

Fig. 4. Environnement du sélénium.

(1) *Chaînes* $(\text{CaO}_4)_n^{6n-}$. Des chaînes infinies en zigzag parallèles à la direction $[001]$ sont formées de prismes CaO_6 à base triangulaire distordus et liés entre eux par mise en commun de deux arêtes. Les deux prismes ayant en commun l'arête $\text{O}(11)\text{--O}(11^{\text{ii}})$ se déduisent l'un de l'autre par le plan de glissement parallèle à (001) , alors que les deux prismes ayant en commun l'arête $\text{O}(10^{\text{v}})\text{--O}(10^{\text{ii}})$ se déduisent par un centre de symétrie. La périodicité le long de ces chaînes correspondant exactement à $c/2$.

(2) *Groupement* $(\text{Se}_2\text{O})^{6+}$. Chaque atome de sélénium $\text{Se}(1)$ et $\text{Se}(2)$ est lié à trois atomes d'oxygène dont deux appartiennent aux chaînes $(\text{CaO}_4)_n^{6n-}$. $\text{O}(10)$ et $\text{O}(11)$ pour $\text{Se}(1)$, $\text{O}(20)$ et $\text{O}(21)$ pour $\text{Se}(2)$, le troisième formant un pont $\text{Se}(1)\text{--O}(12)\text{--Se}(2)$. Ces ponts $(\text{Se}_2\text{O})^{6+}$ lient entre elles les chaînes $(\text{CaO}_4)_n^{6n-}$.

(3) *Coordinnence du sélénium(+IV)*. De même que dans les structures ZnSe_2O_5 (Meunier & Bertaud, 1974), $(\text{VO})\text{Se}_2\text{O}_5$ (Meunier, Bertaud & Galy, 1974), et CuSe_2O_5 (Meunier *et al.*, 1976), l'environnement du sélénium(IV) peut être également décrit par deux pyramides SeO_3 ayant un sommet commun et formant ainsi un groupement $(\text{Se}_2\text{O}_5)^{2-}$. Les distances et les angles à l'intérieur de ce groupement sont en bon

accord avec les valeurs trouvées dans les structures ci-dessus (Tableau 2).

Les plans de base de ces pyramides définis respectivement par $\text{O}(10), \text{O}(11), \text{O}(12)$ et $\text{O}(12), \text{O}(20), \text{O}(21)$ forment un angle de $42 (1)^\circ$.

Par application de la théorie relative au rôle stéréochimique des paires électroniques non liées (Galy, Meunier, Andersson & Åström, 1975), l'environnement du sélénium peut aussi être décrit par un tétraèdre quasi-régulier dont le plan de base est défini par trois oxygènes et l'apex occupé par la paire E . L'atome de sélénium est situé plus près de l'apex que des oxygènes constituant la base.

On peut évaluer la distance moyenne Se--E à $1,30 \text{ \AA}$, et la distance moyenne Se--plan de base à $0,82 \text{ \AA}$.

A la différence de CuSe_2O_5 dans lequel les paires E sont situées dans des plans parallèles et pointent dans des directions opposées, dans CaSe_2O_5 elles sont situées d'un même côté du groupement $(\text{Se}_2\text{O}_5)^{2-}$ et les directions Se--E font entre elles le même angle que les plans de base des tétraèdres, soit $42 (1)^\circ$ (Fig. 4).

Références

- BERTAUD, M. (1974). Thèse de Doctorat en Chimie. Univ. Bordeaux I.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). Dans *International Tables for X-ray Crystallography*. Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
 MEUNIER, G. & BERTAUD, M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2840–2843.
 MEUNIER, G., BERTAUD, M. & GALY, J. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2834–2839.
 MEUNIER, G., SVENSSON, C. & CARPY, A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2664–2667.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1280–1282

Dithionitryl-tetrachloroaluminat

VON U. THEWALT, K. BERHALTER UND P. MÜLLER

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm, Bundesrepublik Deutschland

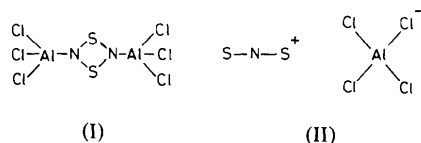
(Eingegangen am 8. September 1981; angenommen am 8. Dezember 1981)

Abstract. $\text{NS}_2^+ \cdot \text{AlCl}_4^-$, orthorhombic, $Pnma$, $a = 10.908 (2)$, $b = 7.291 (2)$, $c = 11.069 (2) \text{ \AA}$, $Z = 4$, $D_c = 1.863 \text{ g cm}^{-3}$; final $R = 0.073$ for 1036 unique reflections. The compound is obtained from the reaction of S_4N_4 with AlCl_3 in CH_2Cl_2 . It is ionic with linear NS_2^+ cations and tetrahedral AlCl_4^- anions. The

uncorrected S–N bond distances are $1.464 (5)$ and $1.472 (5) \text{ \AA}$.

Einleitung. Die Bildung des isolierbaren Addukts $\text{AlCl}_3 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ (Chan & Olsen, 1972) aus S_4N_4 und der Lewis-Säure AlCl_3 entspricht der Erwartung, wenn

man bedenkt, dass viele Metallhalogenverbindungen Addukte mit S_4N_4 bilden können (Alange & Banister, 1978). Unerwartet war jedoch die Beobachtung, dass S_4N_4 in Gegenwart von $AlCl_3$ in CH_2Cl_2 eine symmetrische Spaltung unter Bildung des röntgenographisch charakterisierten S_2N_2 Komplexes (I) erfährt (Thewalt & Burger, 1982).



Noch unerwarteter war die Beobachtung, dass bei dieser Umsetzung auch die ionisch gebaute Verbindung $NS_2^+ \cdot AlCl_4^-$ (II) entsteht. Gelbe isometrisch ausgebildete Kristalle dieser Verbindung wachsen an den Gefäßwänden, wenn man ein mit CH_2Cl_2 überschichtetes Gemisch von S_4N_4 und frisch sublimiertem $AlCl_3$ bei Raumtemperatur mehrere Tage stehen lässt.

Die Röntgen-Untersuchungen erfolgten bei 292 K auf einem Philips-PW 1100-Einkristalldiffraktometer mit $Mo\ K\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator; $\lambda = 0,71069\ \text{\AA}$). Die sehr feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle waren dabei in Glasröhrchen eingeschlossen. Die Gitterkonstanten wurden aus den θ -Werten von 18 Reflexen erhalten. Die Reflexintensitäten wurden im Bereich $4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ mittels der $\theta/2\theta$ -Methode gemessen. Sämtlich 1036 erfassten unabhängigen Reflexe wurden bei den folgenden Rechnungen benutzt. Die gefundenen Auslöschungen ($Ok\bar{l}$ fehlt für $k + l = 2n + 1$; $hk0$ fehlt für $h = 2n + 1$) entsprechen den Raumgruppen $Pnma$ und $Pn2_1a$. Die weiteren Rechnungen erfolgten in $Pnma$. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht angebracht ($\mu = 17,1\ \text{cm}^{-1}$). Die Struktur wurde mittels Patterson- und Elektronendichtesynthesen bestimmt. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren ergab $R = 0,073$ und $R_w = 0,080$; $w = [\sigma^2(F_o) + 0,002F_o^2]^{-1}$. Ein empirischer isotroper Extinktionskoeffizient x , der mitverfeinert wurde, konvergierte zu $x = 0,7(1) \times 10^{-7} [F_c \text{ wird mit } (1 - x|F_c|^2/\sin\theta)]$ multipliziert. Die höchste Restelektronendichte in einer abschliessenden ΔF -Synthese beträgt $0,50\ e\ \text{\AA}^{-3}$. Die Atomparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt.* Die Rechnungen wurden mit dem *SHELX*-Programmsystem (Sheldrick, 1976) durchgeführt.

* Listen der Strukturaktoren, der anisotropen Temperaturfaktoren sowie der interionaren Kontakte sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36600 (13 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. *Koordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren*

$$U = \frac{1}{3} \sum_i U_{ii}$$

	x	y	z	$U (\text{\AA}^2)$
S(1)	0,3735 (2)	0,75	0,1661 (2)	0,080
S(2)	0,3348 (2)	0,75	0,4286 (2)	0,094
N	0,3537 (4)	0,75	0,2969 (5)	0,051
Al	0,1072 (2)	0,25	0,2990 (2)	0,044
Cl(1)	0,1062 (1)	0,0143 (2)	0,1860 (2)	0,063
Cl(2)	0,2692 (2)	0,25	0,4072 (2)	0,070
Cl(3)	-0,0483 (2)	0,25	0,4158 (2)	0,072

Diskussion. Der Weg, auf dem $NS_2^+ \cdot AlCl_4^-$ aus S_4N_4 und $AlCl_3$, eventuell unter Beteiligung des Lösungsmittels, entsteht, ist noch unklar. Das bisher einzige weitere bekannte Salz mit dem Dithionitryl-kation ist $NS_2^+ \cdot SbCl_6^-$. Diese Verbindung war von Faggiani, Gillespie, Lock & Tyrer (1978) aus NS_2H (oder NS_2BCl_2 oder $1,4-N_2S_6H_2$) und $SbCl_5$ in flüssigem SO_2 dargestellt worden.

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $NS_2^+ \cdot AlCl_4^-$ ist in Fig. 1 dargestellt. Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Das NS_2^+ -Kation in $NS_2^+ \cdot AlCl_4^-$ ist mit dem gefundenen Bindungswinkel von $179,5(3)^\circ$ als linear anzusehen. Die beiden S-N-Bindungsabstände unterscheiden sich vom Mittelwert ($1,468\ \text{\AA}$) um weniger als

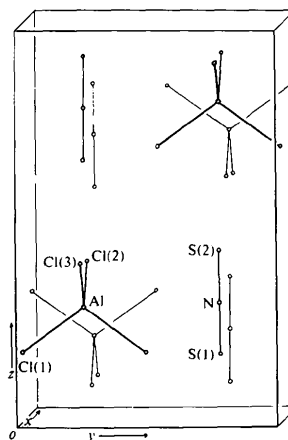


Fig. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $NS_2^+ \cdot AlCl_4^-$. Gezeichnet sind die Ionen, deren Schwerpunkt innerhalb der dargestellten Elementarzelle liegt.

Tabelle 2. *Bindungsabstände (\AA) und -winkel ($^\circ$)*

N-S(1)	1,464 (5)	S(1)-N-S(2)	179,5 (3)
N-S(2)	1,472 (5)	Cl(1)-Al-Cl(1')	107,9 (2)
Al-Cl(1)	2,125 (1)	Cl(1)-Al-Cl(2)	109,5 (1)
Al-Cl(2)	2,135 (2)	Cl(1)-Al-Cl(3)	110,7 (1)
Al-Cl(3)	2,133 (2)	Cl(2)-Al-Cl(3)	108,6 (1)

1 σ . Zum Vergleich: in dem genannten SbCl_6^- -Salz besitzt das S_2N^+ -Kation (kristallographische) Zentrosymmetrie und beläuft sich der S–N-Abstand auf 1,464 (3) Å. In beiden Verbindungen führen die S-Atome allerdings relativ starke thermische Schwingungen aus. Eine Abstandskorrektur entsprechend dem 'riding model' (Busing & Levy, 1964) führt zu den folgenden Abständen: 1,494 und 1,517 Å für S(1)–N bzw. S(2)–N in $\text{NS}_2^+ \cdot \text{AlCl}_4$ und 1,502 Å für S–N in $\text{NS}_2^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$. Wie bei anderen kristallinen Verbindungen, die aus N_mS_n^+ -Kationen und Chlorometallat-anionen aufgebaut sind, ist die Packung der Ionen offenbar durch enge $\text{S} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte bestimmt. Die kürzesten $\text{S} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte sind 3,26 (1) und 3,36 (1) Å. Der kürzeste $\text{N} \cdots \text{Cl}$ -Abstand ist 3,37 (1) Å. Zum Vergleich: Die van der Waals-Abstände $\text{S} \cdots \text{Cl}$ und $\text{N} \cdots \text{Cl}$ liegen bei 3,6 bzw. 3,4 Å (Bondi, 1964). Zwischen NS_2^+ -Kationen treten keine Kontakte < 5 Å auf. Faggiani *et al.* haben bereits darauf hingewiesen, dass die naheliegende Formulierung $\text{S}=\text{N}=\text{S}$ für das S_2N^+ -Kation wahrscheinlich eine zu einfache Darstellung der Bindungsverhältnisse ist und dass die S–N-Bindungen möglicherweise Dreifachbindungscharakter aufweisen. Der (korri-

gierte) S–N-Abstand im Thionitrosyl-Kation NS^+ (Clegg, Glemser, Harms, Hartmann, Mews, Noltemeyer & Sheldrick, 1981) ist mit 1,42 (1) Å noch deutlich kürzer als der S–N-Abstand im NS_2^+ -Kation.

Wir danken dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung der vorliegenden Untersuchung.

Literatur

- ALANGE, G. G. & BANISTER, A. J. (1978). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 203–210.
- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 142–146.
- CHAN, C. H. & OLSEN, F. P. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 2836–2837.
- CLEGG, W., GLEMSER, O., HARMS, K., HARTMANN, G., MEWS, R., NOLTEMEYER, M. & SHELDRIK, G. M. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 548–552.
- FAGGIANI, R., GILLESPIE, R. J., LOCK, C. J. L. & TYRER, J. D. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 2975–2978.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Programme für die Strukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.
- THEWALT, U. & BURGER, M. (1982). *Angew. Chem.* Im Druck.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1282–1285

Structure of Hydrated Sodium Borate $\text{Na}_2[\text{BO}_2(\text{OH})]$

BY SILVIO MENCHETTI AND CESARE SABELLI

CNR, Istituto di Mineralogia dell'Università, Via La Pira 4, 50121 Firenze, Italy

(Received 20 November 1981; accepted 8 December 1981)

Abstract. $\text{Na}_2[\text{BO}_2(\text{OH})]$, $M_r = 105.8$, orthorhombic, $Pnma$, $a = 8.627$ (2), $b = 3.512$ (1), $c = 9.863$ (2) Å, $V = 298.8$ (1) Å³, $Z = 4$, $D_x = 2.351$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.477$ mm⁻¹, $F(000) = 208$. $\text{Na}_2[\text{BO}_2(\text{OH})]$ was synthesized under hydrothermal conditions at 523 K. The structure was solved by direct methods and refined to a final $R = 0.028$ for 531 independent reflections with $I > 5\sigma(I)$. The structure consists of dense sheets of edge-sharing Na–O polyhedra. These sheets, parallel to (001), are linked together by isolated $\text{BO}_2(\text{OH})$ triangles and by H bonds. The title compound can be classified among the nesoborates.

Introduction. The structure determination of the compound $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (hereafter named 2:1:1) was undertaken as part of a systematic investigation of hydrated sodium borates. This phase, synthesized under hydrothermal conditions at 523 K, is of

particular interest being one of the few compounds known in the Na-rich portion of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ system. The phase has already been described by Sborgi (1932) during his study on isotherms of the above system, and was later confirmed by Kocher & Lahlou (1969) who also reported an X-ray powder pattern. A reference to this phase can also be found in a previous work, performed in this laboratory (Corazza, Menchetti, Sabelli & Stoppioni, 1977), concerning the X-ray study of products obtained by hydrothermal synthesis at 423 K in the same ternary system.

Crystals of the compound 2:1:1 were obtained from a mixture of NaOH and B_2O_3 held in a pressure vessel for 48 h. The compound was identified by means of the X-ray powder pattern; it was very similar to that given by Kocher & Lahlou (1969) and quoted in the JCPDS File (Card 23-658). Just-prepared crystals are often transparent and well formed, with dimensions up to