

Fig. 1. Final profile plots for  $\text{AlFe}(\text{MoO}_4)_3$ . Observed data plotted as points, calculated as line. Difference profile and reflection positions included.

*Acta Cryst.* (1989). C45, 180–182

## Tetraamminbis[tetraiodothallat(III)]kupfer(II)

VON KARL-FRIEDRICH TEBBE

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

(Eingegangen am 3. März 1988; angenommen am 1. August 1988)

**Abstract.**  $[\text{Cu}(\text{TlI}_4)_2(\text{NH}_3)_4]$ ,  $M_r = 1555.671$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 7.699$  (2),  $b = 13.997$  (4),  $c = 11.174$  (2) Å,  $\beta = 95.39$  (2)°,  $V = 1197.9$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 4.313$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 24.639$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2620$ ,  $T = 299$  K,  $R = 0.035$  for 1658 reflections [ $|F_o| \geq 3\sigma(F_o)$ ]. The structure consists of planar  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  complexes further coordinated by I atoms of slightly distorted  $\text{TlI}_4^-$  tetrahedra making a stretched octahedron. Bond lengths and angles are in the expected range.

**Einleitung.** Das Tetraamminbis[tetraiodothallat(III)]kupfer(II) weicht in seinem Aussehen und Verhalten von dem anderer Tetraiodothallate ab (Cotton, Johnson & Wing, 1964). Die Farbe der stark glänzenden Kristalle ist dunkelrot-braun. Im offenen Gefäß oder beim Erhitzen erfolgt unter Abgabe von Ammoniak und Iod die Zersetzung zu einem Gemisch aus CuI und TlI. Darstellung und chemisches Verhalten weisen aber sonst auf einen üblichen Tetraiodo-Komplex des dreiwertigen Thalliums hin (Jørgensen, 1873). Zur

### References

- BACON, G. E. (1975). *Neutron Diffraction*. Oxford: Clarendon Press.
- BATTLE, P. D., CHEETHAM, A. K., HARRISON, W. T. A., POLLARD, N. J. & FABER, J. JR (1985). *J. Solid State Chem.* **58**, 221.
- BATTLE, P. D., CHEETHAM, A. K., LONG, G. J. & LONGWORTH, G. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 4223.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1984). ORFFE. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- CHEETHAM, A. K. & SKARNULIS, A. J. (1981). *Anal. Chem.* **53**, 1060.
- CHEN, H. (1979). *Mater. Res. Bull.* **14**, 1583.
- CRAIG, D. C. & STEPHENSON, N. C. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1250–1255.
- FISCHER, P., ZOLLIKER, P., MEIER, B. H., ERNST, R. R., HEWAT, A. W., JORGENSEN, J. D. & ROTELLA, F. J. (1986). *J. Solid State Chem.* **61**, 109–125.
- HARRISON, W. T. A. (1986). PhD Thesis, Oxford Univ., England.
- HARRISON, W. T. A., CHEETHAM, A. K. & FABER, J. JR (1988). *J. Solid State Chem.* **76**, 328–333.
- HARRISON, W. T. A., CHOWDHRY, U., MACHIELS, C. J., SLEIGHT, A. W. & CHEETHAM, A. K. (1986). *J. Solid State Chem.* **60**, 101.
- HEWAT, A. W. (1978). *Powder Rietveld Refinement System*. ILL, Grenoble.
- HEWAT, A. W. & BAILEY, I. (1976). *Nucl. Instrum. Methods*, **137**, 462.
- LONG, G. J., LONGWORTH, G., BATTLE, P., CHEETHAM, A. K., THUNDATHIL, R. V. & BEVERIDGE, D. (1979). *Inorg. Chem.* **18**, 624.
- MACHIELS, C. J., CHOWDHRY, U., HARRISON, W. T. A. & SLEIGHT, A. W. (1985). In *Solid State Chemistry in Catalysis*, edited by R. K. GRASSELLI & J. F. BRAZDIL. ACS Symposium Series, Washington DC, USA.
- NORD, A. G. (1984). *J. Appl. Cryst.* **17**, 55–60.
- RIETVELD, H. M. (1969). *J. Appl. Cryst.* **2**, 65–71.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.

Tabelle 1.  $[\text{Cu}(\text{TlI}_4)_2(\text{NH}_3)_4]$ . *Atomlagen und isotrope Temperaturkoeffizienten (Standardabweichung)*

Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter  $U$  ( $\text{\AA}^2$ ) sind über  $U = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$  berechnet worden.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
Tl	0,17215 (6)	0,19309 (3)	0,52367 (4)	0,0357 (1)
I(1)	-0,15871 (11)	0,12311 (7)	0,48929 (10)	0,0569 (3)
I(2)	0,35817 (11)	0,17782 (7)	0,32398 (7)	0,0533 (3)
I(3)	0,37989 (12)	0,12594 (7)	0,71920 (8)	0,0558 (3)
I(4)	0,14628 (11)	0,39070 (6)	0,56261 (8)	0,0458 (2)
Cu	0,50000	0,50000	0,50000	0,0369 (6)
N(1)	0,3682 (13)	0,6255 (7)	0,4892 (9)	0,045 (3)
N(2)	0,4359 (15)	0,4761 (8)	0,3225 (9)	0,054 (4)

Tabelle 2.  $[\text{Cu}(\text{TlI}_4)_2(\text{NH}_3)_4]$ . *Bindungslängen (Å), Bindungs- und Torsionswinkel (°) (Standardabweichung)*

Tl-I(1)	2,722 (1)	Tl-I(3)	2,749 (1)
Tl-I(2)	2,770 (1)	Tl-I(4)	2,808 (1)
Cu-N(1)	2,026 (10)	Cu-N(2)	2,026 (10)
Cu-I(4)	3,256 (1)		
I(1)-Tl-I(3)	117,14 (4)	I(1)-Tl-I(2)	113,97 (4)
I(1)-Tl-I(4)	107,26 (3)	I(3)-Tl-I(2)	107,91 (3)
I(3)-Tl-I(4)	104,93 (3)	I(2)-Tl-I(4)	104,49 (3)
N(1)-Cu-N(1)	180,0	N(1)-Cu-N(2)	90,6 (4)
N(1)-Cu-N(2)	89,4 (4)	N(2)-Cu-N(2)	180,0
N(1)-Cu-I(4)	89,7 (3)	N(1)-Cu-I(4)	90,3 (3)
N(2)-Cu-I(4)	90,1 (3)	N(2)-Cu-I(4)	89,9 (3)
Cu-I(4)-Tl-I(1)	-157,31 (3)	N(1)-Cu-I(4)-Tl	161,8 (3)
Cu-I(4)-Tl-I(2)	-36,00 (4)	N(2)-Cu-I(4)-Tl	71,3 (3)
Cu-I(4)-Tl-I(3)	77,44 (4)		

Klärung des Aufbaus dieser Verbindung haben wir die nachfolgend beschriebene Strukturanalyse durchgeführt.

**Experimentelles.** Darstellung im stöchiometrischen Ansatz durch Mischen einer dunkelroten  $\text{NH}_4\text{TlI}_4$ -Lösung (0,25 g TlI, 0,20 g Iod, 2 ml HI, mit  $\text{NH}_3$  schwach übersättigt) und einer leicht erwärmten tiefblauen  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ -Lösung [0,19 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  bis zur Auflösung des gefällten  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ], braunrote Nadeln (kalte, konzentrierte Lösungen) oder Platten (warme, verdünnte Lösungen), unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Ethanol. Dunkelroter Quader (0,4 × 0,15 × 0,18 mm), mit Siliconfett festgeheftet und mit nachgestopfter Substanz in einer Glaskapillare eingeschmolzen. CAD-4 Enraf-Nonius Diffraktometer, Mo  $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, 50 kV/32 mA, Scintillationszähler;  $\omega/\theta$ -Abtastung, Abtastbreite  $\Delta\omega = \pm(1,00 + 0,35\text{tg}\theta)^\circ$ , Apertur 4,0(1,2 + 1,0 $\text{tg}\theta$ ) mm<sup>2</sup>, variable Abtastgeschwindigkeit  $2,35 \leq v \leq 5,49^\circ \text{min}^{-1}$ ,  $(\sin\theta)/\lambda \leq 0,595 \text{\AA}^{-1}$ ,  $0 \leq h \leq 9$ ,  $0 \leq k \leq 16$ ,  $-13 \leq l \leq 13$ , 2259 Reflexe, davon 1658 mit  $|F_o| \geq 3\sigma(F_o)$  bei den Verfeinerungen berücksichtigt, Meßzeit 36,9 h. Überprüfung der geringen zeitlichen Intensitätsänderung der Kontrollreflexe (0,1%), empirische Korrektur der Absorptionseffekte ( $\psi$ -Scan für

neun Reflexe,  $0,536 \leq A^* \leq 0,999$ ), Zuordnung der Standardabweichungen über die Poisson-Statistik und Fehlerfortpflanzung. Gitterparameter aus den Winkelpositionen von 18 Reflexen mit  $10,66 \leq \theta \leq 17,04^\circ$ , 400, 0,10, 0, 006, 066, 505, 406, 560 und ihren symmetrisch Äquivalenten. Eindeutige Zuordnung der Raumgruppe über die Laue-Symmetrie  $2/m$  und die Auslöschungen  $h+l=2n+1$  für  $h0l$  und  $k=2n+1$  für  $0k0$ , Lösung des Vorzeichenproblems durch Anwendung der 'Direkten Methoden' (*MULTAN80*, Main *et al.*, 1980), Entnahme der Schweratome Tl, I, Cu aus der *E*-Map, der Stickstoffatome aus  $\Delta F$ -Synthesen; zunächst isotrope ( $R_F = 0,125$ ), dann anisotrope Verfeinerung ( $R_F = 0,082$ ) nach der Methode der kleinsten Quadrate. Starke Verfälschung der Daten durch sekundäre Extinktion, empirische Korrektur nach  $F^* = F/(1 + gI)$  mit  $g = 6,28 \times 10^{-7}$ , teilweise den  $|\Delta F|$ -Synthesen entnommene, ergänzte und für das koordinativ gebundene Ammoniak-Molekül idealisierte Wasserstofflagen. 98 Parameter,  $R_F = 0,035$ ,  $wR_F = 0,040$ ,  $S = 1,539$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + (0,012|F|)^2$ . Relative Parameterverschiebung im letzten Verfeinerungsschritt  $|\Delta|/\sigma \leq 0,00001$ ,  $\Delta\rho \leq 1,89 \text{ e \AA}^{-3}$ . Atomformfaktoren für Tl, I, Cu, N, H aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Rechenanlage PDP 11/23+ der Chemischen Institute der Universität zu Köln, Programm-System *SDP-Plus VI.IB* (Frenz, 1978).

**Diskussion.** Die Lageparameter sind in Tabelle 1 aufgelistet, Abstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel in Tabelle 2 angegeben. Die Bezeichnung der Atome geht aus Fig. 1 hervor.†

Es liegen tetraedrische  $\text{TlI}_4$ -Ionen vor, die mit einer Ecke das quadratisch planar koordinierte Kation  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  zu einem stark verzerrten Oktaeder  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{I}_2$  ergänzen (Fig. 1). Diese oktaedrische Gruppe

† Listen mit den H-Lagen, den Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren und den Strukturparametern sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51402: 13 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

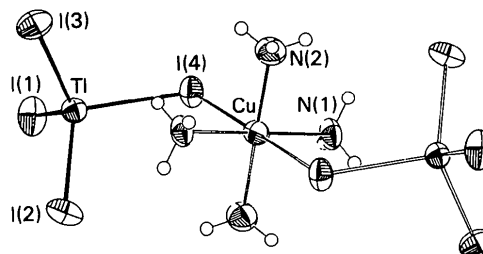


Fig. 1.  $[\text{Cu}(\text{TlI}_4)_2(\text{NH}_3)_4]$ . Ausschnitt aus der Struktur mit thermischen Ellipsoiden (diese umschreiben den Ort mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den Mittelpunkt des Atoms bei  $T = 299 \text{ K}$ ) und dem Bezeichnungsschema für die Atome.

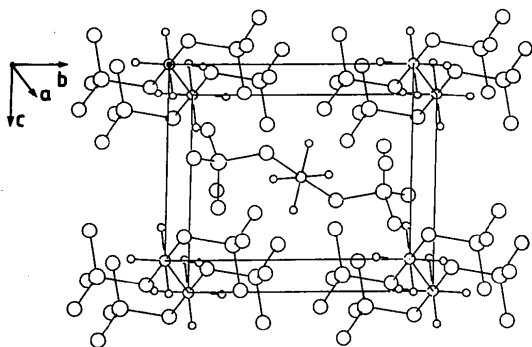


Fig. 2.  $[\text{Cu}(\text{TlI}_4)_2(\text{NH}_3)_4]$ . Kristallstruktur.

ordnet sich in die Reihe der Vergleichsstrukturen mit Tetraamminiodokupfer(II)-Einheiten ein (Freckmann & Tebbe, 1980). Das tetraedrische Ion ist in dem Sinne verzerrt, daß der Bindungsabstand zum gleichzeitig an das komplexe Kation koordinierten Liganden I(4) deutlich länger als die übrigen ist. Als Folge variieren die Winkel am Zentralatom Tl, wobei die längere Bindung Tl—I(4) an den kleineren Winkeln beteiligt ist. In den übrigen bisher strukturell charakterisierten, nicht zusätzlich koordinierten Tetraiodothallat(III)-Gruppen sind die Abweichungen von der idealen Tetraeder-Geometrie naturgemäß geringer (Drew, Lewis & Walton, 1970; Glaser, Goggin, Sandström & Lutsko, 1982). Die an eine innen-zentrierte Anordnung erinnernde Packung der Komplexe  $[\text{Cu}(\text{TlI}_4)_2(\text{NH}_3)_4]$  (Fig. 2) wird durch kurze intermolekulare Kontakte  $d(\text{I}\cdots\text{I}) = 3,948, 3,973$  (2) Å bestimmt, an denen das gleichzeitig halbkoordinativ an  $\text{Cu}^{2+}$  gebundene Iodid-Ion I(4) beteiligt ist. Da aller-

dings keine bevorzugt gerichteten Wechselwirkungen zu erkennen sind, scheinen übliche van der Waals-Kontakte vorzuliegen.

Die Substanz wurde von Frau H. Borgmann dargestellt und analytisch charakterisiert. Die Kristalle wurden von Herrn N. Etzenbach gezüchtet. Diese Arbeit wurde durch Sachmittelspenden des Fonds der Chemischen Industrie und des Vereins der Freunde und Förderer der Universität zu Köln gefördert. Ich danke den Genannten für die Unterstützung.

#### Literatur

- COTTON, F. A., JOHNSON, B. F. G. & WING, R. M. (1964). *Inorg. Chem.* **4**, 502–507.
- DREW, M. G. B., LEWIS, D. F. & WALTON, R. A. (1970). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **6**, 163–166.
- FRECKMANN, B. & TEBBE, K.-F. (1980). *Z. Naturforsch. Teil B*, **35**, 1319–1321.
- FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4 Structure Determination Package – A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination*. In *Computing in Crystallography*, herausgegeben von H. SCHENK, R. OLTJOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. BASSI, S. 64–71. Delft Univ. Press.
- GLASER, J., GOGGIN, P. L., SANDSTRÖM, M. & LUTSKO, V. (1982). *Acta Chem. Scand Ser. A*, **36**, 55–62.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- JÖRGENSEN, S. M. (1873). *J. Prakt. Chem.* **6**(2), 82–91.
- 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. York, England, und Louvain, Belgien.

*Acta Cryst.* (1989). **C45**, 182–185

## Structure of $\text{Rb}_3\text{Mo}_{15}\text{Se}_{17}$ Containing the New $\text{Mo}_{15}$ Clusters

BY P. GOUGEON, M. POTEL AND M. SERGENT

Laboratoire de Chimie Minérale B, Unité Associée au CNRS n° 254, Université de Rennes-Beaulieu, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes CEDEX, France

(Received 8 July 1988; accepted 23 September 1988)

**Abstract.**  $\text{Rb}_3\text{Mo}_{15}\text{Se}_{17}$ ,  $M_r = 3037.83$ , hexagonal,  $P6_3/m$ ,  $a = 9.4842$  (8),  $c = 21.006$  (7) Å,  $V = 1636.3$  (5) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 6.165$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu = 284.5$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2638$ ,  $T = 295$  K,  $R = 0.022$  for 824 observed reflections. The title compound contains for the first time the new condensed cluster unit  $\text{Mo}_{15}\text{Se}_{17}$ . The cluster units are linked together through Mo–Se interunit bonds and

delimit large tunnels. The Rb ions are located either in these tunnels or in cavities situated between two consecutive units along the threefold axis.

**Introduction.** In the chemistry of the ternary molybdenum chalcogenides, it is now well known that the octahedral  $\text{Mo}_6$  cluster condenses *via* face sharing to form larger clusters as the molybdenum oxidation state is