

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 γ 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

solved by Fourier syntheses and refined to an R_w value of 0.044 for 1066 independent reflexions ($\theta < 32^\circ$). Molecular units with two hexagonal rings are built, with one As—O—As group linked to two SO_4 tetrahedra. The mean length of the As—O bonds in the AsOAs groups is near 1.75 Å while the As—O bonds in As—O—S bridges have an average value of 1.86 Å, the coordination polyhedron around As^{III} being an AsO_3E tetrahedron.

Introduction

La détermination de la structure de ce corps entre dans le cadre d'une étude systématique du système As_2O_3 — SO_3 — H_2O dans le but de déterminer l'activité stéréochimique de la paire non liée de As^{III} et de confirmer que ces électrons constituent une paire inerte (orbitale atomique non hybridée) n'entraînant pas de coordination particulière de l'atome métallique de type AsO_nE (avec $n > 3$).

Un composé répondant à la composition $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ a été signalé par Adie (1889), mais aucune caractéristique structurale et physicochimique d'un tel composé n'a été proposée jusqu'à nos jours. Ayant déterminé récemment la structure cristalline de $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ (Mercier, Douglade & Théobald, 1975), il était intéressant de savoir s'il existait une isotypie avec le composé homologue de As et d'expliquer les différences éventuelles par le biais d'une activité stéréochimique sélective de la paire E de As^{III} et Sb^{III} .

Résultats expérimentaux

La dissolution à 473 K de As_2O_3 (100 g l^{-1}) dans un oléum peu riche en SO_3 ($2\% \leq x \leq 7\%$) en tube scellé conduit, après refroidissement à 343 K, à la formation de petits cristaux de forme parallélépipédique. Ces cristaux ont été isolés en atmosphère anhydre et placés dans des tubes de Lindemann scellés en vue de leur étude radiocristallographique.

Les études préalables en chambres photographiques de Weissenberg et de Buerger indiquent que le réseau est monoclinique. Les extinctions systématiques $h0l$, $l = 2n + 1$ sont caractéristiques des groupes d'espace Pc et $P2/c$. Un cristal de dimensions: $0,25 \times 0,25 \times 0,25$ mm ($\mu \sim 11,2 \text{ mm}^{-1}$) a été monté sur le diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4 du Centre de Diffraction de Lyon I. Les paramètres de la maille (*Abstract*) ont été affinés à partir de 25 réflexions indépendantes ($8^\circ \leq \theta \leq 24^\circ$) en utilisant la radiation $K\alpha$ ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) d'un tube à anticathode de molybdène avec lame de graphite comme monochromateur. 2563 réflexions ont ensuite été analysées dans le quart de l'espace réciproque ($\theta \leq 32^\circ$) avec un balayage $\omega-2\theta$; dans cet espace, 1066 réflexions indépendantes satisfaisant au test $I > 2,5\sigma(I)$

ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Compte-tenu du faible coefficient d'absorption ($\mu R \sim 1,4$) aucune correction n'a été effectuée. La mesure de la densité par pycnométrie dans le n -tétradécane [$D_m = 3,19$ (3), $D_c = 3,23 \text{ Mg m}^{-3}$] est compatible avec la présence de quatre unités formulaires par maille.

Détermination de la structure

La résolution de la structure a été faite à partir de la déconvolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Les caractéristiques des vecteurs $\text{As} \cdots \text{As}$ ne permettent pas de proposer un jeu d'atomes d'arsenic convenables dans le groupe centrosymétrique $P2/c$. Par contre, nous avons pu aisément trouver le jeu de quatre atomes As indépendants dans l'unité asymétrique (moitié de la maille) dans le groupe non centrosymétrique Pc . L'affinement des paramètres de position de ces atomes conduit à un indice résiduel de 0,35. Une synthèse de Fourier permet de localiser les quatre atomes de soufre et d'abaisser l'indice R à la valeur de 0,22. Des synthèses de Fourier 'différence' ont permis de localiser les 18 atomes d'oxygène. L'affinement des coordonnées de ces 26 atomes avec un coefficient d'agitation isotrope conduit à un indice résiduel $R = 0,056$ ($R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$).

Tableau 1. Coordonnées relatives ($\times 10^4$) et $B_{\text{éq}}$ avec écarts types

$$B_{\text{éq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	$B_{\text{éq}}$ (\AA^2)
As(1)	0	159 (4)	0	0,95 (4)
As(2)	-1277 (4)	-1357 (4)	1670 (2)	1,08 (4)
As(3)	5030 (4)	3809 (4)	2535 (2)	0,97 (4)
As(4)	3974 (4)	5158 (4)	4298 (1)	0,98 (4)
S(1)	-4472 (10)	-246 (9)	319 (4)	1,33 (1)
S(2)	-288 (11)	3260 (9)	1390 (4)	1,52 (12)
S(3)	8461 (9)	4760 (9)	3902 (3)	1,11 (11)
S(4)	4190 (10)	8213 (9)	2876 (4)	1,35 (12)
O(1)	390 (25)	-1224 (24)	872 (8)	0,78 (28)
O(2)	3810 (24)	3648 (25)	3413 (9)	0,98 (30)
O(11)	-2794 (32)	194 (38)	-194 (11)	2,73 (52)
O(12)	-3645 (38)	-1008 (52)	1177 (16)	4,22 (69)
O(13)	-5817 (42)	-1753 (38)	-20 (15)	3,65 (64)
O(14)	-5114 (30)	1749 (26)	499 (11)	1,33 (34)
O(21)	-122 (33)	2613 (24)	530 (10)	1,30 (34)
O(22)	-893 (39)	1482 (27)	1916 (13)	2,46 (46)
O(23)	-2058 (51)	4633 (45)	1385 (18)	4,91 (74)
O(24)	1676 (35)	3416 (48)	1713 (15)	4,01 (74)
O(31)	7613 (25)	3569 (26)	3203 (9)	1,13 (33)
O(32)	6674 (25)	4741 (25)	4466 (9)	1,05 (32)
O(33)	9969 (30)	3580 (27)	4321 (11)	1,76 (42)
O(34)	9468 (52)	6486 (39)	3724 (18)	4,95 (1,40)
O(41)	5406 (30)	6474 (25)	2470 (12)	1,65 (38)
O(42)	4134 (46)	7571 (31)	3737 (12)	3,10 (59)
O(43)	5544 (25)	9833 (24)	2881 (10)	1,07 (30)
O(44)	2316 (39)	8976 (63)	2551 (18)	4,98 (76)

L'introduction des coefficients d'agitation thermique anisotrope du type $T = \exp [-(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + 2\beta_{12} hk + 2\beta_{13} hl + 2\beta_{23} kl)]$ pour les 26 atomes abaisse l'indice résiduel R_w à 0,044* à la suite de deux affinements par blocs diagonaux avec $R_w = \sum w^{1/2} (F_o - |F_c|) / \sum w^{1/2} F_o$ avec $w^{1/2} = 1$ si $F_o < P_1$ et $w^{1/2} = P_1/F_o$ si $F_o \geq P_1$ avec $P_1 = (F_o^2 \max/10)^{1/2}$.

Les variations des paramètres, lors du dernier cycle, sont inférieures au dixième des déviations standard correspondantes. Les coordonnées atomiques sont présentées dans le Tableau 1.* Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux des atomes neutres As, S, O figurant dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Description de la structure

La projection des atomes sur le plan (001) met en évidence une structure moléculaire, avec deux unités indépendantes $As_2O(SO_4)_2$ par maille. La cohésion est assurée par des forces de van der Waals entre atomes d'oxygène de blocs voisins.

Dans chaque molécule, on distingue une charnière centrale As—O—As et deux tétraèdres SO_4 pontant les deux atomes d'arsenic. Chaque unité moléculaire $As_2O(SO_4)_2$ est constituée par deux cycles hexagonaux ayant en commun le pont As—O—As. Ce type d'entité est rencontré dans $Sb_2O(SO_4)_2$ (Mercier *et al.*, 1975) où cette molécule possède un axe de symétrie binaire passant par l'atome d'oxygène du pont Sb—O—Sb; dans ce cas les deux cycles symétriques ont une forme chaise. Dans le composé étudié $As_2O(SO_4)_2$,

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées en dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36737: 14 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.

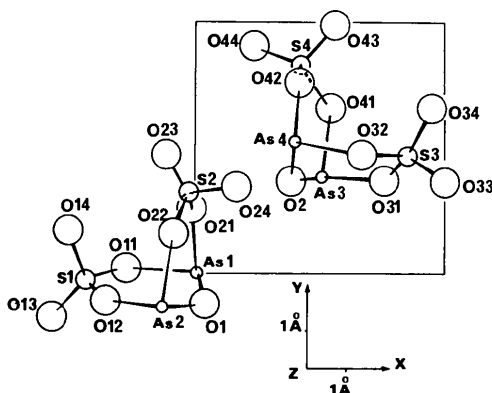


Fig. 1. Projection orthogonale de la structure sur le plan (001). Les deux blocs moléculaires $As_2O(SO_4)_2$ représentés correspondent aux atomes dont les coordonnées figurent dans le Tableau 1.

on remarque sur la Fig. 1 que les quatre cycles existants ont des conformations allant d'un type chaise classique à des formes 'enveloppe' avec cinq atomes presque coplanaires et un atome (l'atome central de la charnière As—O—As) formant la pointe de l'enveloppe.

Discussion

Coordination de As^{III}

Chaque atome d'arsenic est lié à trois atomes d'oxygène jouant des rôles différents (un pont As—O—As et deux ponts As—O—S), les caractéristiques géométriques des pyramides AsO_3 figurant dans le Tableau 2. La valeur moyenne des angles O—As—O (95°) est comparable à celle trouvée pour les trois variétés cristallines de As_2O_3 : de 98° dans l'arsénolite (Almin & Westgren, 1942), et de 96° dans la claudétite I (Frueh, 1951) et II (Pertlik, 1975).

L'analyse des distances As—O laisse apparaître que les liaisons 'centrales' As—O—As (valeur moyenne 1,75 Å) sont les plus fortes et sont légèrement inférieures aux longueurs des liaisons As—O—As dans l'arsénolite As_4O_6 (Almin & Westgren, 1942) (As—O = 1,80 Å) et dans le composé $As_2O_3 \cdot SO_3$ (Mercier & Douglade, 1982) (As—O = 1,77 Å). Par contre les longueurs des liaisons As—O...S (valeur moyenne 1,86 Å) sont très peu supérieures à celles observées dans $As_2(SO_4)_3$ (Douglade & Mercier, 1982) (valeur moyenne 1,83 Å) mais leur longueur est nettement plus faible que la somme des rayons ioniques ($As^{3+} + O^{2-} = 1,96$ Å) (Shannon & Prewitt, 1969). Cette première analyse laisse apparaître le caractère covalent des liaisons As—O.

Si l'on élargit la sphère de coordination de l'atome As, on constate que l'environnement est toujours caractérisé par trois liaisons fortes de longueurs voisines de 1,82 Å et par trois liaisons beaucoup plus faibles (trois distances As—O comprises entre 2,55 et 3,10 Å). Cette coordination constante de l'atome d'arsenic de type AsO_3E , déjà rencontrée dans les oxydes As_2O_3 ou dans les composés $As_2O_3 \cdot SO_3$ et $As_2(SO_4)_3$ montre que la paire libre est une paire inerte: l'orbitale atomique $4s^2$ est non hybridée et ne peut entraîner des coordinations plus élevées de l'atome métallique de type MO_4E et MO_5E que l'on a pu mettre en évidence dans les sulfates d'antimoine: $Sb_2O_3 \cdot 3SO_3$ (Mercier, Douglade & Bernard, 1976) et $Sb_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 2H_2O$ (Douglade & Mercier, 1980).

Le volume moyen occupé par un ion O^{2-} ou E est de $16,7 \text{ \AA}^3$. En partant du modèle tétraédrique AsO_3E , nous avons pu localiser la paire E (distance moyenne As— E = 1,25 Å) et déterminer les distances O— E dans les polyèdres AsO_3E (de valeur moyenne 2,68 Å). Ces distances sont comparables aux distances proposées par Galy, Meunier, Anderson & Åström (1975) pour la

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison ($^\circ$) dans les pyramides AsO_3

As(1)—O(1)	1,72 (2)	As(2)—O(1)	1,79 (2)	As(3)—O(2)	1,72 (2)	As(4)—O(2)	1,78 (2)
As(1)—O(11)	1,86 (2)	As(2)—O(12)	1,74 (3)	As(3)—O(31)	1,98 (2)	As(4)—O(32)	1,82 (2)
As(1)—O(21)	1,86 (2)	As(2)—O(22)	1,95 (2)	As(3)—O(41)	1,80 (2)	As(4)—O(42)	1,87 (3)
O(1)—O(11)	2,82 (3)	O(1)—O(12)	2,77 (3)	O(2)—O(31)	2,58 (2)	O(2)—O(32)	2,59 (2)
O(1)—O(21)	2,64 (3)	O(1)—O(22)	2,69 (3)	O(2)—O(41)	2,72 (2)	O(2)—O(42)	2,68 (3)
O(11)—O(21)	2,62 (3)	O(12)—O(22)	2,70 (4)	O(31)—O(41)	2,67 (2)	O(32)—O(42)	2,75 (3)
O(1)—As(1)—O(11)	104 (2)	O(1)—As(2)—O(12)	104 (2)	O(2)—As(3)—O(31)	88 (1)	O(2)—As(4)—O(32)	92 (1)
O(1)—As(1)—O(21)	95 (2)	O(1)—As(2)—O(22)	92 (2)	O(2)—As(3)—O(41)	101 (1)	O(2)—As(4)—O(42)	94 (2)
O(11)—As(1)—O(21)	90 (2)	O(12)—As(2)—O(22)	94 (2)	O(31)—As(3)—O(41)	90 (1)	O(32)—As(4)—O(42)	97 (2)
As(1)···S(1)	3,07 (1)	As(2)···S(1)	3,06 (1)	As(3)···S(3)	3,16 (1)	As(4)···S(3)	3,11 (1)
As(1)···S(2)	3,12 (1)	As(2)···S(2)	3,19 (1)	As(3)···S(4)	3,05 (1)	As(4)···S(4)	3,13 (1)
As(1)···As(2)	3,13 (1)			As(3)···As(4)	3,19 (1)		
As(1)—O(11)—S(1)	133 (1)	As(2)—O(12)—S(1)	136 (1)	As(3)—O(31)—S(3)	131 (1)	As(4)—O(32)—S(3)	134 (1)
As(1)—O(21)—S(2)	135 (1)	As(2)—O(22)—S(2)	131 (1)	As(3)—O(41)—S(4)	128 (1)	As(4)—O(42)—S(4)	137 (1)
As(1)—O(1)—As(2)	126 (1)			As(3)—O(2)—As(4)	131 (1)		

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison ($^\circ$) dans les tétraèdres SO_4

S(1)—O(11)	1,48 (2)	S(2)—O(21)	1,50 (2)	S(3)—O(31)	1,48 (2)	S(4)—O(41)	1,59 (2)	} S—O(b)—As
S(1)—O(12)	1,57 (3)	S(2)—O(22)	1,54 (2)	S(3)—O(32)	1,57 (2)	S(4)—O(42)	1,50 (3)	
S(1)—O(13)	1,43 (3)	S(2)—O(23)	1,49 (3)	S(3)—O(33)	1,42 (2)	S(4)—O(43)	1,41 (2)	} S—O(t)
S(1)—O(14)	1,44 (2)	S(2)—O(24)	1,38 (3)	S(3)—O(34)	1,37 (3)	S(4)—O(44)	1,42 (3)	
O(11)—O(12)	2,52 (4)	O(21)—O(22)	2,51 (3)	O(31)—O(32)	2,37 (2)	O(41)—O(42)	2,44 (3)	
O(11)—O(13)	2,43 (4)	O(21)—O(23)	2,40 (4)	O(31)—O(33)	2,33 (3)	O(41)—O(43)	2,34 (2)	
O(11)—O(14)	2,25 (3)	O(21)—O(24)	2,29 (3)	O(31)—O(34)	2,43 (3)	O(41)—O(44)	2,66 (4)	
O(12)—O(13)	2,42 (4)	O(22)—O(23)	2,39 (4)	O(32)—O(33)	2,35 (3)	O(42)—O(43)	2,32 (3)	
O(12)—O(14)	2,33 (4)	O(22)—O(24)	2,19 (4)	O(32)—O(34)	2,58 (3)	O(42)—O(44)	2,42 (4)	
O(13)—O(14)	2,52 (3)	O(23)—O(24)	2,63 (4)	O(33)—O(34)	2,19 (4)	O(43)—O(44)	2,25 (4)	
O(11)—S(1)—O(12)	111 (1)	O(21)—S(2)—O(22)	111 (2)	O(31)—S(3)—O(32)	102 (2)	O(41)—S(4)—O(42)	104 (2)	} O(b)—S—O(b)
O(11)—S(1)—O(13)	113 (3)	O(21)—S(2)—O(23)	107 (3)	O(31)—S(3)—O(33)	107 (2)	O(41)—S(4)—O(43)	103 (2)	
O(11)—S(1)—O(14)	101 (2)	O(21)—S(2)—O(24)	105 (2)	O(31)—S(3)—O(34)	116 (3)	O(41)—S(4)—O(44)	124 (3)	} O(b)—S—O(t)
O(12)—S(1)—O(13)	107 (3)	O(22)—S(2)—O(23)	104 (3)	O(32)—S(3)—O(33)	104 (2)	O(42)—S(4)—O(43)	106 (2)	
O(12)—S(1)—O(14)	102 (3)	O(22)—S(2)—O(24)	97 (3)	O(32)—S(3)—O(34)	123 (3)	O(42)—S(4)—O(44)	112 (3)	} O(t)—S—O(t)
O(13)—S(1)—O(14)	123 (3)	O(23)—S(2)—O(24)	133 (3)	O(33)—S(3)—O(34)	103 (3)	O(43)—S(4)—O(44)	106 (3)	

claudérite I et par Mercier & Douglade (1982) pour $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$.

Les groupes SO_4

Nous avons rassemblé dans le Tableau 3 les caractéristiques géométriques des tétraèdres SO_4 . Les distances des arêtes O—O sont très différentes ($d_{\text{O-O}}$ comprise entre 2,25 et 2,66 Å, valeur moyenne 2,40 Å), les tétraèdres sont donc très déformés. Alors que dans l'ion SO_4^{2-} , il y a quatre liaisons S—O équivalents à 1,47 Å: on note cependant deux liaisons fortes S—O(t) (valeur moyenne 1,42 Å) et deux liaisons plus longues (valeur moyenne 1,53 Å). Le calcul des indices de valence des liaisons S—O d'après la méthode de Brown & Shannon (1973) donne une valeur moyenne de 1,75 pour les liaisons fortes et de 1,25 pour les liaisons S—O dans les ponts S—O—As.

Ces distances sont pratiquement identiques aux longueurs S—O dans H_2SO_4 (Pascard-Billy, 1964)

(S—OH 1,54 Å et S=O 1,43 Å). Le caractère covalent de ces groupes SO_4^{2-} est mis en évidence. Dans les sulfates ioniques, la différence entre les liaisons S—O(t) et S—O(b) est faible, par exemple dans le sulfate d'antimoine $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ (Mercier *et al.*, 1975), les liaisons S—O(b) sont voisines de 1,48 Å et les liaisons terminales S—O(t) de 1,45 Å.

Dans le cas des sulfates ioniques métalliques, les spectres Raman sont caractérisés par une raie très intense à 980 cm^{-1} ($\nu_1 \text{SO}_4^{2-}$). Pour $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ la fréquence de la raie forte est située à 1165 cm^{-1} , on s'éloigne ainsi de la fréquence de vibration (ν_1) d'un ion SO_4^{2-} et l'on retrouve le mode de vibration ($\nu_3 \text{SO}_2 = 1165 \text{ cm}^{-1}$) caractéristique des composés covalents, le mode de vibration antisymétrique $\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$ étant à 1320 cm^{-1} .

Les composés $\text{As}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ et $\text{Sb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ ont ainsi des structures voisines avec un groupe $M\text{—O—M}$ où l'oxygène n'est lié qu'à deux atomes métalliques. Ce sont donc des oxysulfates.

Nous remercions vivement MM Faure et Loiseleur de l'Université de Lyon I pour leurs précieux conseils.

Références

- ADIE, R. H. (1889). *J. Chem. Soc.* **55**, 157–163.
 ALMIN, K. E. & WESTGREN, A. (1942). *Ark. Kemi, Mineral. Geol.* **B15**, 22–29.
 BROWN, I. D. & SHANNON, R. D. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 266–282.
 DOUGLADE, J. & MERCIER, R. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2919–2925.
 DOUGLADE, J. & MERCIER, R. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 720–723.
 FRUEH, A. J. (1951). *Am. Mineral.* **36**, 833–837.
 GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 MERCIER, R. & DOUGLADE, J. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 896–898.
 MERCIER, R., DOUGLADE, J. & BERNARD, J. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2787–2791.
 MERCIER, R., DOUGLADE, J. & THÉOBALD, F. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2081–2085.
 PASCARD-BILLY, C. (1964). *Acta Cryst.* **18**, 827–829.
 PERTLIK, F. (1975). *Monatsh. Chem.* **106**, 755–762.
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1735–1737

The Structure of Bis(methyl 3-isopropylidenedithiocarbazato)palladium(II)

BY T. GŁOWIAK AND T. CISZEWSKA

Institute of Chemistry, University of Wrocław, 50–383 Wrocław, Poland

(Received 3 September 1979; accepted 1 September 1981)

Abstract

$C_{10}H_{18}N_4PdS_4$, $M_r = 428.95$, is orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, with $a = 25.674$ (5), $b = 8.299$ (3), $c = 7.772$ (3) Å, $Z = 4$, $V = 1656.0$ Å³, $D_m = 1.71$ (floatation), $D_c = 1.72$ Mg m⁻³, $\mu(Mo K\alpha) = 1.57$ mm⁻¹. Final $R = 0.065$ for 1560 counter reflexions. The coordination around Pd can be described as slightly distorted *cis*-planar with an angular distortion of 10.73°.

Introduction

Our recent X-ray studies of bis(methyl 3-isopropylidenedithiocarbazato)nickel(II) have shown that only the *cis* isomer is present in the solid state and that its complex plane is tetrahedrally distorted by 27.71° (Głowiak & Ciszewska, 1978).

The reason for *cis*-complex formation as well as tetrahedral distortion is still not clear, so to obtain more information on both questions we have decided to study Pd^{II} and Pt^{II} complexes with the same ligand.

Both metal ions are characterized by a much stronger crystal-field stabilization energy which might affect the tetrahedral distortion.

In this paper the structure of the Pd^{II} complex is considered.

Experimental

The compound was prepared by the method described by Akbar Ali, Livingstone & Phillips (1971). Dark-orange needles suitable for X-ray studies were obtained by evaporation of an acetone solution. The crystal data are given in the *Abstract*.

The lattice parameters and orientation matrix were obtained by least squares from 15 reflexions. Intensities from a crystal 0.08 × 0.08 × 0.18 mm were collected with Mo $K\alpha$ radiation on a Syntex $P2_1$ four-circle diffractometer with a graphite monochromator. The θ - 2θ scan technique was used to $2\theta = 60^\circ$ and 2500 reflexions were measured, 1560 of which had $I > 1.96\sigma(I)$. After each group of 15 reflexions the intensity of a standard was measured; no significant change was observed. The intensities were corrected for Lorentz and polarization effects but not for absorption.

Structure determination

The structure was solved by the heavy-atom method. The coordinates of the Pd atom were deduced from a Patterson map, and the positions of a further 13 non-H atoms obtained from an electron density map phased on the contribution of the Pd atom. After full-matrix least-squares refinement a second electron-density map was calculated from which the positions of the five remaining non-H atoms were deduced. The atomic