

Na...O distances range from 2.355 (8) to 3.048 (10) Å. A seventh neighbour, O(7)<sup>v</sup>, at 3.345 (7) Å no longer belongs to the Na(2) environment, so that a geometrical environment analogous to Na(1) and Na(3) does not occur.

The Na(3) polyhedra related by a centre of symmetry, sharing an edge defined by O(9)<sup>v</sup> and O(9)<sup>vi</sup>, are joined to the Na(3) polyhedra translated along *z* through two common corners [O(7)<sup>iv</sup> and O(7)<sup>vi</sup>]. Thus an infinite ribbon of Na(3) polyhedra is formed (Fig. 3). Na(3) is surrounded by six O atoms located at the corners of a distorted trigonal prism with Na...O distances from 2.454 (10) to 2.961 (8) Å; a seventh oxygen, O(3)<sup>xii</sup>, centring the vertical prism face is at 2.509 (9) Å.

### Crystal packing

The polyhedra around Na(1) and Na(3) share the O(3)<sup>iii</sup>—O(11) edge. Hence, the Na(1) dimer units are attached to an infinite chain of Na(3) polyhedra in the *xz* plane. The Na(1) and Na(2) polyhedra have the common edge O(5)<sup>i</sup>—O(8). The Na(2) and Na(3) polyhedra share the corner occupied by O(9)<sup>v</sup>. The Na(2) dimer units connect these chains along *y* in a three-dimensional framework of Na polyhedra (Fig. 3). The Na and Th polyhedra share elements as follows: Na(1) and Th with the common edge O(2)<sup>i</sup>—O(8); Na(2) and Th with the common edge O(6)<sup>iv</sup>—O(8); Na(3) and Th with the common face O(7), O(9), O(1)<sup>iii</sup>

and also with the common edge O(7)—O(11)<sup>ii</sup>. Thus the dimers of Th polyhedra fit in the holes among the Na polyhedra forming an extremely close-packed structure (Fig. 4).

### References

- BOND, W. L. (1967). *International Tables for X-ray Crystallography*. Vol. II, pp. 295–298. Birmingham: Kynoch Press.
- CORBRIDGE, D. E. C. (1974). *The Structural Chemistry of Phosphorus*, p. 262. Amsterdam: Elsevier.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- JOHANSSON, G. (1968). *Acta Chem. Scand.* **22**, 389–398.
- MATKOVIĆ, B., PRODIĆ, B., ŠLJUKIĆ, M. & PETERSON, S. W. (1968). *Croat. Chem. Acta.* **40**, 147–161.
- MOLODKIN, A. K. & IVANOVA, O. M. (1966). *Zh. Neorg. Khim.* **11**, 2456–2477.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Ithaca, New York: Cornell Univ. Press.
- ŠČAVNIČAR, S. & PRODIĆ, B. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 698–702.
- STEWART, J. M., MACHIN, P. A., DICKINSON, C., AMMON, H. L., HECK, H. & FLACK, H. (1976). The XRAY76 system. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- UEKI, T., ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 836–841.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 71–75

## Untersuchungen an Polyhalogeniden.

### 2.\* Cesiumdicyanotriiodid

VON ROLAND FRÖHLICH UND KARL-FRIEDRICH TEBBE

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

(Eingegangen am 16. Februar 1981; angenommen am 5. Juni 1981)

#### Abstract

Cs[I(ICN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>CsI<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, is orthorhombic, space group *Pmnm* (No. 59) with *a* = 16.494 (4), *b* = 6.726 (1), *c* = 4.592 (1) Å, *V* = 509.4 Å<sup>3</sup>, *D<sub>c</sub>* = 3.688 Mg m<sup>-3</sup>, *Z* = 2. The compound may be prepared in aqueous solution by addition of two molecules of ICN to one

formula unit of CsI. The crystal structure has been solved by direct methods from diffractometer data and refined by full-matrix least squares to *R* = 0.057 for 512 reflections. The structure can be interpreted as a package of pentahalide-analogous anions [I(ICN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> and Cs<sup>+</sup> cations in layers. The anionic groups of symmetry *mm2* are angular with  $\varphi(I-I-I) = 123.12(5)^\circ$  and  $d(I-I) = 3.306(1) \text{ \AA}$ . The distance  $d(I-C) = 2.08(2) \text{ \AA}$  is lengthened, the distance

\* Teil 1: Tebbe (1980).

$d(\text{C}-\text{N}) = 1.07 (2) \text{ \AA}$  is shortened compared with the free ICN molecule. The ICN unit is nearly linear with  $\varphi(\text{I}-\text{C}-\text{N}) = 179 (2)^\circ$ . The Cs ion is surrounded by a distorted cube of I atoms, with a minimum distance  $d(\text{Cs}-\text{I}) = 3.903 (1) \text{ \AA}$ .

### Einleitung

Über chemische und strukturelle Untersuchungen an Polyhalogeniden liegt inzwischen eine umfangreiche Literatur vor, die zu einem Verständnis der wesentlichen Stoffeigenschaften und Strukturprinzipien geführt hat (Übersichten z.B. in Tebbe, 1977, 1978). Im Gegensatz hierzu ist über die Strukturchemie der Pseudopolyhalogenide wenig bekannt (siehe Tabelle 1), so dass ein umfassender Vergleich bisher kaum möglich ist. Deshalb lässt sich auch die grundsätzliche Frage nach einer Analogie der Verknüpfungsschemata noch nicht endgültig beantworten. Selbst schon die zwei- und dreiatomigen linearen Pseudohalogen-Gruppen (z.B. CN, SCN, SeCN, OCN, ONC, N<sub>3</sub>) lassen in Pseudopolyhalogeniden eine grössere strukturelle Flexibilität als Halogen-Atome zu. Wegen ihrer vergleichsweise geringen Stabilität sind Pseudohalogen-haltige, polyhalogenidanaloge Verbindungen schwierig zu handhaben, so dass der Mangel an systematischen chemischen und strukturellen Untersuchungen verständlich ist (Übersichten über und Beispiele für Pseudopolyhalogenide in Birckenbach & Kellermann, 1925; Seel & Müller, 1955; Dehnicke, 1979; DeKock & Caswell, 1979; Chadwick, Long & Qureshi, 1980; Chadwick, Fawcett, Long & Qureshi, 1980; vgl. auch Golub & Köhler, 1979).

### Experimentelles

Als Beitrag zur Klärung der angeschnittenen Fragen haben wir eine Strukturuntersuchung an der schon lange bekannten Verbindung Cs[I(ICN)<sub>2</sub>] durchge-

Tabelle. 1. Cs[I(ICN)<sub>2</sub>]: *Strukturell charakterisierte Pseudopolyhalogenide*

Verbindung	Strukturelement
$\left. \begin{array}{l} \text{K}(\text{SeCN})_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^a \\ \text{Rb}(\text{SeCN})_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}^b \\ \text{Cs}(\text{SeCN})_3^c \end{array} \right\}$	Trihalogenid-analoge, nahezu lineare Anordnung Se—Se—Se
$\text{PPh}_4[\text{I}(\text{N}_3)_2]^d$	Trihalogenid-analogenes Anion
$1,6\text{-[Co(py)}_4\text{(NCS)}_2\text{]}^e$	Trihalogenid-analoge Anordnung S—I—I
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{ICl})_2]^f$	Pentahalogenid-analogenes V-förmiges Anion
$\text{CsI}(\text{ICN})_2^g$	Pentahalogenid-analogenes, V-förmiges Anion

Literatur: (a) Hauge & Sletten (1971); (b) Hauge (1971); (c) Hauge (1975); (d) Müller, Dübgen & Dehnicke (1980); (e) Hartl & Steidl (1977); (f) Alcock & Sawyer (1979); (g) diese Arbeit

führt (Mathewson & Wells, 1903). Ihre Darstellung und die Züchtung geeigneter Einkristalle erfolgten in Anlehnung an die Literatur [Umsetzung von 4,3 g CsI (0,017 mol) und 5 g ICN (0,033 mol) in 80 ml Wasser bei 363 K unter dauerndem Rühren, langsames Abkühlen auf Raumtemperatur nach 60 h in Schritten von 5° pro 100 min]. Die Eigenschaften der in gelben Quadern kristallisierenden Substanz stimmen mit den früher angegebenen überein. Im offenen System zerfällt sie z.B. innerhalb weniger Minuten unter Abgabe von Iodcyan zu Cesiumiodid. Der Iodgehalt wurde nach Reduktion mit Zink im essigsäurem Medium argentometrisch (berechnet 67,3%, gefunden 67,8%, 68,0%), der Cesiumgehalt mit Hilfe der Atomabsorption kontrolliert (berechnet 23,5%, gefunden 21,8%, 24,5%). Die Identität und Reinheit der Substanz konnten im Anschluss an die Strukturbestimmung durch den Vergleich einer Pulveraufnahme (Debye-Scherrer-Verfahren) mit dem berechneten Diagramm gesichert werden.

Die Symmetrie (Raumgruppe *Pmmn* oder *P2<sub>1</sub>mn*, *Pm2<sub>1</sub>n*) und angenäherte Gitterkonstanten wurden aus Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen hergeleitet (Cu *K* $\alpha$ - und Mo *K* $\alpha$ -Strahlung). Die genauen Gitterkonstanten (siehe *Abstract*) liessen sich aus den mit einem Einkristall-Diffraktometer ermittelten genauen Winkelpositionen von 21 Reflexen berechnen. Die Messung der Beugungsdaten erfolgte ebenfalls mit einem Rechner-gesteuerten Einkristall-Diffraktometer [CAD-4 der Firma Enraf-Nonius, Delft; Mess-temperatur 293 K; Mo *K* $\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Szintillationszähler; Messzeitverhältnis Reflex/Untergrund 2/1;  $\omega$ - $\theta$ -Scan, Scanbreite  $\Delta\omega = (1,0 + 0,35\text{tg } \theta)^\circ$ , Apertur  $4,0(2,5 + 1,0\text{tg } \theta) \text{ mm}^2$ , variable Scan-Geschwindigkeit  $0,8 \leq v \leq 6,7^\circ \text{ min}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Reflex-Intensität;  $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , 512 Messdaten,  $0 \leq h \leq 19$ ,  $0 \leq k \leq 7$ ,  $0 \leq l \leq 5$ ; keine Änderung der Intensität zweier Kontrollreflexe während einer gesamten Messzeit von 16 h]. Bei der Datenreduktion wurden Polarisations- und Lorentzfaktoren wie üblich berücksichtigt und die Standardabweichungen der Strukturfaktoren über die Poisson-Statistik hergeleitet, wegen der geringen Grösse und der unregelmässigen Gestalt des Messkristalls ( $\leq 0,1 \times 0,1 \times 0,1 \text{ mm}$ ) aber die Absorptionseffekte nicht korrigiert ( $\mu = 12,53 \text{ mm}^{-1}$ ). Eine Extinktionskorrektur erwies sich als nicht notwendig.

Die Lösung des Phasenproblems gelang mit Hilfe der Direkten Methoden in der auf Grund der Intensitätsstatistik wahrscheinlicheren Raumgruppe *Pmmn*. Der *E*-Synthese des einzigen Lösungsvorschlags konnten die Lagen der Schweratome Cs und I, einer anschliessend berechneten Fourier-Synthese diejenigen der leichteren Atome C und N entnommen und isotrop bis  $R = 0,085$  verfeinert werden. Bei Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren konvergierte die Verfeinerung (full matrix) mit allen Messdaten schliesslich

bei den Zuverlässigkeitswerten  $R = 0,057$  und  $R_w = 0,073$  [ $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,0114|F|^2$ , relative Parameterverschiebungen im letzten Zyklus  $\Delta/\sigma \leq 0,001$ ]. Das Strukturmodell lässt sich durch eine abschliessend berechnete Fourier-Synthese bestätigen. Die Differenz-fourier-Synthese enthält keine unerwarteten Merkmale ( $-3,16 \leq \Delta\rho \leq 1,68 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ; die stärkeren Peaks liegen in der Nachbarschaft der schweren Atome). Für die Notwendigkeit der Symmetrierniedrigung in eine azentrische Raumgruppe gibt es keine Anhaltspunkte.

Die Atomlagen sind in Tabelle 2 aufgelistet.\* Die Rechnungen wurden auf der Rechenanlage CDC 72/76 (Rechenzentrum der Universität zu Köln) mit dem Programmsystem *SHELX* 76 durchgeführt (Sheldrick, 1976). Die Atomformfaktoren und Dispersions-

\* Die Liste der Strukturformfaktoren und die Tabelle der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36187: 5 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 2.  $\text{Cs}[\text{I}(\text{ICN})_2]$ : Atomlagen und isotrope Temperaturkoeffizienten (Standardabweichungen in Klammern)

Die der isotropen Verfeinerung entnommenen Temperaturkoeffizienten  $U$  ( $\text{Å}^2$ ) sind definiert für  $T = \exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta/\lambda^2)$ .

	Symmetrie	x	y	z	U
Cs <sup>+</sup>	mm	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	-0,1823 (3)	0,0521 (9)
I <sup>-</sup>	mm	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	-0,2483 (3)	0,0467 (9)
I	m	-0,07374 (5)	$\frac{3}{4}$	0,0946 (2)	0,0444 (8)
C	m	0,0410 (10)	$\frac{3}{4}$	0,281 (3)	0,044 (5)
N	m	0,1006 (9)	$\frac{3}{4}$	0,372 (4)	0,060 (6)

Tabelle 3.  $\text{Cs}[\text{I}(\text{ICN})_2]$ : Übersicht über strukturell charakterisierte Pentahalogenide

Verbindung	Strukturelement	Literatur
$[\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2](\text{Cl}_3\text{I}_2)$	V-förmiges, gemischtes Pentahalogenid-Ion	Parlow & Hartl (1979)
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{I}_5$	V-förmiges, nahezu ebenes Pentaiodid-Ion $\text{I}_2 \cdot \text{I}^- \cdot \text{I}_2$ nahezu ebenes Polyiodid-Netz	Broekema, Havinga & Wiebenga (1957)
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{I}_3)_2$	V-förmiges, nahezu ebenes Pentaiodid-Ion $\text{I}_3^- \cdot \text{I}_2$ dreidimensionaler Polyiodid-Verband	Tebbe (1977)
$[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]\text{I}_5$	V-förmiges, nahezu ebenes Pentaiodid-Ion $\text{I}_2 \cdot \text{I}^- \cdot \text{I}_2$	Raston, White, Petridis & Taylor (1980)
$[\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(3\text{-CH}_3\text{-py})_2]\text{I}_5$	V-förmiges Pentaiodid-Ion $\text{I}_3^-$	Dvorkin, Simonov, Malinowski, Bulgak & Batyr (1977)
$[\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NH}](\text{I}_3 \cdot \text{I}_2)$	Mäander-artige Triiodid-Iod-Kette $(\text{I}_3^- \cdot \text{I}_2)_\infty$	Jander, Pritzkow & Trommsdorff (1975)
$(\text{Phenacetin})_2(\text{HI}_3 \cdot \text{I}_2)$	Zick-Zack-förmige Triiodid-Iod-Kette $(\text{I}_3^- \cdot \text{I}_2)_\infty$	Herbstein & Kapon (1979)
$[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)]_2\text{Sel}(\text{I}_3 \cdot \text{I}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Zick-Zack-förmige Triiodid-Iod-Kette $(\text{I}_3^- \cdot \text{I}_2)_\infty$	Kramer, Herbstein & Hendrickson (1980)
$(\alpha\text{-Cyclodextrin})\text{LiI}_3 \cdot \text{I}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	annähernd lineare Triiodid-Iod-Kette $(\text{I}_3^- \cdot \text{I}_2)_\infty$ mit fehlgeordneter Triiodid-Gruppe	Noltemeyer & Saenger (1980)
$(\alpha\text{-Cyclodextrin})\text{Cd}_{1/2}\text{I} \cdot 2\text{I}_2 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	annähernd lineare Iod-Iodid-Iod-Kette $(\text{I}_2 \cdot \text{I}^- \cdot \text{I}_2)_\infty$ mit fehlgeordneten Iodid-Ionen	Noltemeyer & Saenger (1980)

Ferner wird die Beteiligung von linearen, im allg. fehlgeordneten Pentaiodid-Ionen am Aufbau der Iod-Stärke und zahlreicher Iod-gestützter, partiell oxidierter 'eindimensionaler' Festkörper diskutiert.

korrekturen für die neutralen Atome Cs, I, C und N wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) entnommen.

## Diskussion

Das Bezeichnungsschema für die Atome und wichtige geometrische Grössen sind in Fig. 1 eingetragen. Sämtliche Atome liegen auf Spiegelebenen senkrecht zu  $[010]$ , die Ionen Cs<sup>+</sup> und I<sup>-</sup> besetzen darüber hinaus Lagen der Punktsymmetrie  $C_{2v}$ . Es liegt also eine ausgesprochen einfache, schichtenartige Struktur vor.

Wesentliches Strukturelement ist die gewinkelte, V-förmige Pentahalogenid-analoge Gruppe  $[\text{I}(\text{ICN})_2]^-$  (vgl. Tabelle 3). Sie wird aus zwei Iodcyan-Molekülen aufgebaut, die mit dem Abstand  $d(\text{I}^- - \text{I}) = 3,306$  (1) Å an das verbrückende Ion I<sup>-</sup> koordiniert sind. Dieser Wert ist zwar wesentlich grösser als die Bindungslänge im Iod-Molekül (2,662 Å; Karle, 1955), aber deutlich kleiner als der übliche van der Waals-Kontakt

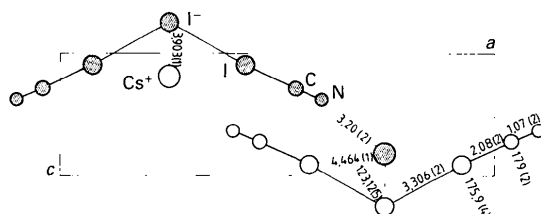


Fig. 1.  $\text{Cs}[\text{I}(\text{ICN})_2]$ . Projektion der Struktur längs  $[010]$  mit dem Bezeichnungsschema für die Atome und mit den unkorrigierten Bindungslängen (Å) und Bindungswinkeln ( $^\circ$ ) (Standardabweichungen in Klammern). Leere Kreise: Atome im Schnitt durch  $y = \frac{1}{4}$ ; schraffierte Kreise: Atome im Schnitt durch  $y = \frac{3}{4}$ .

$[d(I \cdots I) = 4,30 \text{ \AA}]$ . Abstände in der Nähe von  $3,3 \text{ \AA}$  werden in der Strukturchemie der Iod-Verbindungen häufig beobachtet (vgl. Tebbe, 1977) und sekundären Bindungen zugeordnet (Alcock, 1972). Die nächsten Kontakte zwischen Iod-Atomen verschiedener Gruppen  $[I(ICN)_2]^-$  beginnen bei  $4,190 \text{ \AA}$ .

Die Bindungslängen im Iodcyan-Teil des Anions entsprechen grundsätzlich der Erwartung. Verglichen mit dem freien Molekül [ $d(I-C) = 2,03 \text{ \AA}$ ; Ketelaar & Zwartsenberg, 1939] wird eine geringfügige Aufweitung beobachtet, die sich als Folge der schwachen Bindung zwischen den Atomen  $I^-$  und  $I$  verstehen lässt. Der Abstand zwischen Kohlenstoff und Stickstoff ist gegenüber dem für Dicyan und Halogenocyane angegebenen stark verkürzt [Übersicht in Heiart & Carpenter, 1956;  $1,13 \text{ \AA} \leq d(C-N) \leq 1,163 \text{ \AA}$ ]. Allerdings fällt auf, dass vor allem der anisotrope Temperaturkoeffizient  $U_{33} = 0,091 \text{ \AA}^2$  des Stickstoff-Atoms deutlich grösser ist als sämtliche ungemischten Koeffizienten der übrigen Atome, deren Mittelwert  $\bar{U}_{ii} = 0,048 (9) \text{ \AA}^2$  beträgt. Deshalb erscheint eine Bindungslängen-Korrektur sinnvoll. In dem hier einzig anwendbaren Modell der unabhängigen Bewegung der Atome errechnet sich der mit den Vergleichsdaten hinreichend übereinstimmende korrigierte Wert  $d(C-N) = 1,15 (2) \text{ \AA}$  (ORFFE4; Busing, Martin, Levy, Brown, Johnson & Thiessen, 1977). In Übereinstimmung mit diesem Befund gibt es auch keine schwingungsspektroskopischen Hinweise auf eine Verkürzung dieser Bindung. Sowohl beim Iodcyan selbst als auch bei der hier untersuchten Verbindung ist der Streck-schwingung der Cyan-Gruppe eine Bande bei  $\tilde{\nu}(CN) = 2168 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet (Untersuchungen bei Raumtemperatur; Raman-Spektrometer CARY-82, Krypton-Laser,  $647,1 \text{ nm}$ , mittelstarke Linie; IR-Spektrometer 577 der Firma Perkin-Elmer, Nujol-Verreibung, KBr-Fenster, Genauigkeit  $\Delta = \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  im untersuchten Bereich  $4000 \text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 200 \text{ cm}^{-1}$ , sehr schwache Absorptionsbande).

Das Iodcyan-Molekül bleibt bei nahezu linearer Koordination an das Iodid-Ion gestreckt. Eine starke Abweichung von der Linearität und auch von der für Pentahalogenid-Ionen  $X_5^-$  erwarteten Rechtwinkligkeit zeigt dagegen der Bindungswinkel  $\varphi(I-I-I) = 123,12 (5)^\circ$ . Als Ursache für die Aufspreizung lassen sich zwei Effekte diskutieren. Da die Rechtwinkligkeit in den meisten Pentahalogenid-Ionen durch Überlappung von  $p$ -Orbitalen verstanden wird (Erweiterung des Modells der Dreizentren-Vierelektronen-Bindung; vgl. Wiebenga & Kracht, 1969), liesse sich der hier beobachtete aufgeweitete Winkel mit einer  $sp^2$ -Hybridisierung am Kopfatom  $I^-$  erklären. Allerdings lässt der relativ lange Abstand eine zu weitreichende Anwendung kovalenter Bindungsvorstellungen kaum zu. Deshalb ist ein Packungseffekt eher zur Erklärung geeignet, der durch dasjenige Cesium-Ion verursacht wird, das gegenüber dem Anion um  $b/2$  verschoben ist.

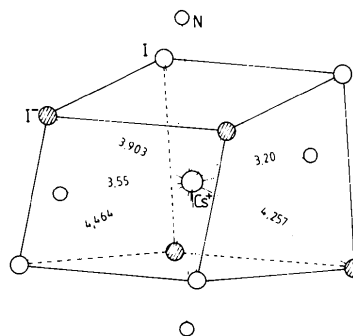


Fig. 2.  $CsI(ICN)_2$ . Koordination des Kations  $Cs^+$  mit interatomaren Abständen ( $\text{\AA}$ ). Die Standardabweichungen betragen  $\sigma(Cs-I) = 0,001 \text{ \AA}$  und  $\sigma(Cs-N) = 0,02 \text{ \AA}$ .

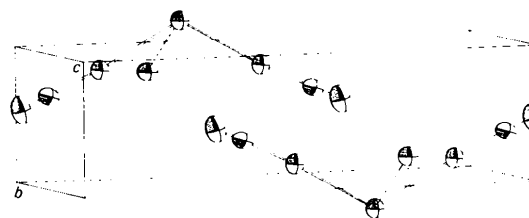


Fig. 3.  $CsI(ICN)_2$ . ORTEP-Plot (Johnson, 1976) einer Elementarzelle mit thermischen Ellipsoiden für alle Atome (50% Wahrscheinlichkeit).

Der zugehörige Abstand  $d(I^- - Cs^+) = 3,903 (1) \text{ \AA}$  ist etwas kürzer als der Gleichgewichtsabstand im Cesiumiodid ( $3,955 \text{ \AA}$ ; Rymer & Hambling, 1951). Der nächste Abstand  $d(Cs^+ - I) = 4,464 \text{ \AA}$  ist zwar zu gross, um einen direkten Einfluss auf das Pseudopolyhalogenid-Ion ausüben zu können, begrenzt aber andererseits eine Änderung des Winkels in Richtung Rechtwinkligkeit. Der zuletzt angegebene Abstand ist mit analogen Werten für  $Cs_2I_8$  vergleichbar, die bei  $d(Cs^+ \cdots I) = 4,33 \text{ \AA}$  beginnen (Havinga, Boswijk & Wiebenga, 1954).

Die Würfel-ähnliche Koordination des Cesiums durch Iod wird innerhalb der gemeinsamen Spiegelebene durch Stickstoff-Atome ergänzt (Fig. 2). Der Winkel  $\varphi(C-N \cdots Cs^+) = 163^\circ$  deutet an, dass das freie Elektronenpaar am Stickstoff annähernd auf das Ion  $Cs^+$  gerichtet ist. Das Packungsprinzip und der Inhalt einer Elementarzelle können Fig. 3 entnommen werden.

#### Literatur

- ALCOCK, N. W. (1972). *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15**, 1–58.  
 ALCOCK, N. W. & SAWYER, J. F. (1979). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* S. 283–286.  
 BIRCKENBACH, L. & KELLERMANN, K. (1925). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **58**, 2377–2386.

- BROEKEMA, J., HAVINGA, E. E. & WIEBENGA, E. H. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 596.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1977). *ORFFE4*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CHADWICK, B. M., FAWCETT, V., LONG, D. A. & QURESHI, S. U. (1980). *J. Raman Spectrosc.* **9**, 209–213.
- CHADWICK, B. M., LONG, D. A. & QURESHI, S. U. (1980). *J. Raman Spectrosc.* **9**, 1–4.
- DEHNICKE, K. (1979). *Angew. Chem.* **91**, 527–534.
- DEKOCK, R. L. & CASWELL, D. S. (1979). *Inorg. Chim. Acta*, **37**, L469–L470.
- DVORKIN, A. A., SIMONOV, Y. A., MALINOWSKI, T. I., BULGAK, I. I. & BATYR, D. G. (1977). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **234**, 1372–1375.
- GOLUB, A. M. & KÖHLER, H. (1979). In *Chimie der Pseudohalogenide*. Heidelberg: Hüthig.
- HARTL, H. & STEIDL, S. (1977). *Z. Naturforsch. Teil B*, **32**, 6–10.
- HAUGE, S. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 3103–3110.
- HAUGE, S. (1975). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **29**, 163–169.
- HAUGE, S. & SLETTEN, J. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 3094–3102.
- HAVINGA, E. E., BOSWIJK, K. H. & WIEBENGA, E. H. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 487–490.
- HEIART, R. B. & CARPENTER, G. B. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 889–895.
- HERBSTEIN, F. H. & KAPON, M. (1979). *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A*, **291**, 199–218.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JANDER, J., PRITZKOW, H. & TROMMSDORFF, K.-U. (1975). *Z. Naturforsch. Teil B*, **30**, 720–723.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP II*. Report ORNL 5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KARLE, I. L. (1955). *J. Chem. Phys.* **23**, 1739.
- KETELAAR, J. A. A. & ZWARTSENBERG, J. W. (1939). *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, **58**, 448–452.
- KRAMER, J. A., HERBSTEIN, F. H. & HENDRICKSON, D. N. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2293–2301.
- MATHEWSON, C. H. & WELLS, H. L. (1903). *J. Am. Chem. Soc.* **30**, 430–432.
- MÜLLER, U., DÜBGEN, R. & DEHNICKE, K. (1980). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **463**, 7–13.
- NOLTEMAYER, M. & SAENGER, W. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2710–2722.
- PARLOW, H. & HARTL, H. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1930–1933.
- RASTON, C. L., WHITE, A. H., PETRIDIS, D. & TAYLOR, D. (1980). *J. Chem. Soc. Dalton Trans. S*, 1928–1931.
- RYMER, T. B. & HAMBLING, P. G. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 565.
- SEEL, F. & MÜLLER, E. (1955). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **88**, 1747–1755.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX 76*. A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- 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.
- WIEBENGA, E. H. & KRACHT, D. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 738–746.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 75–79

## Structure Cristalline du Composé $\beta$ -RbLu<sub>3</sub>F<sub>10</sub>

PAR A. ARBUS, M. T. FOURNIER, J. C. COUSSEINS, A. VÉDRINE ET R. CHEVALIER

Groupe de Cristallographie et de Chimie des Solides, ERA n° 897, Université de Clermont-Ferrand II, BP 45, 63170 Aubière, France

(Reçu le 11 juillet 1980, accepté le 6 juin 1981)

### Abstract

Rubidium lutetium fluoride,  $\beta$ -RbLu<sub>3</sub>F<sub>10</sub>, crystallizes in the orthorhombic system with space group *Acam*,  $a = 16.013$  (4),  $b = 13.182$  (2),  $c = 8.435$  (3) Å,  $Z = 8$ ,  $V = 1780.5$  (1.1) Å<sup>3</sup>,  $d_m = 5.92$  (6),  $d_x = 5.97$  Mg m<sup>-3</sup>. The crystal structure was determined from single-crystal diffractometer measurements and refined by the least-squares method. The final *R* value is 0.078 for 1326 observed reflections. The structure can be

0567-7408/82/010075-05\$01.00

described as sheets of pentagonal fluoride bipyramids perpendicular to the *c* axis, in which the two independent Lu atoms are seven-coordinated. Rb atoms are found in vertical tunnels delimited by the bipyramids.

### Introduction

Dans le cadre de l'étude structurale et optique des fluorures  $MLn_3F_{10}$  ( $M = \text{alcalin}$ ,  $Ln = Y$  ou

© 1982 International Union of Crystallography