

## Références

- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 129–147.
- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.
- JULIEN-POUZOL, M. & GUITTARD, M. (1972). *Ann. Chim. (Paris)*, **7**, 252–262.
- JULIEN-POUZOL, M., GUITTARD, M. & ADOLPHE, C. (1968). *C. R. Acad. Sci.* **267**, 823–826.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.

*Acta Cryst.* (1981). **B37**, 1903–1905

## Contribution à l'Étude de Composés Sulfurés d'Étain(II): Affinement de la Structure de SnS

PAR SYLVIE DEL BUCCHIA, JEAN-CLAUDE JUMAS ET MAURICE MAURIN

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

(Reçu le 1 décembre 1980, accepté le 7 avril 1981)

**Abstract.** SnS, orthorhombic, *Pnma*,  $a = 11.180$  (6),  $b = 3.982$  (2),  $c = 4.329$  (3) Å,  $Z = 4$ ,  $V = 183$  Å<sup>3</sup>,  $d_c = 5.19$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 13.73$  mm<sup>-1</sup>. The crystal structure of SnS as determined previously by Hofmann [*Z. Kristallogr.* (1935), **92**, 161–185] has been refined to a final *R* value of 0.041 for 418 reflexions collected with an automatic four-circle diffractometer (Mo  $K\bar{\alpha}$  radiation). The structure can be described in terms of layers parallel to the (100) plane. Each Sn atom is surrounded by six S atoms forming a distorted octahedron with three Sn–S bonds of 2.622 (3), 2.662 (2) and 2.662 (2) Å. These layers are linked together by weak Sn–S...Sn and Sn...Sn interactions.

**Introduction.** Les travaux qui concernent les composés sulfurés d'étain(II), dont la bibliographie a été rassemblée dans un article récent (Del Bucchia, Jumas & Maurin, 1980), sont assez rares et souvent fragmentaires. Ils mettent en jeu le sulfure stanneux SnS connu depuis de nombreuses années (Herzenberg, 1932) et dont la structure cristalline a été établie par Hofmann (1935). Bien que le travail ait été mené avec beaucoup de soin à partir d'intensités estimées visuellement sur des clichés de Weissenberg, il nous a semblé indispensable de préciser cette étude à l'aide de mesures d'intensité beaucoup plus fines. La connaissance précise des angles et distances interatomiques dans SnS présente un intérêt fondamental pour la caractérisation de la liaison Sn–S, aucune interaction n'existant avec d'autres éléments comme c'est le cas dans des combinaisons ternaires ou quaternaires.

térisation de la liaison Sn–S, aucune interaction n'existant avec d'autres éléments comme c'est le cas dans des combinaisons ternaires ou quaternaires.

Les monocristaux de SnS préparés par sublimation à 1173 K en tube de quartz scellé sous vide (~0,1 Pa) se présentent sous forme de plaquettes minces de couleur noire. L'étude cristallographique préliminaire effectuée à l'aide de chambres de Weissenberg et de précession de Buerger confirme les résultats antérieurs (Hofmann, 1935; Mosburg, Ross, Bethke & Toulmin, 1961). Au cours des mesures trois réflexions prises comme références ont permis de contrôler en fonction du temps la stabilité de l'orientation du cristal et la constance des intensités mesurées. Toutes les intensités enregistrées ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et des effets de l'absorption. Le facteur de transmission varie de 0,28 à 0,72 (programme de calcul *DATAPH*, Coppens & Hamilton, 1968). L'affinement de la structure, par moindres carrés avec matrice complète, a été conduit dans le groupe d'espace *Pnma* en utilisant au départ les paramètres atomiques déterminés par Hofmann (1935): Sn en position 4(c): 0,115,  $\frac{1}{4}$ , 0,118; S en position 4(c): 0,150,  $\frac{3}{4}$ , 0,522.

Les détails expérimentaux concernant les mesures d'intensité sont précisés dans le Tableau 1 qui rassemble également les résultats de l'affinement. Dans les calculs nous avons utilisés les facteurs de diffusion atomiques publiés par Doyle & Turner (1968). Les positions atomiques finales et les facteurs de température correspondants sont rassemblés dans le

Tableau 1. *Données expérimentales concernant les mesures d'intensité et l'affinement de la structure de SnS*

Mesures d'intensité	
Dimensions du cristal (mm)	0,024 × 0,100 × 0,162
Appareillage	Diffractomètre automatique à quatre cercles Nonius CAD-4
Longueur d'onde Mo K $\alpha$ (Å)	$\lambda = 0,71069$
Mode de balayage	$\omega-2\theta$
Largeur de balayage (°)	1,20
Vitesse de balayage	Variable avec l'intensité
Domaine angulaire (2 $\theta^\circ$ )	6–80
Stabilité des réflexions standards (%)	$\pm 3$
Nombre de réflexions mesurées	655
Nombre de réflexions observées	418
	$[\sigma(I)/I \leq 0,30]$
Affinement [par moindres carrés à matrice complète à l'aide du programme de calcul LINUS (Coppens & Hamilton, 1970)]	
Nombre de variables	12
$R = \sum  F_o -  F_c   / \sum  F_o $	0,041
$R_w = \sum w^{1/2}  F_o -  F_c   / \sum w^{1/2}  F_o $	0,054
Schéma de pondération $w$	$(\sigma + 0,07F_o^2 + 0,004F_o^3)^{1/2}$

Tableau 2. *Paramètres finals pour SnS*

Les écarts-type sont donnés entre parenthèses.

Position	$x$	$y$	$z$	$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$ (Å <sup>2</sup> )	
				$x$	$z$
Sn	4(c)	0,11937 (5)	$\frac{1}{4}$	0,1194 (1)	0,92 (2)
S	4(c)	0,1493 (2)	$\frac{3}{4}$	0,5201 (5)	0,83 (6)

Tableau 3. *Distances (Å) et angles (°) caractéristiques de la structure de SnS*

Les écarts-type sont donnés entre parenthèses.

Sn—S	2,622 (3)	2S—Sn—S	89,02 (5)
—2S	2,662 (2)	S—Sn—S	96,83 (9)
		S—Sn—S	74,55 (7)
—2S	3,287 (2)	2S—Sn—S	117,01 (4)
—S	3,385 (3)	2S—Sn—S	92,78 (5)
		2S—Sn—S	162,66 (8)
		2S—Sn—S	76,71 (6)
		2S—Sn—S	79,11 (6)
		S—Sn—S	161,98 (4)
S—4S	3,704 (3)	Sn—2Sn	3,487 (2)
—2S	3,891 (4)	—2Sn	3,982 (2)
—2S	3,982 (2)	—4Sn	4,145 (2)
—2S	4,329 (3)		
—2S	5,690 (5)		

Tableau 2;\* les angles et distances interatomiques 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 36111: 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.

**Discussion.** Les atomes d'étain sont environnés par six atomes de soufre qui forment un octaèdre très déformé (Fig. 1) dans lequel sont mises en évidence trois liaisons Sn—S relativement courtes et trois autres nettement plus longues. Dans ce motif les angles S—Sn—S s'écartent très nettement des valeurs idéales de 90 et 180° (Tableau 3). Les déformations de cet environnement sont caractéristiques d'une activité stéréochimique de la paire électronique non liée de l'étain(II). Son influence se manifeste selon une direction voisine de la perpendiculaire au centre de la face triangulaire de l'octaèdre formée avec les trois atomes de soufre les plus éloignés (Fig. 1). Cette coordination intermédiaire entre la pyramide trigonale (coordination trois) et l'octaèdre (coordination six) est très fréquente pour l'étain(II) (Zubieta & Zuckerman, 1978).

La structure de SnS peut alors être décrite à partir de ces motifs comme étant constituée de feuillets, qui se développent parallèlement au plan (100). Si seuls les cinq atomes de soufre les plus proches de l'étain formant une pyramide à base rectangulaire SSn<sub>5</sub> sont pris en considération, la constitution de ces feuillets peut facilement être décrite par:

- formation de chaînes infinies (SnS<sub>3</sub>)<sub>n</sub> parallèlement à la direction [010] par mise en commun de deux arêtes équatoriales opposées des pyramides, SSn<sub>5</sub>, tous leurs sommets étant dirigés d'un même côté (Fig. 2a).
- formation par de telles chaînes identiques adjacentes de deux couches (Fig. 2b,c), dans chaque cas

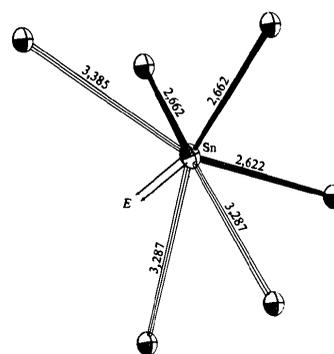


Fig. 1. Environnement de l'étain mettant en évidence l'activité stéréochimique de la paire électronique non liée  $E$ . Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes thermiques avec une probabilité de 99% (Johnson, 1965).

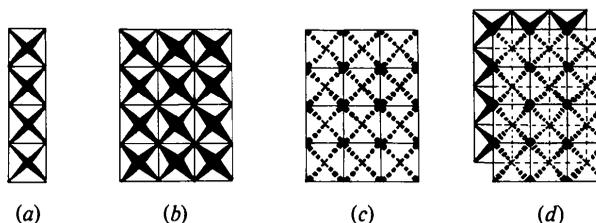


Fig. 2. Schéma de formation des couches (SnS)<sub>n</sub>.

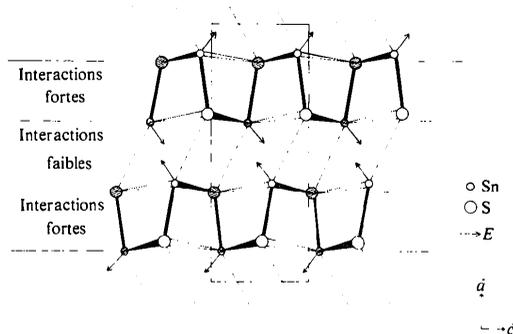


Fig. 3. Projection de la structure de SnS sur le plan  $ac$  mettant en évidence les différentes interactions Sn—S. Les atomes hachurés sont à la cote  $y = \frac{1}{4}$ , ceux laissés en blanc à la cote  $y = \frac{3}{4}$ .

tous les atomes de soufre axiaux étant situés du même côté par rapport au plan défini par les atomes de soufre équatoriaux.

— formation du feuillet infini  $(\text{SnS})_n$  par les deux couches qui s'emboîtent (Fig. 2*d*).

Dans ces feuillets chaque pyramide  $\text{SSnS}_4$  partage donc ses huit arêtes avec huit pyramides voisines.

Entre ces feuillets où se manifestent les paires électroniques non liées (Fig. 3) n'existent que des interactions faibles qui sont de deux types:

— interactions étain—soufre, chaque atome d'étain étant impliqué dans une liaison Sn—S particulièrement longue (3,385 Å).

— interactions étain—étain dont l'existence ne peut être totalement éliminée compte tenu des distances

Sn—Sn entre feuillets de 3,487 Å, qui bien que supérieures sont comparables à celles rencontrées dans  $\beta\text{Sn}$  qui varie de 3,02 à 3,18 Å (Musgrave, 1963).

La structure de SnS met donc en évidence des liaisons à caractère covalent marqué, dans le cas des liaisons Sn—S les plus courtes, et une activité stéréochimique de la paire électronique non liée de l'étain(II). De telles considérations expliquent la formation de cette structure en feuillet qui se manifeste d'ailleurs par une cristallisation en plaquettes perpendiculaires à la direction [100].

#### Références

- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1968). *DATAPH*. Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973, USA.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A24**, 71–83.
- DEL BUCCHIA, S., JUMAS, J. C. & MAURIN, M. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2935–2940.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–399.
- HERZENBERG, R. (1932). *Z. Mineral. Geol. Palaeontol.* p. 354.
- HOFMANN, W. (1935). *Z. Kristallogr.* **92**, 161–185.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MOSBURG, S., ROSS, D. R., BETHKE, P. M. & TOULMIN, P. (1961). *US Geol. Surv. Prof. Pap.* **424C**, 347–348.
- MUSGRAVE, M. J. P. (1963). *Proc. R. Soc. (London)*, **272**, 503.
- ZUBIETA, J. A. & ZUCKERMAN, J. J. (1978). *Prog. Inorg. Chem.* **24**, 251–475.

*Acta Cryst.* (1981). **B37**, 1905–1907

## Structure of the Cubic Iron–Zinc Phase $\text{Fe}_{22}\text{Zn}_{78}$

BY A. S. KOSTER

*Laboratory of Physical Chemistry, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands*

AND J. C. SCHOONE

*Laboratory of Structural Chemistry, University of Utrecht, Utrecht, The Netherlands*

(Received 13 February 1981; accepted 13 April 1981)

**Abstract.**  $\text{Fe}_{22}\text{Zn}_{78}$ , cubic,  $F\bar{4}3m$ ,  $a = 17.963(10)$  Å, 408 atoms per unit cell,  $V = 5796$  Å<sup>3</sup>;  $R = 0.091$  for 211 refined reflections. This complex structure is to some extent related to the  $\gamma$ -brass type. The clusters usually adopted to describe the  $\gamma$ -brass structure can also be discerned in half of the unit cell of the title substance. Between these clusters the packing is different, but still of a related kind.

**Introduction.** Despite the great technological and scientific importance of the Fe–Zn system, the structures of at least three of the known phases have not been fully established.

The cubic phase  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ , commonly called  $\Gamma$ , was investigated by Brandon, Brizard, Chieh, McMillan & Pearson (1974), and shown to be of the  $\gamma$ -brass type; weak superstructure reflections, however, indicate that