

Table 2. Principal interatomic distances (Å) and bond angles (°) for CsHSeO₄

Se—O(1)	1.711 (11)	O(1)—Se—O(2)	106.6 (6)
Se—O(2)	1.608 (11)	O(1)—Se—O(3)	101.5 (6)
Se—O(3)	1.623 (10)	O(1)—Se—O(4)	108.8 (6)
Se—O(4)	1.595 (11)	O(2)—Se—O(3)	113.7 (6)
O(1)···O(3 ^v)	2.603 (15)	O(2)—Se—O(4)	113.8 (6)
		O(3)—Se—O(4)	111.4 (6)

Symmetry code: (i) $x, 0.5-y, z-0.5$.

Cs—O(1)	3.291 (11)	Cs—O(1 ⁱ)	3.899 (11)
—O(1 ⁱⁱ)	3.647 (11)	—O(2 ⁱⁱⁱ)	3.358 (11)
—O(2 ^{iv})	3.208 (10)	—O(2 ^v)	3.059 (11)
—O(3)	3.339 (11)	—O(3 ^v)	4.052 (10)
—O(3 ^v)	3.173 (10)	—O(4 ⁱⁱⁱ)	3.368 (13)
—O(4 ^v)	3.099 (10)	—O(4 ⁱⁱⁱ)	3.152 (12)

Symmetry code: (i) $1-x, y-0.5, 0.5-z$; (ii) $x, 0.5-y, 0.5+z$; (iii) $x-1, y, z$; (iv) $x-1, 0.5-y, z-0.5$; (v) $1-x, 0.5+y, 0.5-z$; (vi) $1-x, -y, 1-z$; (vii) $1-x, -y, -z$.

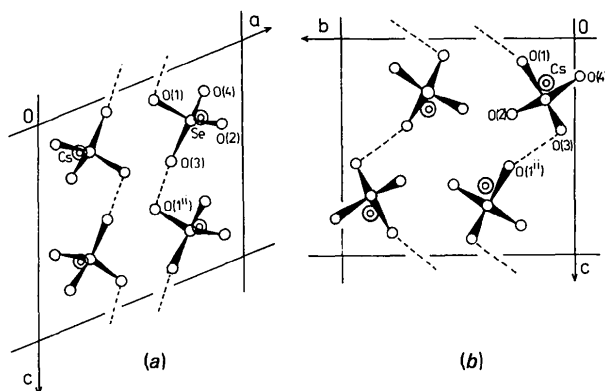


Fig. 1. Projections of the CsHSeO₄ crystal structure on (a) the ac plane and (b) the bc plane. [Symmetry code: (ii) $x, 0.5-y, 0.5+z$.]

The authors thank the Polish Academy of Sciences for financial support (CPBP-01.12).

Note added in proof: The recently published structure of CsDSO₄ (Merinov, Baranov, Maximov & Shuvalov, 1986) appears to be isomorphous with that of CsHSeO₄ and different from that of CsHSO₄ (Itoh *et al.*, 1981).

References

- ALEKSANDROV, K. S., KRUGLIK, A. I., MISJUL, S. W. & SIMONOV, M. A. (1980). *Kristallografiya*, **25**, 1142–1147.
- BARAN, J. & LIS, T. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 270–272.
- FOOSE, D. & MITRA, G. (1977). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 553.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- ITOH, K., OZAKI, T. & NAKAMURA, E. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1908–1909.
- KOMUKAE, M., OSAKA, T., MAKITA, Y., OZAKI, T., ITOH, K. & NAKAMURA, E. (1981). *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 3187–3188.
- KRUGLIK, A. I., MISJUL, S. W. & ALEKSANDROV, K. S. (1980). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **255**, 344–348.
- MERINOV, B., BARANOV, A., MAXIMOV, B. & SHUVALOV, L. (1986). *Kristallografiya*, **31**, 450–453.
- ROZIERE, J., BRACH, I. & JONES, D. J. (1983). *J. Solid State Chem.* **8**, 401–406.
- Syntax (1976). *XTL/XTLE Structure Determination System*. Syntax Analytical Instruments, Cupertino, California.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.
- WAŚKOWSKA, A., OLEJNIK, S., ŁUKASZEWICZ, K. & CZAPLA, Z. (1980). *Cryst. Struct. Commun.* **9**, 963–969.
- WAŚKOWSKA, A., OLEJNIK, S., ŁUKASZEWICZ, K. & GŁOWIAK, T. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3344–3347.
- WOLAK, J. & CZAPLA, Z. (1981). *Phys. Status Solidi A*, **67**, K171–K174.
- YOKOTA, S. (1982). *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1884–1891.
- YOKOTA, S. & MAKITA, Y. (1982). *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 9–10.
- YOKOTA, S., TAKANOHASHI, N., OSAKA, T. & MAKITA, Y. (1982). *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 199–202.

Acta Cryst. (1987), **C43**, 813–816

KGdNb₆Cl₁₈: Nouveau Chlorure Quaternaire de Niobium à Cluster Octaédrique Nb₆

PAR S. IHMAÏNE, C. PERRIN ET M. SERGENT

Laboratoire de Chimie minérale B, UA CNRS n° 254, Université de Rennes, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 8 juillet 1986, accepté le 2 décembre 1986)

Abstract. $M_r = 1391.9$, trigonal, $R\bar{3}$, $a = 10.0494$ (8) Å, $\alpha = 54.950$ (5)°, $V = 633.30$ (9) Å³, $Z = 1$, $D_x = 3.65$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 71.83$ cm⁻¹, $F(000) = 635$, room temperature. The structure was solved by direct methods and refined by least squares to $R = 0.024$ for 1089 independent reflections. The structure is built up with

(Nb₆Cl₆)Cl₆ units, linked to each other by Gd atoms lying in an almost regular chlorine octahedron. The K atoms surrounded by twelve Cl atoms are in statistical occupancy (0.5).

Introduction. La chimie des halogénures de niobium et de tantale de basse valence comporte de nombreux

composés à motifs (Me₆X₁₂)ⁿ⁺ (Me = Nb, Ta; X = halogène, n = 2, 3, 4) (Schäfer & von Schnering, 1964). Seuls les iodures de niobium constituent une exception, puisqu'ils présentent des motifs (Me₆X₈)ⁿ⁺ (n = 0, 1, 2, 3) (Bateman, Blount & Dahl, 1966; Simon, von Schnering & Schäfer, 1967; Simon, 1967; Imoto & Corbett, 1980; Stollmaier & Simon, 1985) habituellement présents dans les composés de basse valence du molybdène, du tungstène et du rhénium (Chevrel & Sergent, 1982; Perrin & Sergent, 1986; Leduc, Perrin & Sergent, 1983).

De nombreux chlorures ternaires de formule générale M₄(Nb₆Cl₁₂)Cl₆ et M₄(Ta₆Cl₁₂)Cl₆ (M = Na, K, Cs) ont été synthétisés (Broll, Juza & Schäfer, 1971) et la structure de K₄Nb₆Cl₁₈ a été déterminée (Simon, von Schnering & Schäfer, 1968). Nous avons récemment isolé la première famille de chlorures quaternaires MRENb₆Cl₁₈ et MRETa₆Cl₁₈ (M = monovalent, RE = terre rare) (Ihmaïne, Perrin & Sergent, 1986) et nous présentons ici la structure cristalline de KGdNb₆Cl₁₈.

Partie expérimentale. KGdNb₆Cl₁₈ a été préparé à partir d'un mélange de niobium métallique et des chlorures. Ce mélange est comprimé, puis chauffé en tube de silice scellé sous vide à une température de 1073 K pendant 24 h. Des monocristaux noirs sont obtenus au cours d'un recuit prolongé à 1123 K.

L'enregistrement des intensités diffractées par un monocristal a été effectué à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 Nonius, les paramètres de maille ont été affinés selon la méthode des moindres carrés à partir de 23 réflexions. Dimensions du cristal utilisé: 0,15 × 0,15 × 0,15 mm; radiation Mo Kα; monochromateur: lame de graphite; distance cristal-détecteur: 173 mm; θ ≤ 30°; h0→14, k0→14, l-14→14; balayage: ω-2θ; amplitude de balayage: (1,20 + 0,35 tgθ)°; ouverture (2 + 0,50 tgθ)mm; 3 réflexions de contrôle, variation < 2,3%; nombre de réflexions enregistrées non nulles: 1281; nombre de réflexions indépendantes: 1224; R_{int} = 0,019; 1089 réflexions répondant au critère I > σ(I), 5 réflexions ayant été éliminées, sont utilisées pour la détermination structurale. Les données ont été exploitées à l'aide de la bibliothèque SDP commercialisée par Nonius et implantée sur ordinateur PDP 11/60 (Frenz, 1978). Aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

La structure a été résolue par la méthode directe à l'aide du programme MULTAN80 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). La solution présentant la meilleure figure de mérite nous a permis de placer tous les atomes: un atome de niobium et trois atomes de chlore en position 6(f), un atome de potassium en position 2(c) et un atome de gadolinium en position 1(a). Le taux d'occupation de la position du potassium a été affiné afin de rendre compte de la formule chimique du composé. L'affinement sur F par moindres carrés et matrice totale des coordonnées de

positions atomiques, du taux d'occupation du potassium et des facteurs de température isotropes, puis anisotropes, converge vers les valeurs R = 0,024 et wR = 0,034. Le facteur de pondération w est calculé à partir de la statistique de comptage 1/w = 1/4[σ²(I) + (0,03I)²]/I (Stout & Jensen, 1968). Les facteurs de diffusion atomique sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Un calcul d'une série de Fourier différence tridimensionnelle effectué au stade final de l'affinement ne

Tableau 1. Paramètres atomiques et facteurs d'agitation thermiques isotropes équivalents (Å²)

	x	y	z	B _{eq}
Nb(1)	6(f) 0,65163 (3)	0,29446 (3)	0,41410 (3)	0,643 (7)
Cl(1)	6(f) 0,1573 (1)	0,9750 (1)	0,6875 (1)	1,32 (2)
Cl(2)	6(f) 0,4359 (1)	0,15740 (9)	0,5763 (1)	1,20 (2)
Cl(3)	6(f) 0,7762 (1)	0,07918 (9)	0,64285 (9)	1,12 (2)
K	2(c) 0,2775 (2)	0,278	0,278	3,67 (2)
	Multiplicité 0,185 (2)			
Gd	1(a) 0	0	0	0,814 (2)

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j B_{ij} a_i \cdot a_j$$

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) avec leurs écarts types

Cluster Nb ₆			
Nb-Nb ⁱ	2,920 (1)	Nb ⁱ -Nb-Nb ^v	59,95 (1)
Nb-Nb ^v	2,915 (1)	Nb ^v -Nb-Nb ⁱⁱ	60,11 (1)
Motif (Nb ₆ Cl ₁₂)Cl ₆			
Nb-Cl(2 ⁱ)	2,458 (1)	Cl(3 ^v)-Cl(3)-Cl(2)	90,26 (2)
Nb-Cl(2)	2,459 (1)	Cl(2 ^v)-Cl(3)-Cl(3 ^{iv})	89,64 (2)
Nb-Cl(3 ^v)	2,450 (1)	Cl(2 ⁱ)-Cl(2)-Cl(3)	90,39 (2)
Nb-Cl(3)	2,452 (1)	Cl(2 ⁱⁱ)-Cl(2)-Cl(3 ^{iv})	89,71 (2)
Nb-Cl(1 ⁱⁱⁱ)	2,648 (1)		
Cl(2)-Cl(2 ⁱ)	3,425 (1)		
Cl(2)-Cl(3)	3,419 (1)		
Cl(2)-Cl(3 ^v)	3,458 (1)		
Cl(2)-Cl(1 ⁱⁱⁱ)	3,297 (1)	Cl(2)-Nb-Cl(1 ⁱⁱⁱ)	80,32 (3)
Cl(2)-Cl(1 ^v)	3,369 (1)	Cl(2 ⁱ)-Nb-Cl(1 ⁱⁱⁱ)	82,48 (3)
Cl(3)-Cl(3 ^v)	3,431 (1)	Cl(3)-Nb-Cl(1 ⁱⁱⁱ)	80,44 (3)
Cl(3)-Cl(1 ⁱⁱⁱ)	3,297 (1)	Cl(3 ^v)-Nb-Cl(1 ⁱⁱⁱ)	82,57 (3)
Cl(3)-Cl(1 ⁱ)	3,367 (1)		
Environnement du potassium			
K-Cl(2)	3,483 (1)		
K-Cl(2 ^v)	3,547 (1)		
K-Cl(3 ^v)	3,494 (1)		
K-Cl(1 ⁱⁱⁱ)	3,434 (1)		
Environnement du gadolinium			
Gd-Cl(1 ⁱⁱⁱ)	2,679 (1)	Cl(1 ⁱⁱⁱ)-Gd-Cl(1 ⁱⁱⁱ)	90,48 (2)
Autres distances (< 7 Å)			
Nb-Gd ^x	4,883 (1)	Gd-K ^{vi}	5,540 (1)
Nb-Gd ^{ix}	6,888 (1)	K-K ^{vi}	6,064 (2)
Nb-K ^{vi}	4,530 (1)		
Nb-K	4,794 (1)		
Nb-K ^x	5,531 (1)		
Nb-K ^{xi}	5,551 (1)		

Code de symétrie: (i) z, x, y; (ii) y, z, x; (iii) 1-x, 1-y, 1-z; (iv) 1-z, 1-x, 1-y; (v) 1-y, 1-z, 1-x; (vi) 1-x, -y, 1-z; (vii) x, y-1, z; (viii) x, y-1, z-1; (ix) x, y, 1+z; (x) 1+x, y, z; (xi) 1-x, 1-y, -z; (xii) z-1, x, y-1.

laisse pas apparaître de pics supérieurs à $1 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$. $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,01$.

Des essais d'affinement dans le groupe $R3$ ne conduisent pas à de meilleurs résultats et font apparaître de nombreuses corrélations, ce qui nous a conduit à rejeter ce groupe d'espace.

Discussion. Les paramètres atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont regroupés dans le Tableau 1; les principaux distances interatomiques et angles de valence sont donnés dans le Tableau 2.*

La structure de $\text{KGdNb}_6\text{Cl}_{18}$ est basée sur la présence de motifs $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})^{2+}\text{Cl}_6]^{4-}$ à cluster octaédrique Nb_6 (Fig. 1), reliés entre eux par l'intermédiaire du gadolinium situé à l'origine de la maille, ce qui ménage sur l'axe ternaire des sites complexes dans lesquels se placent les atomes de potassium (Fig. 2a).

(1) *Motif* $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_6$. Dans le cluster Nb_6 , les distances Nb-Nb de $2,92 \text{ \AA}$ sont proches de celles qui ont été déterminées pour d'autres composés à motifs $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})^{2+}$ tels que $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ (Simon, von Schnering, Wöhrle & Schäfer, 1965) et $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}$ (Simon, von Schnering & Schäfer, 1968). Dans les chlorures à motifs $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})^{3+}$ et $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})^{4+}$, ces distances sont significativement plus longues (respectivement $\sim 2,97$ et $\sim 3,2 \text{ \AA}$) en raison d'un transfert de charge plus faible sur le cluster (Koknat & McCarley, 1974).

Les douze atomes de chlore $\text{Cl}(2)$ et $\text{Cl}(3)$ pontent chacun l'une des douze arêtes de l'octaèdre Nb_6 avec des distances Nb-Cl de $2,45 \text{ \AA}$ ($\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$: $2,41$, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}$: $2,48 \text{ \AA}$). Six atomes de chlore terminaux $\text{Cl}(1)$ sont situés extérieurement au motif $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})^{2+}$ avec des distances Nb-Cl de $2,65 \text{ \AA}$ ($\text{K}_4\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}$: $2,61 \text{ \AA}$).

Dans ce motif $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})^{2+}$, chaque atome de niobium est situé approximativement dans un pseudo-carré de chlore formé par des atomes $\text{Cl}(2)$ et $\text{Cl}(3)$, à $0,36 \text{ \AA}$ au-dessous de ce plan. Cette situation du niobium se répercute sur la distance $\text{Nb-Cl}(1)$ qui est significativement plus longue que les distances Nb-Cl du motif $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})$, en raison de l'encombrement stérique.

(2) *Environnement du gadolinium.* L'atome de gadolinium est situé à l'origine de la maille sur un centre $\bar{3}$ (Fig. 2b). Il est lié à six atomes de chlore terminaux appartenant à six motifs $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_6$ voisins, avec une distance Gd-Cl de $2,679 \text{ \AA}$, inférieure à la somme des rayons ioniques $\text{Gd}^{3+}-\text{Cl}^-$ de $2,75 \text{ \AA}$ (Shannon & Prewitt, 1969), et un angle $\text{Cl}(1)-\text{Gd}-\text{Cl}(1)$ de $90,48^\circ$; le gadolinium est donc en site octaédrique presque parfait. Ce type d'environnement inhabituel dans les oxydes de terres rares, se rencontre par contre dans

d'autres chlorures de terres rares comme Na_3GdCl_6 où la distance Gd-Cl est de $2,673 \text{ \AA}$ et l'angle Cl-Gd-Cl de $90,04^\circ$ (Meyer, 1984).

(3) *Environnement du potassium.* L'atome de potassium est situé sur l'axe ternaire de la maille avec un taux d'occupation de $\frac{1}{2}$ compatible avec la formule chimique $\text{KGdNb}_6\text{Cl}_{18}$, dérivée des résultats de synthèse. Il est environné par douze atomes de chlore: 3 $\text{Cl}(2)$ du motif + 3 $\text{Cl}(1)$, 3 $\text{Cl}(2)$, 3 $\text{Cl}(3)$ appartenant chacun à trois motifs voisins (Fig. 2c). Les distances moyennes K-Cl , $\square-\text{Cl}$, comprises entre $3,43$ et $3,55 \text{ \AA}$, sont légèrement supérieures à la somme des rayons ioniques K^+-Cl^- : $3,45 \text{ \AA}$ (Shannon & Prewitt, 1969).

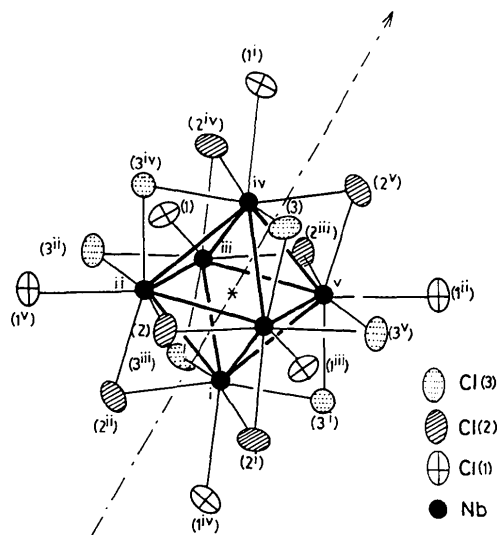


Fig. 1. Motif $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})\text{Cl}_6$.

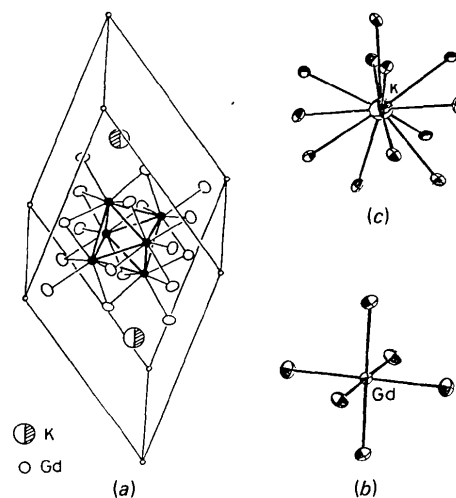


Fig. 2. (a) Maille unitaire de $\text{KGdNb}_6\text{Cl}_{18}$. (b) Environnement du gadolinium. (c) Environnement du potassium.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43611: 11 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Les résultats structuraux obtenus pour KGdNb₆Cl₁₈ montrent que la cohésion de la structure est assurée essentiellement par l'intermédiaire des atomes de Gd, les sites du K n'étant occupés que pour moitié. Ces sites pourraient devenir vacants sans destruction de l'édifice structural. Ceci nous a conduit à isoler une nouvelle famille de composés RENb₆Cl₁₈ à motifs (Nb₆Cl₁₂)³⁺, isotypes de KGdNb₆Cl₁₈. Les résultats structuraux récemment obtenus pour LuNb₆Cl₁₈ sont compatibles avec la présence de groupements (Nb₆Cl₁₂)³⁺ et montrent que le site occupé par le potassium dans KGdNb₆Cl₁₈ est alors ici effectivement vacant (Ihmaïne, Perrin & Sargent, 1986).

Références

- BATEMAN, L. R., BLOUNT, J. F. & DAHL, L. F. (1986). *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1082–1084.
 BROLL, A., JUZA, D. & SCHÄFER, H. (1971). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **382**, 69–79.
 CHEVREL, R. & SERGENT, M. (1982). *Topics in Current Physics. Superconductivity in Ternary Compounds*. I, édité par Ø. FISHER & M. P. MAPPLE. Berlin: Springer.
 FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD4 SDP – A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Solution*. Dans *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTROF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI. Delft. Univ. Press.

- IHMAÏNE, S., PERRIN, C. & SERGENT, M. (1986). *C. R. Acad. Sci.* **303**, Sér. II 14, 1293–1298.
 IMOTO, H. & CORBETT, J. D. (1980). *Inorg. Chem.* **19**, 1241–1245.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 KOKNAT, F. W. & MCCARLEY, R. E. (1974). *Inorg. Chem.* **13**, 295–300.
 LEDUC, L., PERRIN, A. & SERGENT, M. (1983). *C. R. Acad. Sci.* **296C**, 961–966.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
 MEYER, G. (1984). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **517**, 191–197.
 PERRIN, C. & SERGENT, M. (1986). *J. Less Common Met.* **123**, 117–133.
 SCHÄFER, H. & VON SCHNERING, H. G. (1964). *Angew. Chem.* **20**, 833–849.
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925.
 SIMON, A. (1967). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **355**, 311–322.
 SIMON, A., VON SCHNERING, H. G. & SCHÄFER, H. (1967). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **355**, 295–310.
 SIMON, A., VON SCHNERING, H. G. & SCHÄFER, H. (1968). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **361**, 235–248.
 SIMON, A., VON SCHNERING, H. G., WÖHRLE, H. & SCHÄFER, H. (1965). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **339**, 155–170.
 STOLLMAIER, F. & SIMON, A. (1985). *Inorg. Chem.* **24**, 168–171.
 STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). Dans *X-ray Structure Determination*. New York: Macmillan.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 816–819

Structure of Triquaoniumium Tetrachloroferrate(III) at 215 K by X-ray Diffraction*

BY TORBJÖRN GUSTAFSSON

Institute of Chemistry, University of Uppsala, Box 531, S-751 21 Uppsala, Sweden

(Received 23 September 1985; accepted 23 December 1986)

Abstract. [H₃O₄]⁺. [FeCl₄]⁻, structure determined from single-crystal X-ray diffractometer data collected at 215 K. $M_r = 270.73$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 6.355$ (1), $b = 11.738$ (2), $c = 13.004$ (2) Å, $\beta = 97.03$ (1)°, $V = 962.8$ (5) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.87$ (1) Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 2.64$ mm⁻¹, $F(000) = 540$. Refinement based on F^2 including 1932 reflexions gave a final $R(F)$ of 0.020. The structure consists of H₃O₄⁺ ions and tetrahedral FeCl₄⁻ ions. The central oxonium ion in the H₃O₄⁺ complex is disordered. The H₃O₄⁺ ions form a hydrogen-bonded two-dimensional three-coordinated network parallel to the ab plane. Each water molecule also forms hydrogen bonds with the Cl ions.

Introduction. This work is part of a larger project to study the structures of water–proton complexes.

Lundgren (1974) and Lundgren & Olovsson (1976) described the different types of water–proton complexes found in acid hydrates. Taesler (1981) showed that the type of complex formed in a compound is dependent on the water/proton ratio and on the anion properties. The influence of metal ions on the complex formed can also be of importance. The effective water/proton ratio is lowered when water molecules are bonded to the metal ion in such a way that they cannot participate in the formation of a water–proton complex. The effective water/proton ratio is also lowered when a weak acid is deprotonated by the influence of a metal ion. In the present compound there are four water molecules per proton, which ideally would lead to the formation of an H₃O₄⁺ complex. However, if one or more of the water molecules are coordinated by the Fe ion, we can expect the formation of a water–proton complex with lower water content.

* Hydrogen Bond Studies. 151.