

Tableau 5. Distances (Å) et angles (°) caractéristiques de l'anion TeO₃²⁻ dans K₂TeO₃.3H₂O, Na₂TeO₃.5H₂O et BaTeO₃.H₂O

| K ₂ TeO ₃ .3H ₂ O | | |
|-----------------------------------------------------|---------------|------------------------|
| Te-O(1) | 1,848 (8) | O(1)-Te-O(2) 97,7 (3) |
| Te-O(2) | 1,852 (6) × 2 | O(1)-Te-O(2) 97,7 (3) |
| | | O(2)-Te-O(2) 102,4 (4) |
| Na ₂ TeO ₃ .5H ₂ O | | |
| Te-O(1) | 1,858 (3) | O(1)-Te-O(2) 99,3 (1) |
| Te-O(2) | 1,862 (3) | O(1)-Te-O(3) 99,5 (1) |
| Te-O(3) | 1,850 (3) | O(2)-Te-O(3) 99,8 (1) |
| BaTeO ₃ .H ₂ O | | |
| Te-O(1) | 1,858 (6) | O(1)-Te-O(2) 98,8 (3) |
| Te-O(2) | 1,859 (6) | O(1)-Te-O(3) 96,5 (3) |
| Te-O(3) | 1,847 (7) | O(2)-Te-O(3) 102,7 (3) |

crystallisant également avec trois molécules d'eau. Mais dans cette structure, construite à partir d'ions K⁺, TeO₃²⁻ et de molécules d'eau, les deux atomes de potassium indépendants sont tous deux en coordination octaédrique par les atomes d'oxygène, les longueurs de liaison variant de 2,68 à 2,98 Å.

Pour passer à la structure de NaKTeO₃.3H₂O, il faut remplacer un atome de potassium par un atome de sodium, beaucoup plus petit ($r_{\text{Na}^+} = 1,01$ et $r_{\text{K}^+} = 1,38$ Å, en coordination octaédrique, Shannon, 1976). Les atomes de sodium se placent alors dans des sites octaédriques, alors que les atomes de potassium plus

volumineux sont entourés par neuf atomes d'oxygène. Alors que la phase K₂TeO₃.3H₂O appartient au groupe d'espace *Pnma*, centrosymétrique, la structure de NaKTeO₃.3H₂O devient non centrosymétrique.

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**, 390-399.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Tome III. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHANSSON, G. B. & LINDQVIST, O. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2959-2962.
 PHILIPPOT, E. (1981). *J. Solid State Chem.* **38**(1). Sous presse.
 PHILIPPOT, E., MAURIN, M. & MORET, J. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1337-1340.
 ROTTERSTEN-NIELSEN, B., GRÖNBÆK-HAZELL, R. & RASMUSSEN, S. E. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 3037-3042.
 SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751-767.
 SHUVALOV, L. A., IVANOV, N. R. & SITNIK, T. K. (1967). *Sov. Phys. Crystallogr.* **12**, 315-318; *Kristallografiya*, **12**, 366-369.
 SUSA, K. & STEINFINK, H. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 75-82.
 TRÖMEL, M. (1980). *J. Solid State Chem.* **35**, 90-98.
 VIJAYAN, M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1237-1241.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 706-710

Structure de l'Hexathiodiphosphate(IV) d'Argent

PAR PATRICK TOFFOLI, ANNICK MICHELET, PARVIZ KHODADAD ET NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue Jean-Baptiste Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

(Reçu le 30 mars 1981, accepté le 17 septembre 1981)

Abstract

Ag₄P₂S₆ is monoclinic, space group *P2₁/b*, with $a = 6.522$ (4), $b = 19.616$ (8), $c = 11.797$ (6) Å, $\gamma = 93.58$ (2)°, $Z = 6$ and $D_x = 4.52$ Mg m⁻³. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least squares. $R = 0.047$ and $R_w = 0.050$ for 1833 independent reflections. Each Ag atom is surrounded by four S atoms which constitute an irregular tetrahedron. The P₂S₆⁴⁻ groups form layers situated along planes $z = 0$ and $z = \frac{1}{2}$. The two P₂S₆⁴⁻ groups have approximate $\bar{3}m$ symmetry. Interatomic distances and bond angles are in good agreement with previously published values.

Introduction

L'étude de la structure cristalline de l'hexathiodiphosphate(IV) d'argent s'inscrit dans un ensemble de recherches poursuivies par l'un d'entre nous sur les thiophosphates simples et condensés. La méthode de préparation, la symétrie du réseau, les paramètres cristallins et le spectre de Debye et Scherrer ont fait l'objet d'un précédent mémoire (Toffoli & Khodadad, 1980).

Le monocristal utilisé mesure approximativement 0,230 × 0,090 × 0,060 mm. Les intensités de 2364 réflexions indépendantes, obtenues avec le rayonnement Mo *K*α isolé par un monochromateur, ont été

mesurées avec un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 effectuant un balayage $\theta/2\theta$ d'amplitude $s(^{\circ}) = 0,85 + 0,85 \operatorname{tg} \theta$. Le domaine des mesures est défini par: $0 \leq \theta \leq 24^{\circ}$, $-7 \leq h \leq 7$, $0 \leq k \leq 22$ et $0 \leq l \leq 13$. 1833 réflexions ont été considérées comme observées et leurs intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Le critère de sélection retenu s'écrit: $I > 3\sigma(I)$. Les réflexions 135, 093 et 092, choisies pour vérifier périodiquement la stabilité des conditions de fonctionnement du diffractomètre, ont été testées chacune 12 fois au cours de l'enregistrement. L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure qui leur correspondent est égal à 0,021. Pour le rayonnement utilisé, le coefficient d'absorption du produit étudié est $\mu = 9,08 \operatorname{mm}^{-1}$. Les corrections d'absorption ont été calculées par la méthode proposée par de Meulenaer & Tompa (1965) à l'aide du programme de J. A. Ibers.

La structure a été résolue par les méthodes directes en appliquant la procédure *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) à 200 facteurs de structure normalisés ($|E| \geq 1,72$). L'étude des distances interatomiques et des environnements a permis de déterminer sans ambiguïté la nature de tous les atomes. L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope puis anisotrope a été réalisé avec le programme à matrice complète selon Busing (1971). Les facteurs de diffusion utilisés pour calculer les facteurs de structure sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); ils ont été corrigés de la partie réelle et de la partie imaginaire de la diffusion anormale. L'extinction secondaire, supposée isotrope, a été traitée par la méthode de Becker & Coppens (1975). Les valeurs finales des facteurs $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$ et $R_w = [\sum w(F_o -$

Tableau 1. *Cordonnées atomiques relatives* ($\times 10^4$), *facteurs de température équivalents et écarts-type*

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

| | x | y | z | B_{eq} (\AA^2) |
|-------|----------|------------|----------|------------------------------------|
| Ag(1) | 4738 (2) | 1048,1 (7) | 6318 (1) | 2,99 (6) |
| Ag(2) | 4322 (3) | 3331,4 (8) | 4238 (1) | 4,66 (9) |
| Ag(3) | 9223 (2) | 4059,8 (7) | 5540 (2) | 3,57 (7) |
| Ag(4) | 5228 (3) | 1250,6 (8) | 3339 (1) | 4,35 (8) |
| Ag(5) | 834 (3) | 5094,3 (7) | 1939 (1) | 4,64 (9) |
| Ag(6) | 412 (4) | 2839 (1) | 2772 (2) | 7,5 (1) |
| S(1) | 3433 (5) | 4417 (2) | 3200 (3) | 1,3 (1) |
| S(2) | 4623 (5) | 6070 (2) | 3789 (3) | 1,3 (1) |
| S(3) | 8314 (5) | 4909 (2) | 3842 (3) | 1,6 (1) |
| S(4) | 938 (5) | 1092 (2) | 6453 (3) | 1,6 (1) |
| S(5) | 7044 (5) | 580 (2) | 4780 (3) | 1,5 (1) |
| S(6) | 1207 (6) | 1320 (2) | 3531 (3) | 1,8 (2) |
| S(7) | 871 (6) | 2948 (2) | 5387 (4) | 2,2 (2) |
| S(8) | 6858 (5) | 2490 (2) | 3659 (3) | 1,7 (1) |
| S(9) | 6480 (5) | 2295 (2) | 6519 (3) | 1,4 (1) |
| P(1) | 5350 (5) | 5092 (2) | 4069 (3) | 1,0 (1) |
| P(2) | 9506 (5) | 1265 (2) | 4964 (3) | 0,9 (1) |
| P(3) | 8326 (5) | 2311 (2) | 5150 (3) | 1,1 (1) |

Tableau 2. *Distances Ag-S* (\AA), *angles S-Ag-S* ($^{\circ}$) *et écarts-type*

| | | | |
|------------------|-----------|-----------------|-----------|
| Ag(1)-S(1) | 2,706 (4) | Ag(4)-S(2) | 2,563 (4) |
| Ag(1)-S(4) | 2,490 (4) | Ag(4)-S(5) | 2,493 (4) |
| Ag(1)-S(5) | 2,563 (4) | Ag(4)-S(6) | 2,644 (4) |
| Ag(1)-S(9) | 2,642 (4) | Ag(4)-S(8) | 2,619 (4) |
| Moyenne | 2,600 | Moyenne | 2,580 |
| Ag(2)-S(1) | 2,555 (4) | Ag(5)-S(1) | 2,671 (4) |
| Ag(2)-S(2) | 2,677 (4) | Ag(5)-S(3) | 2,793 (4) |
| Ag(2)-S(7) | 2,694 (4) | Ag(5)-S(4) | 2,596 (4) |
| Ag(2)-S(8) | 2,504 (4) | Ag(5)-S(6) | 2,464 (4) |
| Moyenne | 2,607 | Moyenne | 2,631 |
| Ag(3)-S(2) | 2,627 (4) | Ag(6)-S(4) | 2,797 (4) |
| Ag(3)-S(3) | 2,695 (4) | Ag(6)-S(7) | 3,105 (5) |
| Ag(3)-S(3') | 2,607 (4) | Ag(6)-S(8) | 2,596 (4) |
| Ag(3)-S(7) | 2,498 (4) | Ag(6)-S(9) | 2,536 (4) |
| Moyenne | 2,607 | Moyenne | 2,759 |
| S(1)-Ag(1)-S(4) | 114,8 (1) | S(2)-Ag(4)-S(5) | 132,0 (1) |
| S(1)-Ag(1)-S(5) | 100,3 (1) | S(2)-Ag(4)-S(6) | 86,9 (1) |
| S(1)-Ag(1)-S(9) | 93,8 (1) | S(2)-Ag(4)-S(8) | 108,6 (1) |
| S(4)-Ag(1)-S(5) | 131,7 (1) | S(5)-Ag(4)-S(6) | 118,3 (1) |
| S(4)-Ag(1)-S(9) | 109,5 (1) | S(5)-Ag(4)-S(8) | 102,3 (1) |
| S(5)-Ag(1)-S(9) | 99,6 (1) | S(6)-Ag(4)-S(8) | 106,7 (1) |
| S(1)-Ag(2)-S(2) | 96,7 (1) | S(1)-Ag(5)-S(3) | 82,8 (1) |
| S(1)-Ag(2)-S(7) | 104,2 (1) | S(1)-Ag(5)-S(4) | 86,5 (1) |
| S(1)-Ag(2)-S(8) | 127,8 (1) | S(1)-Ag(5)-S(6) | 125,7 (1) |
| S(2)-Ag(2)-S(7) | 82,7 (1) | S(3)-Ag(5)-S(4) | 80,5 (1) |
| S(2)-Ag(2)-S(8) | 111,3 (1) | S(3)-Ag(5)-S(6) | 109,2 (1) |
| S(7)-Ag(2)-S(8) | 121,9 (1) | S(4)-Ag(5)-S(6) | 146,7 (1) |
| S(2)-Ag(3)-S(3) | 92,2 (1) | S(4)-Ag(6)-S(7) | 122,3 (1) |
| S(2)-Ag(3)-S(3') | 122,0 (1) | S(4)-Ag(6)-S(8) | 96,0 (1) |
| S(2)-Ag(3)-S(7) | 113,4 (1) | S(4)-Ag(6)-S(9) | 92,6 (1) |
| S(3)-Ag(3)-S(3') | 82,9 (1) | S(7)-Ag(6)-S(8) | 72,4 (1) |
| S(3)-Ag(3)-S(7) | 127,5 (1) | S(7)-Ag(6)-S(9) | 120,8 (1) |
| S(7)-Ag(3)-S(3') | 114,8 (1) | S(8)-Ag(6)-S(9) | 156,0 (2) |

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

$|F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$, avec $w = 1/\sigma^2(F)$, sont égales respectivement à 0,047 et 0,050. Les coordonnées atomiques et les facteurs de température équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1.* Le Tableau 2 indique les caractéristiques géométriques (distances et angles) des polyèdres de coordination des atomes d'argent et le Tableau 3 celles des groupements hexathiodiphosphate(IV), $P_2S_6^{4-}$.

Discussion

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur la face (100). Cette figure montre que les groupements

* 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 36422: 12 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 3. Distances (Å) et angles (°) dans les groupements $P_2S_6^{4-}$

(a) Distances interatomiques et écarts-type

| | | | |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|
| P(1)—P(1 ^h) | 2,268 (7) | P(2)—P(3) | 2,247 (5) |
| P(1)—S(1) | 2,038 (5) | P(2)—S(4) | 2,028 (5) |
| P(1)—S(2) | 2,032 (5) | P(2)—S(5) | 2,040 (5) |
| P(1)—S(3) | 2,006 (5) | P(2)—S(6) | 2,022 (5) |
| Moyenne | 2,025 | P(3)—S(7) | 2,033 (5) |
| | | P(3)—S(8) | 2,043 (5) |
| | | P(3)—S(9) | 2,013 (5) |
| | | Moyenne | 2,030 |
| S(1)—S(2) | 3,358 (5) | S(4)—S(5) | 3,322 (5) |
| S(1)—S(3) | 3,354 (5) | S(4)—S(6) | 3,480 (5) |
| S(2)—S(3) | 3,416 (5) | S(5)—S(6) | 3,340 (5) |
| Moyenne | 3,376 | S(7)—S(8) | 3,394 (5) |
| | | S(7)—S(9) | 3,342 (5) |
| | | Moyenne | 3,376 |

(b) Angles des liaisons et écarts-type

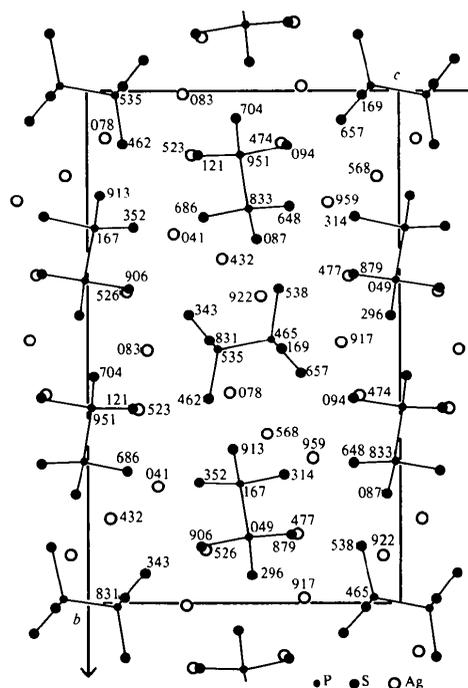
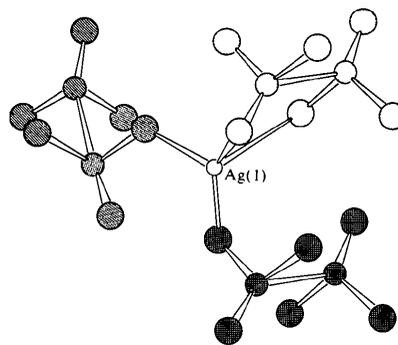
| | | | |
|------------------------------|-----------|----------------|-----------|
| S(1)—P(1)—P(1 ^h) | 106,0 (2) | S(4)—P(2)—P(3) | 104,9 (2) |
| S(1)—P(1)—S(2) | 111,2 (2) | S(4)—P(2)—S(5) | 109,5 (2) |
| S(1)—P(1)—S(3) | 112,1 (2) | S(4)—P(2)—S(6) | 118,4 (2) |
| S(2)—P(1)—P(1 ^h) | 104,5 (2) | S(5)—P(2)—P(3) | 108,1 (2) |
| S(2)—P(1)—S(3) | 115,6 (2) | S(5)—P(2)—S(6) | 110,6 (2) |
| S(3)—P(1)—P(1 ^h) | 106,7 (2) | S(6)—P(2)—P(3) | 104,6 (2) |
| S(7)—P(3)—P(2) | 105,1 (2) | | |
| S(7)—P(3)—S(8) | 112,7 (2) | | |
| S(7)—P(3)—S(9) | 111,3 (2) | | |
| S(8)—P(3)—P(2) | 105,3 (2) | | |
| S(8)—P(3)—S(9) | 114,0 (2) | | |
| S(9)—P(3)—P(2) | 107,6 (2) | | |

$P_2S_6^{4-}$ forment des couches qui se développent le long des plans $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$. Deux couches consécutives se déduisent l'une de l'autre par le plan de symétrie avec glissement le long de Oy d'équation $z = \frac{1}{2}$. Dans chacune de ces couches, deux groupements dont l'axe P—P est peu incliné par rapport au plan (001) alternent avec un groupement dont l'axe P—P est presque parallèle au plan (010).

Tous les atomes d'argent ont dans leur voisinage immédiat quatre atomes de soufre qui réalisent un tétraèdre très irrégulier. Ainsi, dans le cas de Ag(1), les valeurs des angles S—Ag—S vont de 93,8 à 131,7°. L'écart entre les valeurs extrêmes est du même ordre de grandeur dans les polyèdres de coordination de Ag(2), Ag(3) et Ag(4) et il est encore plus grand dans ceux de Ag(5) et Ag(6) (Tableau 2). Les distances Ag—S sont comprises entre 2,49 et 2,80 Å à l'exception de Ag(6)—S(7) qui atteint 3,105 (5) Å. Elles admettent pour longueur moyenne 2,63 ou 2,61 Å selon que l'on fait intervenir ou non Ag(6)—S(7) dans le calcul soit, dans les deux cas, une valeur très proche de celles de leurs homologues dans d'autres thiophosphates d'argent. Ainsi, on trouve 2,64 Å dans $Ag_4P_2S_7$ (Toffoli, Khodadad & Rodier, 1977) et 2,66 Å dans $Ag_2P_2S_6$ (Toffoli, Khodadad & Rodier, 1978). L'environnement

de Ag(6), dans lequel on rencontre trois distances Ag—S 'normales' et une sensiblement plus longue, a déjà été observé dans de nombreux sulfosels d'argent (Nowacki, 1969). Sa dissymétrie explique la valeur élevée du facteur de température équivalent. Ag(1), Ag(2), Ag(3) et Ag(4) sont liés à trois groupements $P_2S_6^{4-}$ (Fig. 2), Ag(5) à quatre (Fig. 3) et Ag(6) à deux (Fig. 4).

Deux groupements $P_2S_6^{4-}$ indépendants sont présents dans cette structure. L'un d'eux, situé au centre de la maille, admet la symétrie $\bar{1}$; l'autre n'a aucun élément de symétrie. Tous les deux adoptent la configuration décalée et possèdent, en première approximation, la

Fig. 1. Projection de la structure sur la face (100). Le nombre inscrit auprès de chaque atome indique sa coordonnée relative x en millièmes.Fig. 2. Environnement de Ag(1). Ag(2), Ag(3) et Ag(4) sont aussi liés à trois groupements $P_2S_6^{4-}$.

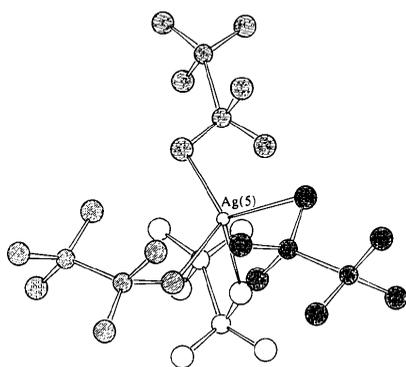


Fig. 3. Environnement de Ag(5).

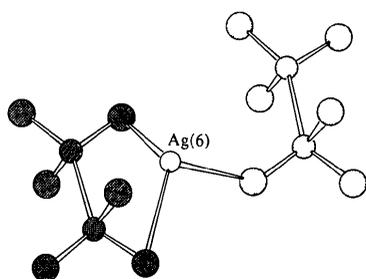
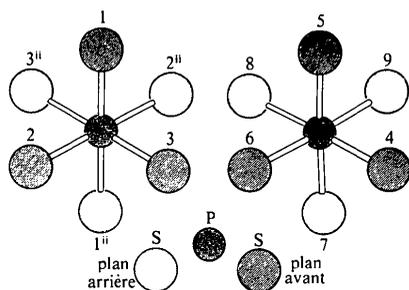


Fig. 4. Environnement de Ag(6).

Fig. 5. Vue des groupements P₂S₆⁴⁻ suivant l'axe P-P. Le nombre placé auprès de chaque atome de soufre est son numéro.

symétrie $\bar{3}m$ (Fig. 5). Les distances P-P (2,265 Å dans un cas, 2,248 Å dans l'autre) sont peu différentes de celles citées dans la littérature. Ainsi, on trouve 2,19 Å dans Fe₂P₂S₆ (Klingen, 1969), 2,267 Å dans Hg₂P₂S₆ (Jandali, Eulenberger & Hahn, 1978), 2,208 Å dans Sn₂P₂S₆ et 2,211 Å dans Pb₂P₂S₆ (Carpentier, 1974). De même, la moyenne des distances P-S (2,028 Å) est

Tableau 4. Environnement des atomes de soufre: angles des liaisons (°) et écarts-type

| | | | |
|-------------------|-----------|------------------|-----------|
| P(1)-S(1)-Ag(1) | 111,5 (2) | P(2)-S(5)-Ag(1) | 98,3 (2) |
| P(1)-S(1)-Ag(2) | 97,9 (2) | P(2)-S(5)-Ag(4) | 96,1 (2) |
| P(1)-S(1)-Ag(5) | 109,9 (2) | Ag(1)-S(5)-Ag(4) | 89,2 (1) |
| Ag(1)-S(1)-Ag(2) | 89,1 (1) | | |
| Ag(1)-S(1)-Ag(5) | 91,0 (1) | P(2)-S(6)-Ag(4) | 127,7 (2) |
| Ag(2)-S(1)-Ag(5) | 150,0 (2) | P(2)-S(6)-Ag(5) | 96,6 (2) |
| | | Ag(4)-S(6)-Ag(5) | 88,2 (1) |
| P(1)-S(2)-Ag(2) | 101,8 (2) | P(3)-S(7)-Ag(2) | 137,6 (2) |
| P(1)-S(2)-Ag(3) | 97,9 (2) | P(3)-S(7)-Ag(3) | 99,6 (2) |
| P(1)-S(2)-Ag(4) | 104,3 (2) | P(3)-S(7)-Ag(6) | 75,5 (2) |
| Ag(2)-S(2)-Ag(3) | 89,9 (1) | Ag(2)-S(7)-Ag(3) | 101,0 (1) |
| Ag(2)-S(2)-Ag(4) | 139,3 (1) | Ag(2)-S(7)-Ag(6) | 66,1 (1) |
| Ag(3)-S(2)-Ag(4) | 116,5 (1) | Ag(3)-S(7)-Ag(6) | 95,0 (1) |
| P(1)-S(3)-Ag(3) | 105,2 (2) | P(3)-S(8)-Ag(2) | 102,4 (2) |
| P(1)-S(3)-Ag(3') | 112,2 (2) | P(3)-S(8)-Ag(4) | 97,6 (2) |
| P(1)-S(3)-Ag(5) | 130,5 (2) | P(3)-S(8)-Ag(6) | 88,4 (2) |
| Ag(3)-S(3)-Ag(3') | 97,1 (1) | Ag(2)-S(8)-Ag(4) | 113,9 (2) |
| Ag(3)-S(3)-Ag(5) | 121,9 (1) | Ag(2)-S(8)-Ag(6) | 123,5 (2) |
| Ag(5)-S(3)-Ag(3') | 78,1 (1) | Ag(4)-S(8)-Ag(6) | 119,4 (2) |
| P(2)-S(4)-Ag(1) | 114,9 (2) | P(3)-S(9)-Ag(1) | 99,5 (2) |
| P(2)-S(4)-Ag(5) | 99,1 (2) | P(3)-S(9)-Ag(6) | 89,3 (2) |
| P(2)-S(4)-Ag(6) | 100,7 (2) | Ag(1)-S(9)-Ag(6) | 104,9 (1) |
| Ag(1)-S(4)-Ag(5) | 111,8 (1) | | |
| Ag(1)-S(4)-Ag(6) | 115,0 (1) | | |
| Ag(5)-S(4)-Ag(6) | 113,9 (1) | | |

très voisine des valeurs rencontrées dans les composés déjà cités. Les six atomes de soufre d'un même groupement hexathiodiphosphate(IV) réalisent un octaèdre irrégulier. La moyenne des distances S-S est égale à 3,37 Å lorsque les deux atomes de soufre sont liés au même atome de phosphore et à 3,89 Å lorsqu'ils sont liés à des atomes de phosphore différents. Les angles P-P-S et S-P-S mesurent environ 106 et 113° (Tableau 3), soit pratiquement les valeurs rapportées dans la littérature pour leurs homologues. Dans les environnements des atomes de soufre figurent toujours un atome de phosphore et deux ou trois atomes d'argent (Tableau 4).

La structure de Ag₄P₂S₆ est, à notre connaissance, la première d'un hexathiodiphosphate(IV) de formule générale M₄P₂S₆.

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417-425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683-684.
 CARPENTIER, C. D. (1974). Thèse de Doctorat, Univ. Albert-Ludwig, Freiburg im Breisgau, République Fédérale d'Allemagne.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.

International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JANDALI, M. Z., EULENBERGER, G. & HAHN, H. (1978). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **447**, 105–118.
 KLINGEN, W. (1969). Thèse de Doctorat, Univ. Hohenheim, Stuttgart–Hohenheim, République Fédérale d'Allemagne.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.

NOWACKI, W. (1969). *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **49**, 109–156.
 TOFFOLI, P. & KHODADAD, P. (1980). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **291**, 275–277.
 TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1492–1494.
 TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3561–3564.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 710–713

Structure Cristalline d'un Orthoarséniate Acide Mixte de Cuivre(II)–Argent: $\text{CuAgH}_3(\text{AsO}_4)_2$

PAR A. BOUDJADA, R. MASSE ET J. C. GUITEL

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG,
 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 21 avril 1981, accepté le 17 septembre 1981)

Abstract

Synthetic copper(II) silver trihydrogenbis(orthoarsenate), $\text{CuAgH}_3(\text{AsO}_4)_2$, is monoclinic, space group $P2_1/a$, with $a = 9.716$ (3), $b = 7.704$ (3), $c = 9.209$ (3) Å, $\beta = 103.73$ (2)° and $Z = 4$; $V = 669.62$ Å³, $d_x = 4.49$ Mg m⁻³. Single-crystal diffraction data were collected with an automatic four-circle diffractometer. The structure has been solved by the Patterson method and refined by least squares with 1118 independent reflexions to a final R value of 3.1%. The Cu atom has a fivefold coordination in the form of a square pyramid bridged to form a Cu_2O_8 dimer. The Ag-atom coordination polyhedron is close to a trigonal Archimedean prism. A possible distribution of the hydrogen atoms is proposed.

Introduction

L'ion cuprique présente l'effet Jahn–Teller ainsi que différents types de coordination. Les études structurales des composés contenant de l'argent sont intéressantes car l'argent possède lui aussi de nombreux types de coordination. De plus, ces deux éléments ont très souvent tendance à se lier entre eux pour former des paires métalliques Ag_2^{2+} ou Cu_2^{4+} .

C'est dans cet esprit que l'étude structurale de $\text{CuAgH}_3(\text{AsO}_4)_2$ a été entreprise.

Le mode opératoire de préparation chimique est déjà décrit (Boudjada, 1982a).

Techniques expérimentales

Le cristal utilisé était un prisme dont les arêtes mesuraient environ 0,1 mm. 1745 réflexions indépendantes ont été mesurées sur un diffractomètre automatique Philips PW 1100 à la longueur d'onde $K\alpha$ de l'argent (0,5608 Å). Le domaine angulaire de mesure était compris entre 3° et 25° θ . Chaque réflexion a été mesurée à la vitesse de 0,02° s⁻¹ dans un domaine de 1,2°. Le fond continu a été mesuré durant 5 s à chaque extrémité du domaine d'intégration que nous avons exploré en balayage $2\theta-\omega$ couplés. Les deux réflexions de référence: $24\bar{2}$ et $\bar{2}42$ n'ont subi aucune variation significative.

Détermination de la structure

Les corrections de Lorentz–polarisation et d'absorption ont été effectuées.

L'étude de la fonction de Patterson nous a permis de localiser les cations Cu et Ag. Par la suite des synthèses de Fourier successives nous ont révélé l'ensemble de la structure.

Quelques cycles d'affinements sur la totalité des raies nous ont conduit à un indice résiduel $R = 7,6\%$.

Sur la base du critère $|F_o| > 3\sigma(F_o)$, 1118 réflexions indépendantes ont été conservées. En introduisant les facteurs d'agitation thermique anisotropes, nous avons effectué quelques cycles d'affinements. Les valeurs finales de $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ et $R_w =$