

different in the two structures: in P<sub>4</sub>W<sub>8</sub>O<sub>32</sub> an infinite number of face-sharing pentagonal tunnels forms a 'plane', while in P<sub>8</sub>W<sub>12</sub>O<sub>52</sub> only two pentagonal tunnels are interconnected through a pseudo-hexagonal tunnel, forming units of three face-sharing tunnels. As a result, this structure may also be considered as forming three sorts of face-sharing cages bounded by 13, 14 and 15 O atoms respectively. The 'O<sub>13</sub>' cages are delimited by six WO<sub>6</sub> octahedra and three PO<sub>4</sub> tetrahedra (Fig. 5), the 'O<sub>14</sub>' cages are built up from six WO<sub>6</sub> and two P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> groups (Fig. 6) and the 'O<sub>15</sub>' cages from five WO<sub>6</sub> and three P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> groups (Fig. 7). The 'O<sub>13</sub>' and 'O<sub>14</sub>' cages share their two pentagonal faces along the pentagonal tunnel axis. For the 'O<sub>15</sub>' cages, the pseudo-hexagonal faces are common, forming the second sort of tunnel, while the 'O<sub>14</sub>' and 'O<sub>15</sub>' cages share a pseudo-hexagonal face which is the pseudo-hexagonal window previously described. It is worth noting that the geometry of these cavities is partly related to the ReO<sub>3</sub> cages. Besides these cavities forming the tunnels, 'O<sub>12</sub>' cages derived from that of perovskite are observed: they are built up from seven octahedra and one tetrahedron and have already been described in the P<sub>4</sub>W<sub>8</sub>O<sub>32</sub> structure (Giroult *et al.*, 1981*b*). The presence of all these cavities implies that this structure must be considered as an opened framework. The minimum distances from the centre of the cavities to the O atoms are as follows: 2.34 (1) Å for 'O<sub>13</sub>', 2.66 (1) Å for 'O<sub>14</sub>',

and 2.45 (1) Å for 'O<sub>15</sub>'. In 'O<sub>12</sub>' all the distances are close to 2.7 Å except the distance to the bridging O atom of P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, which is very short [2.11 (2) Å]. The insertion of ions such as Li<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> will be considered.

#### References

- CALVO, C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 289–295.  
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 GIROULT, J. P., GOREAUD, M., LABBÉ, PH., PROVOST, J. & RAVEAU, B. (1981). *Mater. Res. Bull.* **16**, 811–816.  
 GIROULT, J. P., GOREAUD, M., LABBÉ, PH. & RAVEAU, B. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2570–2575.  
 GIROULT, J. P., GOREAUD, M., LABBÉ, PH. & RAVEAU, B. (1981*a*). *Acta Cryst.* **B37**, 1163–1166.  
 GIROULT, J. P., GOREAUD, M., LABBÉ, PH. & RAVEAU, B. (1981*b*). *Acta Cryst.* **B37**, 2139–2142.  
 GOREAUD, M., LABBÉ, PH., MONIER, J. C. & RAVEAU, B. (1979). *J. Solid State Chem.* **30**, 311–319.  
 LABBÉ, PH., GOREAUD, M., RAVEAU, B. & MONIER, J. C. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1557–1564.  
 MAGNÉLI, A. (1949*a*). *Ark. Kemi*, **1**, 213–221.  
 MAGNÉLI, A. (1949*b*). *Ark. Kemi*, **1**, 269–272.  
 MAGNÉLI, A. (1953). *Acta Chem. Scand.* **7**, 315–324.  
 MAGNÉLI, A. (1956). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 330–339.  
 SUZUKI, T. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 279.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 1728–1731

## Les Complexes à Transfert de Charge Octasoufre–Sulfurimine. Etude Structurale du Composé Octasoufre–Cyclotétraazathiane (3 : 1)

PAR M. GASPERIN

*Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie associé au CNRS, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France*

R. FREYMAN

*Laboratoire de Physique Expérimentale Moléculaire, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France*

ET H. GARCIA-FERNANDEZ

*Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux, CNRS, 1 place A. Briand, 92190 Meudon, France*

(Reçu le 7 avril 1981, accepté le 4 janvier 1982)

#### Abstract

Octasulphur–sulphurimine charge-transfer complexes were prepared and studied by chemical analysis and infrared spectroscopy. 3S<sub>8</sub>–S<sub>4</sub>(NH)<sub>4</sub> is monoclinic, P2<sub>1</sub>/n, with *a* = 8.440 (3), *b* = 13.034 (4), *c* =

8.203 (3) Å, β = 112.49 (2)°, *Z* = 1. It is constituted of two independent eight-membered-ring molecules in a crown conformation in which S and N atoms are distributed at random over all the sites. Refinement of the structure gives an index *R* = 0.039 for 1557 independent reflexions. The arrangement found is

certainly very close to that of monoclinic  $\gamma$ -sulphur stabilized at ambient temperature by the presence of the sulphurimine ring.

### Introduction

La réduction du nitrure de soufre  $S_4N_4$  par de l'hydrazine  $N_2H_4$  permet de préparer sous forme cristalline l'ensemble des sept sulfurimines cycliques à huit chaînons. Mais on observe aussi parmi les sulfurimines la présence d'autres cristaux à contour hexagonal allongé, de dimensions et de morphologie très différentes (Garcia-Fernandez, 1967, 1975) (Fig. 1).

L'étude chimique effectuée sur l'un d'eux montre une espèce cristalline très pauvre en azote (3,9% par la méthode de Kjeldahl) et en hydrogène (0,29%), mais très riche en soufre (95,8%), ce qui correspond à la formule brute  $S_{22}N_2H_2$ . L'analyse radiocristallographique révèle une maille de symétrie  $P2_1/c$  avec  $a = 10,90$ ,  $b = 10,75$ ,  $c = 10,70$  Å,  $\beta = 95,75^\circ$ . La densité est de  $1,98 \text{ Mg m}^{-3}$  et le point de fusion est de  $374\text{--}375$  K. La maille cristalline est constituée de trois cycles de huit atomes, mais la position des atomes n'a pu être fixée avec précision (Teste de Sagey, 1975). Les essais de détermination de masse moléculaire par cryoscopie dans le benzène montrent que les cristaux se dissocient dans le solvant (masse moléculaire trouvée de l'ordre de 183). On a donc une association moléculaire de formule  $2S_8-S_6(NH)_2,1,3$ .

Trois autres associations moléculaires  $S_8$ -sulfurimine ont été préparées par la suite:  $3S_8-S_5(NH)_3,1,3,5$ ;  $2S_8-S_7NH$ ; et  $3S_8-S_4(NH)_4,1,3,5,7$  qui fait l'objet de la présente détermination structurale. Ces trois associations moléculaires ont une formule chimique bien définie et se comportent comme des espèces chimiques, les relations  $S_8$ -sulfurimine étant toujours stoechiométriques. Leurs mailles sont toutes de symétrie identique à celle du soufre monoclinique  $\beta$  ou  $\gamma$  et de dimensions très voisines de l'un ou de l'autre, ce qui laisse supposer qu'elles en dérivent par substitution d'un cycle  $S_8$  par un cycle imine.

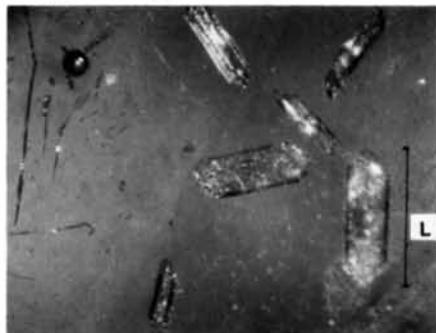


Fig. 1. Cristaux de complexe  $S_8$ -sulfurimine ( $L = 1,17$  mm) (photo: Joe Kalaseck, Houston, Texas).

### Examen en spectroscopie infra-rouge

Afin de recueillir des données sur les groupements N-H, nous avons étendu les résultats de Domingo-Maroto & Orza (1978) en comparant les spectres infra-rouge (de  $3600$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ ) de  $S_7NH$ ,  $2S_8-S_7NH$ ,  $S_4(NH)_4$  et  $3S_8-S_4(NH)_4$  à l'état solide ( $300$  et  $80$  K) et après désassociation en solution très diluée dans le  $CCl_4$ .

Les résultats sont résumés dans la Fig. 2. La présence indubitable de NH se caractérise par les vibrations de valence suivantes: (a)  $\nu(NH)$  libre à  $3353 \text{ cm}^{-1}$  pour les solutions dans  $CCl_4$ ; (b)  $\nu(NH)$  lié entre  $3320$  et  $3220 \text{ cm}^{-1}$  avec plusieurs composantes attribuables pour les solides aux liaisons intermoléculaires NH-S, NH-N ou NH-cycle, ces dernières étant de type bien établi pour les liaisons  $I_2$ -benzène.

La Fig. 3 se rapporte, pour les mêmes composés, au problème soulevé par les vibrations situées entre  $900$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ : la plupart des auteurs (Domingo-Maroto, 1975) les attribuent à  $\nu(S-N)$ ,  $\nu(S-S)$  et  $\nu(S-S-S)$ , mais ils rencontrent une difficulté pour la vibration de  $460 \text{ cm}^{-1}$ , généralement considérée comme caractéristique de la liaison S-S qui n'existe pas dans  $S_4(NH)_4$ . Ils

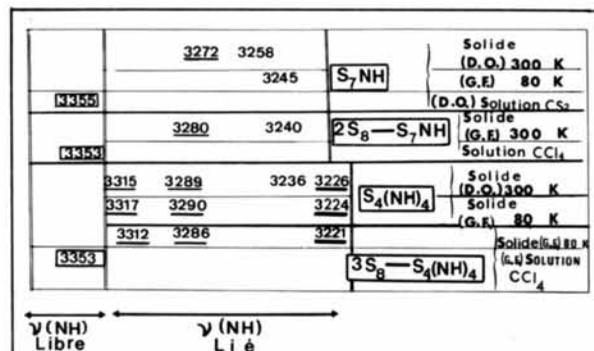


Fig. 2. Spectre de vibrations infra-rouges entre  $3600$  et  $3200 \text{ cm}^{-1}$ . [D.O.: Domingo-Maroto & Orza (1978); G.F.: Garcia-Fernandez (1967, 1975).]

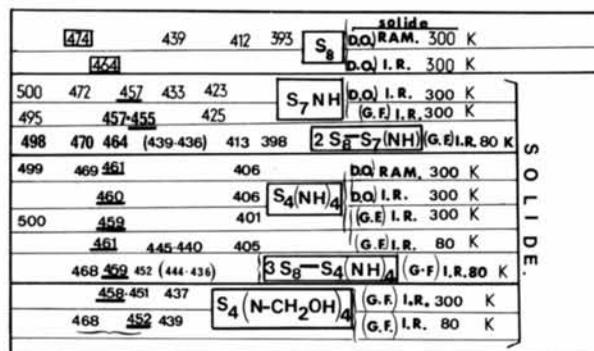


Fig. 3. Spectre de vibrations infra-rouges entre  $500$  et  $350 \text{ cm}^{-1}$ . [D.O.: Domingo-Maroto & Orza (1978); G.F.: Garcia-Fernandez (1967, 1975); RAM.: Raman; I.R. infra-rouge.]

l'attribuent alors à la vibration  $\gamma(\text{N-H})$ . Or, nous avons observé cette vibration pour  $\text{S}_4(\text{NH})_4$ ,  $3\text{S}_8-\text{S}_4(\text{NH})_4$  et  $\text{S}_4(\text{NCH}_2\text{OH})_4$  alors que le groupement  $\text{N-H}$  n'existe pas dans le troisième cas. Il semble donc que la structure électronique acceptée actuellement pour  $\text{S}_4(\text{NH})_4$  et les composés analogues devrait être révisée, compte tenu de la multiplicité des valences du soufre (cruciconjugaison de Dewar).

### Etude de la structure de $3\text{S}_8-\text{S}_4(\text{NH})_4$

#### (a) Données expérimentales et affinement

Le cristal étudié est un prisme transparent jaune allongé dans la direction  $c$  et aplati perpendiculairement à  $b$  de dimensions  $0,4 \times 0,2 \times 0,1$  mm.

L'étude aux rayons X a été conduite à partir de données recueillies sur un diffractomètre Philips PW 1100 muni d'un monochromateur au graphite. 2529 réflexions ont été mesurées jusque  $\theta = 30^\circ$  avec la radiation du molybdène en utilisant la technique du pas à pas suivant  $\theta-2\theta$ . Le pas est de  $0,02^\circ$  et le nombre minimum de pas pour une réflexion est de 70. Trois raies de référence ( $600$ ,  $2\bar{6}2$  et  $00\bar{6}$ ) ont été remesurées toutes les 60 réflexions. Après soustraction du fond continu, les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation.

L'extinction ( $h0l$  n'existe que si  $h + l = 2n$ ) conduit aux groupes  $Pn$  ou  $P2/n$ . Le coefficient linéaire d'absorption pour la radiation  $\text{Mo K}\alpha$  étant de  $6,8 \text{ mm}^{-1}$ , aucune correction n'a été effectuée. Les facteurs de diffusion  $\text{S}^0$  et  $\text{N}^0$  ont été tirés des tables de Cromer & Waber (1965).

Les positions atomiques de départ ont été évaluées à partir de sections de Patterson tridimensionnelles. La structure a été affinée par moindres carrés en introduisant une pondération  $w = 1/\sigma^2$  au moyen du programme *AFFINE* dérivé de celui de Busing, Martin & Levy (1962).

Les affinements montrent que le groupe correct est  $P2/n$  et que la convergence la meilleure est obtenue en mettant une table de diffusion unique  $A = (7S + N)/8$ . Ceci était d'ailleurs prévisible à la vue des séries de Fourier dans lesquelles tous les atomes apparaissent avec le même poids.

Après affinement des facteurs de température anisotrope, la valeur de  $R$  est de 0,039 pour 1557 réflexions non nulles telles que  $F_{\min} \geq F_{\max}/25$ .

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotrope équivalents obtenus en fin de calcul sont reportés dans le Tableau 1.\*

\* 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 36709: 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 1. Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et facteurs de température isotrope équivalents

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
A(1)	4577 (1)	8935 (1)	1504 (1)	5,6 (1)
A(2)	1193 (1)	7976 (1)	1992 (1)	4,3 (1)
A(3)	-224 (1)	308 (1)	2203 (2)	5,3 (1)
A(4)	3193 (2)	1271 (2)	1702 (2)	5,1 (1)
A(5)	8401 (1)	5793 (1)	292 (1)	4,3 (1)
A(6)	7130 (1)	4430 (1)	-322 (1)	4,0 (1)
A(7)	8239 (1)	3458 (1)	1757 (1)	4,9 (1)
A(8)	6996 (1)	6769 (1)	1156 (1)	3,5 (1)

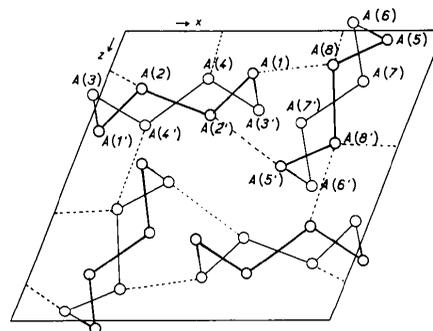


Fig. 4. Projection de la structure sur le plan ( $xOz$ ). [ $A: x, y, z; A': \frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} - z$ .]

#### (b) Description de la structure et discussion

La structure est constituée de quatre anneaux de huit atomes  $A$  se correspondant deux à deux par le centre de symétrie. Elle comporte donc deux molécules indépendantes: la molécule (I) [de  $A(1)$  à  $A(4)$ ] et la molécule (II) [de  $A(5)$  à  $A(8)$ ], l'axe binaire étant un élément de symétrie pour chacune d'elles (Fig. 4).

Les distances et les angles intramoléculaires sont listés dans le Tableau 2. On constate que leurs valeurs

Tableau 2. Distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) intramoléculaires ( $A: x, y, z; A': \frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} - z$ )

Molécule (I)			
$A(1)-A(2')$	2,030 (1)	$A(3')-A(1)-A(2')$	107,92 (6)
$A(1)-A(3')$	2,045 (2)	$A(1)-A(2')-A(2)$	107,44 (4)
$A(2)-A(2')$	2,039 (2)	$A(4)-A(3')-A(1)$	107,33 (5)
$A(4)-A(3')$	2,036 (2)	$A(3)-A(4)-A(4')$	107,84 (9)
$A(4)-A(4')$	2,063 (4)		
Molécule (II)			
$A(5)-A(8)$	2,042 (2)	$A(8')-A(8)-A(5)$	108,54 (4)
$A(8)-A(8')$	2,037 (1)	$A(8)-A(5)-A(6)$	107,96 (6)
$A(5)-A(6)$	2,037 (2)	$A(5)-A(6)-A(7)$	107,75 (5)
$A(6)-A(7)$	2,042 (1)	$A(6)-A(7)-A(7')$	107,92 (5)
$A(7)-A(7')$	2,051 (2)		

sont très régulières et que les moyennes  $A-A = 2,041 (0,02) \text{ \AA}$  et  $\angle A-A-A = 107,84 (0,05)^\circ$  sont identiques à celles que l'on trouve dans le soufre orthorhombique (Pawley & Rinaldi, 1972). Dans chaque molécule, les atomes se placent sur deux plans parallèles dont ils ne s'écartent que de  $0,0015 \text{ \AA}$  dans la molécule (I) et de  $0,0055 \text{ \AA}$  dans la molécule (II), la distance entre les deux plans étant de  $0,99 \text{ \AA}$  dans la première et de  $1,01 \text{ \AA}$  dans la seconde.

Les plans des deux molécules font entre eux un angle de  $54,89^\circ$ . Trois distances intermoléculaires sont plus courtes que la somme des rayons de van der Waals ( $3,70 \text{ \AA}$ ) donnée par Pauling (1960). Ces sont:  $A(8)-A(4) = 3,43$ ;  $A(8)-A(1) = 3,56$ ; et  $A(2)-A(5) = 3,62 \text{ \AA}$ . Elles sont figurées en pointillés sur la Fig. 4. Il est remarquable que l'atome  $A(8)$  qui est impliqué dans deux de ces liaisons courtes soit également celui dont l'agitation thermique est la plus faible.

Les facteurs d'agitation thermique sont assez élevés, ce qui est normal dans un cristal moléculaire et le désordre S-N contribue probablement à en augmenter la valeur. Ils restent toutefois du même ordre de grandeur que ceux de  $S_4(NH)_4$  (Sass & Donohue, 1958).

En conclusion, la configuration statistique à laquelle aboutit cette étude structurale montre que l'anneau  $S_4(NH)_4$ , dont l'existence est prouvée par l'étude des spectres d'absorption infra-rouge, se place, selon les mailles, dans quatre positions possibles et que, dans ce même anneau l'azote et le soufre ont une position interchangeable. Le désordre entre les deux sortes d'atomes est d'autre part suffisamment parfait pour qu'aucune trainée de diffusion ne soit visible, même sur les clichés très posés. Les positions atomiques déterminées par l'affinement sont évidemment celles des centres de gravité des atomes de soufre, mais il est

remarquable de constater que la convergence des calculs est meilleure en remplaçant l'atome de soufre par l'atome fictif  $A$ .

Enfin, étant donnée l'analogie de la maille de  $3S_8-S_4(NH)_4$  avec celle du soufre monoclinique  $\gamma$  stable seulement à  $365,5 \text{ K}$  (de Haan, 1958), il est probable que l'on se trouve ici en présence de la structure de ce dernier, stabilisée à température ambiante par la présence des radicaux N-H.

Nous remercions M Bachet pour l'enregistrement des intensités au diffractomètre.

### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962) *ORFLS*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- DOMINGO-MAROTO, C. (1975). Thèse de Doctorat, Madrid.
- DOMINGO-MAROTO, C. & ORZA, J. M. (1978). *Spectrochim. Acta Part A*, **34**, 1033.
- GARCIA-FERNANDEZ, H. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 3647.
- GARCIA-FERNANDEZ, H. (1975). IRIS, Besançon, France.
- HAAN, Y. M. DE (1958). *Physica (Utrecht)*, **24**, 855-856.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PAWLEY, G. S. & RINALDI, R. P. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3605-3609.
- SASS, R. L. & DONOHUE, J. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 497-504.
- TESTE DE SAGEY, G. (1975). IRIS, Besançon, France.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 1731-1735

## Structure Cristalline d'un Oxysulfate d'Arsenic(III) $As_2O(SO_4)_2$ (ou $As_2O_3 \cdot 2SO_3$ )

PAR RENÉ MERCIER

*Laboratoire d'Electrochimie des Solides, ERA 810, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon CEDEX, France*

ET JACQUES DOUGLADE

*Laboratoire de Chimie Physique, Université de Franche-Comté, 25030 Besançon CEDEX, France*

(Reçu le 25 septembre 1981, accepté le 18 janvier 1982)

### Abstract

The crystal structure of  $As_2O(SO_4)_2$  has been determined by a single-crystal X-ray study (Mo  $K\alpha$  radiation,

$\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 11.2 \text{ mm}$ ). The unit cell is monoclinic,  $Pc$ , with  $a = 6.650 (1)$ ,  $b = 6.671 (2)$ ,  $c = 16.612 (4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.34 (2)^\circ$ ,  $V = 735 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_m = 3.19 (3)$ ,  $D_c = 3.23 \text{ Mg m}^{-3}$ . The structure was