

- KAMENAR, B., KAITNER, B., FERGUSON, G. & WATERS, T. N. (1990). *Acta Cryst.* 1920–1923.
- KAMENAR, B., KAITNER, B., STEFANOVIĆ, A. & WATERS, T. N. (1990). *Acta Cryst.* C46, 1627–1631.
- RAVIKUMAR, K., RAJAN, S. S., RAJARAM, V., RAMALINGAM, S. K. & NATARAJAN, S. (1986). *Z. Kristallogr.* 175, 117–123.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- SHKOL'NIKOVA, L. M., KNYAZEVA, A. N. & VOBLIKOVA, V. A. (1967). *Zh. Strukt. Khim.* 8, 94–99.
- STEWART, J. M. & LINGAFELTER, E. C. (1959). *Acta Cryst.* 12, 842–845.
- VICKOVIĆ, I. (1988). *J. Appl. Cryst.* 21, 987–990.

*Acta Cryst.* (1990). C46, 1925–1926

## Tetraethylammonium-hexachlorozirconat und -hexachlorohafnat

VON KARIN RUHLANDT-SENGE, ALFRED-DIRK BACHER UND ULRICH MÜLLER

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 16. Februar 1990; angenommen am 30. März 1990)

**Abstract.**  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZrCl}_6$ ,  $M_r = 564.45$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $a = 14.071$  (3),  $b = 14.481$  (4),  $c = 13.237$  (2) Å,  $\beta = 90.63$  (2)°,  $V = 2697.1$  (8) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.39$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 9.09$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1168$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.075$  for 1710 unique observed reflexions.  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{HfCl}_6$ ,  $M_r = 651.72$ ,  $C2/c$ ,  $a = 14.062$  (2),  $b = 14.450$  (2),  $c = 13.237$  (1) Å,  $\beta = 90.65$  (1)°,  $V = 2689.6$  (4) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.61$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 42.4$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1296$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.046$  for 1703 observed reflexions. Both compounds are isotopic with  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{SnCl}_6$ , having octahedral  $[\text{MCl}_6]^{2-}$  ions situated on inversion centres and  $\text{NEt}_4^+$  ions on twofold rotation axes. One half of the  $\text{NEt}_4^+$  ions show positional disorder with two possible orientations such that the terminal C atoms of the ethyl groups coincide for both orientations. According to its lattice parameters,  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{TiCl}_6$  is also isotopic:  $a = 13.939$  (2),  $b = 14.263$  (2),  $c = 13.103$  (2) Å,  $\beta = 90.89$  (1)°.

**Experimentelles.** Zu einer Lösung von 786 mg  $\text{ZrCl}_4$  (2,5 mmol) in 20 ml wasserfreiem MeCN wurde eine Lösung von 805 mg  $\text{NEt}_4\text{SH}$  (4,9 mmol) in 40 ml MeCN getropft. Unter Freisetzung von  $\text{H}_2\text{S}$  entstand ein hellgelber Niederschlag, dessen genaue Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte (laut chemischer Analyse enthält er außer Zr noch  $\text{NEt}_4^+$ -Ionen, Cl und S im Verhältnis 1:1,33:2,75); er wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisierte bei 277 K  $(\text{NEt}_4)_2\text{ZrCl}_6$ .  $(\text{NEt}_4)_2\text{HfCl}_6$  entstand auf die gleiche Art. Die erhoffte Synthese von  $(\text{NEt}_4)_2\text{ZrSCl}_4$  bzw.  $(\text{NEt}_4)_2\text{HfSCl}_4$  gelang auf diesem Wege nicht.

Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD-4. Gitterparameterbestimmung mit 25 Reflexen  $8 < \theta < 23^\circ$ .  $\omega$ -scan,  $\Delta\omega = (1,9 + 0,35 \tan\theta)^\circ$ , Meßbereich

$\sin\theta/\lambda < 0,572$  Å<sup>-1</sup>,  $0 \leq h \leq 16$ ,  $0 \leq k \leq 16$ ,  $-15 \leq l \leq 15$ . Kontrollreflexe 060, 400, 311 zeigten Intensitätsschwankungen < 1%. Strukturaufklärung durch Patterson-Synthese. Verfeinerung durch Minimieren von  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ ,  $w = 1/\sigma^2(F)$  bis  $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0,01$ . Keine Extinktionskorrektur. H-Atome nicht berücksichtigt. Rechenprogramme: Sheldrick (1976), Johnson (1965). Atomformfaktoren: Cromer & Mann (1968).  $f'$ ,  $f''$ : Cromer & Liberman (1970). Weitere Angaben siehe in Tabelle 1.

Es sind zwei kristallographisch unabhängige Kationen auf einer zweizähligen Drehachse vorhanden, von denen eines in zwei Orientierungen fehlgeordnet ist; die C-Atome der  $\text{CH}_3$ -Gruppen haben dabei für beide Orientierungen annähernd die gleiche Lage (Fig. 1). Die Atomparameter sind in Tabelle 2,\* Bindungsabstände und -winkel in Tabelle 3 aufgeführt. Wie bei Anwesenheit von fehlgeordneten Teilchen üblich, lassen sich nicht so gute  $R$ -Werte wie bei völlig geordneten Substanzen erreichen; dies gilt insbesondere für die Zr-Verbindung, während sich die Fehlordnung neben dem stärker streuenden Hafnium weniger stark auf den  $R$ -Wert auswirkt.

**Verwandte Literatur.** Isotype Verbindung:  $(\text{NEt}_4)_2\text{SnCl}_6$  (Sowa, Drück & Kutoğlu, 1981; Pabst, Ben Gholzen & Fuess, 1987). Andere Hexachlorozirconate:  $(\text{PPh}_4)_2\text{ZrCl}_6 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Hartmann,

\* Die Parameter für den anisotropen Temperaturfaktor und die Liste der beobachteten und berechneten Strukturparameter sind beim British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52908: 17 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Angaben zur Datenauswertung

	(NEt <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>6</sub>	(NEt <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HfCl <sub>6</sub>
Kristallgröße (mm)	0,13 × 0,32 × 0,42	0,12 × 0,19 × 0,31
Absorptionskorrektur	Durch Vermessung des Kristalls	Empirisch nach $\psi$ -scans
Transmissionsfaktoren	0,79 bis 0,89 (abs.)	0,60 bis 1,0 (rel.)
Anzahl gemessene Reflexe	1966	1962
Anzahl unabhängige Reflexe	1921	1890
R <sub>int</sub>	0,011	0,014
Beobachtete Reflexe $F > 2\sigma(F)$	1710	1703
Restelektronendichte (e Å <sup>-3</sup> )	0,8 > $\Delta\rho > -1,0$	1,3 > $\Delta\rho > -0,9$
R	0,075	0,046
wR	0,061	0,039
S	6,47	5,31

Tabelle 2. Atomkoordinaten und Parameter für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor (Å<sup>2</sup>) (Hamilton, 1959)

	x	y	z	U <sub>isq</sub>
(NEt <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>6</sub>				
Zr	0,2500	0,2500	0,0000	0,0412 (6)
Cl(1)	0,2906 (2)	0,2488 (3)	0,1799 (2)	0,073 (1)
Cl(2)	0,0826 (2)	0,2815 (2)	0,0392 (3)	0,075 (2)
Cl(3)	0,2156 (2)	0,0817 (2)	0,0046 (3)	0,073 (2)
N(1)	0,0000	0,007 (1)	0,2500	0,047 (7)
C(11)	0,087 (1)	-0,050 (1)	0,215 (1)	0,090 (8)
C(12)	0,059 (1)	-0,1211 (9)	0,132 (1)	0,070 (6)
C(13)	0,032 (1)	0,065 (1)	0,344 (1)	0,087 (7)
C(14)	0,1097 (9)	0,1346 (9)	0,318 (1)	0,074 (7)
N(2)	0,5000	0,010 (1)	0,2500	0,078 (9)
C(21)*	0,542 (2)	0,026 (2)	0,127 (2)	0,068 (9)
C(22)	0,607 (1)	0,095 (1)	0,125 (1)	0,087 (7)
C(23)*	0,583 (2)	-0,004 (2)	0,329 (2)	0,08 (1)
C(24)	0,647 (1)	-0,075 (1)	0,313 (1)	0,109 (9)
C(21a)*	0,454 (2)	0,097 (2)	0,275 (2)	0,09 (1)
C(23a)*	0,559 (2)	-0,076 (2)	0,258 (2)	0,074 (9)

	x	y	z	U <sub>isq</sub>
(NEt <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HfCl <sub>6</sub>				
Hf	0,2500	0,2500	0,0000	0,0409 (2)
Cl(1)	0,2900 (2)	0,2486 (3)	0,1801 (2)	0,072 (1)
Cl(2)	0,0829 (2)	0,2816 (2)	0,0383 (2)	0,072 (1)
Cl(3)	0,2161 (2)	0,0830 (2)	0,0043 (3)	0,070 (1)
N(1)	0,0000	0,007 (1)	0,2500	0,048 (7)
C(11)	0,0846 (9)	-0,052 (1)	0,220 (1)	0,082 (6)
C(12)	0,057 (1)	-0,124 (1)	0,138 (1)	0,083 (7)
C(13)	0,031 (1)	0,067 (1)	0,339 (1)	0,086 (6)
C(14)	0,1068 (9)	0,1392 (9)	0,315 (1)	0,080 (7)
N(2)	0,5000	0,012 (1)	0,2500	0,065 (9)
C(21)*	0,541 (2)	0,026 (2)	0,140 (2)	0,082 (9)
C(22)	0,605 (1)	0,097 (1)	0,130 (1)	0,083 (7)
C(23)*	0,580 (2)	-0,002 (2)	0,320 (2)	0,09 (1)
C(24)	0,644 (1)	-0,079 (1)	0,312 (1)	0,107 (8)
C(21a)*	0,455 (2)	0,110 (2)	0,260 (3)	0,10 (1)
C(23a)*	0,556 (2)	-0,080 (2)	0,254 (2)	0,074 (8)

\*Besetzungswahrscheinlichkeit 0,5.

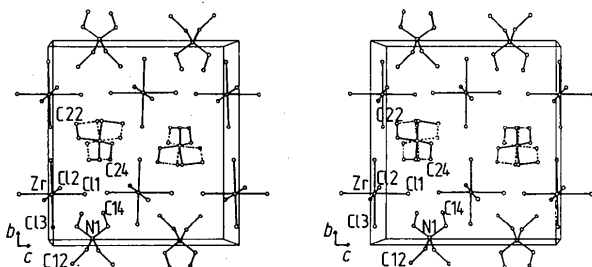
Fig. 1. Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von (NEt<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub>. Von den beiden fehlgeordneten Orientierungen des NEt<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ions an Atom N(2) ist eine gestrichelt gezeichnet.

Tabelle 3. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°)

Auf die Wiedergabe der relativ ungenauen Bindungswinkel im fehlgeordneten NEt<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ion wurde verzichtet

	(NEt <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>6</sub>	(NEt <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HfCl <sub>6</sub>
M—Cl(1)	2,443 (3)	2,444 (2)
M—Cl(2)	2,460 (3)	2,455 (3)
M—Cl(3)	2,487 (3)	2,468 (3)
N—C(11)	1,56 (2)	1,52 (2)
N—C(13)	1,56 (2)	1,53 (2)
N—C(21)	1,75 (3)	1,59 (3)
N—C(21a)	1,46 (3)	1,57 (3)
N—C(23)	1,57 (3)	1,47 (3)
N—C(23a)	1,50 (3)	1,54 (3)
C(11)—C(12)	1,55 (2)	1,55 (2)
C(13)—C(14)	1,53 (2)	1,52 (2)
C(21)—C(22)	1,36 (3)	1,38 (3)
C(21a)—C(22)	1,59 (4)	1,71 (5)
C(23)—C(24)	1,38 (3)	1,44 (4)
C(23a)—C(24)	1,43 (3)	1,46 (3)
Cl(1)—M—Cl(2)	90,6 (1)	90,6 (1)
Cl(1)—M—Cl(3)	90,7 (1)	90,7 (2)
Cl(2)—M—Cl(3)	89,4 (1)	89,6 (1)
C(11)—N(1)—C(13)	107,6 (8)	107,6 (7)
C(11)—N(1)—C(11')	116 (1)	111,1 (1)
C(11)—N(1)—C(13')	105,6 (8)	109,9 (7)
C(13)—N(1)—C(13')	115 (1)	110 (1)
N(1)—C(11)—C(12)	112 (1)	112 (1)
N(1)—C(13)—C(14)	112 (1)	115 (1)

Dehnicke, Fenske, Goesemann & Baum, 1989); [PMe(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub> (Schmidbauer, Pichl & Müller, 1986); Rb<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub>, Cs<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub> (Engel, 1935); (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub> (Ohashi, Yamanaka, Morimoto & Hattori, 1987). Andere Hexachlorohafnate: Bi<sub>10</sub>-(HfCl<sub>6</sub>)<sub>3</sub> (Friedman & Corbett, 1973); FeHfCl<sub>6</sub> (Berdonosov, Kharisov, Lebedev & Melikhov, 1987).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- BERDONOSOV, S. S., KHARISOV, B. I., LEBEDEV, V. YA. & MELIKHOV, I. V. (1987). *Zh. Neorg. Khim.* **32**, 1260–1261.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1897.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- ENGEL, G. (1935). *Z. Kristallogr.* **90**, 341–373.
- FRIEDMAN, R. M. & CORBETT, J. D. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 1134–1139.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- HARTMANN, E., DEHNICKE, K., FENSKE, D., GOESEMANN, H. & BAUM, G. (1989). *Z. Naturforsch. Teil B*, **44**, 1155–1160.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Bericht ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VSTA.
- OHASHI, M., YAMANAKA, S., MORIMOTO, Y. & HATTORI, M. (1987). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 2387–2390.
- PABST, I., BEN GHOLZEN, H. & FUESS, H. (1987). *Z. Kristallogr.* **178**, 180.
- SCHMIDBAUR, H., PICHL, R. & MÜLLER, G. (1986). *Z. Naturforsch. Teil B*, **41**, 395–397.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programm für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.
- SOWA, H., DRÜCK, U. & KUTOĞLU, A. (1981). *Cryst. Struct. Commun.* **10**, 699–703.