

Structure Cristalline de $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$, Etude Comparative de l'Influence de la Paire non Liée sur l'Environnement de l'Atome d'Antimoine(III) dans Quelques Antimoniates(III) Alcalins

PAR PHILIPPE MARAINE ET GUY PÉREZ

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, UER des Sciences Exactes et Naturelles, Université de Rouen, 76130 Mont Saint Aignan, France

(Reçu le 5 juillet 1976, accepté le 24 septembre 1976)

The structure of $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$ has been determined by single-crystal X-ray techniques. The crystals are monoclinic, space group $C2/c$ or Cc , with $a = 11.03$, $b = 16.92$, $c = 9.64$ Å, $\beta = 149.4^\circ$, $Z = 4$. An R value of 0.067 has been obtained after refinement by the least-squares method for 2162 independent reflexions. The structure consists of chains of $(\text{Sb}_2\text{O}_7)_n^{2n-}$ parallel to $[101]$; these chains are linked to form tunnels into which the Sb^{III} lone pairs project. A comparative study of bond lengths and angles in the antimony coordination polyhedra is made between this structure, KSb_3O_5 and NaSb_5O_8 .

Ce travail entre dans le cadre d'une étude de l'environnement des atomes présentant une paire électronique non liée; quelques antimoniates(III) de métaux alcalins ont été préparés et étudiés dont KSb_3O_5 et NaSb_5O_8 (Sauvage, Maraine & Pérez, 1977*a,b*). Nous exposons ici les résultats obtenus pour le composé $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$, nos conclusions concernant l'environnement de l'atome d'antimoine au degré d'oxydation III et plus spécialement l'influence stéréochimique de la paire non liée de cet atome dans les trois phases précédemment citées.

Dans l'établissement de l'isotherme 20°C du ternaire $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--H}_2\text{O}$, Scholder & Merbeth (1958) mentionnent la phase $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$, mais ces auteurs ne fournissent aucune indication quant à la nature cristalline de ce composé. La faible solubilité à 20°C de l'oxyde d'antimoine ne permet pas de préparer des monocristaux. Nous avons donc travaillé comme pour les antimoniates(III) précédemment étudiés sur des solutions aqueuses portées à ébullition sous reflux ou sous pression hydrothermale vers 300°C . Des petits cristaux sont obtenus par refroidissement lent des solutions de rapport molaire $\text{Na}_2\text{O}/\text{Sb}_2\text{O}_3 \approx 17$. Une étude de la stabilité thermique du composé, à l'air, a été faite. Le tétraantimoniate(III) de sodium est stable jusqu'à 510°C , température à partir de laquelle il s'oxyde rapidement. L'oxydation présente un stade intermédiaire qui correspond à la composition $2\text{Sb}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$; elle se poursuit entre 530 et 590°C , le stade ultime représentant le composé $2\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O}$. Nous avons sélectionné des cristaux allongés suivant l'axe $[101]$. La maille est monoclinique, les paramètres mesurés sur les clichés de Weissenberg puis affinés à partir des valeurs des distances réticulaires relevées sur les spectres de poudre sont: $a = 11,030$, $b = 16,920$, $c = 9,645$ Å, $\beta = 149,4^\circ$; les conditions de réflexions

sont compatibles avec les groupes spatiaux $C2/c$ (C_{2h}^6) ou Cc (C_2^1).

La densité mesurée par pycnométrie dans l'orthophtalate de diéthyle égale à $4,58 \pm 0,05$ g cm⁻³ proche de la densité calculée ($4,67$ g cm⁻³) conduit à quatre unités formulaires $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$ par maille. Le diagramme de diffraction X de la poudre est indexé dans le Tableau 1.

Détermination de la structure de $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique Enraf–Nonius CAD-4 au laboratoire de la Faculté de Pharmacie de Châtenay Malabry. La radiation monochromatique utilisée est celle du molybdène [$\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0,71070$ Å] justifiée par le calcul du coefficient d'absorption linéaire ($\mu R = 0,650$) pour cette longueur d'onde.

Au total 2855 réflexions ont été mesurées. Après élimination des taches non significatives 2162 valeurs sont retenues. La moyenne des écarts types relatifs aux variations des intensités des taches de contrôle est de 0,04.

L'examen des sections de Patterson et, plus particulièrement, des sections de Harker intéressantes permet la formulation d'une hypothèse sur les positions des atomes d'antimoine. Un premier affinement de six cycles sur ces positions donne un coefficient d'accord de 0,18 en $C2/c$; une carte de densité électronique déterminée par le calcul de la transformée de Fourier des facteurs de structure révèle d'autres pics que ceux correspondants aux atomes d'antimoine déjà placés. Une étude des distances interatomiques dans l'environnement des atomes lourds nous permet de

Tableau 1. *Indexation du spectre X de poudre de Na₂Sb₄O₇*

d_0 (Å)	d_c (Å)	hkl	I/I_0
8,46	8,460	0 2 0	15
5,37	5,362	1 1 0	10
4,81	4,817	2 0 2	40
4,60	4,599	2 1 $\bar{1}$	2
4,30	4,291	0 2 $\bar{1}$	60
4,22	4,230	0 4 0	40
4,16	4,161	2 2 $\bar{1}$	60
4,01	3,993	1 3 0	40
3,67	3,665	1 1 2	20
3,55	3,507	3 1 $\bar{2}$	15
3,23	3,224	0 4 $\bar{1}$	15
3,17	3,167	2 4 $\bar{1}$	4
3,15	3,155	3 1 $\bar{3}$	2
3,12	3,125	1 3 $\bar{2}$	60
3,02	3,025	3 3 2	80
2,82	2,827	{ 2 0 0 0 6 0	100
2,81	2,820	2 1 $\bar{3}$	80
2,71	2,712	$\bar{1}$ 1 $\bar{1}$	2
2,70	2,703	4 1 $\bar{3}$	2
2,68	2,681	2 2 0	4
2,64	2,646	3 1 $\bar{1}$	15
2,60	2,605	4 2 $\bar{3}$	2
2,49	2,489	0 0 $\bar{2}$	2
2,45	2,454	0 6 $\bar{1}$	2
2,43	2,434	2 6 $\bar{2}$	4
2,40	2,409	4 0 4	2
2,36	2,366	0 1 $\bar{2}$	60
2,35	2,350	2 4 0	2
2,33	2,329	3 5 $\bar{3}$	2
2,31	2,316	4 2 4	15
2,29	2,299	4 2 $\bar{2}$	1
2,15	2,157	2 7 $\bar{1}$	1
2,14	2,145	0 4 $\bar{2}$	2
2,13	2,138	4 5 $\bar{3}$	4
2,09	2,100	3 5 $\bar{1}$	2
2,092	2,093	4 4 4	15
2,079	2,080	4 4 $\bar{2}$	2
2,059	2,058	5 1 $\bar{3}$	2
2,032	2,032	{ 5 3 4 1 7 $\bar{2}$	10
2,003	2,004	{ 2 6 $\bar{3}$ 3 7 $\bar{2}$	2

placer trois atomes d'oxygène en position 8(*f*), un atome d'oxygène en position particulière 4(*e*) et enfin l'atome de sodium en position 8(*f*). Plusieurs cycles d'affinement sur ces positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope aboutissent à une valeur du facteur *R* de 0,067; ces mêmes positions affinées avec le groupe non centrosymétrique *Cc* donnent un facteur *R* = 0,10.*

Les valeurs affinées des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope sont données au Tableau 2. Les déviations standard sur les positions sont indiquées entre parenthèses.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32207: 16 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 2. *Coordonnées réduites et coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes dans Na₂Sb₄O₇*

	$x(\sigma)$	$y(\sigma)$	$z(\sigma)$	$B(\text{Å}^2)(\sigma)$
Sb(1 <i>a</i>)	0,1947 (7)	0,6810 (4)	0,246 (1)	1,3 (1)
Sb(2 <i>a</i>)	0,2874 (7)	0,5091 (4)	0,179 (1)	1,2 (1)
O(1 <i>a</i>)	0,964 (1)	0,7636 (5)	0,926 (2)	1,6 (1)
O(2 <i>a</i>)	0,113 (1)	0,6179 (5)	0,005 (2)	1,5 (1)
O(3 <i>a</i>)	0,417 (1)	0,5644 (5)	0,471 (2)	1,7 (1)
O(4 <i>a</i>)	0,5060	0,5599 (7)	0,2500	1,4 (1)
Na(1 <i>a</i>)	0,2435 (5)	0,8411 (3)	0,080 (1)	2,1 (1)

Tableau 3. *Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans Na₂Sb₄O₇*

Les erreurs maximales sont, sur les distances: Sb—O ± 0,005, Sb—Sb ± 0,002, Sb—Na ± 0,005, Na—O ± 0,005, O—O ± 0,01 Å et sur les angles: ± 0,1°.

Sb(1 <i>a</i>)—O(1 <i>a</i>)	2,146	Sb(1 <i>a</i>)—Sb(2 <i>a</i>)	3,390
Sb(1 <i>a</i>)—O(2 <i>a</i>)	1,946	Sb(1 <i>a</i>)—Na(1 <i>a</i>)	3,421
Sb(1 <i>a</i>)—O(1 <i>b</i>)	1,979	Na(1 <i>a</i>)—Na(1 <i>b</i>)	3,390
Sb(1 <i>a</i>)—O(3 <i>a</i>)	2,357	Na(1 <i>a</i>)—O(1 <i>a</i>)	2,361
O(1 <i>a</i>)—O(2 <i>a</i>)	2,69	Na(1 <i>a</i>)—O(4 <i>b</i>)	2,372
O(2 <i>a</i>)—O(1 <i>b</i>)	2,95	Na(1 <i>a</i>)—O(2 <i>c</i>)	2,340
O(1 <i>a</i>)—O(1 <i>b</i>)	2,92	Na(1 <i>a</i>)—O(2 <i>b</i>)	2,402
O(3 <i>a</i>)—O(2 <i>a</i>)	2,57	Na(1 <i>a</i>)—O(1 <i>b</i>)	2,523
O(3 <i>a</i>)—O(1 <i>b</i>)	3,05	O(1 <i>a</i>)—Sb(1 <i>a</i>)—O(3 <i>a</i>)	154,1
O(3 <i>a</i>)—O(1 <i>a</i>)	4,39	O(1 <i>a</i>)—Sb(1 <i>a</i>)—O(2 <i>a</i>)	82,0
Sb(2 <i>a</i>)—O(2 <i>a</i>)	2,102	O(1 <i>a</i>)—Sb(1 <i>a</i>)—O(1 <i>b</i>)	90,1
Sb(2 <i>a</i>)—O(4 <i>a</i>)	1,996	O(2 <i>a</i>)—Sb(1 <i>a</i>)—O(1 <i>b</i>)	97,2
Sb(2 <i>a</i>)—O(3 <i>a</i>)	1,988	O(2 <i>a</i>)—Sb(1 <i>a</i>)—O(3 <i>a</i>)	72,6
Sb(2 <i>a</i>)—O(3 <i>b</i>)	2,196	O(3 <i>a</i>)—Sb(1 <i>a</i>)—O(1 <i>b</i>)	89,1
O(4 <i>a</i>)—O(2 <i>a</i>)	2,57	O(2 <i>a</i>)—Sb(2 <i>a</i>)—O(3 <i>b</i>)	150,9
O(2 <i>a</i>)—O(2 <i>b</i>)	2,74	O(4 <i>a</i>)—Sb(2 <i>a</i>)—O(3 <i>a</i>)	95,2
O(4 <i>a</i>)—O(3 <i>a</i>)	2,94	O(3 <i>b</i>)—Sb(2 <i>a</i>)—O(4 <i>a</i>)	77,5
O(3 <i>b</i>)—O(4 <i>a</i>)	2,90	O(2 <i>a</i>)—Sb(2 <i>a</i>)—O(4 <i>a</i>)	84,3
O(3 <i>b</i>)—O(2 <i>a</i>)	4,17	O(3 <i>a</i>)—Sb(2 <i>a</i>)—O(3 <i>b</i>)	87,3
O(3 <i>b</i>)—O(3 <i>a</i>)	2,59	O(3 <i>a</i>)—Sb(2 <i>a</i>)—O(2 <i>a</i>)	84,2

Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux des ions Sb³⁺, O²⁻, et Na⁺ (Cromer & Waber, 1965).

Nous n'avons pas fait de correction d'absorption compte tenu du faible coefficient d'absorption du cristal ($\mu R \approx 0,65$).

Les distances interatomiques et les angles sont rassemblés dans le Tableau 3.

Description de la structure

La projection de la structure de Na₂Sb₄O₇ sur le plan (010) est donnée à la Fig. 1. Dans la suite, nous désignerons par *E* le doublet électronique de l'atome d'antimoine.

Les deux atomes d'antimoine Sb(1*a*) et Sb(2*a*) occupent un site bipyramidal à base triangulaire déformé de type AX₍₃₊₁₎*E*. Les trois liaisons courtes Sb—O ont une

Les vides laissés dans la structure sont occupés par les paires non liées des atomes d'antimoine, comme le montre la Fig. 5 représentant la projection de la chaîne dans la direction $[\bar{1}01]$.

Les atomes de sodium se trouvent dans des tunnels formés par les atomes d'oxygène O(2a), O(2d) et leurs homologues.

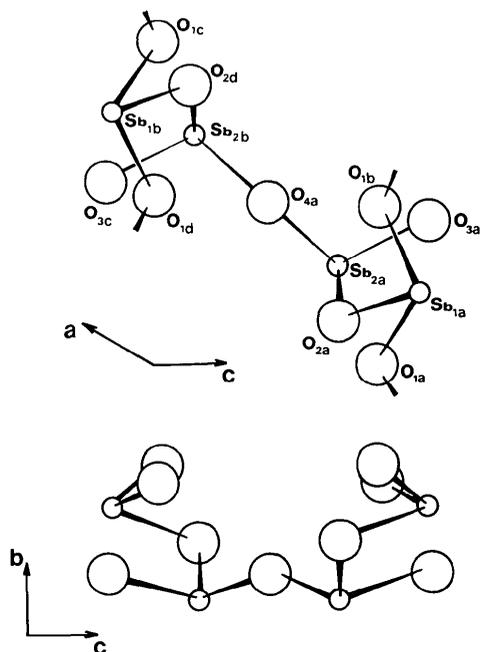


Fig. 4. Le motif élémentaire $Sb_4O_7^{2n-}$ de la chaîne $(Sb_4O_7)_n^{2n-}$

Ce travail et l'étude structurale de KSb_3O_5 et $NaSb_5O_8$ effectuée par ailleurs nous ont conduit à porter notre attention sur l'environnement de l'atome d'antimoine au degré d'oxydation (III) et plus spécialement sur l'influence stéréochimique de la paire non liée de cet atome. La méthode d'approche du modèle réel doit tenir compte simultanément des liaisons normales $Sb-O$ ($\approx 2 \text{ \AA}$), secondaires ou longues ($\approx 2,25 \text{ \AA}$) de la paire non liée et de l'influence de cette paire non liée sur les liaisons et les angles $O-Sb-O$. Andersson & Aström (1972) montrent que la comparaison du volume par anion dans les structures compactes et dans les structures comportant une paire non liée, permet de mettre clairement en évidence l'activité stéréochimique de celle-ci. Désignons par :

$$V_1 = \frac{\text{volume maille} - \text{volume cations}}{\text{nombre oxygène}}$$

$$V_2 = \frac{\text{volume maille} - \text{volume cations}}{\text{nombre oxygène} + \text{nombre de paires non liées}}$$

le Tableau 4 réunit les valeurs de V_1 et V_2 (en \AA^3) concernant les structures étudiées et quelques oxydes.

L'assimilation du volume de la paire non liée à celui d'un atome d'oxygène conduit à un volume par anion V_2 comparable à celui des structures compactes, ce qui confirme le rôle stéréochimique de la paire non liée.

Influence de la paire non liée sur les environnements cationiques

Gillespie (1972) a développé une théorie expliquant la distorsion observée dans les polyèdres de coordina-

Tableau 4. Valeurs de V_1 et V_2 pour quelques oxydes (\AA^3)

	$Na_2Sb_4O_7$	KSb_3O_5	$NaSb_5O_8$	Sb_2O_3 (orthorhombique)	Sb_2O_3 (cubique)	TiO_2
V_1	31,5	30,5	28,2	26,9	28,1	15
V_2	20	19,1	17,3	16,2	16,8	15

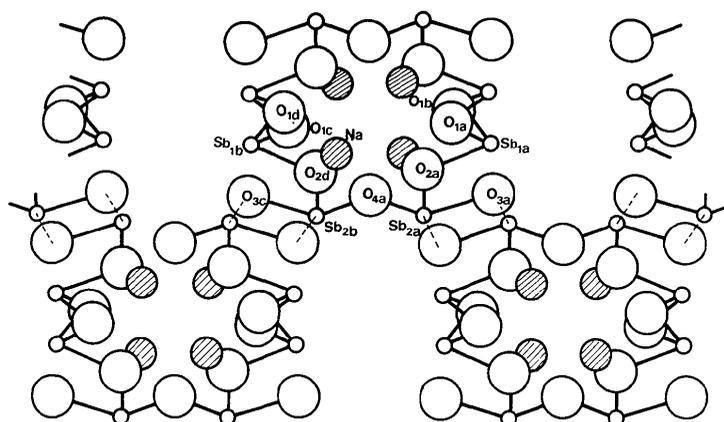


Fig. 5. Projection des chaînes $(Sb_4O_7)_n^{2n-}$ selon $[\bar{1}01]$.

tion de l'atome d'antimoine en considérant que le volume occupé par la paire non liée est supérieur à celui des paires liées. Andersson, Åström, Galy & Meunier (1973) expliquent les valeurs des angles des liaisons O—Sb—O par le fait que le cation Sb^{3+} intéressé n'est pas au centre du polyèdre de coordination.

Ces deux hypothèses justifient l'environnement de Sb^{III} dans les différentes structures étudiées. Ils sont de deux types: tétraédrique AX_3E d'une part, bipyramidal à base triangulaire AX_4E d'autre part.

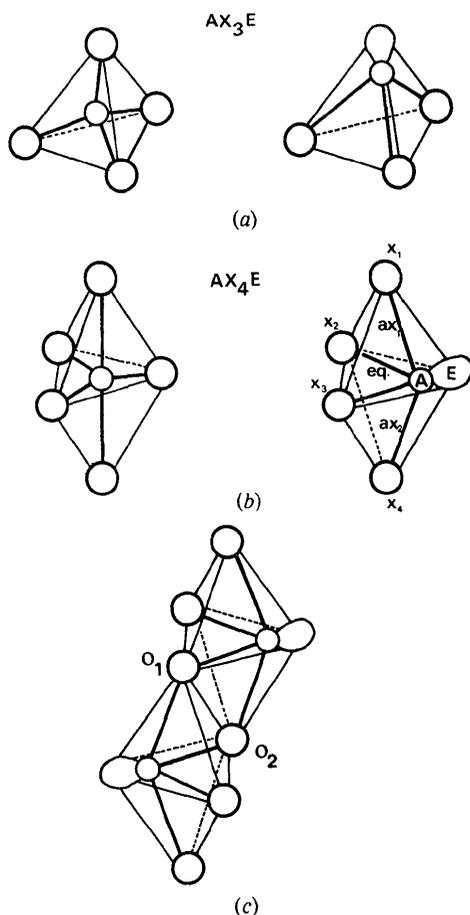


Fig. 6. (a) Environnement AX_3E . (b) Environnement AX_4E . (c) Le feuillet de la chaîne formé par deux polyèdres AX_4E .

Environnement AX_3E

Il s'observe dans les composés NaSb_5O_8 et KSb_3O_5 . Il est caractérisé par trois liaisons courtes Sb—O identiques de l'ordre de 2,0 Å et les angles de liaison qui devraient être de $109^\circ 28'$ selon le modèle théorique sont de 90° environ. La paire non liée exerce sur les paires liées une répulsion qui tend à diminuer les angles de liaison. La comparaison de la figure théorique avec les polyèdres AX_3E observés permet de visualiser l'effet répulsif du doublet non liant (Fig. 6a). Comme dans les oxydes d'antimoine(III), cubique et orthorhombique, les distances Sb—O les plus courtes après celles concernant le polyèdre de coordination du cation Sb^{III} sont supérieures à 2,50 Å.

Environnement AX_4E

Le Tableau 5 récapitule les distances et les angles caractéristiques du deuxième type d'environnement de l'atome d'antimoine dans les trois structures étudiées, faisant intervenir un quatrième atome d'oxygène qui se situe à 2,26 Å environ du cation Sb^{III} .

La prise en compte de cet atome d'oxygène donne à l'atome d'antimoine un environnement bipyramidal à base triangulaire déformé. Deux atomes d'oxygène X_2 et X_3 (Fig. 6b) sont en position équatoriale et forment avec la paire non liée E la base du polyèdre de coordination, la longueur moyenne Sb— X est de 2 Å; deux atomes d'oxygène X_1 et X_4 sont en position axiale, Sb— X_1 moyen est égal à 2,10 Å, Sb— X_4 moyen est égal à 2,26 Å.

L'effet répulsif du doublet non liant est confirmé par la valeur des angles de liaison par rapport au modèle théorique (Fig. 6b).

L'angle des liaisons axiales est de 153° au lieu de 180° ; l'angle des liaisons équatoriales a une valeur moyenne de $96,5^\circ$ au lieu de 120° . D'autre part l'angle formé par la liaison 'longue' avec le plan équatorial est inférieur à l'angle que forme la deuxième liaison axiale avec ce même plan.

L'arrangement des divers polyèdres considérés précédemment conduit soit à des chaînes soit à des feuillets bidimensionnels liés entre eux par des liaisons 'longues' qui sont déterminantes pour la cohésion des réseaux cristallins. La liaison entre les chaînes ou

Tableau 5. Environnement de l'atome d'antimoine

	Equatoriale eq.	Axiale, ax ₁	Axiale, ax ₂	X_1AX_1	X_2AX_3	X_4AX_3	X_4AX_2	X_1AX_3	X_1AX_2
Modèle théorique				180°	120°	90°	90°	90°	90°
$\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$ (Sb(1))	1,97 Å	2,14 Å	2,25 Å	154	97,2	72,6	89,1	82	90,1
$\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$ (Sb(2))	1,99	2,10	2,20	151	95,2	77,5	87,3	84,3	84,2
NaSb_5O_8 (Sb(2))	2,00	2,09	2,25	155,2	95	75,2	82,8	82,6	88,2
NaSb_5O_8 (Sb(3))	1,97	2,04	2,27	146,7	99,3	70,4	81,2	78,3	93,1
KSb_3O_5 Sb(1)	1,99	2,09	2,24	157,4	96,4	76,8	83,7	82,3	90,2

les feuillettes (Fig. 6c) s'effectue par mise en commun des atomes d'oxygène formant une arête des deux polyèdres AX_4E appartenant à des chaînes ou à des couches différentes [atomes O(1), O(2)].

Suivant les cas, le cation alcalin assure (NaSb_5O_8) ou n'assure pas ($\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$, KSb_3O_5) la cohésion entre les couches ou les chaînes.

La comparaison des structures de NaSb_5O_8 et $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$ semble indiquer que plus le rapport Na/Sb est faible plus la ramification des anions est importante. D'une structure en couche $(\text{Sb}_5\text{O}_8)_n^{2n-}$ pour la première, on passe à une structure en chaîne $(\text{Sb}_4\text{O}_7)_n^{2n-}$ dans $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$. Fourcade (1975) dans une étude des fluoroantimoniates(III) constate également une polymérisation plus importante de l'espèce anionique au fur et à mesure que le rapport M/Sb diminue. D'un anion isolé SbF_5^{2-} dans le pentafluoroantimoniate, il met en évidence un motif cyclique $(\text{Sb}_4\text{F}_{16})^{4-}$ dans le tétrafluoroantimoniate de potassium, puis des chaînes dans NaSbF_4 , des feuillettes dans $\text{MSb}_3\text{F}_{10}$. Il rencontre à la

limite une trame tridimensionnelle qui s'étend dans tout le cristal dans $\text{MSb}_4\text{F}_{13}$.

Références

- ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, R. (1972). *Solid State Chemistry*, Proc. 5th Materials Research Symp. p. 7. NBS Spec. Publ. No. 364.
- ANDERSSON, S., ÅSTRÖM, R., GALY, J. & MEUNIER, G. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 187–190.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- FOURCADE, R. (1975). Thèse, N° 11726, CNRS (Montpellier).
- GILLESPIE, R. J. (1972). *Molecular Geometry*. London: Von Nostrand–Rheinhold.
- SAUVAGE, J. P., MARAINE, P. & PÉREZ, G. (1977a). *Rev. Chim. Minér.* A paraître.
- SAUVAGE, J. P., MARAINE, P. & PÉREZ, G. (1977b). *Rev. Chim. Minér.* A paraître.
- SCHOLDER, R. & MERBETH, H. (1958). *J. prakt. Chem. Ser.* **4**, 5, 261–273.

Acta Cryst. (1977). B33 1163–1166

Structure Cristalline du Sulfure d'Indium et de Terbium $\text{Tb}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$

PAR DANIEL CARRÉ

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

(Reçu le 7 juillet 1976, accepté le 22 septembre 1976)

The structure of $\text{Tb}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$ has been determined from single-crystal X-ray data. The cell is monoclinic: $a = 10.998$, $b = 21.259$, $c = 3.897$ Å, $\gamma = 96.3^\circ$, $Z = 2$, space group $P2_1/m$. The structure has been refined to a final R of 0.037. The Tb atoms are in sevenfold or eightfold coordination, the In atoms are in fourfold or sixfold coordination. The crystal structure contains a void cavity.

Introduction

Un mélange de sulfure d'indium et de sulfure de terbium dans la proportion de trois molécules de In_2S_3 pour une molécule de Tb_2S_3 est chauffé sous vide en tube scellé à 1200°C pendant deux jours, puis refroidi lentement. Les monocristaux ainsi formés se présentent sous forme d'aiguilles de couleur noire. Le samarium et le gadolinium donnent également dans des conditions de préparation identiques la même phase cristalline.

Données cristallographiques

$a = 10,998$ (3), $b = 21,259$ (5), $c = 3,897$ (1) Å; [$\alpha = \beta = 90^\circ$] $\gamma = 96,36$ (2)°. Le mode de préparation des

monocristaux permet d'envisager une formule du type TbIn_3S_6 . La densité calculée $D_c = 5,1$ g cm^{-3} est en assez bon accord avec la densité mesurée $D_m = 5,4$ g cm^{-3} pour quatre masses formulaires TbIn_3S_6 par maille.

Les extinctions systématiques correspondent aux deux groupes spatiaux $P2_1$ et $P2_1/m$.

Les intensités de 2064 réflexions indépendantes sont collectées jusqu'à l'angle $2\theta = 55^\circ$ sur un diffractomètre automatique quatre cercles Syntex en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du molybdène (monochromateur de graphite) et un balayage sur $\omega-2\theta$ dans l'intervalle des angles $-0,7^\circ + 2\theta_1$ et $0,7^\circ + 2\theta_2$; θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène.