

Acta Cryst. (1970). B26, 81

Die Struktur von DL- μ -Hydroxo-di- μ -nitro-bis(triamminkobalt)(3+)-trichlorid-hydrat*

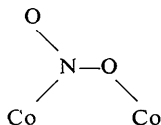
VON ULF THEWALT†

A. A. Noyes Laboratory of Chemical Physics, California Institute of Technology,
Pasadena, California 91109, U.S.A.

(Eingegangen am 5. Dezember 1968 und wiedereingereicht am 27. März 1969)

DL- μ -Hydroxo-di- μ -nitro-bis(triammincobalt)(3+)-trichloride hydrate, $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{OH})(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with $a=9.70$, $b=6.73$, $c=24.57$ Å and $\beta=104.3^\circ$; there are four formula units in the cell. The structure was determined by the heavy-atom method and refined by three-dimensional least-squares calculations. The final R index for 1397 observed reflections of non-zero weight is 0.067.

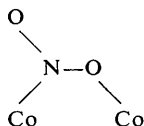
Within the cation the nitro groups form unsymmetrical bridges between the cobalt atoms:



The 'anti' orientation of these bridges offers the reason for the chirality of the cation. The compound investigated is the racemate. The N-O distances in the bridges are considerably longer (1.29 and 1.30 Å) than the N-O distance in the nitrite ion (1.24 Å). The *exo* N-O bonds on the other hand are shorter (1.20 and 1.21 Å).

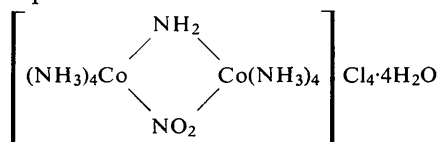
Einleitung

Infrarot-spektroskopische Untersuchungen an NO_2 -verbrückten Kobaltkomplexen haben nahegelegt, dass die NO_2 -Gruppe unsymmetrisch zwischen den Kobaltatomen angeordnet ist:



(Nakamoto, Fujita & Murata, 1958; Chatt, Duncan, Gatehouse, Lewis, Nyholm, Tobe, Todd & Venanzi, 1959).

Dies wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse an dem Komplex

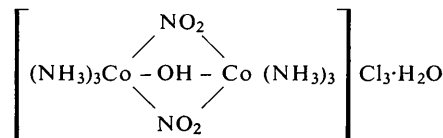


bestätigt (Thewalt & Marsh, 1967).

Nimmt man an, dass in einem di- μ - NO_2 -Komplexation beide verbrückenden Nitro-Gruppen die gleiche unsymmetrische Anordnung wie in dem nur eine μ - NO_2 -Gruppe enthaltenden Kation besitzen, so muss die Existenz von geometrischen und optischen Isomeren erwartet werden.

Zu finden, welches oder welche Isomere in der von Werner (1910) dargestellten Verbindung μ -Hydroxo-

di- μ -nitro-bis(triamminkobalt) (3+)-trichlorid-hydrat



tatsächlich vorliegt bzw. vorliegen, und um weiterhin zu sehen, ob die Annahme der unsymmetrischen μ - NO_2 -Koordination hier überhaupt zutrifft, wurde die vorliegende Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Experimentelles

μ -Hydroxo-di- μ -nitro-bis(triamminkobalt) (3+)-trichlorid-hydrat wurde nach Angaben Werners (1910) dargestellt und kristallisiert. Dabei wurden bis zu 1 mm lange teils gedrunken, teils nadelförmig, rundum ausgebildete, orangerote Kristalle erhalten. Die Kristalle sind monoklin-prismatisch mit **b** parallel der Nadelachse. Die folgenden Flächenformen wurden beobachtet: $\{001\}$, $\{100\}$, $\{012\}$, $\{\bar{1}02\}$ und $\{\bar{1}04\}$. Die Auslöschungen ($k0l$ fehlt für l ungerade und $0k0$ fehlt für k ungerade) in vorläufigen Weissenbergaufnahmen zeigten die Raumgruppe $P2_1/c$ an. Um genaue Gitterkonstanten zu erhalten, wurden Null-Zonenaufnahmen mit Cu-Strahlung um $[010]$ und $[100]$ mit einer speziellen, im hiesigen Institut gebauten Weissenberg-Kamera angefertigt. Hierbei waren die Filme in der Straumanis-Anordnung asymmetrisch um die Ein- und die Austrittsblende eingelegt.

Während Werner (1910) den Wassergehalt mit $\frac{1}{2}$ Molekül H_2O pro Kation angibt, zeigt der Vergleich von röntgenographischer und gemessener Dichte (nach der Schwebemethode bestimmt), dass ein Wassergehalt von 1 H_2O pro Kation eher den richtigen Wert dar-

* Contribution No. 3769 from the A. A. Noyes Laboratory of Chemical Physics. This work was supported by Grant GP-5768 from the National Science Foundation.

† Gegenwärtige Anschrift: Mineralogisches Institut der Universität Marburg, 355 Marburg, Deutschhausstr. 10, Deutschland.

stellt. Dies wurde auch im weiteren Verlauf der Strukturbestimmung bestätigt: sowohl das Kation als auch das Wassermolekül besitzen allgemeine Zähligkeit und sind somit gleich häufig im Kristallgitter vertreten.

Die Strukturbestimmung basiert auf Film- und Weissenberg-Aufnahmen wurden nach der Multifilm-Äquinclinations-Methode mit MnO_2 -gefilterter Fe- $K\alpha$ -Strahlung für die Schichten $0kl$ bis $2kl$ um a und $h0l$ bis $h4l$ um b angefertigt. Die Intensitäten wurden mit einer Vergleichsskala visuell geschätzt. Für beide Aufnahmereihen wurden fast zu Kugeln abgeschliffene Kristalle mit mittleren Radien von 0,009 bzw. 0,0055 cm verwendet. Einige Flächen waren gerade noch erkennbar, sodass die Kristalle ohne allzugrosse Schwierigkeiten parallel den gewünschten Achsen montiert werden konnten. An beiden Datensätzen wurden Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen (letztere entsprechend kugelförmigen Kristallen mit $\mu \cdot R = 1,31$ bzw. 0,80) vorgenommen.

Jedem Intensitätswert wurde eine geschätzte Standardabweichung zugeordnet (Sharma & McConnell, 1965). Die F_o^2 - und $\sigma(F_o^2)$ -Werte beider Messreihen wurden dann mittels der gemeinsamen Reflexe auf gleiches Niveau gebracht. 212 von den insgesamt 1587 erfassten unabhängigen Reflexen lagen unterhalb der Wahrnehmbarkeitsgrenze. Den unbeobachteten Reflexen wurden, in Abhängigkeit von θ , Mindestintensitäten zugeordnet.

Tabelle 1. Kristalldaten von DL- μ -Hydroxo-di- μ -nitro-bis(triamminkobalt) (3+)-trichlorid-hydrat

| | |
|---|--|
| $a = 9.705 \pm 0.001 \text{ \AA}$ | $\text{Co}_2\text{N}_8\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| $b = 6.735 \pm 0.001$ | M.G. 453.5 |
| $c = 24.573 \pm 0.001$ | $Z = 4$ |
| $\beta = 104.27 \pm 0.01^\circ$ | $F(000) = 920$ |
| Raumgruppe $P2_1/c$ | |
| $D_m = 1.94 \text{ g.cm}^{-3}$ | $D_x = 1.94 \text{ g.cm}^{-3}$ |
| $\lambda(\text{Cu } K\alpha_1) = 1.54051 \text{ \AA}$ | |
| $\lambda(\text{Cu } K\alpha_2) = 1.54433$ | |
| $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$ | |
| $\mu(\text{Fe } K\alpha) = 146 \text{ cm}^{-1}$ | |

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Strukturbestimmung erfolgte in der üblichen Weise nach der Schweratomtechnik. Zunächst wurden die

Kobalt-Atomlagen in einer dreidimensionalen Pattersonsynthese bestimmt.

Die Positionen der restlichen Atome (mit Ausnahme der Wasserstoffatome) ergaben sich aus zwei sukzessiven ($F_o - F_c$)-Synthesen. Hierzu waren die F_c 's mit den jeweils bereits bekannten Atomparametern berechnet worden. Sechs kleinste-Quadrate-Verfeinerungszyklen mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren führten dann zu einem R -Index von 0,106 ($R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum F_o}$).

Die hierbei und bei der folgenden Verfeinerung minimalisierte Grösse ist

$$\sum \frac{1}{\sigma^2(F_o^2)} \left(F_o^2 - \frac{F_c^2}{k^2} \right)^2.$$

k ist ein Skalenfaktor. Unbeobachtete Reflexe, für die $|F_c| \geq F_o$ war, wurden mit positivem Gewicht in die Verfeinerung eingeschlossen; für $|F_c| < F_o$ bekamen sie das Gewicht 0 zugeteilt.

Die benutzten Atomfaktoren für Co^{2+} , Cl^- , O und N sind den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) entnommen. Von der Co^{2+} Kurve wurden 1,74 e abgezogen, um dem reellen Teil der anomalen Dispersion Rechnung zu tragen. Die weiter unten benutzten Wasserstoff-Formfaktoren stammen von Stewart, Davidson & Simpson (1965). Alle Berechnungen wurden auf der IBM 7094 des California Institute of Technology mit von Herrn Dr R. E. Marsh und Mitarbeitern geschriebenen Programmen des CRYRM-Systems (Duchamp, 1964) durchgeführt.

Den bisher durchgeführten Schritten lagen die nicht bezüglich Absorption korrigierten F_o 's zugrunde. Die Tatsache, dass nach der Verfeinerung einige der Temperaturfaktoren negativ waren und die, dass insbesondere für die Temperaturfaktoren keine Konvergenz erreicht worden war, liessen es unbedingt nötig erscheinen, die im experimentellen Teil genannten Absorptionskorrekturen durchzuführen. Sechs Verfeinerungszyklen mit isotropen Temperaturfaktoren führten dann zu einem konvergenten Modell mit einem R -Index von 0,087. Dabei wurde dem Effekt der sekundären Extinktion (Zachariasen, 1963; Larson, 1967) mittels eines von Herrn R. Deverill geschriebenen Zusatzes zum CRYRM least-squares-Programm Rechnung ge-

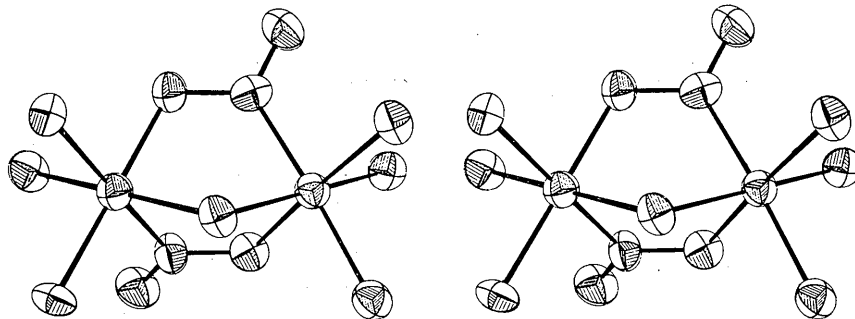


Fig. 1. Stereoezeichnung des Kations. Die Zeichnung wurde mit Hilfe eines von Johnson (1965) geschriebenen Programmes angefertigt.

tragen. Um die Wasserstoffatome der NH3-Gruppen zu finden, wurden sodann Differenz-Fourier-synthesen für die die Wasserstoffatome enthaltenden Ebenen berechnet. (Zur Lagebestimmung dieser Ebenen wurde eine ideal tetraedische Koordination an den Stickstoffatomen und ein N-H-Abstand von 1,0 Å zugrundegelegt).

In fünf der sechs Schnitte waren die H-Atome klar erkennbar. Die um ca. 120° auseinanderliegenden Gebiete erhöhter Elektronendichte waren auf oder nahe den Kreisen angeordnet, auf denen die H-Atome zu erwarten waren. Für die an N(5) gebundenen H-Atome

ergaben sich aus dem zugehörigen Schnitt zwei mögliche Anordnungen, die um ca. 60° gegeneinander gedreht waren. Für die folgenden Rechnungen wurden willkürlich die der einen dieser Anordnungen entsprechenden H-Atomkoordinaten benutzt. Einem weiteren Differenz-Fourierschnitt konnten die wahrscheinlichen Koordinaten des μ-Hydroxyo-Wasserstoffs entnommen werden.

Die H-Atome des Wassermoleküls O(4) liessen sich leicht lokalisieren und blieben deshalb unberücksichtigt.

Die gefundenen H-Atomkoordinaten wurden in den folgenden kleinste-Quadrate-Zyklen nicht verfeinert.

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren (x 10) Minuszeichen in der 10. Fo-Palste deuten auf un beobachtete Reflexe.

Table with multiple columns of numerical data representing observed and calculated structure factors. The table is organized into several sections, each with a header indicating the type of reflection (e.g., -0 0 L, -1 1 L, etc.). The data consists of observed values (F_o) and calculated values (F_c) for various hkl reflections. Some values are marked with minus signs to indicate unobserved reflections.

Bei den F_o -Berechnungen wurden die H-Atome jedoch berücksichtigt (mit $B=2,5 \text{ \AA}^2$).

Nach vier full-matrix-Zyklen mit anisotropen Temperaturfaktoren war Konvergenz erreicht. 173 Parameter wurden variiert: ein Skalenfaktor, ein der sekundären Extinktion Rechnung tragender Koeffizient und für alle Schweratome je drei Orts- und sechs Temperaturparameter.

Die maximalen Parameteränderungen während des letzten Zyklus überschritten in keinem Fall $\frac{1}{4}$ der zugehörigen Standardabweichungen. In einer abschliessend berechneten dreidimensionalen ($F_o - F_c$)-Synthese waren $+0,73$ und $-0,64 \text{ e. \AA}^{-3}$ die Extremwerte.

Der endgültige R -Index für alle 1397 Reflexe mit $w \neq 0$ beträgt $0,067$, und die Güte der Anpassung, $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n - p)]^{\frac{1}{2}}$, ist $1,8$ (n : Zahl der Beobachtungen, p : Zahl der Parameter). Für einige starke Reflexe (104, 212, 100, 020, 012) mit niedrigem θ sind

die F_o -Werte beträchtlich grösser als die $|F_c|$ -Werte. Eine Nachprüfung der Ausgangsintensitäten zeigte, dass diese Reflexe nur in jeweils den am schwächsten belichteten Filmen geschätzt werden konnten und somit mit relativ grossen Ungenauigkeiten behaftet sind. Da die Gewichte dieser Reflexe bei der kleinste-Quadrate-Verfeinerung ohnehin sehr klein waren, wurden diese Reflexe nicht gesondert behandelt.

Tabelle 2 zeigt die beobachteten und die berechneten Strukturparameter. Tabelle 3 enthält Lage- und Temperaturparameter der schweren Atome mit den zugehörigen Standardabweichungen. Tabelle 4 enthält die Koordinaten der H-Atome.

Die Standardabweichungen der Bindungslängen und -Winkel, berechnet aus den Standardabweichungen der Atomkoordinaten, liegen bei $ca. 0,008 \text{ \AA}$ für Abstände zwischen Co- und Liganden-Atomen, bei durchschnittlich $0,012 \text{ \AA}$ für Abstände zwischen leichteren

Tabelle 3. Lage- und Temperaturparameter der schweren Atome

Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich auf die letzte nach dem Dezimalpunkt angegebenen Stelle. Die hier benutzte Form des Temperaturfaktors ist $\exp[-0,25(h^2a^2B_{11} + \dots + 2klb^*c^*B_{23})]$.

| | x | y | z | B_{11} | B_{22} | B_{33} | B_{12} | B_{13} | B_{23} |
|-------|-------------|-------------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Co(1) | 0.1647 (2) | 0.2957 (2) | 0.1691 (1) | 2.5 (1) | 2.5 (1) | 2.6 (1) | 0.1 (1) | 0.5 (1) | -0.1 (1) |
| Co(2) | -0.1391 (2) | 0.3116 (2) | 0.0996 (1) | 2.5 (1) | 2.8 (1) | 2.9 (1) | 0.1 (1) | 0.6 (1) | 0.0 (1) |
| Cl(1) | 0.0842 (3) | 0.8186 (4) | 0.0598 (1) | 4.1 (1) | 2.4 (2) | 3.3 (1) | 0.1 (1) | 1.0 (1) | -0.1 (1) |
| Cl(2) | -0.4065 (3) | 0.2793 (4) | 0.2301 (1) | 3.2 (1) | 3.6 (2) | 3.8 (1) | -0.1 (1) | 0.4 (1) | -0.5 (1) |
| Cl(3) | -0.5024 (4) | 0.7437 (6) | 0.0494 (2) | 5.3 (2) | 8.1 (3) | 9.5 (3) | 1.4 (2) | 1.2 (2) | 3.4 (2) |
| N(1) | 0.2956 (9) | 0.4668 (11) | 0.1430 (3) | 3.0 (4) | 2.7 (4) | 3.4 (4) | 0.3 (4) | 0.6 (3) | 0.0 (3) |
| N(2) | 0.2809 (8) | 0.0663 (12) | 0.1651 (3) | 2.6 (4) | 3.3 (5) | 2.9 (3) | 0.6 (4) | 0.5 (3) | 0.2 (3) |
| N(3) | 0.2646 (9) | 0.3347 (11) | 0.2467 (3) | 3.2 (4) | 3.7 (5) | 3.1 (4) | 0.0 (4) | 1.1 (3) | -0.2 (3) |
| N(4) | -0.1751 (9) | 0.4765 (11) | 0.0329 (3) | 4.0 (4) | 2.4 (4) | 2.2 (3) | 0.2 (4) | 0.8 (3) | 0.6 (3) |
| N(5) | -0.2077 (8) | 0.0746 (12) | 0.0540 (3) | 2.5 (4) | 3.3 (5) | 3.3 (4) | -0.5 (4) | 0.0 (3) | 0.2 (3) |
| N(6) | -0.3279 (9) | 0.3650 (13) | 0.1117 (3) | 2.8 (4) | 4.0 (5) | 4.1 (4) | 0.9 (4) | 1.5 (3) | 0.4 (4) |
| N(8) | 0.0279 (9) | 0.1345 (13) | 0.1920 (3) | 3.4 (4) | 2.6 (5) | 3.3 (4) | -0.1 (4) | 1.5 (4) | -0.4 (4) |
| N(8') | -0.0702 (9) | 0.5373 (14) | 0.1445 (3) | 2.7 (4) | 3.1 (5) | 3.5 (4) | 0.4 (4) | 0.1 (3) | -0.3 (4) |
| O(1) | -0.1039 (7) | 0.1435 (10) | 0.1648 (3) | 2.4 (3) | 3.4 (4) | 3.5 (3) | 0.2 (3) | 0.6 (3) | 0.1 (3) |
| O(1') | 0.0591 (7) | 0.5312 (9) | 0.1756 (3) | 3.5 (4) | 3.0 (4) | 3.3 (3) | 0.4 (3) | 1.1 (3) | -0.4 (3) |
| O(2) | 0.0536 (8) | 0.0124 (11) | 0.2294 (3) | 4.2 (4) | 4.5 (4) | 4.5 (3) | 0.6 (3) | 0.5 (3) | 1.7 (3) |
| O(2') | -0.1388 (9) | 0.6843 (12) | 0.1471 (3) | 5.1 (5) | 2.9 (4) | 5.0 (4) | 1.0 (4) | 0.9 (3) | -0.3 (3) |
| O(3) | 0.0510 (6) | 0.2744 (9) | 0.0947 (2) | 2.7 (3) | 3.3 (3) | 1.7 (3) | 0.5 (3) | 0.7 (2) | -0.1 (2) |
| O(4) | 0.3906 (9) | 0.1742 (11) | 0.0555 (3) | 4.8 (5) | 5.6 (5) | 6.7 (5) | -1.0 (4) | 1.5 (4) | -2.2 (4) |

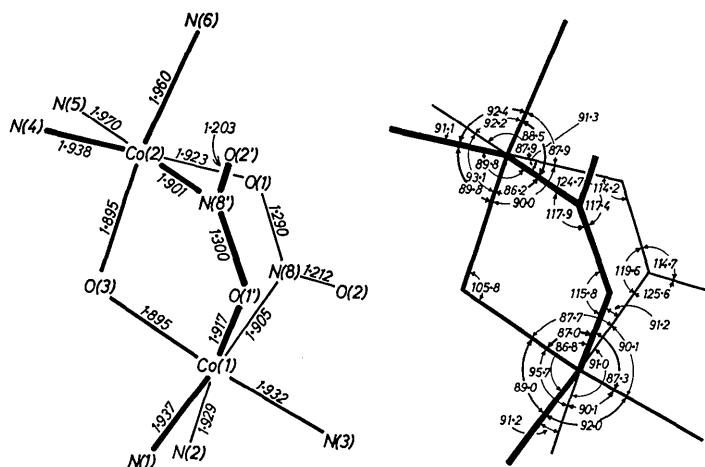


Fig. 2. Abstände und Winkel im Kation. Durch thermische Bewegung der Atome hervorgerufene Effekte sind unberücksichtigt geblieben.

Tabelle 4. Lageparameter der Wasserstoffatome

| | | x | y | z |
|------|-------|--------|--------|-------|
| O(3) | H(1) | 0,083 | 0,195 | 0,066 |
| N(1) | H(2) | 0,242 | 0,589 | 0,124 |
| | H(3) | 0,338 | 0,396 | 0,115 |
| | H(4) | 0,373 | 0,514 | 0,176 |
| N(2) | H(5) | 0,382 | 0,107 | 0,171 |
| | H(6) | 0,272 | -0,033 | 0,194 |
| | H(7) | 0,247 | 0,003 | 0,127 |
| N(3) | H(8) | 0,365 | 0,279 | 0,252 |
| | H(9) | 0,270 | 0,477 | 0,256 |
| | H(10) | 0,216 | 0,259 | 0,271 |
| N(4) | H(11) | -0,101 | 0,582 | 0,038 |
| | H(12) | -0,275 | 0,526 | 0,025 |
| | H(13) | -0,165 | 0,385 | 0,002 |
| N(5) | H(14) | -0,137 | -0,040 | 0,066 |
| | H(15) | -0,304 | 0,031 | 0,061 |
| | H(16) | -0,221 | 0,109 | 0,011 |
| N(6) | H(17) | -0,336 | 0,306 | 0,148 |
| | H(18) | -0,349 | 0,507 | 0,109 |
| | H(19) | -0,403 | 0,293 | 0,080 |

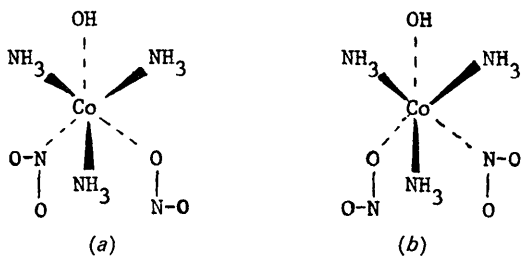
(N,O)-Atomen, bei $0,3^\circ$ für Ligand-Co-Ligand-Winkel und im Bereich von $0,4$ bis $0,8^\circ$ für Winkel, die zwischen leichteren Atomen auftreten.

Beschreibung der Struktur

Das Kation

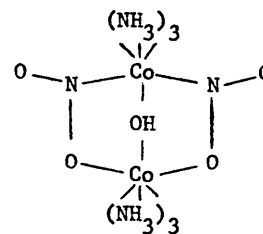
Wie Fig. 1, eine Stereozeichnung des Kations, zeigt, sind die beiden oktaedrisch koordinierten Kobaltatome über eine Hydroxo-Brücke und zwei unsymmetrische Nitro-Brücken miteinander verbunden. Die Symmetrie des Kation-Gerüsts ist annähernd C_2 . Eine Ebene durch die Co-Atome und die zweizählige Achse zerlegt das Kation in zwei nahezu kongruente Hälften (Die H-Atome sind hierbei ausser acht gelassen). Aus Fig. 3 ist zu ersehen, wie gut die Abstände sich entsprechender Atome aus beiden Molekülhälften von der Zentralebene miteinander übereinstimmen.

Das Kation ist chiral. Im Kristallgitter liegen zwei Enantiomere vor, die durch die Symmetrieeoperationen der Raumgruppe ineinander überführbar sind. Die Chiralität der Kationen kann auf chirale Koordination der einzelnen Kobalt-Atome mit den Anordnungen (a) und (b) zurückgeführt werden.

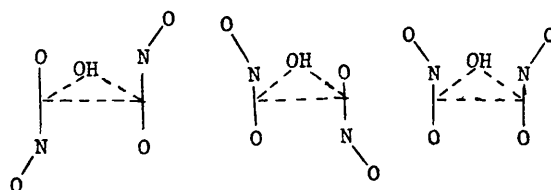


Die beiden Antipoden des Zweikern-Kations lassen sich formal durch die Verknüpfung von je zwei gleich-

artigen Bausteinen zu (a, a) bzw. (b, b) aufgebaut denken. Ausser in den beiden gefundenen enantiomeren Kationen sind auch in dem folgenden denkbaren, in der untersuchten Verbindung jedoch nicht realisierten Kation, beide Brücken-NO₂-Gruppen unsymmetrisch zwischen den Co-Atomen angeordnet (*meso*-form):



Topologisch ähnliche Verhältnisse zu den hier vorliegenden werden bei der Cyclopropandicarbonsäure angetroffen. Dies wird deutlich, wenn die isomeren Zweikern-Kationen in der folgenden schematischen Form unter Weglassung der unnötigen Teile dargestellt werden:



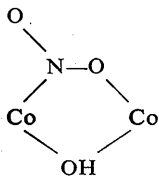
Es dürfte sinnvoll sein, die vorliegende Art von Isomerie, entsprechend der relativen Orientierung der NO₂-Gruppen, als *syn-anti*-Isomerie zu bezeichnen. Hiermit ist die untersuchte Verbindung das Racemat der *anti*-Isomeren und die *meso*-Form das *syn*-Isomere.

Die Abstände und Winkel innerhalb des Kations sind in Fig. 2 zusammengestellt. Die Co-N(Ammoniak)-Abstände liegen zwischen 1,929 und 1,970 Å mit einem Mittelwert von 1,944 Å. Bei neueren Strukturanalysen anderer verbrückter Kobaltamin-Komplexe wurden ähnliche Mittelwerte gefunden, z.B. 1,952 Å in [(NH₃)₅Co(O₂)Co(NH₃)₅]SO₄(HSO₄)₃ (Schaefer & Marsh, 1966); 1,962 Å in [(NH₃)₅Co(O₂)Co(NH₃)₅](SO₄)₂·4H₂O (Schaefer, 1968); 1,958 Å in [(NH₃)₄Co(NO₂)(NH₂)Co(NH₃)₄]Cl₄·4H₂O (Thewalt & Marsh, 1967).

Hier sei auch der in Co^{III}-Hexamminen angetroffene Co-N-Abstand von $1,96 \pm 0,02$ Å erwähnt (Barnet, Craven, Freeman, Kime & Ibers, 1966). Die beiden sich nicht unterscheidenden Co-O(μ -hydroxo)-Bindungslängen stimmen gut mit den am Di- μ -hydroxobis(tetrammincobalt) (4+) -Kation gefundenen überein (1,913 und 1,911 Å; Prout, 1962). Auch der dort gefundene Bindungswinkel am Brücken-Sauerstoff ($100,1^\circ$) ist mit dem hier bestimmten vergleichbar.

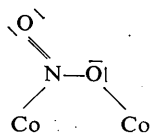
Es ist interessant, die Geometrie der NO₂-Brücken mit der des freien Nitrit-Ions und der der NO₂-Brücke

im $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ Kation zu vergleichen (s. Fig. 4). Die Übereinstimmung zwischen sich entsprechenden Bindungsabständen und -Winkeln in den Brückengruppen der vorliegenden Verbindung ist ausgezeichnet. Auch die Übereinstimmung mit den meisten Werten des μ -Amido- μ -nitro-Kations ist gut. Deutlich grösser in dem letzteren Kation sind die Winkel $\text{Co}-\text{O}_{\text{Brücke}}-\text{N}_{\text{Brücke}}$ und $\text{O}_{\text{Brücke}}-\text{N}_{\text{Brücke}}-\text{Co}$. Dies lässt sich leicht durch die Vorstellung deuten, dass die Innenwinkel der fünfgliedrigen Ringe in beiden Kationen sich den vorliegenden Ringspannungen anpassen. Eine Betrachtung am Modell zeigt, dass den zusätzlichen Ringspannungen, die bei der (formalen) Einführung einer zweiten NO_2 -Gruppe in das zunächst ebene System



entstehen, am besten Rechnung getragen werden kann, wenn (bei nun nicht mehr planarer Anordnung) alle Winkel innerhalb der Fünfringe kleiner werden. Ein Vergleich der restlichen Innenwinkel der Fünfringe in beiden Kationen bestätigt dies. Besonders deutlich ist der Unterschied, *ca.* 11° , an den sich entsprechenden μ -OH und μ - NH_2 -Gruppen.

Verglichen mit der N-O-Bindungslänge im Nitrit-Ion ($1,240 \pm 0,003 \text{ \AA}$; Kay & Frazer, 1961) sind die N-O-Abstände innerhalb der Fünfringe in allen drei μ - NO_2 -Gruppen beträchtlich verlängert. Die *exo*-N-O-Abstände dagegen sind, wenn auch weniger deutlich, verkürzt. Die relativ hohen Temperaturbewegungen von O(2) und O(2') mit den grössten Schwingungsamplituden annähernd senkrecht zu den Bindungsrichtungen (s. Fig. 1), dürften allerdings eine geringfügig stärkere Verkürzung der Bindungsabstände vortäuschen als tatsächlich der Fall ist. Die gefundenen Bindungslängen zeigen jedoch klar, dass die Ring-N-O-Bindungen mehr Einfachbindungscharakter und die *exo*-N-O-Bindungen mehr Doppelbindungscharakter als die N-O-Bindung im Nitrit-Ion haben. Dies steht in Einklang mit der Elektronen-Verteilung, die zu erwarten ist, wenn die NO_2 -Gruppe als zweifacher Ligand fungiert:



Jede der μ - NO_2 -Gruppen liegt zusammen mit den Co-Atomen nahezu in einer Ebene. Die Abweichungen der Atome von den besten Ebenen können aus Fig. 3 ersehen werden. Coplanarität für die Co- NO_2 -Co-Gruppierung wurde im $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ -Kation gefunden. Dort liegt diese Gruppe zusammen

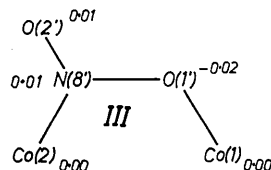
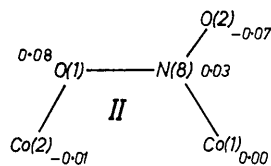
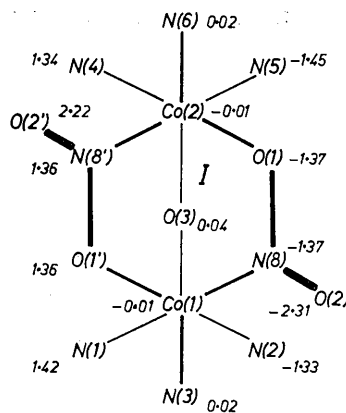


Fig. 3. Abweichungen von kleinste-Quadrate-Ebenen (\AA). Zur Festlegung der Ebenen waren die Co-Atome mit fünfmal höherem Gewicht als die N- und O-Atome eingesetzt worden. Ebene I ist festgelegt durch Co(1), Co(2), N(3), N(6) und O(3). Die Ebenengleichungen, bezogen auf das a, b, c-System, sind: Ebene I $1,418x + 6,574y - 4,715z - 1,390 = 0$; Ebene II $-3,347x + 4,955y + 15,975z - 3,611 = 0$; Ebene III $-4,992x - 2,717y + 21,139z - 1,952 = 0$.

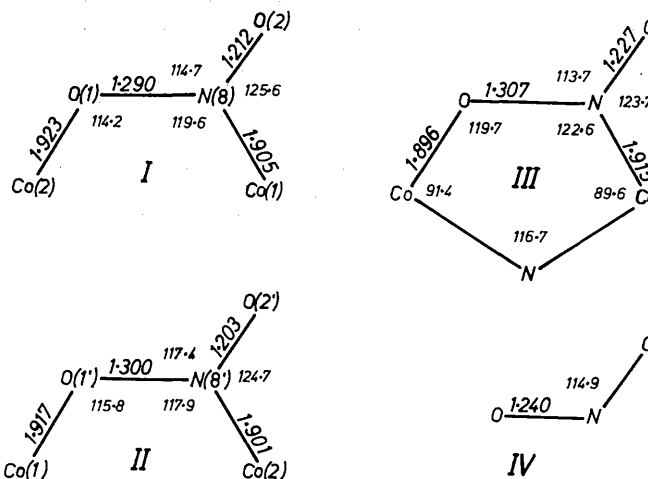


Fig. 4. Vergleich von Bindungslängen und -Winkeln in NO_2 -Brücken und im Nitrition. I und II, Brücken im vorliegenden Kation; III, Brücke im Kation $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ (Thewalt & Marsh, 1967); IV, NO_2^- -Ion in KNO_2 (Kay & Frazer, 1961).

mit dem N-Atom der μ -NH₂-Brücke in einer raumgruppen-bedingten Spiegelebene.

Die Gesamtstruktur

Eine *b*-Achsenansicht der Struktur wird in Fig. 5 gezeigt.

Die Kationenpackung stellt eine Illustration des Neutralitätsprinzipes von Pauling (1968, S. 166) dar. Hiernach verteilt sich die positive Ladung (hier +3 Elementareinheiten) in Ammin-Komplexkationen im wesentlichen auf die Wasserstoffatome an der Peripherie des Kations, während die schwereren Atome annähernd neutral sind.

Wie nämlich aus der Figur ersichtlich ist, liegen alle Cl⁻-Ionen und Wassermoleküle in der Nachbarschaft der H-überdeckten positiven Seiten des Kations. (Die H-Atome selber sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.) 13 Cl-N-(Ammoniak)-Abstände, kürzer oder gleich 3,45 Å und vier [O(Wasser)-N(Am-

moniak)-Abstände kürzer als 3,30 Å werden beobachtet. Die Mehrzahl der gefundenen Ammoniak-H-Atome lässt sich diesen 17 kurzen Abständen als Brücken-H-Atome zuordnen. Die von den μ -NO₂-Gruppen gebildete Seite des Kations dagegen ist nicht von Anionen benachbart. Die positive Ladung des Kations ist hier soweit reduziert, dass Kationen selbst die nächsten Nachbarn sind.

Die engsten Kontakte liegen zwischen Kationen vor, die – durch eine zweizählige Schraubenachse ineinander überführbar – ihre NO₂-Brücken einander zukehren. Der kürzeste Abstand von 2,81 Å [zwischen O(2) (*x*, *y*, *z*) und O(1') ($-x$, $y - \frac{1}{2}$, $-z + \frac{1}{2}$)] entspricht gerade dem Van der Waals'schen O-O-Abstand (Pauling, 1968, S. 249). Der Abstand von 3,22 Å zwischen O(3) (*x*, *y*, *z*), dem Sauerstoff-Atom der μ -Hydroxogruppe und Cl(1) (*x*, *y* - 1, *z*) deutet auf das Vorliegen einer Wasserstoffbrückenbindung. Ebenfalls auf das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen weisen

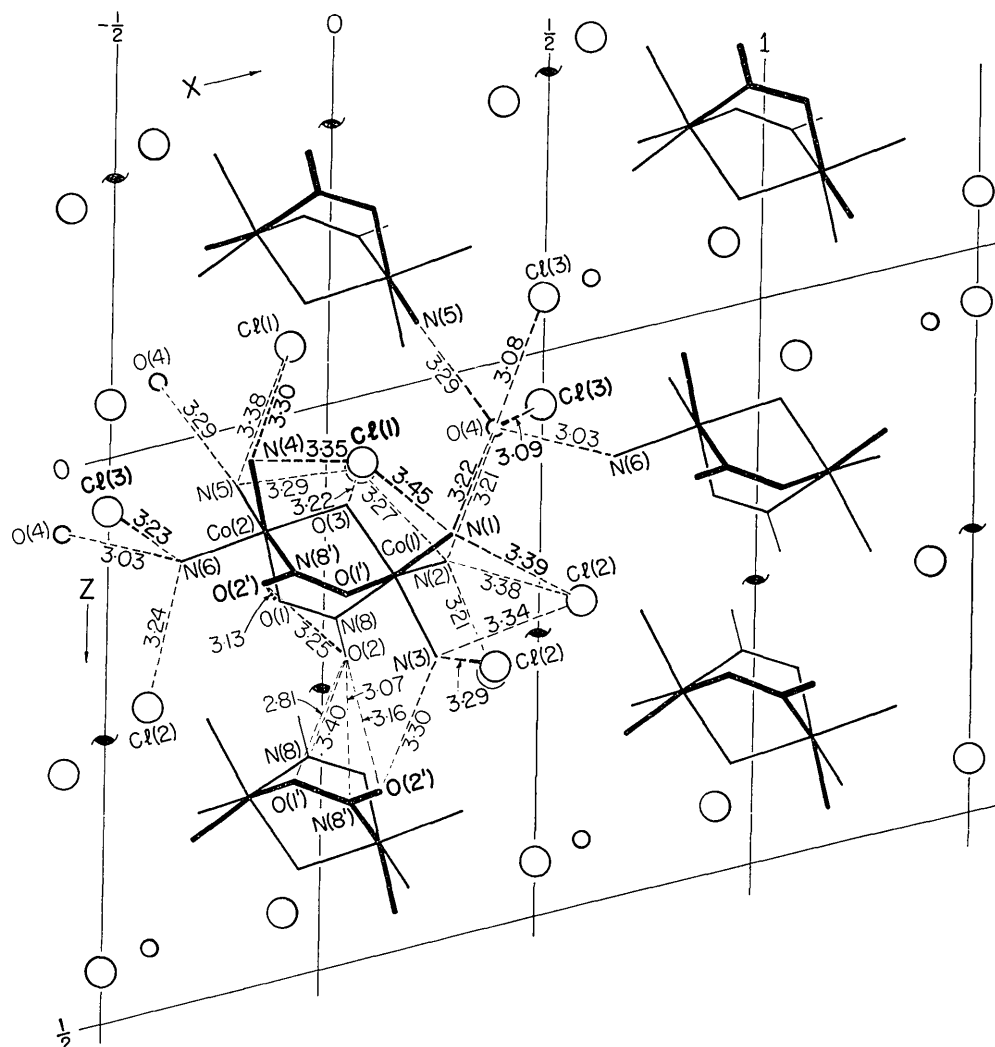


Fig. 5. Die Struktur, entlang der *b*-Achse gesehen. Für das Kation und das Wassermolekül (beide mit den Koordinaten von Tabelle 3) sind die intermolekularen Abstände angegeben, die kürzer als 3,45 Å sind. Durch Symmetrie wiederholte Abstände zwischen benachbarten Kationen sind der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

die kurzen Abstände von 3,09 bzw. 3,08 Å hin, die zwischen dem Wassermolekül O(4) und seinen beiden Cl-Nachbarn [Cl(3) ($x+1, y-1, z$) und Cl(3) ($-x, -y+1, -z$)] beobachtet werden.

Herrn Dr R. E. Marsh sei an dieser Stelle herzlich gedankt für wertvolle Diskussionen und für sein Interesse am Fortgang der Arbeit.

Literatur

BARNET, M. T., CRAVEN, B. M., FREEMAN, H. C., KIME, N. E. & IBERS, J. A. (1966). *Chem. Comm.* p. 307.
 CHATT, J., DUNCANSON, L. A., GATEHOUSE, B. M., LEWIS, J., NYHOLM, R. S., TOBE, M. L., TODD, P. F. & VENANZI, L. M. (1959). *J. Chem. Soc.* p. 4073.
 DUCHAMP, D. J. (1964). A.C.A. Meeting, Bozeman, Montana, Paper B-14.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, p. 202. Birmingham: Kynoch Press.

JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 KAY, M. I. & FRAZER, B. C. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 56.
 LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664.
 NAKAMOTO, K., FUJITA, J. & MURATA, H. (1958). *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4817.
 PAULING, L. (1968). *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie.
 PROUT, C. K. (1962). *J. Chem. Soc.* p. 4429.
 SCHAEFER, W. P. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 725.
 SCHAEFER, W. P. & MARSH, R. E. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 735.
 SHARMA, B. D. & MCCONNELL, J. F. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 797.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.
 THEWALT, U. & MARSH, R. E. (1967). A.C.A. Meeting, Minneapolis, Minn., Paper P-1.
 WERNER, A. (1910). *Liebigs Ann.* **375**, 1.
 ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139.

Short Communications

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 88

The crystal structure of 2-thiohydantoin, C₃H₄ON₂S. Erratum. By LEWIS A. WALKER, KIRSTEN FOLTING and LYNNE L. MERRITT, JR., *Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, Indiana, U.S.A.*

(Received 18 June 1969)

Correction to *Acta Cryst.* (1969). **B25**, 88

The following correction should be made in our paper on 2-thiohydantoin (Walker, Folting & Merritt, 1969):
 p. 88, col. 2, line 3: instead of $a=6.635$ read $a=5.635$.

Reference

WALKER, L. A., FOLTING, K. & MERRITT, L. L. JR (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 88.

Acta Cryst. (1970). **B26**, 88

Intensity measurement of high angle integrating Weissenberg reflexions. By J.W. JEFFERY, *Department of Crystallography, Birkbeck College, Malet Street, London W.C.1, England*

(Received 24 April 1969)

The effect of the integration limits on the measurement of intensities of α_1, α_2 doublets is investigated and the minimum limits required to avoid errors due to the separation are defined.

Errors can arise in the photometry of high angle integrated reflexions, due to α_1, α_2 separation, unless this factor is taken into account in setting the integrating ranges. Of course, if the doublet is treated as a single reflexion, and the greatest measurement across any doublet on a non-

integrating photograph is added to the diameter, b , of the photometer beam to give the integrating range in that direction, then there will be an area of diameter b , in the centre of the resulting integrated spot, whose uniform density will be proportional to the total energy in $\alpha_1 + \alpha_2$.