

SHORT COMMUNICATIONS

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible.

Acta Cryst. (1978). B34, 1036–1037

Sur la structure de deux complexes du cuivre(II) avec la thiourée. Mise en évidence d'un cation polymérique plan $[\text{Cu}_8(\text{tu})_{15}^{8+}]_n$. Par J. P. DECLERCQ, R. KAMARA, C. MOREAUX, J. M. DEREPE, G. GERMAIN et M. VAN MEERSSCHE, *Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique*

(Reçu le 18 juillet 1977, accepté le 26 septembre 1977)

Two new complexes of Cu^{II} with thiourea (tu) have been prepared from a low pH aqueous solution of thiourea and copper(II) sulphate and their structures have been determined by X-ray diffraction. The first contains isolated $\text{Cu}_4(\text{tu})_6^{4+}$ ions with a Cu_4S_6 core, similar to the adamantane-like structure previously observed by Griffith, Hunt & Amma [*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1976), pp. 432–433]. The other is characterized by a new structural arrangement: $\text{Cu}_4(\text{tu})_6^{4+}$ ions, in a distorted hexagonal disposition, are connected by thiourea molecules to form the planar polymeric ion $[\text{Cu}_8(\text{tu})_{15}^{8+}]_n$.

Plusieurs études récentes décrivent la préparation et la structure de différents complexes polynucléaires de Cu^{II} avec la thiourée (tu); elles sont citées dans la publication de Griffith, Hunt & Amma (1976), où ces auteurs observent les nouveaux ions à structure adamantane: $\text{Cu}_4(\text{tu})_6^{4+}$ et $\text{Cu}_4(\text{tu})_9^{4+}$.

Dans un des deux complexes dont nous donnons ici une description succincte et préliminaire, nous retrouvons les ions $\text{Cu}_4(\text{tu})_6^{4+}$. Dans l'autre, il apparaît une structure nouvelle: des feuillettes sont formés par l'alternance, dans une disposition hexagonale déformée (Fig. 1), des ions $\text{Cu}_4(\text{tu})_6^{4+}$ et $\text{Cu}_4(\text{tu})_9^{4+}$ qui se soudent ainsi en un ion polymérique $[\text{Cu}_8(\text{tu})_{15}^{8+}]_n$.

Les deux complexes ont été préparés à partir de solutions aqueuses fortement acides de CuSO_4 et de thiourée.

Le premier complexe, de composition $\text{Cu}_4\text{H}_2(\text{tu})_6(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, est caractérisé par les données cristallographiques suivantes: système triclinique, groupe spatial $P\bar{1}$, $a = 13,868(5)$, $b = 13,385(5)$, $c = 10,251(3)$ Å, $\alpha = 68,56(2)$, $\beta = 70,11(2)$, $\gamma = 82,51(2)^\circ$, $Z = 2$; nombre de réflexions observées (diffractomètre) = 3710. La structure, résolue par méthodes directes (MULTAN) et affinée par moindres carrés (R final = 0,074 pour l'ensemble du spectre), fait apparaître les espèces ioniques correspondant à la formule $[\text{Cu}_4(\text{tu})_6]^{4+}[\text{HSO}_4]_2^-[\text{SO}_4]^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$.*

Les cations montrent une géométrie semblable à celle observée par Griffith *et al.* (1976). La déformation par rapport au noyau adamantane idéal est importante: si les six atomes de soufre se disposent bien aux sommets d'un octaèdre, les quatre atomes de cuivre s'écartent peu (entre 0,15 et 0,23 Å) des plans formés par les trois soufres auxquels chacun d'eux est lié; le polyèdre Cu_4S_6 se rapproche

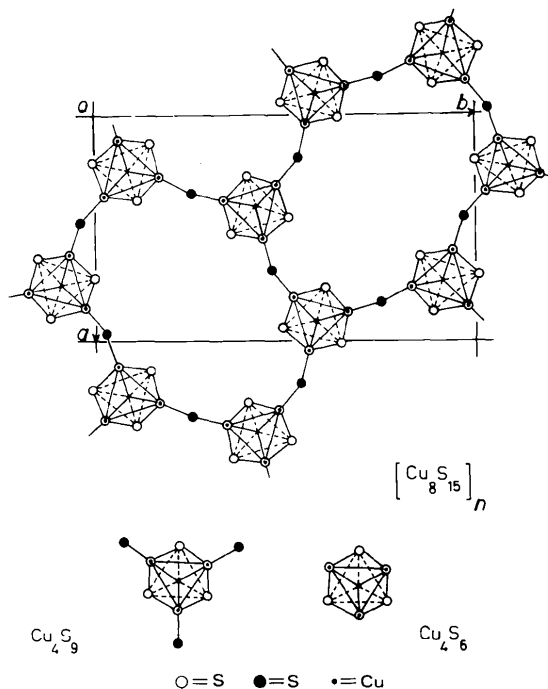


Fig. 1. Structure d'un feuillet polymérique $[\text{Cu}_8(\text{tu})_{15}^{8+}]_n$, comparée à la structure des cations $\text{Cu}_4(\text{tu})_6^{4+}$ et $\text{Cu}_4(\text{tu})_9^{4+}$.

plus d'un octaèdre dont quatre faces seraient centrées; la coordination de Cu^{II} est pratiquement plane trigonale. Le tétraèdre dont les sommets sont les quatre atomes de cuivre n'est pas régulier; il présente la symétrie tétragonale D_{2d} avec deux liaisons $\text{Cu}-\text{Cu}$ longues (3,01 Å) et quatre courtes (2,82; 2,86; 2,86 et 2,89 Å). Les distances $\text{Cu}-\text{S}$ sont comprises entre 2,24 et 2,30 Å et leur moyenne vaut 2,26 Å. Dans l'octaèdre S_6 , les distances $\text{S}-\text{S}$ s'échelonnent de 3,73 à 4,11 Å, avec une valeur moyenne de 3,98 Å.

* Les listes des facteurs de structure pour tous les deux complexes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33107: 47 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Le second complexe montre un comportement curieux mais explicable à la lumière de sa structure. Les différentes préparations semblent donner des compositions variables, du moins en ce qui concerne la teneur en eau. Elles font apparaître des paramètres réticulaires qui diffèrent de manière non négligeable d'un échantillon à l'autre. Nous avons également observé que ces paramètres sont susceptibles d'évoluer au cours du temps. Dans les échantillons qui ont servi à la détermination de la structure cristalline les paramètres de la maille monoclinique (groupe spatial $P2_1/a$) convergeaient vers les valeurs suivantes: $a = 15,25$, $b = 25,65$, $c = 24,00$ Å, $\beta = 104,7^\circ$. Cette maille contient quatre unités $[\text{Cu}_8(\text{tu})_{15}]$.

La structure, résolue par méthodes directes, fait apparaître très nettement l'organisation atomique du feuillet cationique (Fig. 1). Les distances Cu-S diffèrent significativement selon

le nombre de coordination du cuivre; pour Cu tricoordonné: Cu-S = 2,25 Å; pour Cu tétracoordonné: Cu-S = 2,34 Å. Griffith *et al.* (1976) observent des différences du même ordre dans $\text{Cu}_4(\text{tu})_6^{4+}$. Les positions des anions et des molécules d'eau sont beaucoup moins nettes; un important désordre semble régner à ce niveau. Nous attribuons les variations réticulaires observées au glissement des plans cationiques les uns sur les autres, probablement à la suite de changements de teneur en eau dans le cristal. Nous poursuivons l'affinement de la structure dont la description complète sera publiée ultérieurement.

Référence

GRIFFITH, E. H., HUNT, G. W. & AMMA, E. L. (1976). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 432-433.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 1037-1039

Structural re-investigation of the low-temperature phase of V_6O_{13} . BY I. KAWADA, M. ISHII, M. SAEKI, N. KIMIZUKA, M. NAKANO-ONODA and K. KATO, *National Institute for Researches in Inorganic Materials, Kurakake, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki-ken 300-31, Japan*

(Received 28 June 1977; accepted 4 October 1977)

The crystal structure of the low-temperature (100 K) phase of V_6O_{13} was redetermined in the space group $P2_1/a$. The crystallographic data are $a = 11.96$ (1), $b = 3.713$ (3), $c = 10.07$ (2) Å, $\beta = 100.9$ (2)°, $Z = 2$, $D_x = 3.89$ g cm⁻³. The shifts of atomic positions from those of the room-temperature phase lie within 0.028 Å, except for the V(1) atom, which has moved 0.14 Å along the b axis, thus destroying the mirror planes found in the room-temperature phase.

Introduction

The structure of V_6O_{13} at room temperature was first determined by Aebi (1948) and refined later by Wilhelmi, Waltersson & Kihlborg (1971). Our refinement of this structure at room temperature with the samples synthesized in our laboratory (Saeki *et al.*, 1973) showed essentially the same results as those of Wilhelmi *et al.* (1971).

The metal-insulator transition of V_6O_{13} at about 150 K was investigated by Dernier (1974). He concluded that the space group of the low-temperature (120 K) phase was $C2$ and refined the structure in this space group. However, in our recent work (Kawada, Nakano, Saeki, Ishii, Kimizuka & Nakahira, 1973) it was confirmed that the space group was not $C2$ but $P2_1/a$. The present work has hence been undertaken to re-investigate with our single crystals the structure of V_6O_{13} at about 100 K in the latter space group.

Experimental

The crystals used in this experiment were synthesized from V_2O_3 and V_2O_5 by the chemical transport method (Saeki *et al.*, 1973). The chemical composition was $\text{V}_6\text{O}_{13.11}$ as determined by both oxidation to V_2O_5 and chelate analysis.

The lattice constants were determined with a powder specimen at 77 K. As V_6O_{13} tends to form twinned crystals, many samples were examined by precession photographs to obtain a single crystal suitable for the intensity measurement at low temperature. The size of the crystal thus obtained was $0.33 \times 0.22 \times 0.04$ mm.

Low temperature was attained by an apparatus (Rigaku) using a nitrogen gas stream whose temperature was maintained at 100 ± 2 K. During the cooling process, great care was taken to avoid the crystal breaking off owing to the volume change at the phase transition.

1345 reflections were measured on a Rigaku four-circle diffractometer using Mo $K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.70926$ Å); 117 of these were below the limit of observation. The intensities were corrected for absorption by the specimen ($\mu = 65.7$ cm⁻¹).

Structure refinement

The starting parameters of the low-temperature phase were taken from the results of our refinement of the room-temperature phase, with reference to those of Aebi (1948) and Wilhelmi *et al.* (1971). The positional and anisotropic thermal parameters were refined by the program *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962). The extinction correction of