

Tableau 4. *Caractéristiques (Å et °) des molécules d'eau et des liaisons hydrogène probables dans la phase Na₂Te₂O₅ · 2H₂O*

Les positions atomiques des atomes d'hydrogène n'ont pas été affinées.

H—O—H				∠H—O—H
H(3)—O(6)	0,9	O(6)—H(4 ^l)	0,7	105
H(1)—O(7)	0,7	O(7)—H(2 ^l)	0,8	103
O...O...O				∠O...O...O
O(4 ^h)—O(6)	2,771 (4)	O(6)—O(5 ^l)	2,831 (4)	105,3 (1)
O(5)—O(7)	2,762 (4)	O(7)—O(4 ^h)	2,891 (4)	103,9 (1)

Codes de symétrie utilisés: (i) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (ii) $x, y - 1, z$; (iii) $1 - x, 2 - y, 1 - z$.

distances caractéristiques des deux cations Na⁺. Le cation Na(1) présente une coordination 5, pyramide à base carrée déformée, tandis que Na(2) a une coordination 6 très déformée. Pour Na(1), deux arêtes opposées de la base sont partagées avec deux arêtes de deux pyramides adjacentes pour former des chaînes de formule globale [Na(1)O₃]_n, la direction axiale Na(1)—O(4) étant alternativement dirigée de part et d'autre de la chaîne (Fig. 2). Pour Na(2), les octaèdres Na(2)O₆ mettent en commun aussi deux arêtes avec deux octaèdres voisins pour former des chaînes [Na(2)O₄]_n.

Acta Cryst. (1981). B37, 1281–1284

Structure du Sulfure d'Europium et d'Antimoine Eu₃Sb₄S₉

PAR P. LEMOINE, D. CARRÉ ET M. GUITTARD

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

(Reçu le 9 juillet 1980, accepté le 26 janvier 1981)

Abstract. Eu₃Sb₄S₉, orthorhombic, *Pnam*, $a = 16.495$ (2), $b = 23.843$ (9), $c = 4.031$ (6) Å, $Z = 4$, $d_x = 5.3$ (2), $d_m = 5.16$ Mg m⁻³. The crystal structure has been determined from four-circle diffractometer data (Mo $K\alpha$ radiation, $\mu = 18.48$ mm⁻¹) by direct methods and Fourier syntheses, and refined by a least-squares method. The final R value is 0.065 for 1526 reflexions. The Eu atoms are in eightfold coordination, the Sb atoms in fivefold.

Introduction. Au cours de l'étude du système EuS—Sb₂S₃, des monocristaux d'une phase nouvelle ont été isolés à partir d'une préparation obtenue par mélange de 3EuS + 2Sb₂S₃, en ampoule de silice scellée sous

Les deux chaînes [Na(1)O₃]_n et [Na(2)O₄]_n n'ont aucun atome d'oxygène commun et sont parallèles à l'axe c , donc sensiblement perpendiculaires aux chaînes des groupements Te₄O₁₀. Les principales caractéristiques des deux molécules d'eau sont rassemblées dans le Tableau 4. On constate que les quatre liaisons hydrogène, moyennes, s'effectuent avec les deux atomes d'oxygène O(4) et O(5) et viennent compléter l'environnement tétraédrique des atomes d'oxygène des molécules d'eau O(6) et O(7).

Références

- BROWN, I. D. (1974). *J. Solid State Chem.* **11**, 214–233.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Tome III. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHANSSON, G. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2830–2832.
 LAVUT, E. A. & VOROB'eva, O. I. (1960). *Russ. J. Inorg. Chem.* pp. 880–882.
 PHILIPPOT, E. (1981). En préparation.
 PHILIPPOT, E., MAURIN, M. & MORET, J. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1337–1340.
 SUSA, K. & STEINFINK, H. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 75–82.

vide, chauffée à 1273 K et refroidie lentement. Cette phase est pure au voisinage d'une proportion de 57% en antimoine. L'étude du diagramme de phase par ATD montre que ce composé est stable jusqu'à 1087 K (décomposition péritectique).

L'étude structurale a été effectuée sur un monocristal de couleur gris, ayant la forme d'une plaquette triangulaire de dimensions 30 × 220 × 210 × 260 μm. Le réseau est orthorhombique. Les extinctions systématiques correspondent aux deux groupes d'espace *Pna*2₁ et *Pnam*. La masse volumique déterminée expérimentalement implique l'existence de quatre groupements formulaires Eu₃Sb₄S₉ par maille. Le coefficient linéaire d'absorption est égal à 18,48 mm⁻¹,

correspondant pour la plaquette à un μR maximum de 4,80 et un μR minimum de 0,55.

Les intensités de 2838 réflexions indépendantes sont collectées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex P2₁, en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène (monochromateur à lame de graphite) jusqu'à l'angle $2\theta = 60^\circ$. Nous avons utilisé pour la mesure de chaque réflexion un balayage en $\omega - 2\theta$ dans l'intervalle des angles $-0,7^\circ + 2\theta_1$ et $0,7^\circ + 2\theta_2$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondants respectivement aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Nous ne conservons que les 1526 réflexions dont les intensités I sont telles que $I > 3\sigma(I)$, l'écart-type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I étant déduit de l'écart-type σ_c sur le taux de comptage et de l'écart-type relatif σ_i sur la variation des réflexions de référence par la relation: $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$. L'écart-type relatif sur l'instabilité, égal à 0,05, a été déterminé à partir de l'intensité de la réflexion d'indice 002 choisie comme réflexion de référence et vérifiée toutes les 50 mesures.

Ces intensités sont corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation et mises en échelle absolue par la méthode statistique de Wilson. Enfin, une correction d'absorption a été réalisée au moyen du programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965). Nous remarquons alors que les réflexions hkl telles que $l = 2n$ et de même indices h, k ont des intensités semblables. Il en est de même pour les réflexions telles que $l = 2n + 1$. Tous les atomes se trouvent donc obligatoirement dans les miroirs $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$ du groupe $Pnam$. Le groupe $Pna2_1$ peut donc être éliminé.

Dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), ce groupe porte le symbole $Pnma$ mais nous avons préféré décrire cette structure en prenant le petit paramètre suivant OZ .

La résolution de la structure est effectuée en deux étapes: localisation des atomes d'euporium et d'antimoine par les méthodes directes, puis recherche de la position des atomes de soufre par analyse des densités électroniques tridimensionnelles.

Les facteurs de structure normalisés E ont été calculés pour toutes les réflexions, en prenant comme facteur d'agitation thermique celui obtenu par la méthode statistique de Wilson, soit $B = 0,99 \text{ \AA}^2$.

La méthode utilisée est alors celle de l'addition symbolique (Germain & Woolfson, 1968). Celle-ci est appliquée aux 150 E supérieurs à 1,50 (la plus forte valeur étant 2,94) à l'aide du programme *LSAM* (Germain, Main & Woolfson, 1970). Les trois réflexions choisies pour fixer l'origine et les trois phases symboliques utilisées pour le départ donnent huit solutions différentes. Parmi ces huit solutions, nous calculons à partir des 150 facteurs de structure sélectionnés précédemment la série de Fourier correspondant à la solution ayant la meilleure figure de

mérite. Cette densité électronique fait apparaître dans l'unité asymétrique cinq pics de poids à peu près équivalents et répartis dans la section $z = \frac{1}{4}$. Un premier affinement des positions atomiques effectué avec le programme *ORFLS* de Busing (1971), en utilisant une table de diffusion moyenne entre celles de l'euporium et de l'antimoine (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974), et en prenant un facteur d'agitation thermique global, converge à $R = 0,28$ pour les 177 plus fortes réflexions.

Une série de Fourier permet de localiser dans un premier temps deux nouveaux atomes lourds, puis six atomes de soufre. Les atomes d'euporium et d'antimoine sont alors différenciés par le facteur d'agitation thermique de l'atome moyen. Quatre positions pour lesquelles le facteur d'agitation thermique de l'atome moyen est supérieur à $2,8 \text{ \AA}^2$ sont attribuées à l'antimoine et trois positions pour lesquelles le facteur d'agitation thermique de l'atome moyen est inférieur à $0,5 \text{ \AA}^2$ sont attribuées à l'euporium.

Le facteur R après quelques cycles d'affinement est égal à 0,078 pour 744 réflexions ($F_{\text{obs}} \geq 108,1$). Un affinement général portant sur les paramètres de position de tous les atomes et sur leurs facteurs d'agitation thermique anisotrope, aboutit, après correction du phénomène d'extinction secondaire, d'après la méthode de Becker & Coppens (1974), à un facteur R de 0,065 pour l'ensemble des 1526 réflexions.*

* 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 35953: 11 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 1. Positions atomiques et facteurs moyens d'agitation thermique (Å^2) avec leurs écarts-type entre parenthèses

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	B_{eq}
Eu(1)	0,1222 (1)	0,5543 (1)	$\frac{1}{4}$	1,2 (1)
Eu(2)	0,3259 (1)	0,6731 (1)	$\frac{1}{4}$	1,2 (1)
Eu(3)	0,0570 (1)	0,7335 (1)	$\frac{1}{4}$	1,2 (1)
Sb(1)	0,1681 (2)	0,0052 (1)	$\frac{1}{4}$	1,9 (2)
Sb(2)	0,4714 (2)	0,3940 (1)	$\frac{1}{4}$	2,7 (3)
Sb(3)	0,0879 (2)	0,3936 (2)	$\frac{1}{4}$	3,1 (3)
Sb(4)	0,2542 (3)	0,3208 (1)	$\frac{1}{4}$	3,6 (4)
S(1)	0,2498 (6)	0,0900 (4)	$\frac{1}{4}$	1,1 (1)
S(2)	0,4481 (6)	0,1381 (4)	$\frac{1}{4}$	1,3 (2)
S(3)	0,0394 (5)	0,1956 (4)	$\frac{1}{4}$	1,2 (1)
S(4)	0,2971 (6)	0,2237 (4)	$\frac{1}{4}$	1,6 (2)
S(5)	0,4369 (7)	0,5672 (6)	$\frac{1}{4}$	2,5 (4)
S(6)	0,4384 (7)	0,9635 (4)	$\frac{1}{4}$	1,9 (2)
S(7)	0,2533 (6)	0,4647 (4)	$\frac{1}{4}$	1,6 (2)
S(8)	0,3653 (10)	0,8006 (6)	$\frac{1}{4}$	3,4 (3)
S(9)	0,1372 (6)	0,8486 (4)	$\frac{1}{4}$	1,9 (2)

Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique isotrope obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

Discussion. La Fig. 1 donne une projection de la structure parallèlement à l'axe c .

Les trois atomes d'euporium de l'unité asymétrique possèdent une coordinence huit. Leur environnement de soufre est un prisme à base triangulaire constitué par six atomes de soufre. Dans le plan équatorial des prismes, contenant l'euporium, se trouvent deux autres atomes de soufre qui forment avec lui des liaisons approximativement normales aux faces latérales du prisme. Ces liaisons sont du même ordre de grandeur que les six autres (Tableau 2). Cet environnement prismatique triangulaire est habituel pour les dérivés de l'euporium (Jaulmes & Julien-Pouzol, 1977) et les distances mesurées sont caractéristiques de l'euporium divalent (valeur moyenne: 3,09 Å). Ces polyèdres sont liés les uns aux autres par l'intermédiaire de leurs arêtes parallèles à l'axe c .

Les quatre atomes d'antimoine sont entourés de cinq atomes de soufre formant une pyramide à base rectangulaire; l'antimoine se trouvant approximativement au centre de ce rectangle. Les distances Sb—S correspondant à la base de la pyramide sont comprises entre 2,58 et 3,02 Å, alors que la hauteur est plus

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et écarts-type

Eu(1)—S(1 ^h)	3,041 (8) × 2	Sb(1)—S(1)	2,431 (9)
Eu(1)—S(7)	3,041 (11)	Sb(1)—S(7 ⁿ)	2,583 (7) × 2
Eu(1)—S(6 ^{vi})	3,062 (12)	Sb(1)—S(5 ^v)	3,042 (9) × 2
Eu(1)—S(2 ^h)	3,065 (8) × 2	Sb(2)—S(3 ⁱⁱⁱ)	2,413 (9)
Eu(1)—S(6 ^v)	3,121 (9) × 2	Sb(2)—S(5 ⁱ)	2,684 (8) × 2
		Sb(2)—S(9 ^v)	2,905 (8) × 2
Eu(2)—S(3 ^h)	3,048 (8) × 2	Sb(3)—S(2 ^{vi})	2,427 (11)
Eu(2)—S(1 ^h)	3,089 (8) × 2	Sb(3)—S(6 ^v)	2,652 (8) × 2
Eu(2)—S(4 ^h)	3,104 (8) × 2	Sb(3)—S(8 ^v)	3,095 (13) × 2
Eu(2)—S(8)	3,109 (15)		
Eu(2)—S(5)	3,118 (14)	Eu(3)—S(2 ^h)	3,041 (8) × 2
		Eu(3)—S(9)	3,046 (11)
Eu(3)—S(3 ^{vi})	3,073 (8) × 2	Eu(3)—S(3 ⁱⁱⁱ)	3,073 (8) × 2
Eu(3)—S(4 ^h)	3,148 (8) × 2	Eu(3)—S(4 ^h)	3,148 (8) × 2
Eu(3)—S(8 ^{vi})	3,264 (16)	Eu(3)—S(8 ^{vi})	3,264 (16)

Code de symétrie

(—)	x, y, z	(viii)	$-x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$
(i)	$1 - x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$	(ix)	$\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, z$
(ii)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$	(x)	$\frac{3}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$
(iii)	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$	(xi)	$\frac{3}{2} - x, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$
(iv)	$1 + x, y, z$	(xii)	$x, 1 + y, z$
(v)	$\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$	(xiii)	$x, y - 1, z$
(vi)	$x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z$	(xiv)	$1 - x, 2 - y, z$
(vii)	$x - \frac{1}{2}, \frac{3}{2} - y, z$		

courte soit 2,43 Å (Tableau 2). Ces longueurs de liaison se retrouvent dans FeSb_2S_4 (Buerger & Hahn, 1955) ou dans $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ (Niizeki & Buerger, 1957). Ces pyramides sont accolées entre elles par deux arêtes parallèles à l'axe c et constituent des couches liées deux à deux par le groupement $\text{Sb}(3)\text{S}_5$, laissant entre elles des cavités vides de largeur moyenne 3,55 Å. Cette organisation cristalline peut être rapprochée de celle observée dans la structure de la jamesonite (Niizeki & Buerger, 1957) à la différence près, que les pyramides n'ont pas leurs arêtes communes orientées parallèlement mais perpendiculairement à l'axe de 4 Å, et que dans les cavités, les atomes d'antimoine font face à des atomes de soufre.

On retrouve dans cette structure avec l'antimoine, l'environnement caractéristique de l'euporium divalent à coordinence huit. L'environnement pyramidal de l'antimoine ainsi que les cavités vides entre couches successives de groupement SbS_5 sont moins habituels. Notons que l'on observe une agitation thermique nettement plus élevée pour les atomes de soufre S(5), S(6), S(7), S(8) et S(9) qui bordent ces cavités (B compris entre 1,7 et 3,4 Å²).

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
 BUERGER, M. J. & HAHN, T. (1955). *Am. Mineral.* **40**, 226–238.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.

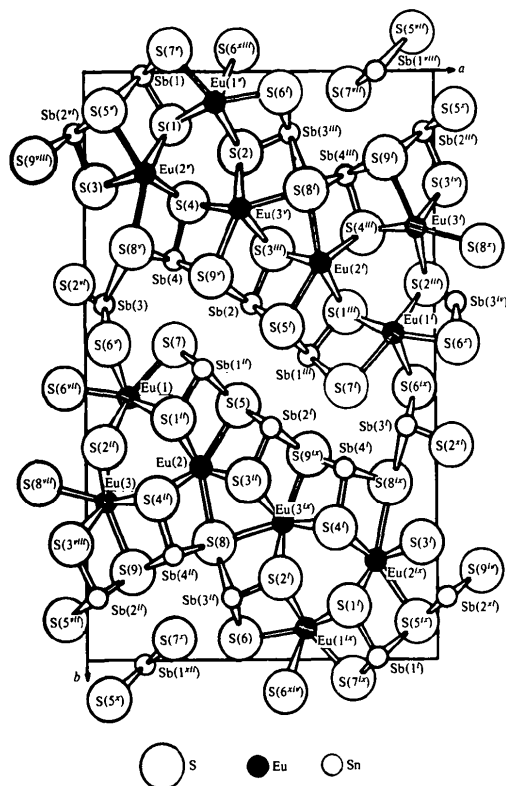


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à l'axe c .

GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press.

JAULMES, S. & JULIEN-POUZOL, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1191–1193.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 NIIZEKI, N. & BUERGER, M. J. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 161–183.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1284–1286

Structure of Pyridinium *catena-μ*-Chloro-chloro(3,4,5,6-tetrachloropyrocatecholato)antimonate(III)

BY M. ALAMGIR, N. ALLEN, P. W. C. BARNARD, J. D. DONALDSON AND J. SILVER

Department of Chemistry, Chelsea College, Manresa Road, London SW3 6LX, England

(Received 28 May 1980; accepted 7 January 1981)

Abstract. $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]^+[\text{Sb}(\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2)\text{Cl}_2]^-$, $M_r = 518.6$, monoclinic, $a = 14.051(9)$, $b = 8.494(6)$, $c = 16.508(11)$ Å, $\beta = 98.21(5)^\circ$, $V = 1950.02$ Å³, $D_c = 1.77$ for $Z = 4$, $D_m = 1.75$ Mg m⁻³ (displacement of chlorobenzene), $F(000) = 992$; systematic absences $h0l$ for $l = 2n$, space group $P2_1/c$. $R = 0.081$ for 1882 reflections. The Sb atoms have three short bonds: Sb—O 2.051(11) and 2.065(17) Å; and Sb—Cl 2.469(9) Å. Five-coordination is completed by two bridging Sb—Cl contacts [2.873(10) and 3.001(9) Å]. The pyridinium ion is hydrogen bonded to one of the O atoms of the pyrocatechol groups.

Introduction. There are few reports on the determination of the crystal structures of pyrocatechol derivatives of main-group elements. In particular, the structure of only one Sb^{III} derivative, antimony pyrogallate, is known (Aurivillius & Särnstrand, 1976). We now report the structure of the title compound.

Tetrachloropyrocatechol (0.01 mol) in 25 ml of dry methanol was added to SbCl₃ (0.01 mol) in 25 ml of dry methanol and the mixture refluxed for 2 h under nitrogen. Pyridine (0.01 mol) was added slowly to the cooled reaction mixture. The precipitate was filtered, washed with dry methanol followed by petroleum ether and then dried. The product was recrystallized from acetonitrile to give crystals which melted at 482–483 K. Analysis gave Sb 22.6, Cl 38.9%. Values required for $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}]^+[\text{Sb}(\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2)\text{Cl}_2]^-$ are Sb 22.7, Cl 39.1%.

Single-crystal rotation and Weissenberg photographs of a crystal mounted along **b** were obtained and the cell dimensions deduced from them. These values were then used as the basis for a least-squares refinement of measurements from a Debye–Scherrer powder photograph.

Intensities were collected from a crystal (mean diameter 0.30 mm) mounted along **b** on a Nonius equi-inclination integrating Weissenberg camera with Zr-filtered Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.7107$ Å). The 1882 reflections which were collected for layers 0 to 6 were measured on a Nonius Mk II microdensitometer. No absorption corrections were made ($\mu R = 0.381$).

The positions of the Sb atoms were determined from a Patterson synthesis and refined by full-matrix least squares before those of the Cl atoms were obtained from a Fourier synthesis. The positions of the O atoms and finally of the C and N atoms were obtained from Fourier and difference syntheses phased on the Sb and Cl positions.

Full-matrix least-squares refinement of layer scale factors, atomic positions, anisotropic temperature factors for Sb and Cl and isotropic temperature factors for O, C and N converged with $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| = 0.081$ with unit weights. Scattering factors for neutral Sb, Cl, O, C and N were taken from *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

The final atomic coordinates are given in Table 1, bond distances and angles in Table 2.*

The computer programs used were *NUCLS4* (J. A. Ibers & R. J. Doedens), *FORDAP* (A. Zalkin; personal communication, D. Bright), *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964), and *CELLPLOT* (Puxley & Donaldson, 1973).

Discussion. The structure consists of chains of $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2)\text{Cl}_2]$ units linked by bridging Cl atoms. The

* Lists of structure factors and anisotropic thermal parameters have been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 35614 (19 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.