

Sulfure d'Europium et d'Étain $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$

PAR S. JAULMES ET M. JULIEN-POUZOL

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

(Reçu le 6 juillet 1977, accepté le 18 juillet 1977)

Abstract. $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$, orthorhombic, *Pbam*, $a = 11.542$ (4), $b = 12.690$ (5), $c = 3.974$ (1) Å, $D_c = 5.2$ g cm⁻³, $D_m = 5.2$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 214.1$ cm⁻¹, $Z = 2$. The final *R* value is 0.042 for 1126 independent reflections. In this sulphide, Sn atoms are penta-coordinated and Eu^{II} atoms are octacoordinated.

Introduction. Le sulfure d'europium et d'étain $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ a été obtenu par chauffage à 880°C en ampoule de silice scellée sous vide, d'un mélange de sulfure d'europium(II), EuS , et de sulfure d'étain(IV), SnS_2 , dans les proportions stoechiométriques, suivi d'un refroidissement lent (Guittard, 1977).

Un composé isotype se forme avec le sulfure de strontium et le sulfure d'étain: $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$. Cela confirme que l'europium est ici divalent.

Le monocristal étudié se présente sous la forme d'une petite aiguille noire dont les dimensions: $40 \times 40 \times 150$ µm nous ont permis de négliger l'absorption ($\mu l = 0,9$). Les extinctions systématiques observées pour les réflexions $0kl$, $k = 2n + 1$ et $h0l$, $h = 2n + 1$, conduisent à deux groupes d'espace possibles: *Pba2* et *Pbam*. C'est la répartition statistique des facteurs de structure normalisés en fonction de leur intensité qui a montré que le groupe d'espace est centrosymétrique: *Pbam*.

Les intensités de 1126 réflexions indépendantes par symétrie, non nulles, ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Syntex. On utilise un balayage sur $\omega - 2\theta$, 2θ variant de $2\theta_1 = -0,7^\circ$ à $2\theta_2 = +0,7^\circ$, θ_1 et θ_2 étant respectivement les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Les facteurs de structure normalisés ont été calculés en utilisant les valeurs du coefficient global de température ($\beta = 2,2$ Å²) et du facteur d'échelle déterminé par la méthode de Wilson. Les 200 *E* dont la valeur absolue est supérieure à 1,35 sont introduits dans le programme de multirésolution *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson (1971) pour obtenir leurs phases.

Les trois réflexions retenues par le programme pour fixer l'origine sont les suivantes: 991 ($E = 2,10$), 5, 13, 2 ($E = 2,09$) et 723 ($E = 1,88$). En prenant, en outre, pour compléter le groupe de départ, une autre réflexion,

932 ($E = 2,12$), le programme fournit huit solutions. Celle dont la figure de mérite est la plus élevée donne une densité électronique où l'on trouve deux atomes d'europium et l'atome d'étain.

La densité électronique calculée ensuite avec les phases de ces atomes permet de déterminer la position des atomes de soufre. L'affinement des positions atomiques par la méthode des moindres carrés a été réalisée à l'aide du programme de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de structure *y* sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Après quelques cycles d'affinement le facteur *R* atteint la valeur 0,042 pour les 1126 réflexions indépendantes, en introduisant des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes.*

Discussion. Les coordonnées atomiques sont indiquées dans le Tableau 1, et la projection de la structure sur le plan *xOy* est montrée Fig. 1. Dans le Tableau 2 ont été relevées toutes les distances interatomiques.

L'atome d'étain a une coordinence égale à 5 avec quatre distances Sn–S voisines comprises entre 2,376 et 2,465 Å et une cinquième plus longue de 2,971 Å. En fait, l'atome d'étain est à l'intérieur d'un tétraèdre formé par quatre atomes de soufre, mais il est fortement

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32872: 12 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 des atomes avec leurs écarts-type entre parenthèses

	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Eu(1)	2(c)	0	0,5	0
Eu(2)	4(g)	0,38672 (5)	0,64649 (5)	0
Sn	4(h)	0,2737 (1)	0,38827 (8)	0,5
S(1)	4(g)	0,3482 (3)	0,2951 (2)	0
S(2)	4(h)	0,2951 (3)	0,0647 (2)	0,5
S(3)	4(h)	0,0757 (3)	0,3191 (3)	0,5
S(4)	2(b)	0	0	0,5

Tableau 2. Distances interatomiques avec leurs écarts-type entre parenthèses compte tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille (en Å)

Sn—S(2)	2,376 (3)	Eu(2)—S(3)	2,989 (2) × 2
Sn—S(3)	2,448 (4)	Eu(2)—S(4)	3,019 (1) × 2
Sn—S(1)	2,467 (2)	Eu(2)—S(2)	3,071 (3) × 2
Sn—S(1)	2,467 (2)	Eu(2)—S(1)	3,148 (3)
Sn—S(4)	2,971 (2)	Eu(2)—S(1)	3,303 (3)
Eu(1)—S(3)	3,159 (3) × 4		
Eu(1)—S(2)	3,196 (3) × 4		

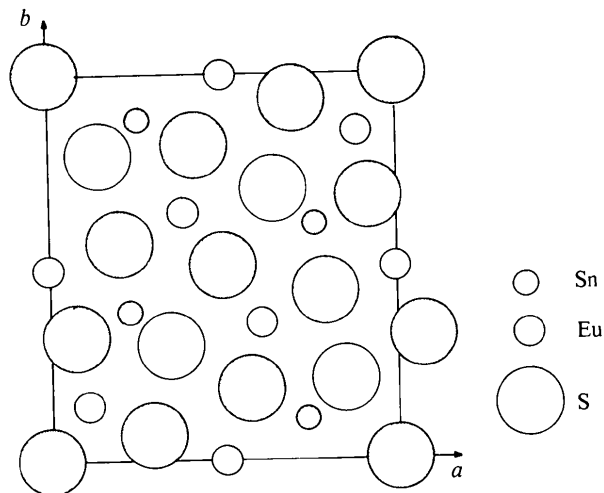


Fig. 1. Projection de la maille parallèlement à la direction c . Les atomes de cote $z = 0$ sont laissés en blanc, ceux de la cote $z = \frac{1}{2}$ sont en gris.

déplacé vers l'une des faces de ce tétraèdre et se trouve alors en présence du cinquième atome de soufre avec lequel il échange une liaison plus longue. Cette coordination peu courante de l'étain a déjà été rencontrée lors de l'étude de $\text{Eu}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (Jaulmes & Julien-Pouzol, 1977). Mais alors que dans ce dernier composé

les cinq liaisons Sn—S avaient des longueurs voisines et semblables aux quatre liaisons courtes de $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ (2,44 Å en moyenne), ici la cinquième est nettement plus longue.

Les atomes d'euporium ont des coordinences égales à 8. Le premier Eu(1) est à l'intérieur d'un prisme dont les bases forment un quadrilatère peu différent d'un carré. Le deuxième Eu(2) est à l'intérieur d'un prisme à bases triangulaires constituées par trois atomes de soufre ($z = \frac{1}{2}$) et leurs trois homologues ($z = -\frac{1}{2}$). Dans le plan équatorial des prismes contenant cet europorium se trouvent deux atomes de soufre qui forment avec lui des liaisons approximativement normales aux faces latérales du prisme. Ces liaisons sont plus longues que les six autres. Les deux atomes d'euporium, bien qu'ayant des environnements différents, possèdent la même coordination. La valeur moyenne des distances Eu—S pour chacun de ces deux atomes d'euporium est respectivement égale à 3,17 et 3,075 Å. Ces deux valeurs peuvent être qualifiées de normales pour des europorium(II). Elles sont très voisines de celles qui ont été trouvées lors de l'étude de la structure cristalline de $\text{Eu}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (Jaulmes & Julien-Pouzol, 1977): 3,06 Å en moyenne.

Nous remercions vivement M. A. Mazurier qui nous a apporté son aimable collaboration lors des mesures expérimentales.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOLFFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GUITTARD, M. (1977). *C.R. Acad. Sci. A* paraître.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.
- JAULMES, S. & JULIEN-POUZOL, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1191–1193.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3899–3901

Bis(*m*-chlorophenyl)acetylene

BY A. A. ESPIRITU AND J. G. WHITE*

Chemistry Department, Fordham University, Bronx, NY 10458, USA

(Received 2 December 1976; accepted 20 June 1977)

Abstract. $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2$, monoclinic, $C2/c$, $a = 27.201$ (7), $b = 5.758$ (1), $c = 7.647$ (2) Å, $\beta = 102.11$ (5)°, $V =$

1171.2 Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.401$, $D_m = 1.39$ g cm⁻³ (flotation in AgNO_3 solution at 25°C). The crystal structure was determined by the heavy-atom method and full-matrix least-squares refinement led to $R =$

* Author to whom correspondence should be addressed.