

Structure Cristalline de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

PAR M. M. BOREL ET M. LEDÉSERT

Laboratoire de Chimie Minérale B et Laboratoire de Cristallographie-Minéralogie, Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide (E.R.A. 305), U.E.R. des Sciences, Université de Caen, 14032 Caen Cédex, France

(Reçu le 28 janvier 1976, accepté le 26 février 1976)

The crystals of $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ are triclinic, space group $P\bar{1}$ with $a=7.791$ (8), $b=10.79$ (1), $c=7.387$ (8) Å, $\alpha=109.87$ (9), $\beta=96.01$ (8), $\gamma=101.63$ (8)° and $Z=2$. Intensity data were collected with a four-circle diffractometer using Mo $K\alpha$ radiation. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by full-matrix least-squares calculations to $R=0.028$ for 3998 observed reflexions. The coordination of the barium atom is nine. The structure is compared with the structures of $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{COS}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{COS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

La substitution d'un atome d'oxygène par le soufre dans le radical fonctionnel de l'acide acétique conduit à l'acide thioacétique. Peu de travaux ayant été publiés sur les thioacétates métalliques, nous avons entrepris une étude thermo-chimique et structurale de ces composés (Borel, Dupriez & Ledésert, 1975). La méthode de préparation utilisée a conduit dans le cas du calcium et du strontium à des composés originaux: les acétates-thioacétates hydratés (Bernard & Borel, 1972); dans le cas du baryum au thioacétate de baryum trihydraté (Bernard, Borel & Ledésert, 1973). L'examen des structures cristallines des acétates-thioacétates (Borel & Ledésert, 1975a,b) montre qu'elles sont assez proches bien que les ions calcium et strontium présentent des environnements différents. Il nous a paru alors intéressant de déterminer la structure du thioacétate de baryum trihydraté $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et de la comparer d'une part, à celles des acétates-thioacétates hydratés [$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{COS}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{COS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] d'autre part, à celles de quelques thioacétates métalliques.

Partie expérimentale

Les gros cristaux de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont souvent aplatis et légèrement allongés suivant c . La forme $\{100\}$ a un développement prédominant; $\{010\}$ est bien développée; $\{1\bar{1}0\}$, $\{11\bar{1}\}$, $\{101\}$ et $\{0\bar{1}1\}$ ont une importance moyenne. Les formes $\{110\}$, $\{\bar{1}01\}$ et $\{1\bar{1}0\}$ sont moins fréquemment observées. Des facettes de $\{001\}$ et $\{\bar{1}21\}$ apparaissent parfois.

Les paramètres de la maille triclinique déterminés à partir de clichés obtenus avec une chambre de précé-

sion, ont été précisés à l'aide d'un diffractomètre automatique. Les données cristallographiques sont présentées dans le Tableau 1.

Les intensités diffractées ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles CAD-4 Enraf-Nonius, en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda=0,71069$ Å) fournie par un monochromateur à lame de graphite. Aucune variation significative des intensités des trois réflexions de référence n'a été observée au cours des mesures qui ont été effectuées dans un domaine angulaire s'étendant jusqu'à 35° (θ). Les réflexions ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation; nous n'avons pas fait de correction d'absorption ($\mu r=0,5$). Sur 4064 réflexions, seules 3998 satisfaisant au test $I \geq 4\sigma(I)$ ont été utilisées pour résoudre et affiner la structure.

Détermination de la structure

La position du baryum a été déduite de l'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Les atomes autres que les hydrogènes ont été localisés par la méthode de l'atome lourd. Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique anisotrope ainsi trouvés ont été affinés

Tableau 1. Données cristallographiques

$a = 7,791$ (8) Å	$V = 562$ Å ³
$b = 10,79$ (1)	$D_{\text{mes}} = 1,99$ (3) g cm ⁻³
$c = 7,387$ (8)	$D_{\text{calc}} = 2,02$
$\alpha = 109,87$ (8)°	$Z = 2$
$\beta = 96,01$ (8)	Groupe spatial $P\bar{1}$
$\gamma = 101,63$ (8)	$\mu(\text{Mo } K\alpha) = 37,4$ cm ⁻¹

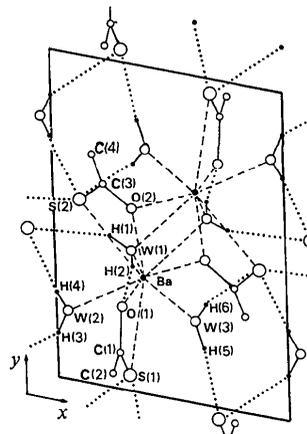
Fig. 1. Projection de la structure suivant $[001]$.

Tableau 2. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$, sauf pour H $\times 10^3$) et facteurs d'agitation thermique ($\times 10^4$, sauf B)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ba	-1223,3 (3)	-1406,3 (2)	1726,9 (3)	81,7 (3)	44,4 (3)	82,1 (4)	20,6 (2)	6,2 (2)	21,4 (2)
S(1)	-1880 (2)	-4586 (1)	1422 (2)	234 (3)	49 (1)	157 (3)	40 (1)	80 (2)	30 (1)
O(1)	-2131 (6)	-2583 (4)	4451 (5)	269 (10)	62 (3)	149 (8)	45 (5)	76 (7)	29 (4)
C(1)	-2152 (6)	-3812 (4)	3777 (7)	112 (7)	57 (4)	130 (8)	15 (4)	25 (6)	32 (5)
C(2)	-2397 (9)	-4638 (6)	5076 (9)	253 (14)	91 (6)	186 (13)	35 (7)	60 (11)	73 (7)
S(2)	-3842 (2)	724 (1)	2309 (2)	115 (2)	81 (1)	101 (2)	49 (1)	-2 (1)	30 (1)
O(2)	-1564 (5)	749 (4)	5157 (5)	145 (6)	100 (4)	129 (7)	70 (4)	-23 (5)	23 (4)
C(3)	-2798 (5)	1222 (4)	4708 (6)	88 (6)	56 (3)	108 (7)	22 (4)	7 (5)	32 (4)
C(4)	-3390 (8)	2239 (6)	6314 (7)	213 (12)	105 (6)	123 (9)	91 (7)	42 (8)	24 (6)
W(1)	-1716 (4)	-755 (3)	-1800 (5)	116 (5)	65 (3)	103 (6)	25 (3)	9 (4)	24 (3)
W(2)	-4465 (5)	-2858 (4)	-646 (7)	136 (7)	79 (4)	280 (12)	4 (4)	-38 (7)	60 (6)
W(3)	841 (5)	-2521 (4)	-790 (6)	190 (8)	83 (4)	230 (10)	70 (5)	107 (7)	61 (5)

Tableau 2 (suite)

	x	y	z	B
H(1)	-274 (11)	-37 (8)	-197 (2)	3,9
H(2)	-185 (11)	-157 (8)	-288 (12)	3,7
H(3)	-517 (9)	-369 (7)	-81 (9)	1,5
H(4)	-533 (12)	-239 (9)	-107 (13)	5,0
H(5)	121 (9)	-324 (7)	-80 (10)	2,0
H(6)	189 (10)	-191 (8)	-102 (11)	2,9

par la méthode des moindres carrés avec une matrice complète. L'indice R est alors de 0,028. Les sections de Fourier différence calculées après affinement ont permis de localiser les atomes d'hydrogène des molécules d'eau. L'affinement a conduit aux indices R suivant:

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} = 0,028;$$

$$R_w = \left\{ \frac{\sum w(F_o - F_c)^2}{\sum w|F_o|^2} \right\}^{1/2} = 0,040.$$

Les facteurs de diffusion atomique pour Ba^{2+} , S, O et C, sont ceux de Cromer & Waber (1965). On a tenu compte de la dispersion anormale pour le baryum (Cromer, 1965). Le facteur de diffusion atomique pour l'hydrogène est extrait de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique figurent dans le Tableau 2.*

Description et discussion de la structure

Sur la Fig. 1, nous avons représenté une projection de la structure de $Ba(CH_3COS)_2 \cdot 3H_2O$ parallèlement à [001]. Les distances interatomiques et les angles sont donnés dans le Tableau 3 ainsi que leurs écarts types correspondants.

Les équations des plans moyens pour les deux ions thioacétates figurent dans le Tableau 4. Dans la

Tableau 3. Distances (Å) et angles (°)

Les positions équivalentes à la position x, y, z sont définies ci-dessous:

(i) $-x, -y, 1-z$	(iv) $-1-x, -1-y, -z$
(ii) $-x, -y, -z$	(v) $-x, -1-y, -z$
(iii) $x, y, -1+z$	(vi) $-1-x, -y, -z$

C(1)—S(1)	1,709 (5)	W(1)—H(1)	0,98 (9)
C(1)—O(1)	1,237 (6)	W(1)—H(2)	0,94 (9)
C(1)—C(2)	1,516 (9)	W(2)—H(3)	0,91 (9)
C(3)—S(2)	1,722 (5)	W(2)—H(4)	1,01 (9)
C(3)—O(2)	1,239 (6)	W(3)—H(5)	0,87 (9)
C(3)—C(4)	1,496 (9)	W(3)—H(6)	1,01 (9)
Ba—S(1)	3,274 (1)	H(1)—W(1)—H(2)	109 (7)
Ba—S(2)	3,311 (1)	H(3)—W(2)—H(4)	103 (7)
Ba—O(1)	2,798 (5)	H(5)—W(3)—H(6)	104 (7)
Ba—O(2)	2,867 (5)	W(1)—O(1 ¹¹¹)	2,732 (4)
Ba—O(2')	2,782 (5)	O(1 ¹¹¹)—H(2)	1,86 (8)
Ba—W(1)	2,929 (5)	W(2)—S(1 ^{1v})	3,361 (4)
Ba—W(1 ¹¹)	2,892 (5)	S(1 ^{1v})—H(3)	2,52 (6)
Ba—W(2)	2,736 (5)	W(3)—S(1 ^v)	3,254 (4)
Ba—W(3)	2,710 (5)	S(1 ^v)—H(5)	2,40 (6)
O(1)—C(1)—S(1)	121,1 (4)	W(1)—S(2 ¹¹)	3,440 (4)
O(1)—C(1)—C(2)	119,3 (4)	S(2 ¹¹)—H(1)	2,58 (6)
S(1)—C(1)—C(2)	119,6 (5)	W(2)—S(2 ¹¹)	3,363 (4)
O(2)—C(3)—S(2)	121,6 (4)	S(2 ¹¹)—H(4)	2,43 (6)
O(2)—C(3)—C(4)	118,4 (4)	W(3)—S(2 ¹¹)	3,257 (4)
S(2)—C(3)—C(4)	120,0 (5)	S(2 ¹¹)—H(6)	2,27 (6)

W(1)—H(2)—O(1 ¹¹¹)	153 (7)
W(2)—H(3)—S(1 ^{1v})	154 (7)
W(3)—H(5)—S(1 ^v)	170 (7)
W(1)—H(1)—S(2 ¹¹)	146 (7)
W(2)—H(4)—S(2 ¹¹)	155 (7)
W(3)—H(6)—S(2 ¹¹)	166 (7)

limite des erreurs expérimentales, on peut considérer que ces ions sont plans. Ils jouent le rôle de ligand bidentate. L'oxygène O(1) n'est lié qu'à un atome de baryum, l'oxygène O(2) appartient aux polyèdres de coordination de deux cations. Les deux ions thioacétates ont une géométrie voisine de celle trouvée dans quelques composés cristallisés (Tableau 5). On constate d'une part que les distances C(1)—O et C(1)—S varient en sens inverse, d'autre part, que plus la distance C(1)—O est petite, plus l'angle S—C(1)—C(2) est petit (Gillespie, 1952).

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31711: 25 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

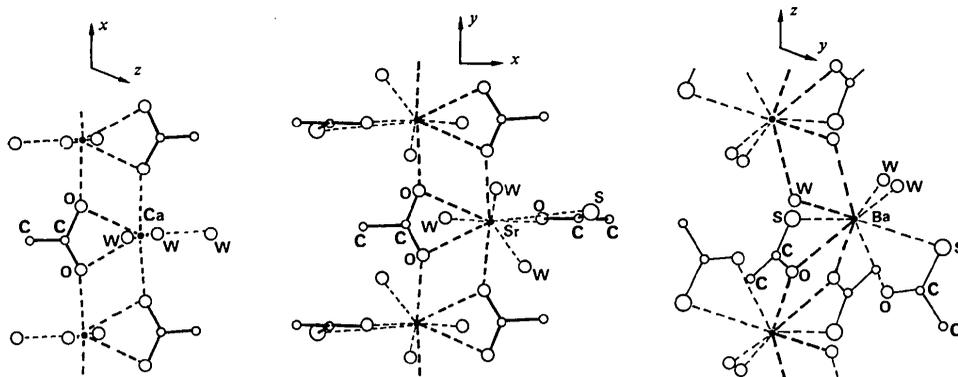


Fig. 2. Environnement du métal et chaînes formées suivant la direction d'allongement des cristaux de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{COS}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{COS}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COS})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Références

- BERNARD, M. A. & BOREL, M. M. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **274**, 1743–1745.
- BERNARD, M. A., BOREL, M. M. & LEDÉSERT, M. (1973). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2194–2198.
- BOREL, M. M., DUPRIEZ, G. & LEDÉSERT, M. (1975). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 1533–1535.
- BOREL, M. M., GEFFROUAI, A. & LEDÉSERT, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2385–2387.
- BOREL, M. M. & LEDÉSERT, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2777–2778.
- BOREL, M. M. & LEDÉSERT, M. (1975a). *Acta Cryst.* **B31**, 725–728.
- BOREL, M. M. & LEDÉSERT, M. (1975b). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 2334–2335.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- FERRARIS, G. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3572–3583.
- GILLESPIE, R. J. (1952). *J. Chem. Soc.* pp. 1002–1013.
- HAUSEN, H. D. (1972). *Z. Naturforsch.* **27b**, 82–83.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, pp. 202–203. Birmingham: Kynoch Press.
- MANOJLOVIĆ-MUIR, L. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 135–139.
- PADMANABHAN, V. M., YADAVA, V. S., NAVARRO, Q. O., GARCIA, A., KARSONO, L., SUH, I. H. & CHIEN, L. S. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 253–257.
- VOEGEL, J. C., THIERRY, J. C. & WEISS, R. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 70–75.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 2391

The Crystal Structure of Guanidinium Chromate

BY M. CYGLER, M. J. GRABOWSKI, A. STĘPIEŃ AND E. WAJSMAN

Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Łódź, 91-416 Łódź, Nowotki 18, Poland

(Received 18 December 1975; accepted 17 February 1976)

Crystals of $(\text{CN}_2\text{H}_5)_2\text{CrO}_4$ are triclinic, space group $P\bar{1}$, with $a=6.540(1)$, $b=6.732(1)$, $c=10.660(1)$ Å, $\alpha=94.67(1)$, $\beta=97.03(1)$, $\gamma=97.37(1)^\circ$, $Z=2$. 1888 independent reflexions were measured on a single-crystal diffractometer (Cu $K\alpha$ radiation). The structure was solved by the heavy-atom method and refined by full-matrix least squares to the final $R=0.0487$. The configuration of a chromate ion is tetrahedral and guanidinium ions are triangular planar. The ions are linked by a highly specific hydrogen-bond net.

Introduction

Crystals of guanidinium chromate show a marked anisotropy of cohesion forces. They possess a highly perfect cleavage plane (001), an imperfect cleavage plane

(100) and undergo plastic deformation very easily. They differ considerably in mechanical properties from guanidinium di- and trichromate crystals (Swarczewski, 1934). Structures of the last two compounds have been determined (Grabowski, Stępień & Wajsman,