

One of us (A.P.) would like to thank the Royal Society for a Fellowship obtained through the European Science Exchange Programme.

References

- AKIYAMA, T., TANAKA, O. & IITAKA, Y. (1970). *Acta Cryst.* B26, 163–171.
- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, 24, 13–32.
- BOAR, R. B. & ALLEN, J. (1973). *Phytochemistry*, 12, 2571–2578.
- CARLISLE, C. H., LINDLEY, P. F., PERALES, A., BOAR, R. B., MCGHIE, J. F. & BARTON, D. H. R. (1974). *Chem. Commun.* pp. 284–285.
- DAUBEN, C. H. & TEMPLETON, D. H. (1955). *Acta Cryst.* 8, 841–842.
- DOEDENS, R. J. (1969). *Crystallographic Computing*, edited by F. R. AHMED, pp. 198–200. Copenhagen: Munksgaard.
- DUAX, W. L. & NORTON, D. A. (1975). *Atlas of Steroid Structure*, pp. 16–22. New York: Plenum.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* 17, 1040–1044.
- HOGUE, R. & NORDMAN, C. E. (1974). *Acta Cryst.* B30, 1435–1440.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., p. 260. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SEGAL, R. & TAUBE, A. (1973). *Tetrahedron*, 29, 675–678.
- SIM, G. A. (1959). *Acta Cryst.* 12, 813–815.
- WATSON, W. H., TING, H.-Y. & DOMINGUEZ, X. A. (1972). *Acta Cryst.* B28, 8–14.

Acta Cryst. (1976). B32, 3059

Die Kristallstruktur des Thallium(I)thiogermanats $\text{Tl}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$

VON G. EULENBERGER

Institut für Chemie der Universität Hohenheim, D-7000 Stuttgart 70, Emil-Wolff-Strasse 14, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 2. Februar 1976; angenommen am 28. Mai 1976)

$\text{Tl}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ is monoclinic, space group $C2/c$, with $a=14.967$ (2), $b=14.980$ (2), $c=8.812$ (1) Å, $\beta=106.98$ (1)° and $Z=4$. The structure was determined by means of direct methods from diffractometer intensity data. The refinement yielded an R value of 0.081 for 1846 unique observed reflexions. The structure is characterized by nearly tetrahedral $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ ions held together by Tl^+ ions. The tetrahedral anions are composed of four GeS_4 tetrahedra sharing vertices (mean Ge-S distance 2.210 Å). The Tl atoms are surrounded by nine S atoms at distances between 3.029 and 3.868 Å (mean distance 3.441 Å). The coordination polyhedra of Tl(1) and Tl(2) are similar. Six of the S atoms form a distorted pentagonal pyramid, and three further S atoms a triangle situated approximately parallel to the base of the pentagonal pyramid.

Einleitung

Kürzlich wurde über die Verbindung $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ neben anderen Thallium(I)thiogermanaten berichtet (Eulenberger & Müller, 1974). Die Thiogermanate $\text{Cs}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Krebs & Pohl, 1971), $\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ (Philippot, Ribes & Lindqvist, 1971) und $\text{Ba}_2\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ (Ribes, Olivier-Fourcade, Philippot & Maurin, 1973), welche wie $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ ein Ge:S-Verhältnis von 2:5 aufweisen, sind strukturchemisch durch das adamantanähnlich gebaute, aus vier über Ecken verknüpften GeS_4 -Tetraedern bestehende Anion $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ charakterisiert. Zur Klärung der Frage, ob dies auch für $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ trotz der $6s^2$ -Konfiguration des Tl^+ -Ions zutrifft, wurde eine Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung durchgeführt.

Experimentelles

Die Darstellung der Verbindung erfolgte durch Zusammenschmelzen eines stöchiometrischen Gemenges von Tl_2S und GeS_2 in einer evakuierten und abge-

schmolzenen Quarzglasampulle (10d, ca 500°C) und anschliessendes Tempern bei 300°C. Aus dem homogenen gelben Reaktionsprodukt konnte ein Einkristall mit den Dimensionen $0,06 \times 0,02 \times 0,33$ mm isoliert werden. Der Kristall wurde so montiert, dass die Richtung der Längsachse des Kristalls mit der Achse des Goniometerkopfes näherungsweise zusammenfiel.

Die aus Weissenberg-, Präzessions- und Drehkristallaufnahmen bestimmten Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle wurden auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer des Typs Philips PW 1100 nach Zentrierung von 24 Reflexen nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert (Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda=0,71069$ Å). Die experimentelle Dichte

Tabelle 1. Kristallographische Daten von $\text{Tl}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$

Monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr 15)
 $a=14,967$ (2), $b=14,980$ (2), $c=8,812$ (1) Å
 $\beta=106,98$ (1)°
 $V=1889,6$ Å³, $Z=4$
 $D_m=4,96$, $D_x=5,03$ g cm⁻³
 $\mu(\text{Mo } K\alpha)=416$ cm⁻¹

wurde pyknometrisch unter Xylol bestimmt. Die systematischen Auslöschungen (Reflexe hkl nur mit $h+k=2n$, Reflexe $h0l$ nur mit $h=2n$ und $l=2n$ vorhanden) entsprechen den Raumgruppen Cc und $C2/c$. Die Kristalldaten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Die Messung der Reflexintensitäten auf dem Diffraktometer des Typs PW 1100 erfolgte mit $Mo\ K\alpha$ -Strahlung unter Verwendung eines Graphit-Monochromators im Bereich $\theta=3$ bis 30° entsprechend $\sin\theta/\lambda \leq 0,7$. Es wurde in ω -Abtastung mit $\Delta\omega=1,5^\circ$ bei ruhendem Zählrohr gemessen. Die Intensitätswerte wurden der üblichen Untergrund-, Lorentz- und Polarisationskorrektur unterzogen. Eine ausreichend genaue Absorptionskorrektur konnte wegen der analytisch nicht genau erfassbaren Kristallform nicht vorgenommen werden. Insgesamt wurden 2758 Reflexe gemessen; nach Mittelung wurden Reflexe mit $|F| \leq 3,5\sigma(F)$ als unbeobachtet betrachtet, so dass 1854 symmetrieunabhängige beobachtete Reflexe erhalten wurden.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die $|F_o|$ -Werte wurden nach einer modifizierten K -Kurvenmethode normalisiert (Karle, Hauptman & Christ, 1958). Da die Statistik der normalisierten Strukturaktoren für die zentrosymmetrische Raumgruppe $C2/c$ sprach, wurde diese der Strukturbestimmung zugrunde gelegt. Die Struktur wurde nach einer direkten Methode gelöst ['multisolution' bei zentrosymmetrischen Raumgruppen, Programmsystem *SHELX* nach Sheldrick (1975)]. Ein Satz von 475 normalisierten Strukturaktoren mit $|E| \geq 1,2$ wurde ausgewählt. Aus einem Startsatz von 14 Reflexen (zwei davon zur Ursprungsdefinition mit positivem Vorzeichen, zwölf mit positiven und negativen Vorzeichen) wurden 2^{12} Permutationen über \sum_2 -Beziehungen entwickelt. Ungeeignete Permutationen wurden durch progressive Tests eliminiert. Die verbleibenden E -Sätze wurden einem Ähnlichkeitstest unterworfen (G. M. Sheldrick, in Vorbereitung). Auf diese Weise wurden drei E -Sätze erhalten, von welchen sich einer durch hervorragende Gütefiguren auszeichnete. Die beiden stärksten Maxima der zugehörigen E -Synthese wurden als Tl-Positionen, die beiden folgenden als Ge-Positionen interpretiert. Die so erhaltene Teilstruktur

wurde einer Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate unterworfen, wobei isotrope Temperaturfaktoren und Einheitsgewichte verwendet wurden. Nach vier Zyklen wurde ein R -Wert von 0,22 erreicht. Eine mit den verfeinerten Tl- und Ge-Parametern gerechnete Differenzfouriersynthese ergab die Positionen der S-Atome. Weitere vier Zyklen der Verfeinerung unter Verwendung des Gewichtsschemas $w=1,22/[\sigma^2(F)+0,005|F|^2]$ ergaben einen R -Wert von 0,107. Dabei wurde unter Umkehrung der vollständigen Gauss'schen Matrix die Funktion $\sum w(|F_o|-|F_c|)^2$ minimalisiert. Anschließend wurden zunächst die Tl- und Ge-Positionen anisotrop bis $R=0,085$, schliesslich alle Atome anisotrop bis $R=0,081$ verfeinert.* Der Verbesserung des R -Wertes durch die anisotrope Verfeinerung der S-Atome entspricht nach dem Test von Hamilton (1965) ein Signifikanzniveau von mehr als 99,5%. Die Atomformfaktoren wurden analytisch

* Die Liste der Strukturaktoren ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31909: 13 pp., 1 microfiche) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

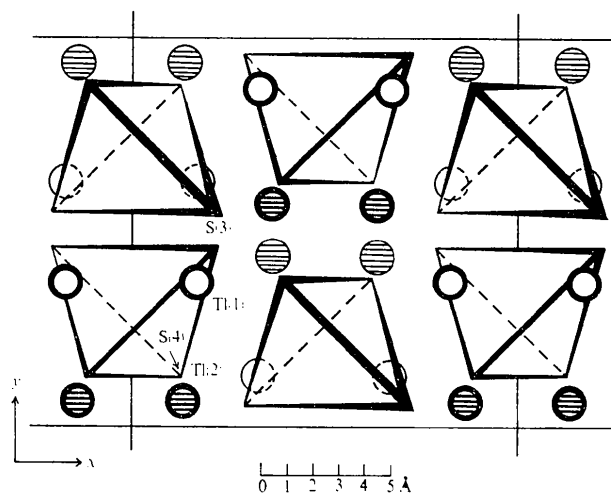


Fig. 1. Projektion der Struktur von $Tl_4Ge_4S_{10}$ parallel zur z -Achse. Nur Ge_4S_{10} -Tetraeder [definiert durch die Positionen von S(3) und S(4)] und Tl-Atome sind dargestellt.

Tabelle 2. Atomparameter ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren von $Tl_4Ge_4S_{10}$

Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11}+k^2b^{*2}U_{22}+l^2c^{*2}U_{33}+2hka^*b^*U_{12}+2hla^*c^*U_{13}+2klb^*c^*U_{23})\times 10^{-3}]$.

| | x | y | z | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|------------|------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Tl(1) | 1701,4 (7) | 3701,1 (7) | 8898,1 (12) | 38 (1) | 29 (1) | 38 (1) | 0 (1) | 16 (1) | -6 (1) |
| Tl(2) | 1369,6 (7) | 641,8 (7) | 6142,6 (12) | 36 (1) | 35 (1) | 34 (1) | -1 (1) | 14 (1) | -1 (1) |
| Ge(1) | 1072 (2) | 3729 (1) | 4088 (3) | 18 (1) | 15 (1) | 26 (1) | -2 (1) | 12 (1) | -3 (1) |
| Ge(2) | 4328 (2) | 2965 (1) | 8869 (3) | 19 (1) | 14 (1) | 23 (1) | -1 (1) | 14 (1) | 1 (1) |
| S(1) | 1788 (4) | 2865 (4) | 2708 (7) | 14 (2) | 23 (3) | 39 (3) | -3 (2) | 14 (2) | -4 (2) |
| S(2) | 4573 (4) | 2149 (4) | 4473 (7) | 24 (3) | 23 (3) | 25 (3) | 0 (2) | 10 (2) | -8 (2) |
| S(3) | 2130 (4) | 4532 (4) | 5674 (7) | 21 (2) | 21 (3) | 32 (3) | -5 (2) | 12 (2) | -6 (2) |
| S(4) | 1203 (4) | 1225 (4) | 9600 (8) | 31 (3) | 28 (3) | 40 (3) | -8 (3) | 18 (3) | 4 (2) |
| S(5) | 0 | 1119 (5) | 2500 | 32 (4) | 13 (3) | 23 (4) | 0 | 18 (3) | 0 |
| S(6) | 0 | 4609 (5) | 2500 | 20 (4) | 16 (4) | 47 (5) | 0 | 12 (3) | 0 |

dargestellt als $f(\sin \theta/\lambda) = \sum_{i=1}^{i=4} a_i \exp(-b_i \sin^2 \theta/\lambda^2) + c$, wobei im Falle von Thallium und Schwefel die Koeffizienten von Cromer & Mann (1968), im Falle von Germanium diejenigen von Doyle & Turner (1968) benutzt wurden. Die Korrekturen für anomale Dispersion wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) entnommen.

Die Berechnungen wurden auf der ICL 1904A-Anlage des Rechenzentrums der Universität Hohenheim durchgeführt. Zur Bestimmung und Verfeinerung der Kristallstruktur wurde das Programmsystem *SHELX* (Sheldrick, 1975) eingesetzt; daneben fanden das Datenreduktionsprogramm *DIFF* und weitere Hilfsprogramme des Autors sowie eine lokale Version des Programms *BOND* (Gabe, 1967) zur Koordinationsanalyse Anwendung.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Strukturparameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Germaniumatome sind tetraedrisch von vier S-Atomen mit einem mittleren Ge-S-Abstand von 2,210 Å umgeben (Tabelle 3). Je vier dieser GeS_4 -Tetraeder sind über gemeinsame Ecken zu ebenfalls nahezu tetraedrischen $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ -Ionen mit adamantanaloger Struktur verknüpft, wobei jedes Ge-Atom über drei S-Atome mit benachbarten Ge-Atomen verbunden ist. Der mittlere Ge-S-Abstand befindet sich in guter Übereinstimmung mit jenem in der Hochtemperaturform des GeS_2 (Dittmar & Schäfer, 1975) mit 2,217 Å, ist jedoch kleiner als die Summe der tetraedrischen Kovalenzradien mit 2,26 Å (Pauling, 1960). Es kann daher auf das Vorliegen überwiegend kovalenter Ge-S-Einfachbindungen geschlossen werden. Die Tl-Atome sind in unregelmässiger Anordnung von je neun S-Atomen in Abständen von 3,029 bis 3,868 Å umgeben (Tabelle 4). Dies spricht dafür, dass Thallium als einwertiges Kation vorliegt. Die Radiensumme des Tl^+ - und S^{2-} -Ions beträgt 3,24 Å (Pauling, 1960) bzw. 3,32 Å (Wyckoff, 1968); beim Vergleich mit den beobachteten Tl-S-Abständen ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Ionenradien für symmetrische Koordination abgeleitet sind. Die restlichen kürzesten interatomaren Abstände lassen Bindungen zwischen den beteiligten Atomen ausschliessen (Tl-Tl 4,105, Tl-Ge 3,759, Ge-Ge 3,561 sowie S-S 3,425 Å). Die Kristallstruktur kann somit als Verband von nahezu tetraedrischen, adamantanalog gebauten $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ -Ionen beschrieben werden, welche durch Tl^+ -Ionen nach allen drei Raumrichtungen zusammengehalten werden (Fig. 1).

Die Gesamtsymmetrie des $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ -Ions (Fig. 2, Tabelle 3) entspricht in guter Näherung der Punktgruppe T_d , die tatsächliche Symmetrie ist jedoch entsprechend der Raumgruppe $C2/c$ signifikant auf C_2 reduziert. Besonders auffällig ist die Verkürzung der endständigen Ge-S-Bindungen im Vergleich zu jenen in den Ge-S-Ge-Brücken, was allgemein auf eine ver-

stärkte π -Wechselwirkung der endständigen S-Atome mit den Ge-Atomen zurückgeführt wird. Dieser Effekt ist auch bei den vergleichbaren Thiogermanaten mit Ausnahme von $\text{Ba}_2\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ deutlich ausgeprägt (Tabelle 5). An analog aufgebauten Anionen sind bisher nur $[\text{Si}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ im $\text{Na}_4\text{Si}_4\text{S}_{10}$ (Ribes *et al.*, 1973) und $[\text{B}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ im $\text{Pb}_4\text{B}_4\text{S}_{10}$ (Hardy, 1968) bekannt geworden.

Tabelle 3. *Interatomare Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) im $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ -Ion*

| Bindungsabstände Ge-S | | | |
|-----------------------|-----------|-----------------|-----------|
| Ge(1)-S(1) | 2,250 (6) | Ge(2)-S(1) | 2,217 (6) |
| Ge(1)-S(2) | 2,233 | Ge(2)-S(2) | 2,221 |
| Ge(1)-S(3) | 2,149 | Ge(2)-S(4) | 2,132 |
| Ge(1)-S(6) | 2,227 | Ge(2)-S(5) | 2,249 |
| Bindungswinkel am S | | | |
| Ge(1)-S(1)-Ge(2) | 105,7 (2) | Ge(1)-Ge(1) | 3,589 (4) |
| Ge(1)-S(2)-Ge(2) | 108,1 | Ge(1)-Ge(2) | 3,561 |
| Ge(1)-S(6)-Ge(1) | 107,4 | Ge(1)-Ge(2') | 3,605 |
| Ge(1)-S(5)-Ge(2) | 106,5 | Ge(2)-Ge(2) | 3,565 |
| S-S-Abstände | | | |
| S(1)-S(2) | 3,644 (7) | S(1)-S(2) | 3,688 (7) |
| S(1)-S(3) | 3,542 | S(1)-S(4) | 3,592 |
| S(1)-S(6) | 3,706 | S(1)-S(5) | 3,708 |
| S(2)-S(3) | 3,559 | S(2)-S(4) | 3,425 |
| S(2)-S(6) | 3,670 | S(2)-S(5) | 3,641 |
| S(3)-S(6) | 3,577 | S(4)-S(5) | 3,533 |
| Bindungswinkel am Ge | | | |
| S(1)-Ge(1)-S(2) | 108,8 (2) | S(1)-Ge(2)-S(2) | 112,4 (2) |
| S(1)-Ge(1)-S(3) | 107,2 | S(1)-Ge(2)-S(4) | 111,4 |
| S(1)-Ge(1)-S(6) | 111,7 | S(1)-Ge(2)-S(5) | 112,3 |
| S(2)-Ge(1)-S(3) | 108,6 | S(2)-Ge(2)-S(4) | 103,8 |
| S(2)-Ge(1)-S(6) | 110,8 | S(2)-Ge(2)-S(5) | 109,1 |
| S(3)-Ge(1)-S(6) | 109,6 | S(4)-Ge(2)-S(5) | 107,5 |

Tabelle 4. *Koordinationspolyeder der Tl-Atome (Abstände Tl-S $\leq 4,0$ Å) sowie von S(3) und S(4) (nur kürzeste S-Tl-Abstände berücksichtigt)*

| Tl(1)-Atom | | Tl(2)-Atom | |
|------------------|-------------|------------------|-------------|
| Abstände | | | |
| Tl(1)-S(4) | 3,029 (6) Å | Tl(2)-S(4) | 3,088 (6) Å |
| Tl(1)-S(3) | 3,046 | Tl(2)-S(3) | 3,126 |
| Tl(1)-S(2) | 3,282 | Tl(2)-S(4') | 3,248 |
| Tl(1)-S(3') | 3,332 | Tl(2)-S(5) | 3,343 |
| Tl(1)-S(6) | 3,547 | Tl(2)-S(3') | 3,463 |
| Tl(1)-S(1) | 3,550 | Tl(2)-S(1) | 3,464 |
| Tl(1)-S(2') | 3,601 | Tl(2)-S(2) | 3,576 |
| Tl(1)-S(1') | 3,807 | Tl(2)-S(5') | 3,745 |
| Tl(1)-S(4') | 3,868 | Tl(2)-S(4'') | 3,814 |
| Bindungswinkel | | | |
| S(4)-Tl(1)-S(3) | 73,0 (1)° | S(4)-Tl(2)-S(3) | 71,0 (1)° |
| S(4)-Tl(1)-S(2) | 131,6 | S(4)-Tl(2)-S(4') | 129,7 |
| S(3)-Tl(1)-S(2) | 141,4 | S(3)-Tl(2)-S(4') | 140,0 |
| S(3)-Atom | | S(4)-Atom | |
| Abstände | | | |
| S(3)-Tl(1) | 3,046 (6) Å | S(4)-Tl(1) | 3,029 (6) Å |
| S(3)-Tl(2) | 3,126 | S(4)-Tl(2) | 3,088 |
| S(3)-Ge(1) | 2,149 | S(4)-Ge(2) | 2,132 |
| Bindungswinkel | | | |
| Ge(1)-S(3)-Tl(1) | 98,5 (1)° | Ge(2)-S(4)-Tl(1) | 103,4 (1)° |
| Ge(1)-S(3)-Tl(2) | 97,1 | Ge(2)-S(4)-Tl(2) | 103,5 |
| Tl(1)-S(3)-Tl(2) | 83,4 | Tl(1)-S(4)-Tl(2) | 84,3 |

Tabelle 5. Mittlere Ge-S-Abstände im $[Ge_4S_{10}]^{4-}$ -Ion verschiedener Verbindungen

| Verbindung | Raumgruppe | Mittlere Ge-S-Abstände | | | Literatur |
|------------------------------|-------------|------------------------|---------|----------------|--|
| | | endständig | Brücken | alle Bindungen | |
| $Tl_4Ge_4S_{10}$ | <i>C2/c</i> | 2,141 Å | 2,233 Å | 2,210 Å | Diese Arbeit |
| $Na_4Ge_4S_{10}$ | <i>Cmcm</i> | 2,139 | 2,225 | 2,203 | Philippot, Ribes & Lindqvist (1971) |
| $Cs_4Ge_4S_{10} \cdot 4H_2O$ | <i>Cc</i> | 2,120 | 2,238 | 2,209 | Krebs & Pohl (1971) |
| $Ba_2Ge_4S_{10}$ | <i>Fd3m</i> | 2,192 | 2,205 | 2,202 | Ribes, Olivier-Fourcade, Philippot & Maurin (1973) |

Die geometrische Anordnung der je neun S-Atome in den Umgebungen von Tl(1) und Tl(2) ist für beide Tl-Atome weitgehend ähnlich (Fig. 3). Sechs der S-Atome bilden eine stark deformierte pentagonale Pyramide. Das Tl-Atom tritt dabei aus der Basis der Pyramide heraus, so dass eine einseitige Koordination des Tl-Atoms durch die erwähnten S-Atome resultiert.

Die Koordinationssphäre des Tl-Atoms wird vervollständigt durch drei weitere S-Atome, welche an den Ecken eines nahezu gleichseitigen Dreiecks liegen und zugleich eine Begrenzungsfläche eines GeS_4 -Tetraeders definieren. Dieses Dreieck befindet sich gegenüber der Basis der pentagonalen Pyramide in näherungsweise paralleler Orientierung. Die aus Tl(1) bzw. Tl(2) und den jeweils drei S-Atomen mit den kürzesten Tl-S-Abständen gebildeten Konfigurationen [Tl(1) mit S(4), S(3), S(2); Tl(2) mit S(4), S(3), S(4')] unterscheiden sich nur geringfügig voneinander (Tabelle 4). Die Umgebung von Tl(1) bzw. Tl(2) wird aus S-Atomen aufgebaut, welche vier bzw. fünf $[Ge_4S_{10}]^{4-}$ -Ionen angehören. Zieht man nur die drei kürzesten Tl-S-Bindungen sowie das oben beschriebene Dreieck aus S-Atomen in Betracht, so lässt sich eine Verwandtschaft zur asymmetrischen Tl-Koordination im Thalliumpentasulfid Tl_2S_5 (Leclerc & Kabré, 1975) erkennen. Auch in den Tl-haltigen Sulfosalzen $Vrbait$ $Hg_3Tl_4As_8Sb_2S_{20}$ (Ohmasa & Nowacki, 1971) und Hutchinsonit $(Tl, Pb)_2As_5S_9$ (Takéuchi, Ghose & Nowacki, 1965) wird eine asymmetrische Koordination von Tl-Atomen durch S-Atome beobachtet, wobei die Variationsbreite der Tl-S-Abstände mit derjenigen im $Tl_4Ge_4S_{10}$ vergleichbar ist. In den isotypen Sulfosalzen Hatchit $PbTlAgAs_2S_5$ (Marumo & Nowacki, 1967) und Wallisit $PbTlCuAs_2S_5$ (Takéuchi, Ohmasa & Nowacki, 1968) liegt als Koordinationspolyeder eine stark deformierte pentagonale Bipyramide vor.

An den kürzesten Tl-S-Bindungen im $Tl_4Ge_4S_{10}$ beteiligen sich die endständigen Atome S(3) und S(4) des $[Ge_4S_{10}]^{4-}$ -Ions. Dies lässt sich aus der relativ exponierten Position dieser Atome erklären; ausserdem ist die Elektronendichte an diesen Atomen wegen deren Einbindigkeit erhöht. In der Umgebung der S(3)- und S(4)-Atome befinden sich je ein Ge- und zwei Tl-Atome, welche deformierte trigonale Pyramiden als Koordinationspolyeder aufbauen (Tabelle 4). Von den S-Atomen in Brückenstellung bilden nur S(2) und S(5) relativ kurze S-Tl-Bindungen mit 3,282 bzw. 3,343 Å aus, während die kürzesten S-Tl-Abstände für S(1) und S(6) 3,550 bzw. 3,546 Å betragen.

Der Autor dankt Herrn Professor Dr H. Hahn für die Unterstützung der Arbeit sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe. Auch Herrn Dr C. Keulen der Fa. Philips, Eindhoven sei für seine wertvolle Hilfe bei den Messungen am PW 1100 gedankt.

Literatur

- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 DITTMAR, G. & SCHÄFER, H. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2060–2064.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.

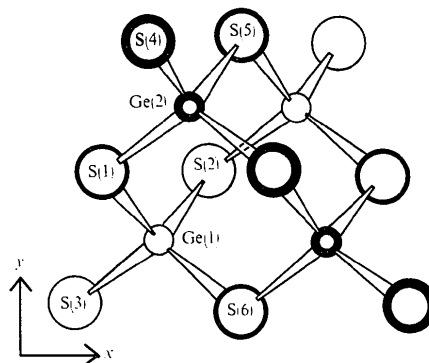


Fig. 2. Struktur des $[Ge_4S_{10}]^{4-}$ -Ions im $Tl_4Ge_4S_{10}$. Projektion parallel zur z-Achse.

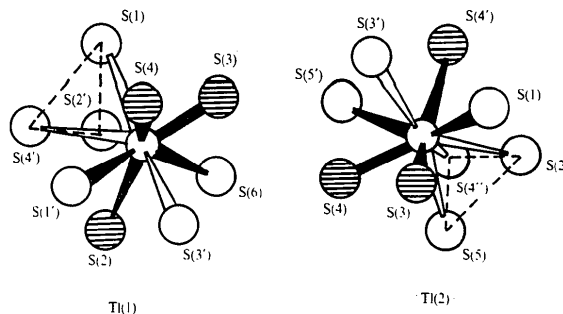


Fig. 3. Koordination der Thalliumatome im $Tl_4Ge_4S_{10}$. Die Schwefelatome mit den kürzesten Tl-S-Abständen sind schraffiert.

- EULENBERGER, G. & MÜLLER, D. (1974). *Z. Naturforsch.* **29b**, 118.
- GABE, E. J. (1967). *Computer Program for X-ray Crystallography, Part I: Bond and Angles Scan Program*, Report R 189, Department of Energy, Mines and Resources, Mines Branch, Ottawa.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
- HARDY, A. (1968). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **91**, 111.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd IV, S. 149–150. Birmingham: Kynoch Press.
- KARLE, J., HAUPTMAN, H. & CHRIST, C. L. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 757–761.
- KREBS, B. & POHL, S. (1971). *Z. Naturforsch.* **26b**, 853–854.
- LECLERC, B. & KABRÉ, T. S. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1675–1677.
- MARUMO, F. & NOWACKI, W. (1967). *Z. Kristallogr.* **125**, 249–265.
- OHMASA, M. & NOWACKI, W. (1971). *Z. Kristallogr.* **134**, 360–380.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PHILIPPOT, E., RIBES, M. & LINDQVIST, O. (1971). *Rev. Chim. Minér* **8**, 477–489.
- RIBES, M., OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1973). *J. Solid State Chem.* **8**, 195–205.
- SHELDRIK, G. M. (1975). *SHELX, Program System for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge.
- TAKÉUCHI, Y., GHOSE, S. & NOWACKI, W. (1965). *Z. Kristallogr.* **121**, 321–348.
- TAKÉUCHI, Y., OHMASA, M. & NOWACKI, W. (1968). *Z. Kristallogr.* **127**, 349–365.
- WYCKOFF, R. W. G. (1968). *Crystal Structures*, Bd 4, 2. Aufl., S. 524–525. New York, London, Sydney, Toronto: Interscience.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 3063

Carbonato(1,4,7,10-tetraazacyclododecane)cobalt(III) Perchlorate Monohydrate

BY J. H. LOEHLIN

Department of Chemistry, Wellesley College, Wellesley, Massachusetts 02181, U.S.A.

AND E. B. FLEISCHER

Department of Chemistry, University of California, Irvine, California 92664, U.S.A.

(Received 16 January 1976; accepted 21 May 1976)

$\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4)\text{CO}_3\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, orthorhombic, $P2_12_12$, $Z=4$; $a=13.68$ (3), $b=13.32$ (3), $c=8.92$ (2) Å; $\rho_{\text{obs}}=1.69$ (1), $\rho_{\text{calc}}=1.669$ (7) g cm^{-3} . The tetradentate amine ligand occurs in the less symmetric of the two sterically-reasonable configurations and utilizes adjacent octahedral sites on the Co. The other two *cis* sites are occupied by the bidentate carbonate ligand. The cations are linked *via* a hydrogen-bond network and the solvent molecules also hydrogen-bond with each other and with the perchlorate anion.

Introduction

Deep-red crystals of this compound were obtained from J. P. Collman. The crystal chosen for data collection was an almost perfect cube, 0.20 mm on a side. It was mounted along the *c* axis, perpendicular to one of the faces. A similar crystal was used for determination of the lattice constants.

The cell dimensions were determined with a manual General Electric XRD-2 diffractometer with Ni-filtered $\text{Cu K}\alpha$ radiation. Least-squares analysis of 2 θ measurements from 27 independent reflections with $\lambda=1.5418$ Å gave the lattice constants and their standard deviations.

The intensity data were collected with a Philips linear diffractometer fitted with a graphite monochromator and $\text{Mo K}\alpha$ radiation. No degradation of the crystal diffraction was apparent from measurements on a monitor peak. The calculated absorption coefficient is $\mu=13.12$ cm^{-2} . No correction was made for absorption, which in this case would cause a maximum error in the intensities of about $\pm 5\%$ from the mean.

Intensity measurements were carried out to $\theta=29^\circ$ ($\sin \theta/\lambda=0.685$); this thus includes a little more than the $\text{Cu K}\alpha$ sphere. Lorentz and polarization corrections were made on all data. Atomic scattering factors used were those of Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964). Of the 1360 reflections measured, 420 were zero or classified as insignificant on the basis of counting statistics; this left 940 reflections which were used in the structure determination and early stages of refinement.

Systematic extinctions were observed for $h00$ with h odd and for $0k0$ with k odd. Reflections with non-zero l and either $h0l$ with h odd (39 measured) or $0kl$ with k odd (37 measured) were generally fairly weak or insignificant. These $0kl$ reflections were all zero or insignificant, but four of the $h0l$ reflections had significant intensities. Space group $Pbam$ was considered but $P2_12_12$ was chosen because of these non-extinct reflections and the less reasonable atom parameters and R value in the $Pbam$ refinement. The positions of the Co and Cl atoms were determined by the heavy-atom method and the remaining atoms, other than H,