

- BROWN, M. G. (1959). *Trans. Faraday Soc.* **55**, 694–701.
 DE RANGO, C., BRUNIE, S., TSOUCARIS, G., DECLERCQ, J. P. & GERMAIN, G. (1974). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 485–487.
 DOMENICANO, A., MAZZEO, P. & VACIAGO, A. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, S117.
 FUKUYAMA, K., KASHINO, S. & HAISA, M. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2713–2717.
 FUKUYAMA, K., OHKURA, K., KASHINO, S. & HAISA, M. (1973). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 804–808.
 HERBSTEIN, F. H. & KAFTORY, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 387–396.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, pp. 202–203. Birmingham: Kynoch Press.
 IWASAKI, F. (1973). *Chem. Lett.* pp. 227–228.
 IWASAKI, F., SATO, M. & AIHARA, A. (1973). *Chem. Lett.* pp. 249–250.
 IWASAKI, F., SATO, M. & AIHARA, A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 102–106.
 JÖNSSON, P.-G. & KVICK, Å. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1827–1833.
 KAWAI, R., KASHINO, S. & HAISA, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1972–1975.
 KOLESNIK, M. I. (1974). *Zh. Fiz. Khim.* **48**, 1114–1118.
 MAZE-BAUDET, M. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 602–614.
 NEUMAN, A. & GILLIER-PANDRAUD, H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1017–1023.
 NEUSTADT, R. J. & CAGLE, F. W. JR (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2727–2729.
 PANDARESE, F., UNGARETTI, L. & CODA, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2671–2675.
 PERRIN, M. & MICHEL, P. (1973a). *Acta Cryst.* **B29**, 253–258.
 PERRIN, M. & MICHEL, P. (1973b). *Acta Cryst.* **B29**, 258–263.
 PERRIN, M. & THOZET, A. (1974). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 661–664.
 SASADA, Y., TAKANO, T. & KAKUDO, M. (1964). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 940–946.
 SUNDARALINGAM, M. & JENSEN, L. H. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1053–1058.
 VANDENBORRE, M. T., GILLIER-PANDRAUD, H., ANTONA, D. & BECKER, P. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2488–2492.
 WHITE, A., HANDLER, P. & SMITH, E. L. (1973). *Principles of Biochemistry*, 5th ed., p. 367. New York: McGraw-Hill.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 3175

Structure Cristalline de l'Orthotrithioarsénite Trisodique, Na_3AsS_3

PAR MARCEL PALAZZI

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale LA 200 (Laboratoire de Physique), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cédex 06, France

(Reçu le 12 mai 1976, accepté le 31 mai 1976)

Na_3AsS_3 crystallizes in the cubic system with $a = 8.566 \text{ \AA}$, space group $P2_13$. The structure was solved and refined to a final R value of 0.032 for 320 independent single-crystal reflexions. The coordination number of Na is six. The position of the unbound electron pair of As^{III} is found at about 1.25 \AA from the As atom.

Introduction

Après l'étude des thioarsénites (As^{V}): anhydre (Palazzi, Jaulmes & Laruelle, 1974) et hydratés (Palazzi, 1976; Jaulmes & Palazzi, 1976), nous avons entrepris celle des thioarsénites (As^{III}).

En étudiant les structures de Na_3AsS_3 et NaAsS_2 nous cherchons, d'une part, à connaître les modes d'enchaînements des atomes d'arsenic (linéaire, ramifié ou cyclique), et d'autre part, à déterminer le rôle stéréochimique éventuel du doublet solitaire de As^{III} .

Préparation

L'orthotrithioarsénite trisodique, Na_3AsS_3 , a été préparé, pour la première fois, par réaction dans l'état solide entre As_2S_3 et Na_2S dans la proportion de 1 mol pour 3 (Palazzi, 1972). Le mélange homogène des deux sulfures est comprimé en pastilles et chauffé sous atmosphère d'azote à 220°C . Les monocristaux utilisés

pour la détermination de la structure ont été obtenus après fusion et recristallisation du produit en poudre par la méthode de Bridgman.

Na_3AsS_3 est très sensible à l'action de l'eau. De couleur marron clair lorsqu'il est maintenu dans une atmosphère sèche il devient marron foncé et se décompose au contact de l'eau.

Afin d'éviter que le monocristal ne se décompose durant les mesures, en présence d'air humide, il est isolé dans un capillaire en pyrex, à parois très minces, scellé aux extrémités.

Données cristallographiques

La mesure du paramètre et la détermination du groupe spatial ont été effectuées à partir des diagrammes d'oscillation, de Weissenberg et de précession avec la radiation $\text{Mo K}\alpha$. Na_3AsS_3 cristallise dans le système cubique.

Les réflexions observées sur les différents clichés de

Weissenberg et de précession obéissent aux conditions suivantes: hkl sans condition, $h00$ $h=2n$, caractéristiques du groupe spatial $P2_13$. On trouve: $a=8,566 \pm 0,002$ Å; $Z=4$; $d_c=2,54$, $d_m=2,52$ g cm⁻³.

Détermination de la structure

Les intensités des 320 réflexions, indépendantes par symétrie, ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles ($P2_1$ Syntex) en utilisant la radiation Mo $K\alpha$. Elles sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation puis mises en échelle absolue par la méthode de Wilson qui donne pour coefficient d'agitation thermique moyen $B=0,12$.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Le pic intense de la fonction de Patterson permet de déterminer les coordonnées de l'atome d'arsenic qui se trouve dans la position spéciale $[4(a): x, x, x]$ du groupe spatial $P2_13$.

Une série de Fourier est calculée avec les phases données par l'arsenic. L'atome de soufre ainsi que les trois atomes de sodium apparaissent. Ces derniers sont, comme l'arsenic, dans la position spéciale $4(a)$. L'ensemble des paramètres est alors introduit dans le programme d'affinement de Busing, Martin & Levy (1962).

Pour les 320 réflexions indépendantes, non nulles, nous obtenons des valeurs de l'indice d'incertitude égales à $R_1=0,041$ en donnant aux cinq atomes indépendants des facteurs d'agitation thermique isotrope et à $R_2=0,032$ si on prend des facteurs d'agitation thermique anisotrope.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique sont groupées dans le Tableau 1. Les écarts-type sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses.*

Description de la structure

Anion AsS_3^{3-}

L'atome d'arsenic forme avec les trois atomes de soufre voisins un groupement (AsS_3^{3-}) bien individualisé dans la structure. Ces quatre atomes constituent une pyramide de hauteur 1,0 Å. La base, dont les sommets sont occupés par des atomes de soufre, est un

triangle équilatéral de côté égal à 3,50 Å. La distance As-S et l'angle S-As-S décrivant l'anion AsS_3^{3-} ont, respectivement, pour valeur: 2,25 Å et 101,9°.

Dans la maille les quatre anions AsS_3^{3-} n'ont aucun sommet en commun mais sont reliés les uns aux autres par l'intermédiaire des ions Na^+ .

Coordination du sodium

Tous les atomes de sodium ont un environnement identique. Chacun d'eux est entouré par six atomes de soufre formant un octaèdre non régulier, Fig. 1. Sur ces six atomes, trois proviennent du même anion AsS_3^{3-} et sont situés à 3,01 Å de l'ion Na^+ tandis que chacun des trois autres appartient à un anion différent et leur distance à Na^+ est égale à 2,85 Å. Pour deux ions sodium voisins, les polyèdres de coordination ont une face commune formée par trois atomes de soufre.

Cohésion cristalline

Na_3AsS_3 est stable sous l'action de la chaleur. La température de fusion, déterminée par analyse thermique différentielle, est 520°C. Parmi tous les thioarsénites et thioarséniates alcalins que nous avons préparés c'est le seul qui ait un point de fusion congruente.

Si la coordination du sodium est égale à six il en est de même pour chaque atome de soufre qui est entouré d'un octaèdre non régulier d'ions Na^+ . Les distances interatomiques S-Na, décrivant le polyèdre de coordination de l'atome S^i , sont mentionnées dans le Tableau 2.

On peut donc penser que toutes les liaisons ioniques échangées entre les atomes de soufre de l'anion AsS_3^{3-} et les ions Na^+ contribuent efficacement à la grande stabilité thermique de Na_3AsS_3 .

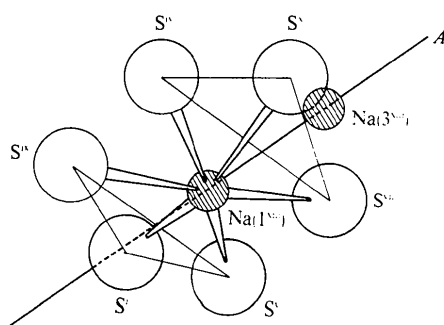


Fig. 1. Polyèdre de coordination de $\text{Na}(1^{xiii})$.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31916: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives et coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$)

	Position	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S	12(b)	1458 (2)	4720 (2)	2486 (2)	65 (2)	59 (2)	39 (2)	16 (2)	13 (2)	6 (2)
As	4(a)	2215 (1)	-	-	48 (1)	-	-	-3 (1)	-	-
Na(1)	4(a)	4392 (3)	-	-	64 (2)	-	-	-2 (2)	-	-
Na(2)	4(a)	9329 (4)	-	-	75 (3)	-	-	2 (3)	-	-
Na(3)	4(a)	6721 (4)	-	-	96 (3)	-	-	-6 (4)	-	-

Tableau 2. Distances interatomiques Sⁱ-Na

S ⁱ -Na(1 ^{xiii})	3,01 (1) Å	S ⁱ -Na(1 ^{xvi})	2,85 (1) Å
S ⁱ -Na(2 ^{xiv})	3,02 (1)	S ⁱ -Na(2 ^{xv})	2,83 (1)
S ⁱ -Na(3 ^{xiv})	3,13 (1)	S ⁱ -Na(3 ^{xvi})	3,06 (1)
	Moyenne		2,98

Les indices correspondent aux atomes homologues :

(i)	$x, y, z;$	(vii)	$-y, \frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x$
(ii)	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z;$	(viii)	$\frac{1}{2}-y, -z, \frac{1}{2}+x$
(iii)	$-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z;$	(ix)	z, x, y
(iv)	$\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z;$	(x)	$\frac{1}{2}+z, \frac{1}{2}-x, -y$
(v)	$y, z, x;$	(xi)	$-z, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y$
(vi)	$\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z, -x;$	(xii)	$\frac{1}{2}-z, -x, \frac{1}{2}+y$

Les indices (xiii), (xiv), (xv), (xvi) des atomes en position 4(a) ont, respectivement, pour homologues (i), (ii), (iii) et (iv).

Doublet solitaire

A la suite d'une étude sur les composés oxygénés et oxyfluorés et, en particulier sur As^{III}, Galy, Meunier, Anderson & Aström (1975) ont dégagé quelques principes généraux tant sur le plan des relations structurales que sur celui du comportement stéréochimique des éléments possédant une paire non liée. Comme ces auteurs nous désignerons par E la paire elle-même.

En ce qui concerne As^{III}, à notre connaissance, la localisation de E n'a pas été tentée jusqu'ici pour les dérivés soufrés. Si dans les composés oxygénés E

semble être à 1,26 Å de l'atome d'arsenic on ne peut rien dire *a priori* quant à sa position dans les composés soufrés. Dans cette étude nous nous proposons de répondre aux questions suivantes. La distance As-E est-elle liée à la nature de l'environnement? Ou, quel que soit l'environnement, pour un atome donné, le doublet est-il à une distance constante?

Dans l'anion AsS₃³⁻, les trois atomes de soufre ne contiennent pas l'arsenic dans leur plan et, mis à part ces trois atomes, la distance As-S la plus courte, égale à 3,81 Å, ne permet pas d'envisager une autre liaison. Il reste donc entre les atomes de soufre et d'arsenic un certain volume et on peut penser qu'il est occupé par la paire non liée E.

Compte tenu de la symétrie de l'ion AsS₃³⁻ il paraît assuré que le doublet est situé sur l'axe ternaire, au voisinage de l'arsenic, et dans la direction opposée au plan du triangle SSS. Dans cette direction il est entouré par un atome de soufre et quatre ions sodium. En le déplaçant le long de l'axe ternaire les valeurs obtenues pour les distances E-Na, E-S et E-S* (S* étant l'atome de soufre le plus proche du doublet et n'appartenant pas à l'anion AsS₃³⁻ mais à l'anion voisin), en fonction des valeurs arbitraires données à E-As, sont reportées sur la Fig. 2. On remarque que le doublet solitaire est également éloigné de tous les atomes qui l'entourent lorsqu'il est situé à une distance de l'ordre de grandeur de 1,25 Å de l'atome d'arsenic. Cette distance est comparable à celle trouvée par Galy *et al.* (1975) pour des dérivés oxygénés. Dans ces conditions, la distance moyenne soufre-doublet = 3,0 Å permet de dire que E dispose d'un volume sensiblement égal à celui qu'occuperait un ion F⁻ pour lequel $r(F^-) = 1,3$ Å.

D'autre part que l'on soit en présence de composés oxygénés ou soufrés on note que la distance As-E reste pratiquement inchangée. Cette remarque nous conduit à penser que dans le cas de As^{III} qui a la coordinence trois la position du doublet est vraisemblablement indépendante de l'environnement de l'atome d'arsenic.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSON, S. & ASTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142-159.
- JAULMES, S. & PALAZZI, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2119-2122.
- PALAZZI, M. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 528-531.
- PALAZZI, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 516-520.
- PALAZZI, M., JAULMES, S. & LARUELLE, P. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2378-2381.

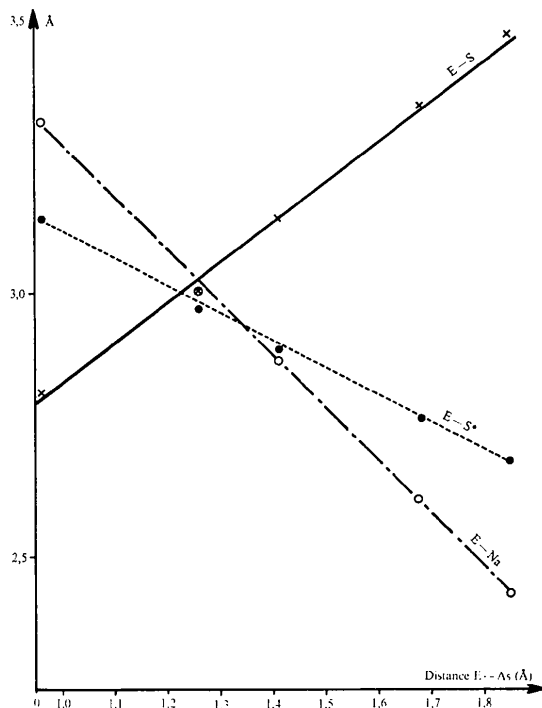


Fig. 2. Distances du doublet E aux atomes de soufre et de sodium les plus proches en fonction de la distance E-As.