

Structure Cristalline de l'Auricyanure de Potassium Monohydraté par la Diffraction des Neutrons

PAR C. BERTINOTTI ET A. BERTINOTTI

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, BP. 2, 91-Gif-sur-Yvette, France

(Reçu le 5 juin 1969)

A neutron diffraction investigation of the orthorhombic structure of potassium auricyanide monohydrate, $K[Au(CN)_4] \cdot H_2O$, is in agreement with a square-planar geometry for the complex $[Au(CN)_4]^-$ ion, the Au-C distance being 1.98 ± 0.01 Å. Two nitrogen atoms, in *cis* positions, of the same ion are hydrogen bonded to two different water molecules. The H-bonded ions form chains winding around twofold screw axes parallel to *a*. The K^+ ions fit into channels between them and help in the formation of a stable crystal.

Introduction

L'étude cristallographique du complexe d'auricyanure $K[Au(CN)_4] \cdot H_2O$ effectuée aux rayons X a permis de localiser tous les atomes, sauf ceux d'hydrogène (Bertinotti & Bertinotti, 1968). La présence de l'or cependant a entraîné une imprécision sur les paramètres structuraux des atomes les plus légers ne permettant pas d'établir en particulier avec certitude la présence et l'orientation des ponts hydrogène dans le cristal. Dans ce but, deux projections de la structure ont été effectuées aux neutrons.

Etude expérimentale

Les échantillons monocristallins obtenus par évaporation lente de solutions aqueuses d'auricyanure de potassium ont été montés sur un spectromètre annexé au réacteur EL3 de Saclay, permettant une exploration automatique des réflexions en zone. La longueur d'onde était de 1,1375 Å. Le cristal appartient au groupe spatial $P2_12_12_1$ avec $z=4$, les paramètres de la maille étant $a=6,65$, $b=7,12$ et $c=17,35$ Å. Pour chacune des deux directions de projection choisies, [100] et [010], deux échantillons prismatiques allongés le long de ces mêmes

Tableau 1. Equations des plans limitant les cristaux utilisés

$A_1x + A_2y + A_3z = A_4$ (cm)				
	A_1	A_2	A_3	A_4
Cristal I	-1,0000			-0,3125
	1,0000			-0,3125
		-1,0000		-0,3000
		1,0000		-0,3000
		-1,0000	-1,0000	-0,6750
		1,0000	-1,0000	-0,6750
			1,0000	-0,6750
		-1,0000	1,0000	-0,7750
		1,0000	1,0000	-0,7750
	-0,7583		1,3270	-1,0000
	-0,6857		-1,2571	-1,0000
	-0,7384		1,2307	-1,0000
Cristal II		-1,000		-0,2500
		1,000		-0,2500
	1,0000			-0,2500
	-1,0000			-0,2500
	-0,8890		-2,2222	-1,0000
	-1,5385		-1,7582	-1,0000
		-2,1099	-1,5385	-1,0000
		-1,5385	-1,5385	-1,0000
		2,3529	-1,1765	-1,0000
	-0,6666	1,3333	-2,0000	-1,0000
			1,0000	-0,5500
	-0,6250		1,8750	-1,0000
	-1,0909	1,8182	1,8182	-1,0000
	-0,8696	-1,3043	1,3043	-1,0000

directions ont été sélectionnés. Parmi les 360 réflexions indépendantes enregistrées, les réflexions les plus intenses ont été mesurées deux fois: sur les cristaux les plus gros I et II, dont les équations des plans sont données dans le Tableau 1 et sur les cristaux les plus petits de dimensions de l'ordre de $2 \times 1,8 \times 10$ et $2 \times 1,8 \times 12$ mm³. Des corrections d'absorption ont été effectuées à l'aide du programme de Hamilton avec $\mu = 0,83$ cm⁻¹, suivies d'une détermination d'un coefficient d'extinction secondaire pour chaque cristal selon une méthode qui sera publiée ailleurs. La Fig. 1 représente les intensités avant et après corrections des effets de l'absorption et de l'extinction secondaire pour la rangée commune [00 l] des échantillons I et II. Comme il ressort de la représentation, les intensités, bien que sévèrement affectées d'effets d'extinction, se répartissent sensiblement sur une droite après correction indépendante de chaque échantillon à l'aide d'un coefficient d'extinction secondaire $\sigma/I = 0,52$ pour le cristal I et $\sigma/I = 0,28$ pour le cristal II.

Séries de Fourier et affinement

Les positions des atomes Au, K, O, N et C obtenues dans la résolution préliminaire aux rayons X nous ont permis d'établir les séries de Fourier de la densité pro-

jetée suivant les directions [100] et [010]. Comme il fallait s'y attendre la localisation incomplète des atomes légers faite aux rayons X s'est traduite au départ par un accord médiocre entre les facteurs de structure observés et calculés, les facteurs de fiabilité initiaux étant de $R = 0,440$ pour la strate *OKL* et $R = 0,429$ pour la strate *HOL*. Les projections correspondantes ont permis de préciser la position des atomes de carbone et d'azote et de faire un relevé des positions des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau. Pour l'un de ces atomes, peu visible sur la projection $P(xz)$ (Fig. 4) puisque masqué par la présence d'un atome de potassium, il nous a été facile de trouver une position optimale sur les deux projections en faisant tourner la liaison OH(2) sur un cône admettant OH(1) comme axe et un demi-angle au sommet de 105°. Les positions ainsi relevées ont fourni des facteurs R améliorés, $R = 0,283$ et $R = 0,330$, dont les densités correspondantes sont indiquées sur les Figs. 2 et 3.

Une inversion de la position des atomes de carbone et d'azote, peu probable au vu des densités obtenues et de l'amélioration de la géométrie du plan de l'ion, a fourni un désaccord élevé entre les valeurs observées et calculées des intensités, ce qui nous a déterminés à rejeter cette hypothèse avant tout affinement.

En raison de résultats contradictoires publiés dans la

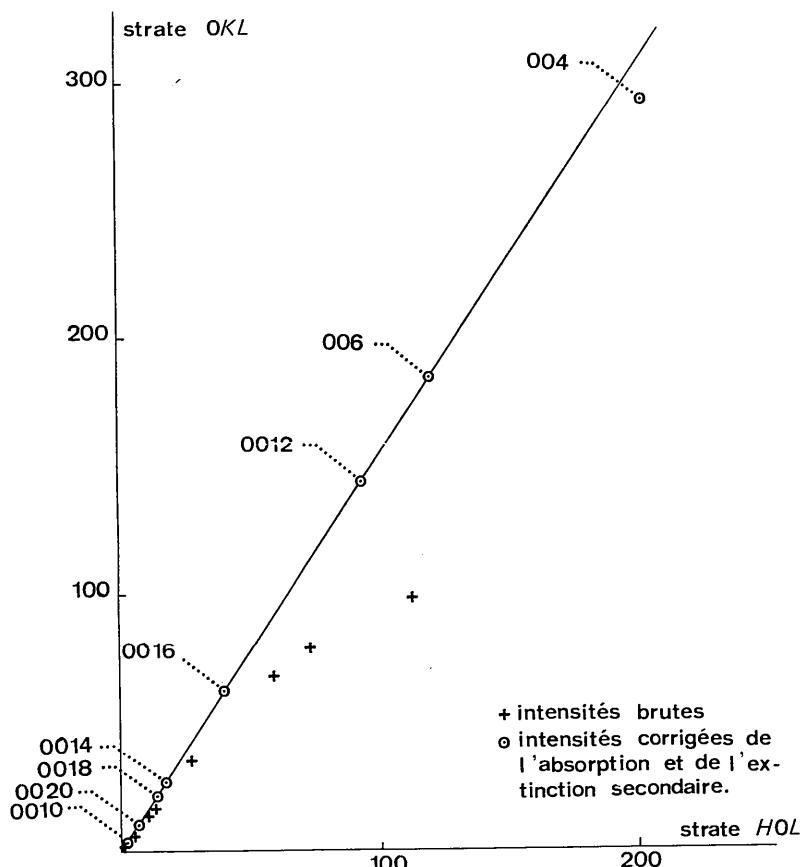


Fig. 1. Comparaison, après corrections indépendantes, entre les réflexions communes au cristal I (strate *Ok l*) et au cristal II (strate *h o l*).

littérature (Pascal, 1957; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 1954; Smith, Jones, Kressin & Penneman, 1965) sur l'hydratation de ce complexe, nous avons vérifié qu'il n'y avait qu'une seule molécule d'eau par ion comme cela résultait de notre résolution aux rayons X. Dans le cas plus favorable des neutrons les séries de Fourier établies sans tenir compte de la présence d'atomes d'oxygène et d'hydrogène font apparaître effectivement les quatre molécules d'eau que contient la maille.

A ce stade une série d'affinements des paramètres structuraux par moindres carrés a fourni les valeurs portées dans le Tableau 2 avec un facteur de fiabilité final $R = \Sigma |F_o - F_c| / \Sigma |F_o|$ de 0,137 (Tableau 3). Chaque intensité observée a été pondérée par un facteur $\omega = \sigma^{-2}(F^2)$ où $\sigma^2(F^2)$ est la variance estimée de l'observation compte tenu de l'erreur statistique de comptage ainsi que des erreurs dues aux corrections d'absorption et d'extinction secondaire. La fonction effectivement minimisée a été le facteur R pondéré, étendu à toutes

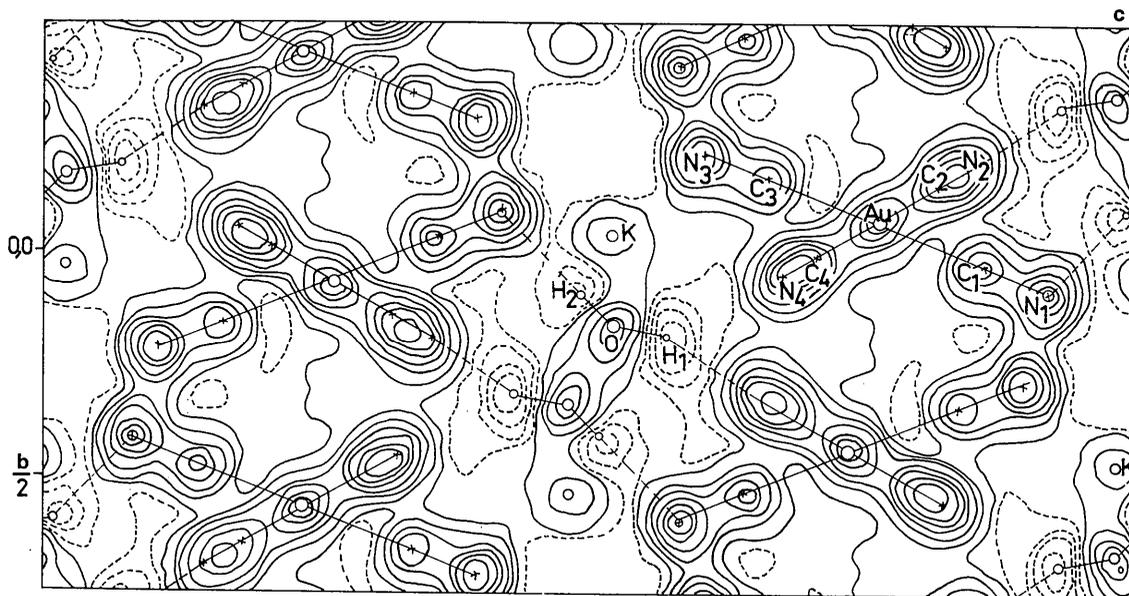


Fig. 2. Densité de pouvoir diffusant des neutrons projetée suivant [100].

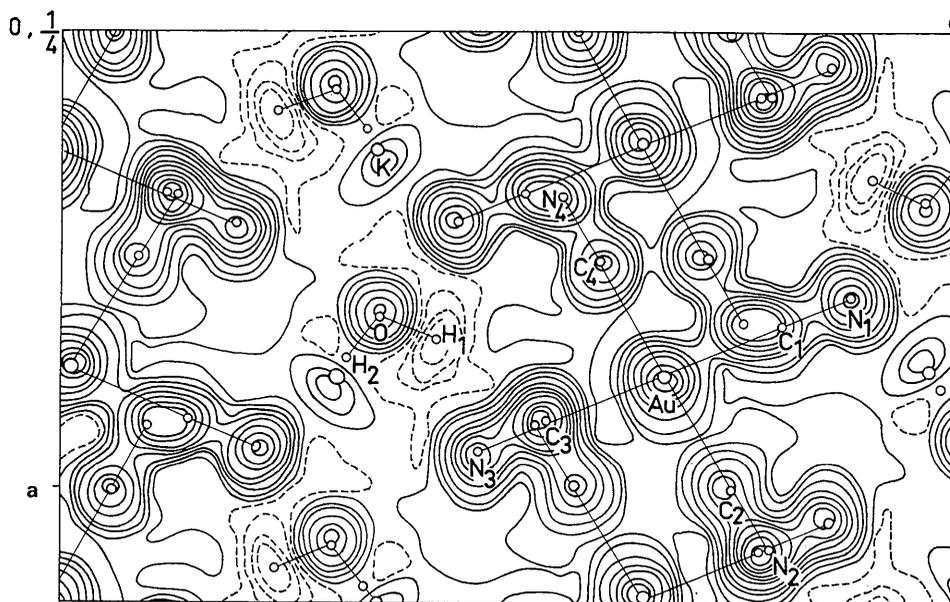


Fig. 3. Densité de pouvoir diffusant des neutrons projetée suivant [010].

Tableau 2. Positions atomiques finales, déviations standards et paramètres d'agitation thermique

	x	$\sigma(\times 10^4)$	y	$\sigma(\times 10^4)$	z	$\sigma(\times 10^4)$	B ($\times 10^{-16}$ cm ²)
Au	0,7589	9	-0,0714	8	0,7605	3	1,81
K	0,2594	34	-0,0364	25	0,5178	8	3,3
O	0,6317	18	0,1603	16	0,5190	5	3,7
N(1)	0,5846	11	0,0855	8	0,9151	3	3,1
N(2)	0,1436	25	-0,1922	9	0,8480	4	4,0
N(3)	0,9269	10	-0,2142	8	0,6031	3	3,1
N(4)	0,3643	10	0,0449	9	0,6753	3	3,5
C(1)	0,6453	11	0,0274	9	0,8580	3	2,0
C(2)	0,0082	12	-0,1458	10	0,8146	3	2,4
C(3)	0,8559	24	-0,1644	9	0,6612	3	2,0
C(4)	0,5059	12	0,0014	10	0,7070	3	2,1
H(1)	0,6754	34	0,1844	25	0,5681	9	4,8
H(2)	0,7168	49	0,0917	33	0,4926	12	5,5

Tableau 3. Comparaison entre les intensités observées et calculées

Pour chaque réflexion on donne l'intensité observée corrigée de l'absorption et de l'extinction, l'intensité calculée ainsi que l'écart type en unités de 10^{-26} cm². Les longueurs de diffusion cohérente des neutrons utilisées dans nos calculs, en unités de 10^{-12} cm sont les suivantes: $b_N=0,940$, $b_{Au}=0,760$, $b_C=0,661$, $b_O=0,577$, $b_K=0,350$, $b_H=-0,378$.

h k l	Obs	Calc	SIG	h k l	Obs	Calc	SIG	h k l	Obs	Calc	SIG	h k l	Obs	Calc	SIG
0 2 0	1677	1938	45	0 1 7	1110	1059	13	0 7 13	92	46	7	0 4 22	80	33	9
0 4 0	528	546	5	0 2 7	19	0	4	0 8 13	29	40	7	0 0 24	6	76	6
0 6 0	1082	1178	11	0 3 7	605	603	5	0 9 13	29	159	23	1 0 7	142	134	3
0 8 0	331	601	9	0 4 7	977	982	9	0 1 14	44	51	4	4 0 0	2480	2757	38
0 1 1	218	820	67	0 5 7	619	619	5	0 2 14	1140	731	8	6 0 0	54	4	1
0 2 1	2325	2979	73	0 6 7	1624	1673	17	0 3 14	1375	1284	10	8 0 0	3618	3631	49
0 3 1	408	440	9	0 7 7	476	476	5	0 4 14	925	205	5	1 0 1	192	10	4
0 4 1	4960	7350	188	0 8 7	321	418	8	0 5 14	561	420	4	2 0 1	6352	11292	530
0 5 1	1190	1415	10	0 9 7	476	657	11	0 6 14	437	423	4	3 0 1	21	27	1
0 6 1	41	26	3	0 0 8	7	4	7	0 7 14	691	799	11	4 0 1	17	45	2
0 7 1	18	33	3	0 1 8	1097	1000	11	0 8 14	167	326	8	5 0 1	116	116	2
0 8 1	98	111	4	0 2 8	848	768	8	0 9 14	532	122	3	6 0 1	45	24	4
0 9 1	10	61	3	0 3 8	148	131	3	0 2 15	1214	1051	11	7 0 1	130	124	4
0 1 2	267	250	5	0 4 8	427	437	5	0 3 15	1721	1561	10	8 0 1	19	2	0
0 2 2	1248	6853	854	0 5 8	3738	4140	65	0 4 15	495	437	6	9 0 1	5	5	4
0 3 2	280	281	3	0 6 8	532	111	5	0 5 15	1288	877	14	1 0 2	1124	853	26
0 4 2	1418	1687	23	0 7 8	73	72	3	0 6 15	504	174	6	1 0 3	93	58	4
0 5 2	58	44	2	0 8 8	398	437	8	0 7 15	82	47	5	2 0 2	280	264	3
0 6 2	710	875	3	0 9 8	870	231	3	0 8 15	2181	1897	23	3 0 2	112	184	2
0 7 2	147	178	4	0 1 9	830	724	7	0 9 15	173	66	3	4 0 2	1049	1676	17
0 8 2	9	8	3	0 2 9	360	284	3	0 10 15	708	471	8	5 0 2	2	1	0
0 9 2	20	29	3	0 3 9	78	44	2	0 11 15	110	143	3	6 0 2	1492	1456	14
0 1 3	450	521	4	0 4 9	2346	2327	24	0 12 15	23	108	6	7 0 2	128	216	4
0 2 3	1176	1285	14	0 5 9	778	894	6	0 13 15	145	195	7	8 0 2	1286	1266	4
0 3 3	1320	1247	11	0 6 9	775	452	4	0 14 15	191	182	6	9 0 2	271	111	4
0 4 3	4372	6449	168	0 7 9	17	15	3	0 15 15	113	121	3	1 0 3	293	124	3
0 5 3	647	650	8	0 8 9	423	647	8	0 16 15	1243	108	5	2 0 3	9782	17081	125
0 6 3	421	241	8	0 9 9	17	15	3	0 17 15	494	262	7	3 0 3	113	11	3
0 7 3	27	0	4	0 10 9	86	5	3	0 18 15	3217	2814	40	4 0 3	215	234	4
0 8 3	13	20	6	0 11 9	74	67	2	0 19 15	974	751	11	5 0 3	125	112	3
0 9 3	10	28	3	0 12 9	136	72	3	0 20 15	1052	1063	11	6 0 3	3	3	0
0 1 4	1377	1498	22	0 13 9	1543	1641	16	0 21 15	309	168	9	7 0 3	156	59	6
0 2 4	1425	1356	18	0 14 9	513	198	4	0 22 15	31	24	6	8 0 3	1305	1355	11
0 3 4	2513	2711	45	0 15 9	5	0	7	0 23 15	831	728	9	9 0 3	47	82	8
0 4 4	110	158	4	0 16 9	177	176	6	0 24 15	3148	4207	159	1 0 4	884	864	9
0 5 4	40	34	3	0 17 9	786	681	14	0 25 15	1506	1071	14	2 0 4	104	81	2
0 6 4	133	34	6	0 18 9	238	279	9	0 26 15	96	90	3	3 0 4	80	71	2
0 7 4	20	30	4	0 19 9	1181	1181	11	0 27 15	116	116	2	4 0 4	5445	7991	117
0 8 4	18	27	12	0 20 9	11	11	3	0 28 15	1391	1521	15	5 0 4	365	295	4
0 9 4	10	20	4	0 21 9	1391	1112	11	0 29 15	10	36	2	6 0 4	176	160	6
0 1 5	16225	7363	1236	0 22 9	1568	1465	17	0 30 15	10	36	2	7 0 4	365	549	11
0 2 5	706	750	6	0 23 9	1157	175	5	0 31 15	10	36	2	8 0 4	10	210	7
0 3 5	448	430	5	0 24 9	461	616	8	0 32 15	178	75	3	9 0 4	10	210	7
0 4 5	6342	8673	365	0 25 9	11	11	3	0 33 15	115	80	8	1 0 5	1674	1521	25
0 5 5	154	200	4	0 26 9	42	76	6	0 34 15	9	0	1	2 0 5	1131	1057	11
0 6 5	1169	1325	11	0 27 9	4421	398	16	0 35 15	24	14	3	3 0 5	24	2581	32
0 7 5	61	75	5	0 28 9	1009	700	11	0 36 15	197	187	8	4 0 5	28	1169	32
0 8 5	8	21	4	0 29 9	176	134	4	0 37 15	250	250	10	5 0 5	51	63	4
0 9 5	21	14	6	0 30 9	1380	1252	13	0 38 15	20	358	10	6 0 5	191	181	6
0 1 6	2108	2458	37	0 31 9	495	555	8	0 39 15	9	8	5	7 0 5	51	63	4
0 2 6	398	200	4	0 32 9	1648	1504	15	0 40 15	20	358	10	8 0 5	191	181	6
0 3 6	2034	2463	43	0 33 9	1133	1125	17	0 41 15	98	147	7	9 0 5	191	181	6
0 4 6	84	76	3	0 34 9	495	555	8	0 42 15	20	358	10	1 0 6	856	841	8
0 5 6	350	904	7	0 35 9	1125	1125	17	0 43 15	98	147	7	2 0 6	1131	1125	17
0 6 6	438	995	137	0 36 9	1434	1258	14	0 44 15	20	358	10	3 0 6	1131	1125	17
0 7 6	243	205	5	0 37 9	1054	1054	5	0 45 15	232	232	12	4 0 6	287	424	78
0 8 6	14	15	0	0 38 9	384	391	7	0 46 15	184	261	4	5 0 6	184	261	4
0 9 6	57	50	5	0 39 9	261	261	7	0 47 15	241	101	10	6 0 6	6254	8767	159

les intensités mesurées, ayant pour expression :

$$R = [\sum \omega(F_o - F_c)^2]^{1/2} / [\sum \omega(F_o)^2]^{1/2}$$

Discussion

La structure en projection sur (010) et (100) est indiquée sur les Figs. 4 et 5.

Les distances intramoléculaires principales de l'ion [Au(CN)₆]⁻ ainsi que les angles de liaison sont donnés dans le Tableau 4. La valeur moyenne de la liaison Au-C est de 1,98 ± 0,01 Å, proche de la distance que l'on obtient en faisant la somme du rayon de Au^{III} = 1,31 Å (Pauling & Huggins, 1934) et du rayon covalent de l'atome de carbone en hybridation sp 0,69 Å. Une détermination récente (Williams & Peterson, 1969) donne pour Au^{III} 1,29 Å, grandeur parfaitement en

accord avec la nôtre si on lui ajoute la valeur de 0,69 Å adoptée pour le carbone. Cette dernière valeur rend bien compte, comme le font remarquer Chidambaram & Sequeira (1966), des distances expérimentales trouvées pour Zn-C = 2,02 Å dans K₂[Zn(CN)₄] lorsqu'on l'ajoute au rayon tétraédrique de Zn^{II} = 1,31 Å, et pour Co-C = 1,89 Å dans K₃[Co(CN)₆] (Curry & Runciman, 1959) lorsqu'on l'additionne au rayon octaédrique de Co^{III} = 1,22 Å. La moyenne des valeurs pour la triple liaison -C≡N est de 1,14 ± 0,01 Å, légèrement inférieure à la distance 1,158 Å adoptée pour les composés du type R-C≡N (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962).

La disposition des groupements CN autour de l'ion quadrivalent Au^{III} est celle d'un complexe plan carré. Ceci est particulièrement visible si l'on examine les

Tableau 4. Principales distances interatomiques et angles de liaison dans $K[Au(CN)_4] \cdot H_2O$

Au-C(1)	$1,982 \pm 0,008 \text{ \AA}$	$\angle Au-C(1)-N(1)$	$178,2 \pm 0,7^\circ$
Au-C(2)	$1,98 \pm 0,01$	$\angle Au-C(2)-N(2)$	$176,6 \pm 0,7$
Au-C(3)	$1,955 \pm 0,009$	$\angle Au-C(3)-N(3)$	175 ± 1
Au-C(4)	$1,99 \pm 0,01$	$\angle Au-C(4)-N(4)$	$178,5 \pm 0,6$
C(1)-N(1)	$1,147 \pm 0,009$		
C(2)-N(2)	$1,12 \pm 0,01$		
C(3)-N(3)	$1,17 \pm 0,01$		
C(4)-N(4)	$1,133 \pm 0,009$		
O-H(1)	$0,92 \pm 0,02$	$\angle H(1)-O-H(2)$	$112,7 \pm 2,3$
O-H(2)	$0,88 \pm 0,03$		
O-K	$2,85 \pm 0,02$		
O-K	$2,88 \pm 0,02$		
O-H(1)···N(2)	$2,94 \pm 0,01$	$\angle O-H(1)-\cdots N(2)$	$155,8 \pm 1,9$
O-H(2)···N(1)	$3,14 \pm 0,01$	$\angle O-H(2)-\cdots N(1)$	$174,6 \pm 2,4$

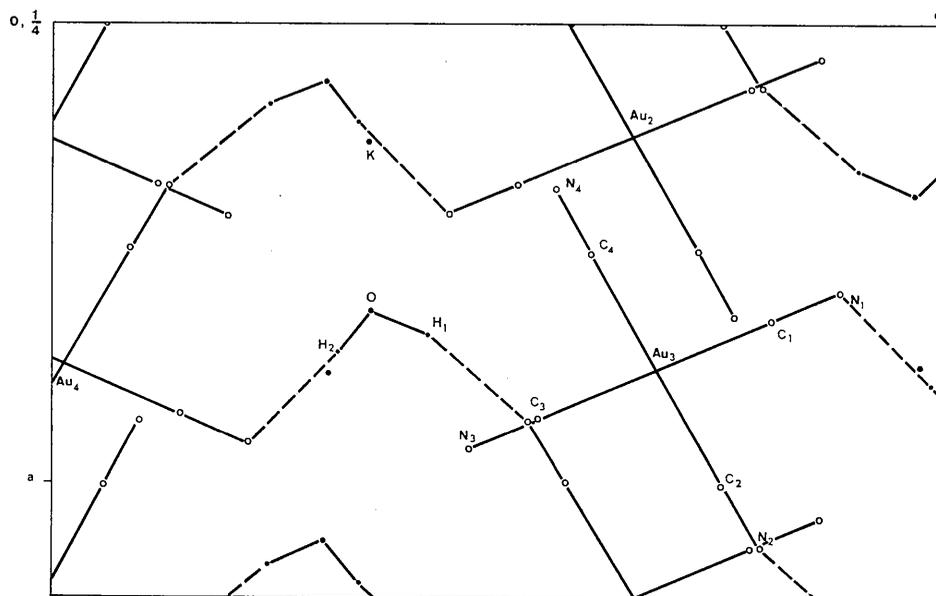


Fig. 4. Structure projetée le long de la direction [010].

mouvements effectués par les atomes légers, dont les positions déterminées aux rayons X se sont déplacées en moyenne de $0,14 \text{ \AA}$, avec un maximum de $0,3 \text{ \AA}$, pour évoluer vers des valeurs finales proches d'une géométrie plan-carrée. Les angles C-Au-C, dont la somme fait $360,01^\circ$, sont droits compte-tenu de la précision. De même les liaisons Au-C \equiv N ne s'écartent pas de manière significative de la linéarité. La planéité se traduit par des positions finales dont l'écart moyen par rapport au plan des moindres carrés est inférieur à $0,02 \text{ \AA}$ (Tableau 5).

La molécule d'eau est légèrement déformée par rapport à la molécule en phase vapeur. La distance du proton à l'oxygène est de $0,90 \pm 0,03 \text{ \AA}$, l'angle H-O-H étant de $112,3^\circ \pm 2,5^\circ$. La déformation de l'angle est intermédiaire entre celle observée dans $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Bacon & Curry, 1962) où il existe un angle de 114° et dans $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ où l'angle est de $108,2^\circ$ (Peterson & Levy, 1957). Ce résultat est en accord avec l'observation

Tableau 5. Distances des atomes au plan moyen de l'ion $[Au(CN)_4]^-$

Equation du plan

$$0,3977x + 0,8978y - 0,1892z = -0,9463$$

	Distance		Distance
Au	$-1 \times 10^{-5} \text{ \AA}$	N(1)	$3 \times 10^{-2} \text{ \AA}$
C(1)	1×10^{-2}	N(2)	-4×10^{-2}
C(2)	6×10^{-3}	N(3)	5×10^{-2}
C(3)	-1×10^{-2}	N(4)	-2×10^{-2}
C(4)	-3×10^{-2}		

de Hamilton (1968) selon laquelle l'angle de la molécule d'eau est constamment supérieur dans les cristaux hydratés à celui de la molécule isolée.

L'architecture cristalline de $K[Au(CN)_4] \cdot H_2O$ est caractérisée par la présence de ponts hydrogène reliant deux atomes d'azote en position *cis* d'un même complexe plan à deux molécules d'eau différentes. L'écart par rapport à la linéarité des liaisons H (Tableau 4) est

typique de la flexibilité d'une telle liaison (Hamilton, 1968), contribuant ici à la formation d'une structure stable en isolant les ions $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ les uns des autres. Ceux-ci s'enroulent en une chaîne indéfinie autour de l'axe hélicoïdal parallèle à la direction **a** en $y = \frac{1}{4}$, $z = \frac{1}{2}$, (Fig. 6).

Parmi les diverses géométries qu'adopte l'entourage de la molécule d'eau dans les cristaux (Chidambaram, Sequeira & Sikka, 1964), celle-ci est proche d'une disposition tétraédrique. Les atomes de potassium, dont les distances à l'oxygène sont de 2,85 et 2,88 Å, occupent les sommets du tétraèdre qui correspondent aux orbitales des paires d'électrons non partagées, les deux autres sommets correspondant aux atomes d'azote accepteurs de liaisons H. Cette géométrie idéale est cependant déformée, les angles du tétraèdre de coordination étant compris entre 86 et 135°.

Il en est de même du polyèdre de coordination entourant l'atome de potassium, assimilable à un prisme trigonal dont les sommets sont constitués par deux oxygènes et quatre azotes avec un septième atome d'azote se projetant approximativement au centre d'une face rectangulaire du prisme.

Par suite de la présence de deux liaisons hydrogène en position *cis* il existe une certaine dissymétrie de l'entourage de l'ion tétracyané. Chacun d'eux s'insère par un côté seulement du plan sur une chaîne indéfinie centrée sur un axe hélicoïdal parallèle à **a**, direction de plus grand allongement des cristaux. Les deux atomes d'oxygène ainsi que les atomes d'hydrogène et d'azote engagés dans ces liaisons ne s'écartent pas d'une manière importante d'un même plan passant par ces atomes: l'écart maximum est de 0,15 Å et l'écart moyen de 0,10 Å (Tableau 6). Ce plan fait un angle de 24° avec le plan de l'ion $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$.

Tableau 6. Distances des atomes au plan moyen passant par les atomes engagés dans les ponts hydrogènes liant l'ion $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ à deux molécules d'eau

$$\text{Equation du plan} \\ 0,4569x + 0,8635y + 0,2136z = 5,5498.$$

	Distance
N(1)	0,14 Å
N(2)	-0,11
O	-0,12
O	0,15
H(1)	-0,01
H(2)	-0,05

Les autres distances intermoléculaires des atomes de l'ion tétracyané correspondent à des contacts normaux de van der Waals. La distance la plus courte est de 3,06 Å entre l'atome d'azote N(4) et l'atome d'or de l'ion voisin, assurant ainsi un contact plus étroit selon la direction **b**. On notera que la croissance cristalline se fait sous forme de tablettes contenant les directions **a** et **b**. L'anisotropie de croissance dans ce plan s'explique par la prépondérance des liaisons hydrogène.

La structure cristalline de $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ apparaît donc comme un empilement de chaînes, parallèles entre elles, stabilisées par des ions potassium occupant les espaces situés autour des axes hélicoïdaux en $y = \frac{1}{4}$, $z = 0$ et $y = \frac{3}{4}$, $z = \frac{1}{2}$. Une disposition analogue est rencontrée dans $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ (Cromer, 1957) présentant des spirales infinies, parallèles entre elles, s'enroulant autour d'axes hélicoïdaux ménageant des canaux intermédiaires qui contiennent les ions potassium.

Les calculs ont été effectués avec l'ordinateur IBM 360-75 du CEN de Saclay. Les programmes utilisés dans ce travail avec les numéros d'accès de la *World List of Crystallographic Computer Programs* (1966) sont les suivants:

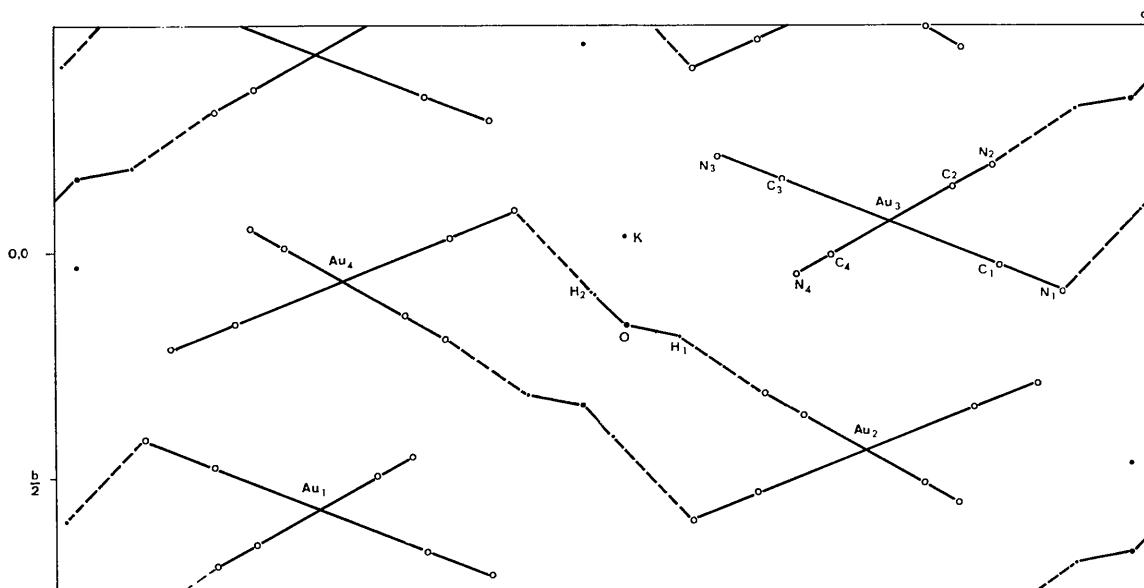


Fig. 5. Structure projetée le long de [100].

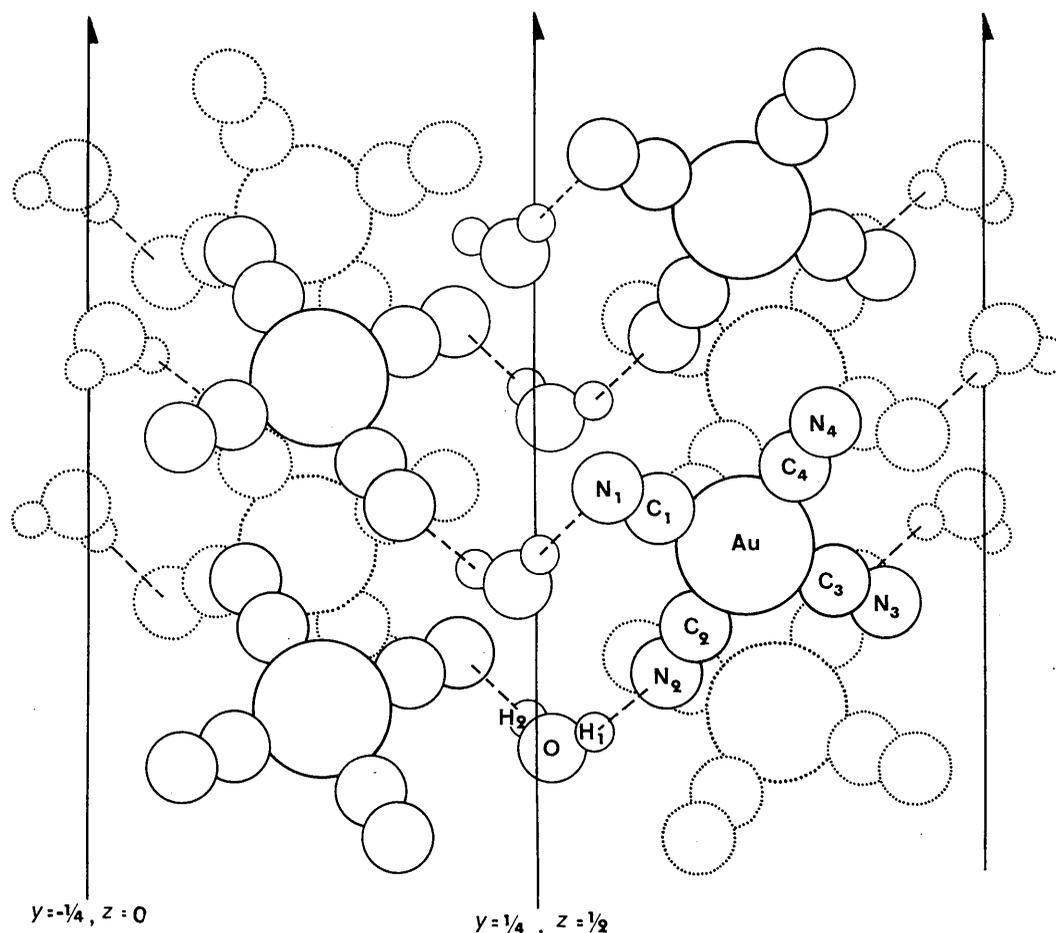


Fig. 6. Enchaînements des ions tétracyanés le long de la direction a. L'atome de potassium a été omis.

Série de Fourier	Tournarie	307C	7025
Plan moléculaire moyen	Tournarie		7029
Corrections Abs.-ext.	Hamilton	ESAF	225
Moindres carrés	Busing et coll.	XLFS	389
Distances et angles	Busing et coll.	ORFFE	363

Nous remercions vivement Mr Meriel, chef du groupe de neutrocristallographie du CEN de Saclay, pour l'aide que nous avons trouvée dans son laboratoire.

Références

- BACON, G. E. & CURRY, N. A. (1962). *Proc. Roy. Soc. A* **226**, 95.
- BERTINOTTI, C. & BERTINOTTI, A. (1968). *C. R. Acad. Sci. Paris*, série B. **267**, 1227.
- CHIDAMBARAM, R. & SEQUEIRA, A. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 910.
- CHIDAMBARAM, R., SEQUEIRA, A. & SIKKA, S. K. (1964). *J. Chem. Phys.* **41**, 3616.
- CROMER, D. T. (1957). *J. Phys. Chem.* **61**, 1388.
- CURRY, N. A. & RUNCIMAN, W. A. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 674.
- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie* (1954). **62**, p. 745. Weinheim: Verlag Chemie.
- HAMILTON, W. C. (1968). *Structural Chemistry and Molecular Biology*, p. 466. San Francisco, London: Freeman.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 276. Birmingham: Kynoch Press.
- PASCAL, P. (1957). *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Tome III, p. 799. Paris: Masson et Cie.
- PAULING, L. & HUGGINS, M. L. (1934). *Z. Kristallogr.* **87**, 232.
- PETERSON, S. W. & LEVY, H. A. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 220.
- SMITH, J. M., JONES, L. H., KRESSIN, I. K. & PENNEMAN, R. A. (1965). *Inorg. Chem.* **4**(3), 369.
- WILLIAMS, J. M. & PETERSON, S. W. (1969). *J. Amer. Chem. Soc.* **29**, 776.
- World List of Crystallographic Computer Programs* (1966). 2nd ed. Utrecht: Oosthoek.