

L'examen de ces différents environnements montre que chaque atome d'étain est relié à trois atomes de soufre par des liaisons Sn–S partiellement covalentes (somme des rayons covalents = 2,44 Å) de longueurs inférieures à 2,76 Å. L'existence de ces interactions étain–soufre fortes permet alors de décrire la structure de BaSn₂S₃ par l'empilement de couches parallèles au plan (100) (Fig. 3) dont la cohésion est assurée par des interactions étain–soufre plus faibles, correspondant aux distances Sn–S les plus longues, ainsi que par l'intermédiaire des polyèdres de coordination des atomes de baryum. Ces couches, schématisées sur la Fig. 1, sont formées à partir de chaînes infinies de composition (Sn₂S₃)_n²ⁿ⁻ qui se développent en zigzag parallèlement à la direction [010]. Dans ces chaînes où n'interviennent que des liaisons Sn–S courtes (<2,76 Å) le motif de répétition comprend six atomes d'étain et peut s'écrire [Sn₆S₉]. Sa formule développée est représentée sur la Fig. 4. Ces chaînes sont alors reliées entre elles par l'intermédiaire d'interaction plus faibles Sn–S...Sn matérialisées par des liaisons Sn...S plus longues (comprises entre 3,15 et 3,68 Å), chaque atome d'étain participant à deux de ces liaisons (Fig. 1). Entre couches les interactions étain–soufre sont encore plus faibles et correspondent à des longueurs Sn...S variant de 3,60 à 4,00 Å.

Références

- BOK, L. D. C. & BOEYENS, J. C. A. (1957). *J.S. Afr. Chem. Inst.* **10**, 49–53.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1968). Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A24**, 71–83.
- DITTMAR, G. & SCHÄFER, H. (1974). *Z. Naturforsch. Teil B*, **29**, 312–317.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390.
- FENNER, J. & MOOTZ, D. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **427**, 123–130.
- GILLESPIE, R. J. (1972). *Molecular Geometry*. London: Van Nostrand–Reinhold.
- GOTUK, A. A., BABANLY, M. & KULIEV, A. A. (1979). *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* **15**(3), 530–531.
- HERVIEU, M., PEREZ, G. & HAGENMULLER, P. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **6**, 2189–2194.
- HOFMANN, W. (1935). *Z. Kristallogr.* **92**, 161–185.
- IGLESIAS, J. E. & STEINFINK, H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1480–1483.
- JUMAS, J. C., OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1979). *Rev. Chim. Minér.* **16**, 48–59.
- JUMAS, J. C., OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1980). En préparation.
- KUZNETSOV, V. G. & LI CH'IH-FA (1964). *Zh. Neorg. Khim.* **9**, 1201–1206.
- MOOTZ, D. & PUHL, H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 471–476.
- MOSBURG, S., ROSS, D. R., BETHKE, P. M. & TOULMIN, P. (1961). *US Geol. Surv. Prof. Pap.* **424C**, 347–348.
- OLIVIER-FOURCADE, J., JUMAS, J. C., RIBES, M., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1978). *J. Solid State Chem.* **23**, 155–176.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- SUSA, K. & STEINFINK, H. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 75–82.
- WANG, N. & EPPELSHEIMER, D. (1976). *Chem. Erde*, **35**, 179–184.
- ZALKIN, A. (1968). Univ. de Berkeley, Californie.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 2940–2945

Sur le Système SnS–Sb₂S₃: Etude Structurale de Sn₄Sb₆S₁₃

PAR J. C. JUMAS, J. OLIVIER-FOURCADE, E. PHILIPPOT ET M. MAURIN

Laboratoire de Chimie Minérale C, ERA 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 23 janvier 1980, accepté le 1 août 1980)

Abstract

Sn₄Sb₆S₁₃ is monoclinic, space group *I2/m* with cell parameters $a = 24.31$ (3), $b = 3.915$ (5), $c = 23.49$ (3) Å, $\beta = 94.05$ (5)°, $Z = 4$ and $D_x = 4.82$ Mg m⁻³, $V = 2236$ Å³; $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 12.74$ mm⁻¹. The structure was solved from 857 reflexions and refined by a least-squares method to a final $R = 0.036$ (weighted $R_w = 0.047$). The structure is built up from ribbon-like (X₂S₇)_n sheets ($X = \text{Sn, Sb}$) parallel to the b axis linked

together by weak $X \cdots S-X$ and $X \cdots E-X$ interactions [$E =$ lone pair of tin(II) or antimony(III)].

Introduction

L'étude des composés V–VI–VII tels SbSI (Nitsche & Merz, 1960; Harbeke, 1963; Irie, 1978), Sb₅O₇I (Krämer, Nitsche & Schuhmacher, 1974; Krämer, 1975, 1978; Fridkin, Nitsche, Korchagina, Kosonogov,

Magomadov, Rodin & Verkhovskaya, 1979) s'est développée considérablement ces dernières années depuis la découverte de certaines de leurs propriétés physiques intéressantes en vue d'applications (ferroélectricité, ferroélasticité ou photoconductivité).

C'est pour les mêmes raisons que nous poursuivons les travaux entrepris sur des systèmes voisins tels Sn-Sb-S (IV-V-VI) et Sn-Sb-S-I (IV-V-VI-VII) riches en composés de structure originale. En particulier dans le premier cas nous avons pu mettre en évidence la coexistence des degrés d'oxydation (II) et (IV) de l'étain et (III) de l'antimoine dans un même composé sulfuré: $\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{SnS}_9$ (Jumas, Olivier-Fourcade, Philippot & Maurin, 1979) qui constitue avec Sn_2S_3 (Mootz & Puhl, 1967) les seuls exemples de composés sulfurés d'étain à valence mixte (II) et (IV). Dans le deuxième cas le composé $\text{Sn}_2\text{SbS}_2\text{I}_3$ (Olivier-Fourcade, Jumas, Maurin & Philippot, 1980), de structure inédite, est avec SbSI le seul exemple de sulfoiodure d'antimoine et présente en outre l'originalité des structures mettant en jeu les éléments Sn et Sb.

Le système Sn-Sb $_2$ S $_3$ a été étudié par Wang & Eppelsheimer (1976) qui signalent l'existence de trois composés correspondant aux rapports molaires $n = \text{SnS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ de 9/3 ($\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$), 6/3 ($\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$) et 3/3 (SnSb_2S_4). Pour notre part nous avons isolé une phase nouvelle pour une valeur de $n = 4/3$ correspondant au composé $\text{Sn}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$ dont nous allons présenter l'étude.

Partie expérimentale

Les monocristaux de la phase $\text{Sn}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$ ont été préparés par réaction de transport en phase gazeuse. Pour cela le mélange réactionnel 4 SnS, 3 Sb $_2$ S $_3$ et l'agent de transport, ici l'iode à une concentration de 5 mg ml $^{-1}$, sont placés dans un tube de verre (diamètre = 16 mm, longueur = 200 mm) scellé sous vide (1.3×10^{-3} Pa) et placé dans un four à gradient. Les températures extrêmes que nous avons choisies sont 723 et 623 K. Les monocristaux obtenus dans la partie froide du tube se présentent sous forme d'aiguilles feuilletées de couleur noire.

L'étude cristallographique préliminaire effectuée à l'aide des chambres de Weissenberg et de précession de Buerger montre que la maille de $\text{Sn}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$ est monoclinique, groupes d'espace $C2$, Cm ou $C2/m$ avec comme paramètres $a = 32,59$, $b = 3,926$, $c = 23,48$ Å et $\beta = 131,89^\circ$, l'axe d'allongement correspondant au paramètre b .

Cependant pour travailler avec un angle β plus proche de 90° , nous avons transformé le réseau C en réseau I . Cette transformation conduit aux paramètres qui, affinés à partir des données du diagramme de diffraction X sur poudre, sont $a = 24,31$ (3), $b = 3,915$ (5), $c = 23,49$ (3) Å et $\beta = 94,05$ (5) $^\circ$ et aux groupes d'espace $I2$, Im ou $I2/m$. Le Tableau 1

Tableau 1. Indexation, distances réticulaires observées (d_{obs}) et calculées (d_{calc}) et intensités relatives des différentes raies de diffraction du diagramme de poudre (diffractomètre à compteur Siemens avec la radiation $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,54051$ Å)

$h k l$	d_{calc}	d_{obs}	I	$h k l$	d_{calc}	d_{obs}	I
4 0 0	6,07	6,08	ff	2 1 5	2,8902	2,8840	ff
2 0 4	5,13	5,12	m	7 0 5	2,8853		
6 0 0	4,04	4,04	m	6 1 1	2,8131	2,8098	f
3 0 5	3,935	3,924	m	6 1 1	2,7804	2,7927	F
6 0 2	3,908	3,897	m	5 1 4	2,7573	2,7675	m
0 0 6	3,904			4 1 5	2,7457	2,7460	m
2 0 6	3,795	3,798	FF	1 1 6	2,7352	2,7313	f
2 0 6	3,642	3,636	m	7 0 5	2,6964	2,6914	F
5 0 5	3,496	3,493	f	6 1 3	2,6923		
6 0 4	3,443	3,440	F	5 0 7	2,6679	2,6588	m
7 0 1	3,394	3,388	m	3 1 6	2,6604		
3 1 2	3,353	3,346	f	5 1 4	2,6586		
1 0 7	3,347			9 0 1	2,6565		
1 0 7	3,284	3,290	f	4 0 8	2,5667	2,5643	m
4 0 6	3,182	3,173	m	7 1 2	2,5655		
3 0 7	3,172			0 1 7	2,5468	2,5530	m
5 1 0	3,0522	3,0475	f	8 0 6	2,4813	2,4806	ff
3 0 7	3,0175	3,0093	f	7 1 4	2,4230	2,4199	ff
0 1 5	3,0093			1 1 8	2,3491	2,3445	f
5 1 2	2,9861	2,9799	ff	10 0 2	2,3428	2,3327	m
2 1 5	2,9522	2,9453	ff	2 0 10	2,3308		
5 1 2	2,9220	2,9171	ff	3 1 8	2,2892	2,2849	f
6 0 6	2,9132						

regroupe l'indexation, les distances réticulaires calculées et observées et les intensités relatives des différents plans de diffraction du diagramme de poudre.

Pour l'étude structurale le cristal sélectionné est une aiguille de $1,5 \times 10^{-4}$ mm 3 . Les mesures d'intensité ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Nonius CAD-4 pour la radiation $K\bar{\alpha}$ du molybdène monochromatisée avec une lame de graphite ($\lambda = 0,71069$ Å). En utilisant un balayage $\omega-2\theta$ nous avons exploré $\frac{1}{4}$ de la sphère de réflexion pour des valeurs de $\theta < 25^\circ$. La forme particulière du cristal étudié, en aiguille, nous a permis d'utiliser un programme de mesure tenant compte de cette géométrie qui conduit à effectuer les enregistrements en minimisant les effets de l'absorption. D'autre part à intervalles réguliers, trois réflexions choisies comme références ont été mesurées et ont permis de constater la stabilité des mesures en fonction du temps. Nous avons mesuré ainsi 2275 réflexions indépendantes qui ont été corrigées des effets de l'absorption (le facteur de transmission varie de 0,92 à 0,93).

Détermination et affinement de la structure

Une analyse de la distribution statistique des modules des facteurs de structure normalisés E nous a permis de choisir le groupe centrosymétrique $I2/m$ plutôt que les groupes non centrosymétriques $I2$ ou Im :

$$\langle |E^2| \rangle = 0,9998 \quad |E| > 1 = 29,4\%$$

$$\langle |E^2 - 1| \rangle = 1,0328 \quad |E| > 2 = 5,3\%$$

$$\langle |E| \rangle = 0,7579 \quad |E| > 3 = 0,4\%.$$

La structure a alors été résolue à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971) appliqué à 200 facteurs de structure normalisés de module supérieur à 1,69. Parmi les solutions possibles celle retenue (dont le résidu est le plus bas: 0,247) affecte à chacun des 200 facteurs de structure normalisés E une phase. Une synthèse de Fourier tridimensionnelle calculée avec comme coefficients les valeurs de E accompagnées de leurs phases fait apparaître dix pics indépendants dans des positions $4(m)$, d'intensités comparables qui correspondent aux quatre Sn et six Sb attendus. A ce stade là il est impossible de distinguer les atomes d'étain ($Z = 50$) de ceux d'antimoine ($Z = 51$) aussi nous avons affiné ces dix atomes en leur attribuant les facteurs de diffusion de l'étain et en tenant compte de l'agitation thermique isotrope. Plusieurs cycles d'affinement effectués par la méthode des moindres carrés avec matrice complète à l'aide du programme *LINUS* (W. R. Busing, K. O. Martin & H. A. Levy modifié par Coppens & Hamilton, 1968) conduisent à une valeur de l'indice résiduel R de 28,1%. Une synthèse différence de Fourier tridimensionnelle calculée en tenant compte de la participation de ces atomes lourds permet de localiser les 13 atomes de soufre dans des positions $4(m)$. L'affinement suivant conduit à une valeur de l'indice résiduel R de 6,4% ($R_w = 8,4\%$) pour les 857 facteurs de structure observés ayant un $\sigma(I)/I < 0,50$ (Susa & Steinfink, 1971). A ce stade l'observation des facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes lourds fait apparaître trois séries de valeurs: cinq variant de 2,2 à 2,4 Å², un de 3,9 Å² et quatre de 1,6 à 1,9 Å². L'examen de ces valeurs, compte tenu de la formule qui impose la présence de six atomes d'antimoine et quatre atomes d'étain nous a amené à proposer une différenciation dans laquelle les atomes d'étain seraient ceux ayant les facteurs d'agitation thermique isotrope les plus faibles (1,6 à 1,9 Å²), les six autres correspondants aux atomes d'antimoine. Ce choix est en accord avec les valeurs observées de l'agitation thermique isotrope des atomes Sn et Sb dans Sn₂SbS₂I₃ (Olivier-Fourcade *et al.*, 1980) qui sont respectivement de 2,3 et 4,9 Å².

Dans un dernier affinement nous avons introduit les facteurs de diffusion de l'antimoine et tenu compte pour les dix atomes lourds de l'agitation thermique anisotrope. Ce dernier calcul conduit alors à une valeur finale de l'indice résiduel R de 3,6% ($R_w = 4,7\%$) et la série différence de Fourier calculée à ce stade ne laisse apparaître aucune anomalie.

L'abaissement important de la valeur de l'indice résiduel s'explique par la forte anisotropie de l'agitation thermique des atomes lourds et particulièrement pour l'atome Sb(6) dont l'environnement volumineux est caractéristique de composés analogues tels Sn₄Sb₂-SnS₉ (Jumas *et al.*, 1979) ou Sn₂SbS₂I₃ (Olivier-Fourcade *et al.*, 1980).

Tableau 2. Paramètres finals pour Sn₄Sb₆S₁₃ et facteurs de température obtenus avant l'affinement anisotrope (écarts types entre parenthèses)

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle.$$

	Positions	x	y	z	B (Å ²)
Sb(1)	4(m)	0,0121 (1)	$\frac{1}{2}$	0,9226 (1)	2,26 (9)
Sb(2)	4(m)	0,8205 (1)	0	0,5049 (1)	2,25 (9)
Sb(3)	4(m)	0,8705 (1)	0	0,8620 (1)	2,20 (9)
Sb(4)	4(m)	0,1708 (1)	$\frac{1}{2}$	0,8418 (1)	2,17 (9)
Sb(5)	4(m)	0,0205 (1)	0	0,7775 (1)	2,43 (9)
Sb(6)	4(m)	0,1582 (1)	0	0,6853 (2)	3,9 (1)
Sn(1)	4(m)	0,8003 (1)	0	0,6919 (1)	1,76 (8)
Sn(2)	4(m)	0,8508 (1)	$\frac{1}{2}$	0,0084 (1)	1,85 (8)
Sn(3)	4(m)	0,9229 (1)	$\frac{1}{2}$	0,6202 (1)	1,96 (9)
Sn(4)	4(m)	0,9451 (1)	$\frac{1}{2}$	0,4361 (1)	1,58 (8)
S(1)	4(m)	0,0653 (3)	0	0,0470 (4)	1,0 (3)
S(2)	4(m)	0,0752 (3)	0	0,4726 (4)	1,0 (3)
S(3)	4(m)	0,0927 (3)	0	0,3062 (4)	0,9 (2)
S(4)	4(m)	0,3232 (3)	0	0,0920 (4)	1,2 (2)
S(5)	4(m)	0,3125 (3)	0	0,2614 (4)	1,0 (2)
S(6)	4(m)	0,3126 (4)	0	0,4080 (4)	1,3 (3)
S(7)	4(m)	0,4584 (4)	0	0,3268 (4)	1,4 (3)
S(8)	4(m)	0,0770 (4)	0	0,8764 (4)	1,8 (3)
S(9)	4(m)	0,0501 (4)	0	0,6382 (4)	1,2 (3)
S(10)	4(m)	0,3884 (4)	0	0,7488 (4)	1,1 (2)
S(11)	4(m)	0,2121 (4)	0	0,9684 (4)	1,9 (3)
S(12)	4(m)	0,2285 (4)	0	0,8043 (4)	2,1 (3)
S(13)	4(m)	0,3451 (4)	0	0,9218 (4)	1,3 (3)

Dans ces calculs nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomique calculés par Doyle & Turner (1968). Les paramètres finals pour Sn₄Sb₆S₁₃ sont rassemblés dans le Tableau 2.*

Description et discussion de la structure

Les distances et angles interatomiques les plus caractéristiques de la structure sont rassemblés dans le Tableau 3.

* 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 35588: 8 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.

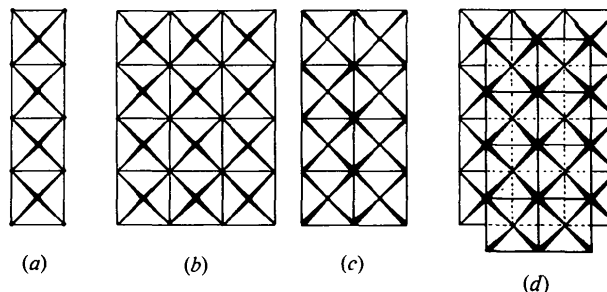


Fig. 1. Schéma de la formation des bandes $(X_3S_7)_n$.

Tableau 3. Distances (Å) et angles (°) interatomiques (écart types entre parenthèses)

Code de symétrie: (i) $x, 0, z$; (ii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$; (iii) $\bar{x}, 0, \bar{z}$; (iv) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$; (v) $x, 1, z$; (vi) $\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$; (vii) $\bar{x}, 1, \bar{z}$; (viii) $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$.

Polyèdres Sb-S

Distances

S dans la pyramide		S hors de la pyramide	
Sb(1 ^I)-S(7 ^{II})	2,52 (1)	S(1 ^I)	3,674 (9) × 2
-S(8 ^I)	2,783 (7) × 2		
-S(1 ^{III})	2,842 (6) × 2		
Sb(2 ^I)-S(2 ^{III})	2,552 (8)	S(11 ^{II})	3,344 (9) × 2
-S(4 ^{II})	2,829 (7) × 2		
-S(13 ^{II})	2,858 (7) × 2		
Sb(3 ^I)-S(1 ^{III})	2,554 (9)	S(5 ^{II})	3,305 (8) × 2
-S(6 ^{II})	2,684 (7) × 2		
-S(7 ^{II})	3,056 (8) × 2		
Sb(4 ^I)-S(10 ^{IV})	2,48 (1)	S(11 ^I)	3,640 (9) × 2
-S(12 ^I)	2,599 (7) × 2		
-S(8 ^I)	3,156 (8) × 2		
Sb(5 ^I)-S(8 ^I)	2,61 (1)	S(3 ^{III})	3,264 (9)
-S(7 ^{II})	2,776 (7) × 2	S(9 ^I)	3,40 (1)
-S(10 ^{IV})	3,052 (8) × 2		
Sb(6 ^I)-S(9 ^I)	2,78 (1)	S(12 ^I)	3,171 (1)
-S(10 ^{IV})	2,787 (8) × 2	S(12 ^{IV})	3,373 (9) × 2
-S(13 ^{IV})	3,184 (9) × 2		

Angles

Sommet Sb(1)		Sommet Sb(2)	
S(1 ^{VI})-S(1 ^{III})	87,1 (2)	S(2 ^{III})-S(4 ^{II})	83,1 (2) × 2
S(1 ^{III})-S(7 ^{II})	85,1 (3) × 2	S(2 ^{III})-S(13 ^{II})	83,5 (3) × 2
S(1 ^{III})-S(8 ^I)	91,0 (2) × 2	S(4 ^{II})-S(4 ^{II})	87,6 (3)
S(1 ^{III})-S(8 ^I)	170,7 (3) × 2	S(4 ^{II})-S(13 ^{II})	91,4 (2) × 2
S(7 ^{II})-S(8 ^I)	85,6 (3) × 2	S(4 ^{II})-S(13 ^{II})	166,6 (3) × 2
S(8 ^{IV})-S(8 ^I)	89,4 (3)	S(13 ^{IV})-S(13 ^{II})	86,5 (3)
S(1 ^{III})-S(6 ^{II})	88,3 (3) × 2	S(10 ^{IV})-S(12 ^I)	90,2 (3) × 2
S(1 ^{III})-S(7 ^{II})	80,2 (2) × 2	S(10 ^{IV})-S(8 ^I)	80,6 (3) × 2
S(6 ^{IV})-S(6 ^{II})	93,7 (3)	S(12 ^{IV})-S(12 ^I)	97,7 (3)
S(6 ^{II})-S(7 ^{II})	92,3 (2) × 2	S(8 ^I)-S(12 ^I)	92,2 (2) × 2
S(6 ^{II})-S(7 ^{II})	166,8 (3) × 2	S(8 ^I)-S(12 ^I)	166,5 (2) × 2
S(7 ^{IV})-S(7 ^{II})	79,7 (3)	S(8 ^{IV})-S(8 ^I)	76,7 (2)
S(7 ^{IV})-S(7 ^{II})	89,7 (3)	S(9 ^I)-S(10 ^{IV})	79,1 (3) × 2
S(8 ^I)-S(7 ^{II})	84,0 (3) × 2	S(9 ^I)-S(13 ^{IV})	73,5 (3) × 2
S(8 ^I)-S(10 ^{IV})	80,7 (2) × 2	S(10 ^{IV})-S(10 ^{IV})	89,3 (3)
S(7 ^I)-S(10 ^{IV})	93,3 (2) × 2	S(10 ^{IV})-S(13 ^{IV})	91,1 (2) × 2
S(7 ^I)-S(10 ^{IV})	164,0 (3) × 2	S(10 ^{IV})-S(13 ^{IV})	152,0 (3) × 2
S(10 ^{IV})-S(10 ^{IV})	79,8 (3)	S(13 ^{IV})-S(13 ^{IV})	75,9 (3)

Polyèdres Sn-S

Distances

S dans la pyramide		S hors de la pyramide	
Sn(1 ^I)-S(3 ^{III})	2,598 (8)	S(5 ^{III})	3,026 (9)
-S(5 ^{II})	2,552 (7) × 2	S(6 ^{III})	3,48 (1)
-S(4 ^{II})	3,137 (8) × 2		
Sn(2 ^I)-S(6 ^{II})	2,47 (1)	S(8 ^{III})	3,680 (9) × 2
-S(11 ^{III})	2,567 (7) × 2		
-S(1 ^{III})	3,173 (7) × 2		
Sn(3 ^I)-S(4 ^{II})	2,466 (8)	S(9 ^I)	3,658 (9) × 2
-S(3 ^{III})	2,657 (7) × 2		
-S(2 ^{III})	2,933 (8) × 2		
Sn(4 ^I)-S(13 ^{II})	2,43 (1) × 2	S(2 ^I)	3,765 (8) × 2
-S(9 ^{III})	2,631 (7) × 2		
-S(2 ^{III})	2,971 (8) × 2		

Tableau 3 (suite)

Angles

Sommet Sn(1)		Sommet Sn(2)	
S(3 ^{III})-S(4 ^{II})	77,4 (2) × 2	S(6 ^{II})-S(1 ^{III})	79,5 (3) × 2
S(3 ^{III})-S(5 ^{II})	85,4 (2) × 2	S(6 ^{II})-S(11 ^{III})	90,8 (3) × 2
S(4 ^{II})-S(5 ^{II})	88,9 (2) × 2	S(1 ^{III})-S(11 ^{III})	91,6 (2) × 2
S(4 ^{II})-S(5 ^{II})	159,8 (2) × 2	S(1 ^{III})-S(11 ^{III})	165,5 (2) × 2
S(4 ^{VI})-S(4 ^{II})	77,2 (2)	S(1 ^{VI})-S(1 ^{III})	76,2 (2)
S(5 ^{VI})-S(5 ^{II})	100,2 (4)	S(11 ^{VI})-S(11 ^{III})	99,4 (4)
S(2 ^{VI})-S(2 ^{III})	83,8 (3)	S(2 ^{VI})-S(2 ^{III})	82,4 (3)
S(2 ^{III})-S(3 ^{III})	90,2 (2) × 2	S(2 ^{VI})-S(9 ^{III})	90,4 (2) × 2
S(2 ^{III})-S(3 ^{III})	170,4 (2) × 2	S(2 ^{III})-S(9 ^{III})	170,7 (2) × 2
S(2 ^{III})-S(4 ^{II})	82,4 (2) × 2	S(2 ^{III})-S(13 ^{II})	83,2 (2) × 2
S(3 ^{VI})-S(3 ^{III})	94,9 (3)	S(9 ^{VI})-S(9 ^{III})	96,2 (3)
S(3 ^{III})-S(4 ^{II})	89,5 (2) × 2	S(9 ^{III})-S(13 ^{II})	90,0 (3) × 2

Si on se limite aux distances $X-S$ ($X = Sn, Sb$) inférieures à 3,20 Å la structure de $Sn_4Sb_6S_{13}$ peut être décrite par des bandes $(X_5S_7)_n$ constituées de pyramides à base rectangulaire SXS_4 , parallèles à la direction [010] axe d'allongement du cristal. La Fig. 1 schématise la constitution de ces bandes $(X_5S_7)_n$ à partir de pyramides SXS_4 :

— En premier lieu formation de chaînes infinies $(XS_3)_n$ par mise en commun de deux arêtes équatoriales (Fig. 1a) des pyramides SXS_4 tous leurs sommets étant dirigés d'un même côté.

— Formation ensuite de deux rubans constitués par trois et deux chaînes identiques adjacentes (Fig. 1b,c). Dans les deux cas tous les atomes de soufre axiaux sont situés du même côté par rapport au plan défini par les atomes de soufre équatoriaux des pyramides SXS_4 .

— Dans une dernière étape les deux rubans s'emboîtent pour former la bande $(X_5S_7)_n$ (Fig. 1d).

Quatre bandes sont reliées entre elles pour former des feuillets plissés par l'intermédiaire de deux atomes Sb(6) et deux atomes Sn(1) qui sont reliés respectivement à six atomes de soufre, trois faisant partie d'un bande et les trois autres de la bande voisine (Fig. 2). De ce fait ces atomes Sb(6) et Sn(1) présentent des environnements particuliers où apparaît une sixième liaison de longueur comparable à celles impliquées dans la pyramide concernée (Tableau 3). La cohésion entre ces feuillets plissés est alors assurée par des interactions plus faibles $X \cdots S-X$ et $X \cdots E-X$ ($E =$ paire électronique non liée) (Fig. 3).

Pour décrire les environnements des atomes métalliques il est donc important de tenir compte de ces interactions plus faibles et de localiser les directions selon lesquelles se font sentir les influences de E .

Environnement des atomes métalliques

En raison des positions particulières 4(m) occupées par les atomes métalliques tous leurs polyèdres de coordination admettent un plan de symétrie.

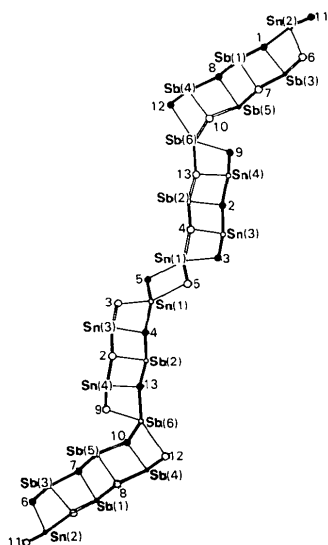


Fig. 2. Projection selon le plan ac d'un feuillet plissé. Les cercles blancs représentent les atomes aux côtes 0 et 1, les cercles noirs ceux aux côtes $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$.

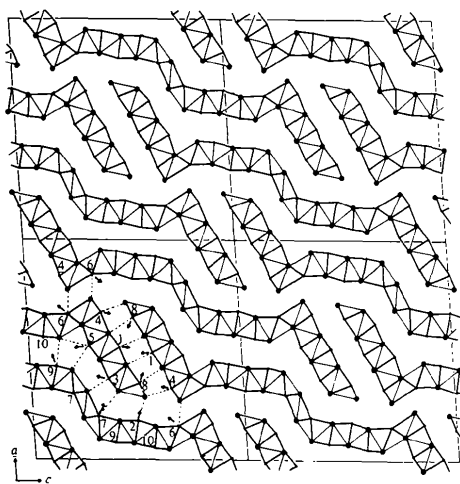


Fig. 3. Projection de la structure de $\text{Sn}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$ sur le plan ac mettant en évidence l'arrangement des feuillets plissés. Les atomes lourds sont numérotés de 1 à 10 dans l'ordre où ils sont donnés dans le Tableau 2.

L'environnement des éléments $X = \text{Sb}(1), \text{Sb}(2), \text{Sb}(3), \text{Sb}(4), \text{Sb}(5), \text{Sn}(1), \text{Sn}(2), \text{Sn}(3)$ et $\text{Sn}(4)$ comprend les cinq atomes de soufre de la pyramide auxquels il convient d'ajouter deux atomes de soufre plus éloignés (Tableau 3) ainsi que l'existence de la paire électronique non liée E (Fig. 4a-e). Mis à part ceux des atomes $\text{Sb}(5)$ et $\text{Sn}(1)$ dans tous les environnements les deux liaisons $X \cdots \text{S}$ supplémentaires se situent de part et d'autre du plan de symétrie et mettent en jeu des atomes de soufre appartenant au feuillet voisin et assurant ainsi la cohésion de la structure par l'intermédiaire d'interactions $X \cdots \text{S}-X$.

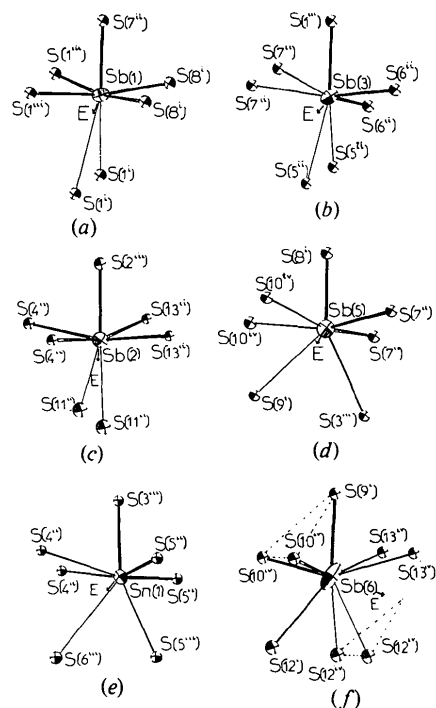


Fig. 4. Environnement des atomes métalliques.

L'influence de E se manifeste alors dans le plan de symétrie selon une direction qui s'écarte plus au moins de la direction axiale de la pyramide en fonction de la position de X dans le feuillet. Cet écart va en s'accroissant lorsque l'on passe de $\text{Sb}(2)$ dont l'environnement pyramidal est peu déformé (Fig. 4c) à $\text{Sb}(3)$, représentatif des atomes $\text{Sb}(4), \text{Sn}(2), \text{Sn}(3)$ et $\text{Sn}(4)$, pour lequel la pyramide est fortement distordue (Fig. 4b). L'environnement de l'atome $\text{Sb}(1)$ constitue une étape intermédiaire dans cette évolution. Dans le cas où la paire électronique non liée E s'écarte nettement de la direction axiale de la pyramide on remarque qu'elle est alors dirigée vers un atome métallique du feuillet voisin (Fig. 3) et contribue à la cohésion de l'édifice par des interactions $X-E \cdots X$ faibles avec des distances $X-X$ qui sont: $\text{Sb}(1)-\text{Sn}(2^{\text{III}})$ 3,599 (5), $\text{Sb}(4)-\text{Sn}(2^{\text{III}})$ 3,595 et $\text{Sn}(3)-\text{Sn}(4^{\text{III}})$ 3,558 (4) Å (en l'absence d'interactions les distances les plus courtes $X-X$ sont de 3,92 Å).

En ce qui concerne les environnements des atomes $\text{Sb}(5)$ et $\text{Sn}(1)$ les deux atomes de soufre supplémentaires se situent dans le plan de symétrie (Fig. 4d,e). Il est à remarquer que ces deux atomes de soufre ne sont plus équivalents: un participe à la cohésion entre deux bandes d'un même feuillet et l'autre à la cohésion entre deux feuillets (Fig. 3).

Pour l'atome $\text{Sb}(5)$ le modèle de la pyramide à base carrée n'est qu'approximatif puisque nous avons en fait trois distances $\text{Sb}-\text{S}$ courtes (2,61 et $2 \times 2,78$ Å), trois distances longues ($2 \times 3,05$ et 3,26 Å) et une très

longue (3,40 Å). Cet environnement constitue donc une étape vers une géométrie d'octaèdre monocapé déformée par l'influence de la paire électronique non liée E qui s'écarte de la direction en chapeau de l'octaèdre (Fig. 4d).

Pour l'atome Sn(1) cette évolution s'accroît et conduit à une homogénéisation dans les longueurs des liaisons: trois liaisons Sn-S courtes ($2 \times 2,55$ et $2,60$ Å), trois liaisons longues ($3,02$ et $2 \times 3,14$ Å) et une plus longue ($3,48$ Å) (Fig. 4e).

L'atome Sb(6) est quant à lui nettement différent. Il n'y a plus de liaisons très courtes et son environnement est constitué par huit atomes de soufre qui avec la paire non liée E forment un prisme trigonal tricapé (Fig. 4f). Les trois directions en chapeau sont représentées par les trois liaisons de longueurs équivalentes ($3,18$ Å). Cet environnement beaucoup plus lâche se traduit par une agitation thermique élevée particulièrement anisotrope et une activité plus faible de la paire électronique non liée (Fig. 4f).

Cette structure est caractérisée par des interactions fortes à l'intérieur des bandes et faibles entre feuillets ce qui provoque une cristallisation en longues aiguilles feuilletées. L'agitation thermique des atomes lourds (Sn,Sb) toujours plus élevée que celle des atomes légers (S) est un phénomène inhabituel, commun aux composés mixtes d'étain(II) et d'antimoine(II) (Jumas *et al.*, 1979; Olivier-Fourcade *et al.*, 1980), éléments porteurs de paires électroniques non liées.

Deux facteurs sont responsables de cette observation:

- La présence de paires électroniques non liées peu actives provoquant des environnements plus volumineux donc moins rigides à l'inverse de ce que l'on rencontre pour les mêmes éléments aux degrés d'oxydation plus élevés tels Sn^{IV} ou Sb^V (Olivier-Fourcade, Jumas, Ribes, Philippot & Maurin, 1978).

- La présence simultanée d'éléments jouant le même rôle vis à vis des atomes de soufre ici Sn^{II} ou Sb^{III} (numéro atomique voisin, électronégativité équivalente, même configuration électronique).

Références

- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1968). Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 390-397.
- FRIDKIN, V. M., NITSCHKE, R., KORCHAGINA, N., KOSONOGOV, N. A., MAGOMADOV, R., RODIN, A. I. & VERKHOVSKAYA, K. A. (1979). *Phys. Status Solidi A*, 54, 231-237.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368-376.
- HARBEKE, G. (1963). *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 957-963.
- IRIE, K. (1978). *Ferroelectrics*, 18, 231-236.
- JUMAS, J. C., OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1979). *Rev. Chim. Minér.* 16, 48-59.
- KRÄMER, V. (1975). *Acta Cryst.* B31, 234-237.
- KRÄMER, V. (1978). *Acta Cryst.* B34, 2695-2698.
- KRÄMER, V., NITSCHKE, R. & SCHUHMACHER, M. (1974). *J. Cryst. Growth*, 24/25, 179-182.
- MOOTZ, D. & PUHL, H. (1967). *Acta Cryst.* 23, 471-476.
- NITSCHKE, R. & MERZ, W. J. (1960). *J. Phys. Chem. Solids*, 13, 154-155.
- OLIVIER-FOURCADE, J., JUMAS, J. C., MAURIN, M. & PHILIPPOT, E. (1980). *Z. Anorg. Allg. Chem.* Sous presse.
- OLIVIER-FOURCADE, J., JUMAS, J. C., RIBES, M., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1978). *J. Solid State Chem.* 23, 155-176.
- SUSA, K. & STEINFINK, H. (1971). *J. Solid State Chem.* 3, 75-82.
- WANG, N. & EPPELSHEIMER, D. (1976). *Chem. Erde*, 35, 179-184.