

## Métadithioarsénite Sodique à Chaînes Infinies

PAR M. PALAZZI ET S. JAULMES

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale LA200, Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris–Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cédex 06, France

(Reçu le 8 octobre 1976, accepté le 10 novembre 1976)

**Abstract.** NaAsS<sub>2</sub> monoclinic, space group  $P2_1/b$ ,  $a = 5.859$  (2),  $b = 5.569$  (2),  $c = 11.291$  (2) Å,  $\gamma = 92.95$  (2)°,  $Z = 4$ ,  $D_m = 2.86$ ,  $D_c = 2.92$  g cm<sup>-3</sup>. The structure was solved from single-crystal data. With anisotropic thermal parameters the final  $R$  value is 0.033. This structure is characterized by infinite  $(AsS_2)_n^{2-}$  chains parallel to the  $b$  axis.

**Introduction.** Les structures cristallines du trithioarsénite trisodique Na<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> (Palazzi, 1976), et des thioarséniates précédemment étudiés correspondent à des composés 'ortho' dans lesquels les anions AsS<sub>3</sub><sup>3-</sup> pour As<sup>III</sup>, et AsO<sub>4-n</sub>S<sub>n</sub><sup>3-</sup> (avec  $n = 1, 2, 4$ ) pour As<sup>V</sup>, sont bien individualisés dans la structure: Ils n'ont aucun atome en commun.

En ce qui concerne NaAsS<sub>2</sub>, dont l'étude fait l'objet de ce travail nous n'avons plus un sel 'ortho' mais un sel 'meta' dont l'ion AsS<sub>2</sub><sup>-</sup> a été mis en évidence, en solution, par Angéli & Souchay (1950).

D'après ces auteurs, existe seul l'ion triple  $(AsS_2)_3^{2-}$  comme le montre l'abaissement cryoscopique.

En étudiant la structure cristalline du métathioarsénite NaAsS<sub>2</sub> nous cherchons à connaître s'il existe aussi, dans l'état solide, les mêmes modes d'organisation des anions AsS<sub>2</sub><sup>-</sup> que ceux qui existent en solution.

NaAsS<sub>2</sub> a été préparé, pour la première fois, dans l'état solide par action du sulfure d'hydrogène sur le métaarsénite monosodique NaAsO<sub>2</sub> (Palazzi & Guérin, 1969). Il a été également préparé dans l'état solide par réaction entre 1 mol de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et 1 mol de Na<sub>2</sub>S (Palazzi, 1972). Le mélange homogène des deux sulfures, comprimé en pastilles, est chauffé à 220°C sous atmosphère d'azote afin d'éviter les risques d'oxydation. Signalons que l'étude du diagramme de phase du système Na<sub>2</sub>S–As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Chaus, Demchenko & Sukhenko, 1974) confirme les résultats de nos travaux antérieurs à savoir que, seuls existent NaAsS<sub>2</sub> et Na<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub>.

La mesure des paramètres et la détermination du groupe spatial ont été effectuées à partir des diagrammes d'oscillation, de Weissenberg et de précession avec les radiations  $K\alpha$  du molybdène. Les extinctions systématiques observées sur les différents clichés sont caractéristiques du groupe centré  $P2_1/b$ . Le coefficient d'absorption linéaire est égal à 106,4 cm<sup>-1</sup> pour Mo  $K\alpha$ .

Les intensités de 764 réflexions indépendantes, non nulles, ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles ( $P2_1$  Syntex) en utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène. Elles sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation puis mises en échelle absolue par la méthode de Wilson qui donne pour coefficient d'agitation thermique moyen  $B = 0,55$ .

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Un pic élevé de la fonction de Patterson permet de déterminer les coordonnées de l'atome d'arsenic. A partir des phases introduites par l'arsenic une série de Fourier est calculée, les trois autres atomes indépendants S(1), S(2) et Na apparaissent. Ils sont tous les quatre dans la position générale du groupe  $P2_1/b$ .

L'ensemble des paramètres est alors introduit dans le programme d'affinement de Busing, Martin & Levy (1962).

Pour les 764 réflexions nous obtenons des valeurs de  $R = 0,044$  en donnant aux atomes des facteurs d'agitation thermique isotrope et de  $R = 0,033$  en prenant des facteurs d'agitation thermique anisotrope.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique sont groupés dans le Tableau 1. Les écarts-type sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses.\*

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32301: 8 pp.). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives et coefficients d'agitation thermique anisotrope ( $\times 10^4$ )

	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
As	394 (1)	2221 (1)	1416 (1)	115 (1)	99 (1)	26 (1)	-4 (1)	-5 (1)	-4 (1)
S(1)	4078 (3)	2247 (3)	1242 (1)	121 (4)	123 (4)	30 (1)	16 (3)	13 (2)	0.4
S(2)	-232 (3)	6303 (3)	1607 (1)	121 (4)	107 (4)	28 (1)	13 (3)	-11 (2)	0.7
Na	4905 (5)	7313 (5)	1246 (2)	179 (8)	167 (8)	39 (2)	5 (3)	16 (3)	8 (4)

**Discussion.** L'atome d'arsenic forme avec trois atomes de soufre des groupements  $AsS_3$ . Ces quatre atomes constituent une pyramide de hauteur égale à 1,1 Å dont le sommet est occupé par l'atome d'arsenic. Les pyramides sont toutes enchaînées les unes aux autres par un atome de soufre commun. L'ossature de la structure est constituée par deux chaînes infinies  $(AsS_2)_n^{2-}$  qui se développent comme il est indiqué sur la Fig. 1, parallèlement à l'axe  $b$ . Ces chaînes se déduisent l'une de l'autre suivant l'axe  $2_1$ . Leur cohésion est assurée par les ions  $Na^+$ . La distance la plus courte les séparant est  $As^{iii}-S(2^{iv}) = 3,51 \text{ \AA}$ .

Code de symétrie

(i)	$x, y, z;$	(iii)	$-x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
(ii)	$-x, -y, -z;$	(iv)	$x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z.$

Dans le Tableau 2 sont rassemblées les valeurs des distances et angles caractéristiques des pyramides  $AsS_3$ .

Comme dans le cas des thiogermanates (Ribes, Olivier-Fourcade, Philippot & Maurin, 1974) on constate que les liaisons As-S 'libres' sont plus courtes (2,17

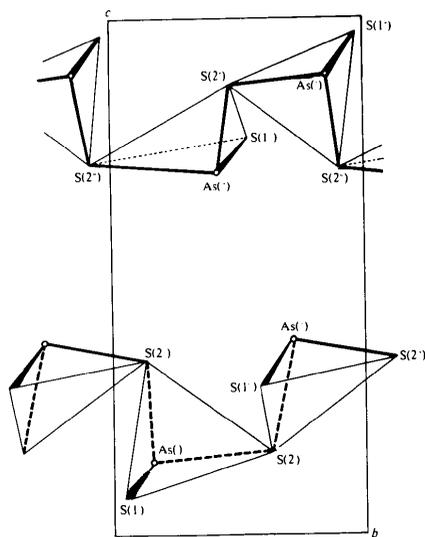


Fig. 1. Projection, sur le plan  $bc$ , des deux chaînes  $(AsS_2)_n^{2-}$ .

Tableau 2. Distances (Å) et angles ( $^\circ$ ) dans les pyramides  $AsS_3$

Les écarts-type sont entre parenthèses.

$As^i-S(1^i)$	2,17 (1)	$S(1^i)-As^i-S(2^i)$	102,0 (1)
$As^i-S(2^i)$	2,33 (1)	$S(1^i)-As^i-S(2^{iv})$	103,6 (1)
$As^i-S(2^{iv})$	2,31 (1)	$S(2^i)-As^i-S(2^{iv})$	95,5 (1)
$S(1^i)-S(2^i)$	3,50 (1)	$S(1^i)-S(2^i)-S(2^{iv})$	61,1 (1)
$S(1^i)-S(2^{iv})$	3,52 (1)	$S(1^i)-S(2^{iv})-S(2^i)$	60,3 (1)
$S(2^i)-S(2^{iv})$	3,44 (1)	$S(2^i)-S(1^i)-S(2^{iv})$	58,6 (1)

Å) que celles impliquées dans un pont As-S-As (2,31 et 2,33 Å) dont les distances et angles sont mentionnés dans le Tableau 3. De même, l'angle du pont S-As-S ( $95,5^\circ$ ) est plus petit que ceux faisant intervenir l'atome de soufre 'libre' ( $102,0$  et  $103,6^\circ$ ).

Comme nous l'avons représenté sur la Fig. 2, on trouve des chaînes  $-Na-S-Na-$  qui se développent, à la fois, suivant les axes  $b$  et  $c$ . En première approximation, on peut considérer que, en projection sur le plan  $bc$  chaque atome de sodium est au centre d'un carré dont les sommets sont occupés par des atomes de soufre 'libres' situés à une distance moyenne de 2,85 Å. D'autre part, dans la direction parallèle à l'axe  $a$  (non représentée sur la Fig. 2), deux autres atomes de soufre impliqués dans les ponts As-S-As, situés à 3,01 Å de  $Na^+$ , peuvent être considérés comme étant liés également à l'ion sodium. Ce dernier est donc entouré par six atomes de soufre formant un octaèdre dont les distances Na-S sont rassemblées dans le Tableau 4. Tous les octaèdres sont accolés les uns aux autres suivant une arête. Parmi les six atomes définissant un octaèdre, quatre appartiennent à la même chaîne  $(AsS_2)_n^{2-}$ , deux autres appartiennent à deux chaînes différentes.

Tableau 3. Distances (Å) et angle ( $^\circ$ ) décrivant les ponts As-S-As dans les chaînes  $(AsS_2)_n^{2-}$

As-As	As-S	S-S	As-S-As
3,707 (1)	2,323 (2)	3,44 (1)	105,9 (1)

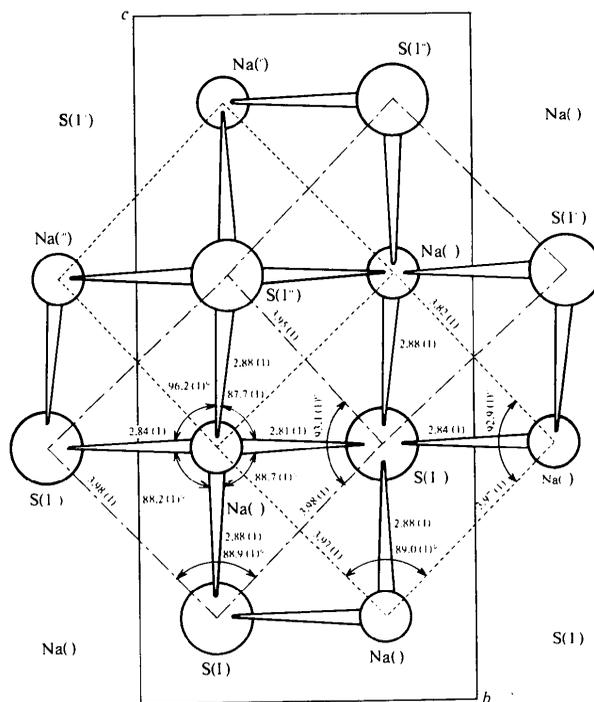


Fig. 2. Projection, sur le plan  $bc$ , des chaînes  $-S-Na-S-$ .

Tableau 4. Distances Na—S (Å) dans le polyèdre de coordination de l'atome de sodium Na<sup>iv</sup>

Na <sup>iv</sup> —S(I <sup>i</sup> )	2,88 (1)	Na <sup>iv</sup> —S(2 <sup>iv</sup> )	2,96 (1)
Na <sup>iv</sup> —S(I <sup>iii</sup> )	2,88 (1)	Na <sup>iv</sup> —S(2 <sup>iv</sup> )	3,06 (1)
Na <sup>iv</sup> —S(I <sup>iv</sup> )	2,84 (1)	Moyenne	3,01
Na <sup>iv</sup> —S(I <sup>iv</sup> )	2,81 (1)		
Moyenne	2,85		

Du fait de sa coordination avec des atomes de soufre, appartenant à trois chaînes (AsS<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>iv</sup> distinctes, l'ion Na<sup>+</sup> assure la cohésion entre elles.

On remarque que dans le polyèdre de coordination du sodium les distances Na—S, faisant intervenir les atomes de soufre 'libres', sont plus courtes (2,85 Å en moyenne) que celles faisant intervenir des atomes de soufre impliqués dans des ponts As—S—As (3,01 Å).

Pour NaAsS<sub>2</sub> on peut penser que, comme dans le cas de Na<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> (Palazzi, 1976), la paire non liée E de l'arsenic(III), pour une pyramide AsS<sub>3</sub>, est située du côté de l'atome d'arsenic, sur la normale au plan SSS passant par As. En effet, dans cette direction, la structure présente des 'vides' et il est possible d'imaginer qu'ils soient occupés par la paire E. Si l'on admet la distance As—E = 1,25 Å trouvée pour Na<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub>, et donnée également par Galy, Meunier, Andersson & Åström

(1975), on trouve que, pour cette distance, les atomes de soufre qui entourent le doublet (ceux de AsS<sub>3</sub> compris) sont situés à environ 3,1 Å de celui-ci. Dans ces conditions l'ion sodium le plus proche est à 3,2 Å. Il paraît donc vraisemblable que dans le cas de Na<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> et NaAsS<sub>2</sub> le doublet soit situé à la même distance de l'atome d'arsenic bien que pour ce dernier, en raison de la disposition relative des pyramides AsS<sub>3</sub> dans les chaînes (AsS<sub>2</sub>)<sub>n</sub><sup>iv</sup> les doublets soient associés deux par deux.

#### Références

- ANGÉLI, J. & SOUCHAY, P. (1950). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **250**, 713–715.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- CHAUS, I. S., DEMCHENKO, L. E. & SUKHENKO, V. D. (1974). *Ukr. Khim. Zh.* (Russian ed.), **40**, 473–476.
- GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.
- PALAZZI, M. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 528–531.
- PALAZZI, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3175–3177.
- PALAZZI, M. & GUÉRIN, H. (1969). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3815–3817.
- RIBES, M., OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1391–1395.

*Acta Cryst.* (1977). **B33**, 910–913

### A Disorder Problem: 3,5-Diamino-4-hydroxyimino-4H-1,2,6-thiadiazine 1,1-Dioxide

BY C. FOCES-FOCES, JOSÉ FAYOS, F. H. CANO AND S. GARCÍA-BLANCO

*Departamento de Rayos X, Instituto 'Rocasolano', CSIC, Serrano 119, Madrid-6, Spain*

(Received 6 August 1976; accepted 14 November 1976)

**Abstract.** C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>S, *M<sub>r</sub>* = 191.1, orthorhombic, *Pbcn*, *a* = 9.3186 (6), *b* = 8.5485 (4), *c* = 8.5097 (4) Å, *Z* = 4, *V* = 677.9 Å<sup>3</sup>, *D<sub>m</sub>* = 1.71, *D<sub>c</sub>* = 1.87 g cm<sup>-3</sup>, λ(Mo *K*α) = 0.71069 Å, μ = 4.46 cm<sup>-1</sup>. The two O atoms attached to the S atom are doubly and singly bonded. The molecule has an oxime group with intramolecular hydrogen bonds. The crystal structure consists of parallel chains of molecules linked together through NOH...O=S hydrogen bonds. There are some hydrogen bonds between chains and a supercell consisting of three consecutive cells along *b* is also present. There is molecular disorder along *b*.

**Introduction.** The structure of the title compound was undertaken as part of an investigation of a series of new heterocyclic systems with the N—SO<sub>2</sub>—N group.

There were some doubts about the presence of the oxime and nitroso groups and these could not be clarified by other techniques. This work was carried out in order to establish the correct structure.

The compound crystallizes in yellow prisms elongated along *c*. Preliminary survey photographs, taken by both the Weissenberg and precession methods, revealed an orthorhombic unit cell of dimensions *a* = 9.32, *b* = 25.65 and *c* = 8.51 Å with the following systematic absences: *Ok*l for *k* = 2*n* + 1 and *h*0l for *l* = 2*n* + 1, indicating *Pbc*2<sub>1</sub> or the corresponding centrosymmetric *Pbcm*. Nevertheless the diffraction pattern presents very special features; first the diffracted intensity concentrates (80% of the total intensity) on reflexions with *k* = 3*n* which indicates a strong pseudotranslation of 8.55 Å along *b*. This new subcell