

the radius change. The molecular orbital model, on the other hand, correctly predicts the sense of the bond length changes. This is ascribed to changes in π back-donation from the loss of the sixth d electron upon oxidation.

Mean librationaly corrected bond lengths for $\text{Cr}(\text{CO})_6$ [$\text{Cr}-\text{C}$ 1.920 (2), $\text{C}-\text{O}$ 1.140 (1) Å] can be obtained in the same way as for $\text{V}(\text{CO})_6$. The reduction in $M-\text{C}$ distance going from $\text{V}(\text{CO})_6$ to $\text{Cr}(\text{CO})_6$ can again be attributed in part to π back-bonding by the extra d electron. Although the corrected $\text{C}-\text{O}$ distances in the neutral V and Cr carbonyls agree to within 0.001 Å, the uncorrected value in $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ of 1.146 (11) Å indicates that the corrected† value would be longer, consistent with the idea that the negative charge increases the population of the $\text{CO } \pi^*$ orbitals (Paetzold & Abd-el-Mottaleb, 1975).

We thank Guy Woolley and Professor J. Lewis for discussions, the Science Research Council for the diffractometer, and Churchill College, Cambridge, for a Research Studentship (to SB). KAR was a recipient of

† Corrected values should be compared since the three determinations were at different temperatures and the $\text{C}-\text{O}$ librational correction is relatively large and temperature sensitive; however the thermal parameters are not available for $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$

a NATO Postdoctoral Fellowship. Calculations were performed on the Cambridge University IBM 370/165 computer with programs written by GMS.

References

- BARTON, T. J., GRINTER, R. & THOMSON, A. J. (1978). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 608–611.
 BELLARD, S. & SHELDRIK, G. M. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1043–1044.
 BULLETT, D. W. & WOOLLEY, R. G. (1978). Personal communication.
 ERCOLI, R., CALDERAZZO, F. & ALBEROLA, A. (1960). *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2966–2967.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JONES, L. H., MCDOWELL, R. S. & GOLDBLATT, M. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 2349–2363.
 PAETZOLD, R. & ABD-EL-MOTTALEB, S. (1975). *J. Mol. Struct.* **24**, 357–372.
 PAULING, L. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 978–979.
 REES, B. & MITSCHLER, A. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7918–7924.
 RUBINSON, K. A. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5188–5190.
 SCHMIDLING, D. G. (1975). *J. Mol. Struct.* **24**, 1–8.
 SWANSON, B. I., HAMBURG, S. I. & RYAN, R. R. (1974). *Inorg. Chem.* **13**, 1685–1687.
 WILSON, R. D. & BAU, R. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7601–7602.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 274–278

Kristallstruktur von Zirkoniumtetrajodid ZrI_4 : Ein neuer AB_4 -Strukturtyp

VON BERNT KREBS, GERALD HENKEL UND MECHTILD DARTMANN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 7. Juli 1978; angenommen am 19. September 1978)

Abstract

The crystal structure of ZrI_4 was determined from X-ray diffractometer data and was refined by full-matrix least-squares methods to an R index of 0.045 for 1985 observed reflexions. The crystals are monoclinic, space group $P2/c$ with $a = 8.356$ (2), $b = 8.326$ (2), $c = 17.926$ (4) Å, $\beta = 103.21$ (3)°, $V = 1214.1$ Å³, $D_x = 4.914$ Mg m⁻³, $Z = 6$ ZrI_4 . The structure consists of infinite chains of ZrI_6 octahedra sharing non-opposite edges in such a way that a helical arrangement with an identity period of six octahedra along the chain results. It appears to be the first AB_4 structure of its type, different from the $\alpha\text{-NbI}_4$, ZrCl_4 , and $\beta\text{-ReCl}_4$ chain structures. $\text{Zr}-\text{I}$ distances range from 2.692 (1) to 3.030 (1) Å, $\text{Zr}-\text{Zr}$ separations along the chains are

0567-7408/79/020274-05\$01.00

uniform [4.394 (1) and 4.416 (1) Å]; $\text{I}-\text{I}$ distances within the c.c.p. anion arrangement are 3.899–4.199 (1) Å within the chains and 4.103–4.413 (1) Å between the chains.

Einleitung

Die Tetrahalogenide der Übergangsmetalle zeigen eine Vielfalt des strukturellen Aufbaus, die durch Unterschiede der Elektronenkonfiguration und der Möglichkeiten von Metall–Metall-Bindungen sowie durch unterschiedliche Polarisations- und Radienverhältnisse verursacht ist. Eine Systematik ist jedoch bisher nicht sichtbar. So bilden z.B. NbCl_4 (Taylor, Calabrese & Larsen, 1977; Schäfer & von Schnering, 1964), $\alpha\text{-NbI}_4$

© 1979 International Union of Crystallography

(Dahl & Wampler, 1962), TaCl_4 (McCarley & Boatman, 1963), $\alpha\text{-MoCl}_4$ (Brown & McCann, 1968; Kepert & Mandyczewsky, 1968), WCl_4 (McCarley & Brown, 1964) und OsCl_4 (Cotton & Rice, 1977) linear *trans*-kantenverknüpfte Oktaederketten mit mehr oder weniger ausgeprägter Paarbildung durch Metall-Metall-Bindungen, dagegen ZrCl_4 (Krebs, 1969, 1970), TcCl_4 (Elder & Penfold, 1966), PtCl_4 (Pilbrow, 1972) sowie α - und $\gamma\text{-PtI}_4$ (Brodersen, Thiele & Holle, 1969; Thiele, Weigl & Degner, 1975) kantenverknüpfte Zickzack-Oktaederketten, in denen die endständigen Halogenatome in *cis*-Stellung stehen. Zusätzliche Differenzierungen innerhalb dieser Gruppen entstehen durch die Art der Packung der Halogenatome (kubisch oder hexagonal dichtest). Im $\beta\text{-ReCl}_4$ (Cotton, De Boer & Mester, 1973) sind flächenverknüpfte Doppeloktaeder (starke Re-Re-Bindungen) über Ecken zu Ketten verbunden. Im $\beta\text{-MoCl}_4$ (Schäfer, von Schnering, Tillack, Kuhn, Wöhrl & Baumann, 1967) liegt eine Schichtstruktur vom $\beta\text{-TiCl}_3$ -Typ vor, in der nur $\frac{3}{4}$ der Kationenplätze besetzt sind.

Im Rahmen unserer systematischen Strukturuntersuchungen an Tetrahalogeniden (Krebs, 1969, 1970; Buss & Krebs, 1971; Krebs & Paulat, 1976) zeigte sich aus Schwingungsspektren und Röntgen-Pulverdaten, dass Zirkonium(IV)jodid offenbar in keinem dieser Strukturtypen kristallisiert. Zur Klärung dieses Problems wurde die im folgenden beschriebene Strukturanalyse durchgeführt.

Experimentelles

ZrI_4 wurde in Form orangeroter, verfilzter Nadeln in Anlehnung an die Methode von Chaigneau (1957) durch Reaktion stöchiometrischer Mengen von ZrO_2 und frisch sublimiertem AlI_3 im geneigten Ofen (673 K, 48 h) dargestellt. Säulenförmige Einkristalle konnten durch 14-tägiges Tempern dieses Produktes bei 503 K in evakuierten Glasampullen gewonnen werden. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Substanz wurden alle Operationen unter Inertgas vorgenommen.

Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen ergaben für ZrI_4 eine monokline Zelle mit den durch Vierkreisdiffraktometer-Messungen (Kleinste-Quadrat-Anpassung auf der Basis von 15 Reflexen) bei 293 K verfeinerten Gitterkonstanten $a = 8,356$ (2), $b = 8,326$ (2), $c = 17,926$ (4) Å, $\beta = 103,21$ (3)°. Aus den systematischen Auslöschungen ($h0l$ nur mit $l = 2n$ vorhanden) ergaben sich die charakteristischen Raumgruppen $P2/c$ (Nr. 13) und Pc (Nr. 7), von denen die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2/c$ auf Grund der Verteilung der normalisierten Strukturformfaktoren angenommen und durch die erfolgreiche Strukturanalyse bestätigt wurde; die mit $Z = 6$ ZrI_4 /Elementarzelle berechnete Dichte $D_x = 4,914$ Mg m⁻³ stimmt gut mit der pyknometrisch bestimmten von $D_m = 4,90$ (2) Mg m⁻³ überein.

Für die Strukturbestimmung wurden an einem säulenförmigen Kristall mit den Dimensionen $0,08 \times 0,08 \times 0,30$ mm (Säulenachse c) die Intensitäten von 2672 unabhängigen Reflexen auf einem Syntex $P2_1$ -Vierkreisdiffraktometer mit $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung gemessen [$\lambda(K\alpha)$ 0,71069 Å, Graphit-Monochromator, ω - 2θ -Methode, Szintillationszähler, Referenzreflex nach jeweils 50 Reflexen, variable Messgeschwindigkeit zwischen 2 und 30° min⁻¹ in 2θ]. Damit wurde ein vollständiger Satz nichtäquivalenter Daten bis $(\sin \theta)/\lambda = 0,64$ Å⁻¹ erfasst. Die Daten wurden durch eine Absorptionskorrektur (empirisch auf der Basis der ψ -Abtastung für 15 Reflexe; $\mu = 16,64$ mm⁻¹) sowie durch Lorentz- und Polarisationsfaktor-Korrekturen zu Strukturformfaktoren reduziert; eine Extinktionskorrektur wurde später im Endstadium der Verfeinerung empirisch nach $I_{o(c)} = I_o(1 + 2gI_c)$ mit $g = 1,08 \times 10^{-7}$ durchgeführt.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Struktur konnte aus der Patterson-Synthese gelöst werden, wobei ein zunächst abgeleitetes Teilmodell der Jod-Dichtestpackung mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen vervollständigt und zunächst mit isotropen, anschließend mit anisotropen Temperaturfaktoren nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren bis zur Konvergenz verfeinert wurde. Durch die pseudosymmetrische Anordnung der Jodatome in ihrer verzerrten Dichtestpackung und die dadurch entstehende Überstruktur wurde die Strukturbestimmung in der Anfangsphase erheblich erschwert.

Minimalisiert wurde der Ausdruck $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$. Das Gewichtsschema basierte im wesentlichen auf den statistischen Fehlern der Zählraten I : $1/w = [\sigma(F)^2 + (0,015 \times |F_o|)^2]$ mit $\sigma(F) = \sigma(I)/(2 \times |F_o| \times L_p)$ (L_p : Lorentz- und Polarisationsfaktor). Alle Reflexe mit $I \leq 1,96\sigma(I)$ wurden als nicht beobachtet behandelt; ihnen wurde für die Verfeinerung das Gewicht $w = 0$ zugeordnet (687 Messwerte). Als Atomformfaktoren für Zr und I wurden die in den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) tabellierten Werte verwendet. Die Rechnungen wurden mit teilweise modifizierten Versionen von Programmen des Syntex XTL-Systems (*GECOR*, *FMLS*, *FOUR*) auf einem Data General NOVA 1200-Rechner durchgeführt. Als endgültige R -Werte resultieren $R_1 = 0,045$ (vor der Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren: 0,078) und $R_2 = 0,048$. R_1 und R_2 sind definiert als $R_1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$ und $R_2 = \frac{[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}}$. Eine abschliessende Differenz-Fouriersynthese zeigte keine signifikanten Restmaxima.

Tabelle 1. ZrI_4 : Atomkoordinaten mit Standardabweichungen

	x	y	z
Zr(1)	0	0,40117 (16)	0,25
Zr(2)	0,19785 (10)	0,12273 (12)	0,08326 (5)
I(1)	0,24900 (8)	0,61007 (9)	0,25735 (5)
I(2)	0,40132 (8)	0,37009 (9)	0,07586 (4)
I(3)	0,41429 (8)	-0,12041 (9)	0,09099 (5)
I(4)	0,23439 (8)	0,12521 (8)	0,24640 (4)
I(5)	-0,07823 (7)	0,35402 (9)	0,08693 (4)
I(6)	0,07181 (8)	0,12247 (9)	-0,07966 (4)

In Tabelle 1 sind die Koordinaten der Atome mit Standardabweichungen zusammengefasst.*

Beschreibung der Struktur und Diskussion

In Fig. 1 ist eine Darstellung der ZrI_4 -Struktur wiedergegeben. Fig. 2 zeigt eine Projektion der Elementarzelle in b -Richtung, in der die Packung der Jodatome sichtbar ist.

Die Struktur kann als angenähert kubisch-dichteste Packung von Jodatomen beschrieben werden [dichtest gepackte Schichten parallel (101)], in der die Besetzung eines Viertels der Oktaederlücken durch Zr-Atome zu einem neuen Typ einer binären AB_4 -Kettenstruktur führt. Die entlang der kristallographischen c -Achse verlaufenden gewundenen $(ZrI_2I_{4/2})_\infty$ -Ketten bestehen aus kantenverknüpften ZrI_6 -Oktaedern und haben eine Identitätsperiode von sechs oktaedrischen Einheiten in Kettenrichtung. Die beiden verknüpfenden Kanten in jedem Oktaeder stehen nicht in *trans*-Stellung zueinander und haben keine gemeinsame Ecke. Die Symmetrie

* Die Liste der Strukturformfaktoren und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33976: 10 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

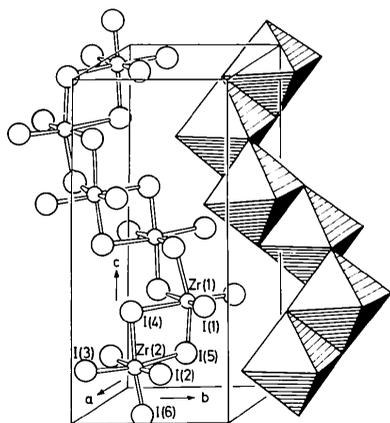


Fig. 1. Struktur des Zirkonium(IV)jodids: $(ZrI_4)_\infty$ -Ketten in zwei verschiedenen Darstellungen.

Tabelle 2. Interatomare Abstände (Å) und Valenzwinkel ($^\circ$) mit Standardabweichungen

Die Indizes beziehen sich auf folgende Transformationen der Koordinaten in Tabelle 1: (I) $\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$; (II) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$.

Zr(1)–I(1), I(1 ^I)	2,692 (1)	Zr(2)–I(2)	2,693 (1)
Zr(1)–I(4), I(4 ^I)	3,029	Zr(2)–I(3)	2,697
Zr(1)–I(5), I(5 ^I)	2,873	Zr(2)–I(4)	2,870
		Zr(2)–I(5)	3,017
Zr(1)–Zr(2)	4,394 (1)	Zr(2)–I(6)	2,869
Zr(2)–Zr(2 ^{II})	4,416	Zr(2)–I(6 ^{II})	3,030
I(1)–Zr(1)–I(1 ^I)	99,50 (3)	I(2)–Zr(2)–I(3)	98,80 (3)
I(1)–Zr(1)–I(4)	89,70	I(2)–Zr(2)–I(4)	97,08
I(1)–Zr(1)–I(4 ^I)	170,15	I(2)–Zr(2)–I(5)	90,43
I(1)–Zr(1)–I(5)	97,57	I(2)–Zr(2)–I(6)	92,26
I(1)–Zr(1)–I(5 ^I)	92,57	I(2)–Zr(2)–I(6 ^{II})	171,44
I(4)–Zr(1)–I(4 ^I)	81,34	I(3)–Zr(2)–I(4)	92,24
I(4)–Zr(1)–I(5)	82,68	I(3)–Zr(2)–I(5)	170,07
I(4)–Zr(1)–I(5 ^I)	85,42	I(3)–Zr(2)–I(6)	97,91
I(5)–Zr(1)–I(5 ^I)	164,29	I(3)–Zr(2)–I(6 ^{II})	88,97
		I(4)–Zr(2)–I(5)	82,93
Zr(1)–I(4)–Zr(2)	96,22 (3)	I(4)–Zr(2)–I(6)	165,00
Zr(1)–I(5)–Zr(2)	96,44	I(4)–Zr(2)–I(6 ^{II})	86,10
Zr(2)–I(6)–Zr(2 ^{II})	96,91	I(5)–Zr(2)–I(6)	85,30
		I(5)–Zr(2)–I(6 ^{II})	82,06
		I(6)–Zr(2)–I(6 ^{II})	83,09

der Ketten ist durch die zweizähligen Achsen in einem der beiden Zr-Atome der asymmetrischen Einheit [Zr(1)] und durch Inversionszentren zwischen I(6) und I(6^{II}) bestimmt (vgl. Fig. 2).

Tabelle 2 enthält die Bindungslängen und Valenzwinkel innerhalb der polymeren Ketten. Als Folge der Polyederverknüpfung sind pro Oktaeder zwei *cis*-Jodatome endständig (einbindig) mit einer mittleren

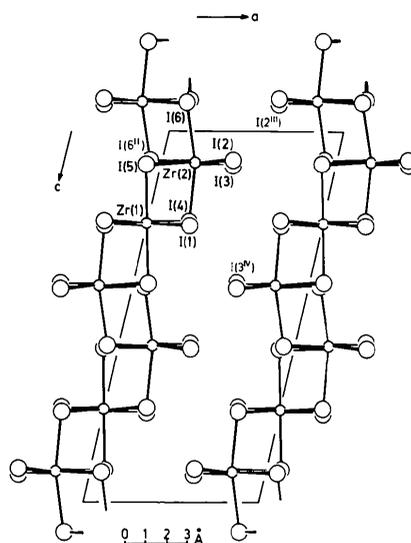


Fig. 2. Projektion der Elementarzelle des ZrI_4 mit Atombezeichnungen. Die dichtest gepackten Jodsichten verlaufen parallel (101) und (10 $\bar{2}$); die Achsen der pseudokubischen Elementarzelle der Packung der Jodatome entsprechen den Richtungen [110], [110] und [201].

Zr–I-Bindungslänge von 2,694 (1) Å; von den vier zweibindigen Brücken-Jodatomen stehen zwei in *trans*-Stellung zueinander mit einheitlichen mittleren Zr–I-Abständen von 2,871 (1) Å, während die beiden restlichen durch ihre *trans*-Stellung zu den endständigen Bindungen stark aufgeweitete Zr–I-Abstände zeigen [Mittelwert 3,026 (3) Å].

Die einheitlichen Zr···Zr-Abstände innerhalb der Ketten (Mittelwert 4,405 Å) zeigen, dass entsprechend der d^0 -Konfiguration des Zr^{IV} keine Metall–Metall-Wechselwirkungen vorliegen.

Die I···I-Kontaktabstände liegen zwischen 3,899 (1) und 3,914 (1) Å für gemeinsame Oktaederkanten in den Ketten, zwischen 3,947 (1) und 4,199 (1) Å für die übrigen intramolekularen Kontakte sowie zwischen 4,103 (1) und 4,413 (1) Å für intermolekulare Kontakte. Stärkere intermolekulare I···I-Bindungsanteile, wie sie z.B. für die I···I-Abstände von 3,496 und 3,972 Å in der Struktur des Jods (van Bolhuis, Koster & Migchelsen, 1967) vorliegen, sind damit hier kaum anzunehmen; jedoch sind mehrere der intermolekularen I···I-Abstände noch deutlich kürzer als der zu etwa 4,40 Å (Pauling, 1960) festzulegende van der Waals-Abstand [z.B. I(2)–I(2^{III}) 4,103 (1), I(1)–I(3^{IV}) 4,104 (1) Å; vgl. Fig. 2]. Möglicherweise sind hier vorliegende sehr schwache I···I-Wechselwirkungen zwischen den Ketten bestimmend für die Stabilisierung des ZrI₄-Strukturtyps etwa gegenüber dem ZrCl₄-Typ.

In Fig. 3 ist die Konfiguration der (ZrI_{4/2}I₂)_∞-Ketten den Kettenstrukturtypen anderer Übergangsmetall-Tetrahalogenide gegenübergestellt. Der Vergleich mit der ZrCl₄ (TcCl₄)-Struktur zeigt trotz des unterschiedlichen Verknüpfungsprinzips die gleiche relative Lage der beiden verknüpfenden Kanten in jedem ZrHal₆-Oktaeder. Bemerkenswert ähnlich sind auch Art und Ausmass der Oktaederverzerrungen in ZrCl₄ (Krebs, 1970) und ZrI₄, die auf ähnliche Bindungsverhältnisse hinweisen. Alle drei Gruppen von Zr–I-

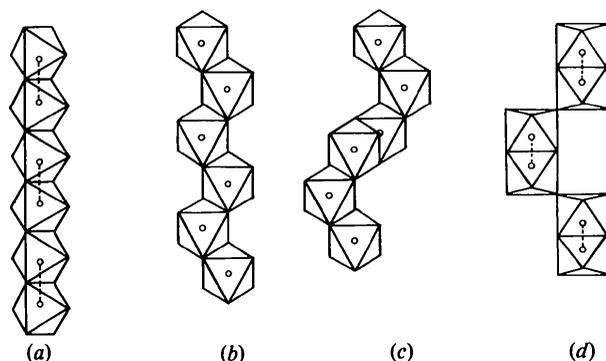


Fig. 3. Schematische Darstellung der Oktaederverknüpfungen in den Kettenstrukturen von (a) α -NbI₄, (b) ZrCl₄, (c) ZrI₄, (d) β -ReCl₄. Gezeichnet sind Ausschnitte von sechs Oktaedern, die sich in senkrechter Richtung unendlich fortsetzen.

Bindungslängen und die Zr···Zr-Abstände ergeben sich aus den entsprechenden Werten des ZrCl₄ durch Multiplikation mit dem Proportionalitätsfaktor 1,14 mit $\pm 2,5\%$ Genauigkeit. Ähnliches gilt qualitativ für andere oben zitierte Strukturtypen, die ZrCl₄-analoge Ketten enthalten.

Die sowohl im ZrI₄ als auch in allen untersuchten Vertretern des ZrCl₄-Kettentyps beobachtete Aufweitung der Metall–Halogen–Brückenbindungen in *trans*-Stellung zu den endständigen Bindungen lässt sich durch die unterschiedlichen π -Überlappungsmöglichkeiten der t_{2g} -Funktionen des Übergangsmetalls mit geeigneten (besetzten oder unbesetzten) Orbitalen der Halogene plausibel erklären (vgl. Elder & Penfold, 1966).

Der Vergleich der Zr···Zr-Abstände im ZrI₄ [4,405 (3) Å] mit denen entsprechender d^1 -Systeme zeigt sehr drastisch den Einfluss der Metall–Metall-Bindungen: Während zwischen den Oktaedern des ZrI₄-analogen d^0 -Systems NbI₅ (Littke & Brauer, 1963) noch ein Nb···Nb-Abstand von ca 4,4 Å anzunehmen ist (vgl. hierzu Müller, 1978), tritt im α -NbI₄ (Fig. 3) (Dahl & Wampler, 1962) eine paarweise Verkürzung auf 3,31 (1) Å, im d^1 -System des ZrI₃ (Dahl, Chiang, Seabaugh & Larsen, 1964; Baker & Janus, 1964) eine Verkürzung auf 3,32 (1) Å ein.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten. Ein Teil dieser Arbeit wurde an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld durchgeführt.

Literatur

- BAKER, W. A. & JANUS, A. R. (1964). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 2087–2097.
- BOLHUIS, F. VAN, KOSTER, P. B. & MIGCHELSEN, T. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 90–91.
- BRODERSEN, K., THIELE, G. & HOLLE, B. (1969). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **369**, 154–160.
- BROWN, T. M. & MCCANN, E. L. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1227–1229.
- BUSS, B. & KREBS, B. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 2795–2800.
- CHAIGNEAU, M. (1957). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 886–888.
- COTTON, F. A., DE BOER, B. G. & MESTER, Z. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1159–1163.
- COTTON, F. A. & RICE, C. E. (1977). *Inorg. Chem.* **16**, 1865–1867.
- DAHL, L. F., CHIANG, T.-I., SEABAUGH, P. W. & LARSEN, E. M. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 1236–1242.
- DAHL, L. F. & WAMPLER, D. L. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 903–911.
- ELDER, M. & PENFOLD, B. R. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 1197–1200.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV, pp. 99–101. Birmingham: Kynoch Press.
- KEPERT, D. L. & MANDYCZEWSKY, R. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 2091–2093.

- KREBS, B. (1969). *Angew. Chem.* **81**, 120–121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 146.
- KREBS, B. (1970). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **378**, 263–272.
- KREBS, B. & PAULAT, V. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1470–1476.
- LITKE, W. & BRAUER, G. (1963). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **325**, 122–129.
- MCCARLEY, R. E. & BOATMAN, J. C. (1963). *Inorg. Chem.* **2**, 547–551.
- MCCARLEY, R. E. & BROWN, T. M. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 1232–1236.
- MÜLLER, U. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 256–267.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PILBROW, M. F. (1972). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 270–271.
- SCHÄFER, H. & VON SCHNERING, H. G. (1964). *Angew. Chem.* **76**, 833–849.
- SCHÄFER, H., VON SCHNERING, H. G., TILLACK, J., KUHNEN, F., WÖHRLE, H. & BAUMANN, H. (1967). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **353**, 281–310.
- TAYLOR, D. R., CALABRESE, J. C. & LARSEN, E. M. (1977). *Inorg. Chem.* **16**, 721–722.
- THIELE, G., WEIGL, W. & DEGNER, M. (1975). *Naturwissenschaften*, **62**, 297.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 278–284

Multicomponent Polyanions. 19. The Molecular and Crystal Structure of $Na_5HMo_5P_2O_{23}(H_2O)_{11}$, a Superstructure with Sodium-Coordinated Monohydrogenpentamolybdodiphosphate Anions

BY BRITT HEDMAN AND ROLF STRANDBERG

Department of Inorganic Chemistry, University of Umeå, S-901 87 Umeå, Sweden

(Received 29 June 1978; accepted 25 September 1978)

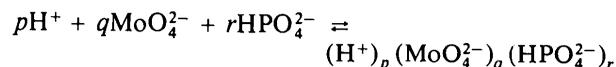
Abstract

The crystal structure of $Na_5HMo_5P_2O_{23}(H_2O)_{11}$ has been determined from three-dimensional X-ray diffraction data collected with a Pailred diffractometer using Mo $K\alpha$ radiation. The crystals are triclinic, $P\bar{1}$, with four formula units in a cell of dimensions $a = 19.470$ (5), $b = 20.865$ (5), $c = 8.352$ (2) Å, $\alpha = 70.10$ (1), $\beta = 99.86$ (1) and $\gamma = 110.63$ (3)°. The structure contains $HMo_5P_2O_{23}^{5-}$ anions consisting of a ring of five MoO_6 octahedra with two PO_4 tetrahedra, one attached to each side of the ring. In the anion, which is a member of a series of protonated pentamolybdodiphosphate anions, the H atom is bonded to one of the unshared phosphate oxygens. The Na^+ ions are directly coordinated to the anions and join these in a three-dimensional framework through O–Na–O and O–Na– H_2O –Na–O bridges. The coordination of anion and water oxygens around Na^+ is octahedral, square pyramidal or irregularly sevenfold. Because of systematic vacancies at the site of one of the Na^+ ions, accompanied by a change in water positions, the structure is a superstructure containing a subcell with b halved (10.432 Å). An 'average' structure based on this subcell has been refined with full-matrix least-squares refinement methods. The final R value, based on 6182 independent reflexions, is 0.036.

0567-7408/79/020278-07\$01.00

Introduction

Aqueous equilibria of the form



have been studied using potentiometric, spectrophotometric and Raman methods [298 K, 3.0 M $Na(ClO_4)$ medium; Pettersson, 1974, 1975]. The investigations established the formation of two series of complexes which, in (p,q,r) notation, are $(p,5,2)$ with $p = 8, 9$ and 10 (dominant at Mo/P ratios ~ 2.5), and $(p,9,1)$ with $p = 14, 15, 16$ and 17 (dominant at Mo/P ratios ~ 9). In crystallization experiments performed parallel with these investigations it was possible to obtain crystals containing each member of the $(p,5,2)$ series. They were all subjected to X-ray structure determinations in order to investigate how the protonation occurs and what influence, if any, protonation has on the structure of the complex. The complexes were shown to consist of the anions $Mo_5P_2O_{23}^{6-}$ ($p = 8$), $HMo_5P_2O_{23}^{5-}$ ($p = 9$) and $H_2Mo_5P_2O_{23}^{4-}$ ($p = 10$), which are equivalent to the complex formulae given above except for five water molecules which cannot be determined from aqueous equilibrium analyses. The (8,5,2) complex has been described in $Na_6Mo_5P_2O_{23}(H_2O)_{13}$ (Strandberg, 1973) and $Na_6Mo_5P_2O_{23}(H_2O)_{14}$ (Hedman, 1977a), and the (10,5,2) complex in $Na_4H_2Mo_5P_2O_{23}(H_2O)_{10}$ (Hed-

© 1979 International Union of Crystallography