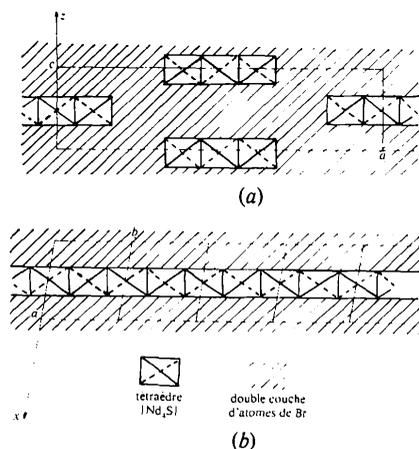


Fig. 1. Projection parallèle à (010).

Fig. 2. Comparaison schématique des structures (a) $\text{Nd}_4\text{Br}_6\text{S}_3$ et (b) NdBrS .

NdBrS . Les atomes de néodyme notés Nd(1), sur la lisière du ruban, sont entourés par deux atomes de soufre et cinq atomes de brome. Dans les deux cas, on retrouve un polyèdre à sept sommets autour de la terre rare: les atomes de néodyme présentent donc la coordinence sept. Les atomes de soufre ont la coor-

dinance quatre alors que les atomes de brome ont des coordinences plus variables, égales à quatre, cinq ou six.

Les distances néodyme-soufre et néodyme-brome sont semblables à celles qui ont été trouvées dans NdBrS (Tableau 2).

Les rubans contenant les atomes de soufre et de néodyme sont décalés de $(a + c)/2$ les uns par rapport aux autres (Fig. 1) et sont séparés entre eux, dans la direction Oz , par une double couche d'atomes de brome semblable à celle que l'on retrouve dans la structure NdBrS .

Dans la structure NdBrS alternent les feuillets formés de tétraèdres $[\text{Nd}_4\text{S}]$ et les feuillets formés par la double couche d'atomes de brome. La structure de $\text{Nd}_4\text{Br}_6\text{S}_3$ paraît donc dérivée de la précédente par un cisaillement périodique perpendiculaire au plan des feuillets, qui se produit tous les trois tétraèdres $[\text{Nd}_4\text{S}]$ et introduit une translation du réseau de $c/2$ le long de Oz (Fig. 2).

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1971). *ORXFLS* 3. Report ORNL-TM-271. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DAGRON, C. & THEVET, F. (1979). *C. R. Acad. Sci. A* paraître.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* B24, 91-96.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 72-98. Birmingham: Kynoch Press.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1014-1018.
- SAVIGNY, N., ADOLPHE, C., ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1532-1535.
- TULINSKY, A., WORTHINGTON, C. R. & PIGNATARO, E. (1959). *Acta Cryst.* 12, 623-626.

Acta Cryst. (1980). B36, 2932-2935

Structure du Tétrachloroaurate(III) de Potassium Dihydraté

PAR FRANÇOIS THÉOBALD ET HÉDI OMRANI

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Besançon, 25030 Besançon, France

(Reçu le 3 janvier 1980, accepté le 29 juillet 1980)

Abstract

The crystal structure of potassium tetrachloroaurate(III) dihydrate, $\text{K}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, has been established. [Orthorhombic, $a = 11.639$ (4), $b = 10.012$ (3), $c = 7.548$ (2) Å, $Z = 4$, $V = 879.6$ Å³, $d_x = 3.126$ Mg

m^{-3} , $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 17.6$ mm⁻¹, space group *Pbcn*.] The chloroaurate(III) ion, although situated on a twofold axis, has almost square-planar symmetry. The Cl atoms are linked to K atoms that are bonded to O atoms. K and O atoms build infinite chains along the c axis. Thus the water molecule plays an important role with regard

0567-7408/80/122932-04\$01.00

© 1980 International Union of Crystallography

to the stability of the crystal. The conventional R factor is 0.0462. Comparisons are made with AuCl_4^- ions in solution, in $\text{NH}_4[\text{AuCl}_4] \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ and in anhydrous $\text{K}[\text{AuCl}_4]$.

Préparation

La préparation de l'aurichlorure de potassium dihydraté, $\text{K}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, est classique (Chemnitius, 1927). L'aurichlorure de potassium $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ commercial (marque Fluka, 'Purium') est dissous dans l'eau dans les proportions voisines de 50 mg pour 5 ml. La solution est placée dans un verre de montre puis évaporée à 278K. Après quelques jours, de petits cristaux se déposent. Ce sont des plaquettes de forme allongée ayant moins de 0,5 mm de long. On les isole alors dans le 'Nujol' pour éviter toute déshydratation. Pour l'étude radiocristallographique, ils sont placés dans des tubes de Lindemann.

Détermination de la structure

Une étude préliminaire en chambre de Weissenberg et de Buerger montre que la maille cristalline est orthorhombique, confirmée par l'affinement effectué au diffractomètre automatique Nonius CAD-4. Les paramètres trouvés sont en accord avec des résultats publiés par Topsøe (1874) il y a plus d'un siècle: la maille est orthorhombique et deux axes appelés a et b par cet auteur sont dans le rapport 0,859. Or ici (axes intervertis) $b:a = 0,860:1$.

Les conditions d'existence des réflexions sont $0kl: k = 2n, h0l: l = 2n; hk0 = h + k = 2n$. Le seul groupe possible est $Pbcn (D_{2h}^{14})$.

Le cristal utilisé pour les mesures d'intensités était limité par le pinacoïde $\{001\}$ et le prisme orthorhombique $\{110\}$. La dimension du cristal parallèlement à $[001]$ était 0,1 mm, parallèlement à $[1\bar{1}0]$ 0,01 mm et parallèlement à $[110]$ 0,005 mm. Les intensités de 1935 réflexions ont été mesurées avec la radiation $\text{Mo } K\bar{\alpha}$ ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) pour $1^\circ \leq \theta \leq 35^\circ$, $0 \leq h \leq 18$, $0 \leq k \leq 16$, $0 \leq l \leq 12$. 1112 réflexions indépendantes telles que $F > 5\sigma(F)$ ont été retenues. La fonction de Patterson a montré la position de l'atome d'or. Puis une synthèse de Fourier a montré autour de l'atome d'or un certain nombre de pics symétriques par rapport au plan de cote $z = \frac{1}{4}$. Parmi ces pics les uns correspondaient aux atomes de chlore, les autres étaient des 'faux pics' dus à la position particulière de l'atome d'or. La disposition en carré plan de l'ion AuCl_4^- a permis de faire un choix cohérent des positions des atomes Cl(1) et Cl(2). Une autre synthèse de Fourier a permis de placer l'atome de potassium; après un cycle, le facteur résiduel était $R = 0,12$. Ensuite, l'atome d'oxygène a été placé. Après trois cycles en considérant que tous les

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs de température*

$$B_{\text{eq}} = (8\pi^2/3) \text{ trace } \bar{U}$$

		x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
Au	4(c)	0	0,0647 (1)	$\frac{1}{4}$	2,34
Cl(1)	8(d)	0,3743 (4)	0,4031 (4)	0,1572 (6)	3,33
Cl(2)	8(d)	0,1235 (5)	0,2251 (5)	0,1498 (8)	4,67
K	4(c)	$\frac{1}{2}$	0,1164 (7)	$\frac{1}{4}$	5,46
O	8(d)	0,141 (1)	0,454 (2)	0,465 (2)	4,71
H(1)	8(d)	0,22 (2)	0,48 (2)	0,46 (3)	fixé à 4

atomes vibraient anisotropiquement, le facteur R s'est abaissé à 0,0475. Grâce à la fonction de Fourier 'différence', il a été possible de localiser un atome d'hydrogène ($R = 0,0462$). Le deuxième atome d'hydrogène n'a pas pu être localisé (Tableau 1).*

Description de la structure

L'atome d'or, qui est placé sur un axe de symétrie d'ordre 2 parallèle à Oy , est entouré par quatre atomes de chlore qui forment à peu près un ion carré plan. Le Tableau 2 donne les distances et angles autour de l'or. L'ion AuCl_4^- étant centré sur un axe de symétrie, le plan moyen du groupement passe par cet axe et par l'atome d'or; les atomes de chlore en sont distants de $d = 0,031 \text{ \AA}$. Cette distance est faible mais significative car nettement supérieure à l'écart-type sur d [0,005 Å pour Cl(1); 0,006 Å pour Cl(2)].

* 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 35565: 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.

Tableau 2. *L'ion AuCl_4^-*

Au—Cl(2)	2,285 (5)	Cl(1)—Au—Cl(1)	90,2 (2)
Au—Cl(1)	2,291 (6)	Cl(1)—Au—Cl(2)	89,6 (2)
		Cl(1)—Au—Cl(2)	89,6 (2)
		Cl(2)—Au—Cl(2)	90,6 (3)
			360,0
Cl(1)—Au—Cl(2)	178,4 (2) (2×)		

Tableau 3. *Environnement de l'atome K (Å et deg)*

K—O	2,79 (2) (×2)	Cl(1)—K—Cl(1)	59,0 (2)
	2,83 (2) (×2)	Cl(1)—K—O	78,1 (3) (×2)
K—Cl(1)	3,297 (7) (×2)		129,6 (3) (×2)
K—Cl(2)	3,700 (8) (×2)		130,0 (3) (×2)
O—K—O	75,8 (4) (×2)		111,5 (3) (×2)
	151,0 (5)		
	87,5 (4) (×2)		
	109,6 (5)		

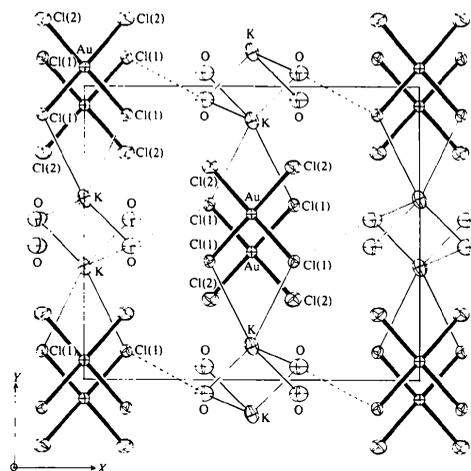


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (001).

Les ions AuCl_4^- sont tous isolés. La plus courte distance Au—Au est 3,99 Å. La plus courte distance Cl—Cl entre deux atomes de chlore du même ion est 3,227 Å [Cl(1)—Cl(2)] et entre deux atomes de chlore d'ions différents 3,419 Å [Cl(1)—Cl(2)].

L'atome de potassium est aussi sur un axe de symétrie d'ordre 2. Il a six proches voisins et deux voisins plus éloignés (Tableau 3). Les six plus proches voisins sont quatre atomes d'oxygène et deux atomes Cl(1).

Si l'on considère l'ensemble des atomes d'oxygène et de potassium, on observe qu'ils forment une série de parallélogrammes identiques KOKO ayant chacun un centre d'inversion ($\text{KOK} = 105,20^\circ$ et $\text{OKO} = 75,80^\circ$). Ces quadrilatères échangent des sommets qui sont les atomes de K: il y a deux fois plus d'atomes d'oxygène que de potassium. Les enchaînements de quadrilatères sont alignés selon Oz. Les plus courtes distances O—O dans ces chaînes sont 3,453 Å entre deux quadrilatères, tandis que la plus courte distance K—K est 4,436 Å. Une projection de la structure sur le plan (001) est donnée dans la Fig. 1.

Environnement de l'atome d'oxygène

L'atome d'oxygène a pour plus proches voisins deux atomes de potassium et quatre atomes de chlore sans compter les deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène qui appartient au même quadrilatère (Tableau 4). Les autres atomes sont trop éloignés pour pouvoir être pris en considération dans d'éventuelles liaisons hydrogène. Si l'on s'en tient aux deux atomes K et quatre atomes Cl on peut tracer un plan parallèle à Oz qui passe par l'atome O et qui partage l'environnement de O en deux demi-espaces avec d'un côté les deux atomes de K et de l'autre les quatre atomes de chlore.

Tableau 4. Environnement de l'atome O

Les quatre atomes marqués d'un astérisque forment un environnement à peu près tétraédrique autour de l'atome d'oxygène.

O—K ^{(i)*}	2,79 (2)	Code de symétrie
O—K ^{(iii)*}	2,83 (2)	(i) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
O—Cl(2)*	3,31 (2)	(ii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$
O—Cl(1 ^{iv})*	3,39 (2)	(iii) $\bar{x}, 1 - y, 1 - z$
O—O ⁽ⁱⁱⁱ⁾	3,45 (3)	(iv) $x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$
O—Cl(2 ^{iv})	3,51 (2)	
O—Cl(2 ⁱ)	3,55 (2)	
K ⁽ⁱ⁾ —O—K ⁽ⁱⁱⁱ⁾	104,2 (5)	
O—K ⁽ⁱ⁾ —O ⁽ⁱⁱⁱ⁾	75,8 (5)	
	180,0	

Les atomes d'hydrogène sont à rechercher du côté des atomes de chlore. Effectivement, la fonction de Fourier 'différence' montre plusieurs pics voisins de O à des distances comprises entre 0,67 et 1,3 Å. La position de l'un de ces pics peut être effectivement affinée et correspond à un atome d'hydrogène H(1) avec une liaison hydrogène vers l'atome Cl(1^{iv}). La distance OH(1) correspondante vaut 0,95 Å et la distance O—Cl(1) = 3,39 Å.

Malheureusement, il n'a pas été possible de localiser l'autre atome d'hydrogène. Une position *a priori* compatible avec la géométrie de la molécule H_2O et des liaisons hydrogène a été recherchée en direction de Cl(2) et la carte de Fourier montre un pic dans cette direction, distant de 1,13 Å. Cette position serait telle que la molécule d'eau serait coordonnée à peu près tétraédriquement par les deux atomes de K d'une part et par deux atomes d'hydrogène (ou les deux atomes de chlore correspondants) d'autre part (voir Tableau 4). Mais l'affinement de cette position ($x = 0,122, y = 0,339, z = 0,457$) conduit à un déplacement considérable et une molécule H_2O déformée. C'est pourquoi la position de ce deuxième atome d'hydrogène reste indéterminée.

Comparaison avec la structure de l'ion AuCl_4^- en solution

La structure de l'ion AuCl_4^- en solution a été déterminée à l'aide de la diffusion X par Maeda, Ohtaki & Johansson (1974). L'ion a été trouvé carré plan avec des distances AuCl = 2,888 (2) ou 2,291 (2) Å selon les hypothèses. Ces valeurs sont très proches de celles que nous avons trouvées pour l'ion AuCl_4^- dans le dihydrate.

Comparaison avec la structure de $\text{NH}_4[\text{AuCl}_4] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

La structure de ce composé a été étudiée par Bonamico & Dessy (1973b) qui lui attribuent une maille monoclinique $C2/c$.

Dans ce composé, les distances Au—Cl sont comprises entre 2,25 et 2,28 Å et la planéité du groupement AuCl_4 (0,02 Å) voisine de celle que nous avons trouvée pour $\text{K}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,03 Å).

Dans $\text{NH}_4[\text{AuCl}_4] \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ il y a deux types d'atomes d'or; les ions AuCl_4^- se groupent en deux familles; dans chaque famille les plans des ions AuCl_4^- sont approximativement parallèles l'un à l'autre; les deux familles de plans sont à peu près orthogonales entre elles. Dans $\text{K}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on peut aussi observer que les groupements AuCl_4 les plus proches (qui forment des files parallèles à z) sont parallèles entre eux; d'autres ions AuCl_4^- , bien que cristallographiquement équivalents, sont orientés différemment dans l'espace mais l'angle entre les deux familles est très différent de 90° .

Dans $\text{NH}_4[\text{AuCl}_4] \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ les molécules d'eau et les ions NH_4^+ forment des chaînes de cinq membres (trois azote et deux oxygène). Au contraire, dans $\text{K}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ les molécules d'eau et les ions K^+ sont disposés en chaînes doubles et infinies parallèles à z . Il s'agit là de la différence essentielle entre les deux structures.

Comparaison avec la structure de $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ anhydre

La structure de $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ anhydre a été étudiée par Cox & Webster (1936) qui attribuent à ce composé la symétrie du groupe $P2_1/a$ ou $P2_1/c$ selon le choix des axes, et par Bonamico & Dessy (1973a) qui préfèrent le groupe Pc . Dans le second cas, il y a deux types

d'atomes de potassium: chaque atome de potassium est coordonné par huit atomes de chlore à des distances comprises entre 3,17 et 3,52 Å pour l'un; 3,13 et 3,50 Å pour l'autre. Dans $\text{K}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ l'atome de potassium est coordonné par quatre atomes d'oxygène d'une part, et quatre atomes de chlore de l'autre. Les distances K—Cl varient encore plus (3,30 et 3,70 Å).

Conclusion

Il apparaît que la molécule d'eau joue un rôle important dans la cohésion de la structure de l'hydrate. L'environnement de l'atome d'oxygène est tétraédrique (sp^3): d'une part l'atome d'oxygène est coordonné à deux atomes de potassium et, d'autre part, les deux atomes d'hydrogène sont liés vraisemblablement à deux atomes de chlore par des liaisons hydrogène.

Références

- BONAMICO, M. & DESSY, G. (1973a). *Acta Cryst.* **B29**, 1735–1736.
 BONAMICO, M. & DESSY, G. (1973b) *Acta Cryst.* **B29**, 1737–1739.
 CHEMNITUS, F. (1927). *Pharm. Zentralhalle*, **68**, 387–388.
 COX, E. G. & WEBSTER, K. C. (1936). *J. Chem. Soc.* pp. 1635–1637.
 MAEDA, M., OHTAKI, H. & JOHANSSON, G. (1974). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **47**(9), 2229–2237.
 TOPSÖE, H. (1874). *Ber. Wien. Akad.* [2] **69**, 261–286.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2935–2940

Etude du Système SnS—BaS: Structure de BaSn_2S_3

PAR S. DEL BUCCHIA, J. C. JUMAS ET M. MAURIN

Laboratoire de Chimie Minérale C, ERA 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
 Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 15 février 1980, accepté le 29 juillet 1980)

Abstract

BaSn_2S_3 is monoclinic, space group $P2_1/m$, with cell dimensions $a = 6.139$ (4), $b = 13.493$ (9), $c = 12.235$ (8) Å, $\beta = 108.49$ (4)° and $Z = 6$; $V = 961$ Å³; $d_x = 4.88$ Mg m⁻³; $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 14.8$ mm⁻¹. The crystal structure was determined by means of Patterson and Fourier syntheses based on three-dimensional X-ray data. Atomic parameters were refined by a least-squares method to a final R of 0.042 (weighted $R = 0.070$). The structure is a distortion of the NaCl

structure and can be described in terms of layers parallel to the (100) plane formed by $(\text{Sn}_2\text{S}_3)_n^{2n-}$ chains, each Sn atom having three bonds to S atoms of 2.44–2.75 Å. These layers are linked together by weak Sn—S...Sn and Ba—S—Ba interactions.

Introduction

Si les composés sulfurés de l'étain au degré d'oxydation (IV) sont maintenant bien connus (Olivier-Fourcade, Jumas, Ribes, Philippot & Maurin, 1978), il n'en est