

puisque l'écart à cette centrosymétrie est inférieur à un σ pour tous les atomes et à $0,5\sigma$ pour les atomes d'uranium qui devraient y être très sensibles. Nous sommes ainsi assurés que la structure est centrosymétrique et que le site de l'uranium est unique.

L'état d'oxydation apparent de 3,5 peut provenir soit d'une occupation statistique de ce site par des atomes U^{4+} et U^{3+} en quantités égales, soit d'un état d'oxydation intermédiaire. Des études portent actuellement sur ce sujet.

Nous tenons à remercier Monsieur A. Mazurier qui nous a apporté son aimable collaboration lors des mesures expérimentales.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 1111–1113

Structure d'un Oxysulfure de Gallium et de Thallium

PAR S. JAULMES, M. JULIEN-POUZOL, J. DUGUÉ, P. LARUELLE ET M. GUITTARD

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

(Reçu le 25 novembre 1985, accepté le 28 mars 1986)

Abstract. $Ga_9Tl_3O_2S_{13}$, $M_r = 1689.37$, hexagonal, $P\bar{6}$, $a = 9.598$ (7), $c = 7.433$ (4) Å, $V = 593$ (1) Å³, $Z = 1$, D_m (293 K) = 4.70 (4) Mg m⁻³, $D_x = 4.73$ Mg m⁻³, λ (Mo $K\alpha$) = 0.71069 Å, $\mu = 32.08$ mm⁻¹, $F(000) = 746$, $T = 293$ K, $R = 0.050$ for 531 independent reflections. The Ga atoms are in [S₃O] or [S₄] tetrahedra. Tl(1) and Tl(2) atoms are nine-coordinated in tricapped trigonal prisms (TIS₉) while Tl(3) atoms are in elevenfold dodecahedral coordination (TIS₁₁). The Tl–S bond lengths [3.315 (9)–3.668 (6) Å] are long owing to the higher than normal coordination of monovalent Tl.

Introduction. Au cours de l'étude du système Ga_2S_3 – Tl_2S , une phase supplémentaire est apparue lorsque les conditions de préparation autorisaient la présence de faibles quantités d'oxygène. La résolution de la structure a défini la composition exacte de cette phase: $Ga_9Tl_3O_2S_{13}$. Il s'agit sans doute d'une phase obtenue dans des conditions hors équilibre, car la synthèse ne peut pas être faite par chauffage d'oxydes et de sulfures en proportions stoechiométriques.

Partie expérimentale. Cristal utilisé: parallélépipède jaune, transparent, dimensions: 80 × 80 × 160 μ m, présentant une troncature sur deux arêtes opposées. Masse volumique D_m mesurée par pycnométrie à 293 K. Treize réflexions utilisées pour affiner

Références

- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1971). *ORFFE3*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 GUITTARD, M., BÉNAZETH, S., DUGUÉ, J., JAULMES, S., PALAZZI, M., LARUELLE, P. & FLAHAUT, J. (1984). *J. Solid State Chem.* **51**, 227–238.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 72–98, 148–151. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 JAULMES, S., GODLEWSKI, E., PALAZZI, M. & ETIENNE, J. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1707–1710.
 LARUELLE, P. (1982). *Ann. Chim. Fr.* **7**, 119–130.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.

paramètres de la maille ($6 \leq \theta \leq 9,20^\circ$). 784 réflexions indépendantes par symétrie enregistrées à la température ambiante (293 K) à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Syntex; 531 réflexions conservées telles que $I > 3\sigma(I)$; écart type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I 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: $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$; $\sigma_i = 0,03$. Réflexions de contrôle (004, 302) vérifiées toutes les cinquante mesures. $\sin\theta/\lambda$ max. = 0,768 Å⁻¹, $0 \leq h \leq 14$, $-12 \leq k \leq 0$, $0 \leq l \leq 11$. Balayage $\omega-2\theta$, 2θ variant de $2\theta_1 - 0,7^\circ$ à $2\theta_2 + 0,7^\circ$; θ_1 et θ_2 : angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Correction d'absorption réalisée par le programme de J. A. Ibers, d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965); valeurs max. et min. du facteur de transmission respectivement 0,179 et 0,0098. Intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Résolution de la structure avec programme *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980); suivi de plusieurs séries de Fourier. Affinements (sur F) réalisés avec programme *ORXFLS* de Busing (1971). Facteurs de structure calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes; correction de l'extinction

secondaire sensiblement isotrope et de type I défini par Becker & Coppens (1975) (cristal mosaïque): la distribution angulaire est gaussienne, écart type $\sigma = 21''$. Indice résiduel $R = 0,050$ pour 531 réflexions.* $wR = 0,050$ avec $w = 1/\sigma^2(F)$, $S = 2,73$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0$, $(\Delta/\sigma)_{\text{moyen}} = 0$. Fluctuations de la densité électronique sur la dernière carte de Fourier des différences varient de $-1,7$ à $1,2$ e \AA^{-3} .

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

La Fig. 1 montre une projection de la maille parallèlement à la direction c , la Fig. 2 présente les enchaînements de polyèdres du gallium et du thallium le long des deux axes ternaires.

L'atome Ga(1) a un environnement tétraédrique formé de trois atomes de soufre et d'un atome d'oxygène. Trois tétraèdres $[\text{GaOS}_3]$ partagent l'atome d'oxygène pour former un ensemble $[\text{Ga}_3\text{OS}_9]$. Les ensembles successifs s'enchaînent parallèlement à la direction c par mise en commun d'un sommet $[\text{S}(2)$ ou $\text{S}(3)]$ de chaque tétraèdre et forment une chaîne $[\text{Ga}_3\text{OS}_6]_n$.

L'atome Ga(2) a un environnement tétraédrique exclusivement constitué d'atomes de soufre $[\text{GaS}_4]$. Il forme un groupe de trois tétraèdres symétriques ayant un sommet commun $\text{S}(1)$ (situé sur un axe ternaire), ce qui donne un groupement $[\text{Ga}_3\text{S}_{10}]$ isolé. Ce groupement est lié par quatre atomes de soufre $[\text{S}(1) + 3\text{S}(4)]$ aux polyèdres $[\text{TlS}_{11}]$ situés au-dessus et au-dessous.

Les atomes $\text{Tl}(1)$ et $\text{Tl}(2)$ situés sur les axes sénaires ont le même environnement neuf-prismatique de soufre ('prismes tricapés'), à savoir six atomes de soufre $\text{S}(4)$ qui forment un prisme à base triangulaire et trois atomes de soufre [respectivement $\text{S}(2)$ et $\text{S}(3)$] dans le plan équatorial des prismes. Ces derniers s'enchaînent les uns aux autres, parallèlement à la direction c par mise en commun de leurs bases.

L'atome $\text{Tl}(3)$ est entouré par onze atomes de soufre. Cet environnement est construit à partir d'un prisme triangulaire. Les trois atomes de soufre $\text{S}(4)$ des bases de ce prisme sont partagés avec les atomes $\text{Tl}(1)$ et $\text{Tl}(2)$ [ces atomes $\text{S}(4)$ sont aussi les bases des prismes de $\text{Tl}(1)$ et $\text{Tl}(2)$] et ils font également partie des tétraèdres qui constituent $[\text{Ga}_3\text{S}_{10}]$. En plus de ces six liaisons prismatiques, les atomes $\text{Tl}(3)$ établissent trois liaisons équatoriales avec les trois atomes $\text{S}(3)$ qui, par ailleurs, appartiennent aux tétraèdres $[\text{GaOS}_3]$. Enfin, deux autres liaisons sont échangées entre $\text{Tl}(3)$ et les deux atomes $\text{S}(1)$, situés comme lui sur l'axe ternaire de

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs de température équivalents isotropes B_{eq}

Les écarts types sont entre parenthèses.

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij}$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Tl(1)	0	0	0	3,27 (8)
Tl(2)	0	0	$\frac{1}{2}$	3,13 (7)
Tl(3)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	3,63 (8)
Ga(1)	0,7533 (2)	0,1941 (3)	0,2649 (3)	0,99 (4)
Ga(2)	0,0736 (4)	0,4569 (4)	0	1,15 (6)
S(1)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0	2,7 (3)
S(2)	0,659 (1)	0,042 (1)	0	1,3 (1)
S(3)	0,664 (1)	0,025 (1)	$\frac{1}{2}$	1,5 (1)
S(4)	0,0231 (6)	0,3165 (6)	0,2554 (8)	1,59 (8)
O	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,261 (4)	1,3 (3)

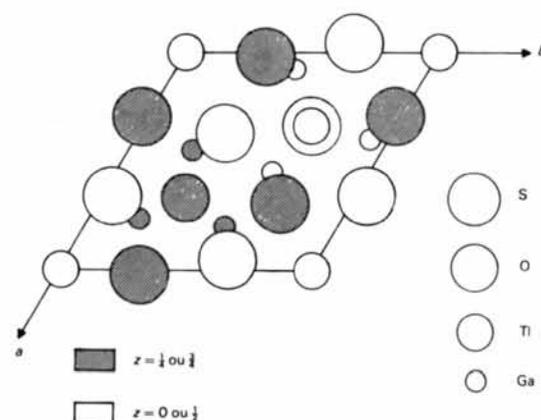


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à la direction c .

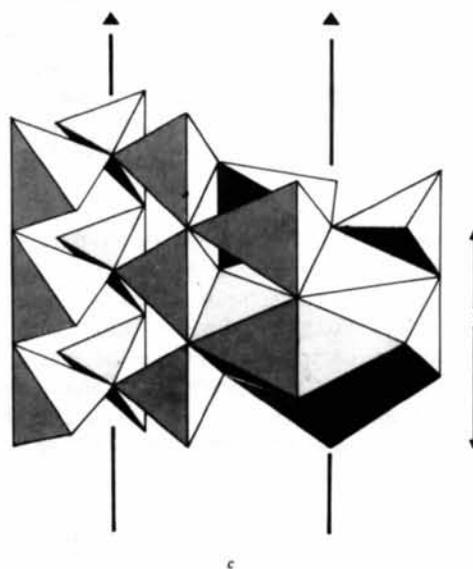


Fig. 2. Disposition des tétraèdres $[\text{GaOS}_3]$ autour de l'un des axes ternaires, et des tétraèdres $[\text{GaS}_4]$ liés au dodécaèdre $[\text{TlS}_{11}]$ autour de l'autre axe.

* 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 42983: 5 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.

part et d'autre des bases du prisme. Chaque atome de soufre équatorial S(3) est sensiblement dans le plan de la face S(1)S(4)S(4), l'angle des plans S(1)S(4)S(4) et S(3)S(4)S(4) valant $176,6(3)^\circ$. Ainsi le polyèdre de coordination de l'atome Tl(3) peut être décrit comme un quasi-dodécaèdre.

Dans la direction *c*, il n'y a pas enchaînement de dodécaèdres [TlS₁₁] mais alternance de dodécaèdres [TlS₁₁] et de groupements [Ga₃S₁₀] (Fig. 2).

La grande longueur des distances Tl—S (de 3,315 à 3,668 Å) s'explique par la coordinence élevée du thallium monovalent. Ces distances sont en bon accord avec la longueur des rayons ioniques de Tl⁺ en fonction du nombre de coordination, déterminée par Shannon (1976): la somme des rayons ioniques donne une distance Tl—S de 3,43 Å pour la coordinence 8 et de 3,54 Å pour la coordinence 12. Les moyennes des distances interatomiques observées ici pour la coordinence 9 sont: Tl(1)—S = 3,485 Å, Tl(2)—S = 3,408 Å, et pour la coordinence 11: Tl(3)—S = 3,563 Å (Tableau 2).

Cette structure peut être décrite comme étant formée de trois types de groupements atomiques, disposés en colonne parallèlement à la direction [001]:

(1) sur l'axe sénaire des colonnes de prismes 'tricapés' [TlS₉] qui, mettant en commun leurs bases, forment un enchaînement [TlS₆]_n;

(2) sur l'un des axes ternaires des groupements plans de trois tétraèdres [GaOS₃] qui forment une chaîne [Ga₃OS₆]_n;

(3) sur l'autre axe ternaire, des groupements alternés de trois tétraèdres [GaS₄] et de dodécaèdres [TlS₁₁] formant un ensemble [Ga₃TlS₁₃]_n.

Si l'on s'en tient uniquement au réseau formé par les tétraèdres de gallium, les colonnes [Ga₃OS₆]_n disposées le long de l'un des axes ternaires sont unies les unes aux autres par des ponts [Ga₃S₁₀] situés sur le second axe ternaire. L'ensemble forme un réseau tridimensionnel

Tableau 2. Distances interatomiques en Å

Les écarts types, compte tenu des erreurs sur les paramètres de la maille, sont entre parenthèses.

Tl(1)—S(4)	3,494 (6) × 6	Ga(1)—O	1,894 (3)
Tl(1)—S(2)	3,497 (9) × 3	Ga(1)—S(3)	2,244 (6)
		Ga(1)—S(4)	2,247 (5)
Tl(2)—S(3)	3,348 (9) × 3	Ga(1)—S(2)	2,346 (5)
Tl(2)—S(4)	3,451 (6) × 6		
		Ga(2)—S(4)	2,237 (6) × 2
Tl(3)—S(3)	3,315 (9) × 3	Ga(2)—S(1)	2,291 (4)
Tl(3)—S(4)	3,668 (6) × 6	Ga(2)—S(2)	2,30 (1)
Tl(3)—S(1)	3,717 (2) × 2		

dont les liaisons sont certainement fortement covalentes. Au sein de cet assemblage le thallium est reçu comme un hôte qui échange avec lui des liaisons ioniques. Cette description ne signifie pas que le squelette Ga₃S₁₃O₂ puisse exister en dehors de la présence de l'ion Tl⁺.

Les auteurs expriment leurs remerciements à Madame C. Ecrepont qui a préparé le monocristal utilisé pour cette étude, à Monsieur A. Mazurier qui a assuré la mesure des intensités diffractées et à Madame R. Ollitrault qui a réalisé les figures.

Références

- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* A **31**, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* A **27**, 683–684.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 SHANNON, R. S. (1976). *Acta Cryst.* A **32**, 751–767.

Acta Cryst. (1986). C **42**, 1113–1115

Structure of Ammonium Hexachloroselenate(IV)

BY WALTER ABRIEL

Institut für Anorganische Chemie und SFB 173 der Universität Hannover, Callinstrasse 9, D-3000 Hannover 1, Federal Republic of Germany

(Received 16 December 1985; accepted 17 April 1986)

Abstract. (NH₄)₂SeCl₆, *M* = 327.76, cubic, *Fm* $\bar{3}$ *m*, *a* = 9.9616 (5) Å, *V* = 998.52 Å³, *Z* = 4, *D*_x = 2.202 g cm⁻³, λ(Mo *K*α) = 0.7107 Å, μ = 51.52 cm⁻¹, *F*(000) = 632, room temperature, final *R* = 0.056 for

311 unique reflexions. The title compound has an antifluorite-type arrangement of NH₄⁺ cations and octahedral SeCl₆²⁻ anions. The NH₄⁺ ion is disordered. The Cl-atom positional parameters are corrected