

- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 KATO, K., TAKAYAMA, E. & KIMIZUKA, N. (1979). *Naturwissenschaften*, **66**, 616.
 KATO, K., TAKAYAMA, E., KIMIZUKA, N., HANEDA, H. & YAMAMURA, H. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 151–154.
 MORIMOTO, N., TOKONAMI, M., KOTO, K. & NAKAJIMA, S. (1972). *Am. Mineral.* **57**, 62–75.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, 3. Aufl., S. 547–559. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 SAKURAI, T. (1967). *Universal Crystallographic Computation Program System*. Tokyo: The Crystallographic Society of Japan.
 TAKAYAMA, E. & KIMIZUKA, N. (1981). *J. Solid State Chem.* **39**, 262–264.
 TAKAYAMA, E., KIMIZUKA, N., KATO, K. & YAMAMOTO, A. (1982). *J. Solid State Chem.* In Vorbereitung.
 TAKAYAMA, E., KIMIZUKA, N., KATO, K., YAMAMURA, H. & HANEDA, H. (1981). *J. Solid State Chem.* **38**, 82–86.
 ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.
 ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 212–216.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 151–154

Eisen(II,III)germaniumoxid $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$

VON KATSUO KATO, EIJI TAKAYAMA, NOBORU KIMIZUKA, HAJIME HANEDA UND HIROSHI YAMAMURA
 Mukizaishitsu Kenkyusho,* 1-1 Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki-ken 305, Japan

(Eingegangen am 4. Juni 1982; angenommen am 21. Oktober 1982)

Abstract. $M_r = 1994.4$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.8084$ (6), $b = 8.9880$ (4), $c = 10.4769$ (5) Å, $\alpha = 65.492$ (4), $\beta = 81.552$ (5), $\gamma = 79.446$ (5)°, $V = 655.65$ (6) Å³, $Z = 1$, $D_m = 5.02$ (2), $D_x = 5.05$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha_1) = 0.70926$ Å, $\mu = 16.7$ mm⁻¹. The structure was determined with 7493 X-ray diffraction intensities and refined to $R = 0.051$. The O atoms form an arrangement similar to the cubic closest packing of spheres; the Ge atoms occupy tetrahedral sites and the Fe atoms both tetrahedral and octahedral ones. The tetrahedra are connected to Ge_2O_7 and $\text{FeGe}_2\text{O}_{10}$ groups.

Einleitung. In einer Untersuchung über die Phasenbeziehungen im System GeO_2 – FeO – Fe_2O_3 fanden Takayama, Kimizuka, Kato, Yamamura & Haneda (1981) vier neue ternäre Verbindungen, deren Zusammensetzung sie damals mit $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_{1,8}\text{O}_8$, $\text{Fe}_9\text{Ge}_5\text{O}_{22}$, $\text{Fe}_4\text{Ge}_2\text{O}_9$ und $\text{Fe}_{10}\text{Ge}_9\text{O}_{29}$ angaben. Eine spätere Untersuchung von Takayama & Kimizuka (1981) ergab, dass es sich bei der letztgenannten Verbindung um eine orthorhombische Phase $\text{Fe}_{1,07}\text{Ge}_{0,93}\text{O}_3$ mit Pyroxenstruktur handelt. Von der erstgenannten Verbindung liegt eine vorläufige Strukturbestimmung (Kato, Takayama & Kimizuka, 1979) vor, der 'Fe₃Ge₂O₈' als Zusammensetzung des Kristalls zugrunde gelegt wurde; das Ergebnis einer Strukturverfeinerung wurde anderswo berichtet (Kato, Takayama & Kimizuka, 1983). Die Strukturbestimmung von 'Fe₄Ge₂O₉', besser $\text{Fe}_{5,33}\text{Ge}_{2,67}\text{O}_{12}$ wird im hiesigen Institut zur Zeit vorgenommen.

Aus Röntgendaten und Dichtebestimmungen wurde die richtige Zusammensetzung von $\text{Fe}_9\text{Ge}_5\text{O}_{22}$ als

$\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ erkannt (Takayama, Kimizuka, Kato & Yamamoto, 1982). In der vorliegenden Arbeit wurde die Kristallstruktur von $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ röntgenographisch bestimmt.

Experimentelles. Kristallgestalt unregelmässiges Polyeder mit sechs Flächen, $0,11 \times 0,10 \times 0,05$ mm, Gitterkonstanten aus 57 2θ -Werten ($70 < 2\theta < 80^\circ$) gemessen auf einem Einkristalldiffraktometer (Fa. Rigaku), Intensitäten von 10809 Reflexen mit $h \geq 0$ gemessen durch ω -Abtastung für $2\theta < 30^\circ$ und $\omega/2\theta$ -Abtastung für $30 \leq 2\theta \leq 90^\circ$, Abtastbreite und -geschwindigkeit $1,2^\circ + 0,5^\circ \tan\theta$ bzw. 2°min^{-1} für ω -Kreis, 7495 Reflexe mit $I_o > \sigma_p$, rechnerische Absorptionskorrektur, 7493 Strukturamplituden (F_o) symmetrisch unabhängiger Reflexe.

Die dreidimensionale Pattersonfunktion zeigte sofort, dass es sich um eine Struktur mit kubisch dichter Sauerstoffpackung handelt, in deren Oktaeder- und Tetraederlücken die Kationen sitzen. Die Elementarzelle enthält 36 O-Atome. Als Bauprinzip erschien dasjenige der spinell-ähnlichen Strukturen von z. B. $\beta\text{-Mn}_2\text{GeO}_4$ (Morimoto, Tokonami, Koto & Nakajima, 1972) naheliegend. Genaue Betrachtung der Pattersonfunktion ergab, dass alle Maxima in einer Ebene parallel (163) liegen. Man braucht also nur den einzigen, in Fig. 1(a) wiedergegebenen Schnitt der Pattersonfunktion auszuwerten, was die Strukturbestimmung in erheblichem Masse erleichtert. Die Interpretation erfolgte unter Einbeziehung des obengenannten Bauprinzips in die Überlegung und ergab schliesslich einen Strukturvorschlag, der nach einigen Korrekturen an Hand von Differenz-Fouriersynthesen zu dem richtigen Modell (Raumgruppe $P\bar{1}$) führte, das als Ansatz zur weiteren Verfeinerung diente. Der konventionelle R -Wert betrug in diesem Stadium 0,492.

* Staatliches Institut für Anorganische Materialforschung.

Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate mit dem Gewicht $w = 1/\sigma^2$ [$\sigma = \sigma_r F_o / (2I_o)$], $R_w = 0,044$, $F(000) = 934$; die Atomformfaktoren wurden aus Cromer & Mann (1968) entnommen, die Dispersionskorrektur erfolgte nach Cromer & Liberman (1970); eine Extinktionskorrektur nach Zachariasen (1967, 1968) wurde unter Verwendung der folgenden vereinfachten Formel durchgeführt: $F_c = sF[1 + (g/\sin 2\theta)(1 + \cos^2 2\theta \cos^4 2\theta_M) \times (1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M)^{-1} F^2]^{-1/4}$, der Glanzwinkel des Graphit-Monochromators betrug $2\theta_M = 12,17^\circ$, für die freien Parameter ergaben sich die Werte $g = 5,40(6) \times 10^{-6}$ und $s = 1,519(2)$; die Änderungen der Parameterwerte betragen im letzten Zyklus höchstens 0,9% der betreffenden Standardabweichungen; für alle Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet;* Fig. 1(b) stellt einen Schnitt parallel (163) der dreidimensionalen Elektronendichteverteilung dar; eine zum Abschluss durchgeführte Differenz-Fouriersynthese ergab Werte, die zwischen $-2,6$ und $3,1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ schwankten; die vorhandenen Maxima bzw. Minima liessen keine sinnvolle Interpretation zu; Benutzte Rechenprogramme: *RSLC-3* des *UNICS*-Systems (Sakurai, 1967) zur Bestimmung der Gitterkonstanten, *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) für die Berechnung der Abstände und Winkel, eigene unveröffentlichte Programme.

Diskussion. Die verfeinerten Lageparameter der Atome sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Der in Fig. 1(b) wiedergegebene Schnitt liegt parallel zur Ebene (110) des flächenzentrierten kubischen Gitters, das die O-Atome bei einer idealen dichten Packung bilden würden. Stellt man sich die räumliche Anordnung der O-Atome vor, so ersieht man aus der Abbildung, dass die Kationen Fe(1) bis Fe(7) von je sechs O-Atomen oktaedrisch und die anderen Kationen von je vier O-Atomen tetraedrisch umgeben sind. Fig. 2 stellt ein Modell der $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ -Struktur dar. Die Koordinations-tetraeder von Ge(2) und Ge(4) sind durch eine gemeinsame Ecke zu einer Ge_2O_7 -Gruppe verbunden; diejenigen von Ge(1) und Ge(3) sind über das Koordinationstetraeder von Fe(8) ebenfalls durch je eine gemeinsame Ecke miteinander verknüpft, so dass eine Gruppe aus drei Tetraedern, $\text{FeGe}_2\text{O}_{10}$, entsteht (Fig. 3). Die Bindungswinkel an den Brückensauerstoffatomen weichen vom Idealwert ($109,5^\circ$) ab, um den Abstand zwischen den zentralen Kationen möglichst gross zu halten. Dass die Atomlage Fe(8) von einem Fe-Atom und die anderen vierfach koordinierten

Atomlagen Ge(1–4) von Ge-Atomen besetzt sind und nicht etwa eine statistische Verteilung beider Atomarten vorliegt, ergab sich aus einer Differenz-Fouriersynthese.

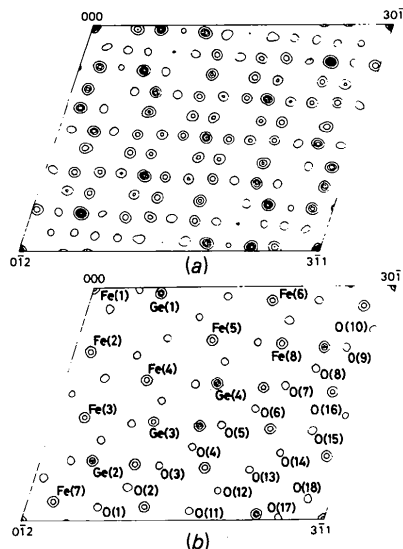


Fig. 1. Schnitte parallel (163) der dreidimensionalen Pattersonfunktion (a) und Elektronendichteverteilung (b). An den Ecken der Parallelogramme sind ihre Koordinaten aufgeführt. Auf die Symmetriecodes der Atombezeichnungen wird aus Platzgründen verzichtet; die Atomlagen beziehen sich nämlich nicht alle auf die in Tabelle 1 aufgeführten Koordinaten.

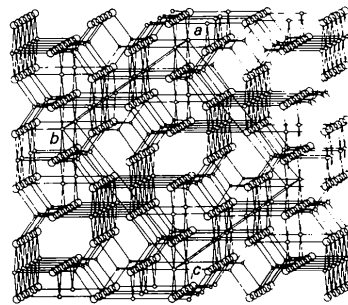


Fig. 2. Schematische Darstellung der $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ -Struktur.

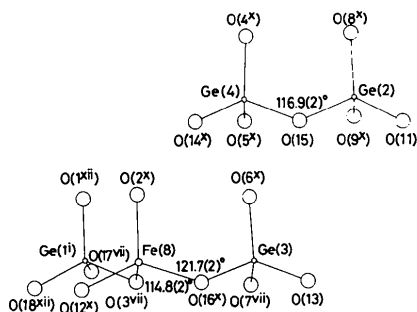


Fig. 3. Ge_2O_7 - und $\text{FeGe}_2\text{O}_{10}$ -Gruppe.

* Die Liste der Strukturformfaktoren und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38200: 73 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Parameterwerte für $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ mit Standardabweichungen in Klammern
$$B_{\text{aq}} = 4(|\beta_{ij}| \times |a_i a_j|)^{1/3}.$$

	x	y	z	$B_{\text{aq}}(\text{Å}^2)$
Fe(1)	0	0	0	0,453 (13)
Fe(2)	0,16734 (10)	0,72604 (10)	0,48689 (8)	0,551 (11)
Fe(3)	0,30998 (10)	0,43790 (10)	-0,00025 (8)	0,519 (10)
Fe(4)	0,81088 (10)	0,60963 (10)	0,51268 (8)	0,473 (10)
Fe(5)	0,33956 (10)	0,77698 (10)	0,00770 (8)	0,430 (10)
Fe(6)	0,81628 (10)	0,94894 (9)	0,51448 (8)	0,349 (10)
Fe(7)	0,25828 (10)	0,09110 (10)	0,74506 (8)	0,442 (10)
Fe(8)	0,03983 (10)	0,76154 (10)	0,80573 (8)	0,467 (10)
Ge(1)	0,68484 (7)	0,97555 (7)	0,82181 (6)	0,416 (7)
Ge(2)	0,52478 (7)	0,25046 (7)	0,30688 (6)	0,431 (8)
Ge(3)	0,00820 (8)	0,40813 (7)	0,80827 (6)	0,404 (8)
Ge(4)	0,52152 (8)	0,59101 (7)	0,30852 (6)	0,427 (8)
O(1)	0,7226 (5)	0,0615 (5)	0,6380 (4)	0,55 (7)
O(2)	0,9569 (5)	0,1412 (5)	0,3924 (4)	0,69 (5)
O(3)	0,1999 (5)	0,2256 (5)	0,1229 (4)	0,62 (6)
O(4)	0,4679 (5)	0,3296 (5)	0,8743 (4)	0,59 (6)
O(5)	0,6936 (5)	0,4124 (5)	0,6146 (4)	0,51 (6)
O(6)	0,9735 (5)	0,4923 (5)	0,3798 (4)	0,60 (6)
O(7)	0,2030 (5)	0,5862 (5)	0,1089 (4)	0,61 (6)
O(8)	0,4543 (5)	0,6545 (5)	0,8803 (4)	0,68 (6)
O(9)	0,6941 (5)	0,7459 (5)	0,6236 (4)	0,59 (5)
O(10)	0,9147 (5)	0,8148 (5)	0,4037 (4)	0,54 (5)
O(11)	0,6434 (5)	0,0523 (5)	0,3710 (4)	0,51 (7)
O(12)	0,8618 (5)	0,1106 (5)	0,1235 (4)	0,61 (5)
O(13)	0,1057 (5)	0,2014 (5)	0,8624 (4)	0,54 (6)
O(14)	0,3608 (5)	0,3018 (5)	0,6363 (4)	0,68 (6)
O(15)	0,6159 (5)	0,3779 (5)	0,3664 (4)	0,48 (6)
O(16)	0,8871 (5)	0,4702 (5)	0,1385 (4)	0,62 (5)
O(17)	0,5397 (5)	0,0289 (5)	0,1334 (4)	0,55 (5)
O(18)	0,7775 (5)	0,0840 (5)	0,8922 (4)	0,54 (6)

Tabelle 2. Fe—O- und Ge—O-Abstände (Å) mit Standardabweichungen in Klammern

Symmetrioperationen: (i) $-1+x,y,z$; (ii) $x,1+y,z$; (iii) $x,y,-1+z$; (iv) $-1+x,y,-1+z$; (v) $1-x,-y,-z$; (vi) $-x,-y,1-z$; (vii) $-x,1-y,1-z$; (viii) $1-x,-y,1-z$; (ix) $1-x,1-y,-z$; (x) $1-x,1-y,1-z$; (xi) $2-x,1-y,1-z$; (xii) $-1+x,1+y,z$.

	Abstände zu den benachbarten O-Atomen			Mittelwert	
Fe(1)	O(12 ⁱ)	2,023 (4)	O(13 ⁱⁱⁱ)	2,017 (4)	2,034
	O(18 ^{ix})	2,062 (4)			
Fe(2)	O(1 ^x)	2,073 (4)	O(2 ^x)	2,105 (4)	2,145
	O(5 ^x)	2,030 (4)	O(6 ^x)	2,253 (4)	
	O(10 ^l)	2,154 (4)	O(15 ^x)	2,257 (4)	
Fe(3)	O(3)	2,068 (4)	O(4 ⁱⁱⁱ)	2,084 (4)	2,129
	O(7)	2,087 (4)	O(8 ⁱⁱⁱ)	2,235 (4)	
	O(8 ^x)	2,216 (4)	O(16 ^{ix})	2,084 (4)	
Fe(4)	O(5)	1,965 (4)	O(6)	2,207 (4)	2,036
	O(6 ^{ix})	2,020 (4)	O(9)	2,035 (4)	
	O(10)	1,972 (4)	O(14 ^x)	2,015 (4)	
Fe(5)	O(4 ^x)	1,935 (4)	O(7)	2,008 (4)	2,016
	O(8 ⁱⁱⁱ)	2,074 (4)	O(12 ^{ix})	2,069 (4)	
	O(17 ^{ix})	2,043 (4)	O(18 ^x)	1,970 (4)	
Fe(6)	O(1 ⁱⁱ)	1,942 (4)	O(2 ⁱⁱ)	2,068 (4)	2,005
	O(2 ⁱⁱ)	2,018 (4)	O(9)	2,033 (4)	
	O(10)	1,988 (4)	O(11 ⁱⁱ)	1,981 (4)	
Fe(7)	O(10 ^x)	2,019 (4)	O(11 ^{viii})	2,095 (4)	2,036
	O(12 ^{viii})	2,058 (4)	O(13)	2,016 (4)	
	O(14)	2,006 (4)	O(17 ^{viii})	2,025 (4)	
Fe(8)	O(2 ^x)	1,887 (4)	O(3 ^{vii})	1,912 (4)	1,906
	O(12 ^x)	1,913 (4)	O(16 ^x)	1,913 (4)	
Ge(1)	O(1 ⁱⁱ)	1,753 (4)	O(3 ^x)	1,761 (4)	1,751
	O(17 ^x)	1,750 (4)	O(18 ⁱⁱ)	1,741 (4)	
Ge(2)	O(8 ^x)	1,781 (4)	O(9 ^x)	1,757 (4)	1,771
	O(11)	1,752 (4)	O(15)	1,797 (4)	
Ge(3)	O(6 ^x)	1,790 (4)	O(7 ^{vii})	1,750 (4)	1,768
	O(13)	1,757 (4)	O(16 ^x)	1,773 (4)	
Ge(4)	O(4 ^x)	1,739 (4)	O(5 ^x)	1,753 (4)	1,759
	O(14 ^x)	1,746 (4)	O(15)	1,797 (4)	

Die interatomaren Abstände sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Tatsache, dass sogar der kleinste Fe(8)—O-Abstand 1,887 (4) Å weit grösser als der grösste Ge—O-Abstand 1,797 (4) Å ist, zeigt noch einmal, dass in der Fe(8)-Lage tatsächlich ein Fe-Atom liegt. Der mittlere Fe(8)—O-Abstand von 1,906 Å liegt geradezu zwischen den jeweils für Fe^{2+} und Fe^{3+} erwarteten Werten 1,99 und 1,85 Å, wonach es naheliegt, dass die Fe(8)-Lage statistisch von Fe^{2+} und Fe^{3+} besetzt wird. Die mittleren Fe(2)—O- und Fe(3)—O-Abstände entsprechen ziemlich genau der Summe der Ionenradien 0,770 Å für $^{VI}\text{Fe}^{2+}$ und 1,36 Å für $^{III}\text{O}^{2-}$ (Shannon & Prewitt, 1969). Hieraus lässt sich schliessen, dass die beiden betreffenden Fe-Lagen wahrscheinlich von Fe^{2+} -Ionen allein besetzt sind. In den anderen sechsfach koordinierten Fe-Lagen liegen Fe^{3+} -Ionen.

Prüft man jede mögliche Ladungsverteilung auf den Fe-Lagen darauf hin, ob oder wie weit sie die Paulingsche elektrostatische Valenzregel (Pauling, 1960) einhält, so stellt man fest, dass die soeben erwähnte Kationenverteilung und noch eine andere mit Fe^{2+} -Ionen in den Lagen Fe(1), Fe(2) und Fe(3) diese Regel am geringsten verletzen. Von den beiden Kationenverteilungen weist erstere den grösseren Betrag der elektrostatischen Gitterenergie auf. Rechnet man die Gitterenergie für einige weitere noch in Frage kommende Kationenverteilungen, so ergibt sich, dass die oben erwähnte tatsächlich den grössten Energiebetrag aufweist. Sie stellt also eine Kationenverteilung dar, die auch kristallchemisch sinnvoll erscheint. Dass ein Fe^{2+} -Ion in die Tetraederlücke Fe(8) eintritt, ist an sich bemerkenswert, da es nach der Ligandenfeldtheorie oktaedrische Koordination bevorzugt.

Ausser durch die kubisch dichte Sauerstoffpackung und die Kationenverteilung in ihren Oktaeder- und Tetraederlücken, wird die Struktur von $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ auch noch dadurch gekennzeichnet, dass ein Koordinationstetraeder weder mit Koordinationsoktaedern durch gemeinsame Flächen noch mit den anderen Tetraedern durch gemeinsame Kanten verbunden ist und dass nicht mehr als zwei Tetraeder an einer gemeinsamen Ecke verknüpft sind. Dies ist auch das Bauprinzip der spinell-ähnlichen AB_2O_4 -Strukturen, dem bei der Strukturbestimmung bereits vorgegriffen wurde.

Die letztgenannten Strukturen, sowie die Spinellstruktur, sind nach Horiuchi, Horioka & Morimoto (1980) aus parallel oder entgegengesetzt aneinandergebundenen gleichen Baueinheiten aufgebaut und bilden somit eine Gruppe eng verwandter Strukturen, die die Autoren Spinelloid-Strukturen nannten. In ihnen bilden die Tetraeder T_2O_7 - oder gestreckte T_3O_{10} -Gruppen, die parallel zueinander liegen. Senkrecht auf die Tetraedergruppen zu laufen die Ketten von Oktaedern, die je über eine gemeinsame Kante miteinander verknüpft sind. Die $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ -Struktur unterscheidet sich von den Spinelloid-

Strukturen dadurch, dass die $\text{FeGe}_2\text{O}_{10}$ -Gruppe geknickt ist (Fig. 3) und dass die Oktaederketten parallel, statt senkrecht, zu den Ge_2O_7 -Gruppen laufen (Fig. 2). Letztere liegen parallel zueinander und auch zu einem Teil der $\text{FeGe}_2\text{O}_{10}$ -Gruppe (Fig. 2 und 3). Die Struktur von $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_{1,8}\text{O}_8$ (Kato *et al.*, 1983) ist zwar nach dem gleichen Bauprinzip aufgebaut, weicht jedoch in Einzelheiten von den eben diskutierten Strukturen ab. Während die Oktaederketten in den Spineloid-Strukturen und in der $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$ -Struktur durch Kantenverknüpfung über vereinzelt Oktaeder ein dreidimensionales Gerüst bilden, existiert in der $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_{1,8}\text{O}_8$ -Struktur kein dreidimensionales Gerüst von Oktaedern. Die Oktaeder sind hier vielmehr zu Schichten parallel (100) aufgebaut, die nur durch T_2O_7 -Gruppen miteinander verbunden sind. Gestreckte Oktaederketten unendlicher Länge sind nicht vorhanden. Die vier T_2O_7 -Gruppen in der Elementarzelle liegen nicht alle parallel zueinander.

Wir danken Herrn Dr A. Yamamoto (Mukizaishitsu Kenkyusho) für die Berechnung der elektrostatischen Gitterenergie.

Acta Cryst. (1983). C39, 154–159

Untersuchungen an Polyhalogeniden. 6. Hexaammincobalt(III)heptaidid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3\text{I}_4^*$

VON KARL-FRIEDRICH TEBBE

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstrasse 6, D-5000 Köln 41, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 7. Juni 1982; angenommen am 22. Oktober 1982)

Abstract. $M_r = 1049.445$, monoclinic, $C2/m$, $a = 15.712(3)$, $b = 7.772(2)$, $c = 9.732(2)$ Å, $\beta = 123.28(2)^\circ$, $V = 993.51$ Å³, $D_x = 3.508$ Mg m⁻³, $Z = 2$, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 11.61$ mm⁻¹, $T = 293$ K. The structure has been solved by direct and Fourier methods from diffractometer data and refined by full-matrix least squares to $R = 0.046$ for 1284 observed reflections. The structure consists of nearly octahedral complex cations $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, linear and symmetric triiodide ions I_3^- and slightly bent and symmetric tetraiodide ions I_4^{2-} .

Einleitung. Mit klassischen komplexen Kationen wie den Amminen der Übergangsmetalle lassen sich Poly-

- Literatur**
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- HORIUCHI, H., HORIOKA, K. & MORIMOTO, N. (1980). *Kobutsugaku Zasshi*, **14**, 253–264.
- KATO, K., TAKAYAMA, E. & KIMIZUKA, N. (1979). *Naturwissenschaften*, **66**, 616.
- KATO, K., TAKAYAMA, E. & KIMIZUKA, N. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 148–151.
- MORIMOTO, N., TOKONAMI, M., KOTO, K. & NAKAJIMA, S. (1972). *Am. Mineral.* **57**, 62–75.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, 3. Aufl., S. 547–559. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SAKURAI, T. (1967). *Universal Crystallographic Computation Program System*. Tokyo: The Crystallographic Society of Japan.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.
- TAKAYAMA, E. & KIMIZUKA, N. (1981). *J. Solid State Chem.* **39**, 262–264.
- TAKAYAMA, E., KIMIZUKA, N., KATO, K. & YAMAMOTO, A. (1982). *J. Solid State Chem.* In Vorbereitung.
- TAKAYAMA, E., KIMIZUKA, N., KATO, K., YAMAMURA, H. & HANEDA, H. (1981). *J. Solid State Chem.* **38**, 82–86.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.
- ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 212–216.

halogenide als kristalline Festkörper ausfällen [vgl. Tebbe (1977) und die dort angegebene Literatur]. Da diese Kationen bezüglich ihrer Grösse, Symmetrie und Ladung überschaubar variiert werden und deshalb die strukturelle Beeinflussbarkeit der Polyhalogenid-Ionen und -Verbände verdeutlichen können, haben wir die Chemie und Strukturchemie der Polyiodide von in wässriger Lösung stabilen Ammin-Komplexen systematisch bearbeitet (Tebbe, 1978).

Die Polyiodide des Hexaammincobalt(III)-Komplexes sind in diesem Zusammenhang interessant, weil hier der Einfluss eines zwar grossen und abgeschirmten, aber gleichzeitig auch hoch geladenen Kations untersucht werden kann. Im allgemeinen gelten Polyiodide neben grossen, niedrig geladenen und wenig polarisierenden Kationen als stabil.

* Teil 5: Tebbe & Freckmann (1982).