

Kristall- und Molekülstruktur von Tris-(*S*-methyl-äthylen-1,2-dithiolato)-rhodium

VON R. RICHTER, J. KAISER UND J. SIELER

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, 701 Leipzig, DDR

UND L. KUTSCHABSKY

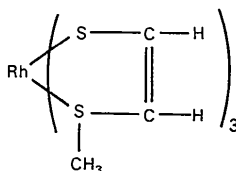
Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für physikalische Chemie, 1199 Berlin-Adlershof, DDR

(Eingegangen am 19. November 1974; angenommen am 30. Januar 1975)

The crystal structure of tris-(*S*-methylene-1,2-dithiolato)rhodium $\text{RhS}_6\text{C}_9\text{H}_{15}$ has been determined by three-dimensional X-ray analysis with film data. The crystals are cubic, space group $Pa\bar{3}$ with eight molecules in a cell of dimension $a = 14.577 \pm 0.001 \text{ \AA}$. The structure has been solved by Patterson and Fourier syntheses and refined by the block-diagonal least-squares method on 1150 independent reflexions. Hydrogen atoms were located in a difference electron density map. The final R value including the unobserved reflexions is $R = 0.10$. The most important feature of the structure is the nearly octahedral coordination polyhedron. This coordination geometry indicates that there are no interligand sulphur-sulphur interactions in the chelate if the sulphur atoms in a dithiolate ligand are bonded to alkyl groups. The structure of the title compound shows a much greater similarity to the anionic than to the neutral tris(dithiolene) chelates.

Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen an Dithiolenchelaten führten wir eine Röntgenkristallstrukturanalyse von Tris-(*S*-methyl-äthylen-1,2-dithiolato)-rhodium $\text{RhS}_6\text{C}_9\text{H}_{15}$ durch.



Dieses Chelat gehört zu einer neuen Klasse von Chelaten ungesättigter zweizähliger Dithiolat-Liganden, bei denen eines der beiden Mercaptidschwefelatome veräthert ist (Heber & Hoyer, 1973).

Diese Chelatklasse steht in enger struktureller Beziehung zur Klasse der Dithiolenchelate (Hoyer, Dietzsch & Schroth, 1971).

Ziel der Untersuchung waren die strukturelle Aufklärung dieser Halbätherchelate und ihre Beziehungen zur Klasse der Dithiolenchelate. Insbesondere interessierte die Koordinationsgeometrie des Schwefelpolyeders, d.h. ob ähnlich wie in den neutralen Tris-Dithiolenchelaten eine trigonal-prismatische Anordnung der Ligatoren vorliegt oder ob das Koordinationspolyeder ein mehr oder weniger verzerrtes Oktaeder ist (Eisenberg, 1970). Durch die Ermittlung genauer Bindungslängen und -winkel sollte im Vergleich mit den Strukturen der Tris-Dithiolenchelate der Bindungscharakter in diesen Halbätherchelaten diskutiert werden.

Experimentelles

Die Kristalle wurden aus dem Natriumsalz des Monothioäthers und $\text{RhCl}_3 \cdot \text{aq.}$ hergestellt und aus Petroläther umkristallisiert (Heber & Hoyer, 1973). Die Substanz kristallisiert in roten, gut ausgebildeten Kristallen mit oktaedrischem Habitus, die Kantenlängen bis 0,7 mm erreichen. Reflexgoniometrische Vermessungen machten kubische Symmetrie wahrscheinlich, die durch Schwenk- und Weissenberg-Aufnahmen bestätigt wurde. Die Gitterkonstante wurde durch eine Guinier-Aufnahme bestimmt. Die Messung der Dichte erfolgte durch Flotation in Zinkchlorid-Lösung. Die Kristalldaten sind in Tabelle 1 angeführt (Richter, Sieler & Kaiser, 1973).

Tabelle 1. Kristalldaten von $\text{RhS}_6\text{C}_9\text{H}_{15}$

Tris-(<i>S</i> -methyl-äthylen-1,2-dithiolato)-rhodium	
$\text{RhS}_6\text{C}_9\text{H}_{15}$	$a = 14,577 (1) \text{ \AA}$
$M = 418,4$	$V = 3097,5 \text{ \AA}^3$
Kubisch	$D_m = 1,78 (1) \text{ g cm}^{-3}$
Auslöschungen:	$D_x = 1,79$
$hk0$ für $h = 2n + 1$	$Z = 8$
$0kl$ für $k = 2n + 1$	$\mu(\text{Cu K}) = 163,9 \text{ cm}^{-1}$
$h0l$ für $l = 2n + 1$	$F(000) = 1680$
Raumgruppe: $Pa\bar{3}$ (No. 205)	

Die Intensitätsdaten wurden mittels Equi-Inclination-Weissenbergaufnahmen nach der Multiple-Film-Methode gesammelt. Registriert wurden die reziproken Gitterschichten $hk0$ bis $hk12$. Alle Aufnahmen wurden mit ungefilterter Cu K -Strahlung hergestellt. Die Schwärzungen wurden mittels Photometer gemessen und in Intensitäten umgerechnet. Sehr schwache Reflexe wurden visuell unter Zuhilfenahme einer kali-

brierten Intensitätskala geschätzt. Den zufällig ausgelöschten Reflexen wurde die Hälfte der kleinsten geschätzten Intensität als I(hkl) zugeordnet. Korrigiert wurden die Intensitäten mittels Lorentz- und Polarisationsfaktor und einem die Kα1, α2-Aufspaltung berücksichtigenden Faktor. Zum Angleich der Weissenberg-Aufnahmen verschiedener reziproker Gitter-

schichten wurde die in der Kristallklasse m3 gültige Beziehung

I(hkl) = I(khl) = I(lhk) ≠ I(hlk) = I(khl) = I(lkh)

genutzt.

Auf eine Absorptionskorrektur musste verzichtet werden, da kein geeignetes Rechenprogramm zur Ver-

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren (x 10)

Table with multiple columns containing numerical data for observed and calculated structure factors. The columns are organized in groups, likely representing different reciprocal lattice points or reflections. The data includes observed values (F_o) and calculated values (F_c) for various hkl indices.

fügung stand. Aus dem linearen Absorptionskoeffizienten $\mu = 163,9 \text{ cm}^{-1}$ berechnet sich eine hinsichtlich der Genauigkeit der gemessenen Intensitäten optimale Kristallgröße von 0,12 mm. Da die Größe des verwendeten Kristalls in dieser Größenordnung lag und die Oktaedergestalt des Kristalls in grober Näherung einer Kugel gleicht, war zu erwarten, dass die Fehler durch Absorption die Strukturbestimmung nicht wesentlich beeinflussen. Der für die Rechnungen verwendete Datensatz (1150 Reflexe, davon 285 nicht beobachtet) wurde durch Mittelung aller infolge der dreizähligen Achse äquivalenten Reflexe gewonnen.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratom-Methode. Aus dem Vergleich der Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle und der Zähligkeit der allgemeinen Punktlage in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ folgt, dass die Rhodiumatome die spezielle Punktlage $8(c)$ (x, x, x) besetzen müssen. Die Rhodiumatome liegen somit auf den Raumdiagonalen der kubischen Elementarzelle, und das Chelatmolekül muss aus kristallographischen Gründen eine durch das Zentralatom verlaufende dreizählige Drehachse besitzen.

Zur Bestimmung der Rhodiumkoordinaten und zum Auffinden weiterer Atome wurde eine dreidimensionale Patterson-Synthese berechnet. Aus dieser Patterson-Synthese konnten die Koordinaten des Rhodium- und der Schwefelatome bestimmt werden. Eine dreidimensionale Fourier-Synthese, die mit den Phasen dieser Atome gerechnet wurde, lieferte die Koordinaten aller übrigen Nicht-Wasserstoffatome. Die endgültigen Parameter für die Nicht-Wasserstoffatome wurden durch Block-Diagonal-Least-Squares-Verfeinerung aller Reflexe gewonnen. Die dabei minimalisierte Funktion war $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$. Zur Wichtung wurde die Funktion $1/w = 1/\{1 + [(|F_o| - P_2)/P_1]^2\}^{1/2}$ mit den Parametern $P_1 = 65,2$ und $P_2 = 32,6$ verwendet. Mit isotropen Temperaturfaktoren wurde nach drei Zyklen Konvergenz erreicht. Der R -Wert betrug in diesem Stadium $R(\sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|) = 0,13$. Zu diesem Zeitpunkt wurde beobachtet, dass die $|F_o|$ -Werte der stärksten Reflexe systematisch niedriger ausfielen als die zugehörigen $|F_c|$ -Werte. Die Verfeinerung wurde deshalb durch Anwendung einer Korrektur für sekundäre Extinktion fortgesetzt (Stout & Jensen, 1969). Nach einem weiteren isotropen Least-Squares-Zyklus fiel R auf $R = 0,10$. Der Versuch, die Verfeinerung durch anisotrope Temperaturfaktoren fortzuführen, brachte keine besseren Resultate.

Mit den Strukturparametern der letzten Least-Squares-Rechnung wurde eine dreidimensionale Differenz-Fourier-Synthese berechnet, um die Wasserstoffatome zu lokalisieren. Während um die Methylgruppen drei Peaks klar die Wasserstofflagen angeben, sind die Wasserstoffatome an der Äthylengruppe nur ungenau zu lokalisieren. Da die Qualität der Intensitätsdaten zu gering für eine genaue Lokalisierung der Wasser-

stoffatome war, wurde kein Versuch unternommen, die Koordinaten der Wasserstoffatome zu verfeinern.

Die beobachteten und berechneten Strukturparameter sind in Tabelle 2 und die Parameter in Tabelle 3 aufgeführt.

Zu den Rechnungen wurden die Programme der CPA-Programmbibliothek verwendet, die eine Modi-

Tabelle 3. Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren mit e.s.d.

	x/a	y/b	z/c	$B (\text{\AA}^2)$
Rh	0,12296 (5)	0,12296 (5)	0,12296 (5)	1,94 (2)
S(1)	0,0920 (2)	0,1478 (2)	-0,0346 (2)	2,74 (4)
S(2)	0,2741 (2)	0,1653 (2)	0,0959 (2)	2,81 (4)
C(1)	0,1954 (9)	0,1897 (9)	-0,0773 (9)	3,74 (21)
C(2)	0,2714 (8)	0,1920 (8)	-0,0199 (8)	3,45 (21)
C(3)	0,0182 (8)	0,2462 (9)	-0,0571 (8)	3,78 (20)
H(C1)	0,210	0,214	-0,141	
H(C2)	0,335	0,217	-0,059	
H(C3)	0,045	0,285	-0,015	
H'(C3)	0,047	0,274	-0,120	
H''(C3)	-0,042	0,233	-0,060	

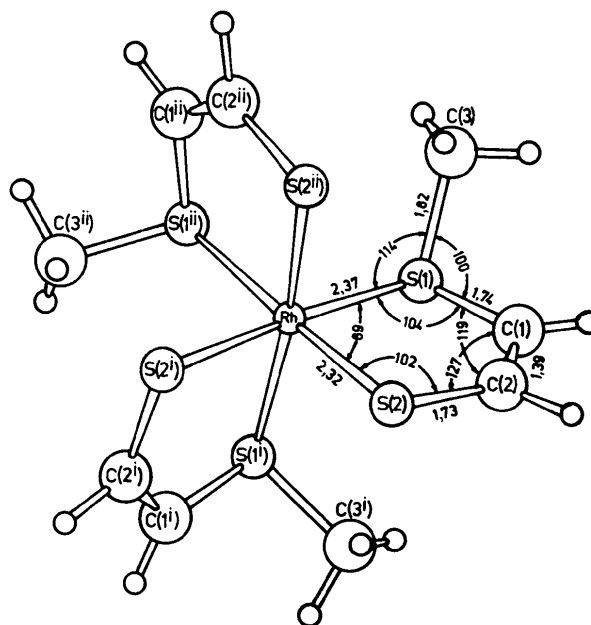


Fig. 1. Molekülstruktur von $\text{RhS}_6\text{C}_9\text{H}_{15}$ (Projektion in Richtung der dreizähligen Achse).

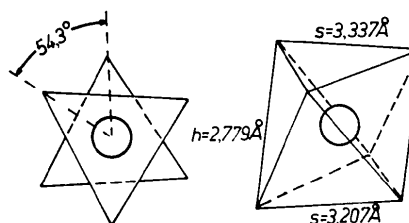


Fig. 2. Koordinationspolyeder in $\text{RhS}_6\text{C}_9\text{H}_{15}$.

fizierung der NRC-Programmbibliothek darstellt (Ahmed, Hall, Pippy & Saunderson, 1966).

Resultate

Fig. 1 zeigt die Molekülstruktur und Tabelle 4 gibt die intramolekularen Abstände und Winkel und wichtige intermolekulare Abstände an. Die hochgestellten Indizes *i* bzw. *ii* an den Atombezeichnungen geben dabei die zur Punktlage (*xyz*) bzgl. der dreizähligen Symmetrie äquivalenten Punktlagen (*yzx*) bzw. (*zxy*) an. Die Strukturanalyse zeigt, dass die Substanz diskrete Moleküle bildet. Für eine Dimerisierung gibt es keine Hinweise, der kürzeste Rhodium-Rhodium-Abstand beträgt 6,21 Å.

Tabelle 4. Bindungslängen und -winkel mit *e.s.d.*

Intramolekulare Abstände (Å)			
Rh—S(1)	2,369 (3)	S(1)—S(1 ⁱ)	3,337 (4)
Rh—S(2)	2,322 (3)	S(2)—S(2 ⁱ)	3,207 (4)
S(1)—C(3)	1,82 (1)	C(1)—H(C1)	1,02
S(1)—C(1)	1,74 (1)	C(2)—H(C2)	1,15
S(2)—C(2)	1,73 (1)	C(3)—H(C3)	0,92
C(1)—C(2)	1,39 (2)	C(3)—H'(C3)	1,09
S(1)—S(2)	3,276 (4)	C(3)—H''(C3)	0,90

Intramolekulare Winkel (°)			
S(1)—Rh—S(2)	88,6 (1)	S(1)—C(1)—H(C1)	129
Rh—S(1)—C(1)	103,6 (4)	S(2)—C(2)—H(C2)	122
Rh—S(2)—C(2)	101,7 (4)	C(2)—C(1)—H(C1)	112
S(1)—C(1)—C(2)	118,9 (9)	C(1)—C(2)—H(C2)	111
S(2)—C(2)—C(1)	126,9 (9)	S(1)—C(3)—H(C3)	97
C(3)—S(1)—C(1)	99,8 (6)	S(1)—C(3)—H'(C3)	103
C(3)—S(1)—Rh	114,0 (4)	S(1)—C(3)—H''(C3)	115

Intermolekulare Abstände (Å)			
I	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
II	$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{2} - y$	\bar{z}
III	\bar{x}	$\frac{1}{2} + y$	$\frac{1}{2} - z$
IV	$\frac{1}{2} - x$	\bar{y}	$\frac{1}{2} + z$
V	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}
VI	$\frac{1}{2} - x$	$\frac{1}{2} + y$	<i>z</i>
VII	<i>x</i>	$\frac{1}{2} - y$	$\frac{1}{2} + z$
VIII	$\frac{1}{2} + x$	<i>y</i>	$\frac{1}{2} - z$

Atom 1	Atom 2	Symmetrieoperator	Abstand (Å)
S(2)	H'(C3 ⁱⁱ)	VIII	2,99
S(2 ⁱ)	H'(C3)	VII	2,99
S(2 ⁱⁱ)	H'(C3 ⁱ)	VI	2,99
S(2)	H(C1 ⁱⁱ)	VIII	3,10
S(2 ⁱ)	H(C1)	VII	3,10
S(2 ⁱⁱ)	H(C1 ⁱ)	VI	3,10
S(2)	H''(C3)	II	3,11
S(2 ⁱ)	H''(C3 ⁱ)	IV	3,11
S(2 ⁱⁱ)	H''(C3 ⁱⁱ)	III	3,11
H(C1)	H(C2 ⁱ)	IV	2,5
H(C1 ⁱ)	H(C2 ⁱⁱ)	III	2,5
H(C1 ⁱⁱ)	H(C2)	II	2,5
H(C2)	H''(C3)	II	2,6
H(C2 ⁱ)	H''(C3 ⁱ)	IV	2,6
H(C2 ⁱⁱ)	H''(C3 ⁱⁱ)	III	2,6
H(C1)	H(C1 ⁱ)	IV	2,7
H(C1 ⁱ)	H(C1 ⁱⁱ)	II	2,7
H(C1 ⁱⁱ)	H(C1 ⁱ)	III	2,7

Die Molekülstruktur zeichnet sich durch eine angenähert oktaedrische Anordnung der Schwefel-Liganden um das Zentralatom aus. Zur genauen Charakterisierung des Koordinationspolyeders wurden die Parameter φ und *s/h* berechnet (Stiefel & Brown,

1972): φ hat einen Wert von $\varphi = 54,3^\circ$ und zeigt damit nur eine Abweichung von ca 6° gegenüber dem Wert von $\varphi = 60^\circ$ für das Oktaeder. Für das *s/h*-Verhältnis existieren zwei Werte von 1,16 und 1,20. Der Mittelwert von *s/h* = 1,18 weicht ebenfalls nur wenig vom *s/h*-Verhältnis des Oktaeders (1,22) ab. Fig. 2 zeigt das Koordinationspolyeder.

Es existieren zwei signifikant verschiedene Rhodium-Schwefel-Abstände, wobei der Abstand zwischen dem Rhodiumatom und den Thioätherschwefelatomen mit 2,369 Å deutlich grösser ist als der Abstand zu den Mercaptidschwefelatomen, der nur 2,322 Å beträgt. Beide Werte sind mit den einzigen erfassten referierten Rhodium-Schwefel-Abständen in Tris-Chelaten vergleichbar. Im Tris(dithioacetylacetonato)-rhodium(III) liegen die Rhodium-Schwefel-Abstände zwischen 2,314 und 2,333 Å (Beckett & Hoskins, 1972). Diese Abstände stimmen auch gut mit der Summe der Paulingschen Kovalenzradien für Rhodium und Schwefel überein: 2,36 Å (Pauling, 1962).

Der Abstand zwischen dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe und dem Schwefelatom zeigt den für S-C-Einfachbindungen typischen Wert von 1,82 Å. Die S-C-Abstände im Chelatring sind als nicht verschieden anzusehen und zeigen einen Wert, der zwischen S-C-Einfachbindung (1,81 Å) und S-C-Doppelbindung (1,61 Å) liegt. Sie sind dagegen praktisch gleich dem S-C-Abstand in Heteroaromaten wie Thiophen (1,73 Å) und lassen damit auf Doppelbindungsanteile schliessen (Sutton, 1958). Der C-C-Abstand im Chelatring liegt ebenfalls zwischen C-C-Einfachbindung (1,54 Å) und C-C-Doppelbindung (1,33 Å) und fällt fast mit dem C-C-Abstand in Aromaten wie Benzol (1,395 Å) zusammen.

Die intramolekularen S-S-Abstände zeigen drei signifikant verschiedene Werte (3,337, 3,276, 3,207 Å), je nachdem, ob die beteiligten Schwefelatome beide veräthert sind, nur eines davon oder gar keines von beiden. Die Mercaptidschwefelatome liegen dabei einander am nächsten.

Das gesamte Molekül besitzt eine kristallographisch geforderte exakte C_3 -Symmetrie. Die Methylgruppen sind *facial* (*cis*) angeordnet. Fig. 1 zeigt das Chelatomkül in Richtung der dreizähligen Drehachse projiziert. Die Bindungswinkel entsprechen im wesentlichen den Erwartungen: Der S-Rh-S-Winkel im Chelatring beträgt $88,6^\circ$ und liegt damit nahe bei 90° , wie für eine exakt oktaedrische Koordination zu erwarten wäre. Die S-C-C-Winkel, die bei einer sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome 120° betragen sollten, haben Werte von $118,9^\circ$ und $126,9^\circ$, wobei die Unterschiede auf den asymmetrischen Bau des Liganden zurückgeführt werden müssen. Die Methylgruppe bildet mit dem Chelatring einen Winkel von 100° , was für eine sp^3 -Hybridisierung des Thioätherschwefels spricht. Die Chelatringe sind in Näherung eben gebaut. Die durch die fünf Atome Rh, S(1), S(2), C(1), C(2) gelegte Least-Squares-Ebene hat die Gleichung

Die Abstände zu dieser Ebene sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5. Abstände der Atome von der besten Ebene des Chelatrings (Å)

Rh	-0,024 (1)	C(1)	-0,039 (12)
S(1)	0,036 (3)	C(2)	0,012 (12)
S(2)	0,014 (3)	C(3)	-1,508 (13)

$$0,2423X - 0,94444Y - 0,2222Z + 1,6328 = 0.$$

Fig. 3 zeigt die Kristallstruktur, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit die dreizähligen Achsen nicht eingezeichnet wurden. Die Substanz kristallisiert in einem Molekülgitter. Die kürzesten intermolekularen Kontakte (S-H, H-H) sind normal und liegen durchweg im Bereich van-der-Waalsscher Abstände.

Diskussion

Als erste Struktureigenschaften sollen die Bindungslängen diskutiert werden. Die Bindungslängen im Liganden sprechen für eine Delokalisierung der Elektronen im Chelatring, die durch den elektronischen Anschluss des Metalls wirksam wird. Zur Herausbildung des delokalisierten Elektronensystems tragen alle vier im Chelatring liegenden Atome des Liganden bei, so dass die vorgeschlagene Elektronendelokalisierung analog derjenigen in den 1,3-Dithiolium-Kationen ist (Schrauzer & Mayweg, 1965). Unterstützt wird die Schlussfolgerung auf Elektronendelokalisierung in den Chelatringen von 1,2-Dithiolhalbäther-Chelaten ferner durch die NMR- und IR-Spektren (Heber & Hoyer, 1973).

Als zweite Problematik ist die fast oktaedrische Koordinationsgeometrie zu diskutieren. Hierbei bietet sich ein Vergleich mit den strukturell ähnlichen Tris-Dithiolenchelaten an (Eisenberg, 1970). Alle bisher untersuchten neutralen Tris-Dithiolenchelate haben eine trigonal-prismatische Anordnung der Schwefel-Ligatoren, während alle anionischen Tris-Dithiolenchelate entweder eine Zwischenstellung zwischen trigonalem Prisma und Oktaeder einnehmen oder fast oktaedrisch sind. Als Ursache für das Auftreten trigonal-prismatischer Geometrie gelten Interligand-Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen, die stärker sind als die Abstossung zwischen den negativen Punktladungen, die zur oktaedrischen Geometrie führen würde. Durch Reduktion der Neutralchelate wird die Elektronendichte an den Schwefel-Ligatoren erhöht, so dass sich die elektrostatische Abstossung wesentlich verstärkt und die bindenden Interligand-Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen überkompensiert. Das Bindungssystem versucht, die elektrostatische Abstossung zu verkleinern und weicht deshalb zur oktaedrischen Koordination aus.

In dem untersuchten 1,2-Dithiolhalbäther-Chelat liegt nun ebenfalls ein oktaedrisches Koordinationspolyeder vor, was auf fehlende Interligand-Schwefel-

Schwefel-Wechselwirkungen schliessen lässt. Allerdings sind die Gründe dafür anderer Natur als in den di- und trianionischen Tris-Dithiolenchelaten. Die Alkylierung der Hälfte der Schwefelatome führt offensichtlich zu einer Verringerung der Elektronendichte an den betroffenen Schwefelatomen, da zur Bindung der Alkylgruppe ein freies Elektronenpaar des Schwefelatoms benutzt wird. Wie ESCA-Untersuchungen zeigen, kann diese Verringerung auch nicht durch Elektronenzug vom Metallatom rückgängig gemacht werden (Leonhardt *et al.*, 1973; Grim, Matienzo & Swartz, 1972). Infolge der Verringerung der Elektronendichte sollte deshalb der Thioätherschwefel durch geringere elektrostatische Abstossung für bindende Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen begünstigt sein. Ein Blick auf die Interligand-Schwefel-Schwefel-Abstände widerlegt das: Die Thioätherschwefelatome sind signifikant weiter voneinander entfernt (3,337 Å) als die Mercaptidschwefelatome (3,207 Å). Folglich unterbindet eine Alkylierung Interligand-Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen weitgehend, während für die nicht alkylierten Schwefelatome weiterhin zum mindesten teilweise solche Wechselwirkungen angenommen werden können. Als Bedingungen für bindende Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen muss man deshalb formulieren: 1. Vorliegen eines Mercaptidschwefels, 2. Weitgehend oxydierte Form des Chelats. Da in den Tris-1,2-Dithiolhalbäther-Chelaten die Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen zum Teil unterbunden sind, wird die Koordinationsgeometrie durch die elektrostatische Abstossung der Ligatoren bestimmt, was zur oktaedrischen Koordination führt.

Die Aussage, dass in den 1,2-Dithiolhalbäther-Chelaten die Koordinationsgeometrie im wesentlichen durch elektrostatische Abstossungskräfte zwischen den

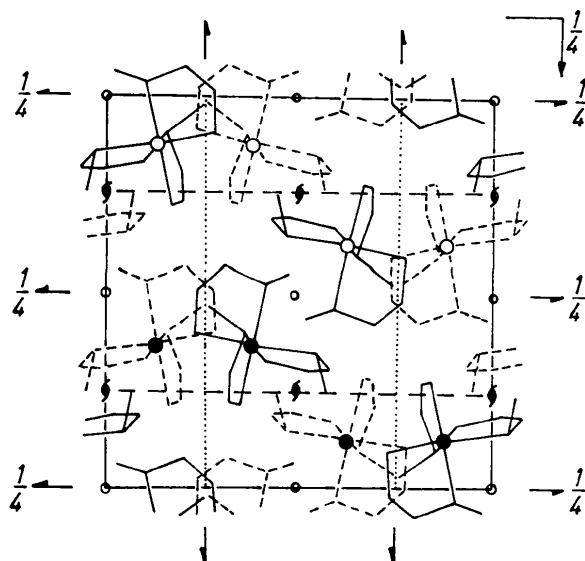


Fig. 3. Kristallstruktur von $\text{RhS}_6\text{C}_9\text{H}_{15}$.

Ligatoren bestimmt wird, lässt sich durch Untersuchungen von Kepert (1972) unterstützen. Kepert berechnete auf der Grundlage eines rein elektrostatischen Modells die Ligand-Ligand-Abstoßungsenergien für Tris-Chelate mit drei zweizähligen Liganden und zeigte, dass sich die Koordinationsgeometrie vom regulären Oktaeder ($\varphi=60^\circ$) zum trigonalen Prisma ($\varphi=0^\circ$) kontinuierlich ändert, wenn der auf den Metall-Ligator-Abstand normierte Intraligand-Ligand-Ligand-Abstand (bite) fortlaufend verkleinert wird. Die Berechnungen Keperts werden von einer ganzen Reihe von Strukturen sehr gut bestätigt. Die einzige Ausnahme bilden die neutralen Tris-Dithiolenchelate. Bei ihnen führt ein rein elektrostatisches Modell zu keiner vernünftigen Aussage. Für das untersuchte Tris-1,2-Dithiolhalbäther-Chelat dagegen gelten die Berechnungen Keperts: Der Winkel φ , der 54° beträgt, errechnet sich aus den Graphiken Keperts zu 56° . Daraus kann geschlossen werden, dass die Koordinationsgeometrie der Tris-1,2-Dithiolhalbäther-Chelate im wesentlichen durch elektrostatische Abstoßungskräfte bestimmt wird und Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen keine Bedeutung besitzen.

Aus diesem Grund zeigt die ermittelte Struktur des Tris-(S-methyl-äthylen-1,2-dithiolato)-rhodium eine weit größere Ähnlichkeit mit anionischen Tris-Dithiolenchelaten als mit den formal gleich geladenen neutralen Tris-Dithiolenchelaten.

Die Autoren danken Herrn Dr R. Heber, Karl-Marx-Universität, Leipzig, für die Überlassung des Kristallmaterials, Herrn Prof. Dr E. Höhne, Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin-Adlershof, für

wertvolle Diskussionen und Herrn Dr Gy. Argay, Ungarische Akademie der Wissenschaften, Budapest, für die Anfertigung der Fig. 1 (Johnson, 1965).

Literatur

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & SAUNDERSON, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. National Research Council, Ottawa.
- BECKETT, R. & HOSKINS, D. F. (1972). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8**, 683-686.
- EISENBERG, R. (1970). *Prog. Inorg. Chem.* **12**, 295-369.
- GRIM, S. O., MATIENZO, L. J. & SWARTZ, W. E. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 5116-5117.
- HEBER, R. & HOYER, E. (1973). *J. prakt. Chem.* **315**, 106-124.
- HOYER, E., DIETZSCH, W. & SCHROTH, W. (1971). *Z. Chem.* **11**, 41-53.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory ORNL-3794.
- KEPERT, D. L. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 1561-1563.
- LEONHARDT, G., DIETZSCH, W., HEBER, R., HOYER, E., HEDMAN, J., BERNTSSON, A., KLASSON, M., NILSSON, R. & NORDLING, C. (1973). *Z. Chem.* **13**, 24-26.
- PAULING, L. (1962). *Die Natur der chemischen Bindung*, S. 235. Weinheim: Verlag Chemie.
- RICHTER, R., SIELER, J. & KAISER, J. (1973). *Z. Chem.* **13**, 147-148.
- SCHRAUZER, G. N. & MAYWEG, V. P. (1965). *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 1483-1489.
- STIEFEL, E. I. & BROWN, G. F. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 434-436.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1969). *X-ray Structure Determination*, pp. 410-412. London: Macmillan.
- SUTTON, L. E. (1958). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, pp. S18, M164. London: The Chemical Society.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 1647

Structure Cristalline de $\text{Co}_{0,25}\text{TiS}_2$

PAR MICHEL DANOT ET RAYMOND BREC

Laboratoire de Chimie Minérale A, E.R.A. n° 472, U.E.R. de Chimie, B.P. 1044, 44037 Nantes Cedex, France

(Reçu le 26 novembre 1974, accepté le 7 février 1975)

The crystal structure of $\text{Co}_{0,25}\text{TiS}_2$ has been refined using the intensity data collected, with Zr-filtered Mo $K\alpha$ radiation, from a crystal grown by a transport method involving iodine. The cell dimensions are: $a=11.78\pm 0.01$, $b=6.810\pm 0.005$, $c=11.24\pm 0.01$ Å and $\beta=90.3\pm 0.1^\circ$. The structure was refined in space group $C2/m$. The final R value is 0.051 for 670 independent reflexions. Cobalt occupies octahedral holes of the sulphur hexagonal close packing in the empty metallic layers of the TiS_2 structure. No perfect ordered arrangement is observed; octahedral holes are more or less occupied: the occupancy ratio is 0.46 for two of them, 0.11 for two more, and varies from 0.21 to 0.26 for the 12 others. The sulphur octahedra are distorted.

La structure CdI_2 du disulfure de titane est assimilable à un modèle NiAs à lacunes ordonnées: une couche sur deux des sites octaédriques de l'empilement hexagonal compact de soufre est occupée par le titane, l'autre est vide.

L'occupation par le fer, le cobalt et le nickel des sites octaédriques primitivement vides est possible: tel est le sens des études menées par Plovnick, Vlasse & Wold (1968) sur les phases $\text{M}_{0,50}\text{TiX}_2$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$), par l'un de nous sur l'ensemble des systèmes