

## Structure Cristalline d'un Thiogermanate de Plomb à Chaînes Infinies (PbGeS<sub>3</sub>)<sub>n</sub>

PAR MICHEL RIBES, JOSETTE OLIVIER-FOURCADE, ETIENNE PHILIPPOT ET MAURICE MAURIN

Laboratoire de Chimie Minérale C, ERA 314, Chimie des Matériaux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

(Reçu le 5 novembre 1973, accepté le 23 janvier 1974)

PbGeS<sub>3</sub> is monoclinic, space group  $P2_1/c$  with cell constants  $a = 7.224$  (3),  $b = 10.442$  (2),  $c = 6.825$  (2) Å,  $\beta = 105.7$  (1)° and  $Z = 4$ . The structure was solved by means of Patterson and Fourier syntheses and refined by the least-squares method. The final  $R$  value is 0.093. This structure is characterized by GeS<sub>4</sub> tetrahedra linked to form infinite (GeS<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup> chains, with two tetrahedra per identity period. The chains run parallel to the  $c$  axis.

### Introduction

Les études systématiques, tant physicochimiques que structurales, menées au laboratoire sur les chalcogénures ternaires d'éléments du groupe IVb, particulièrement silicium et germanium avec les métaux alcalins et alcalino-terreux, montrent l'existence de phases caractérisées par le groupement anionique isolé  $XS_4^{2-}$ , orthothiogermanates (Philippot, Ribes & Maurin, 1971), orthothiosilicates (Dumail, Ribes & Philippot, 1971). De nombreux chalcogénures présentant ce type d'arrangement, mais obtenus avec d'autres métaux, ont été étudiés (Iglésias & Steinfink, 1973). Des phases condensées polythiogermanates et polythiosilicates ont été mises en évidence. Na<sub>4</sub>X<sub>4</sub>S<sub>10</sub> (X = Ge, Si), Ba<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub> (Ribes, Olivier-Fourcade, Philippot & Maurin, 1973), constitués d'un groupement anionique X<sub>4</sub>S<sub>10</sub><sup>4-</sup> de structure type 'cage tétranique'. Ce type structural a été aussi trouvé dans un hydrate Cs<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub>.4H<sub>2</sub>O (Krebs & Pohl, 1971). L'étude structurale de Na<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> montre qu'il s'agit d'un polythiogermanate à chaînes infinies (GeS<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup> (Olivier-Fourcade, Philippot, Ribes & Maurin, 1972). Dans le cas de Na<sub>6</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, il existe l'anion dithiogermanate Ge<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup>, deux tétraèdres partagent un sommet (Olivier-Fourcade, 1974). Les règles de condensation de ces phases sont comparables à celles connues pour les phases 'oxo' (mise en commun d'un seul sommet entre deux tétraèdres plusieurs sommets d'un même tétraèdre pouvant être concernés). Une exception est connue pour Na<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub>.14H<sub>2</sub>O (Krebs, Pohl & Schiwy, 1970), qui présente l'anion Ge<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>2-</sup>, deux tétraèdres GeS<sub>4</sub> sont accolés par une arête.

Pour avoir une meilleure connaissance de ces phases condensées, nous nous proposons de déterminer la structure cristalline de PbGeS<sub>3</sub>, isolé dans l'étude du système PbS-GeS<sub>2</sub> (Elli & Mugnoli, 1962).

### Données expérimentales

Pour obtenir des monocristaux de bonne qualité, le mélange monosulfure de plomb, disulfure de germanium constitué dans le rapport PbS/GeS<sub>2</sub> = 1, est main-

tenu à 600°C pendant 48 h. Nous opérons en tube de silice scellé sous vide. Le traitement se termine par un refroidissement lent (15°C h<sup>-1</sup>). Les cristaux de couleur jaune paille, se présentent sous forme de plaquettes minces. Le groupe d'espace a été déterminé à partir des données de Weissenberg. Le système est monoclinique, nous relevons sur les différents clichés les absences systématiques pour  $h0l$ ,  $l = 2n + 1$  et pour  $0k0$ ,  $k = 2n + 1$ , caractéristiques du groupe spatial  $P2_1/c$ . Les paramètres ont été affinés à partir des données des diagrammes de poudre par la méthode des moindres carrés. Le Tableau 1 rassemble les différentes données radiocristallographiques de PbGeS<sub>3</sub>.

Tableau 1. Données cristallographiques relatives à PbGeS<sub>3</sub>

Maille	Monoclinique $a = 7,224$ (3) Å $b = 10,442$ (2) $c = 6,825$ (2) $\beta = 105,7$ (1)° $V = 495,6$ Å <sup>3</sup> $Z = 4$
Masse molaire du motif	$M = 375,96$
Masse volumique (g cm <sup>-3</sup> 20°C)	$D_c = 5,04$ $D_m = 5,05$
Groupe d'espace	$P2_1/c$
Positions équivalentes	$\pm(x, y, z); \pm(x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z)$
Forme du cristal	Plaquette jaune paille
Coefficient d'absorption linéaire	$\mu = 830$ cm <sup>-1</sup> (Cu $K\alpha$ , $\lambda = 1,5418$ Å)

Les réflexions  $hk0-hk5$  ont été enregistrées par la technique des films multiples à l'aide d'une chambre de Weissenberg fonctionnant en équi-inclinaison avec la radiation Cu  $K\alpha$ . Les intensités ont été estimées visuellement à l'aide d'une échelle d'intensité préparée par exposition de plus en plus longue d'une réflexion convenable du cristal. Les valeurs des intensités, pour les cinq films d'une même strate, ont été mises à l'échelle ensemble en utilisant des poids selon la formule  $w = 1/1,0 + \{(I - 12,0)/6,0\}^2$ . Toutes les réflexions

indépendantes ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

### Détermination et affinement de la structure

Nous avons calculé une synthèse de Patterson tridimensionnelle qui nous a permis de localiser les atomes lourds (plomb et germanium) dans la maille. L'étude des cartes de densité électronique, obtenues par synthèse de Fourier tridimensionnelle, utilisant la contribution du Pb et du Ge, nous permet ensuite de positionner les trois atomes de soufre indépendants. Avec les positions ainsi déterminées, nous avons effectué 4 cycles d'affinement isotrope, le facteur  $R = \sum ||F_o| - |F_c| / F_o|$  se stabilise à 0,12. A ce stade, tous les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes sont négatifs. Après corrections d'absorption suivies de 3 nouveaux cycles d'affinement, ils deviennent positifs et homogènes mais  $R$  se stabilise à 0,108 ce qui semble indiquer que nos corrections d'absorption sont incomplètes. Une explication possible est la valeur élevée du coefficient d'absorption linéaire  $\mu = 830 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous avons tenu compte alors de l'agitation thermique anisotrope des atomes, et après 3 cycles d'affinement  $R$  converge vers 0,101. Si sur les 715 réflexions indépendantes mesurées, on élimine 26 réflexions d'indices faibles, les plus sensibles aux corrections d'absorption, le coefficient  $R$  s'abaisse à 0,093.

Les coordonnées atomiques ainsi que les paramètres thermiques isotropes et anisotropes sont donnés dans le Tableau 2. Pour le calcul de  $F_o$ , nous utilisons les facteurs de diffusion atomique donnés par Doyle & Turner (1968). Les  $F_o$  ont été pondérés selon la formule proposée par Cruickshank (1961a)  $w = (a + F_o + cF_o^2 + dF_o^3)^{-1}$  avec  $a = 16,0$ ,  $c = 0,018$  et  $d = 0,0$ . Le Tableau 3 rassemble les valeurs comparées des facteurs de structure observés et calculés.

Tous les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 360/50. Nous utilisons les programmes: mise à l'échelle: *SCALE* (Hamilton, Rollett & Sparks, 1965); correction Lp et absorption: *DATAP2* (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965); synthèse de Fourier:

*DRF*, et calcul des angles et des distances interatomiques: *DISTAN* (Zalkin, Berkeley, Californie); affinement par la méthode des moindres carrés à bloc diagonal: *BLOCK* (Lindgren, Göteborg, Suède).

### Discussion

L'ossature de la structure est constituée (Fig. 1) par des chaînes infinies de tétraèdres  $(\text{GeS}_3)_n^{2-}$ . Chaque tétraèdre partage 2 de ses sommets avec 2 autres tétra-

Tableau 3. Facteurs de structure observés et calculés

h	k	l	$F_o$	$F_c$
1	0	0	100	100
2	0	0	100	100
3	0	0	100	100
4	0	0	100	100
5	0	0	100	100
6	0	0	100	100
7	0	0	100	100
8	0	0	100	100
9	0	0	100	100
10	0	0	100	100
11	0	0	100	100
12	0	0	100	100
13	0	0	100	100
14	0	0	100	100
15	0	0	100	100
16	0	0	100	100
17	0	0	100	100
18	0	0	100	100
19	0	0	100	100
20	0	0	100	100
21	0	0	100	100
22	0	0	100	100
23	0	0	100	100
24	0	0	100	100
25	0	0	100	100
26	0	0	100	100
27	0	0	100	100
28	0	0	100	100
29	0	0	100	100
30	0	0	100	100
31	0	0	100	100
32	0	0	100	100
33	0	0	100	100
34	0	0	100	100
35	0	0	100	100
36	0	0	100	100
37	0	0	100	100
38	0	0	100	100
39	0	0	100	100
40	0	0	100	100
41	0	0	100	100
42	0	0	100	100
43	0	0	100	100
44	0	0	100	100
45	0	0	100	100
46	0	0	100	100
47	0	0	100	100
48	0	0	100	100
49	0	0	100	100
50	0	0	100	100
51	0	0	100	100
52	0	0	100	100
53	0	0	100	100
54	0	0	100	100
55	0	0	100	100
56	0	0	100	100
57	0	0	100	100
58	0	0	100	100
59	0	0	100	100
60	0	0	100	100
61	0	0	100	100
62	0	0	100	100
63	0	0	100	100
64	0	0	100	100
65	0	0	100	100
66	0	0	100	100
67	0	0	100	100
68	0	0	100	100
69	0	0	100	100
70	0	0	100	100
71	0	0	100	100
72	0	0	100	100
73	0	0	100	100
74	0	0	100	100
75	0	0	100	100
76	0	0	100	100
77	0	0	100	100
78	0	0	100	100
79	0	0	100	100
80	0	0	100	100
81	0	0	100	100
82	0	0	100	100
83	0	0	100	100
84	0	0	100	100
85	0	0	100	100
86	0	0	100	100
87	0	0	100	100
88	0	0	100	100
89	0	0	100	100
90	0	0	100	100
91	0	0	100	100
92	0	0	100	100
93	0	0	100	100
94	0	0	100	100
95	0	0	100	100
96	0	0	100	100
97	0	0	100	100
98	0	0	100	100
99	0	0	100	100
100	0	0	100	100

Tableau 2. Paramètres finals pour PbGeS<sub>3</sub>

Le facteur de température anisotrope est:  $\exp [-2\pi^2(h^2a^*U_{11} + k^2b^*U_{22} + l^2c^*U_{33} + hka^*b^*U_{12} + hla^*c^*U_{13} + klb^*c^*U_{23})]$ . Les écarts types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses.

	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
Pb	0,1371 (2)	0,0796 (1)	0,2808 (2)	1,93 (3)
Ge	0,3183 (4)	0,7063 (3)	0,4908 (6)	0,97 (6)
S(1)	0,4870 (9)	0,2191 (7)	0,6904 (13)	1,23 (14)
S(2)	0,2305 (9)	0,5079 (6)	0,4159 (13)	0,84 (13)
S(3)	0,0573 (9)	0,8209 (6)	0,4103 (13)	0,97 (13)

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Pb	0,0140 (2)	0,0330 (1)	0,0228 (5)	-0,0031 (2)	0,0124 (5)	-0,0057 (3)
Ge	0,0067 (5)	0,0180 (2)	0,0091 (10)	0,0001 (5)	0,0126 (11)	0,0040 (7)
S(1)	0,0019 (10)	0,0296 (6)	0,0094 (25)	-0,0068 (11)	0,0072 (26)	-0,0067 (17)
S(2)	0,0037 (10)	0,0175 (5)	0,0118 (23)	-0,0014 (11)	0,0057 (25)	-0,0042 (14)
S(3)	0,0070 (10)	0,0210 (5)	0,0099 (22)	0,0057 (12)	0,0139 (23)	0,0043 (15)

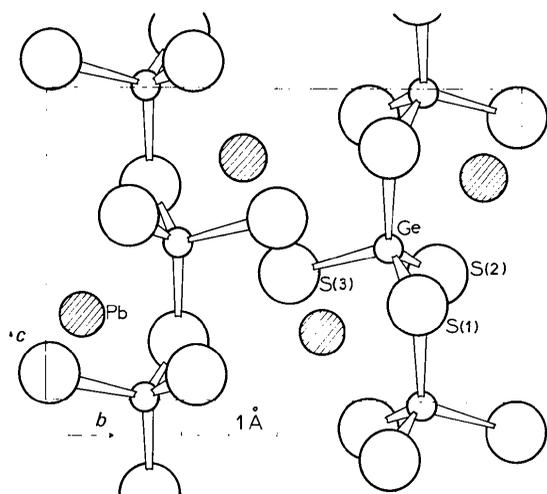
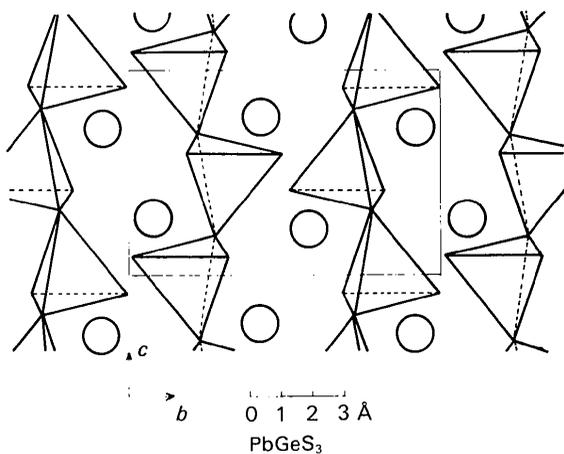


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (bc)

Fig. 2. Structure comparée de PbGeS<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>.

édres. Ces chaînes admettent un axe hélicoïdal d'ordre 2 et se développent parallèlement à l'axe *c*. La maille élémentaire comprend 2 types de chaînes qui se différencient par leur sens d'enroulement. Les cations Pb<sup>2+</sup> assurent la cohésion entre ces chaînes.

Si nous rapprochons cette structure de celle de Na<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> (Olivier-Fourcade *et al.*, 1972) (Fig. 2) nous trouvons le même type d'arrangement, arrangement comparable à celui rencontré dans les germanates Na<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub> (Vollenkle, Wittman & Nowotny, 1971) et BaGeO<sub>3</sub> (Hilmer, 1962) les silicates comme l'enstatite MgSiO<sub>3</sub> (Warren & Modell, 1930) ainsi que dans les polyphosphates tel que LiPO<sub>3</sub> (Hilmer & Dornberger-Schiff, 1956). Le motif de répétition de la chaîne aussi bien dans Na<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> que dans PbGeS<sub>3</sub> (Fig. 3) est constitué par 2 unités tétraédriques GeS<sub>4</sub>. La conformation de ces motifs est de type  $\alpha$  non linéaire.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 4 les valeurs des distances et des angles caractéristiques. (Nous rappelons aussi celles de Na<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>.) Nous constatons, comme pour toutes les chaînes de ce type, que les liaisons Ge-S 'libres' sont nettement plus courtes (2,174 et 2,187 Å) que celles impliquées dans un pont Ge-S-Ge (2,249 et 2,253 Å). A ce sujet, on peut reprendre la théorie d'une participation  $\pi$  avancée par Cruickshank (1961b) dans le cas de motifs tétraédriques. Dans ce cas, cette participation  $\pi$  n'interviendrait qu'au niveau des liaisons Ge-S 'libres', les distances Ge-S des ponts ayant une valeur compatible avec une simple liaison (somme des rayons covalents = 2,24 Å). L'angle du pont dans PbGeS<sub>3</sub> (103,4°) est plus petit que dans le cas de Na<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> (113,3°). Cette différence a été aussi constatée dans les oxogermanates, par exemple, l'angle du pont passe de 110,2° pour BaGeO<sub>3</sub> à 120,7° pour Na<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub>.

Tableau 4. Distances (Å) et angles (°) dans le tétraèdre GeS<sub>4</sub>

Ecart types sont entre parenthèses.

PbGeS <sub>3</sub>		Na <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	
Ge—S(1)	2,249 (8)	Ge—S(1)	2,150 (4)
Ge—S(1)	2,253 (9)	Ge—S(2)	2,219 (4)
Ge—S(2)	2,187 (7)	Ge—S(2)	2,247 (4)
Ge—S(3)	2,174 (7)	Ge—S(3)	2,181 (4)
Ge—S(1)—Ge	103,4 (3)	Ge—S(2)—Ge	113,3 (1)
S(1)—Ge—S(1)	101,0 (3)	S(2)—Ge—S(2)	114,8 (2)
S(1)—Ge—S(2)	110,3 (3)	S(2)—Ge—S(3)	108,8 (2)
S(1)—Ge—S(3)	118,9 (3)	S(2)—Ge—S(3)	96,5 (2)
S(1)—Ge—S(2)	112,6 (3)	S(1)—Ge—S(3)	116,4 (2)
S(1)—Ge—S(3)	107,4 (3)	S(1)—Ge—S(2)	120,1 (2)
S(2)—Ge—S(3)	106,6 (3)	S(1)—Ge—S(2)	98,1 (2)

Si nous considérons l'environnement de l'atome de plomb [Fig. 4(a)], nous constatons qu'il est entouré par 5 atomes de soufre se trouvant à une distance moyenne de 2,93 Å (Tableau 5), distance en accord avec celle trouvée dans PbS, 2,97 Å (structure type NaCl). Deux autres atomes de soufre [hachurés, Fig. 4(a)] sont beaucoup plus éloignés Pb—S(1') = 3,469 et

Pb-S(1)=3,535 Å, distances nettement supérieures à la somme des rayons de van der Waals (3,02 Å). Ils ne sont donc pas impliqués dans le motif de coordination du plomb. Si nous regardons plus en détail le polyèdre de coordination du plomb [Fig. 4(b)], ce polyèdre peut se décrire grossièrement comme un octaèdre formé par les atomes de soufre S(2), S(2'), S(3), S(3'), S(3''), la sixième direction octaédrique étant occupée par la paire libre du plomb (Pb<sup>2+</sup>). Comme l'indique la valeur des angles (Tableau 5), cet octaèdre est fortement distordu. Cette distorsion peut s'expliquer par la présence des 2 atomes de soufre S(1) et S(1') [Fig. 4(a)] trop éloignés pour faire partie du polyèdre de coordination du plomb, mais qui interagissent avec les sulfures S(2'), S(3'') et S(3') ainsi qu'avec la paire libre et perturbent la régularité de l'arrangement.

Tableau 5. Distances Pb-S (Å) et angles (°) dans le polyèdre de coordination du Pb

Écarts types sont entre parenthèses.

Pb-S(2)	2,736 (7)	S(2)—Pb-S(2')	84,9
Pb-S(2')	2,898 (8)	S(2)—Pb-S(3)	69,9
Pb-S(3)	2,947 (7)	S(2)—Pb-S(3'')	74,8
Pb-S(3')	3,005 (7)	S(2)—Pb-S(3')	82,2
Pb-S(3'')	3,016 (8)	S(2')—Pb-S(3)	94,4
		S(2')—Pb-S(3'')	94,7
		S(2')—Pb-S(3')	165,9
		S(3)—Pb-S(3'')	142,4
		S(3)—Pb-S(3')	86,6
		S(3'')—Pb-S(3')	76,3

Ce type de coordination du Pb<sup>2+</sup> où la paire libre d'électrons manifeste son importance stéréochimique est à comparer avec ceux présentés par Lawton & Kokotailo (1972) dans Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Pb(n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OCS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N et Pb[(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Dans ces trois types structuraux, les liaisons Pb-S les plus proches de la zone de localisation de la paire libre sont plus longues que les liaisons Pb-S les plus éloignées. Ceci est bien constaté dans notre cas puisque les quatre liaisons Pb-S les plus proches de la direction présumée pour la paire libre sont nettement plus grandes (valeur moyenne 2,97 Å) que celles de la liaison Pb-S la plus éloignée [Pb-S(2) = 2,736 Å]. Il ne nous paraît pas possible d'expliquer de manière totalement satisfaisante les légères différences de longueur qui existent pour les quatre liaisons Pb-S les plus longues (écart maximum 0,1 Å).

Tous ces exemples sont en bon accord avec les prévisions de la théorie VSEPR (Gillespie, 1972). En particulier, dans notre cas, la coordination du Pb<sup>2+</sup> de type PbS<sub>5</sub>E correspond bien à un arrangement géométrique octaédrique; la paire libre E et la liaison Pb-S la plus courte se trouvent en position axiale.

Le plomb, du fait de sa coordination avec cinq atomes de soufre, assure la cohésion entre les chaînes (GeS<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup>, deux atomes de soufre [S(2') et S(3)] appartenant à une chaîne, les trois autres S(2), S(3'), S(3'') appartenant à la chaîne voisine.

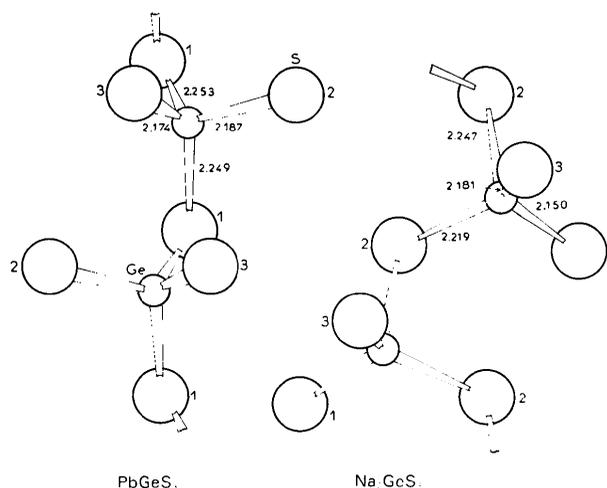


Fig. 3. Motif de répétition de la chaîne dans PbGeS<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>.

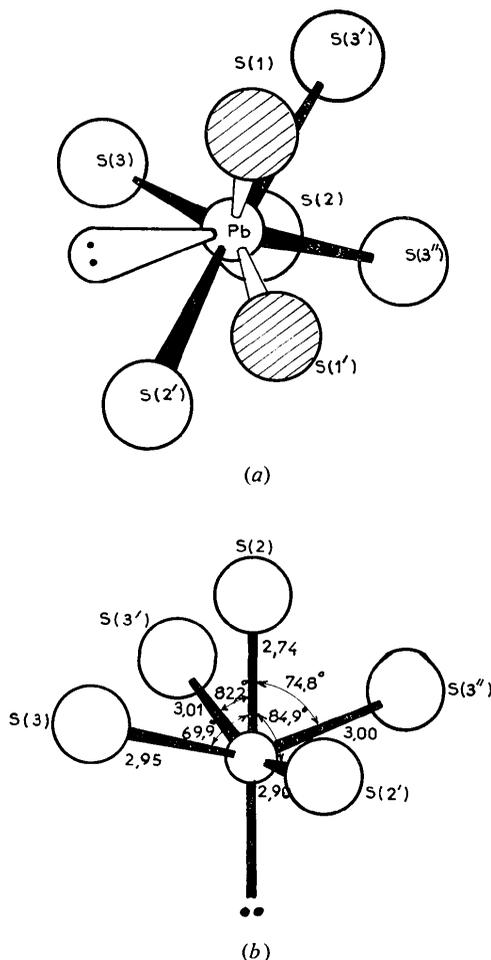


Fig. 4. Environnement de l'atome de plomb.

Il est intéressant de rapprocher ce travail de celui de Krebs *et al.* (1970). Ces auteurs, dans l'étude de  $\text{Na}_2\text{GeS}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , ont montré qu'il s'agissait d'une phase de formule  $\text{Na}_4\text{Ge}_2\text{S}_6 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  présentant le polyanion  $\text{Ge}_2\text{S}_6^{4-}$  constitué de deux tétraèdres liés par une arête. C'est, à notre connaissance, le seul polythiogermanate possédant ce type d'arrangement. Les molécules d'eau doivent jouer un rôle important dans la structure en empêchant la formation de chaînes infinies comme dans le cas des composés anhydres  $\text{Na}_2\text{GeS}_3$  et  $\text{PbGeS}_3$ .

Tableau 6. *Caractéristiques (distances et angles) des ponts Ge-S-Ge*

	Ge-S-Ge	Ge-Ge	Ge-S (moyen)
$\text{GeS}_2$ (h.t., h.p.)	107,5 °	3,56 Å	2,21 Å
$\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$ {	$\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$	106	3,55
	$\text{Ba}_2\text{Ge}_4\text{S}_{10}$	105	3,50
$(\text{GeS}_3)_n^{2n-}$ {	$\text{PbGeS}_3$	103	3,53
	$\text{Na}_2\text{GeS}_3$	113	3,73
$\text{Ge}_2\text{S}_7^{4-}$ $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{S}_7$	113	3,77	2,26

Nous avons rassemblé, dans le Tableau 6, les valeurs des angles, des distances Ge-S et Ge-Ge caractéristiques du pont Ge-S-Ge dans les combinaisons reposant sur des arrangements de tétraèdres mettant en commun un seul atome de soufre entre deux atomes de germanium différents:  $\text{GeS}_2$  haute température, haute pression (Prewitt & Young, 1965),  $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$  dans  $\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$  et  $\text{Ba}_2\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ ,  $(\text{GeS}_3)_n^{2n-}$  dans  $\text{Na}_2\text{GeS}_3$  et  $\text{PbGeS}_3$  et  $\text{Ge}_2\text{S}_7^{4-}$  dans  $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{S}_7$ . Dans ces combinaisons, chaque tétraèdre partage respectivement quatre, trois, deux et un sommet avec d'autres tétraèdres, par constitution du pont Ge-S-Ge dont les valeurs angulaires restent très voisines puisqu'elles oscillent entre 103° et 113°, les distances Ge-Ge étant comprises entre 3,50 et 3,77 Å et la distance moyenne Ge-S étant de 2,23 Å.

Ainsi, l'étude structurale de ce polythiogermanate de plomb présentant un type original de coordination

pour le cation  $\text{Pb}^{2+}$  montre l'effet stéréochimique de sa paire libre d'électrons. Elle complète de plus notre connaissance des arrangements à pont Ge-S-Ge.

### Références

- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035-1038.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961a). Dans *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, édité par PEPINSKY, R., ROBERTSON, J. M. & SPEAKMAN, J. C. Oxford: Pergamon Press.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1961b). *J. Chem. Soc.* pp. 5486-5504.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.
- DUMAIL, R., RIBES, M. & PHILIPPOT, E. (1971). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **272**, 303-306.
- ELLI, M. & MUGNOLI, A. (1962). *Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.* **33**, 316-319.
- GILLESPIE, R. J. (1972). *Molecular Geometry*. London: Van Nostrand-Reinhold.
- HAMILTON, W. C., ROLLETT, J. S. & SPARKS, R. A. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 129-130.
- HILMER, W. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1101-1105.
- HILMER, W. & DORNBERGER-SCHIFF, K. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 87-88.
- IGLESIAS, J. E. & STEINFINK, H. (1973). *J. Solid-State Chem.* **6**, 119-125.
- KREBS, B. & POHL, S. (1971). *Z. Naturforsch.* **B26**, 853-854.
- KREBS, B., POHL, S. & SCHIWY, W. (1970). *Angew. Chem. Int. Ed.* **11**, 897-898.
- LAWTON, S. L. & KOKOTAILO, G. T. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 363-368.
- OLIVIER-FOURCADE, J. (1974). *Rev. Chim. Minér.* Sous presse.
- OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E., RIBES, M. & MAURIN, M. (1972). *Rev. Chim. Minér.* **9**, 757-770.
- PHILIPPOT, E., RIBES, M. & MAURIN, M. (1971). *Rev. Chim. Minér.* **8**, 99-109.
- PREWITT, C. T. & YOUNG, H. S. (1965). *Science*, **149**, 535-537.
- RIBES, M., OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1973). *J. Solid-State Chem.* **8**, 195-205.
- VOLLENKLE, H., WITTMAN, A. & NOWOTNY, H. (1971). *Mh. Chem.* **102**, 964-970.
- WARREN, B. E. & MODELL, D. I. (1930). *Z. Kristallogr.* **75**, 1-14.