

GALY, J. (1972). *Solid State Chemistry, Proceedings of the Fifth Materials Research Symposium*, pp. 29–39. NBS Spec. Publ. 364.

GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.

MCDONALD, R. C., HAU, H. H.-K. & ERIKS, K. (1976). *Inorg. Chem.* **15** (4), 762–765.

MCMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). *NBS Compilation of X-ray Cross Sections*, UCRL-50174 Sec. II, Rev. 1.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1492–1494

Structure Cristalline du Pyrothiophosphate d'Argent, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$

PAR PATRICK TOFFOLI, PARVIZ KHODADAD ET NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Générale et Minérale, Faculté de Pharmacie, rue J. B. Clément, 92290 Chatenay-Malabry, France

(Reçu le 6 octobre 1976, accepté le 5 novembre 1976)

$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ crystallizes in the monoclinic system, space group $B2/b$, $a = 10.778$ (5), $b = 16.211$ (8), $c = 6.534$ (3) Å, $\gamma = 106.8$ (1)°, $Z = 4$. The structure was refined by a least-squares method to a final R value of 0.043 from single-crystal diffractometer data with 1485 independent structure factors. The Ag atoms are tetrahedrally coordinated. The P_2S_7 group was found to be analogous to the pyrophosphate ion $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

Introduction

Le pyrothiophosphate d'argent, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$, a été préparé par union directe des éléments dans une ampoule de silice transparente vidée d'air et scellée. La température de préparation, fixée d'abord à 350°C, a été élevée en trois jours, par paliers distants de 50°C jusqu'à 600°C. Dans le but d'obtenir des cristaux, plusieurs préparations ont ensuite été maintenues pendant quatre semaines, vers 350°C. De très rares monocristaux, de forme parallélépipédique, de couleur jaune, se sont développés dans une seule d'entre elles. Le monocristal choisi pour réaliser l'étude structurale mesure approximativement $130 \times 100 \times 75 \mu\text{m}$.

Données cristallographiques et groupe spatial

Les diagrammes de diffraction, obtenus avec une chambre de Weissenberg fonctionnant avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre, révèlent un réseau de symétrie monoclinique. Les dimensions de la maille, précisées et confirmées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4, sont: $a = 10,778$ (5), $b = 16,211$ (8), $c = 6,534$ (3) Å et $\gamma = 106,8$ (1)°.

Les extinctions systématiques s'expriment par les relations: $hkl: h + l = 2n + 1$ et $hk0: k = 2n + 1$, lesquelles permettent les deux groupes spatiaux Bb et $B2/b$. Nous avons admis comme hypothèse de travail que le pyrothiophosphate d'argent appartient au groupe centrosymétrique $B2/b$, ce qui a été confirmé par la résolution de la structure.

Mesure de l'intensité des réflexions

Le rayonnement X utilisé est le rayonnement $K\alpha$ du molybdène isolé par un monochromateur. Les intensités des réflexions ont été mesurées avec le diffractomètre cité précédemment en effectuant un balayage $\omega/2\theta$, d'amplitude s (degré) = $0,80 + 0,04 \text{tg } \theta$ ($3 \leq \theta \leq 32^\circ$). Le domaine concerné par les mesures est tel que: $-15 \leq h \leq 15$; $0 \leq k \leq 24$; et $0 \leq l \leq 9$. Les réflexions d'indices $60\bar{2}$, 323 et 313 , choisies pour vérifier la stabilité des conditions de fonctionnement du diffractomètre, ont été testées 20 fois chacune au cours de l'enregistrement. L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure correspondant à ces réflexions est égal à 0,006.

Sur 1908 réflexions mesurées, 1485 ont été conservées pour la détermination de la structure et leurs intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Le critère de sélection retenu s'écrit: $I \geq 2\sigma(I)$.

Les produits du coefficient d'absorption linéaire μ de la combinaison étudiée pour le rayonnement $K\alpha$ du molybdène par les dimensions du cristal sont voisins respectivement de 0,6, 0,8, et 1,1. Aussi, il n'a pas été fait de correction d'absorption.

Détermination de la structure

La méthode utilisée est celle de l'atome lourd. Les atomes d'argent ont été localisés grâce à la fonction de Patterson tridimensionnelle et les atomes de phosphore

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives et coefficients d'agitation thermique anisotrope* ($\times 10^5$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ag(1)	0,25479 (9)	0,34128 (6)	0,3006 (1)	696 (7)	348 (4)	950 (20)	257 (4)	-76 (9)	64 (6)
Ag(2)	0,03948 (8)	0,05235 (5)	0,2189 (1)	520 (6)	213 (3)	1850 (20)	36 (3)	-240 (10)	124 (7)
P	0,3913 (2)	0,1441 (1)	0,3250 (3)	160 (20)	82 (6)	520 (40)	28 (8)	10 (20)	0 (20)
S(1)	0,1744 (2)	0,4387 (1)	0,0603 (3)	250 (20)	114 (6)	800 (40)	37 (8)	-120 (20)	-100 (20)
S(2)	0,2436 (2)	0,1781 (1)	0,1832 (3)	240 (20)	127 (6)	650 (40)	68 (8)	-110 (20)	-10 (20)
S(3)	0,5063 (2)	0,1026 (1)	0,1331 (3)	320 (20)	156 (7)	770 (40)	71 (9)	130 (20)	-100 (20)
S(4)	0,0	0,25	0,0035 (4)	200 (20)	84 (8)	440 (50)	20 (10)		

et de soufre par le calcul de la densité électronique. L'affinement des positions atomiques, effectué avec le programme des moindres carrés de Busing, Martin & Levy (1962), a fait intervenir les facteurs de diffusion calculés par Cromer & Waber (1974) et corrigés de la diffusion anormale (Cromer, 1974).

Les atomes de phosphore et de soufre ayant des contenus électroniques très voisins ne peuvent être distingués par le calcul de la densité électronique. Ils ont été identifiés, comme dans la structure de CrPS₄ (Toffoli, Khodadad & Rodier, 1977) par l'étude de leurs environnements respectifs. La maille contient 16 atomes d'argent, 8 atomes de phosphore et 28 atomes de soufre [24 en position 8(*f*) et 4 en position 4(*e*)] soit 4 formules Ag₄P₂S₇.

Lorsqu'on prend en considération l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes, on obtient pour le facteur $R = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma F_o$ la valeur 0,043.* Le Tab-

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32292: 14 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.

leau 1 rapporte les valeurs des coordonnées atomiques relatives et des coefficients d'agitation thermique anisotrope β_{ij} calculées lors du dernier affinement. Les principales distances interatomiques sont rassemblées dans le Tableau 2. Le Tableau 3 indique les valeurs de quelques angles de liaison.

Dans ces tableaux, les atomes de même nature qui se correspondent par les éléments de symétrie du groupe spatial sont désignés par le même symbole S accompagné du même indice chiffré *n*. Ils sont différenciés, comme il est indiqué ci-après, par les lettres *a* ou *b*:

Coordonnées relatives	Nom de l'atome
<i>x, y, z</i>	S(<i>na</i>)
$\bar{x}, \frac{1}{2} - y, z$	S(<i>nb</i>)
$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	S'(<i>na</i>)
$x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$	S'(<i>nb</i>)

Pour distinguer les atomes qui se déduisent des précédents par la translation $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$, les lettres *a* ou *b* sont sur-ignées. Ainsi, l'atome de coordonnées $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z$ est nommé S'(*nā*).

Tableau 2. *Distances interatomiques* (Å)

S(1 \bar{b})—P(<i>a</i>)	2,030 (3)		
S(2 <i>a</i>)—P(<i>a</i>)	2,050 (3)		
S(3 <i>a</i>)—P(<i>a</i>)	2,011 (3)		
S(4 \bar{a})—P(<i>a</i>)	2,125 (3)		
Moyenne	2,054		
Ag(1 <i>a</i>)—S(1 <i>a</i>)	2,550 (3)	Ag(2 <i>a</i>)—S(1 <i>b</i>)	2,570 (3)
Ag(1 <i>a</i>)—S(2 <i>a</i>)	2,723 (3)	Ag(2 <i>a</i>)—S(2 <i>a</i>)	2,542 (3)
Ag(1 <i>a</i>)—S(2 \bar{b})	2,520 (3)	Ag(2 <i>a</i>)—S'(3 \bar{a})	2,602 (3)
Ag(1 <i>a</i>)—S(3 <i>b</i>)	2,702 (3)	Ag(2 <i>a</i>)—S(3 \bar{a})	2,878 (3)
Moyenne	2,624	Moyenne	2,648

Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection de la structure de Ag₄P₂S₇ sur la face (001). Chaque atome de phosphore a pour proches voisins quatre atomes de soufre qui occupent les sommets d'un tétraèdre. Ces tétraèdres s'associent deux par deux en mettant en commun un atome de soufre et réalisent ainsi des groupements P₂S₇ analogues aux groupements P₂O₇, rencontrés dans les pyrophosphates (Fig. 2). Les distances phosphore—soufre varient de 2,030 à 2,125 Å et admettent pour longueur moyenne 2,054 Å. Elles sont donc compar-

Tableau 3. *Angles de liaison* (°)

S(1 <i>a</i>)—Ag(1 <i>a</i>)—S(2 <i>a</i>)	120,1 (1)	S(1 \bar{a})—Ag(2 \bar{b})—S(2 \bar{b})	120,1 (1)	S(1 \bar{b})—P(<i>a</i>)—S(4 \bar{a})	97,1 (2)
S(1 <i>a</i>)—Ag(1 <i>a</i>)—S(2 \bar{b})	134,7 (1)	S(1 \bar{a})—Ag(2 \bar{b})—S'(3 <i>b</i>)	106,3 (1)	S(2 <i>a</i>)—P(<i>a</i>)—S(4 \bar{a})	108,7 (2)
S(1 <i>a</i>)—Ag(1 <i>a</i>)—S(3 <i>b</i>)	90,2 (1)	S(1 \bar{a})—Ag(2 \bar{b})—S(3 <i>b</i>)	100,2 (1)	S(3 <i>a</i>)—P(<i>a</i>)—S(4 \bar{a})	111,3 (2)
S(2 <i>a</i>)—Ag(1 <i>a</i>)—S(3 <i>b</i>)	89,0 (1)	S(2 \bar{b})—Ag(2 \bar{b})—S(3 <i>b</i>)	90,5 (1)	S(1 \bar{b})—P(<i>a</i>)—S(2 <i>a</i>)	111,7 (2)
S(2 <i>b</i>)—Ag(1 <i>a</i>)—S(3 <i>b</i>)	113,8 (1)	S(2 \bar{b})—Ag(2 \bar{b})—S'(3 <i>b</i>)	133,4 (1)	S(1 \bar{b})—P(<i>a</i>)—S(3 <i>a</i>)	112,5 (2)
S(2 <i>b</i>)—Ag(1 <i>a</i>)—S(2 <i>a</i>)	99,1 (1)	S(3 <i>b</i>)—Ag(2 \bar{b})—S'(3 <i>b</i>)	85,4 (1)	S(2 <i>a</i>)—P(<i>a</i>)—S(3 <i>a</i>)	114,2 (2)
				P(<i>a</i>)—S(4 \bar{a})—P(<i>b</i>)	113,4 (2)

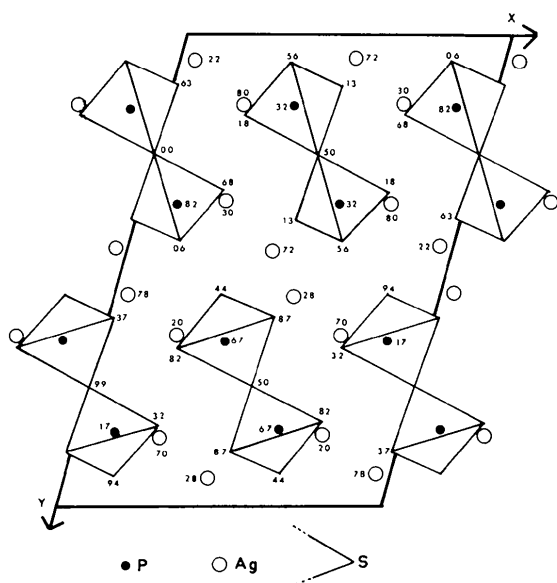


Fig. 1. Projection sur la face (001). Le nombre inscrit auprès de chacun des atomes indique sa coordonnée relative z en centièmes.

ables aux distances phosphore—soufre observées dans CrPS (Toffoli *et al.*, 1977) ou dans P_4S_{10} (Vos, Olthof, van Bolhuis & Botterweg, 1965). Trois d'entre elles sont très voisines; la quatrième, un peu plus grande, concerne l'atome de soufre S(4) commun aux deux tétraédres. Le même phénomène a été observé dans les pyrophosphates. Ainsi, dans ZrP_2O_7 (Wyckoff, 1965) et dans $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ (Wyckoff, 1965), la distance phosphore—oxygène relative à l'atome commun aux deux tétraédres PO_4 est plus grande que les trois autres. L'angle P—S—P, formé par les deux atomes de phosphore d'un groupement P_2S_7 , et l'atome de soufre qui les unit, est égal à $113,4^\circ$.

Les ions Ag^+ sont présents sur deux sites entourés, l'un et l'autre, par quatre atomes de soufre. Dans chacun des deux cas, l'ensemble argent—soufre forme, comme l'indiquent les valeurs des angles S—Ag—S contenues dans le Tableau 3, un tétraédre très irrégulier (Fig. 3). Les distances argent—soufre varient de 2,541 à 2,723 Å; elles sont donc voisines de celles rencontrées dans la variété α du sulfure d'argent Ag_2S (2,49 à 2,69 Å) (Wyckoff, 1963).

Trois atomes de soufre [S(1), S(2) et S(3)] sont liés chacun à un atome de phosphore et à deux atomes d'argent. Ainsi, S(1a) est lié à P(\bar{b}), distant de 2,030 Å, et à Ag(1a) et à Ag(2b), situés, le premier à 2,550, le deuxième à 2,570 Å.

L'atome de soufre S(4), commun à deux groupements PS_4 , est placé sur un axe binaire et lié seulement à deux atomes de phosphore.

Ainsi, l'élément le plus caractéristique de cette structure, à savoir le groupement P_2S_7 , est qualitativement comparable au groupement pyrophosphate P_2O_7 . De

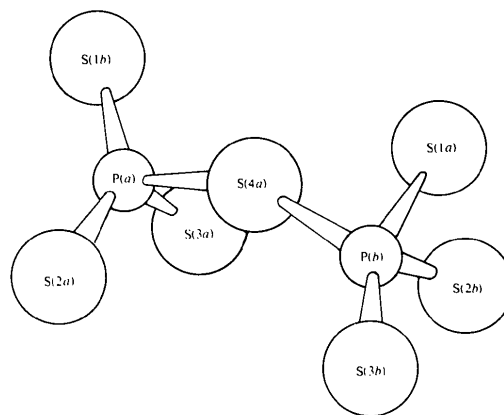


Fig. 2. Groupement P_2S_7 .

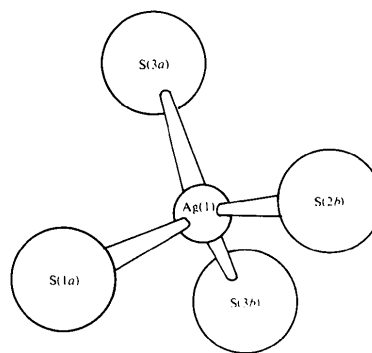


Fig. 3. Environnement de l'argent.

plus, parmi les différents sites occupés par le soufre et le phosphore, deux seulement ont un environnement tétraédrique qui est semblable à celui du phosphore dans tous les phosphates.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- CROMER, D. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, pp. 148–150. Birmingham: Kynoch Press.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.
- TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 285–287.
- VOS, A., OLTHOF, R., VAN BOLHUIS, F. & BOTTERWEG, R. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 864–867.
- WYCKOFF, R. W. G. (1963). *Crystal Structures*, Vol. I, p. 335. New York: John Wiley.
- WYCKOFF, R. W. G. (1965). *Crystal Structures*, Vol. III, pp. 431, 862. New York: Interscience.