

- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 72–98, 102, 149–150. Birmingham: Kynoch Press.
- IUPAC–IUB COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE (1970). *J. Mol. Biol.* **52**, 1–17.
- JOHNSON, C. K. (1970a). Annual Progress Report ORNL-4581, pp. 133–134. Chemistry Division, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- JOHNSON, C. K. (1970b). *ORJFLS*. Unpublished.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP II*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KOESTER, L. (1977). *Springer Tracts in Modern Physics*, Vol. 80, *Neutron Physics*, edited by G. HÖHLER, pp. 1–55. Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
- LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580–584.
- MCMULLAN, R. K., ANDREWS, L. C., KOETZLE, T. F., REIDINGER, F., THOMAS, R. & WILLIAMS, G. J. B. (1976). *NEXDAS*. Neutron and X-ray Data Acquisition System. Unpublished.
- PALENIK, G. J. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 2744–2749.
- SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.
- SEILER, P. & DUNITZ, J. D. (1979a). *Acta Cryst.* **B35**, 1068–1074.
- SEILER, P. & DUNITZ, J. D. (1979b). *Acta Cryst.* **B35**, 2020–2032.
- SHULL, C. G. (1972). Personal communication.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- STRUCHKOV, YU. T., ANDRIANOV, V. G., SAL'NIKOVA, T. N., LYATIFOV, I. F. & MATERIKOVA, R. B. (1978). *J. Organomet. Chem.* **145**, 213–223.
- TAKUSAGAWA, F. (1977). *PEAK*. Unpublished.
- TAKUSAGAWA, F. & KOETZLE, T. F. (1979a). *Acta Cryst.* **B35**, 1074–1081.
- TAKUSAGAWA, F. & KOETZLE, T. F. (1979b). Abstr. Am. Crystallogr. Assoc. Winter Meet. Honolulu, Hawaii, PB36, p. 91.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2896–2899

Structure Cristalline de l'Hexachlorotellurate(IV) de Bis(pyridinium)

PAR P. KHODADAD

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

B. VIOSSAT

Laboratoire de Chimie Générale, UER de Médecine et Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes, 86034 Poitiers CEDEX, France

ET P. TOFFOLI ET N. RODIER

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

(Reçu le 26 février 1979, accepté le 25 juillet 1979)

Abstract

$[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]_2[\text{TeCl}_6]$ is monoclinic, space group $B2/m$. $a = 12.882$ (6), $b = 8.004$ (3), $c = 8.470$ (2) Å and $\gamma = 96.84$ (4)°. $Z = 2$. $D_m = 1.92$ (2), $D_c = 1.91$ Mg m⁻³. The crystal structure was determined from single-crystal Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer data. The final R is 0.034 for 1091 independent reflections. The TeCl_6^{2-} ions constitute layers which alternate with double layers of $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$ ions. The position of the nitrogen atom in the pyridinium ring is discussed.

Introduction

L'hexachlorotellurate de bis(pyridinium) a été préparé par action de l'acide chlorhydrique concentré sur le

dioxyde de tellure TeO_2 , et addition de pyridine à la solution ainsi obtenue. Il cristallise dans le système monoclinique. Les dimensions de la maille indiquées ci-dessus ont été déterminées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf–Nonius CAD-4 utilisant le rayonnement $\text{Mo } K\alpha$. Elles sont relativement voisines des dimensions indiquées par Aynsley & Hazell (1963) et par Khodadad (1965).

Les extinctions systématiques autorisent les trois groupes spatiaux $B2$, Bm et $B2/m$. L'étude de monocristaux à l'aide d'un goniomètre optique à deux cercles a permis de montrer que les faces se correspondent deux à deux, d'une part par un axe binaire, d'autre part par un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe binaire. Le groupe spatial le plus vraisemblable est donc le groupe $B2/m$. Ce groupe a d'abord été confirmé, comme cela sera précisé ci-après, par le fait que les

affinements réalisés dans les deux autres groupes n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Une nouvelle confirmation a été obtenue en comparant, à l'aide du dispositif imaginé par Jerphagnon (1972), l'action du rayonnement émis par un laser à néodyme sur la poudre de quartz d'une part et sur la poudre du produit étudié d'autre part. L'expérience, réalisée au Centre National d'Etudes des Télécommunications, a montré que la structure de $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]_2[\text{TeCl}_6]$ est centrosymétrique, donc que son groupe spatial est le groupe $B2/m$.

Mesure de l'intensité des réflexions

Le cristal utilisé peut, dans une approximation très grossière, être assimilé à un cube de 0,15 mm d'arête. 1104 réflexions, obtenues avec le rayonnement $\text{Mo K}\alpha$, ont été mesurées avec le diffractomètre automatique mentionné ci-dessus. Elles appartiennent au domaine défini par les relations: $0 \leq \theta \leq 28^\circ$; $-16 \leq h \leq 16$; $0 \leq k, l \leq 10$. 1091 vérifient la relation $I > 2\sigma(I)$; elles ont été conservées pour la résolution et l'affinement de la structure et leurs intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Dans le but de vérifier la stabilité du cristal et des conditions de fonctionnement du diffractomètre, les réflexions d'indices $13\bar{1}$, 030 et $12\bar{1}$ ont été mesurées toutes les 150 réflexions. L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure qui leur correspondent est égal à $6,9 \times 10^{-3}$.

Résolution et affinement de la structure

La maille contient deux unités formulaires, donc deux atomes de tellure auxquels ont été attribuées les positions $2(a)$. La densité électronique a alors permis de localiser successivement les atomes de chlore [positions $4(i)$ et $4(g)$] et le groupement pyridinium. Tous les atomes de ce groupement occupent les positions générales $8(j)$. Il en résulte que les quatre atomes d'azote présents dans la maille ne peuvent être distingués des atomes de carbone. Les coordonnées des atomes d'hydrogène ont été calculées *a priori*. Il a été ensuite vérifié que les positions ainsi déterminées correspondaient à des maximums de la série de Fourier des différences ($F_o - F_c$) obtenue en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes déjà connus. Le coefficient d'agitation thermique isotrope affecté à chaque atome d'hydrogène est celui de l'atome auquel il est lié. Ce coefficient n'a pas été soumis à l'affinement. La valeur finale du facteur $R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$ est égale à 0,034.*

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34697: 8 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.

Si l'on admet pour groupe spatial, le groupe $B2$ ou le groupe Bm , les valeurs obtenues pour le facteur R ne diffèrent pas sensiblement de celle indiquée précédemment. Par contre, les distances interatomiques présentent alors une dispersion anormale. C'est le cas en particulier dans le groupement pyridinium où l'on trouve, pour les distances entre atomes voisins, des valeurs comprises entre 1,28 et 1,53 Å dans l'hypothèse du groupe $B2$ et entre 1,16 et 1,64 Å dans l'hypothèse du groupe Bm .

Tous les calculs ont été effectués avec le programme de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de diffusion introduits dans ce programme sont ceux que Cromer & Waber (1974) ont proposés pour les atomes neutres.

Les coordonnées atomiques relatives sont rapportées dans le Tableau 1. Les Tableaux 2(a) et 2(b) indiquent respectivement les caractéristiques géométriques (distances interatomiques et angles des liaisons) de l'ion TeCl_6^{2-} et de l'ion pyridinium.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température (\AA^2) et écarts-type

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq}
Te	0	0	0	3,10 (2)
Cl(1)	0,0763 (2)	0,3057 (2)	0	5,00 (9)
Cl(2)	-0,1811 (2)	0,0987 (3)	0	6,0 (1)
Cl(3)	0	0	0,2985 (2)	5,54 (9)
C(1)	0,3430 (5)	0,2771 (7)	0,0766 (9)	6,0 (3)
C(2)	0,3579 (5)	0,420 (1)	0,1603 (9)	6,4 (3)
C(3)	0,3713 (5)	0,5693 (8)	0,0819 (9)	6,3 (3)
				B_l
H(C1)	0,379 (6)	0,206 (9)	0,127 (9)	6,7
H(C2)	0,372 (6)	0,41 (1)	0,28 (1)	7,7
H(C3)	0,345 (6)	0,69 (1)	0,12 (1)	7,2

Tableau 2. Distances interatomiques (\AA) et angles des liaisons ($^\circ$) et écarts-type

(a) Environnement de l'atome de tellure			
Te-Cl(1)	2,535 (2) [2]*	Cl(1)-Te-Cl(2)	88,42 (7) [2]
Te-Cl(2)	2,543 (2) [2]	Cl(1)-Te-Cl(2) [†]	91,58 (7) [2]
Te-Cl(3)	2,529 (2) [2]	Cl(3)-Te-Cl(1)	90,00 [4]
Moyenne	2,535	Cl(3)-Te-Cl(2)	90,00 [4]
(b) Groupement pyridinium			
C(1)-C(1')	1,30 (2)	C(1')-C(1)-C(2)	122,0 (4) [2]
C(1)-C(2)	1,34 (1) [2]	C(1)-C(2)-C(3)	118,9 (7) [2]
C(2)-C(3)	1,36 (1) [2]	C(2)-C(3)-C(3')	119,2 (4) [2]
C(3)-C(3')	1,39 (1)		
C(1)-H(C1)	0,88 (8) [2]		
C(2)-H(C2)	1,02 (9) [2]		
C(3)-H(C3)	1,08 (8) [2]		

* Les chiffres 2 ou 4 indiquent que les distances ou les angles auprès desquels ils sont placés interviennent deux fois ou quatre fois dans l'environnement de l'atome de tellure ou dans le groupement pyridinium.

† Code de symétrie: (i) x, y, z ; (ii) \bar{x}, \bar{y}, z .

Description de la structure et discussion

Les Figs. 1 et 2 représentent les projections de la structure d'une part sur le plan (100), d'autre part sur le plan (010). Les dénominations adoptées pour désigner les atomes sont indiquées sur la Fig. 2. Les trois atomes indépendants dont dérive le groupement pyridinium ont été nommés C(1), C(2) et C(3), bien que l'azote soit présent au moins sur l'un de ces sites.

La Fig. 1 montre que la structure peut être considérée comme formée de couches d'ions TeCl_6^{2-} séparées par des doubles couches d'ions pyridinium. Les premières admettent comme plans moyens les plans $y = 0$ et les secondes les plans $y = 0,42$ et $y = 0,57$.

L'atome de tellure, placé à l'intersection d'un axe binaire et d'un plan de symétrie, est lié à six atomes de chlore qui forment un octaèdre presque régulier. Les distances $\text{Te}-\text{Cl}$ ont des valeurs très voisines les unes

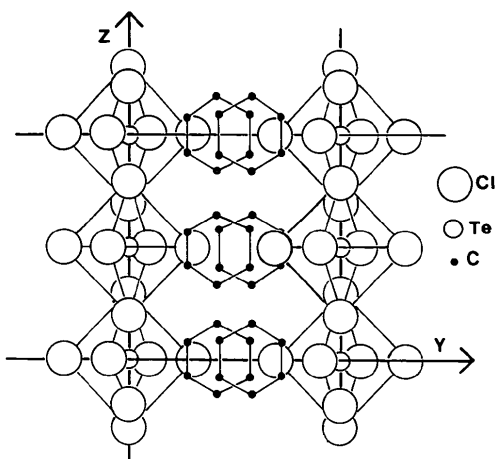


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (100).

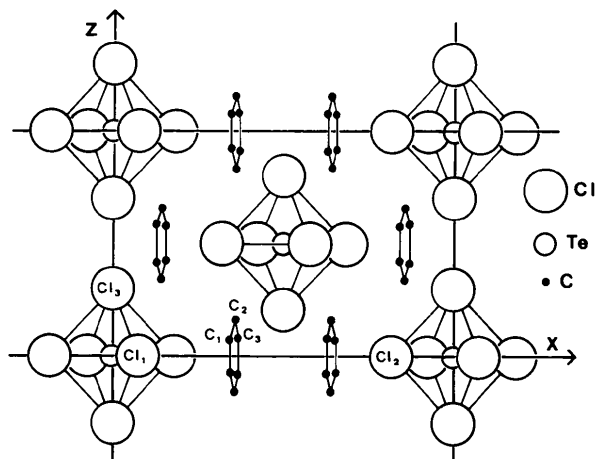


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan (010) et nomenclature atomique.

des autres et très voisines de celles de leurs homologues dans les composés $M_2\text{TeCl}_6$ ($M = \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$ et Tl) (Wyckoff, 1965); elles admettent pour longueur moyenne 2,535 Å. Toutefois, les angles $\text{Cl}(1)-\text{Te}-\text{Cl}(2)$ et $\text{Cl}(1)-\text{Te}-\text{Cl}(2^{\text{II}})$ diffèrent de 90° de quantités nettement supérieures aux incertitudes. Autrement dit, l'ion TeCl_6^{2-} ne constitue pas un polyèdre aussi régulier que ceux réalisés par les ions MX_6^{2-} dans les composés isotopes de K_2PtCl_6 ou par TeBr_6^{2-} dans K_2TeBr_6 (Brown, 1964). Cette déformation est sans doute en relation avec la structure et les dimensions de l'ion pyridinium, lequel ne peut guère être comparé aux ions monoatomiques ou à l'ion ammonium que par sa charge. La géométrie de TeCl_6^{2-} peut, par contre, être rapprochée de celle de SnCl_6^{2-} dans $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_6$. En effet, dans l'un des plans passant par l'atome d'étain et par quatre sommets de l'octaèdre, les angles $\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl}$ formés par deux atomes de chlore voisins s'écartent légèrement de la valeur idéale ($89,73$ et $90,27^\circ$).

Dans le noyau pyridinium, les distances interatomiques sont comparables à celles rencontrées par Bak, Hansen-Nygaard & Rastrup-Andersen (1958) dans la pyridine ou par Jeannin, Jeannin & Lavigne (1976) dans le μ -dimercaptobenzothiazolato(*N,S*)-bis-[dicarbonyl(pyridine)ruthénium(I)](*Ru-Ru*)-pyridine (1/1). Le fait que carbone et azote ne puissent être distingués suggère l'idée d'une répartition statistique de l'atome d'azote sur les six sommets du noyau pyridinium. C'est la raison pour laquelle C(1), C(2) et C(3) ont d'abord été associés à des facteurs de diffusion dérivant de ceux des atomes d'azote et de carbone par la relation $f = (f_N + 5f_C)/6$. Cependant, on observe que les liaisons réalisées par C(1) sont légèrement plus courtes que celles formées par C(2) et C(3). Ainsi, on trouve 1,30 (1) Å pour $\text{C}(1)-\text{C}(1^{\text{I}})$, 1,34 (1) Å pour $\text{C}(1)-\text{C}(2)$, 1,36 (1) Å pour $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ et 1,39 (1) Å pour $\text{C}(3)-\text{C}(3^{\text{I}})$. Dans la mesure où ces différences de longueurs peuvent avoir une signification physique, on peut les interpréter en admettant que le site C(1) est occupé moitié par l'azote, moitié par le carbone ou, pour le moins, que la présence d'azote sur C(1) est beaucoup plus importante que sur les deux autres sites. Afin de tenir compte de ce résultat, il a été admis, dans le dernier affinement, que le carbone est seul présent sur C(2) et C(3) et que C(1) est partagé à égalité entre azote et carbone.

La cohésion de la structure paraît due essentiellement aux attractions électrostatiques qui s'exercent entre les deux types d'ions. Néanmoins, la distance $\text{C}(1)-\text{Cl}(3)$ (3,324 Å) et l'angle $\text{C}(1)-\text{H}(\text{Cl}) \cdots \text{Cl}(3)$ (121°) ne semblent pas incompatibles avec l'existence d'une liaison hydrogène que la présence d'une forte proportion d'azote sur le site C(1) rend d'autant plus vraisemblable. On observe que cette liaison ne peut pas expliquer la déformation de l'ion TeCl_6^{2-} . En effet, elle est réalisée par Cl(3) alors que la déformation concerne essentiellement les sommets occupés par Cl(1) et Cl(2)

et situés dans un plan perpendiculaire à l'axe Cl(3)—Te—Cl(3').

Nous remercions M Le Person et Mme Chavignon du Centre National d'Etudes des Télécommunications (Laboratoire de Bagneux) pour l'aide qu'ils nous ont apportée lors de la détermination du groupe spatial.

Références

- AYNSLEY, E. E. & HAZELL, A. C. (1963). *Chem. Ind. (London)*, pp. 611–612.
- BAK, B., HANSEN-NYGAARD, L. & RASTRUP-ANDERSEN, J. (1958). *J. Mol. Spectrosc.* **2**, 361–364.
- BROWN, I. D. (1964). *Can. J. Chem.* **42**, 2758–2767.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Tome IV., p. 72. Birmingham: Kynoch Press.
- JEANNIN, S., JEANNIN, Y. & LAVIGNE, G. (1976). *Transition Met. Chem.* **1**, 186–191.
- JERPHAGNON, J. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 262–267.
- KHODADAD, P. (1965). *Ann. Chim. (Paris)*, **10**, 83–104.
- WYCKOFF, R. W. G. (1965). *Crystal Structures*, Tome 3, pp. 341–344. New York: Interscience.

Acta Cryst. (1979). B35, 2899–2904

Etude Structurale des Carbonates Complexes de Thorium et de Cérium. V.* Structure Cristalline du Tricarbonatotrifluorothorate(IV) de Guanidinium, [C(NH₂)₃]₅[Th(CO₃)₃F₃]

PAR STAVROS VOLIOTIS†

Laboratoire de Chimie Minérale, associé au CNRS, Université Paris VII, 75221 Paris CEDEX 05, France
et Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie,
75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 29 mars 1979, accepté le 25 juillet 1979)

Abstract

Crystals of guanidinium tricarbonatotrifluorothorate(IV), 5CH₆N₃⁺.C₃F₃O₉Th⁵⁻, are orthorhombic, space group *P*2₁2₁2₁, with four formula units per cell, and cell dimensions *a* = 9.53 (2), *b* = 29.79 (3), *c* = 9.11 (2) Å, *V* = 2588 Å³, *d*_m = 1.95, *d*_x = 1.97 Mg m⁻³. The crystal structure has been determined by Patterson and Fourier syntheses, and refined by full-matrix least-squares calculations, with anisotropic temperature factors, and full corrections for anomalous dispersion for the Th atom only. The final *R* value for 5850 reflexions was 0.069. Absorption and extinction corrections were not made. Th atoms are surrounded by three bidentate carbonate groups and three F atoms, with coordination number nine. The polyhedron can be described as an irregular mono-capped square antiprism. The average distances are: Th—O = 2.51 (2) and Th—F = 2.29 (1) Å.

Introduction

Le présent travail fait partie d'une étude générale portant sur les carbonates complexes de thorium et de cérium (Voliotis, Rimsky & Faucherre, 1975). Une recherche récente sur les carbonatofluorothorates(IV) et cérites(IV) a permis de mettre en évidence des composés du type [C(NH₂)₃]₅[M(CO₃)₃F₃], où *M* = Th^{IV}, Ce^{IV} (Dervin & Fromage, 1975). Dans ce complexe mixte, deux ions CO₃²⁻ des pentacarbonates [M(CO₃)₅]⁶⁻, déjà étudiés, sont substitués par trois ions fluorures.

L'étude structurale de ce type de complexe devrait nous apporter des renseignements complémentaires sur les types de configurations géométriques adoptées par le thorium et le cérium dans leurs complexes. Elle devrait aussi nous fournir, par analogie, des renseignements sur la structure des carbonates complexes des lanthanides.

Les cristaux du complexe sont incolores et le faciès est celui d'un petit prisme allongé suivant la direction *c* de symétrie 222 (Fig. 1). Une étude préliminaire aux rayons X, effectuée sur chambre photographique, confirme la symétrie orthorhombique. L'absence sys-

* Part IV: Voliotis & Rimsky (1975).

† Adresse actuelle: Laboratory of Instrumental Analysis, University of Patras, Patras, Greece.