

- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV, Tableau 2.2A. Birmingham: Kynoch Press.
- CSÖREGH, I., KIERKEGAARD, P. & NORRESTAM, R. (1975). *Acta Cryst.* B31, 314–317.
- DARAN, J. C., JEANNIN, Y., CONSTANT, G. & MORANCHO, R. (1975). *Acta Cryst.* B31, 1833–1837.
- GANIS, P., LEPORÉ, U. & MARTUSCELLI, E. (1970). *J. Phys. Chem.* 74, 2439–2444.
- GIRLING, R. L. & AMMA, E. L. (1971). *Inorg. Chem.* 10, 335–340.
- GRAZIANI, R., BOMBIERI, G. & FORSELLINI, E. (1971). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2331–2333.
- HERBERHOLD, M. (1972). *Metal  $\pi$ -Complexes*, Tome II, Partie 1. Amsterdam: Elsevier.
- HERBERHOLD, M. (1974). *Metal  $\pi$ -Complexes*, Tome II, Partie 2. Amsterdam: Elsevier.
- KINOSHITA, Y., MATSUBARA, I. & SAITO, Y. (1959a). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 741–747.
- KINOSHITA, Y., MATSUBARA, I. & SAITO, Y. (1959b). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 1216–1221.
- KINOSHITA, Y., MATSUBARA, I. & SAITO, Y. (1959c). *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 1221–1226.
- LUXMOORE, A. R. & TRUTER, M. R. (1962). *Acta Cryst.* 15, 1117–1124.
- MASSAUX, M., BERNARD, M. J. & LE BIHAN, M. T. (1969). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* 92, 118–125.
- MASSAUX, M., BERNARD, M. J. & LE BIHAN, M. T. (1971). *Acta Cryst.* B27, 2419–2424.
- MASSAUX, M. & LE BIHAN, M. T. (1976a). *Acta Cryst.* B32, 1586–1589.
- MASSAUX, M. & LE BIHAN, M. T. (1976b). *Acta Cryst.* B32, 2032–2039.
- MOERS, F. G., BOSMAN, W. P. J. H. & BEURSKENS, P. T. (1972). *J. Cryst. Mol. Struct.* 2, 23–29.
- REDDY, G. S., GOLDSTEIN, J. H. & MANDELL, L. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 1300–1306.
- RENAUD, M. (1968). Thèse, Paris.
- SCHRAUZER, G. N. (1961). *Chem. Ber.* 94, 1891–1898.
- VAN DEN HENDE, J. H. & BAIRD, W. C. (1963). *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 1009–1010.
- ZIEGLER, M. L. (1968). *Angew. Chem.* 80, 239–240.

*Acta Cryst.* (1977). B33, 2091–2094

## Structure Cristalline de la Phase MgAs<sub>4</sub>

PAR RENÉ GÉRARDIN ET JACQUES AUBRY

Laboratoire de Chimie du Solide, associé au CNRS n° 158, Université Nancy 1, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cédex, France

ET ALAIN COURTOIS ET JEAN PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe de Recherche associée au CNRS n° 162, Université de Nancy I, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cédex, France

(Reçu le 30 novembre 1976, accepté le 21 décembre 1976)

MgAs<sub>4</sub> cristallise dans le groupe d'espace  $P4_12_12$  avec  $a = b = 5,385$  (2),  $c = 15,798$  (6) Å et  $Z = 4$ . La structure cristalline a été déterminée par la méthode de Patterson. Le raffinement au carré des moindres carrés avec des facteurs isotropes a conduit à une valeur finale de  $R$  de 0,069. Les atomes de Mg sont coordonnés octaédriquement par six atomes d'As et les deux types d'As sont tétraédriquement liés à deux Mg et deux As ou un Mg et trois As respectivement. La coordination des atomes métalliques et métalloïdes est similaire dans les deux structures MgAs<sub>4</sub> et MgP<sub>4</sub>.

### Introduction

Les polyphosphures et polyarséniures des métaux de la colonne IIa font actuellement l'objet de plusieurs études (Brice, Gérardin, Zanne, Gleitzer & Aubry, 1975; Gérardin & Aubry, 1976; El Maslout, Zanne, Jeannot & Gleitzer, 1975; von Schnering & Menge, 1976; Gérardin, Zanne, Courtois & Aubry 1976; Dahlmann & von Schnering, 1973; Brice, Courtois, Protas & Aubry, 1976). En excluant l'emploi des hautes pressions et pour les trois premiers éléments de la colonne, les composés les plus riches en élément Vb répondent

aux formules: BeP<sub>2</sub>, BeAs<sub>2</sub>, MgP<sub>4</sub>, MgAs<sub>4</sub>, CaP<sub>3</sub> et CaAs<sub>3</sub>.

Les structures cristallines de MgP<sub>4</sub>, CaP<sub>3</sub> et CaAs<sub>3</sub> sont connues. L'objet du présent travail est l'étude de la structure de MgAs<sub>4</sub> à partir d'un monocristal. Ce dernier a été obtenu selon une méthode décrite dans une précédente note (Gérardin, Zanne, Courtois & Aubry, 1976).

Si CaP<sub>3</sub> et CaAs<sub>3</sub> sont isotopes, MgP<sub>4</sub> et MgAs<sub>4</sub> ne le sont pas. Toutefois leurs structures sont bâties à partir d'un motif semblable, mais répété différemment.

### Groupe spatial et paramètres

Les paramètres cristallins et le groupe spatial ont été étudiés à l'aide d'une chambre de Weissenberg (rayonnement Cu  $K\alpha$ ) et d'une chambre de précession (rayonnement Mo  $K\alpha$ ). MgAs<sub>4</sub> cristallise dans le système quadratique avec les paramètres:  $a = b = 5,385$  (2),  $c = 15,798$  (6) Å. Les clichés de diffraction présentent la symétrie de Laue  $4/mmm$  et la condition de présence des réflexions  $00l$  avec  $l = 4n$ . Ceci nous a conduit dans une précédente note (Gérardin, Zanne, Courtois & Aubry, 1976), à retenir les groupes  $P4_122$  et  $P4_322$  comme groupes spatiaux possibles.

Les premiers essais de résolution de la structure dans ces groupes se sont avérés négatifs.

La strate  $hk0$  observée sur film (Weissenberg) montre l'existence des réflexions 200, 400 et 500. Cependant, l'examen attentif de la réflexion 500 montre l'absence de  $K\alpha_2$  du doublet  $\alpha_1\alpha_2$ , bien résolu pour d'autres réflexions d'angle de Bragg voisin. D'autre part l'enregistrement des intensités au diffractomètre automatique attribue des valeurs nulles aux réflexions  $h00$ ,  $h = 2n + 1$ . Nous avons donc admis l'existence d'une condition supplémentaire de présence des taches diffractées qui nous mène aux groupes spatiaux  $P4_12_12$  ou  $P4_32_12$  (n° 92 ou 96 des *International Tables for X-ray Crystallography*, 1952). Cette hypothèse sera confirmée par la résolution complète de la structure.

La masse volumique mesurée étant de  $4,62 \text{ g cm}^{-3}$ , on déduit la présence de quatre motifs formulaires MgAs<sub>4</sub> par maille (densité calculée:  $4,70 \text{ g cm}^{-3}$ ).

### Détermination de la structure

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Nonius CAD-3 avec le rayonnement Mo  $K\alpha$ . La sphère de réflexion a été limitée à  $\theta < 40^\circ$ ; le balayage est de type  $\theta-2\theta$ . Les intensités de 532 réflexions indépendantes avec  $\sigma(I)/I < 1$  ont été retenues pour déterminer et affiner la structure. Chaque intensité a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation; l'absorption a été négligée.

La fonction de Patterson de MgAs<sub>4</sub> présente un pic intense en  $u = \frac{1}{2}$ ,  $v = \frac{1}{2}$ ,  $w = 0$  (pic le plus intense après le pic origine), attribuable à des vecteurs interatomiques As-As plaçant un atome As(1) en position voisine de 0,10;0,0;0,375 [position 8(b) du groupe spatial]. Les autres pics présents dans les sections de Patterson s'expliquent alors par l'existence d'un atome As(2) en 0,70;0,07;0,20 [position 8(b)]. Un affinement par méthode de moindres carrés, avec matrice complète (Busing, Martin & Levy, 1962), conduit en trois itérations à  $R = 0,11$ . Le motif comporte quatre sites octaédriques par maille où se placent les atomes Mg [positions 4(a) avec  $x \simeq 0,20$ ]. Un affinement de la structure complète donne, avec facteurs d'agitation

Tableau 1. *Coordonnées et écarts types des atomes indépendants* ( $R = 0,069$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )
As(1)	0,0994 (4)	-0,0233 (4)	0,3749 (2)	0,39 (3)
As(2)	0,6754 (4)	0,0668 (4)	0,2029 (1)	0,37 (3)
Mg	0,198 (2)	0,198 (2)	0	0,9 (2)

thermique isotropes et individuels,  $R = 0,069$ .\* Le Tableau 1 indique les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique des trois atomes de l'unité asymétrique. L'introduction de facteurs d'agitation thermique anisotropes n'apporte aucune amélioration notable.

### Description de la structure

Sur les trois types d'atomes: Mg, As(1) et As(2), Mg est en coordinence octaédrique, As(1) et As(2) en coordinence tétraédrique. Ces trois polyèdres ne sont pas réguliers; dans chaque cas l'irrégularité se manifeste surtout au niveau des angles comme le montrent les Tableaux 2 et 3 [angles de liaisons autour de Mg s'écartant de  $90^\circ$  et  $180^\circ$ , angles s'écartant de  $109^\circ$  autour de As(1) et As(2)].

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32392: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. *Distances interatomiques (Å) des atomes proches voisins et écarts types*

	Mg	As(1)	As(2)
Mg	—	2,708 (6); 2,714 (6)	2,923 (7)
As(1)	2,708 (6); 2,714 (6)	—	2,413 (3); 2,428 (3)
As(2)	2,923 (7)	2,413 (3); 2,428 (3)	2,461 (4)

Tableau 3. *Angles (°) entre atomes proches voisins et écarts types*

As(2)—As(1)—As(2)	101,06 (9)	As(1)—Mg—As(1)	94,8 (2)
As(2)—As(1)—Mg	102,0 (2)	As(1)—Mg—As(1)	176,2 (2)
As(2)—As(1)—Mg	114,9 (2)	As(1)—Mg—As(1)	84,22 (6)
As(2)—As(1)—Mg	108,5 (1)	As(1)—Mg—As(2)	94,9 (3)
As(2)—As(1)—Mg	102,6 (2)	As(1)—Mg—As(2)	85,57 (7)
Mg—As(1)—Mg	125,2 (2)	As(1)—Mg—As(1)	84,22 (6)
		As(1)—Mg—As(1)	176,2 (3)
As(1)—As(2)—As(1)	110,9 (1)	As(1)—Mg—As(2)	85,6 (2)
As(1)—As(2)—As(2)	94,6 (1)	As(1)—Mg—As(2)	94,9 (1)
As(1)—As(2)—Mg	114,3 (2)	As(1)—Mg—As(1)	96,9 (2)
As(1)—As(2)—As(2)	97,9 (1)	As(1)—Mg—As(2)	88,70 (6)
As(1)—As(2)—Mg	109,2 (1)	As(1)—Mg—As(2)	90,8 (2)
As(2)—As(2)—Mg	128,1 (1)	As(1)—Mg—As(2)	90,83 (9)
		As(1)—Mg—As(2)	88,7 (2)
		As(2)—Mg—As(2)	179,3 (3)

L'atome Mg a six atomes d'arsenic proches voisins, quatre As(1) et deux As(2). Les quatre distances As(1)—Mg sont égales [moyenne = 2,712 (3) Å]; les deux distances As(2)—Mg sont plus longues de 8% et égales à 2,923 (7) Å. Les trois atomes Mg + 2As(2) sont colinéaires alors que les cinq atomes Mg + 4As(1) ne sont pas coplanaires ( $\pm 0,08$  Å). Toutefois Mg est situé dans le plan moyen défini par les quatre As(1).

L'atome As(1) a deux As(2) et deux Mg proches voisins. Les deux distances As(1)—As(2) sont du même ordre (2,42 Å) bien que significativement différentes selon le test de Student ( $t = 3,77$ ). L'atome As(2) a deux As(1), un As(2) et un Mg proches voisins. Outre les valeurs déjà citées, la distance As(2)—As(2) est de 2,461 (4) Å.

On remarque que les liaisons As(2)—As(1) engendrent des hélices infinies. Ces hélices répétées par les éléments de symétrie du groupe  $P4_12_12$  sont orthogonales deux à deux et respectivement parallèles aux directions **a** et **b** de la maille. Les liaisons As(2)—As(2), légèrement plus longues que les liaisons As(2)—As(1), relient ces chaînes spirales entre elles à raison de quatre liaisons par maille. Cet ensemble de liaisons arsenic—arsenic constitue un enchaînement tridimensionnel et les atomes de magnésium se placent dans les sites pseudo-octaédriques.

A ce stade de la description il est intéressant de comparer la structure de  $MgAs_4$  à celle de  $MgP_4$ .  $MgP_4$  cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial  $P2_1/c$  (von Schnering & Menge, 1976). La maille contient deux motifs formulaires. Comme pour  $MgAs_4$ , on

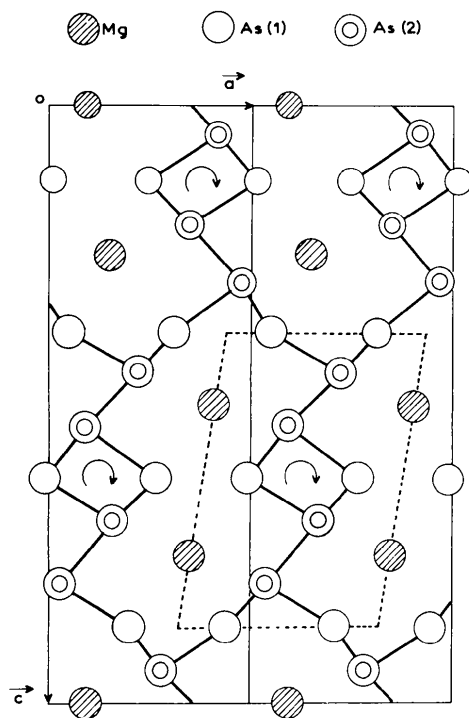


Fig. 1. Projection de  $MgAs_4$  sur le plan (010).

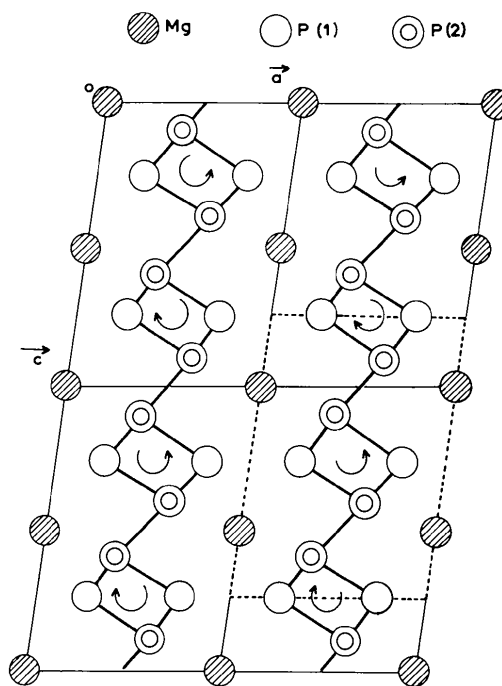


Fig. 2. Projection de  $MgP_4$  sur le plan (010).

retrouve trois types d'atomes: Mg, P(1), P(2) qui ont des coordinences semblables à celles de Mg, As(1), As(2). Là aussi les liaisons P(2)—P(1) engendrent des hélices liées entre elles par les liaisons P(2)—P(2). Mais pour  $MgP_4$  toutes ces hélices sont parallèles à la direction **b** de la maille et l'ensemble des liaisons phosphore—phosphore donne naissance à une structure bidimensionnelle en couches.

Les Figs. 1 et 2 représentent les projections des deux structures sur les plans (010). Un motif semblable se dégage, qui est contenu dans une maille monoclinique de volume moitié de celle de  $MgAs_4$ . La répétition de ce motif se faisant différemment par les éléments de symétrie des groupes  $P4_12_12$  et  $P2_1/c$ , les deux phases  $MgAs_4$  et  $MgP_4$  ne sont pas isotypes.

### Conclusion

Les distances As—As de 2,413, 2,428 et 2,461 Å sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans  $LiAs$  (Cromer, 1959) (2,454 et 2,472 Å) où le réseau d'arsenic est formé d'hélices parallèles non liées entre elles.

Dans  $CaAs_3$  on rencontre certaines distances As—As plus courtes, puisqu'elles sont comprises entre 2,33 et 2,47 Å.

Pour d'autres polyarséniures:  $ZnAs_2$ ,  $NiAs_2$ ,  $CoAs_3$ ,  $RhAs_3$ ,  $IrAs_3$  les valeurs moyennes des distances As—As (respectivement 2,42, 2,43, 2,47 et 2,46 Å) sont semblables.

Si toutes ces valeurs sont comparées à 2,44 et 2,51 Å qui sont les distances As—As de l'arsenic à l'état vapeur As<sub>4</sub> et de l'arsenic à l'état solide (variété rhomboédrique, semi-métallique) on peut avancer, notamment pour MgAs<sub>4</sub>, que les liaisons As—As ont un caractère covalent marqué. Ceci s'accorde avec la valeur 1,21 Å que Pauling (1960) attribue au rayon atomique covalent (liaison simple) de l'arsenic et explique la résistivité électrique élevée (Gérardin, Zanne, Courtois & Aubry, 1976) de MgAs<sub>4</sub> comparée à celle de As semi-métal.

#### Références

- BRICE, J. F., COURTOIS, A., PROTAS, J. & AUBRY, J. (1976). *J. Solid State Chem.* **17**, 393–397.  
BRICE, J. F., GÉRARDIN, R., ZANNE, M., GLEITZER, C. & AUBRY, J. (1975). *Mater. Res. Bull.* **10**, 1237–1242.

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
CROMER, D. T. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 36–41.  
DAHLMANN, W. & VON SCHNERING, H. G. (1973). *Naturwissenschaften*, **60**, 518.  
EL MASLOUT, A., ZANNE, M., JEANNOT, F. & GLEITZER, C. (1975). *J. Solid State Chem.* **14**, 85–90.  
GÉRARDIN, R. & AUBRY, J. (1976). *J. Solid State Chem.* **17**, 239–244.  
GÉRARDIN, R., ZANNE, M., COURTOIS, A. & AUBRY, J. (1976). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **283**, 135–138.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Birmingham: Kynoch Press.  
PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3<sup>ème</sup> édition. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
SCHNERING, H. G. VON & MENGE, G. (1976). *Z. anorg. allgem. Chem.* **422**, 219–225.

*Acta Cryst.* (1977). **B33**, 2094–2097

## Structure Cristalline de l' $\alpha$ -DL-Fucopyrannose

PAR FRANÇOIS LONGCHAMBON ET HÉLÈNE GILLIER-PANDRAUD

UER de Médecine et Biologie Humaine, Université Paris XIII, 74 rue Marcel Cachin, 93000 Bobigny, France

ET PIERRE BECKER

Centre de Mécanique ondulatoire du CNRS, 23 rue du Maroc, 75019 Paris, France

(Reçu le 8 décembre 1976, accepté le 21 décembre 1976)

DL-Fucose crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with  $a = 7.652(4)$ ,  $b = 4.762(1)$ ,  $c = 20.432(6)$  Å,  $\beta = 105.50(6)^\circ$ . The molecules are in the  $\alpha$ -pyranic form. The three-dimensional structure obtained by direct methods was refined by least squares to  $R = 0.045$ . Bond distances, bond angles and hydrogen bonds are in good agreement with other similar determinations.

### Introduction

Parmi les monosaccharides naturels, le galactose, le fucose, la *N*-acétyl-galactosamine jouent, entre autres, un rôle prépondérant dans la constitution des déterminants antigéniques des groupes sanguins H, A et B, aussi avons-nous élucidé les structures cristallines de la *N*-acétyl- $\alpha$ -D-galactosamine (Neuman, Gillier-Pandraud & Longchambon, 1973; Neuman, Gillier-Pandraud, Longchambon & Rabinovich, 1975), de l' $\alpha$ -D-galactose (Ohanessian & Gillier-Pandraud, 1976), du  $\beta$ -D-galactose et de l' $\alpha$ -L-fucose (Longchambon, Ohanessian, Avenel & Neuman, 1975). En raison de la mosaïcité des cristaux de ce dernier composé, la largeur des pics était telle que leur résolution devenait très mauvaise. Compte tenu du rôle biologique important qu'on attribue au fucose, il était indiqué d'entreprendre une nouvelle étude structurale dans de meilleures con-

ditions, en prenant comme point de départ des cristaux centrosymétriques de DL-fucose que nous avons préparés.

### Description de la structure

Les monocristaux obtenus sont en forme de plaquettes allongées rectangulaires et particulièrement transparentes; leur étude sur goniomètre de Weissenberg puis sur diffractomètre automatique a fourni les informations cristallographiques présentées dans le Tableau 1.

Les mesures d'intensités diffractées pour le rayonnement  $Mo K\alpha$ , effectuées pour deux quadrants symétriques de l'espace réciproque, ont permis la constitution d'un ensemble de 1583 réflexions indépendantes. 126