

Strukturen dadurch, dass die  $\text{FeGe}_2\text{O}_{10}$ -Gruppe geknickt ist (Fig. 3) und dass die Oktaederketten parallel, statt senkrecht, zu den  $\text{Ge}_2\text{O}_7$ -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  $\text{T}_2\text{O}_7$ -Gruppen miteinander verbunden sind. Gestreckte Oktaederketten unendlicher Länge sind nicht vorhanden. Die vier  $\text{T}_2\text{O}_7$ -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,  $\beta = 123.28(2)^\circ$ ,  $V = 993.51$  Å<sup>3</sup>,  $D_x = 3.508$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 11.61$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 293$  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  $\text{I}_3^-$  and slightly bent and symmetric tetraiodide ions  $\text{I}_4^{2-}$ .

**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).

In der Literatur finden sich Angaben über ein in blauschwarzen Säulen kristallisierendes Heptaiodid  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3 \cdot 2\text{I}_2$  und ein in durchsichtig-braunen, abgeschrägten Nadeln kristallisierendes Enneaiodid  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3 \cdot 3\text{I}_2$  mit bisher jeweils unbekannter Konstitution (Ephraim & Mosimann, 1921). Beide Verbindungen werden als sehr zersetzlich beschrieben. Wir konnten allerdings nur das Heptaiodid präparativ sichern und strukturell untersuchen.

**Experimentelles.** (a) *Darstellung und Charakterisierung.* Das Hexaammincobalt(III)heptaiodid lässt sich beim Zusammengiessen einer  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -Lösung (3,48 g in 50 ml Wasser) und einer  $\text{KI}_3$ -Lösung (9,8 g Iod und 10 g KI in 50 ml Wasser) ausfällen. Nach ungefähr einem Tag ist das Reaktionsgefäss mit glänzenden, mittel- bis dunkelbraunen Spiessen durchsetzt, die unter dem Mikroskop durchscheinend rot aussehen. Diese sind spröde und lassen sich zu einem braunen Pulver zerreiben. Die Substanz ist stets durch feine gelbe Oktaeder des Iodids  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$  verunreinigt. Im offenen Gefäss zerfällt sie innerhalb weniger Minuten zu einem gelbbraunen Pulver, das als das einfache Iodid identifiziert werden kann. Eine quantitative Analyse hat wegen der Zersetzlichkeit und der anhaftenden Verunreinigung nur orientierenden Charakter. Für schnell ausgesuchte Kristalle bestätigen die Werte aber die durch eine Strukturanalyse gesicherte Zusammensetzung (Co durch Titration mit EDTA; das gesamte Iod argentometrisch als Iodid nach der Reduktion mit Zink; Ammoniak nach Kjehldahl; theoretische Werte/Messwerte: 5,62/6,3% Co, 84-64/83,7% I, 9,74/9,9%  $\text{NH}_3$ ). Der Vergleich einer Pulveraufnahme (Debye-Scherrer,  $\text{Fe K}\alpha$ ) mit dem über Bragg-Gleichung und Strukturfaktor-Formel berechneten Diagramm sichert schliesslich die Identität der Substanz.

Die Metrik und Symmetrie wurden aus Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen hergeleitet ( $1010$ ;  $h0l$ ,  $h1l$ ;  $\text{Mo K}\alpha$ ). Da sämtliche Reflexe scharf erscheinen und auch auf länger belichteten Filmen keine diffusen Flecken oder Streifen zu beobachten sind, darf auf eine geordnete Struktur geschlossen werden. Die genauen Gitterkonstanten (siehe *Abstract*) wurden aus Pulverdaten berechnet (Simon-Guinier,  $\text{Cu K}\alpha$ , Kontrolle der Indizierung über berechnete Pulverintensitäten, Ausgleichsrechnung über  $\sin^2\theta$ ) und durch die Vermessung eines Einkristalls bestätigt (automatisches Einkristall-Vierkreis-Diffraktometer  $\text{PT}$  der Firma Syntex,  $\text{Mo K}\alpha$ , Ausgleichsrechnung über die Winkelpositionen von 12 sorgfältig zentrierten Reflexen).

Wegen der geringen Stabilität der Polyhalogenide ist die experimentelle Ermittlung ihrer Dichten schwierig und ungenau. Zur Abschätzung der Besetzungszahl  $Z$  haben sich stattdessen Volumeninkremente bewährt (Biltz, 1934), mit denen das Molvolumen  $v = v_{M^{m+}} + lv_L + mv_{\text{Hal}^-} + nv_{\text{Hal}}$  dieser Verbindungen

$[\text{ML}_1](\text{Hal}_m)_2(\text{Hal}_2)$  in Näherung additiv berechnet werden kann. Durch multidimensionale lineare Ausgleichsrechnung über die röntgenographisch gesicherten Zellvolumina der Halogene und der einfachen und komplexen Halogenide und Polyhalogenide von über 400 Verbindungen lassen sich Inkremente herleiten (Tabelle 1), mit denen diese Grössen überraschend genau zusammengesetzt werden können. Ein Vergleich des Zellvolumens mit der molaren Inkrementen-Summe legt hier die Besetzungszahl  $Z = 2$  fest.

Versucht man die Darstellung der Substanz aus soweit verdünnter Lösung, dass die Sättigungsgrenze für das einfache Iodid  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$  unterschritten wird [das sind bei 291 K für eine wässrige Lösung  $0,015 \text{ mol l}^{-1}$  (Ephraim, 1923)], so fällt auch das Polyiodid nicht mehr aus. Bei kontrolliert langsamer Kristallisation {z.B. in zwei ineinander gestellten Bechergläsern mit 1 g  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  in 40 ml Wasser und mit 1,9 g oder auch 2,85 g Iod, 3 g KI in 35 ml Wasser, Diffusion der Reaktionspartner in eine überbrückende Wasserschicht; in einer Brücke aus Ethanol kristallisiert nur das einfache Iodid} erhält man die Substanz in grossen schwarzen, im Durchlicht braunen Säulen, die oft stark verwachsen sind. Auf andere Polyiodide des Hexaammincobalt(III)-Komplexes, im besonderen auf ein Enneaiodid  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3 \cdot 3\text{I}_2$ , gibt es keine experimentellen Hinweise. Bei Vergrösserung der Iodmenge {z.B. 20 g Iod, 20 g KI in 50 ml Wasser für 3,48 g  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  in 50 ml Wasser} erhält man Gemische aus wenig  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3$ , aus  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3\text{I}_4$ , und zusätzlich aus Iod.

(b) *Sammlung der Röntgenbeugungsdaten.* Zur Vorbereitung der Messung wurde ein dünner, stäbchenförmiger Kristall (nach  $[010]$ ;  $\sim 0,04 \times 0,65 \times 0,04 \text{ mm}$ ) mit Siliconfett als einem Kleber geringer Affinität zum Iod in einer Glaskapillare festgeheftet und eingeschmolzen, nachdem zum Aufbau der beträchtlichen Zersetzungsdrucke  $p(\text{NH}_3)$  und  $p(\text{I}_2)$  weitere Substanz eingepresst worden war. Die Messung der Beugungsdaten erfolgte mit einem analog gesteuerten Zweikreis-Diffraktometer {Paired der Firma Philips-Norelco, Niederlande; Equiinclination-Weissenberg-Geometrie,  $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Mo-

Tabelle 1.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3\text{I}_4$ : Liste der Volumeninkremente  $v_{\text{Inkr}}$  ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) zur Abschätzung der Mol- und Zellvolumina von Polyhalogeniden

$\text{NH}_4^+$	19,5	$\text{Cr}^{3+}$	0,8	F	6,1	$\text{H}_2\text{O}$	12,8
Li <sup>+</sup>	2,3	$\text{Co}^{3+}$	0,1	F <sup>-</sup>	7,7	$\text{NH}_3$	19,1
$\text{Na}^+$	9,4	$\text{Ni}^{2+}$	3,7	Cl	17,6	en	50,2
K <sup>+</sup>	17,5	$\text{Pd}^{2+}$	6,0	Cl <sup>-</sup>	19,6	py	69,3
Rb <sup>+</sup>	22,1	$\text{Pt}^{4+}$	2,3	Br	20,4	bpy	125,0
$\text{Cs}^+$	27,1	$\text{Cu}^{2+}$	4,2	Br <sup>-</sup>	22,4	phen	140,1
		$\text{Zn}^{2+}$	5,2	I	27,1	$\text{NO}_2^-$	21,7
$\text{Tl}^+$	17,9	$\text{Cd}^{2+}$	8,1	I <sup>-</sup>	33,8	$\text{CO}_3^{2-}$	25,7
$\text{I}_4^-$	121,8	$\text{I}_3^-$	88,0	$\text{I}_5^-$	142,2	$\text{I}_8^-$	230,2

nochromator (002),  $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ , 50 kV/25 mA; Messtemperatur 293 K; Zählrohrlende  $2^\circ$ ,  $\omega$ -Scan-Mode, Schrittgeschwindigkeit  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ , Abtast-Breite  $\Delta\omega = \pm 1^\circ$  für  $h0l$ ,  $\pm 2^\circ$  für  $h1l, \dots, h7l$ ; Drehung des Kristalls um [010]; stationäre Untergrundmessung zu je 60 s an beiden Seiten des Scanbereichs; Ausmessung einer Viertelkugel  $\pm h, +k, +l$ , Messbereich  $\sin\theta/\lambda \leq 0,821 \text{ \AA}^{-1}$ , Erfassung von insgesamt 1638 Daten in 300 h). Zur Kontrolle der Stabilität des Kristalls und der Messanordnung wurde die reziproke Achse  $h00$  für  $h = 2, 4, \dots, 18$  zu Beginn und am Ende der gesamten Messung und jeweils zwischen den Schichten nachgemessen. Danach gibt es keine Hinweise auf eine Röntgeninstabilität der Substanz oder eine chemische Veränderung des Kristalls während der Messung. Allerdings erfordert die statistische Auswertung dieser Kontrolldaten, dass die über die Poisson-Statistik zugeordneten Standardabweichungen additiv nach  $\sigma(I)^2 + (0,07I)^2$  korrigiert werden müssen, um den Einfluss eines Teils der systematischen Fehler auf die Standardabweichung der Einzelmessung zu erfassen.

Zur Datenreduktion wurden wie üblich Polarisations- und Lorentzfaktoren berechnet. Da ein sehr dünner, in Näherung zylindrischer Kristall vermessen wurde, sind die Absorptionseffekte gering [ $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 11,61 \text{ mm}^{-1}$ ], wie sich durch eine Abschätzung für den Kreiszyylinder  $2,30 \geq A^*(2\theta) \geq 2,22$  und die Messung der relativen Intensitätsprofile  $0,9 \leq I(\omega) \leq 1,1$  für die Achsreflexe 200, 400, 600 nachweisen lässt. Eine Absorptionskorrektur haben wir deshalb nicht durchgeführt.

(c) *Strukturbestimmung und Verfeinerung.* Wertvolle Hinweise für die Strukturanalyse lassen sich der Drehkristall-Aufnahme nach [010] entnehmen. Die Reihen mit geradem Index  $k$  sind fast identisch, ebenso die Reihen mit ungeradem Index  $k$ . Dieser Befund spricht für die Raumgruppe  $C2/m$  (oder auch  $Cm$ ) bei einer Lokalisierung der schweren Atome auf den Spiegelebenen  $m$ . Die Intensitätsstatistik [z.B.  $N(z)$ -Test (Rogers, Stanley & Wilson, 1955)] legt ebenso wie die Vektor-Verteilung (Harker-Vektoren  $u, 0, w$ ) die zentrosymmetrische Raumgruppe  $C2/m$  fest, die durch die Strukturanalyse bestätigt werden konnte.

Das Vorzeichenproblem wurde nach der Herleitung der Iod-Teilstruktur aus der Patterson-Synthese und unabhängig auch mit direkten Methoden gelöst [300 Reflexe mit  $|E| \geq 1,34$ ; 1500  $\sum_2$ -Beziehungen mit  $|E_h E_k E_{-h-k}| \geq 7,84$ ; Festlegung des Ursprungs über  $s(518) = s(16, 2, 5) = +$ ; Startsatz ergänzt durch vier Reflexe zur Erzeugung von 16 verschiedenen Lösungsvorschlägen, die gleiche Konsistenzkriterien  $M_{\text{abs}} = 1,00$  und  $R_{\text{Karle}} = 0,277$  haben; Entnahme der Schweratom-Lagen aus einem Vorschlag nach der Auswertung sämtlicher 'E-Maps']. Das Strukturmodell konnte mit Fourier-Methoden ergänzt und wie üblich verfeinert werden ('full-matrix least squares',

Berücksichtigung der relativen Skalenfaktoren der einzelnen Schichtlinien als Parameter;  $R = 0,085$  bei isotroper Behandlung der Atome). Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren endete schliesslich für 1284 nach dem Kriterium  $|F_o| \geq 3\sigma(F_o)$  als beobachtet eingestufte Daten bei den Zuverlässigkeitswerten  $R = 0,046$  und  $R_w = 0,053$  ( $R = 0,054$ ,  $R_w = 0,062$  für sämtliche 1450 unabhängigen Messdaten;  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,00089 |F|^2$ ; Berücksichtigung eines nach  $F^* = F(1 - 0,0001g |F|^2/\sin\theta)$  empirisch definierten Extinktionskoeffizienten  $g = 0,00029$  (8); wechselweise Freigabe der relativen Skalenfaktoren der nach [010] vermessenen Schichtlinien und der anisotropen Temperaturkoeffizienten  $U_{22}$ ;  $F(000) = 916$ ). Auch in Abhängigkeit von Datenparametern wie  $|F_o|$ ,  $\sin\theta/\lambda$ ,  $h, k, l$ , Parität der Indizes oder Nummer der Reflexe bleiben die  $R$ -Werte nahezu konstant. Sämtliche relativen Parameter-Verschiebungen  $|\Delta|/\sigma$  sind im letzten, mit festgehaltenen Skalenfaktor-Verhältnissen berechneten Zyklus kleiner als  $10^{-3}$ . Eine abschliessende Fourier-Synthese bestätigt das Modell. Die Differenz-Elektronendichte enthält keine unerwarteten Merkmale ( $-1,88 \leq \Delta\rho \leq 2,55 \text{ e\AA}^{-3}$ ). Allerdings reicht die Qualität der Analyse zur Ermittlung der Wasserstoff-Lagen nicht aus. Versuche zur Beschreibung der Struktur in den azentrischen Raumgruppen  $C2$  und  $Cm$  führen zu keiner besseren Anpassung der berechneten an die beobachteten Strukturfaktoren und sind zudem durch hohe Korrelationen zwischen den Parametern belastet.

Die Lageparameter sind in Tabelle 2 aufgelistet. † Ein wesentlicher Teil der Rechnungen wurde auf einer Rechenanlage IBM 360/50 (Rechenzentrum der Universität Münster) mit den Programmen *MULTAN* (Main, 1973), *ORXFLS3*, *ORFFE3* (Busing, 1971) und eigenen Programmen durchgeführt (Bleckmann, Neukäter & Tebbe, 1970). Die abschliessenden

† Listen mit den anisotropen Temperaturkoeffizienten, den Strukturfaktoren und eine Übersicht über strukturell charakterisierte Hexaammincobalt(III)-Komplexe sind bei der British Library Lending Division als Supplementary Publication No. SUP 38208 (14 pp.) hinterlegt worden. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 2.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3\text{I}_4$ : *Atomlagen und isotrope Temperaturkoeffizienten (Standardabweichungen)*

Die über  $T = \exp(-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2)$  definierten thermischen Parameter  $U$  ( $\text{\AA}^2$ ) entstammen der abschliessenden isotropen Verfeinerung.

	$x$	$y$	$z$	$U$
I(1)	0	0	0	0,0309 (4)
I(2)	0,18662 (5)	0	0,00267 (8)	0,0370 (4)
I(3)	0,83896 (5)	0	0,46737 (9)	0,0328 (4)
I(4)	0,60238 (5)	0	0,12901 (9)	0,0359 (4)
Co	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0,0181 (6)
N(1)	0,3585 (6)	0	0,4478 (11)	0,031 (3)
N(2)	0,4577 (4)	0,1799 (7)	0,3306 (7)	0,029 (2)

Rechnungen erfolgten auf einer Rechenanlage CDC73/76M (Rechenzentrum der Universität zu Köln) mit dem Programm *SHELX 76* (Sheldrick, 1976). Vorlagen für die Abbildungen wurden mit dem Programm *ORTEP* (Johnson, 1976) auf einer Rechenanlage pdp 11/34 (Chemische Institute der Universität zu Köln) angefertigt. Die Atomformfaktoren für die neutralen Atome N, Co, I und die Dispersionskorrekturen entstammen den üblichen Quellen (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974).

**Diskussion.** Das Strukturprinzip ist aus Fig. 1, wichtige Abstände und Bindungswinkel sind aus Fig. 2 zu entnehmen. Die kristalline Verbindung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3\text{I}_4$  wird aus dem geringfügig gestreckten, nahezu oktaedrischen Kation  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  und aus den Polyiodid-Ionen  $\text{I}_3^-$  und  $\text{I}_4^{2-}$  aufgebaut. Die schwereren Atome und ein Teil der Liganden liegen auf den Spiegelebenen. Das in zahlreichen Untersuchungen strukturell charakterisierte Kation  $[\bar{d}(\text{Co}-\text{N}) = 1,968(13) \text{ \AA}$  mit  $1,936 \leq d \leq 2,017 \text{ \AA}$ ,  $\bar{\varphi}(\text{N}-\text{Co}-\text{N}) = 90,0$  und  $180,0(8)^\circ$  mit  $\varphi \leq 92,9^\circ$  und  $177,9^\circ \leq \varphi$ ] besitzt hier die Symmetrie  $2/m$  mit vier näheren äquatorialen und zwei entfernteren axialen Liganden. Der Unterschied ist aber wegen  $t = \Delta/\sigma = 0,0124/0,0110 = 1,13$  unbedeutend. Die Abmessungen dieses kaum signifikant von einem idealen Oktaeder abweichenden Ions bleiben somit durch die Umgebung weitgehend unbeeinflusst.

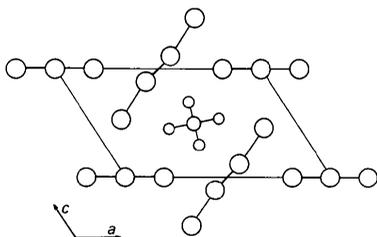


Fig. 1.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3\text{I}_4$ . Schnitt durch  $y = 0$ . Strukturprinzip.

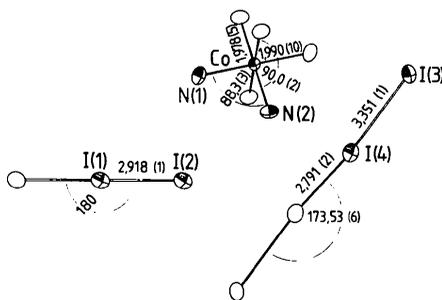


Fig. 2.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3\text{I}_4$ . Geometrie der Baugruppen mit wichtigen Bindungslängen (Å) und Bindungswinkeln ( $^\circ$ ). Die Standardabweichungen sind wie üblich für die letzte Stelle in Klammern angegeben. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Geringfügige Verzerrungen solcher stets in Näherung oktaedrischer Komplexe werden im Kristall als Folge der Packung erklärt.

Die Polyiodid-Teilstruktur zerfällt in zwei anionische Gruppen. Es liegen ein gestrecktes Triiodid-Ion  $\text{I}_3^-$  (Punktsymmetrie  $2/m$ ) mit einer in den üblichen Bereich fallenden Gesamtlänge  $2d(\text{I}-\text{I}) = 5,836 \text{ \AA}$  und ein bisher seltener beschriebenes, nahezu lineares Tetraiodid-Ion  $\text{I}_4^{2-}$  (ebenfalls der Punktsymmetrie  $2/m$ ) nebeneinander vor, das gegenüber dem Triiodid-Ion längs  $[100]$  um  $a/2$  verschoben und gegen dieses um  $\varphi = 131,65(5)^\circ$  geneigt ist. Die Abstandsverteilung führt zur Beschreibung eines zwischen zwei Iodid-Ionen hängenden, sekundär gebundenen Iod-Moleküls (Alcock, 1972), das gegenüber dem im Gaszustand  $[d(\text{I}-\text{I}) = 2,672(3) \text{ \AA}$  bei  $294,3 \text{ K}$  (Butaev & Gershikov, 1978)] und auch im Kristall  $[d(\text{I}-\text{I}) = 2,715(6) \text{ \AA}$  bei  $110 \text{ K}$  (van Bolhuis, Koster & Migchelsen, 1967)] geringfügig aufgeweitet ist. Der Bindungswinkel  $\varphi(\text{I}-\text{I}-\text{I}) = 173,53(6)^\circ$  liegt in dem von der Theorie geforderten Bereich  $[(4z, 6e)\text{-Bindung analog zur Beschreibung von Triiodid-Ionen geeigneten } (3z, 4e)\text{-Bindung (Harcourt, 1980)}]$ .

Die Polyiodid-Gruppen sind weitgehend unabhängig. Die höchstens sehr schwache Wechselwirkungen vermittelnden Kontakte zwischen den Iod-Atomen beginnen bei  $4,129 \text{ \AA}$ . Diese verknüpfen das zentrale Iod-Molekül eines Tetraiodid-Ions einmal mit den endständigen Atomen der Triiodid-Gruppen zu gewinkelten Ketten längs  $[100]$  und zum anderen mit deren zentralem Atom zu Bändern längs  $[010]$ . Insgesamt liegen deshalb anionische Iod-Schichten parallel  $(001)$  vor, die durch übliche van der Waals-Kontakte  $d(\text{I}\cdots\text{I}) > 4,3 \text{ \AA}$  getrennt sind (Fig. 3). Diese werden durch die Iodid-Enden der Tetraiodid-Ionen  $\text{I}_4^{2-}$  ineinander verzahnt. Die komplexen Kationen sind so zwischen den Iod-Schichten eingelagert, dass die Polyiodid-Gruppen um diese z.B. in der Spiegelebene durch  $y = 0$  einen Ring schliessen, der sich längs  $[010]$  als ein bei  $y = \pm \frac{1}{2}$  eingeschnürter Kanal fortsetzt. Die komplexen Kationen bilden weder mit den Polyiodid-Ionen noch untereinander bemerkenswerte Kontakte. Diejenigen zwischen Iod und Stickstoff beginnen bei  $d(\text{I}\cdots\text{N}) = 3,6 \text{ \AA}$ .

Die thermische Bewegung der Iod-Atome wird in den mit Beugungsmethoden bearbeiteten Strukturen von Polyiodiden häufig stark anisotrop beschrieben. Hier liegen aber die mittleren Auslenkungen der Ellipsoide längs ihrer Hauptachsen im üblichen Bereich ( $0,154 \leq \sqrt{\langle u^2 \rangle} \leq 0,218 \text{ \AA}$ ), wie auch der Vergleich mit den entsprechenden Daten für das Cobalt-Atom ( $0,134, 0,138, 0,153 \text{ \AA}$ ) und für die Stickstoff-Atome zeigt ( $0,12 \leq \sqrt{\langle u^2 \rangle} \leq 0,20 \text{ \AA}$ ).

Die als weiteres Beispiel im Rahmen systematischer Untersuchungen an Polyiodiden komplexer Kationen (vgl. Tebbe, 1977, 1978; Düker, Freckmann, Niebuhr, Plewa & Tebbe, 1979; Freckmann & Tebbe, 1981; Heinlein & Tebbe, 1981; eine Übersicht über die

strukturell untersuchten Polyiodide von Ammin-Komplexen enthält Tabelle 3) bearbeitete Verbindung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3\text{I}_4$  erlaubt die Analyse des Einflusses eines zwar grossen und symmetrischen, aber auch hochgeladenen Kations auf die Polyiodid-Ionen und -Verbände. Die vergleichsweise grosse Ladung des Kations hat zur Folge, dass ein Enneaiodid nicht existiert und das Verhältnis zwischen Iod und Iodid  $n(\text{I}_2):n(\text{I}^-) = 2:3 < 1$  im Gegensatz zu den Polyiodiden des vergleichbar grossen Kations  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  kleiner als für ein Triiodid bleibt.

In der Struktur lassen sich erstmalig ein gestrecktes, symmetrisches Triiodid-Ion  $\text{I}_3^-$  und ein nur wenig gewinkeltes, symmetrisches Tetraiodid-Ion  $\text{I}_4^{2-}$  nebeneinander charakterisieren. Die Geometrie dieser Gruppen entspricht der Erwartung, wie ein umfassender Strukturvergleich zeigt [eine Zusammenstellung strukturell charakterisierter Tetraiodid-Ionen und symmetrischer Triiodid-Ionen findet sich in Tebbe (1982)]. Bemerkenswert und typisch ist die anionische Iod-Teilstruktur, die hier zwar nur durch schwache Kontakte zusammengehalten wird, aber besonders übersichtlich das Bestreben zur Ausbildung separater Iod-Verbände bei gleichzeitigem lokalen Ladungsausgleich aufzeigt. Nachbarn der in den Kanälen längs [010] eingeschlossenen komplexen Kationen sind

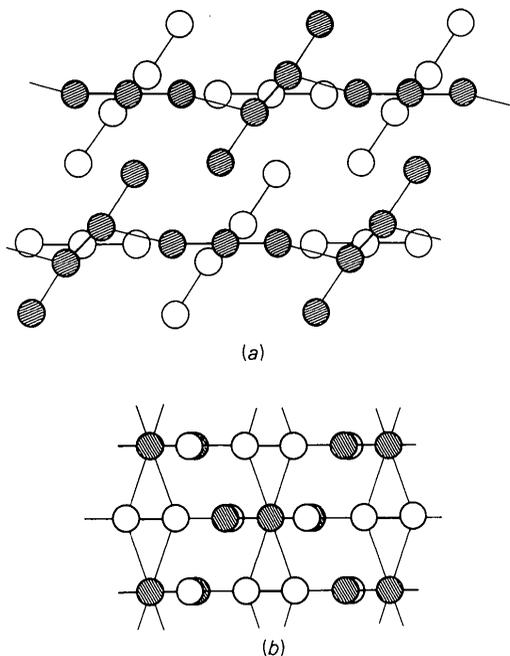


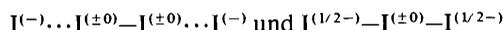
Fig. 3.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3\text{I}_4$ . Verknüpfung der Polyiodid-Gruppen. (a) Projektion der Iod-Teilstruktur längs [010]. Die Lagen in  $y = 0$  sind schraffiert eingetragen. Der verbrückende Kontakt mit  $d[\text{I}(2)\cdots\text{I}(4)] = 4,159(2) \text{ \AA}$  ist gekennzeichnet. (b) Projektion der Iod-Teilstruktur längs [001]. Der vernetzende Kontakt mit  $d[\text{I}(1)\cdots\text{I}(4)] = 4,129(1) \text{ \AA}$  ist ebenfalls gekennzeichnet. Hier sind die Triiodid-Ionen  $\text{I}_3^-$  schraffiert eingetragen.

Tabelle 3.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_3\text{I}_4$ : Übersicht über die strukturell charakterisierten Polyiodide von Ammin-Komplexen

Verbindung	Ammin-Komplex	Polyiodid
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{I}_3^{(a)}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , oktaedrisch	$\left\{ \begin{array}{l} \text{I}_3^-, \text{symmetrisch, gestreckt} \\ \text{I}_4^{2-}, \text{symmetrisch, gewinkelt} \end{array} \right.$
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{I}_3^{(b)}$ $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{I}_4^{(c)}$	$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}, \\ \text{oktaedrisch} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{I}_3^-, \text{symmetrisch, gestreckt} \\ \text{I}_3^-, \text{symmetrisch, gewinkelt} \\ \text{I}_3^-, \text{V-förmig, unsymmetrisch} \end{array} \right.$
$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{I}_3^{(d)}$	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , quadratisch planar	$\text{I}_3^-, \text{unsymmetrisch, Band}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{I}_4^{(e)}$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{I}_3^{(f)}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,6\text{-}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{I}_3], \\ \text{quasi-oktaedrisch} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{I}_4^{2-}, \text{symmetrisch, gestreckt, koordiniert} \\ \text{I}_3^-, \text{symmetrisch, gestreckt, koordiniert} \\ \text{I}_3^-, \text{symmetrisch, gestreckt} \end{array} \right.$
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{I}_3^{(g)}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , tetraedrisch	$\text{I}_3^-, \text{unsymmetrisch, gestreckt}$
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4\text{I}_4^{(h)}$ $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4\text{I}_3^{(i)}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,6\text{-}[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4\text{I}_3], \\ \text{quasi-oktaedrisch} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{I}_4^{2-}, \text{symmetrisch, gestreckt, koordiniert} \\ \frac{1}{2}(\text{I}_3\text{I}_3), \text{koordiniert, Kette} \end{array} \right.$

Literatur: (a) diese Arbeit. (b) Tebbe & Radke (1983). (c) Tebbe & Freckmann (1982). (d) Tebbe (1982). (e) Tebbe (1980). (f) Tebbe & Plewa (1982).

nämlich überwiegend die endständigen Atome der Polyiodid-Gruppen, denen nach einfachen Bindungsvorstellungen die Ladungsverteilungen



zugeordnet sind.

Wesentliche Teile dieser Arbeit wurden, grosszügig unterstützt durch Herrn Prof. Dr. H. G. von Schnering, im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster durchgeführt. Die Kontrolle der Gitterkonstanten erfolgte durch Herrn Dr. K. Peters (MPI FKF, Stuttgart) mit einem PI-Diffraktometer. Die mitgeteilten Volumeninkremente wurden überwiegend von Herrn H. Seifert berechnet (Staatsarbeit 1976, Münster). Herr F. Sdun war an den erfolglos gebliebenen Versuchen zur Darstellung eines Enneaiodids beteiligt (Staatsarbeit 1975, Münster). Den Genannten sei für ihre Hilfen gedankt.

#### Literatur

- ALCOCK, N. W. (1972). *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15**, 1–58.  
 BILTZ, W. (1934). *Raumchemie der festen Stoffe*. Leipzig: Verlag von Leopold Voss.  
 BLECKMANN, P., NEUKÄTER, B. & TEBBE, K.-F. (1970). Rechenprogramme (meistens in FORTRAN) für die Rechenanlage IBM360/50 des Rechenzentrums der Universität Münster, unveröffentlicht.  
 BOLHUIS, F. VAN, KOSTER, P. B. & MIGCHELSEN, T. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 90–91.  
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.  
 BUTAEV, B. S. & GERSHIKOV, A. G. (1978). *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2: Khim.* p. 228.  
 DÜKER, H.-U., FRECKMANN, B., NIEBUHR, H., PLEWA, M. & TEBBE, K.-F. (1979). *Z. Kristallogr.* **149**, 131–132.  
 EPHRAIM, F. (1923). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **56**, 1530–1542.

- EPHRAIM, F. & MOSIMANN, P. (1921). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **54**, 385–396.
- FRECKMANN, B. & TEBBE, K.-F. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, C228.
- HARCOURT, R. D. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5195–5201.
- HEINLEIN, TH. & TEBBE, K.-F. (1981). *Z. Kristallogr.* **156**, 55–57.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP II*. Report ORNL-5138 (third revision of ORNL-3794). Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- MAIN, P. (1973). *MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England.
- ROGERS, D., STANLEY, E. & WILSON, A. J. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 383–393.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76. A Program for Crystal Structure Determination*. Univ. Cambridge, England, unveröffentlicht.
- TEBBE, K.-F. (1977). *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, herausgegeben von A. L. RHEINGOLD, S. 551–606. Amsterdam: Elsevier.
- TEBBE, K.-F. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, S149.
- TEBBE, K.-F. (1980). *Z. Kristallogr.* **153**, 297–306.
- TEBBE, K.-F. (1982). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **489**, 93–110.
- TEBBE, K.-F. & FRECKMANN, B. (1982). *Z. Naturforsch. Teil B*, **37**, 542–549.
- TEBBE, K.-F. & PLEWA, M. (1982). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **489**, 111–125.
- TEBBE, K.-F. & RADKE, B. J. A. (1983). *Z. Anorg. Allg. Chem. In Vorbereitung*.

*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 159–162

## The Room-Temperature Structure of $\text{DUO}_2\text{AsO}_4 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$ by Powder Neutron Diffraction

BY A. N. FITCH AND L. BERNARD

*Institut Laue–Langevin, 156X Centre de Tri, 38042 Grenoble, France*

A. T. HOWE

*Department of Inorganic and Structural Chemistry, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, England*

AND A. F. WRIGHT AND B. E. F. FENDER

*Institut Laue–Langevin, 156X Centre de Tri, 38042 Grenoble, France*

(Received 20 April 1982; accepted 12 August 1982)

**Abstract.**  $M_r = 491.1$ , space group  $P4/ncc$ ,  $a = 7.1615$  (1),  $c = 17.6390$  (2) Å,  $Z = 4$ . The structure was determined from a powder neutron diffraction study at 305 K. The profile resulting from 265 reflections was refined to an  $R_{wp}$  of 6.51%. The study locates the H atoms and demonstrates that the hydrogen disorder is confined to the hydrogen bond between O atoms within the squares of water molecules.

**Introduction.** The layered hydrates  $\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (HUP) and  $\text{HUO}_2\text{AsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (HUAs) exhibit high proton mobility, as shown by conductivity studies (Shilton & Howe, 1977; Howe & Shilton, 1979, 1980), and measurements by pulsed proton NMR (Childs, Halstead, Howe & Shilton, 1978; Gordon, Strange & Halstead, 1979).

Morosin (1978) performed a single-crystal X-ray diffraction study on HUP at room temperature, in which the positions of all the atoms except the hydrogens were located. HUP crystallizes in space group  $P4/ncc$  with  $Z = 4$  and  $a = 6.995$  (2),  $c = 17.491$  (4) Å. The structure consists of two-dimensional networks of water molecules, grouped into squares also containing the remaining  $\text{H}^+$  ion, which

alternate with layers of  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  ions. These water-molecule networks are located about  $z = \frac{1}{4}$  and  $z = \frac{3}{4}$ . The  $\text{UO}_2^{2+}$  ion is linear by symmetry along the  $c$  axis and the U atom is coordinated equatorially by four coplanar O atoms of four different  $\text{PO}_4^{3-}$  groups. The hydrogen-bond network connects the water molecules both to each other and also to the  $\text{PO}_4^{3-}$  ions. In each two-dimensional water network each water molecule participates in four hydrogen bonds, so for every four oxygens there are nine hydrogens to be distributed over ten sites.

In an earlier paper (Bernard, Fitch, Howe, Wright & Fender, 1981) we gave a preliminary report of the hydrogen distribution, deduced from a powder neutron diffraction study on deuterated  $\text{DUO}_2\text{AsO}_4 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$  (DUAs). The average scattering per unit cell was described in terms of the presence of two dimeric water species,  $\text{H}_4\text{O}_2$  dimers and  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  ions, which were disordered and whose dynamic interchange provides a mechanism for hydrogen mobility in this compound (Bernard, Fitch, Wright, Fender & Howe, 1981). As the powder diffraction data appeared insufficient to resolve the individual atomic and thermal parameters associated with these two species, we had hoped to