

111 (3)° for silver chlorite (Cooper & Marsh, 1961); 1.54 (4) Å and 109.7 (2.5)° for lanthanum chlorite trihydrate (Coda, Giuseppetti & Tadini, 1965); 1.557 (1), 1.564 (1) Å and 108.23 (6)° for sodium chlorite trihydrate (Tarimci, Schempp & Chang, 1975; Tazzoli, Riganti, Giuseppetti & Coda, 1975); and for anhydrous sodium chlorite 1.564 (3) Å and 108.6 (1)° (Tarimci, Rosenstein & Schempp, 1976). In the present structure the bond lengths are slightly longer [1.580 (3) and 1.590 (3) Å] than in the other structures, but the O—Cl—O angle agrees well with the earlier determinations.

A stereoview of the unit-cell contents is shown in Fig. 2. The chlorite ions bridge the Zn octahedra in three dimensions. Additional strength is given to the structure by hydrogen bonds from the water molecules to the chlorite O atoms.

The authors are indebted to Professor L. Niinistö for helpful discussions.

References

- CODA, A., GIUSEPPE, G. & TADINI, C. (1965). *Period. Mineral.* **34**, 27–47.
 COOPER, J. & MARSH, R. E. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 202–203.
 GILLESPIE, R. B., SPARKS, R. A. & TRUEBLOOD, K. N. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 867–872.
 LEVI, G. R. & SCHERILLO, A. (1931). *Z. Kristallogr.* **76**, 431–452.
 TARIMCI, C., ROSENSTEIN, R. B. & SCHEMPP, E. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 610–612.
 TARIMCI, C., SCHEMPP, E. & CHANG, S. C. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2146–2149.
 TAZZOLI, V., RIGANTI, V., GIUSEPPE, G. & CODA, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1032–1037.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2672–2674

Structure du Pentasulfure de Disamarium et d'Étain

PAR M. JULIEN-POUZOL ET S. JAULMES

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

(Reçu le 5 mars 1979, accepté le 10 juillet 1979)

Abstract. Sm_2SnS_5 , orthorhombic, *Pbam*, $a = 11.276$ (8), $b = 7.773$ (5), $c = 3.895$ (3) Å, $Z = 2$. The structure has been refined by a least-squares procedure to a final R value of 0.047 for 418 reflections. The Sm atoms are eight-coordinated and the Sn atom has a sixfold coordination.

Introduction. La combinaison du sulfure stannique SnS_2 avec les sulfures de terres rares Ln_2S_3 donne une série unique de composés intermédiaires, de formule Ln_2SnS_5 ($\text{Ln} = \text{La}$ à Dy). Les diagrammes de Guinier de l'ensemble de ces composés, bien que très semblables, présentent une nette discontinuité entre le néodyme et le samarium (Guittard, Julien-Pouzol, Jaulmes & Lavenant, 1976). De plus l'évolution des paramètres montre, elle aussi, une discontinuité au même niveau. Tandis que le paramètre c décroît régulièrement, parallèlement à la contraction lanthanidique, les paramètres a et b décroissent tout d'abord jusqu'au niveau du néodyme, et restent ensuite sensiblement constants (Tableau 1). Il en résulte que les volumes des mailles ne diminuent pas uniformément en fonction de la contraction lanthanidique, et qu'une

cassure se produit dans la courbe au niveau du samarium. Nous avons été conduites à penser que des modifications appréciables devaient se produire à l'intérieur de la structure, notamment au voisinage de l'atome de samarium, et nous avons effectué sur un cristal l'étude de la structure de Sm_2SnS_5 après celle de La_2SnS_5 (Jaulmes, 1974).

Tableau 1. Paramètres cristallins des composés Ln_2SnS_5 (d'après Guittard, Julien-Pouzol, Jaulmes & Lavenant, 1976)

	a (Å) (±0.05 Å)	b (Å) (±0.03 Å)	c (Å) (±0.01 Å)
Type La_2SnS_5			
La_2SnS_5	11,26	7,89	3,99
Ce_2SnS_5	11,24	7,86	3,95
Pr_2SnS_5	11,17	7,83	3,93
Nd_2SnS_5	11,15	7,78	3,92
Type Sm_2SnS_5			
Sm_2SnS_5	11,18	7,76	3,90
Gd_2SnS_5	11,16	7,75	3,88
Tb_2SnS_5	11,15	7,75	3,87
Dy_2SnS_5	11,14	7,75	3,86

Tableau 2. *Coordonnées atomiques (multipliées par 10⁴) et coefficients de température isotropes équivalents (en Å²) avec leurs écarts types entre parenthèses*

		x	y	z	B _{éq}
Sm	4(h)	3286 (1)	469 (1)	½	0,67 (6)
Sn	2(a)	0	0	0	0,65 (9)
S(1)	2(c)	0	½	0	0,6 (2)
S(2)	4(g)	3015 (4)	3360 (7)	0	0,7 (2)
S(3)	4(h)	854 (4)	1779 (7)	½	0,4 (2)

Les intensités de 418 réflexions non nulles ont été mesurées, à l'aide d'un diffractomètre manuel General Electric XRD-6, avec la radiation K α du molybdène. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Compte tenu du coefficient d'absorption ($\mu = 22,2 \text{ mm}^{-1}$) et des dimensions du cristal ($60 \times 40 \times 200 \text{ }\mu\text{m}$) l'absorption des rayons X a été négligée lors de cette étude.

La grande analogie présentée par les intensités des diagrammes de Weissenberg de La₂SnS₅ et de Sm₂SnS₅ montre que les structures sont très voisines. Les positions des atomes de samarium, d'étain et de soufre ont donc été affinées en partant des coordonnées atomiques du composé La₂SnS₅ (Jaulmes, 1974). Les affinements par la méthode des moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme *ORXFLS* de Busing (1971) où l'on introduit une correction de l'extinction secondaire dans le cristal selon la méthode approchée de Becker & Coppens (1974). Les facteurs de structure y sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) pour le samarium, l'étain et le soufre en tenant compte de la diffusion anormale. Les affinements convergent rapidement et R atteint la valeur de 0,047 pour 418 réflexions observées, indépendantes par symétrie.* Les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau 2.

Discussion. L'atome de samarium (Fig. 1) est à l'intérieur d'un prisme à base triangulaire de soufre et se trouve en présence de trois atomes de soufre situés dans le plan équatorial du prisme. L'environnement du samarium dans Sm₂SnS₅ paraît donc identique à celui du lanthane dans La₂SnS₅ (Jaulmes, 1974). Les liaisons échangées avec les sommets des prismes sont très comparables d'une structure à l'autre, à la contraction lanthanidique près. Elles ont pour longueurs, en moyenne, 2,94 Å dans La₂SnS₅ et 2,90 Å avec Sm. En dépit de leur grande similitude, ces deux environne-

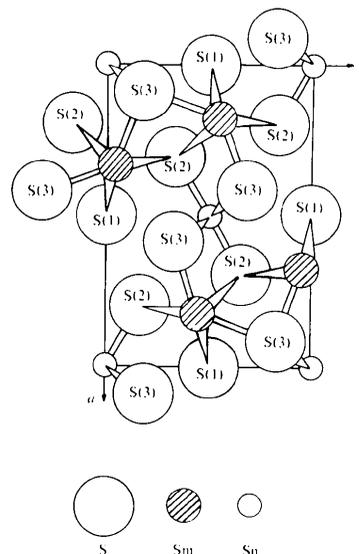


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à la direction c.

Tableau 3. *Comparaison des distances interatomiques (Å) dans Sm₂SnS₅ et La₂SnS₅, avec leurs écarts types, compte tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille*

	Sm	La	
Ln-S(1)	2,768 (2)	2,804 (4)	×2
Ln-S(2)	2,938 (4)	2,998 (4)	×2
Ln-S(2)	2,989 (4)	3,011 (4)	×2
Ln-S(3)	2,925 (6)	3,068 (3)	
Ln-S(3)	3,028 (6)	3,266 (4)	
Ln-S(3)	3,601 (5)	3,274 (3)	
Sn-S(2)	2,576 (5)	2,529 (3)	×2
Sn-S(3)	2,575 (4)	2,591 (4)	×4

ments diffèrent par les distances des atomes de terres rares aux atomes de soufre équatoriaux (Tableau 3). Dans le cas du lanthane deux des distances La-S équatoriales sont relativement longues mais correspondent très probablement à des liaisons; la coordinaence est vraisemblablement égale à neuf. Avec le samarium deux des distances Sm-S équatoriales ont des longueurs normales, la troisième devient si grande qu'elle ne correspond plus à une liaison et la coordinaence du samarium est sans ambiguïté égale à huit.

Dans les deux structures, l'atome d'étain est à l'intérieur d'octaèdres de soufre, réguliers dans Sm₂SnS₅, légèrement déformés dans La₂SnS₅.

Dans les deux réseaux ces octaèdres forment dans le cristal un empilement parallèle à la direction c, par mise en commun d'arêtes opposées; les prismes de soufre autour des terres rares sont liés les uns aux autres par mise en commun de leurs arêtes parallèles à c. Par contre, la liaison des octaèdres SnS₆ avec les polyèdres formés autour des terres rares est différente. Dans les

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34607: 5 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

deux cas, chaque prisme est lié à cinq octaèdres différents: dans le cas du lanthane les liaisons octaèdres–prismes se font par l'intermédiaire de quatre arêtes et un sommet, dans le cas du samarium par deux arêtes et trois sommets.

Les composés ternaires Ln_2SnS_5 existent avec les terres rares, du lanthane au dysprosium. Contrairement à nos suppositions, qui reposaient sur l'observation d'une discontinuité entre le néodyme et le samarium, la structure de Sm_2SnS_5 s'est révélée peu différente de celle de La_2SnS_5 . En effet, dans les deux cas, tous les atomes occupent les mêmes sites. La seule différence porte sur la coordinence de la terre rare, qui passe de neuf pour le lanthane à huit pour le samarium, à la suite de l'allongement de l'une des distances Ln–S.

Une semblable évolution de la coordinence d'un atome, au sein d'une famille structurale par ailleurs homogène, est relativement exceptionnelle. Elle a déjà été signalée dans la famille des composés hexagonaux $\text{Ln}_6\text{B}_2\text{C}_2\text{X}_{14}$ (Flahaut & Laruelle, 1970; Collin, 1971; Collin, Étienne, Flahaut, Guittard & Laruelle, 1973). Elle se fait d'ailleurs suivant le même processus, par allongement de l'une des distances Ln–S équatoriales que forme le soufre dans les coordinences huit-prismatiques, ou neuf-prismatiques de la terre rare.

Mais, tandis que dans ce dernier cas le changement de structure paraît s'établir progressivement, il semble au contraire discontinu dans la famille des composés Ln_2SnS_5 .

Le cristal utilisé pour cette étude a été préparé au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris, par Mlle M. Guittard, avec la collaboration technique de Mlle C. Lavenant, que nous remercions.

Références

- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 129–148.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 COLLIN, G. (1971). Thèse Doctorat ès-Sciences, Paris.
 COLLIN, G., ETIENNE, J., FLAHAUT, J., GUITTARD, M. & LARUELLE, P. (1973). *Rev. Chim. Minér.* **10**, 225–238.
 FLAHAUT, J. & LARUELLE, P. (1970). *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, pp. 109–123. Amsterdam: North-Holland.
 GUITTARD, M., JULIEN-POUZOL, M., JAULMES, S. & LAVENANT, C. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 1073–1080.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.
 JAULMES, S. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2283–2285.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2674–2676

Fluorure Complexe de Thorium, Sodium et Zinc

PAR ALAIN COUSSON, ALAIN TABUTEAU ET MONIQUE PAGÈS

Laboratoire Curie, associé au CNRS, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris CEDEX 05, France

ET MADELEINE GASPERIN

Laboratoire de Minéralogie Cristallographie, associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 29 juin 1979, accepté le 25 juillet 1979)

Abstract. $\text{Na}_3\text{ZnTh}_6\text{F}_{29}$, hexagonal, $P321$, $a = 10.116$ (2), $c = 13.255$ (2) Å, $Z = 2$. The structure was refined to $R = 0.052$ for 1790 independent reflexions. Intensities were measured diffractometrically. The initial aim was to prepare $\alpha\text{-NaThF}_5$; the presence of two Zn ions in the asymmetric unit resulted from the method of preparation of single crystals. This structure contains four rings of Th polyhedra. Na and Zn are located between the Th rings along the ternary axis.

Introduction. Dans le but de comparer le comportement des actinides, nous avons synthétisé la série de composés isostructuraux $\text{Na}_7\text{A}_6\text{F}_{31}$ ($\text{A}^{\text{IV}} = \text{Th, U, Np,}$

Pu). Nous avons alors constaté que le thorium présentait un comportement différent de celui des autres cations. Par réaction dans l'état solide de NaF et ThF_4 nous n'avons jamais obtenu $\text{Na}_7\text{Th}_6\text{F}_{31}$ mais un composé noté $\alpha\text{-NaThF}_5$ dans la littérature (Thoma, Insley, Landau, Friedman & Grimes, 1959). Nous avons entrepris de préparer des monocristaux de cette phase, car étant donné le rayon ionique du thorium tétravalent, $\alpha\text{-NaThF}_5$ est susceptible d'être utilisée comme matrice pour l'étude de propriétés physico-chimiques des éléments de structure électronique $5f^n$.

Les monocristaux sont préparés en utilisant la méthode des flux de chlorures. Notre choix s'est porté

0567-7408/79/112674-03\$01.00

© 1979 International Union of Crystallography