

This work is supported by an operating grant from the Natural Science and Engineering Research Council of Canada.

References

- BALAREW, CHR. & DUHLEV, R. (1984). *J. Solid State Chem.* **55**, 1–6.
- BREHLER, B. (1961). *Fortschr. Mineral.* **39**, 338.
- BROWN, I. D. (1987). *Phys. Chem. Minerals*. In the press.
- DUHLEV, R. & BALAREW, CHR. (1986). *Rev. Chim. Miner.* **23**, 116–124.
- HALL, S. R. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 517–525.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, Tables 2.2.B and 2.3.1. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–665.
- 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. of York, England, and Louvain, Belgium.
- PEARSON, R. G. (1963). *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533–3539.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 2048–2050

Octachlorure de Tris[tétramineplatine(II)] et de Bis[triamminechloroplatine(II)]

PAR P. TOFFOLI, P. KHODADAD ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

ET B. VIOSSAT

Laboratoire de Chimie Minérale, UFR de Médecine et de Pharmacie, 34 Rue du Jardin des Plantes, 86034 Poitiers CEDEX, France

(Reçu le 19 février 1987, accepté le 23 juin 1987)

Abstract. $2[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]^+ \cdot 3[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \cdot 8\text{Cl}^-$, $M_r = 1636.5$, tetragonal, $P4_2/nme$, $a = 10.566$ (2), $c = 16.703$ (4) Å, $V = 1864.8$ (7) Å³, $Z = 2$, $D_m = 2.85$ (3), $D_x = 2.914$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 19.6$ mm⁻¹, $F(000) = 1480$, $T = 295$ (1) K. Final $R = 0.031$ for 703 independent reflections. There are six $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, four $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$ and 16 Cl^- ions per unit cell. The coordination around the three Pt atoms is square planar. Along the $\bar{4}$ axes, the $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ cations form square columns of approximately constant section. In these columns, groups of three cations are separated by a vacancy. Around the vacancy, there are four $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$ ions, the geometry of which has not hitherto been described. Several N–H...Cl hydrogen bonds are involved in the cohesion of the structure.

Introduction. Selon Kurnakow & Andrejewsky (1930), le chlorure de tétramineplatine(II) mis en solution dans l'ammoniaque, donne naissance, au bout de quelques jours, à des cristaux incolores dont ils représentent la composition par la formule $(\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3)(\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3)_4$. Les mêmes auteurs indiquent que ces cristaux appartiennent au système quadratique et que le rapport c/a des axes de la maille est égal à 1,1107.

La détermination de la structure de ce composé a été entreprise dans le cadre de l'étude des composés de

coordination formés par le platine avec l'ammoniac et les amines aliphatiques. Le produit utilisé a été préparé selon la méthode indiquée par Kurnakow & Andrejewsky. Les résultats de l'analyse élémentaire sont en bon accord avec la formule globale trouvée par ces derniers.

Partie expérimentale. Cristal parallélépipédique: $0,33 \times 0,33 \times 0,17$ mm. Masse volumique par flottaison. Dimensions de la maille déterminées sur monocristal avec 25 réflexions telles que $7,71 \leq \theta \leq 16,54^\circ$. Diffractomètre Enraf–Nonius CAD-4. Scan $\theta/2\theta$ d'amplitude $s(^\circ) = 0,90 + 0,35 \text{ tg } \theta$. $0,05 \leq (\sin \theta)/\lambda \leq 0,66$ Å⁻¹. $0 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 22$, ($h \leq k$). Réflexions de contrôle: 040, 400 et $6\bar{2}0$. $\sigma(I)/I$ moyen (contrôle): 0,0023. 1243 réflexions indépendantes mesurées, 540 inobservées [$I \leq 3\sigma(I)$]. Corrections d'absorption (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965). Valeurs maximale et minimale du coefficient de transmission: 0,109 et 0,050. Programme MULTAN11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982) et série de Fourier des ΔF . H non localisés. Affinement sur F . Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). $R = 0,030$, $wR = 0,041$, $w = 1$ pour toutes les réflexions, $S = 1,35$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,25$, $|\Delta\rho|_{\text{max}} = 1,9$ (3) e Å⁻³. Programmes de calcul du système SDP

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température isotropes équivalents et écarts-type*

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}abc\cos\gamma + \beta_{13}accos\beta + \beta_{23}bccos\alpha).$$

		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq} (Å ²)
Pt(1)	2(<i>a</i>)	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	1,58 (1)
Pt(2)	4(<i>c</i>)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,50923 (6)	1,88 (2)
Pt(3)	4(<i>d</i>)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,22123 (6)	2,10 (2)
Cl(1)	4(<i>d</i>)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,0843 (4)	3,3 (1)
Cl(2)	16(<i>h</i>)	0,0300 (4)	0,4828 (3)	0,8731 (2)	3,06 (6)
N(1)	8(<i>g</i>)	0,942 (1)	$\frac{1}{4}$	0,749 (2)	4,2 (4)
N(2)	8(<i>g</i>)	0,940 (2)	$\frac{1}{4}$	0,512 (1)	5,1 (6)
N(3)	8(<i>g</i>)	$\frac{1}{4}$	0,054 (1)	0,5053 (9)	2,2 (3)
N(4)	8(<i>g</i>)	0,054 (1)	$\frac{1}{4}$	0,221 (1)	3,4 (4)
N(5)	4(<i>d</i>)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,345 (1)	4,8 (7)

Tableau 2. *Distances interatomiques (Å), angles des liaisons (°) et écarts-type*

Pt(1)–N(1)	2,03 (1)	Pt(3)–Cl(1)	2,287 (6)
Pt(2)–N(2)	2,01 (2)	Pt(3)–N(4)	2,07 (2)
Pt(2)–N(3)	2,07 (1)	Pt(3)–N(5)	2,07 (2)
N(1)–Pt(1)–N(1 ⁱ)	179 (1)	N(3)–Pt(2)–N(3 ⁱⁱ)	176,3 (6)
N(1)–Pt(1)–N(1 ⁱⁱ)	90,00 (1)	Cl(1)–Pt(3)–N(4)	90,0 (5)
N(2)–Pt(2)–N(2 ⁱ)	177 (1)	N(4)–Pt(3)–N(5)	90,0 (5)
N(2)–Pt(2)–N(3 ⁱⁱ)	90,04 (2)		

Code de symétrie: (i) $\frac{1}{2}-x, y, z$; (ii) $x, \frac{1}{2}-y, z$; (iii) $\frac{1}{2}-x, y, z$; (iv) $1-y, 1-x, \frac{1}{2}-z$.

(Frenz, 1982). Fig. 1 et 2: programme *ORTEP* (Johnson, 1965). Ordinateur PDP11/44.*

Discussion. Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs de température isotropes équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1, les principales distances interatomiques et les angles des liaisons dans le Tableau 2. La Fig. 1 indique les noms attribués aux atomes. La maille contient six cations $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, quatre cations $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$ et seize anions Cl^- . La Fig. 2 donne une vue stéréoscopique de la structure.

Tous les atomes de platine ont un environnement du type plan-carré. Pt(1) [positions 2(*a*)] est lié à quatre atomes N(1) qui, dans la limite des incertitudes, forment un carré de 2,87 (1) Å de côté. Le plan moyen de celui-ci contient Pt(1) et a pour équation $z = \frac{3}{4}$. Les deux atomes N(2) et les deux atomes N(3) coordonnés à Pt(2) [positions 4(*c*)] réalisent un quadrilatère légèrement gauche qui est aussi peu différent d'un carré. Les distances N(2)···N(3) sont égales à 2,89 (2) Å et les angles N(2)···N(3)···N(2ⁱ) [(i): $\frac{1}{2}-x, y, z$] et N(3)···N(2)···N(3ⁱⁱ) [(ii): $x, \frac{1}{2}-y, z$] mesurement respectivement 88,1 (6) et 91,8 (7)°. Le plan moyen du quadrilatère N(2)N(3)N(2ⁱ)N(3ⁱⁱ) a pour équation $z =$

0,509. Les atomes d'azote en sont distants de moins de 0,06 (2) Å et Pt(2) de 0,010 (1) Å. Les diagonales des quadrilatères entourant Pt(1) et Pt(2) sont parallèles à l'axe *a* ou à l'axe *b*. En outre, à chacun des atomes coordonnés à Pt(1), on peut faire correspondre un atome coordonné à Pt(2) ayant pratiquement les mêmes coordonnées *x* et *y*. Il en résulte que les cations $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ forment, autour de l'axe $\bar{4}$, une colonne prismatique de section presque constante. Cette colonne est lacunaire en $z = \frac{1}{4}$. En effet, Pt(1) et Pt(2) sont présents, le premier en $z = \frac{3}{4}$, le second au voisinage de $z = \frac{1}{2}$ et de $z = 1$.

Pt(3) [positions 4(*d*)] et les atomes N(4), N(4ⁱⁱⁱ) [(iii): $\frac{1}{2}-x, y, z$], N(5) et Cl(1) auxquels il est lié sont situés dans le plan $y = \frac{1}{4}$. Les liaisons issues de Pt(3) sont parallèles à *a* ou à *c* et font donc entre elles des angles de 90 ou de 180° (hybridation *dsp*² parfaite). La position laissée vacante sur l'axe $\bar{4}$, en $z = \frac{1}{4}$, par les ions tétrammineplatine(II) est entourée de quatre cations $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$ dont la diagonale N(4)–Pt(3)–N(4ⁱ) est dirigée vers le centre de la lacune ($\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$).

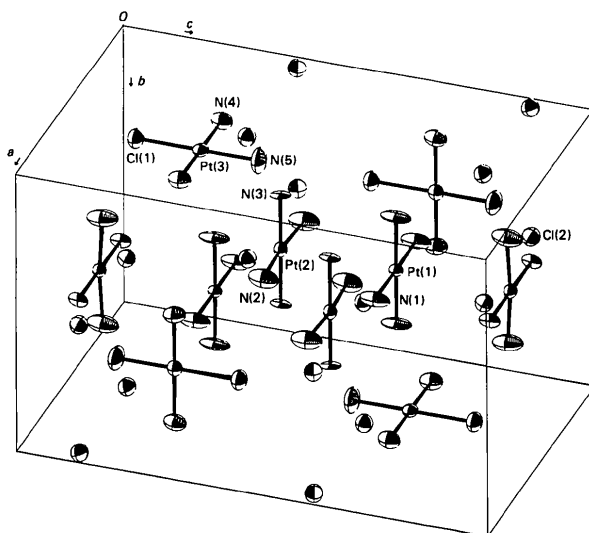


Fig. 1. Vue de la maille en perspective et noms des atomes.

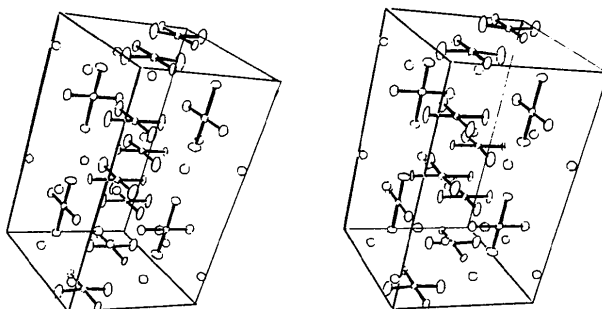


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la structure.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et quelques distances interatomiques <3,7 Å ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44188: 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.

Les longueurs des liaisons Pt—N sont comprises entre 2,01 (2) et 2,07 (1) Å dans les deux cations [Pt(NH₃)₄]²⁺ et sont égales à 2,07 (2) Å dans [Pt(NH₃)₄Cl]⁺. Leurs homologues mesurent 2,043 (8) et 2,033 (6) Å dans le tétracyano-7,7,8,8 quinodiméthane de tétrammineplatine(II) (Endres, Keller, Moroni, Nöthe & Vu Duong, 1978) et 2,05 (1) Å dans le bis[trichloro(diméthylsulfoxyde)platinate(II)] de tétrammineplatine(II) (Khodadad & Rodier, 1987). La longueur de la liaison Pt(3)—Cl(1) [2,287 (6) Å], un peu courte par rapport aux liaisons Pt—Cl présentes dans K[PtCl₃(CH₃)₂SO] [2,318 (5) Å] (Melanson, Huber & Rochon, 1976) ou dans l'anion [PtCl₃(NH₃)]⁻ [2,30 (1) à 2,32 (3) Å] (Jeannin & Russell, 1970), paraît s'expliquer par les dimensions des atomes d'azote. L'étude en solution de [Pt(NH₃)₃Cl]Cl a permis à Morita & Bailar (1983) de montrer l'existence du cation [Pt(NH₃)₃Cl]⁺. Toutefois, ce dernier n'a, semble-t-il, jamais été rencontré jusqu'ici dans une structure cristalline.

Huit anions Cl(2)⁻ entourent le cation [Pt(NH₃)₃Cl]⁺ et réalisent un polyèdre que l'on peut faire dériver du cube par déformation. Les droites joignant Pt(3) aux extrémités d'une diagonale du polyèdre font entre elles des angles de 164,22 (6)°. Quatre distances Pt(3)...Cl(2) sont égales à 4,229 (3) Å et les quatre autres 4,382 (4) Å.

Bien que les atomes d'hydrogène n'aient pas été localisés, l'existence de plusieurs liaisons hydrogène N—H...Cl peut être considérée comme très vraisemblable. Ainsi, N(1) paraît lié à Cl(2^{viii}) [(viii): 1 + x, y, z], N(2) à Cl(2^v) [(v): $\frac{3}{2}-y, x, -\frac{1}{2}+z$], N(3) à Cl(2^{vii}) [(vii):

$\frac{1}{2} + y, -x, \frac{3}{2}-z$] et N(4) à Cl(2^{vi}) [(vi): -x, 1-y, 1-z]. Leurs longueurs vont de 3,31 (1) à 3,38 (2) Å.

On observe, par ailleurs, que le rapport *c/a* des dimensions de la maille est égale à 1,5808 et que l'on obtient sensiblement la valeur indiquée par Kurnakow & Andrejewsky (1930) si l'on remplace *a* par *a'* = *a*√2, c'est-à-dire par la diagonale de la face (001).

References

- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.
 ENDRES, H., KELLER, H. J., MORONI, W., NÖTHE, D. & VU DUONG (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1703–1705.
 FRENZ, B. A. (1982). *SDP Structure Determination Package*. B. A. Frenz & Associates, College Station, Texas, USA, et Enraf-Nonius, Delft, Pays-Bas.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 99 et 149. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 JEANNIN, Y. & RUSSELL, D. R. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 778–783.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 KHODADAD, P. & RODIER, N. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 1690–1692.
 KURNAKOW, N. S. & ANDREJEWSKY, I. A. (1930). *Z. Anorg. Chem.* **189**, 137–144.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN*11/82. *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
 MELANSON, R., HUBER, J. & ROCHON, F. D. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1914–1916.
 MORITA, H. & BAILAR, J. C. JR (1983). *Inorg. Synth.* **22**, 124–125.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 2050–2053

Surstructures par Pseudo-Translation. I. Structure Cristalline du Polytype Hexagonal 2H du Pentasulfure de Difer et Digallium

PAR G. CASCARANO

Dipartimento Geomineralogico, Università di Bari, 70121 Bari, Italie

ET L. DOGGUY-SMIRI* ET NGUYEN-HUY DUNG

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

(Reçu le 18 décembre 1986, accepté le 25 juin 1987)

Abstract. Fe₂Ga₂S₅, *M_r* = 411.45, hexagonal, space group *P6₃/mmc*, *a* = 3.637 (2), *c* = 29.63 (2) Å, *V* = 339.6 (6) Å³, *Z* = 2, *D_m*(flotation) = 3.95, *D_x* =

4.02 Mg m⁻³, λ(Mo Kα) = 0.71069 Å, μ = 13.63 mm⁻¹, *F*(000) = 194, *T* = 293 K, *R* = 0.047 for 181 independent observed reflexions. The crystal structure of this polytype containing ten-S-atom planes is built up of a double layer of FeS₆ octahedra enclosed between two single layers of GaS₄ tetrahedra. The

* Actuellement: Ecole Normale Supérieure de Bizerte, Université de Tunis, Tunisie.