

Fig. 4. Arrangement of polyhedra in Zr_5Si_4 with their centres at $y \approx \frac{3}{4}$.

group of structures where there are two construction elements: trigonal prisms and tungsten-like cubes of Y or rare-earth atoms. For composition R_3T_2 , two structure types of this special group are known: rhombohedral Er_3Ni_2 and tetragonal U_3Si_2 (Le Roy, Moreau, Paccard & Parthé, 1977). Y_5Pt_4 is an example of the composition R_5T_4 . Kripyakevich & Jartiss (1975) have shown that there also exists a second structure with the same composition and the same structural features, namely tetragonal Zr_5Si_4 (Pfeifer & Schubert, 1966). All these structures with centred trigonal prisms may be classified according to the value of the trigonal prism linkage coefficient (Parthé & Moreau, 1977). The trigonal prism linkage coefficient (LC) for the Pu_5Rh_4 and the Zr_5Si_4 structures can be obtained from Table 4.

The essential difference between the Y_5Pt_4 and the Zr_5Si_4 structure may be seen by comparing the (001) projection of Y_5Pt_4 (Fig. 3) with the (010) projection of Zr_5Si_4 (Fig. 4). In Y_5Pt_4 there are infinite slabs similar

to those found in FeB and U_3Si_2 stacked alternately, while in Zr_5Si_4 only fragments of these slabs are arranged alternately in herring-bone fashion.

This work was partly supported by the Swiss National Science Foundation under Project No. 2.004-0.78.

References

- CROMER, D. T. (1977). *Acta Cryst.* B33, 1993–1995.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* A24, 321–324.
 FLACK, H. D. (1975). *J. Appl. Cryst.* 8, 520–521.
 FLACK, H. D. (1977). *Acta Cryst.* A33, 890–898.
 IANDELLI, A. & PALENZONA, A. (1975). *J. Less-Common Met.* 43, 205–209.
 IGLESIAS, J. E. & STEINFINK, H. (1972). *J. Less-Common Met.* 26, 45–52.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 KRIPYAKEVICH, P. I. & JARTISS, V. A. (1975). *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR Ser. A*, 1975, 1129–1131.
 LE ROY, J., MOREAU, J. M., PACCARD, D. & PARTHÉ, E. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2414–2417.
 LE ROY, J., MOREAU, J. M., PACCARD, D. & PARTHÉ, E. (1978). *Acta Cryst.* B34, 9–13.
 PARTHÉ, E. & MOREAU, J. M. (1977). *J. Less-Common Met.* 53, 1–24.
 PFEIFER, H. U. & SCHUBERT, K. (1966). *Z. Metallkd.* 57, 884–888.
 SMITH, G. S., JOHNSON, Q. & THARP, A. G. (1967). *Acta Cryst.* 22, 269–272.
 XRAY system (1976). Version of March 1976. Tech. Rep. TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
 YVON, K., JEITSCHKO, W. & PARTHÉ, E. (1977). *J. Appl. Cryst.* 10, 73–74.

Acta Cryst. (1978). B34, 3318–3320

Structure du Chrome Pentacarbonyle Thiocarbonyle*

PAR J. Y. SAILLARD ET D. GRANDJEAN

Laboratoire de Cristallogénie, associé au CNRS n° 254, Université de Rennes, avenue du Maréchal Leclerc, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 11 mai 1978, accepté le 15 juin 1978)

Abstract. $Cr(CO)_5(CS)$, orthorhombic, $Pnma$, $a = 12.374$ (3), $b = 11.528$ (2), $c = 6.629$ (1) Å, $Z = 4$. The structure was solved by both Fourier and direct methods. Full-matrix least-squares refinement con-

verged at $R = 0.054$ and $R'' = 0.054$ for 846 independent reflexions. Structural disorder between the CS and the five CO groups is observed.

Introduction. La résolution de la structure cristalline de $Cr(CO)_5(CS)$ a été entreprise dans le cadre de l'étude

* Etude Structurale de Dérivés du Chrome (0). IV.

de la liaison chrome—thiocarbonyle entamée par la structure de $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CS})$ (Saillard, Le Borgne & Grandjean, 1975). D'autre part la mise au point d'une méthode de synthèse simple et à bon rendement de composés du type $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) (English, Plowman, Butler, Jaouen, Le Maux & Thépot, 1977) a permis la préparation d'une quantité de produit suffisante pour l'obtention de monocristaux par sublimation.

Le monocristal étudié a été introduit dans un capillaire de Lindeman scellé à ses extrémités pour éviter la sublimation. L'étude préliminaire sur chambre de Weissenberg et de Buerger conduit à des extinctions systématiques compatibles avec le groupe spatial $Pn2_1a$ ou $Pnma$. Le test optique de génération de seconde harmonique n'ayant pas présenté de signal, le groupe centrosymétrique a été considéré comme le plus probable. 1142 intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre Nonius CAD-4 avec anticathode de Mo, monochromateur au graphite, balayage $\omega/2\theta$, angle de balayage $S = 100 + 35 \text{ tg } \theta$ (en 1/100 de degrés), ouverture du compteur $D = 2,0 + 0,5 \text{ tg } \theta$ (en mm). 846 réflexions indépendantes avec $I > \sigma(I)$ ont été conservées.

La structure a été déterminée d'une part par synthèses de Fourier, d'autre part à l'aide des méthodes directes en utilisant le programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Les tests statistiques [distribution des facteurs de structure normalisés,

distribution cumulative $N(z)$] confirment la présence d'un centre de symétrie. Aucune des deux méthodes de résolution ne permet de distinguer l'atome de soufre des atomes d'oxygène. L'absence de taches de surstructure sur les films photographiques permet de conclure à la présence d'un désordre statistique, le groupement CS étant réparti de façon aléatoire sur les six sites de coordination du chrome. La structure de $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CS})$ se présente alors comme isotype de la structure de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (Whitaker & Jeffery, 1967; Jost, Rees & Yelon, 1975). Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotropes des neuf atomes indépendants ont été affinés, le taux d'occupation du soufre étant fixé à $\frac{1}{6}$ sur tous les sites. Les valeurs R et R'' obtenues sont alors 0,150 et 0,153. A ce stade toutes les tentatives d'affinement de taux d'occupation ont échoué (affinement divergent ou non significatif). L'affinement de la constante d'échelle, des coordonnées atomiques et des facteurs de température anisotropes a été tenté avec différents taux d'occupation imposés. Les meilleures valeurs de R et R'' obtenues, respectivement 0,054 et 0,054, ont été trouvées pour les taux d'occupation suivants: 0,8 oxygène + 0,2 soufre sur O(1), O(2) et O(3) et 0,9 oxygène + 0,1 soufre sur O(4) [la notation O(1), O(2), O(3), O(4) désignant les quatre atomes d'oxygène indépendants dans $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (Whitaker & Jeffery, 1967; Jost *et al.*, 1975) a été conservée ici bien que ces atomes soient partiellement de soufre].*

Tableau 1. Paramètres de position atomique en Å ($\times 10^5$)

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	x	y	z
Cr	12894 (5)	25000	6368 (12)
O(1)	26994 (25)	25000	45979 (45)
O(2)	-1177 (27)	25000	-32766 (48)
O(3)	-2273 (18)	44062 (16)	25536 (34)
O(4)	27414 (21)	44270 (21)	-11905 (41)
C(1)	21417 (41)	25000	30104 (84)
C(2)	4379 (43)	25000	-17478 (82)
C(3)	3859 (29)	36619 (29)	17780 (51)
C(4)	21899 (30)	36806 (33)	-5019 (53)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°)

Cr—O(1)	3,153 (3)	Cr—O(3)	3,157 (2)
Cr—O(2)	3,124 (3)	Cr—O(4)	3,103 (2)
C(1)—Cr—C(2)	179,89 (15)	O(2)—Cr—O(3)	90,17 (06)
C(3)—Cr—C(4)	89,90 (15)	O(2)—Cr—O(4)	89,92 (06)
C(3)—Cr—C(4 ⁱ)	179,46 (15)	O(3)—Cr—O(4)	90,17 (06)
O(1)—Cr—O(2)	179,73 (06)	O(3)—Cr—O(3 ⁱ)	88,23 (05)
O(1)—Cr—O(3)	89,64 (05)	O(3)—Cr—O(4 ⁱ)	178,40 (06)
O(1)—Cr—O(4)	90,27 (06)	O(4)—Cr—O(4 ⁱ)	91,42 (07)

Code de symétrie: (i) $x, \frac{1}{2} - y, z$.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33700: 5 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

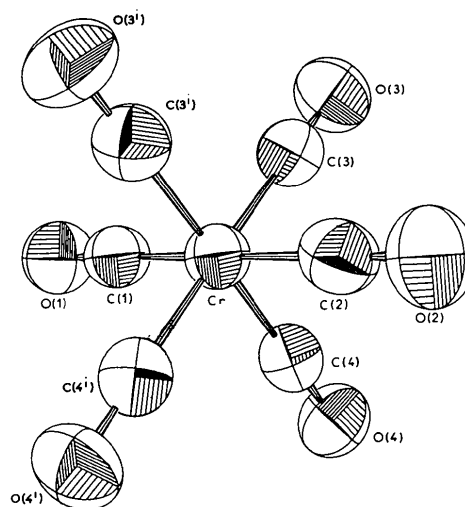


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule. Les atomes notés $\text{C}(X^i)$ et $\text{O}(X^i)$ sont les symétriques de $\text{C}(X)$ et $\text{O}(X)$ par rapport au miroir.

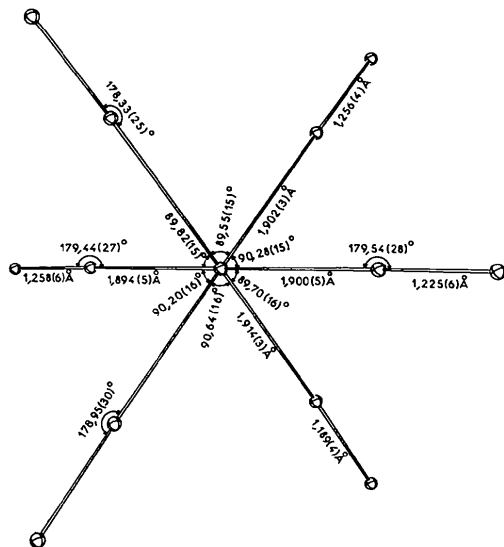


Fig. 2. Longueurs (Å) et angles (°) de liaison. La numérotation des atomes est identique à celles de la Fig. 1.

Le Tableau 1 donne les coordonnées des atomes, le Tableau 2 donne les distances interatomiques et les angles de liaison.

Discussion. La Fig. 1 montre une vue en perspective de la molécule et la Fig. 2 montre les longueurs et les angles de liaison. La géométrie moléculaire est octaédrique. Si on compare les distances interatomiques de $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CS})$ à celles de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (Whitaker & Jeffery, 1967; Jost *et al.*, 1975), on remarque que la présence d'une fraction de CS sur chacun des six sites de coordination du chrome allonge significativement les distances Cr—O et C—O, conséquence d'une augmentation du rayon atomique de 'l'oxygène' dans $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CS})$. Par contre le trop grand désordre statistique ne permet pas de déceler de raccourcissement de la liaison Cr—C dû à l'effet plus fortement liant du thiocarbonyle. La substitution préférentielle du soufre sur O(1), O(2) et O(3) plutôt que sur O(4) peut s'expliquer par l'environ-

Tableau 3. Distances intermoléculaires oxygène—oxygène (Å) les plus courtes relativement à la molécule I (x, y, z)

O(1)···O(2 ^{II})	3,76	O(2)···O(4 ^{VII})	3,48
O(1)···O(2 ^{III})	3,64	O(3)···O(3 ^{VIII})	3,70
O(1)···O(3 ^{III})	3,67	O(3)···O(3 ^{IX})	3,57
O(1)···O(4 ^{II})	3,57	O(3)···O(4 ^{IV})	3,46
O(1)···O(4 ^{IV})	3,62	O(3)···O(4 ^{VIII})	3,51
O(2)···O(3 ^V)	3,53	O(3)···O(4 ^X)	3,48
O(2)···O(3 ^{VI})	3,62	O(4)···O(4 ^{IV})	3,62

Les chiffres romains sont relatifs aux molécules équivalentes suivantes:

(II) $x, y, z + 1$	(VII) $x - \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} - \frac{1}{2}$
(III) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(VIII) $\bar{x}, \bar{y} + 1, \bar{z}$
(IV) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + 1, z + \frac{1}{2}$	(IX) $\bar{x}, \bar{y} + 1, \bar{z} + 1$
(V) $x, y, z - 1$	(X) $x - \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$
(VI) $\bar{x}, y - \frac{1}{2}, \bar{z}$	

nement intermoléculaire, O(4) étant plus proche des atomes d'oxygène des molécules voisines que les autres atomes d'oxygène (Tableau 3).

Nous remercions J. Y. Thépot et G. Jaouen du Laboratoire de Chimie des Organométalliques de Rennes pour la préparation des échantillons et D. Bernard du Laboratoire de Chimie Minérale D, LA n° 254, Rennes, pour le test optique de centrosymétrie.

Références

- ENGLISH, A. M., PLOWMAN, K. R., BUTLER, I. S., JAOUEN, G., LE MAUX, P. & THÉPOT, A. (1977). *J. Organomet. Chem.* **132**, C1–C4.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- JOST, A., REES, B. & YELON, W. B. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2649–2658.
- SAILLARD, J. Y., LE BORGNE, G. & GRANDJEAN, D. (1975). *J. Organomet. Chem.* **94**, 409–416.
- WHITAKER, A. & JEFFERY, J. W. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 977–989.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 3320–3323

Structure of Cesium Neodymium Tetrphosphate

BY H. KOIZUMI AND J. NAKANO

Musashino Electrical Communication Laboratory, Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation, Musashino-shi, Tokyo 180, Japan

(Received 15 March 1978; accepted 20 June 1978)

Abstract. $\text{CsNdP}_4\text{O}_{12}$, monoclinic, $P2_1$, $a = 7.123(2)$, $b = 9.152(3)$, $c = 8.782(2)$ Å, $\beta = 99.72(3)^\circ$, $Z = 2$, $U = 564.23$ Å³, $D_x = 3.49$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 141.6$ cm⁻¹. The helical $(\text{PO}_3)_\infty$ chains, connected by isolated