

Structure Cristalline du Complexe à Valence Mixte Au(III) Iodocyanure–Au(I) Cyanure (1:4) de Potassium Dihydraté

PAR C. BERTINOTTI ET A. BERTINOTTI

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, B.P. No. 2, 91-Gif-sur-Yvette, France

(Reçu le 23 février 1972)

The jet black, pleochroic, mixed valence compound $K_5[Au_5(CN)_{10}I_2] \cdot 2H_2O$ contains Au^I and Au^{III} in the ratio 4:1. The crystal is triclinic, centrosymmetric with: $a = 11.592 \pm 0.015$, $b = 7.309 \pm 0.007$, $c = 9.825 \pm 0.007$ Å, $\alpha = 111.27 \pm 0.03$, $\beta = 99.91 \pm 0.03$, $\gamma = 92.46 \pm 0.04^\circ$. The structure has been determined from three-dimensional X-ray diffractometer data and refined by least-squares methods with anisotropic thermal parameters, using 2883 reflexions, to a conventional R index of 0.072. The structure consists of layers of linear $[Au^I(CN)_2]^-$ and planar $[Au^{III}(CN)_2I_2]^-$ ions alternating with layers of K^+ ions and water molecules. The complex ions within the layers are densely packed with the cyanide ligands approximately perpendicular to the plane (001) containing the metal and iodine atoms. In this plane there is a chromophoric grouping $Au^{III}-I \cdots Au^I$ with the distances $Au^{III} \cdots I = 2.62$ and $I-Au^I = 3.44$ Å. As in Wells's salt the black colour arises from a mixed valence interaction between the $[Au^{III}(CN)_2I_2]^-$ and $[Au^I(CN)_2]^-$ groups.

Introduction

Des exemples bien connus de composés à valence mixte sont les halogénures de Au^I et Au^{III} . Au cours d'une série d'études sur l'auricyanure et ses dérivés halogénés (Bertinotti & Bertinotti, 1970, 1971), un composé cristallin noir brillant dichroïque a été isolé, dont la couleur variait intensément avec la température pour devenir rose clair à environ 77°K jusqu'à l'hélium liquide. La véritable composition chimique du corps a été révélée par la détermination de la structure cristalline. A cause de sa couleur frappante, la présence du même élément métallique, sous deux états d'oxydation différents, nous a semblé probable et, en raison des propriétés physiques souvent inhabituelles que présentent ces corps, il nous a paru intéressant d'en faire l'étude.

Partie expérimentale

Les cristaux de $K_5[Au_5(CN)_{10}I_2] \cdot 2H_2O$, qui se présentent sous la forme de plaquettes brillantes, noir de jais, pléochroïques, ont été obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse de $K[Au(CN)_2]$ à laquelle on a ajouté de l'iode en solution alcoolique.

La maille cristalline est triclinique, les études du réseau à la chambre de Weissenberg et les diagrammes de Laue excluant tout élément de symétrie hormis les centres d'inversion.

Les sections $h0l$ et $0kl$, enregistrées à la chambre de Weissenberg, ont été étudiées sous forme de projections de la densité électronique dont la résolution préliminaire indiquait, comme très probable, la présence d'un centre et localisait les atomes lourds sensiblement dans un même plan. A ce stade, le nombre d'atomes d'or trouvé dans la maille ne se conciliait pas avec un premier dosage partiel de l'or de 48%. Ceci nous incita, ainsi que la présence d'atomes légers par rapport

à Au, à augmenter l'information. A l'aide du diffractomètre AED Siemens, 2883 réflexions indépendantes ont été enregistrées à partir d'un échantillon parallélépipédique de dimensions $0,25 \times 0,2 \times 0,5$ mm (rayonnement $Cu K\alpha$; couplage $\theta/2\theta$; intégration par la méthode des 5 valeurs; $2\theta_{max} = 140^\circ$).

Les paramètres mesurés à la température ordinaire sont:

$$\begin{aligned} a &= 11,592 \pm 0,015 \text{ \AA} \\ b &= 7,309 \pm 0,007 \\ c &= 9,825 \pm 0,007 \\ \alpha &= 111,27 \pm 0,03^\circ \\ \beta &= 99,91 \pm 0,03 \\ \gamma &= 92,46 \pm 0,04. \end{aligned}$$

La densité mesurée par la méthode du pycnomètre est de $3,62 \text{ g.cm}^{-3}$; celle calculée est de $3,79$. Nous expliquons cet écart par la présence de lacunes macroscopiques visibles dans les monocristaux.

Une analyse chimique, effectuée après résolution de la structure, indique pour l'or par fluorescence X, 57,7% et pour les autres éléments dosés $I = 14,87$, $N = 8,08$ et $C = 6,96\%$; les valeurs calculées donnent: $Au = 58,7$, $I = 14,67$, $N = 8,09$ et $C = 6,94$.

Les corrections d'absorption ont été faites à l'aide du programme *ESAF* d'Hamilton avec un coefficient linéaire $\mu = 676 \text{ cm}^{-1}$.

Détermination de la structure

L'examen de la fonction de Patterson et de la densité électronique à 3 dimensions établissent dans la maille la présence de 5 atomes Au dont 3 sont situés sur les centres de symétrie et 2 en position générale. La densité fournit, de même, les positions des atomes d'iode et de potassium. Une deuxième densité a révélé la position de tous les atomes d'oxygène, d'azote et de car-

bone, ces derniers cependant mal résolus des anneaux de diffraction entourant les atomes d'or; pour plus de précision, les positions des atomes légers ont été relevées sur une série-différence obtenue en soustrayant la contribution des atomes d'or.

Une vue de la distribution de la densité électronique est indiquée sur la Fig. 1. Les affinements des paramètres de la structure par la méthode des moindres carrés ont été conduits par étapes. On a fait usage d'un schéma de pondération qui comporte un terme σ_1 dû à l'erreur statistique sur les comptages et un terme σ_2 proportionnel à la correction d'absorption.

Après 3 cycles de moindres carrés, où tous les paramètres de position ainsi que le facteur d'agitation thermique isotrope de chaque atome étaient variables, l'indice de fiabilité $R = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o|$ est passé de 0,17₄ à 0,14₉, pour les 2667 réflexions dont la valeur est supérieure à l'écart-type $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$. Puis 3 cycles avec des facteurs d'agitation anisotrope pour les seuls atomes lourds ont abouti à $R = 0,07_5$; enfin, 2 itérations, où tous les atomes étaient affectés d'une agitation thermique anisotrope, ont permis d'atteindre un indice R de 0,07₂. Une liste des facteurs de structure observés et calculés est donnée dans le Tableau 1.

En cours de résolution, il était devenu évident que l'or dans la maille se trouvait sous deux états de valence; les facteurs de diffusion atomique correspondant à Au^I et Au^{III} ont été introduits dans les calculs. Les paramètres finaux de la structure sont donnés dans le Tableau 2.

Description de la structure et discussion

La structure est constituée par des couches parallèles au plan (001) dans lesquelles se distribuent les ions complexes $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ et $[\text{Au}^{\text{III}}(\text{CN})_2\text{I}_2]^-$ dans le rapport 4:1; ces couches alternent avec des feuillets où se situent les ions K^+ et les molécules d'eau (Fig. 2). On retrouve le même schéma structural que dans $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Bertinotti & Bertinotti, 1970, 1971). La disposition en feuillets telle qu'elle existe ici est à rapprocher de celle que l'on trouve dans $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (Rosenzweig & Cromer, 1959) et dans $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (Hoard, 1933). A l'intérieur de la couche, les ions complexes $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ et $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]^-$ s'empilent avec leurs groupements CN à peu près perpendiculairement au plan (001); dans ce plan, ou dans son voisinage immédiat, sont situés tous les atomes d'or et d'iode de la maille.

Les atomes d'or, à l'exception d'un seul correspondant à un ion complexe $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, sont situés sur des centres de symétrie. Les distances interatomiques et angles au niveau de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ et de $[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]^-$ sont indiqués dans le Tableau 3.

Entre les couches se disposent les 5 ions potassium et les 2 molécules d'eau contenus dans la maille. La configuration des atomes, autour des ions potassium, est de type octaédrique. Ceci est particulièrement visible pour les 6 atomes d'azote entourant K(1). Autour de

K(2), la proximité de l'iode déforme l'entourage d'atomes d'azote, et, parmi les six proches voisins de l'atome K(3), il existe 2 atomes d'oxygène. Les distances interatomiques entourant les ions potassium sont indiquées dans le Tableau 4.

L'atome d'oxygène de la molécule d'eau a, parmi ses proches voisins, 3 atomes d'azote situés aux distances 3,13, 3,27 et 3,33 Å. La première de ces distances correspond à une liaison hydrogène faible; il semble peu probable que l'une ou l'autre des deux autres distances $\text{O} \cdots \text{N}$ corresponde à une telle liaison car, compte tenu de la précision sur la position des atomes légers, elles sont relativement grandes par rapport aux valeurs habituelles. La situation est comparable à celle de $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Baur, 1964) où un atome d'hydrogène d'une molécule d'eau n'est pas engagé dans un pont hydrogène et où l'orientation des molécules d'eau n'est pas uniquement déterminée par la géométrie des liaisons mais aussi par les interactions électrostatiques avec les cations.

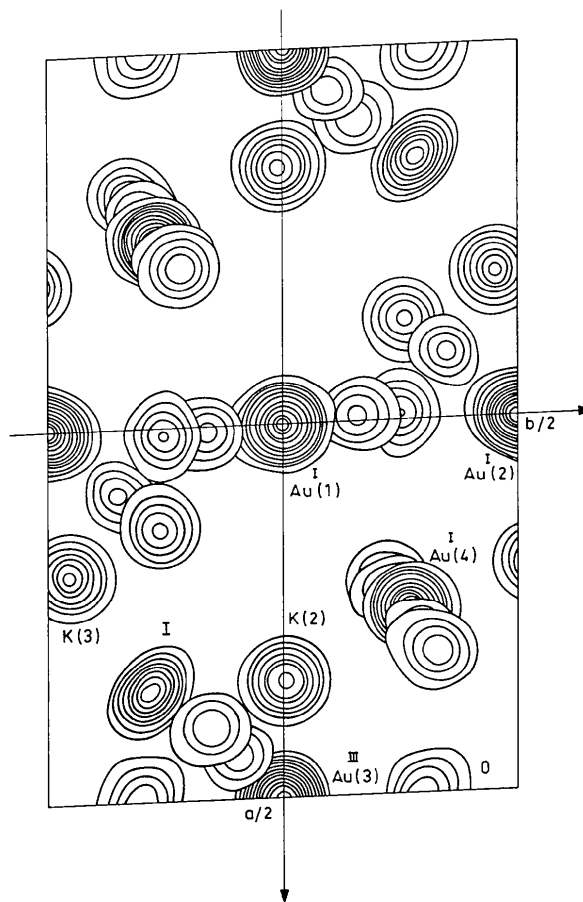


Fig. 1. Superposition des sections de la densité électronique à 3 dimensions effectuée, parallèlement au plan (001). Les atomes d'or et d'iode sont ceux de la densité électronique totale. Les autres atomes sont ceux relevés à partir de la série différence où l'on a soustrait les atomes lourds Au et I. L'atome de potassium en $0,0, \frac{1}{2}$ a été omis. Les niveaux sont arbitraires.

Entre les couches, les interactions sont telles qu'il n'existe pratiquement pas de clivage parallèle au plan (001). C'est dans le plan des atomes métalliques que

se produit l'interaction la plus intéressante. Les distances interatomiques principales des atomes dans ce plan sont résumées dans le Tableau 5. Les distances des

Tableau 1. Facteurs de structure observés et calculés

| h | k | l | F _o | F _c | Phase | h | k | l | F _o | F _c | Phase |
|-----|---|---|----------------|----------------|-------|-----|---|---|----------------|----------------|-------|
| 0 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 1 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 1 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 2 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 3 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 3 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 4 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 4 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 5 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 5 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 6 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 6 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 7 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 7 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 8 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 8 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 9 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 9 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 10 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 10 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 11 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 11 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 12 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 12 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 13 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 13 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 14 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 14 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 15 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 15 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 16 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 16 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 17 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 17 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 18 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 18 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 19 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 19 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 20 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 20 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 21 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 21 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 22 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 22 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 23 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 23 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 24 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 24 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 25 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 25 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 26 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 26 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 27 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 27 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 28 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 28 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 29 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 29 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 30 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 30 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 31 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 31 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 32 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 32 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 33 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 33 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 34 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 34 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 35 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 35 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 36 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 36 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 37 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 37 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 38 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 38 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 39 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 39 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 40 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 40 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 41 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 41 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 42 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 42 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 43 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 43 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 44 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 44 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 45 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 45 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 46 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 46 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 47 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 47 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 48 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 48 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 49 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 49 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 50 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 50 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 51 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 51 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 52 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 52 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 53 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 53 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 54 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 54 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 55 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 55 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 56 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 56 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 57 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 57 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 58 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 58 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 59 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 59 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 60 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 60 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 61 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 61 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 62 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 62 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 63 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 63 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 64 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 64 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 65 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 65 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 66 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 66 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 67 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 67 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 68 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 68 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 69 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 69 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 70 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 70 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 71 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 71 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 72 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 72 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 73 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 73 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 74 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 74 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 75 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 75 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 76 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 76 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 77 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 77 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 78 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 78 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 79 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 79 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 80 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 80 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 81 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 81 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 82 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 82 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 83 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 83 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 84 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 84 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 85 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 85 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 86 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 86 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 87 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 87 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 88 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 88 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 89 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 89 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 90 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 90 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 91 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 91 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 92 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 92 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 93 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 93 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 94 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 94 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 95 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 95 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 96 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 96 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 97 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 97 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 98 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 98 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 99 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 99 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |
| 100 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 | 100 | 0 | 0 | 100 | 100 | 0 |

Tableau 2. Paramètres de positions et d'agitation thermique des atomes ($\times 10^4$) avec leurs déviations standards

| | | | | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} |
|-------|------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Au(1) | 0000,0 | 0000,0 | 0000,0 | 68 (1) | 201 (2) | 55 (1) | -4 (1) | 17 (1) | 24 (1) |
| Au(2) | 0000,0 | 5000,0 | 0000,0 | 59 (1) | 187 (2) | 51 (1) | 16 (1) | 3 (1) | 20 (1) |
| Au(3) | 5000,0 | 0000,0 | 0000,0 | 49 (1) | 132 (2) | 46 (1) | -3 (1) | 7 (1) | 25 (1) |
| Au(4) | 2473,8 (6) | 2608,3 (10) | -0187,9 (7) | 60 (1) | 173 (2) | 66 (1) | 6 (1) | 13 (1) | 38 (1) |
| I | 3518 (1) | -2798 (2) | 0010 (1) | 113 (1) | 249 (3) | 83 (1) | -98 (2) | 3 (1) | 50 (2) |
| K(1) | 0000 | 0000 | 5000 | 42 (3) | 129 (9) | 80 (5) | 2 (4) | 14 (3) | 21 (6) |
| K(2) | 3441 (3) | 0088 (6) | 4146 (4) | 51 (2) | 188 (8) | 74 (4) | 2 (4) | 7 (3) | 52 (5) |
| K(3) | 1957 (3) | -4534 (6) | -4544 (4) | 64 (3) | 163 (8) | 84 (4) | 16 (4) | 28 (3) | 44 (4) |
| O | 4984 (16) | 3048 (25) | -3603 (16) | 100 (14) | 269 (39) | 90 (16) | -35 (19) | 19 (13) | 33 (20) |
| N(1) | 0090 (17) | -2489 (22) | -3312 (15) | 104 (15) | 158 (32) | 43 (15) | -15 (18) | 24 (12) | -6 (17) |
| C(1) | 0082 (16) | -1590 (27) | -2111 (20) | 62 (13) | 185 (39) | 91 (23) | -1 (18) | 5 (14) | 74 (25) |
| N(2) | 1353 (13) | -2644 (22) | 3290 (14) | 58 (10) | 185 (32) | 43 (14) | 8 (15) | -9 (10) | -1 (16) |
| C(2) | 0867 (15) | -3501 (25) | 2090 (21) | 62 (12) | 134 (32) | 116 (24) | 48 (16) | 34 (15) | 61 (22) |
| N(3) | 4033 (17) | -1476 (32) | -3462 (16) | 89 (14) | 351 (53) | 34 (15) | -8 (22) | -4 (12) | 58 (22) |
| C(3) | 4420 (15) | -0921 (26) | -2197 (20) | 57 (11) | 161 (36) | 91 (22) | -3 (16) | 28 (14) | 37 (21) |
| N(4) | 3109 (16) | 3270 (29) | 3184 (17) | 82 (14) | 302 (47) | 70 (18) | 46 (20) | 18 (13) | 94 (23) |
| C(4) | 2858 (16) | 2973 (31) | 1963 (24) | 51 (12) | 223 (44) | 139 (28) | 39 (19) | 44 (15) | 87 (28) |
| N(4') | 2152 (14) | 2222 (25) | -3509 (14) | 69 (12) | 252 (39) | 42 (14) | 9 (17) | 8 (10) | 43 (18) |
| C(4') | 2240 (14) | 2294 (31) | -2322 (22) | 33 (10) | 249 (48) | 105 (25) | -26 (18) | 8 (13) | -5 (26) |

Tableau 3. Distances interatomiques et angles au niveau des ions complexes $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ et $[\text{Au}^{\text{III}}(\text{CN})_2\text{I}_2]^-$

| $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ en position générale | | $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ en position spéciale | | $[\text{Au}^{\text{III}}(\text{CN})_2\text{I}_2]^-$ | |
|-----------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------|--------------|
| Au(4)-C(4) | 1,998 (22) Å | Au(1)-C(1) | 1,998 (19) Å | Au(3)-C(3) | 1,993 (18) Å |
| Au(4)-C(4') | 1,993 (22) | Au(2)-C(2) | 1,997 (19) | C(3)-N(3) | 1,16 (2) |
| C(4)-N(4) | 1,12 (3) | C(1)-N(1) | 1,12 (2) | Au(3)-I | 2,618 (1) |
| C(4')-N(4') | 1,13 (3) | C(2)-N(2) | 1,14 (2) | | |
| C(4)-Au(4)-C(4') | 175 (0,8)° | Au(1)-C(1)-N(1) | 178 (2)° | Au(3)-C(3)-N(3) | 177 (2)° |
| Au(4)-C(4)-N(4) | 176 (2) | Au(2)-C(2)-N(2) | 179 (2) | I-Au(3)-C(3) | 88,2 (0,5) |
| Au(4)-C(4')-N(4') | 176 (2) | | | | |

Tableau 4. Distances interatomiques dans les configurations octaédriques autour des ions potassium

| | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| K(1)-N(4') | 2,77 (2) Å | K(2)-O | 2,76 (2) Å | K(3)-N(4) | 2,82 (2) Å |
| K(1)-N(2) | 2,80 (2) | K(2)-N(4) | 2,83 (2) | K(3)-N(1) | 2,87 (2) |
| K(1)-N(1) | 2,87 (2) | K(2)-N(2) | 2,87 (2) | K(3)-N(4') | 2,90 (2) |
| | | K(2)-O' | 2,95 (2) | K(3)-N(2) | 2,94 (2) |
| | | K(2)-N(4') | 2,96 (2) | K(3)-N(3) | 2,98 (2) |
| | | K(2)-N(3) | 2,96 (2) | K(3)-N(1') | 3,05 (2) |

atomes Au entre eux sont usuelles; ainsi, les distances Au(4)-Au(1), Au(4)-Au(2) et Au(4)-Au(3), cette dernière un peu plus grande, sont comparables à celles qui existent dans le composé AuCN (Zhdanov & Shugam, 1945). De même, la distance Au(1)-Au(2) est celle que l'on trouve dans le composé $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$. Si l'on considère l'atome d'iode situé entre les 2 atomes Au^{I} et Au^{III} , on observe que la distance Au(3)-I de 2,62 Å correspond à une liaison covalente simple; la distance Au(4)-I, par contre, est inférieure au contact de van der Waals qui est de 3,75 Å.

Tableau 5. Distances interatomiques principales des atomes du plan (001)

| | | | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Au(3)-I | 2,618 (1) Å | Au(4)-I | 3,446 (1) Å |
| Au(2)-Au(4) | 3,419 (1) | Au(3)-Au(4) | 3,577 (1) |
| Au(1)-Au(4) | 3,444 (1) | Au(2)-Au(1) | 3,655 |

Il y a, comme dans le cas de KI. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (Hvoslef, 1958), une interaction 'équatoriale' faible entre l'iode et l'atome de métal. Ici, elle s'établit entre un Au trivalent plan carré tétracoordiné et un Au monovalent

bicoordiné linéaire. On se trouve en présence d'un groupement chromophore métal-ligand...métal du même type que celui rencontré dans le sel de Wells $\text{Cs}_2\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ (Robin & Day, 1967) responsable de la couleur noir de jais caractéristique et du spectre d'absorption polarisé dans le visible. Cependant, cette interaction entre atomes métalliques situés sur des sites différents est faible. L'agitation thermique anisotrope décrite dans le Tableau 6 montre en particulier que l'amplitude maximale du déplacement de l'atome d'iode se fait dans le plan (001) perpendiculairement à la liaison Au(3)-I...Au(4).

On peut exclure une interaction de valence mixte directe métal-métal le long de la direction $\text{Au}^{\text{III}}-\text{Au}^{\text{I}}$ de 3,58 Å car il n'existe pas, dans cette configuration, un recouvrement non nul des orbitales $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^- (d_{z^2})$ et $[\text{Au}^{\text{III}}(\text{CN})_2\text{I}_2]^- (d_{x^2-y^2})$ ainsi que dans le composé $[\text{Au}^{\text{III}}(\text{DMG})_2][\text{Au}^{\text{I}}(\text{Cl})_2]$ (Rundle, 1954) où DMG est l'anion diméthyl-glyoxime. Selon l'interprétation de Robin & Day (1967), un tel recouvrement est la caractéristique des systèmes à valence mixte présentant des propriétés physiques autres que celles des ions constitutifs.

Tableau 6. Déplacements moyens (Å) des atomes le long des axes principaux des ellipsoïdes d'agitation thermique et angles par rapport aux axes cristallographiques

| | <i>i</i> | Ecart-type | <i>B</i> ⁱ | α | β | γ |
|-------|----------|------------|-----------------------|----------|---------|----------|
| Au(1) | 1 | 0,147 (2) | 1,7 | 101° | 90° | 21° |
| | 2 | 0,201 (1) | 3,2 | 145 | 121 | 79 |
| | 3 | 0,237 (1) | 4,4 | 122 | 31 | 108 |
| Au(2) | 1 | 0,143 (1) | 1,6 | 83 | 87 | 30 |
| | 2 | 0,195 (1) | 3,0 | 155 | 63 | 85 |
| | 3 | 0,226 (1) | 4,0 | 66 | 27 | 120 |
| Au(3) | 1 | 0,137 (1) | 1,5 | 90 | 93 | 22 |
| | 2 | 0,167 (1) | 2,2 | 132 | 135 | 69 |
| | 3 | 0,191 (1) | 2,9 | 42 | 135 | 85 |
| Au(4) | 1 | 0,163 (1) | 2,1 | 96 | 97 | 15 |
| | 2 | 0,195 (1) | 3,0 | 143 | 123 | 78 |
| | 3 | 0,206 (1) | 3,3 | 54 | 146 | 81 |
| I | 1 | 0,153 (2) | 1,8 | 52 | 42 | 106 |
| | 2 | 0,183 (2) | 2,6 | 89 | 82 | 164 |
| | 3 | 0,344 (2) | 9,3 | 38 | 130 | 88 |
| K(1) | 1 | 0,162 (6) | 2,1 | 35 | 64 | 91 |
| | 2 | 0,168 (7) | 2,2 | 123 | 62 | 55 |
| | 3 | 0,200 (6) | 3,2 | 79 | 140 | 35 |
| K(2) | 1 | 0,167 (4) | 2,2 | 79 | 108 | 22 |
| | 2 | 0,181 (4) | 2,6 | 155 | 112 | 69 |
| | 3 | 0,213 (4) | 3,6 | 112 | 29 | 86 |

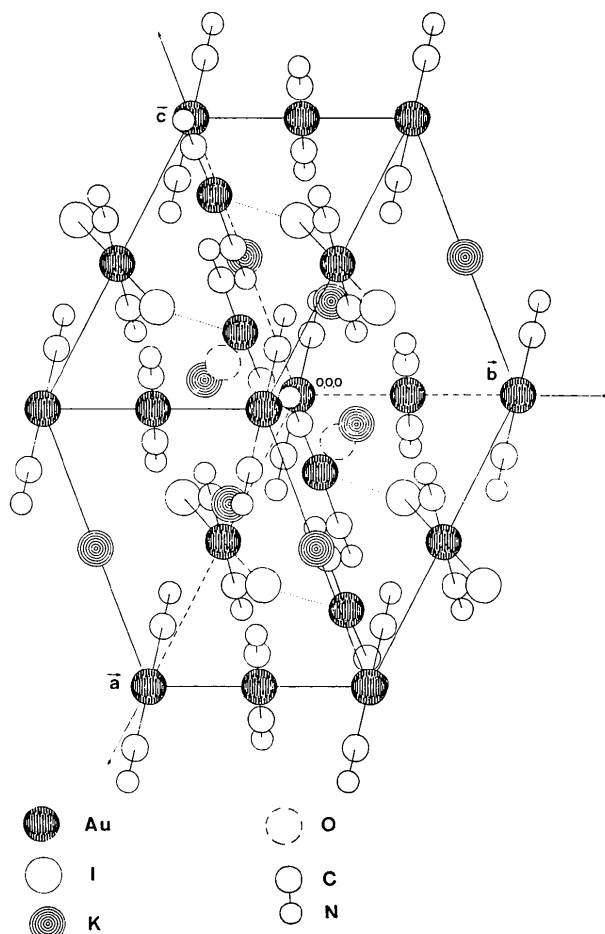


Fig. 2. Vue cavalière de la structure représentée par le programme FIGATOM (Langlet, 1972).

Tableau 6 (suite)

| | | | | | | |
|-------|---|-----------|-----|-----|-----|-----|
| K(3) | 1 | 0,170 (5) | 2,3 | 126 | 95 | 29 |
| | 2 | 0,195 (5) | 3,0 | 89 | 172 | 76 |
| | 3 | 0,211 (5) | 3,5 | 36 | 96 | 65 |
| O | 1 | 0,19 (2) | 2,8 | 90 | 84 | 30 |
| | 2 | 0,22 (2) | 3,8 | 137 | 131 | 64 |
| | 3 | 0,30 (2) | 7,1 | 47 | 139 | 77 |
| N(1) | 1 | 0,12 (2) | 1,1 | 97 | 77 | 35 |
| | 2 | 0,21 (2) | 3,5 | 118 | 148 | 58 |
| | 3 | 0,27 (2) | 5,8 | 29 | 118 | 78 |
| C(1) | 1 | 0,16 (2) | 2,0 | 91 | 137 | 26 |
| | 2 | 0,19 (2) | 2,8 | 141 | 113 | 98 |
| | 3 | 0,23 (2) | 4,2 | 51 | 124 | 115 |
| N(2) | 1 | 0,12 (2) | 1,1 | 75 | 82 | 39 |
| | 2 | 0,20 (2) | 3,2 | 152 | 61 | 82 |
| | 3 | 0,24 (2) | 4,5 | 67 | 30 | 128 |
| C(2) | 1 | 0,14 (2) | 1,5 | 53 | 114 | 87 |
| | 2 | 0,20 (2) | 3,2 | 55 | 58 | 149 |
| | 3 | 0,23 (2) | 4,2 | 56 | 75 | 59 |
| N(3) | 1 | 0,10 (3) | 0,8 | 86 | 101 | 18 |
| | 2 | 0,24 (2) | 4,5 | 158 | 109 | 73 |
| | 3 | 0,30 (2) | 7,1 | 111 | 22 | 96 |
| C(3) | 1 | 0,16 (2) | 2,0 | 37 | 68 | 134 |
| | 2 | 0,19 (2) | 2,8 | 95 | 130 | 116 |
| | 3 | 0,22 (2) | 3,8 | 53 | 132 | 55 |
| N(4) | 1 | 0,14 (2) | 1,5 | 88 | 116 | 13 |
| | 2 | 0,22 (2) | 3,8 | 157 | 68 | 77 |
| | 3 | 0,27 (2) | 5,8 | 67 | 35 | 92 |
| C(4) | 1 | 0,15 (3) | 1,8 | 18 | 97 | 114 |
| | 2 | 0,21 (2) | 3,5 | 92 | 23 | 133 |
| | 3 | 0,25 (2) | 4,9 | 72 | 69 | 53 |
| N(4') | 1 | 0,13 (2) | 1,3 | 92 | 100 | 15 |
| | 2 | 0,21 (2) | 3,5 | 172 | 95 | 80 |
| | 3 | 0,25 (2) | 4,9 | 98 | 11 | 101 |
| C(4') | 1 | 0,13 (2) | 1,3 | 28 | 75 | 86 |
| | 2 | 0,20 (2) | 3,2 | 63 | 108 | 138 |
| | 3 | 0,29 (2) | 6,6 | 99 | 24 | 132 |

Nous remercions de l'Institut Laue-Langevin d'avoir mis à notre disposition le diffractomètre AED Siemens. Nous remercions également le Dr Busing et le Dr Hamilton pour nous avoir communiqué respectivement les programmes *ORFLS-ORFFE* et *ESAF-JIMDAP* utilisés dans ce travail. Enfin, nous remercions M Winter, Chef du Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, pour toute l'aide que nous y avons trouvée.

Références

- BAUR, W. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 863.
 BERTINOTTI, C. & BERTINOTTI, A. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 422.
 BERTINOTTI, C. & BERTINOTTI, A. (1971). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **273**, 33.
 HOARD, J. L. (1933). *Z. Kristallogr.* **84**, 231.
 HVOSLEF, J. (1958). *Acta Chem. Scand.* **12**, 1568.
 LANGLET, G. A. (1972). *J. Appl. Cryst.* **5**, 66.
 ROBIN, M. B. & DAY, P. (1967). *Advanc. Inorg. Chem. Radiochem.* **10**, 247.
 ROSENZWEIG, A. & CROMER, T. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 709.
 RUNDLE, R. E. (1954). *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 3101.
 ZHDANOV, G. S. & SHUGAM, E. A. (1945). *J. Phys. Chem.* **19**, 433.