

Table 6. *Hydrogen-bond lengths and angles*  
 Estimated standard deviations are given in parentheses.

Symmetry operation	Translation			Atoms	Angle ( $^{\circ}$ )	Length ( $\text{\AA}$ )	Length from hydrogen ( $\text{\AA}$ )
	X	Y	Z				
(1)	0	0	0	N(3)—H(3)·····O(W)	153	2·816 (5)	1·94
(1)	0	0	+1	O(2')—H(O2')···O(5')	160	2·806 (5)	2·02
(2)	0	0	0	O(3')—H(O3')···S	162	3·180 (5)	2·18
(2)	0	0	-1	O(5')—H(O5')···O(3')	170	2·831 (5)	1·93
(3)	0	0	0	O(W)—H(W2)···S	155	2·998 (5)	2·23
(4)	0	0	0	O(W)—H(W1)···O(3')	170	3·295 (5)	3·02

Symmetry operations (1)  $x, y, z$ ; (2)  $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; (3)  $\frac{1}{2}-z, -y, \frac{1}{2}+z$ ; (4)  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$ .

- LIN, G. H.-Y., SUNDARALINGAM, M. & ARORA, S. K. (1971). *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1235–1241.  
 RAO, S. T. (1968). Unpublished work.  
 RAO, S. T. & SUNDARALINGAM, M. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4963–4970.  
 SPRANG, S. & SUNDARALINGAM, M. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1910–1916.  
 STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). The X-RAY System of Crystallographic Programs, Computer Science Center, Univ. of Maryland.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.  
 STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, pp. 454–458. New York: Macmillan.  
 SUNDARALINGAM, M. (1965). *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 599–606.  
 SUNDARALINGAM, M. (1969). *Biopolymers*, **1**, 821–860.  
 SUNDARALINGAM, M. (1972). *Purines—Theory and Experiment*, Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry, Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem, **4**, 73–101.  
 SUNDARALINGAM, M. (1973). *Conformations of Biological Molecules and Polymers*, Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry, Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem, **5**, 417–456.  
 SUNDARALINGAM, M. & JENSEN, L. H. (1965). *J. Mol. Biol.* **13**, 930–943.  
 TAVALE, S. S. & SOBELL, H. M. (1970). *J. Mol. Biol.* **48**, 109–123.  
 THEWALT, U. & BUGG, C. E. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8892–8898.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 2334

## Structure Cristalline du Sulfure de Thallium: $Tl_4S_3$

PAR B. LECLERC ET M. BAILLY

Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris-Sud,  
 rue Jean-Baptiste Clément, 92290 Chatenay Malabry, France

(Reçu le 21 février 1973, accepté le 23 mars 1973)

The crystal structure of  $Tl_4S_3$  has been determined by X-ray diffraction methods. The space group is  $P2_1/a$  and the cell constants are  $a=7.97$ ,  $b=7.76$ ,  $c=13.03$  Å,  $\gamma=103.99^{\circ}$ . The structure was solved by the heavy-atom method and refined by a least-squares program to a final  $R$  value of 0.08. One trivalent thallium atom is in tetrahedral coordination and forms isolated linkages with the three other  $Tl^+$  which appear to be by electrostatic interaction.

L'existence vraisemblable d'un composé  $Tl_4S_3$  a été signalée par Hahn & Klingler (1949). Plus récemment, d'après Soulard & Tournoux (1971), il est apparu que le composé  $Tl_4S_3$  puisse être dimorphe: la forme  $\beta$  se transformerait en forme  $\alpha$  par broyage, mais la transformation inverse n'a pu être obtenue. Par l'étude d'un monocristal de  $Tl_4S_3$   $\beta$ , ces auteurs ont mis en évidence un réseau monoclinique et un groupe spatial identiques à ceux que nous observons, mais la structure n'a pas été étudiée.

Kabré (1972), en reprenant l'étude des sulfures de thallium, a isolé des monocristaux de  $Tl_4S_3$  qui ont servi à l'étude de la structure. Ils ont été préparés en mettant en présence du thallium et du soufre en quan-

tité stoechiométrique et sous vide. Le mélange a été porté à une température de  $600^{\circ}\text{C}$ , maintenu pendant 48 h, puis refroidi très lentement jusqu'à la température ambiante avec un palier de 2 semaines à  $180^{\circ}\text{C}$ .  $Tl_4S_3$  a une température de fusion non congruente de  $274^{\circ}\text{C}$ .

### Données expérimentales

Les cristaux de  $Tl_4S_3$  ont la forme de plaquettes allongées suivant la direction [100] et sont de couleur noire avec des reflets métalliques.

La symétrie de la maille est monoclinique et les paramètres mesurés sur clichés de Weissenberg et affinés sur 12 raies du cliché de poudre sont:

$$\begin{aligned}
 a &= 7,972 \pm 0,005 \text{ \AA} \\
 b &= 7,757 \pm 0,006 \\
 c &= 13,03 \pm 0,02 \\
 \gamma &= 103,99 \pm 0,07^\circ \\
 Z &= 4 \\
 D_c &= 7,77 \text{ g cm}^{-3} \\
 D_m &= 7,80 \text{ g cm}^{-3}.
 \end{aligned}$$

### Groupe spatial $P2_1/a$ .

Les intensités des réflexions ont été mesurées par la méthode du cristal stationnaire et du compteur stationnaire sur un diffractomètre XRD-6 (General Electric) (Tulinsky, Worthington & Pignataro, 1959). Elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et mises à l'échelle absolue par la méthode de Wilson.

Le cristal choisi pour cette étude, a pour dimensions  $300 \times 35 \times 130 \mu$ . Le coefficient d'absorption linéaire pour la radiation  $K\alpha$  du molybdène est  $\mu = 838 \text{ cm}^{-1}$ .

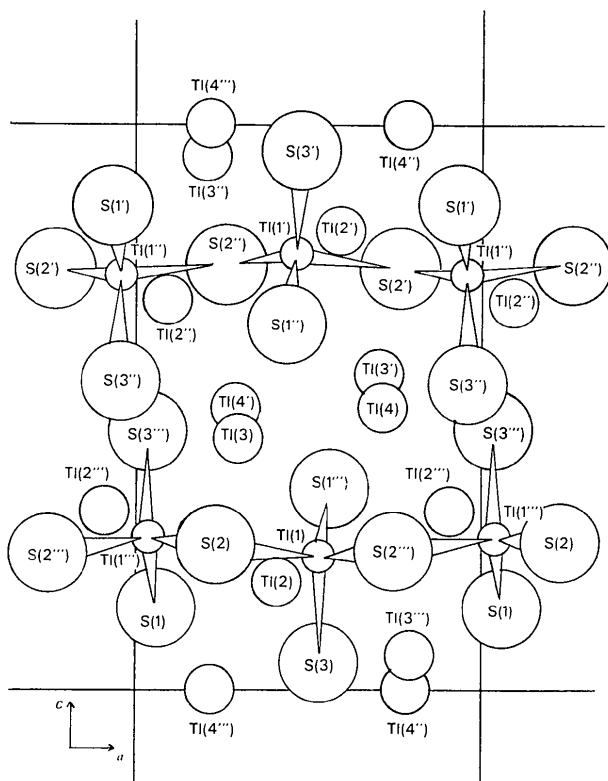


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan  $xOz$  suivant  $y$ .

Il a donc été nécessaire d'effectuer des corrections d'absorption:  $\mu R$  varie de 1,5 à 12,6 suivant les directions. Ces corrections ont été réalisées à l'aide du programme de Wehe, Busing & Levy (1962) sur un polyèdre convexe.

Tableau 1. Coordonnées réduites (avec leurs écarts-type)

	$x$	$y$	$z$
Tl(1)	0,5320 (4)	0,6650 (7)	0,2309 (3)
Tl(2)	0,4121 (5)	0,1274 (9)	0,1866 (4)
Tl(3)	0,2926 (6)	0,1155 (9)	0,4426 (4)
Tl(4)	0,7142 (6)	0,4433 (9)	0,5000 (4)
S(1)	0,060 (4)	0,917 (6)	0,143 (3)
S(2)	0,231 (3)	0,460 (5)	0,254 (2)
S(3)	0,530 (4)	0,784 (6)	0,045 (3)

### Détermination de la structure

La structure cristalline a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'interprétation de la fonction de Patterson tridimensionnelle nous donne plusieurs pics d'inversion pour appliquer la fonction minimum de Buerger, ce qui nous a permis de trouver les coordonnées des 4 atomes de thallium indépendants. Après 3 cycles d'affinement,  $R = 0,15$ . La densité électronique calculée avec les phases des 4 atomes de thallium permet de déterminer la position de 2 atomes de soufre S(1) et S(3). Le dernier atome S(2) a été trouvé sur des sections de Fourier des différences ( $F_o - F_c$ ), et  $R = 0,10$  en gardant les facteurs d'agitation thermique isotrope. En considérant les facteurs d'agitation thermique anisotrope dont les coefficients  $\beta_{ij}$  sont ceux introduits dans l'expression:

$$\exp [ - (\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl) ],$$

$R = 0,08$ .

Les facteurs de structure sont calculés à partir des facteurs de diffusion tabulés par Cromer & Waber (1965). Seuls les facteurs de structure supérieurs à 80 ont été conservés pour effectuer les affinements. Ces affinements par la méthode des moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme de Busing, Martin & Levy (1962) sur ordinateur UNIVAC 1108.\*

\* La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à la National Lending Library (Publication Supplémentaire No. SUP 30097). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Coefficients des facteurs d'agitation thermique anisotrope

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Tl(1)	0,0049	0,0113	0,0041	0,0016	0,00	0,0003
Tl(2)	0,0084	0,0191	0,0058	0,0002	-0,0002	0,0010
Tl(3)	0,0123	0,0181	0,0049	0,0058	0,0008	0,0013
Tl(4)	0,0090	0,0205	0,0062	0,0053	-0,0003	-0,0005
S(1)	0,011	0,021	0,004	0,010	0,001	0,004
S(2)	0,004	0,017	0,006	0,001	0,002	0,004
S(3)	0,016	0,012	0,004	0,004	0,002	0,002

Tableau 3. Distances interatomiques en Å  
(avec leurs écarts-type)

Tl(2)–Tl(3)	3,461 (9)	Tl(2)–S(2)	3,36 (4)
Tl(2)–Tl(3''')	3,490 (8)	Tl(2)–S(2''')	3,25 (3)
Tl(3)–Tl(4')	3,52 (1)	Tl(2)–S(1)	2,94 (4)
Tl(4')–Tl(3')	3,766 (9)	Tl(2)–S(1''')	3,15 (4)
Tl(4')–Tl(4)	3,73 (1)	Tl(2)–S(3')	3,11 (4)
Tl(1)–S(3)	2,59 (4)	Tl(3)–S(1'')	2,90 (4)
Tl(1)–S(1''')	2,52 (4)	Tl(3)–S(3'')	3,16 (4)
Tl(1)–S(2)	2,51 (4)	Tl(3)–S(1''')	3,12 (4)
Tl(1)–S(2''')	2,56 (3)	Tl(3)–S(3''')	2,90 (4)
		Tl(4')–S(3''')	3,06 (4)
		Tl(4')–S(2)	3,31 (4)
		Tl(4')–S(2'')	3,31 (4)
		Tl(4')–S(3''')	3,23 (4)

## Description de la structure

Tous les atomes sont en position générale 4(e). Les paramètres atomiques sont réunis dans le Tableau 1. La projection de la structure sur le plan  $xOz$  suivant  $y$  est représentée sur la Fig. 1.

En analysant les différentes distances Tl–S, nous sommes amenés à distinguer deux sortes d'atomes de thallium. En effet, les distances Tl–S sont plus courtes avec Tl(1) (2,54 Å) qu'avec tous les autres atomes de thallium (2,90 à 3,36 Å). De plus, Tl(1) se trouve au centre d'un tétraèdre régulier  $TlS_4$  (Fig. 1), ce qui correspond à l'environnement classique d'un atome trivalent du groupe IIIB. Nous remarquons aussi que les atomes de soufre S(2), très voisins du plan de glissement  $a$  ( $z = \frac{1}{4}$ ,  $z = \frac{3}{4}$ ), sont communs à 2 tétraèdres. De ce fait, ces tétraèdres forment une chaîne parallèle à [100], leurs arêtes réunissant les atomes de soufre S(2), sont quasi-parallèles au plan (001).

Les environnements des 3 autres atomes de thallium ne présentent aucune forme géométrique particulière. Aucun doute sur la position des atomes de soufre n'est à envisager car les 3 atomes de soufre indépendants entrent en jeu dans l'environnement tétraédrique de Tl(1) et de plus, une série de Fourier des différences calculée en introduisant les phases des quatre atomes de thallium avec les valeurs affinées de leurs coordonnées réduites  $x, y, z$ , nous redonne à l'emplacement de chacun des 3 atomes de soufre, trois pics positifs égaux.

Les distances interatomiques entre les 3 derniers atomes de thallium sont identiques aux distances Tl–Tl observées dans les composés du thallium tels que  $Tl_3BO_3$  (Marchand, Piffard & Tournoux, 1973) et  $Tl_2O$  (Sabrowsky, 1971). L'atome Tl(2) a un environnement de 5 atomes de soufre. Les atomes Tl(3) et Tl(4) possèdent un environnement de 4 atomes de soufre. Le plus dissymétrique et celui où les distances sont les plus disparates, est l'environnement de Tl(4) qui est représenté par la Fig. 2. L'entourage de cet atome comprend 4 atomes de soufre, et trois autres atomes de thallium aux distances indiquées. Les coordinences des atomes de soufre sont pour S(1): 5 et pour S(2), S(3): 6. La plus courte distance S–S observée est de 3,98 Å.

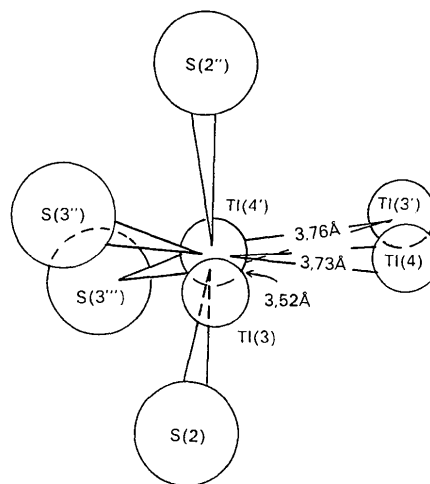


Fig. 2. Environnement de Tl(4').

Nous pouvons considérer que Tl(1) trivalent est lié par hybridation  $sp^3$  aux 4 atomes de soufre voisins. Au contraire les distances Tl–S observées autour des atomes Tl(2), Tl(3) et Tl(4) sont assez proches de la distance ion Tl–ion S classique (3,24 Å) en considérant l'ion thallium comme monovalent. Dans cette conception ionique, les distances Tl–Tl de 3,46 à 3,76 Å sont très supérieures au double du rayon ionique conventionnel: 1,40 à 1,50 Å du thallium monovalent (Pauling, 1960; Wyckoff, 1968) et les ions thallium ne sont donc pas au contact les uns des autres.

En conclusion, cette structure a pour squelette les chaînes de tétraèdres  $TlS_4$  parallèles à [100] et dans lesquelles Tl(1) est trivalent. Ces chaînes isolées les unes des autres paraissent reliées entre elles par des interactions électrostatiques où entrent en jeu les ions  $Tl^+$ .

## Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CROMER, D. T. & WABER, J. L. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- HAHN, H. & KLINGLER, W. (1949). *Z. anorg. allgem. Chem.* **260**, 110–119.
- KABRE, T. S. (1972). Communication personnelle.
- MARCHAND, R., PIFFARD, Y. & TOURNOUX, M. (1973). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **276**, 177–179.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 518. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SABROWSKY, H. (1971). *Z. anorg. allgem. Chem.* **381**, 266–279.
- SOULARD, M. & TOURNOUX, M. (1971). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 792–793.
- TULINSKY, A., WORTHINGTON, C. R. & PIGNATARO, E. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 623–626.
- WEHE, D. J., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *ORABS*. A Fortran Program for Calculating Single Crystal Absorption Corrections. Report ORN-TM-229. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- WYCKOFF, R. W. G. (1968). *Crystal Structures*, Vol. 4, p. 525. New York: John Wiley.