

Diskussion

Die ermittelten Strukturen erklären die unterschiedlichen Festkörpereigenschaften der beschriebenen Komplexe, insbesondere die Unterschiede im Verhalten der α - bzw. β -Modifikationen. Der Diamagnetismus sowie das besondere optische Verhalten der α -Modifikation resultieren aus starken Wechselwirkungen zwischen Elektronen der Zentralmetallionen über die lineare Co-J-Co-Einheit, wobei der relativ grosse Co-J-Abstand überrascht.

Während im Dijodotetrakis-(p -methylphenylisonitril)kobalt(II) die Co-J-Abstände 'normal' sind, findet man ähnlich grosse Co-J-Distanzen auch in der paramagnetischen Modifikation des 2,6-Diäthyl-Derivates (vgl. Tabelle 7), was möglicherweise durch die sterisch anspruchsvolleren Liganden verursacht wird. Umso erstaunlicher ist der experimentelle Hinweis, dass auch vom 2,6-Diäthyl-Derivat ein diamagnetisches zweikerniges Kation mit Perchlorat als Gegenion zu erhalten ist (Baumann, 1974).

Die Umwandlung der diamagnetischen α - in die paramagnetische β -Form, die im Festkörper durch Erwärmen auf etwa $50-70^\circ\text{C}$ erreicht wird, deutet sich bereits durch das chemische Verhalten dieser Kom-

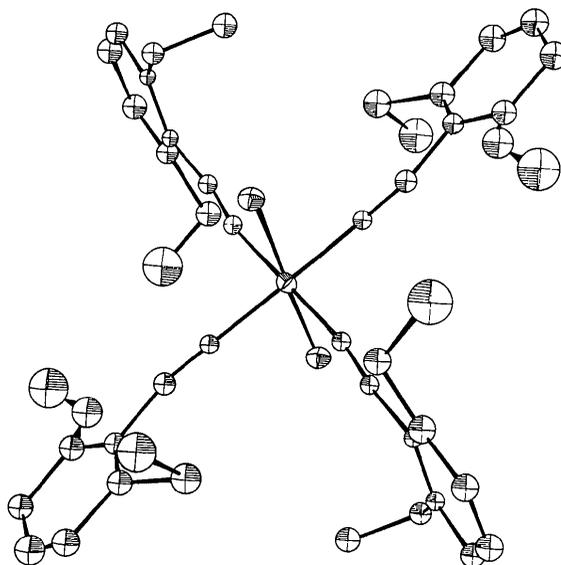


Fig. 4. ORTEP-Plot eines der beiden unabhängigen Moleküle $\text{Co}[\text{CNC}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4\text{J}_2$.

plexe in Lösung an. Nach spektroskopischen Untersuchungen liegt in organischen Lösungsmitteln ein Gleichgewicht zwischen dem einkernigen Neutralkomplex und dem zweikernigen komplexen Kation vor, wobei Konzentrationserhöhung bzw. Temperaturerniedrigung die zweikernige Form begünstigen. Ausschliesslich zweikernige Einheiten treten in Lösung auf, wenn man das Jodidanion durch weniger koordinationsfähige Gegenionen wie Perchlorat oder Tetraphenylborat ersetzt. Dementsprechend fallen aus diesen Lösungen immer diamagnetische, dem α -Modifikationen entsprechende Festkörper an.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Vergaben von Sachbeihilfen.

Literatur

- BAUMANN, D. (1974). Dissertation, Universität Heidelberg.
 BAUMANN, D., ENDRES, H., KELLER, H. J. & WEISS, J. (1973). *Chem. Commun.* S. 853-854.
 BERDESINSKI, W. & NUBER, B. (1966). *Neues Jb. Miner. Abh.* **104**, 113-146.
 GILMORE, C. J., WATKINS, S. F. & WOODWARD, P. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 2833-2836.
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040-1044.
 JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 MALATESTA, L. & SACCO, A. (1953). *Gazz. Chim. Ital.* **83**, 499-507.
 MALINKOVSKII, T. (1958). *Kristallografiya*, **3**, 363-363.
 STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). X-RAY 70, Computer Science Center, Univ. of Maryland.