

**STRUKTURCHEMIE TITANORGANISCHER VERBINDUNGEN:  
 MOLEKÜL- UND KRISTALLSTRUKTUR VON  
 $[\{(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$**

ULF THEWALT\* und BERNHARD KEBBEL

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung, Universität Ulm, 7900 Ulm-Donau (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 3. November 1977)

**Summary**

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  and cobaltous perchlorate react in aqueous solution to give  $[\{(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (I). Compound I crystallizes in the orthorhombic space group *Fdd2* with *Z* 8 and lattice parameters *a* 28.893(5), *b* 17.433(4), *c* 10.312(3) Å. Results of an X-ray analysis of I (*R* 0.061): the (crystallographic) symmetry of the complex cation is *C*<sub>2</sub>-2; Ti exhibits pseudo-tetrahedral coordination with a water molecule as one of the ligands; Ti—μ-O distance 1.83 Å; Ti—μ-O—Ti angle 176°; the geometry of the  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$  unit in I corresponds closely to that in  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ .

**Zusammenfassung**

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  reagiert in wässriger Lösung mit Kobalt-perchlorat zu  $[\{(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (I). Der Komplex I kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Fdd2* mit *Z* 8 und den Gitterkonstanten *a* 28.893(5), *b* 17.433(4), *c* 10.312(3) Å. Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von I (*R* 0.061): Das Komplexkation besitzt die (kristallographische) Eigensymmetrie *C*<sub>2</sub>-2; Ti ist annähernd tetraedrisch koordiniert, wobei der eine Ligand ein Wassermolekül ist; Ti—μ-O—Abstand 1.83 Å, Ti—μ-O—Ti Winkel 176°; die Geometrie der  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ -Einheit in I stimmt nahezu mit derjenigen in  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  überein.

**Einleitung**

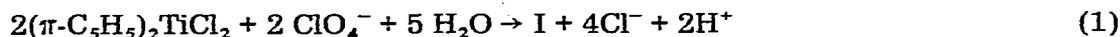
Über den zweikernigen Organotitankomplex  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}]_2\text{O}$  wird bereits in einem 1953 angemeldeten Patent [1] berichtet. Die Komplexe  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}]_2\text{O}$  mit X = Br, J, NO<sub>3</sub> sind besonders leicht durch die Umsetzung von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  mit NaBr, NaJ bzw. NaNO<sub>3</sub> in wässriger Lösung darstellbar. Sie kristallisieren dabei mit 3 (X = Br, J) bzw. 4 (X = NO<sub>3</sub>) mol H<sub>2</sub>O je mol Kom-

plex aus. Beim Erhitzen oder beim Umkristallisieren dieser Produkte aus Aceton erhält man die wasserfreien Verbindungen [2,3]. Ausser den genannten kennt man die Zweikernkomplexe  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}]_2\text{O}$  mit  $\text{X} = \text{CN}$  [4],  $\text{NCO}$  [4],  $\text{NCS}$  [4,5]. Bei einer 1954 von Wilkinson und Birmingham [6] als  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{Br})\text{-TiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  formulierten Verbindung, die beim Einengen einer wässrigen Lösung von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBr}_2$  auskristallisiert, handelt es sich wahrscheinlich um den oben genannten Zweikernkomplex  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBr}]_2\text{O} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  [7].

Wir haben nun einen weiteren Komplex des in Frage stehenden Typs dargestellt, und zwar den Komplex mit  $\text{X} = \text{ClO}_4$  und 4 mol  $\text{H}_2\text{O}$ . Da es uns jedoch zweifelhaft erschien, dass seine Struktur durch die der Elementaranalyse entsprechende Formel  $\{(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{ClO}_4)\text{Ti}\}_2\text{O} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  richtig wiedergegeben wird, haben wir eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Diese sollte neben der Frage, ob die  $\text{Ti-O-Ti}$ -Brücke linear oder gewinkelt ist, insbesondere klären, wie, bzw. ob die Perchloratgruppen an die Titanzentren gebunden sind und welche Funktion den Wassermolekülen in der Verbindung zukommt. Im Laufe der Untersuchung ergab sich, dass die dem Komplex tatsächlich zukommende Formel  $[\{(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ist.

## Ergebnisse und Diskussion

$[\{(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{O}]^{2+}(\text{ClO}_4^-)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (I) bildet sich in Form orange-farbener Kristalldrusen innerhalb einiger Stunden nach dem Versetzen einer gesättigten wässrigen Lösung von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  mit festem  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Die Reaktion lässt sich wie folgt formulieren (Gl. 1).



Die Kristalle sind an der Luft stabil. Die kristallographischen Daten sowie Details zu den Röntgenmessungen und über das Lösen und Verfeinern der Struktur sind im experimentellen Teil zusammengestellt.

Ein Blick auf Fig. 1, eine Projektion der Kristallstruktur, zeigt, dass I aus den Komplexkationen  $[\{(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\}_2\text{O}]^{2+}$ , aus Perchloratanionen und aus Kristallwassermolekülen aufgebaut ist. Dem ionischen Bau entsprechend schmilzt I beim Erhitzen nicht, sondern färbt sich nur dunkel (bei langsamen Hochheizen) bzw. verpufft unter Feuererscheinungen oberhalb etwa  $140^\circ\text{C}$  (bei raschem Erhitzen). In Fig. 2 ist ein einzelnes Kation mit seinem Nummerierungsschema dargestellt. Das Kation besitzt die kristallographische Eigensymmetrie  $C_2\text{-}2, *$ , wobei die durch O(1) verlaufende molekulare und eine raumgruppenbedingte zweizählige Achse zusammenfallen.

Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bedingt durch die hohen thermischen Schwingungen der C-Atome der Cyclopentadienylringe und der O-Atome des  $\text{ClO}_4^-$ -Anions, sind die  $\text{Ti-C}$ -,  $\text{C-C}$ - und  $\text{Cl-O}$ -Abstände und die entsprechenden Winkel mit relativ grossen Ungenauigkeiten behaftet. Den unterschiedlichen Grössen chemisch äquivalenter Abstände und

\* Dies folgt aus der Tatsache, dass die experimentell bestimmte Zahl  $Z$  der Formeleinheiten pro Elementarzelle mit 8 gerade halb so gross wie die allgemeine Zähligkeit der relevanten Raumgruppe  $Fdd2$  ist, dass dementsprechend das Komplexkation ein zweizähliges Punktsymmetrieelement besitzen muss, und dass schliesslich eine zweizählige Symmetrieachse das einzige in  $Fdd2$  enthaltene derartige Symmetrieelement ist.

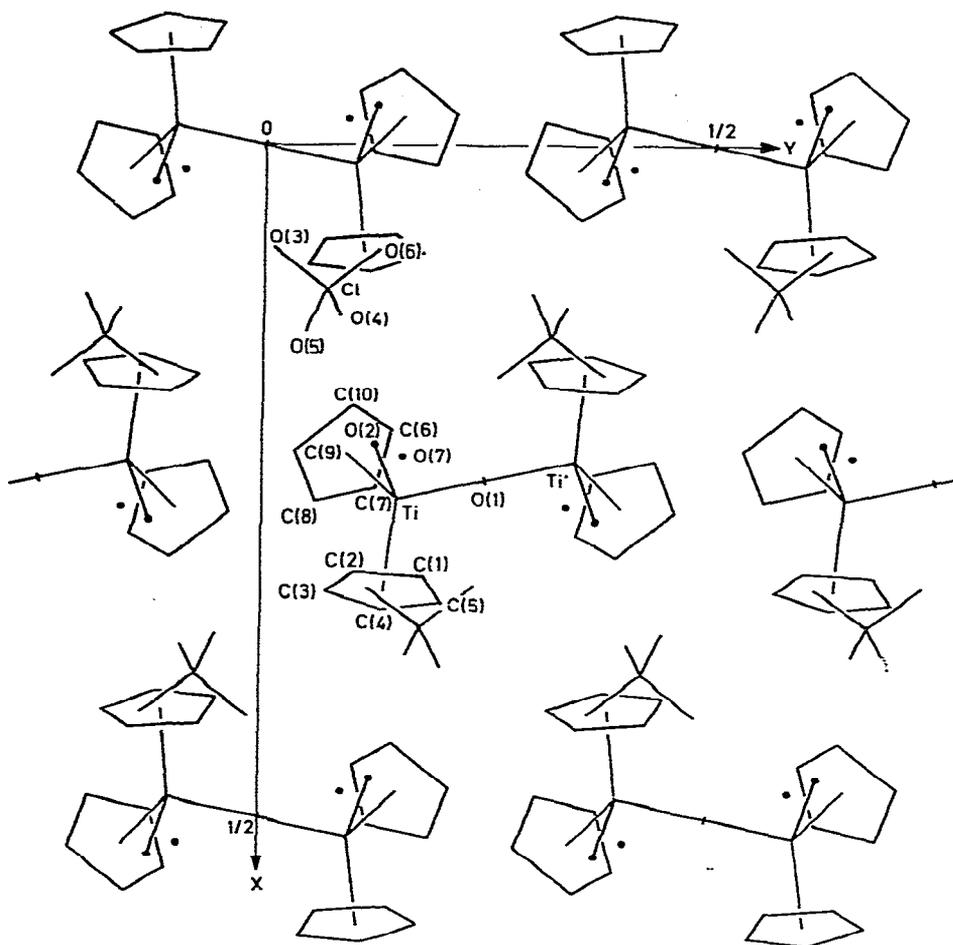


Fig. 1. Projektion der Kristallstruktur entlang der z-Achse. Die zweizähligen Symmetrieachsen laufen parallel z durch die Brücken-O-Atome der Kationen.

Winkel messen wir daher keine chemische Signifikanz bei. Die Atome des C(1)-Ringes liegen praktisch in einer Ebene (Abweichungen (in Å) von der besten C(1)···C(5)-Ebene: C(1)  $-0.014$ , C(2)  $-0.002$ , C(3)  $0.016$ , C(4)  $-0.024$ , C(5)  $0.024$ ). Die Abweichungen der Atome C(5) bis C(10) von ihrer besten Ebene sind alle  $<0.01$  Å. Wie die folgende Gegenüberstellung zeigt, unterscheiden sich die Anordnungen der Liganden um das Ti-Atom in I und in  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  [8] nur unwesentlich: Abstände Ti-Ringzentrum in I:  $2.11$  und  $2.04$  Å, in  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ :  $2.06$  Å, Winkel  $Z_1\text{-Ti-Z}_2$  in I:  $134.9^\circ$ , in  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ :  $131.0^\circ$  ( $Z$  = Schwerpunkt eines  $\text{C}_5$ -Ringes). Dem  $\text{O}(1)\text{-Ti-O}(2)$ -Winkel in I mit  $94.3^\circ$  entspricht der  $\text{Cl-Ti-Cl}$ -Winkel in  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  mit  $94.5^\circ$ . Wie in  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  sind auch in I die  $\text{C}_5$ -Ringe auf Lücke angeordnet; vergl. Fig. 3. Es ist anzunehmen, dass die beiden  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})$ -Gruppen des Komplexkations in Lösung nicht starr aneinander gebunden sind, sondern dass sie sich mehr oder weniger frei um die  $\mu\text{-O-Ti}$ -Achsen drehen können. Die im Kristall realisierte Konformation dürfte dadurch bedingt sein, dass sie zu einem Maximum

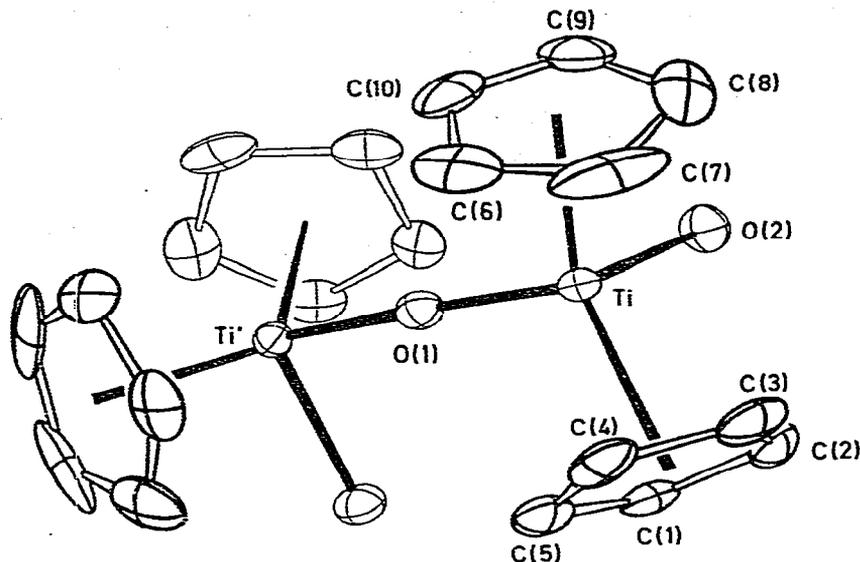


Fig. 2. Ein einzelnes Komplexkation. Die thermischen Ellipsoide sind entsprechend 30prozentiger Wahrscheinlichkeit mit Hilfe des ORTEP-Programmes [17] gezeichnet.

der Gitterenergie führt. Die Ti—O—Ti'-Gruppe besitzt einen Bindungswinkel von  $175.8(5)^\circ$  und ist somit nahezu linear. In der verwandten Verbindung  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_2]_2\text{O}$  ist die Ti—O—Ti-Gruppe, entsprechend dem Zusammenfallen eines raumgruppenbedingten Symmetriezentrums mit dem Brücken-Sauerstoffatom linear, jedenfalls im festen Zustand [9,10].

TABELLE 1

DIE WESENTLICHEN BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL DES KATIONS<sup>a</sup>

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
Ti—O(1)	1.829(2)	C(5)—C(1)	1.342(15)
Ti—O(2)	2.129(6)	C(6)—C(7)	1.292(29)
Ti—Z(1)	2.113	C(7)—C(8)	1.481(27)
Ti—Z(2)	2.040	C(8)—C(9)	1.452(21)
Ti—C(1)	2.454(9)	C(9)—C(10)	1.267(18)
Ti—C(2)	2.467(10)	C(10)—C(6)	1.375(19)
Ti—C(3)	2.405(9)		
Ti—C(4)	2.347(8)	Atome	Winkel (°)
Ti—C(5)	2.433(8)	O(1)—Ti—O(2)	94.3(3)
Ti—C(6)	2.332(10)	O(1)—Ti—Z(1)	106.4
Ti—C(7)	2.302(23)	O(1)—Ti—Z(2)	107.6
Ti—C(8)	2.339(14)	O(2)—Ti—Z(1)	101.1
Ti—C(9)	2.417(14)	O(2)—Ti—Z(2)	104.9
Ti—C(10)	2.363(12)	Z(1)—Ti—Z(2)	134.9
C(1)—C(2)	1.409(12)	Ti—O(1)—Ti'	175.8(5)
C(2)—C(3)	1.363(17)		
C(3)—C(4)	1.447(17)		
C(4)—C(5)	1.384(16)		

<sup>a</sup> Z(1) und Z(2) sind die Schwerpunkte der C(1) bzw. C(6) enthaltenden C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringe.

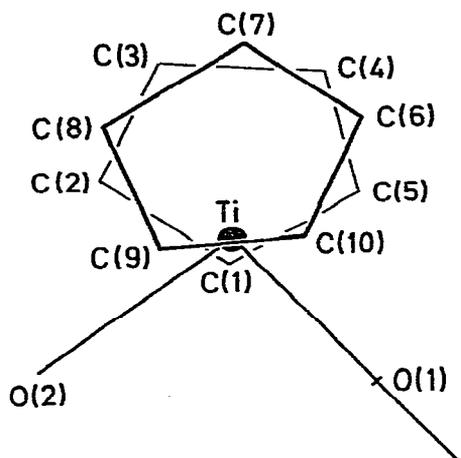


Fig. 3. Projektion entlang der Linie, welche die Schwerpunkte der beiden  $C_5H_5$ -Ringe sind auf Lücke angeordnet.

Zwischen Kationen, Anionen und Kristallwassermolekülen treten mehrere kurze, z.T. als H-Brücken deutbare Abstände auf:

$$O(2) \cdots O(5) \ 2.77, \quad O(2) \cdots O(7) \ 2.61, \quad O(7) \cdots O(4) \ 3.14,$$

$$O(7) \cdots O(3; -x + 1/4, y + 1/4, z + 1/4) \ 2.93,$$

$$O(7) \cdots O(3; x + 1/4, -y + 1/4, z + 1/4) \ 3.48,$$

$$O(7) \cdots O(6; x + 1/4, -y + 1/4, z + 1/4) \ 3.01 \text{ \AA}.$$

I ist unseres Wissens die erste titanorganische Verbindung, für die die Koordination eines Wassermoleküls an ein Ti(IV)-Zentrum gefunden, bzw. bewiesen ist. Es liegt nun nahe, anzunehmen, dass Wassermoleküle als Liganden auch in anderen Komplexen mit der  $(\pi-C_5H_5)_2Ti(IV)$ -Gruppe eine Rolle spielen können, wobei ihre Funktion in der Vervollständigung eines Koordinationstetraeders um das Ti-Atom besteht. Dies dürfte insbesondere Spezies betreffen, die in wässrigen Lösungen von  $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2$  vorliegen. Denkbare ionische Spezies sind:  $[(\pi-C_5H_5)_2Ti(Cl)H_2O]^+$ ,  $[(\pi-C_5H_5)_2Ti(H_2O)_2]^{2+}$  und  $[(\pi-C_5H_5)_2Ti(OH)H_2O]^+$ . Die diesen Komplexkationen am nächsten kommende, in der Literatur angegebene Formulierung ist " $(\pi-C_5H_5)_2TiOH^+(aq)$ " [11]. Der einfache Zusammenhang zwischen dem pH-Wert einer wässrigen Lösung von  $(\pi-C_5H_5)_2TiCl_2$  und ihrer Konzentration  $c$ ,  $pH = -\log c$  wird bei [12] durch die Reaktion 2 gedeutet.



Plausibler scheinen uns nun jedoch die Formulierungen 3 und/oder 4 zu sein.



Möglicherweise spielen auch zweikernige Komplexe oder Komplexkationen

eine Rolle (vergl. die in der Einleitung erwähnte Bildung von  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBr}]_2\text{O} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in wässrigen Lösungen von  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBr}_2$  sowie Gl. 1).

Die vorliegende Untersuchung lässt weiter vermuten, dass der von Samuel [2] als  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{NO}_3)]_2\text{O} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  formulierte Komplex analog zu I gebaut ist und durch die Formel  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}](\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  dargestellt wird. Entsprechendes trifft sicherlich auch für andere Oxoanionen und  $\text{H}_2\text{O}$  enthaltende Komplexe mit dem  $\{(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{IV})\}$ -Gerüst zu.

### Experimentelles

**Darstellung.** 0.50 g (2 mmol)  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  werden in 10 ml siedendes Wasser gegeben. Die heiss filtrierte Lösung wird in einem verschliessbaren Fläschchen mit 0.56 g (1.5 mmol)  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  versetzt. Man lässt bei Raumtemperatur 24 h stehen. Die an den Gefässwänden gewachsenen Kristalle werden dann abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Ausbeute 0.21 g (32%). Die Mutterlauge enthält noch grössere Mengen des Komplexes. Analyse: Gef.: C, 37.5; H, 4.4; Cl, 11.0; Ti, 14.7.  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{O}_{13}\text{Ti}_2$  ber.: C, 37.35; H, 4.38; Cl, 11.02; Ti, 14.90%.

**IR-Spektrum.** Das Spektrum wurde an einem KBr-Pressling mit einem Perkin-Elmer 577-Gerät aufgenommen. Banden, die auch bei  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  auftreten, sind mit einem Sternchen versehen. Die Bande bei  $715 \text{ cm}^{-1}$  wird einer Ti—O—Ti-Schwingung zugeordnet [2]. 398m, 582m, 613m, 715vs, 810\*vs, 920w, 1004\*vw, 1038\*vw, 1105vs, 1355\*w, 1428\*s, 1620m, 2500—3600vs mit überlagertem Peak bei  $3090^* \text{ cm}^{-1}$ .

**Kristallographische Messungen.** Die meist plättchenförmig ausgebildeten Kristalle besitzen orthorhombische Symmetrie, wobei die *a*-Achse senkrecht auf der Grundfläche steht. Aus Weissenberg-Aufnahmen ergab sich entsprechend den systematischen Auslösungen (*hkl* fehlt, falls nicht vom *ggg*- oder *uuu*-Typ, *Ok*l fehlt für  $k + l \neq 4n$ , *hOl* fehlt für  $h + l \neq 4n$ ), dass die Raumgruppe *Fdd2* ist. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und basierte auf den  $2\theta$ -Werten von 11 Reflexen, die auf einem Pickér-FACS-1-Diffraktometer vermessen wurden (Mo- $K_\alpha$ ;  $\lambda$  0.71069 Å); *a* 28.893(5), *b* 17.433(4), *c* 10.312(3) Å. Die mittels der Schwebemethode in  $\text{CHBr}_3$ /Petroläther gemessene Dichte beträgt  $D_m$  1.64  $\text{g cm}^{-3}$ , und die mit *Z* 8 berechnete Dichte ist  $D_x$  1.645  $\text{g cm}^{-3}$ . Die Intensitätsdaten wurden auf dem genannten Gerät gesammelt (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\theta - 2\theta$ -Betrieb, *b* annähernd parallel  $\phi$ ). Übliche Korrekturen einschliesslich einer Absorptionskorrektur (letztere mit Hilfe des Programmes ORABS [13]). Die weiteren Rechnungen basierten auf allen 1114 im Bereich  $\theta < 24^\circ$  gesammelten unabhängigen Reflexen.

Die Struktur wurde mittels der Schweratomtechnik bestimmt und mittels der kleinsten Quadrate-Methode verfeinert. H-Atome wurden nicht berücksichtigt. Der abschliessende *R*-Wert beträgt 0.061 ( $R = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum \|F_o\|$ ). Maximale Abweichung vom Nullniveau in einer abschliessenden  $\Delta F$ -Synthese 0.58 e Å<sup>-3</sup>. Zu den Fourier- und Verfeinerungs-Rechnungen wurde das Programmsystem von Sheldrick benutzt [14]. Formfaktoren stammen aus [15,16].

Die Atomparameter sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

TABELLE 2  
ORTS- UND TEMPERATURPARAMETER DER ATOME <sup>a</sup>

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
<i>Kation</i>									
Tl	0.2643(1)	0.1478(1)	1/4	0.029(1)	0.037(1)	0.032(1)	0.001(1)	-0.001(1)	-0.003(1)
O(1)	1/4	1/4	0.2453(7)	0.032(3)	0.049(3)	0.033(3)	0.003(2)	0	0
O(2)	0.2219(2)	0.1258(4)	0.4147(6)	0.048(3)	0.055(2)	0.049(4)	-0.004(2)	0.010(3)	0.007(3)
C(1)	0.3220(3)	0.1836(5)	0.4137(11)	0.043(4)	0.037(4)	0.064(6)	0.003(3)	-0.022(4)	-0.008(4)
C(2)	0.3171(3)	0.1033(5)	0.4223(11)	0.034(4)	0.072(5)	0.068(6)	0.008(3)	-0.010(4)	0.025(4)
C(3)	0.3317(3)	0.0742(5)	0.3066(14)	0.042(4)	0.067(5)	0.104(8)	0.025(4)	-0.009(5)	-0.012(5)
C(4)	0.3447(3)	0.1372(7)	0.2227(12)	0.034(4)	0.136(8)	0.057(6)	0.028(5)	0.007(4)	0.025(6)
C(5)	0.3399(2)	0.2025(5)	0.2979(12)	0.028(3)	0.076(5)	0.085(7)	-0.004(3)	-0.007(4)	0.015(5)
C(6)	0.2547(5)	0.1290(11)	0.0277(10)	0.075(7)	0.156(9)	0.024(4)	-0.035(7)	0.001(5)	-0.032(6)
C(7)	0.2671(5)	0.0642(13)	0.0775(22)	0.089(7)	0.163(10)	0.116(10)	0.033(7)	-0.044(7)	-0.116(9)
C(8)	0.2290(7)	0.0385(6)	0.1634(17)	0.208(11)	0.036(4)	0.108(10)	-0.036(6)	-0.076(10)	-0.006(5)
C(9)	0.1943(5)	0.0983(8)	0.1530(14)	0.087(7)	0.107(7)	0.064(7)	-0.046(6)	-0.014(6)	-0.010(6)
C(10)	0.2115(4)	0.1468(5)	0.0751(11)	0.082(7)	0.069(5)	0.050(6)	0.010(4)	-0.036(5)	-0.017(5)
<i>Anion</i>									
Cl	0.1069(1)	0.0722(1)	0.5315(2)	0.044(1)	0.070(1)	0.040(1)	-0.001(1)	0.001(1)	-0.004(1)
O(3)	0.0778(6)	0.0106(9)	0.5563(19)	0.199(9)	0.173(9)	0.192(11)	-0.192(8)	0.109(9)	-0.077(9)
O(4)	0.1305(4)	0.0886(6)	0.6506(11)	0.130(7)	0.119(7)	0.064(6)	0.005(5)	-0.030(6)	-0.015(5)
O(5)	0.1379(3)	0.0500(7)	0.4374(12)	0.066(4)	0.151(8)	0.100(8)	-0.026(5)	0.026(5)	-0.046(6)
O(6)	0.0788(6)	0.1306(10)	0.4984(17)	0.213(11)	0.170(9)	0.121(9)	0.101(9)	-0.061(9)	-0.003(9)
<i>Kristallwasser</i>									
O(7)	0.2316(3)	0.1548(6)	0.6612(11)	0.092(6)	0.122(7)	0.062(6)	0.017(5)	0.013(4)	-0.012(5)

<sup>a</sup> Die Temperaturfaktoren haben die Form  $T = \exp \{-2\pi^2(U_{11}h^2 + \dots + 2U_{23}hk) \cdot c^*\}$ .

## Dank

Zu grossem Dank sind wir Herrn Prof. Dr. C.E. Bugg, University of Alabama, Birmingham, verpflichtet, der für uns die Röntgenintensitäten gemessen hat. Weiterhin danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung der Untersuchung.

## Literatur

- 1 J.C. Thomas und G.M. Whitman, E.I. du Pont de Nemours and Co., U.S. Patent. 2 983 740 (1953/61).
- 2 E. Samuel, Bull. Soc. Chim. Fr., (1966) 3548.
- 3 D. Nath, R.K. Sharma und A.N. Bhat, Inorg. Chim. Acta, 20 (1976) 109.
- 4 R.S.P. Coutts und P.C. Waiies, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 3 (1967) 1.
- 5 S.A. Giddings, Inorg. Chem., 6 (1967) 849.
- 6 G. Wilkinson und J.M. Birmingham, J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 4281.
- 7 A.N. Nesmeyanov, O.V. Nogina und V.A. Dubovitskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1968) 527.
- 8 A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriaga-Molina, R. Ropai und I. Bernal, Can. J. Chem., 53 (1975) 1622.
- 9 P. Corradini und G. Allegra, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 5610.
- 10 U. Thewalt und D. Schomburg, J. Organometal. Chem., 127 (1977) 169.
- 11 G. Doyle und R.S. Tobias, Inorg. Chem., 6 (1967) 1111.
- 12 Y.Y. Israeli, Bull. Soc. Chim. Fr., (1966) 837.
- 13 D.J. Wehe, W.R. Busing and H.A. Levy, ORABS, Report ORNL-TM-229, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1962.
- 14 G.M. Sheldrick, Cambridge, unveröffentlicht.
- 15 D.T. Cromer und J.T. Waber, Acta Crystallogr., 18 (1965) 104.
- 16 D.T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys., 53 (1970) 1891.
- 17 C.K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.