

Table 3. Bond lengths and contact distances (Å) for  $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ 

Co—C	1.901 (14)	O(1)—O(2)	3.00 (1)
Zn—N	2.089 (9)	O(1)—O(3)	3.08 (2)
C—N	1.135 (13)	O(2)—O(3)	3.60 (3)
Zn—O(1)	2.134 (10)		

Co—C bond distances are quite reasonable when compared with values from the work of Vannerberg (1972), Ludi & Gudel (1968), Ludi, Gudel & Rugg (1970), Ron, Ludi & Engel (1973), Ferrari, Tani & Magnano (1959), Reynhardt & Boeyens (1971), Beall *et al.* (1977), and several others whose published crystal structures are listed in *Bond Index of the Determinations of Inorganic Crystal Structures* (1972–1976). All pertinent bond lengths are listed in Table 3. This investigation of  $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$  lends credence to the proposed model and conclusions proposed by Beall *et al.* (1977).

#### References

- BEALL, G. W., MILLIGAN, W. O., KORP, J. & BERNAL, I. (1977). *Inorg. Chem.* **16**, 2715–2718.
- Bond Index of the Determination of Inorganic Crystal Structures* (1972–1976). Institute for Materials Research, Hamilton, Canada.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- FERRARI, A., TANI, M. E. & MAGNANO, G. (1959). *Gazz. Chim. Ital.* **89**, 2512–2525.
- LARSON, A. C. (1967). US Government Reports 3198, 3259, 3309.
- LUDI, A. & GUDEL, H. U. (1968). *Helv. Chim. Acta*, **51**, 2006–2016.
- LUDI, A., GUDEL, H. U. & RUEGG, M. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 2224–2227.
- MILLIGAN, W. O., UDA, M., BEASLEY, M. L., DILLIN, D. R., BAILEY, W. E. & MCCOY, J. J. (1970). Office of Saline Water Research and Development, Progress Report No. 594.
- PETERSON, S. W. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 70–76.
- RETFERS, J. W. (1889). *Z. Phys. Chem.* **3**, 289–315; *J. Chem. Soc.* **56**, 812–813.
- REYNHARDT, E. C. & BOEYENS, J. C. (1971). *Acta Cryst.* **B28**, 524–529.
- RON, V. G., LUDI, A. & ENGEL, P. (1973). *Chimia*, **27**, 77–81.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination, A Practical Guide*, pp. 454–458. New York: Macmillan.
- VANNERBERG, N.-G. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 2863–2876.
- WEISER, H. B., MILLIGAN, W. O. & BATES, J. B. (1942). *J. Phys. Chem.* **46**, 99–111.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 3561–3564

## Structure Cristalline de l'Hexathiodimétaphosphate d'Argent, $Ag_2P_2S_6$

PAR PATRICK TOFFOLI, PARVIZ KHODADAD ET NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Générale et Minérale, Faculté de Pharmacie, rue J. B. Clément,  
92290 Châtenay-Malabry, France

(Reçu le 12 juin 1978, accepté le 2 août 1978)

$Ag_2P_2S_6$  is monoclinic, space group  $B2/m$ ,  $a = 11.210$  (3),  $b = 6.731$  (2),  $c = 6.998$  (2) Å,  $\gamma = 126.84$  (2)°,  $Z = 2$ . The structure was solved by direct methods and refined by least-squares calculations to a final  $R$  value of 0.033 from 795 independent single-crystal diffractometer data. The Ag atom is tetrahedrally coordinated. The  $P_2S_6$  was found to be a hexathiodimétaphosphate group where the two P atoms are linked by two S bridges.

#### Introduction

L'étude structurale de l'hexathiodimétaphosphate d'argent a été entreprise dans le cadre de l'étude du système ternaire Ag–P–S. La méthode de préparation utilisée consiste à chauffer les éléments, pris en proportions stoechiométriques, dans une ampoule de silice trans-

parente vidée d'air et scellée. On porte le mélange à 573 K pendant un jour, puis à 873 K pendant une semaine. Il se forme un produit de couleur orangée, d'aspect vitreux, qu'un recuit de deux jours vers 573 K permet de faire cristalliser. Le monocristal utilisé a été prélevé dans la préparation ainsi obtenue; il mesure approximativement  $0,10 \times 0,10 \times 0,12$  mm.

**Données cristallographiques. Mesure de l'intensité des réflexions**

Système monoclinique, groupe spatial  $B2/m$ ,  $a = 11,210$  (3),  $b = 6,731$  (2),  $c = 6,998$  (2) Å et  $\gamma = 126,84$  (2)°. La masse volumique déterminée sur un échantillon vitreux est égale à  $3,4 \text{ Mg m}^{-3}$ . Elle permet d'envisager la présence dans la maille de quatre unités formulaires  $\text{AgPS}_3$ . Dans cette hypothèse la masse volumique calculée de produit cristallisé vaut  $3,68 \text{ Mg m}^{-3}$ .

Les extinctions systématiques sont celles des trois groupes spatiaux  $B2$ ,  $Bm$  et  $B2/m$ . La distribution statistique des facteurs de structure normalisés  $E$  présentant les caractéristiques prévues par la théorie pour une structure centrosymétrique, il a été admis, comme hypothèse de travail, que le groupe spatial le plus probable est le groupe  $B2/m$ . Ce groupe a été confirmé, comme cela sera indiqué plus loin, par les résultats obtenus lorsqu'on réalise des affinements dans les trois groupes possibles.

Les dimensions de la maille indiquées ci-dessus ont été déterminées lors des mesures d'intensité avec un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 fonctionnant avec le rayonnement  $\text{Mo K}\alpha$ . [Nombre de réflexions mesurées: 973. Domaine des mesures:  $0 \leq \theta \leq 34,7^\circ$ ,  $-18 \leq h \leq 18$ ,  $0 \leq k \leq 10$ ,  $0 \leq l \leq 11$ . Nombre de réflexions conservées pour l'affinement de la structure: 795; ces réflexions ont des intensités  $I$  telles que  $I > 2\sigma(I)$ . Indices des réflexions choisies pour vérifier périodiquement la stabilité des conditions dans lesquelles les mesures d'intensité ont été effectuées: 012, 222 et 004. Ecart-type relatif moyen sur les facteurs de structure correspondant à ces réflexions:  $8 \times 10^{-3}$ .]

**Détermination de la structure**

La structure a été résolue par la méthode de l'addition symbolique avec le programme *LSAM* (Germain & Woolfson, 1968). Celle-ci a fait intervenir 100 facteurs de structure normalisés  $E$  de modules supérieurs ou égaux à 1,70. La synthèse de Fourier de la densité électronique, calculée avec les signes proposés par l'une des quatre solutions obtenues, a permis de positionner tous les atomes de l'unité asymétrique. Les atomes de phosphore et de soufre ont pu être identifiés sans

ambiguïté grâce à leurs environnements respectifs. Les facteurs de diffusion utilisés au cours de l'affinement avec le programme des moindres carrés de Busing, Martin & Levy (1962) sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tous les atomes étant affectés de coefficients d'agitation thermique anisotrope, la valeur finale obtenue pour le facteur  $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$  est égal à 0,033.\* Les affinements réalisés en admettant comme groupe spatial, soit le groupe  $B2$ , soit le groupe  $Bm$ , divergent. Compte tenu de la valeur du coefficient d'absorption linéaire du produit étudié pour le rayonnement utilisé ( $\mu = 6.18 \text{ mm}^{-1}$ ) et des dimensions du cristal, il n'a pas été fait de correction d'absorption.

**Description de la structure**

Les coordonnées atomiques relatives sont indiquées dans le Tableau 1. La maille contient quatre atomes d'argent [positions 4(g)], quatre atomes de phosphore [positions 4(i)] et 12 atomes de soufre [positions 4(i) et 4(h)]. La composition du produit peut donc s'exprimer par la formule  $\text{AgPS}_3$ , laquelle sera écrite  $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{S}_6$  en raison de la présence dans la structure de groupements hexathiodimétaphosphate  $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ . De tels groupements ont déjà été rencontrés dans  $\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$  (Bouchetière, Toffoli, Khodadad & Rodier, 1978). Ils sont formés de deux tétraèdres  $\text{PS}_4$  qui mettent en commun une de leurs arêtes; autrement dit, les deux atomes de phosphore autour desquels ils sont construits sont reliés par deux 'ponts-soufre', alors que dans le groupement hexathiohypodiphosphate  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ , présent aussi dans  $\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ , les deux atomes de phosphore sont unis directement l'un à l'autre.

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur la face (001) et la Fig. 2 le groupement  $\text{P}_2\text{S}_6$ . La géométrie de ce dernier est très voisine de celle du même groupement contenu dans  $\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ . Dans les deux cas, les atomes de soufre sont situés dans des plans orthogonaux dont l'intersection est la droite joignant les deux atomes de phosphore. Toutefois, le groupement contenu dans  $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{S}_6$  présente les particularités suivantes:

– Les atomes de soufre des ponts P–S–P sont situés sur un axe binaire et sont symétriques l'un de l'autre par rapport à la droite P–P.

– Les angles S(1)–P–S(2) et S(3)–P–S(2) ont pratiquement la même valeur (110,76 et 110,50°); il en est de même pour les distances P–S(1) et P–S(3) (2,003 et 1,984 Å). Il en résulte que le groupement

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives* ( $\times 10^4$ )

		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ag	4(g)	0	0	2715 (1)
S(1)	4(i)	1818 (2)	469 (3)	0
S(2)	4(h)	0	5000	2790 (2)
S(3)	4(i)	2905 (2)	6420 (3)	0
P	4(f)	3455 (1)	4085 (2)	0

\* 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 33868: 9 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.

$P_2S_6$ , dont la symétrie est  $2/m$ , admet en première approximation la symétrie  $mmm$ . Les distances S—P et les angles S—P—S qui le concernent sont rapportés dans le Tableau 2(a).

On observe également, comme dans les autres composés thiophosphorés, que les liaisons P—S des 'ponts' P—S—P (2,120 Å) sont plus longues que celles relatives aux atomes de soufre liés à un seul atome de

phosphore (1,994 Å). Les longueurs trouvées pour ces deux types de liaisons sont d'ailleurs très voisines de celles de leurs homologues dans  $Ag_4P_2S_7$  (Toffoli, Khodadad & Rodier, 1977) (2,125 et 2,030 Å) ou dans  $Zn_4(P_2S_6)_3$  (2,119 et 1,996 Å).

L'atome d'argent a pour proches voisins quatre atomes de soufre qui réalisent un tétraèdre très distordu puisque les angles S—Ag—S vont de  $89,0$  à  $137,1^\circ$  (Tableau 2b). Les distances Ag—S mesurent 2,66 Å environ; elles sont du même ordre de grandeur dans  $Ag_4P_2S_7$  (2,54 à 2,72 Å) ou dans la variété  $\alpha$  de  $Ag_2S$  (2,49 à 2,69 Å) (Wyckoff, 1963). Les quatre atomes de soufre qui entourent l'atome d'argent appartiennent à quatre groupements  $P_2S_6$  différents. L'agencement de ces quatre groupements est représenté sur la Fig. 3.

Les tétraèdres  $AgS_4$  forment deux colonnes. Les atomes d'argent de la première sont situés sur l'axe  $c$  et ceux de la seconde sur une droite parallèle à  $c$  qui coupe le plan (001) au point de coordonnées  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ . La Fig. 4 représente la projection de ces deux colonnes de tétraèdres sur le plan  $(1\bar{1}0)$ .

Les atomes de soufre S(1) et S(3) sont liés chacun à un atome de phosphore et à deux atomes d'argent. Les valeurs des angles Ag—S—P et Ag—S—Ag sont données dans le Tableau 2(c). L'atome de soufre S(2) unit les deux atomes de phosphore d'un groupement  $P_2S_6$  et

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons ( $^\circ$ )

(a) Le groupement $P_2S_6$				
P—S(1)	2,003 (2)	(2)*	S(2 <sup>I</sup> )—S(2 <sup>III</sup> )	3,094 (3)
P—S(3)	1,984 (2)	(2)	S(1)—S(2 <sup>I</sup> )	3,393 (2) (2)
P—S(2 <sup>I</sup> )	2,120 (2)	(4)	S(1)—S(3)	3,417 (3)
P—P <sup>II</sup>	2,899 (3)		S(2 <sup>I</sup> )—S(3)	3,373 (2) (2)
S(1)—P—S(2 <sup>I</sup> )	110,76 (6)	(4)		
S(1)—P—S(3)	117,97 (9)	(2)		
S(2 <sup>I</sup> )—P—S(3)	110,50 (6)	(4)		
S(2 <sup>I</sup> )—P—S(2 <sup>III</sup> )	93,71 (8)	(2)		
P—S(2 <sup>I</sup> )—P <sup>II</sup>	86,29 (8)	(2)		
(b) L'environnement de l'argent				
Ag—S(1)	2,664 (1)	(2)		
Ag—S(3 <sup>IV</sup> )	2,663 (1)	(2)		
S(1)—Ag—S(1 <sup>V</sup> )	106,22 (5)			
S(1)—Ag—S(3 <sup>IV</sup> )	97,11 (4)	(2)		
S(1)—Ag—S(3 <sup>VI</sup> )	137,12 (5)	(2)		
S(3 <sup>IV</sup> )—Ag—S(3 <sup>VI</sup> )	88,96 (6)			
(c) L'environnement des atomes de soufre				
Ag—S(1)—P	100,99 (6)	(2)		
Ag—S(1)—Ag <sup>V</sup>	73,78 (5)			
Ag—S(3 <sup>IV</sup> )—P <sup>IV</sup>	103,00 (6)	(2)		
Ag—S(3 <sup>IV</sup> )—Ag <sup>VII</sup>	91,04 (6)			

Code de symétrie

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

\* Le chiffre (2) ou (4) indique que la distance ou l'angle auprès duquel il est placé intervient deux ou quatre fois.

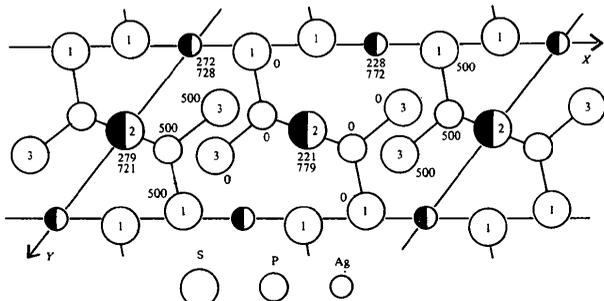


Fig. 1. Projection de la structure sur la face (001). Le nombre inscrit auprès de chacun des atomes indique sa coordonnée relative  $z$  en millièmes.

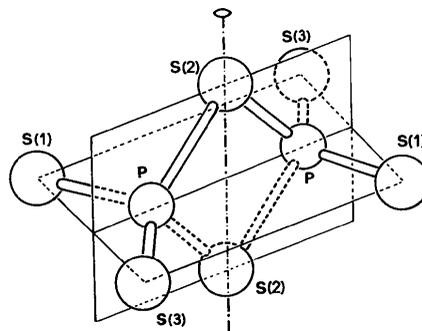


Fig. 2. Groupement hexathiodimétaphosphate  $P_2S_6$ .

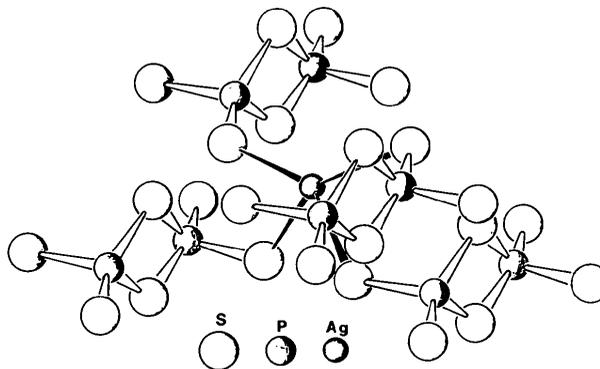


Fig. 3. Association de quatre groupements  $P_2S_6$  par l'intermédiaire de l'atome d'argent.

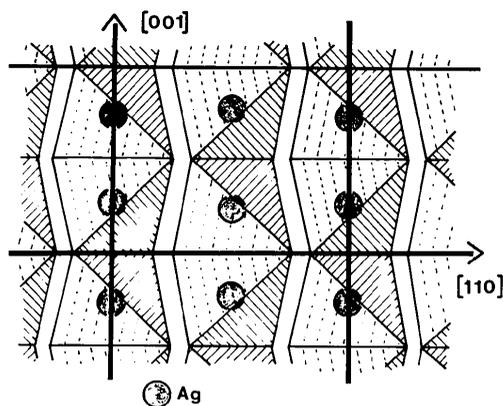


Fig. 4. Projection sur la face (110) des chaînes de tétraèdres de soufre environnant les atomes d'argent.

n'est lié à aucun atome d'argent. On retrouve les mêmes environnements pour les atomes de soufre de  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ .

L'étude structurale de  $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{S}_6$  montre qu'il ne s'agit pas, comme le supposent Thilo & Ladwig (1962), d'un

thiopolyphosphate de type  $(\text{AgPS}_3)_x$  apparenté au polyphosphate  $(\text{AgPO}_3)_x$  décrit par Jost (1961), mais d'un dimétaphosphate substitué.

#### Références

- BOUCHETIÈRE, M., TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 384–387.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GERMAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 61–66. Birmingham: Kynoch Press.
- JOST, K. H. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 779–784.
- THILO, E. & LADWIG, G. (1962). *Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin*, **4**, 720–724.
- TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1492–1494.
- WYCKOFF, R. W. G. (1963). *Crystal Structures*, Tome 1, 2ème éd. New York: John Wiley.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 3564–3568

## Etude Structurale des Oxysulfures de Cérium(III) et Cérium(IV).

### I. Structure Cristalline de l'Oxysulfure de Cérium $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$

PAR JÉRÔME DUGUÉ, DANIEL CARRÉ ET MICHELINE GUITTARD

Laboratoire de Physique et Laboratoire de Chimie Minérale Structurale (Laboratoire associé au CNRS n° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de l'Université René Descartes, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 11 mai 1978, accepté le 25 juillet 1978)

Cerium tetraoxide trisulphide,  $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$ , is orthorhombic, space group *Pbam*, with unit-cell constants  $a = 6.851$  (1),  $b = 14.529$  (4),  $c = 3.958$  (1) Å and  $Z = 2$ . The crystal structure has been solved from Syntex automatic diffractometer data, using Patterson and Fourier syntheses, and refined by the least-squares method to a final *R* value of 0.044. The structure, closely related to the  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  type, is built from  $(\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3)_n$  double layers, parallel to (010); these double layers are related to each other by the crystallographic *a* glide planes, normal to the [010] axis, acting as shear planes in the  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  structure. One of the two  $\text{Ce}^{\text{III}}$  atoms of the  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  type is replaced by a  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  atom [mean interatomic distance  $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{—O}$  2.23 Å];  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  and  $\text{Ce}^{\text{III}}$  atoms are respectively in seven- and eightfold coordinations.

#### Introduction

Zachariasen (1948, 1949) a décrit les oxysulfures des terres rares  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  et  $\text{Ce}$ ) et résolu leur structure à partir d'un diffractogramme de poudre; la maille cristalline de ces composés possède une symétrie trigonale (groupe spatial *P3m1*); Morosin (1973) confirme la structure par une étude sur monocristal

d'oxysulfure de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $R = 0,031$ ). Khodadad, Tek, Flahaut & Domange (1965) ont montré que, à côté de ces composés  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ , il existe des oxysulfures de terres rares  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Pr}$  et  $\text{Nd}$ ) caractérisés par la présence d'un groupement disulfure S—S; ils n'ont pu mettre en évidence un tel composé avec le cérium. Dans ces deux types d'oxysulfure, la terre rare étant à l'état trivalent, le comporte-