

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.

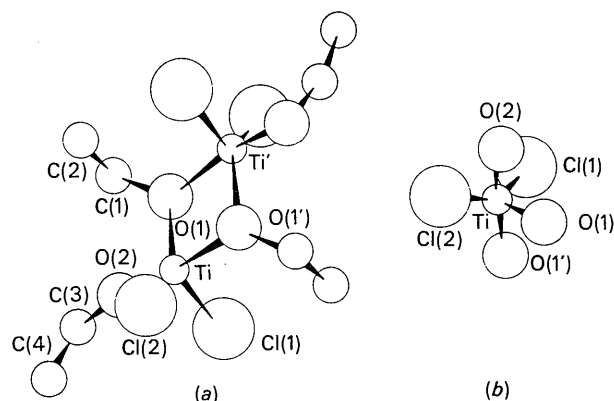


Fig. 1. Strukturmodell des $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (a) und Konfiguration am Titan (b).

- 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:

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

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

Ti ist in Form einer tetragonalen Pyramide von vier Cl-Atomen in der Basis und einem O-Atom in der Spitze umgeben. Der Winkel O-Ti-Cl(1) beträgt annähernd 102°. Wichtige Abstände des Anions sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2. *Abstände am Anion*

Ti—Cl(1)	2,34 Å
Ti—Cl(2')	2,32
Ti—O	1,79
Cl(1)—Cl(2)	3,24

Der relativ kurze Bindungsabstand Ti—O = 1,79 Å deutet auf eine zusätzliche $\pi\pi$ - $d\pi$ -Bindung zwischen Titan und Sauerstoff. Das grosse Tetraäthylammonium-Kation könnte verantwortlich gemacht werden für die Ausbildung der monomeren Struktur, denn nach spektroskopischen Untersuchungen (Feltz, 1967) am $[\text{NH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_4\text{O}]$ und $\text{Rb}_2\text{TiCl}_4\text{O}$ liegt es nahe, dass es bei diesen Verbindungen zu einer Wechselwirkung zwischen den Anionen und zur Ausbildung von Sauerstoffbrücken kommen wird, wobei sich die Koordinationszahl am Titan auf 6 erhöhen müsste.

Die schwach grünliche, stark hygroskopische Verbindung $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{VCl}_4\text{O}$ (Feltz, 1966) mit 4-wertigem Vanadin

kristallisiert in der gleichen Raumgruppe wie $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{TiCl}_4\text{O}$. Die Gitterparameter sind:

$$a = b = 10,12 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$c = 12,68 \pm 0,04$$

$$V = 1299 \text{ \AA}^3$$

$$\rho_{\text{exp}} = 1,23 \text{ g.cm}^{-3}$$

Auf Grund des Vergleiches der Intensitäten aus Weissenberg-Böhm-Aufnahmen um [110] (0.-2. Schicht) von beiden Verbindungen darf auf Isomorphie zwischen $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{TiCl}_4\text{O}$ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{VCl}_4\text{O}$ geschlossen werden. Danach liegen auch in der Vanadinverbindung isolierte VCl_4O -Gruppen mit tetragonal-pyramidaler Anordnung vor.

Herrn Professor Dunken danken wir für die Unterstützung bei den Untersuchungen und Herrn Dr Feltz für die Präparation der Substanzen.

Literatur

FELTZ, A. (1965). *Z. anorg. allg. Chem.* **334**, 242.

FELTZ, A. (1966). Persönliche Mitteilung.

FELTZ, A. (1967). *Z. Chem.* **7**, 158.

Acta Cryst. (1968). **B24**, 283

A reinvestigation of the crystal structure of decammine- μ -amido-dicobalt pentanitrate*. By WILLIAM P. SCHAEFER†, A. W. CORDES‡ and RICHARD E. MARSH, *Gates and Crellin Laboratories of Chemistry, California Institute of Technology, Pasadena, California, U.S.A.*

(Received 18 July 1967)

The crystal structure of $(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{NH}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)_5$ has been reinvestigated. A satisfactory refinement has been carried out in space group $P4_2/mnm$, based on three-dimensional Fe $K\alpha$ data collected on an automated diffractometer; the R index is 0.076 for 357 reflections. Although the dimensions of the cation are similar to those found earlier by Vannerberg, its orientation within the cell is different. The cation is severely strained, the Co—N(bridge) distances being 2.06 Å and the Co—N—Co angle 153°. The crystals are approximately isostructural with those of the corresponding O_2 -bridged compound; they probably contain a small and variable amount of water of crystallization.

As part of a program of investigation on bridged dicobalt compounds, we have reinvestigated the crystal structure of decammine- μ -amido-dicobalt pentanitrate,



Although we find the molecular structure to be very similar to that reported in an earlier investigation (Vannerberg, 1963), the crystal structure is significantly different.

Experimental

Crystals of the red compound, in the form of thin needles and small prisms, were kindly furnished by Professor C. Brubaker. The analysis for cobalt was reported as 19.1%; calculated for the anhydrous nitrate, 19.2%. Pre-

liminary Weissenberg photographs of several crystals all showed tetragonal symmetry but with appreciable variations in diffraction patterns, both in regard to intensities and cell dimensions; the variations were particularly large in going from a needle-shaped crystal (for which reflections $hk0$ with $h+k$ odd were unobservably weak) to a prismatic crystal (for which many such reflections could be observed, although they were of low intensity). All the data on which this report is based were obtained from a needle-shaped crystal; the intensities are in good general agreement with the values reported by Vannerberg (1963).

Unit-cell dimensions were measured on a diffractometer with Fe $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$). Our values are $a = 11.79$, $c = 8.27 \text{ \AA}$, both ± 0.01 ; Vannerberg reports $a = 11.68 \pm 0.03$, $c = 8.28 \pm 0.02 \text{ \AA}$. This discrepancy is within the variation we find among different crystals.

Intensity data were collected on a Datex-automated General Electric diffractometer using MnO_2 -filtered iron radiation. (Attempts were first made to collect the data with the use of copper radiation, but the crystal deteriorated extensively during the process.) The crystal was cut to an approximate cube, about 0.1 mm on an edge ($\mu t \approx 0.3$). A periodic check of a standard reflection showed an ap-

* Contribution no. 3535 from the Gates and Crellin Laboratories. This work was supported in part by Grant GP-5768 from the National Science Foundation.

† Present address: Department of Chemistry, University of California, Davis, California, U.S.A.

‡ Present address: Department of Chemistry, University of Arkansas, Fayetteville, Arkansas, U.S.A.