

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 $(\text{Sb}_5\text{O}_8)_n^{2-}$ pour la première, on passe à une structure en chaîne $(\text{Sb}_4\text{O}_7)_n^{2-}$ 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.

Détermination de la structure

La résolution de la structure est réalisée en deux étapes: localisation des atomes de terbium et d'indium par les méthodes directes puis recherche de la position des atomes de soufre par analyse des densités électroniques tridimensionnelles.

Les facteurs de structure normalisés E sont calculés pour toutes les réflexions en prenant comme facteur d'agitation thermique celui obtenu par la méthode statistique de Wilson, soit $B = 0,75 \text{ \AA}^2$. La distribution statistique des E présentant les caractéristiques d'une structure centrosymétrique, nous pouvons exclure le groupe spatial $P2_1$. La méthode utilisée est alors celle de l'addition symbolique (Germain & Woolfson, 1968). Celle-ci est appliquée avec les 198 E supérieurs à 1,7 (la plus forte valeur étant 4,19) par le programme *LSAM*. Les trois réflexions choisies pour fixer l'origine et les deux phases symboliques utilisées pour le départ sont les suivantes:

h	k	l	E	
1	11	2	4,19	+
3	$\bar{7}$	1	3,48	+
1	$\bar{6}$	2	3,24	+
4	4	1	3,12	a
5	2	2	2,99	b

Parmi les quatre solutions différentes proposées à l'issue de ce calcul, nous retenons la solution dont le calcul de la densité de Fourier à partir des facteurs de structure des 198 réflexions sélectionnées précédemment fait apparaître dans l'unité asymétrique sept pics de poids à peu près équivalents et répartis dans les sections $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$.

Un premier affinement des positions atomiques effectué avec le programme de Busing, Martin & Levy (1962), en prenant comme table de diffusion une table de diffusion moyenne entre celle de l'indium et celle du

terbium (Cromer & Waber, 1965), et en donnant à chaque atome un facteur d'agitation thermique isotrope ne converge pas.

Un deuxième essai, à partir des mêmes positions atomiques et en prenant cette fois un facteur d'agitation thermique global converge à $R = 0,20$.

Une série de densités électroniques permet de localiser dans un premier temps le 8ème atome lourd, puis les 12 atomes de soufre. Le facteur R après deux cycles d'affinement est alors égal à 0,07.

Les atomes de terbium ($Z = 65$) et d'indium ($Z = 49$) se différencient sans ambiguïté à partir de la valeur du facteur d'agitation thermique isotrope obtenue par chacun d'eux à l'issue de l'affinement précédent: un facteur d'agitation thermique supérieur à 2,5 indiquant un atome d'indium, et un facteur inférieur à 0,20 indiquant un atome de terbium.

On observe ainsi dans l'unité asymétrique trois atomes de terbium et cinq atomes d'indium, ce qui donne la formule définitive $Tb_3In_5S_{12}$ et $Z = 2$. Le facteur R est alors égal à 0,06.

Les facteurs de structure observés sont alors corrigés du phénomène d'absorption à partir d'un modèle cristallin de forme parallélépipédique et de dimensions $50 \times 80 \times 400 \mu\text{m}$ au moyen du programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par Tompa & De Meulenaer (1965). Le facteur R prend la valeur 0,04.

Les atomes d'indium et de terbium sont affectés d'un coefficient d'agitation thermique anisotrope. Deux derniers cycles d'affinement permettent d'obtenir un facteur R final de 0,037.* Le Tableau 1 donne les coordon-

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32205: 36 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 et facteurs d'agitation thermique ($\times 10^4$ pour les β anisotropes)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}
Tb(1)	0,28370 (10)	0,28417 (5)	0,25	18,0 (7)	6,0 (2)	130 (6)	0,0 (3)
Tb(2)	0,91197 (9)	0,23356 (5)	0,75	16,1 (7)	4,3 (2)	122 (6)	0,3 (3)
Tb(3)	0,02933 (9)	0,41099 (5)	0,75	17,2 (8)	4,7 (2)	137 (6)	0,2 (3)
In(1)	0,16156 (14)	0,11184 (7)	0,25	19,0 (11)	6,5 (3)	239 (10)	0,4 (4)
In(2)	0,75760 (16)	0,05827 (8)	0,25	31,8 (12)	8,4 (3)	203 (10)	-0,5 (5)
In(3)	0,64763 (14)	0,33128 (7)	0,25	21,1 (11)	4,6 (3)	152 (9)	1,7 (4)
In(4)	0,53984 (15)	0,17118 (7)	0,75	25,5 (12)	6,7 (3)	151 (9)	2,1 (4)
In(5)	0,34670 (13)	0,47380 (7)	0,25	8,4 (9)	5,8 (3)	102 (7)	-0,5 (4)

	x	y	z	B		x	y	z	B
S(1)	0,0343 (5)	0,3146 (2)	0,25	0,84 (7)	S(7)	0,6213 (5)	0,0597 (3)	0,75	1,39 (9)
S(2)	0,5773 (5)	0,4450 (3)	0,25	1,22 (8)	S(8)	0,9379 (5)	0,1395 (2)	0,25	0,97 (8)
S(3)	0,3908 (6)	0,1534 (3)	0,25	1,72 (9)	S(9)	0,1324 (5)	0,0358 (3)	0,75	1,56 (9)
S(4)	0,1232 (5)	0,4919 (2)	0,25	1,13 (8)	S(10)	0,7072 (5)	0,2149 (3)	0,25	1,16 (8)
S(5)	0,1618 (5)	0,2090 (2)	0,75	1,04 (8)	S(11)	0,4835 (5)	0,2882 (2)	0,75	1,11 (8)
S(6)	0,2779 (5)	0,3861 (2)	0,75	0,99 (8)	S(12)	0,7977 (5)	0,3485 (2)	0,75	1,15 (8)

nées des différents atomes, ainsi que leurs facteurs d'agitation thermique.

Description de la structure

On remarque une très bonne homogénéité dans les valeurs des distances terbium—soufre d'une part, indium—soufre d'autre part (Tableau 2).

Les cinq atomes d'erbium de l'unité asymétrique se répartissent en deux catégories:

— quatre de ces atomes [In(1), In(3), In(4), In(5)] ont la coordinence six et se trouvent au centre d'octaèdres plus ou moins déformés comme l'indiquent le Tableau 2 et la Fig. 1.

— le cinquième atome d'indium, In(2), a la coordinence quatre et se trouve au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes de soufre. On remarque que

les distances indium—soufre sont pour cet atome significativement plus courtes que pour les autres atomes d'indium coordonnés six fois.

Deux atomes de terbium, Tb(1) et Tb(2), ont la coordinence huit. Ils se trouvent au centre d'un prisme à base triangulaire formé par six atomes de soufre. Les deux autres atomes de soufre se trouvent dans le même plan que les atomes de terbium.

Le troisième atome de terbium, Tb(3), a la coordinence sept. Son environnement peut en fait être considéré comme octaédrique, octaèdre dans lequel il y a dédoublement de l'un des deux sommets qui sont situés dans le même plan horizontal que l'atome de terbium. Cependant, la distance séparant les deux atomes de soufre, S'(4) et S'(12), est nettement plus grande (3,40 Å) que celle qu'on a l'habitude d'observer dans ce genre d'environnement (3,20 Å) et correspond approximativement aux autres distances soufre—soufre de l'octaèdre (3,50 Å).

Tableau 2. Distances indium—soufre et terbium—soufre (Å)

Coordi- nence											
In(1)	6	S(3)	2,58 (1)	(2) S(5)	2,84 (1)	(2) S(9)	2,53 (1)	S(8)	2,59 (1)		
In(2)	4	(2) S(7)	2,46 (1)	S(8)	2,48 (1)	S'(9)	2,45 (1)				
In(3)	6	S(2)	2,62 (1)	S(10)	2,63 (1)	(2) S(11)	2,74 (1)	(2) S(12)	2,55 (1)		
In(4)	6	(2) S(3)	2,55 (1)	S(7)	2,62 (1)	(2) S(10)	2,77 (1)	S(11)	2,63 (1)		
In(5)	6	S(2)	2,67 (1)	(2) S'(2)	2,67 (1)	S(4)	2,53 (1)	(2) S(6)	2,74 (1)		
Tb(1)	8	S(1)	2,89 (1)	S(3)	3,13 (1)	(2) S(5)	2,77 (1)	(2) S(6)	2,92 (1)	(2) S(11)	2,93 (1)
Tb(2)	8	(2) S'(1)	2,84 (1)	S'(5)	2,85 (1)	(2) S(8)	2,83 (1)	(2) S(10)	2,97 (1)	S(12)	2,87 (1)
Tb(3)	7	(2) S(1)	2,83 (1)	(2) S(4)	2,73 (1)	S'(4)	2,80 (1)	S(6)	2,84 (1)	S'(12)	2,74 (1)

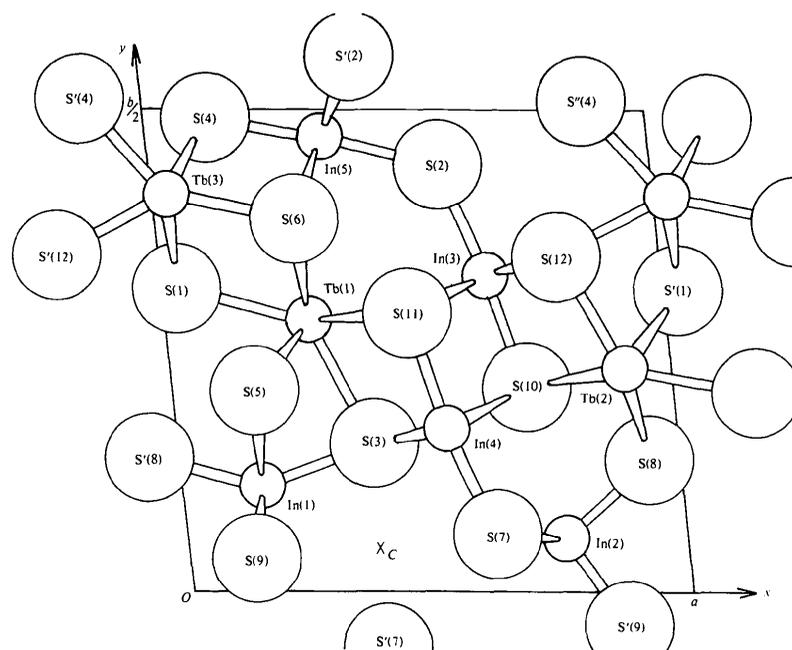


Fig. 1. Vue générale de la structure en perspective. Seuls les atomes aux cotes $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ sont représentés.

Nous sommes par conséquent en présence d'un environnement sept-octaédrique pratiquement identique à l'environnement sept-prismatique décrit par Carré, Flahaut, Khodadad, Laruelle, Rodier & Vovan Tien (1973).

Les atomes de soufre S(7) et S(9) ont la coordinence trois et ne sont coordonnés qu'à des atomes d'indium.

Les atomes de soufre S(2), S(3), S(4) S(8), S(12) ont la coordinence quatre et se trouvent au centre de tétraèdres formés par les atomes de terbium et d'indium qui les entourent.

Les atomes de soufre S(1), S(5), S(6), S(10), S(11) ont la coordinence cinq. Ils sont situés approximativement au centre de pyramides à bases carrées dont les sommets sont indifféremment occupés par les atomes d'indium et de terbium.

Conclusion

On retrouve dans cette structure avec le terbium les environnements caractéristiques des lanthanides à coordinence sept ou huit. Les environnements tétraédriques et octaédriques de l'indium correspondent également à ceux que l'on a l'habitude d'observer dans ce genre de composé. Par contre, on peut mettre en évidence une

cavité inoccupée formée par les atomes de soufre S(3), S(7), S'(7), S(9). On observe une agitation thermique de ces quatre atomes nettement plus élevée que celle des autres atomes de soufre (B compris entre 1,4 et 1,7 Å²). Cette cavité octaédrique est pratiquement assez grande pour pouvoir y introduire un atome d'indium ou de terbium, la distance du centre de cette cavité située à la cote $z = 0,75$ aux atomes de soufre S(7) et S(9) étant égale à 2,62 Å et celle aux atomes de soufre S(3) et S'(7) étant égale à 3,15 Å. Le centre de cette cavité est schématisée par le point C dans la Fig. 1.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- CARRÉ, D., FLAHAUT, J., KHODADAD, P., LARUELLE, P., RODIER, N. & VOVAN TIEN (1973). *J. Solid State Chem.* **7**, 321–336.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- GERMAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.
- TOMPA, H. & DE MEULENAER, J. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1166–1170

Dihydroxy-11 β ,17 β Méthyl-18 Nor-19 Pregnadiène-4,9 Yne-20 One-3

PAR JEAN-PAUL MORNON, GENEVIÈVE LEPICARD ET RENÉE BALLY

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Université P. et M. Curie, T16, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

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

$C_{21}H_{25}O_3$, orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, $a = 24.51$, $b = 16.82$, $c = 8.79$ Å, $Z = 8$. The structure was solved by direct methods. Full-matrix least-squares refinement with identical weights converged at $R = 0.049$ and $R_w = 0.050$ for all the 3344 observed reflexions. The two independent molecules possess largely different general conformations. The molecules are linked by hydrogen bonds.

Introduction

Cette étude est consacrée à une deuxième forme cristalline du composé RU 2732, les résultats de l'étude de la première forme étant répertoriés dans un autre article (Lepicard, Delettré & Mornon, 1977).

Résultats

Les mesures d'intensité ont été effectuées sur diffractomètre Philips PW 1100 en utilisant la radiation $Cu K\alpha$. Seules les intensités des réflexions ont été mesurées; le fond continu résultant d'une série unique de mesures