

Table 3. *Calculated ion valencies in the different sites*

	Site	Bond number	R_i (Å)	R_i (Å)	N	S_i	V_i
Mo	12(d)	4	1.75 (2)	1.88	6.0	1.53	6.1 (3)
Y	12(e)	{4	2.27 (2)	2.07	7.0	0.52	3.1 (2)
		4	2.50 (2)	2.07	7.0	0.27	
(Cd,Y)	Y	8(c)	2	2.22 (2)	2.07	7.0	0.61
			6	2.52 (3)	2.07	7.0	0.25
	Cd	8(c)	2	2.22 (2)	1.99	7.4	0.44
			6	2.52 (3)	1.99	7.4	0.17

that none participate in the Mo^{6+} tetrahedral environment. This is not, however, the case for the site 48(i) O atoms, all of which participate in the MoO_4 tetrahedra.

The Y^{3+} ions are in deformed cubic coordination. The 8(c) site is in cubic coordination deformed by flattening along the 3 axis of the cube.

The oxygen coordination polyhedra are shown for cations at $z = 0$ (Fig. 3a) and 0.25 (Fig. 3b).

Conclusion

The structure of $\text{CdY}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ can thus be described as a derivative of a fluorite-type structure, from which a

Acta Cryst. (1982). B38, 2374–2378

Structure du Tétrathiomonophosphate(V) Heptathiodiphosphate(V) d'Argent

PAR PATRICK TOFFOLI, PARVIZ KHODADAD ET NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

(Reçu le 30 novembre 1981, accepté le 8 avril 1982)

Abstract

$\text{Ag}_7(\text{PS}_4, \text{P}_2\text{S}_7)$, monoclinic, space group $B2/b$, $a = 23.97$ (1), $b = 24.88$ (1), $c = 6.361$ (4) Å, $\gamma = 110.85$ (5)°, $Z = 8$, $D_m = 4.43$ (5), $D_c = 4.50$ Mg m^{-3} . The crystal structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares calculations. The final R value is 0.066 for 1655 independent reflections [$I > 3\sigma(I)$] measured on an automatic diffractometer; $R_w = 0.070$. The structure contains PS_4^{3-} and $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ groups linked together by Ag^+ ions. The PS_4^{3-} groups form layers which alternate with double layers of $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$. The Ag^+ ions are disordered among interstices in the anion array. Only one metallic site is entirely occupied; seven others have an occupancy ratio of more than 0.70 and the remainder of less than 0.09. Most of the Ag^+ ions are surrounded by four S atoms [$d(\text{Ag}-\text{S}) < 3.13$ Å] which form an irregular tetrahedron, but two have five S atoms in their neighbourhood. In some cases, one, two or three $\text{Ag}-\text{S}$

number of anions are displaced in order to provide a tetrahedral environment for the Mo^{6+} cations. The remainder of the anions, which make up the pseudo-cubic Y^{3+} and $(\text{Cd}_{0.5}, \text{Y}_{0.5})^{2.5+}$ coordination polyhedra, remain in positions which are very close to those found in fluorite structures.

References

- AHMED, F. R. (1974). *Crystallographic Computing Methods*. Copenhagen: Munksgaard.
 BROWN, I. D. & WU, K. K. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1957–1959.
 FAURIE, J. P. & KOHLMULLER, R. (1971). *Rev. Chim. Minér.* 8, 241–276.
International Tables for X-ray Crystallography (1968). Vol. III, 2nd ed. Birmingham: Kynoch Press.
 PETERSE, W. J. A. M. & PALM, J. H. (1966). *Acta Cryst.* 20, 147–149.
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* B25, 925–946.

distances are longer than the others. It is probable that $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ would reveal ionic conductivity.

Introduction

L'étude cristallographique de $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ a été entreprise dans le cadre des recherches effectuées au Laboratoire sur les thio- et les sélénophosphates. Ce composé peut être obtenu par synthèse directe à partir des éléments. Argent, phosphore et soufre, pris en proportions calculées, sont chauffés vers 823 K pendant trois à quatre semaines dans une ampoule de silice transparente vidée d'air et scellée. Il se forme des cristaux allongés, transparents, de couleur jaune, stables dans les conditions habituelles.

La formule du produit étudié a été établie en faisant l'analyse d'un monocristal à l'aide d'une microsonde électronique.

Données cristallographiques; mesure de l'intensité des réflexions

Les spectres de Weissenberg indiquent un réseau de symétrie monoclinique. Les extinctions systématiques sont celles des groupes spatiaux Bb et $B2/b$. Les dimensions de la maille ont été déterminées lors de la mesure des intensités avec un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 utilisant le rayonnement $Mo K\alpha$ isolé par un monochromateur. Elles conduisent à admettre la présence de huit unités formulaires par maille.

La mesure de l'intensité des réflexions a été effectuée dans les conditions indiquées dans le Tableau 1. Pour le rayonnement utilisé, le coefficient d'absorption de $Ag_7P_3S_{11}$ est égal à $9,01 \text{ mm}^{-1}$. Les corrections d'absorption ont été calculées par la méthode proposée par de Meulanaer & Tompa (1965).

Résolution de la structure

La répartition statistique des facteurs de structure normalisés en fonction de leur intensité est très voisine de celle prévue par la théorie pour une structure centrosymétrique. Le groupe spatial le plus probable est donc le groupe $B2/b$. La structure a été résolue par la méthode de la multiresolution à l'aide du programme *MULTAN* (Germain, Main & Woolfson, 1971). L'étude des distances interatomiques et des environnements des 22 positions ainsi déterminées a permis de montrer la présence, dans l'unité asymétrique, d'un groupement PS_4^{3-} , d'un groupement $P_2S_7^{4-}$ et de huit sites métalliques. Ces derniers ne peuvent pas tous être totalement occupés car on aurait huit charges positives pour sept charges négatives. Après affinement des paramètres de position, des coefficients d'agitation thermique anisotrope et des taux d'occupation des sites métalliques, les sections de la série de Fourier des différences ($F_o - F_c$) ont révélé des pics de poids variables représentant jusqu'à 4 ou 5 électrons. La nature des atomes présents dans la structure et l'environnement des positions ainsi mises en évidence

Tableau 1. Conditions de mesure de l'intensité des réflexions

Dimensions approximatives du cristal (mm): $0,030 \times 0,050 \times 0,125$

Rayonnement utilisé: $Mo K\alpha$ (monochromateur)

Balayage $\omega/2\theta$ d'amplitude s ($^\circ$) = $0,90 + 0,36tg \theta$

Domaine de mesures: $0 \leq \theta \leq 23^\circ$; $-23 \leq h \leq 23$;

$0 \leq k \leq 29$; et $0 \leq l \leq 7$

Nombre de réflexions mesurées: 2390

Nombre de réflexions conservées pour l'affinement [$I \geq 3\sigma(I)$]: 1655

Indices des réflexions de contrôle des intensités: $\bar{3}83, 12,0,0$ et 002
 $\sigma(F)/F$ moyen pour les réflexions de contrôle des intensités: $9,5 \times 10^{-3}$

conduisent à admettre qu'il s'agit de sites métalliques faiblement occupés. Parmi ces derniers, seuls ont été retenus ceux dont le taux d'occupation t_i est au moins égal à trois fois l'écart-type correspondant $\sigma(t_i)$. En raison des faibles valeurs de t_i , l'agitation thermique des atomes d'argent placés sur ces sites a été supposée isotrope et le facteur de température associé à chacun d'eux pris égal à 5 \AA^2 . Les valeurs finales obtenues pour les facteurs $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$ et $R_w = [\sum w(F_o - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$ avec $w = 1/\sigma^2(F)$ sont égales respectivement à 0,066 et 0,070. Une nouvelle série de Fourier des différences ($F_o - F_c$) montre qu'il subsiste des pics représentant au plus 1 électron. L'unité asymétrique contient $\sum t_i = 7,1 \pm 0,2$ atomes d'argent, ce qui correspond sensiblement à la formule $Ag_7P_3S_{11}$. Les coordonnées atomiques relatives sont indiquées dans le Tableau 2.* Le programme d'affinement utilisé est celui de Busing (1971). Les facteurs de diffusion introduits dans ce programme sont ceux que donnent les *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) pour les atomes neutres; ils ont été

* 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 36890: 11 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.

Tableau 2. Taux d'occupation des sites métalliques, coordonnées atomiques relatives, facteurs de température équivalents ou facteurs de température isotropes, et écarts-type

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	t_i	x	y	z	B_{eq} ou B_{iso} (\AA^2)
S(1)		0,5849 (2)	0,5977 (2)	0,3072 (10)	1,8 (2)
S(2)		0,5064 (3)	0,6829 (2)	0,3065 (12)	2,6 (3)
S(3)		0,4899 (2)	0,5883 (3)	-0,0971 (10)	2,0 (2)
S(4)		0,4503 (2)	0,5377 (3)	0,3951 (11)	2,1 (2)
S(5)		0,3344 (3)	0,5743 (2)	0,1602 (11)	2,3 (3)
S(6)		0,3369 (2)	0,4405 (2)	0,1660 (10)	1,8 (2)
S(7)		0,3214 (3)	0,5067 (3)	0,6178 (10)	2,6 (3)
S(8)		0,2599 (2)	0,1520 (2)	0,2000 (10)	1,6 (2)
S(9)		0,3317 (3)	0,2959 (2)	0,1883 (11)	2,6 (3)
S(10)		0,4105 (2)	0,2096 (3)	0,1902 (11)	2,1 (2)
S(11)		0,3338 (3)	0,2205 (3)	0,6188 (9)	1,7 (2)
P(1)		0,5077 (2)	0,6061 (2)	0,2138 (10)	1,1 (2)
P(2)		0,3575 (2)	0,5169 (2)	0,3254 (9)	1,5 (2)
P(3)		0,3337 (2)	0,2196 (2)	0,2959 (10)	1,0 (2)
Ag(1)	1,006 (5)	0,1746 (1)	0,1905 (1)	0,2885 (4)	3,4 (1)
Ag(2)	0,756 (5)	0,4124 (1)	0,3881 (2)	0,3042 (5)	5,1 (2)
Ag(3)	0,846 (5)	0,3859 (1)	0,1017 (1)	0,2182 (6)	5,6 (2)
Ag(4)	0,708 (6)	0,4779 (2)	0,3130 (2)	0,3101 (7)	7,8 (2)
Ag(5)	0,871 (7)	0,2558 (2)	0,3456 (2)	0,3208 (6)	9,9 (2)
Ag(6)	0,757 (5)	0,5904 (1)	0,5121 (1)	0,1359 (5)	4,1 (1)
Ag(7)	0,910 (5)	0,2600 (1)	0,5724 (1)	0,5413 (6)	6,2 (2)
Ag(8)	0,986 (6)	0,4068 (1)	0,6829 (1)	0,2197 (5)	5,7 (1)
Ag(9)	0,059 (4)	0,234 (2)	0,386 (2)	0,160 (7)	5,0*
Ag(10)	0,087 (4)	0,059 (1)	0,653 (1)	0,180 (5)	5,0*
Ag(11)	0,051 (4)	0,080 (2)	0,871 (2)	0,160 (8)	5,0*
Ag(12)	0,053 (4)	0,425 (2)	0,731 (2)	0,175 (7)	5,0*
Ag(13)	0,035 (4)	0,251 (3)	0,312 (3)	0,33 (1)	5,0*
Ag(14)	0,025 (4)	0,340 (4)	0,094 (4)	0,25 (2)	5,0*

* B_{iso} .

corrigés de la partie réelle et de la partie imaginaire de la diffusion anormale. Les distances et les angles ont été calculés avec le programme *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964).

Description et discussion de la structure

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur la face (001). Les groupements PS_4^{3-} forment des couches qui alternent avec des doubles couches de groupements $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$. Les premières ont pour positions moyennes les plans $y = \pm \frac{1}{4}$ et les secondes les plans $y = 0$ et $y = \frac{1}{2}$.

Sur les huit sites métalliques dont le taux d'occupation est supérieur à 70% (Tableau 2), six sont entourés de quatre atomes de soufre qui réalisent un tétraèdre très irrégulier. Il s'agit de Ag(1), Ag(2), Ag(3), Ag(5), Ag(6) et Ag(8). Trois sites faiblement occupés, Ag(10), Ag(12) et Ag(14), possèdent le même type d'environnement. Pour les six premiers, les distances Ag-S sont comprises entre 2,44 et 2,80 Å (Tableau 3) et admettent pour valeur moyenne 2,59 Å. Pour les trois suivants, les distances Ag-S présentent une dispersion beaucoup plus importante, mais leur longueur moyenne (2,49 Å) est du même ordre de grandeur que la précédente. Les valeurs extrêmes des angles S-Ag-S sont, en général, très éloignées de la valeur correspondant au tétraèdre régulier (Tableau 4). Ainsi, dans le cas de Ag(3), elles mesurent respectivement 93,5 et 147,8°. Ag(1) et Ag(5) sont liés à trois groupements PS_4^{3-} et à un groupement $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$, Ag(2) à

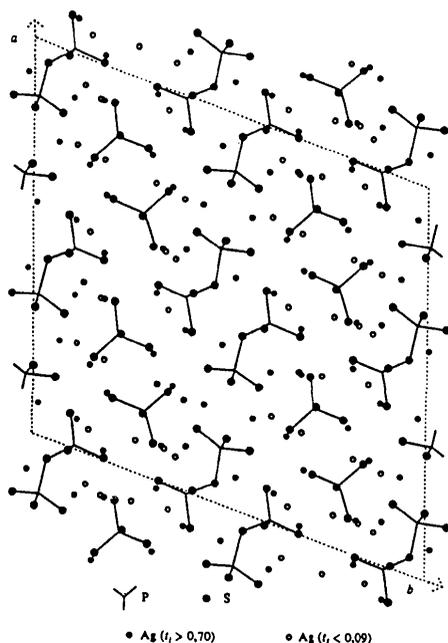


Fig. 1. Projection de la structure sur la face (001).

Tableau 3. Distances interatomiques Ag-S (Å) et écarts-type

Ag(1)-S(1 ^{xvi})	2,606 (5)	Ag(2)-S(1 ⁱ)	2,495 (8)
Ag(1)-S(8)	2,608 (7)	Ag(2)-S(3 ⁱⁱ)	2,567 (7)
Ag(1)-S(9 ^{xii})	2,577 (8)	Ag(2)-S(6)	2,724 (8)
Ag(1)-S(11 ^{xiii})	2,534 (7)	Ag(2)-S(9)	2,526 (6)
Moyenne	2,581	Moyenne	2,578
Ag(3)-S(3 ^{vi})	2,739 (8)	Ag(4)-S(2 ⁱ)	2,464 (9)
Ag(3)-S(5 ^{vi})	2,679 (8)	Ag(4)-S(3 ⁱⁱ)	2,668 (8)
Ag(3)-S(7 ^{vii})	2,541 (7)	Ag(4)-S(10)	2,617 (7)
Ag(3)-S(10)	2,542 (7)	Ag(4)-S(10 ⁱⁱⁱ)	3,020 (9)
Moyenne	2,625	Moyenne	2,692
Ag(5)-S(6)	2,656 (6)	Ag(6)-S(1)	2,436 (7)
Ag(5)-S(8 ^{vii})	2,445 (8)	Ag(6)-S(3 ⁱⁱ)	2,566 (6)
Ag(5)-S(9)	2,674 (9)	Ag(6)-S(6 ⁱⁱ)	2,579 (7)
Ag(5)-S(11 ^{viii})	2,541 (7)	Ag(6)-S(7 ⁱ)	2,801 (8)
Moyenne	2,579	Moyenne	2,596
Ag(7)-S(5)	2,999 (8)	Ag(8)-S(2)	2,449 (7)
Ag(7)-S(6 ^v)	2,590 (7)	Ag(8)-S(5)	2,667 (6)
Ag(7)-S(7)	2,605 (9)	Ag(8)-S(10 ^{vii})	2,684 (7)
Ag(7)-S(7 ^{vi})	3,107 (7)	Ag(8)-S(11 ^v)	2,482 (8)
Ag(7)-S(8 ^v)	2,576 (7)	Moyenne	2,571
Moyenne	2,775		
Ag(9)-S(5 ^v)	2,46 (5)	Ag(10)-S(1 ^{iv})	2,91 (3)
Ag(9)-S(6)	2,35 (4)	Ag(10)-S(2 ^{iv})	2,92 (3)
Ag(9)-S(8 ^{viii})	3,10 (4)	Ag(10)-S(3 ^{viii})	2,33 (3)
Ag(9)-S(11 ^{viii})	2,59 (4)	Ag(10)-S(9 ^v)	2,60 (3)
Moyenne	2,63	Moyenne	2,69
Ag(11)-S(2 ^{xiv})	3,03 (5)	Ag(12)-S(2)	2,76 (5)
Ag(11)-S(3 ^{xv})	2,74 (5)	Ag(12)-S(2 ^{iv})	2,34 (4)
Ag(11)-S(4 ^{xiv})	3,12 (5)	Ag(12)-S(10 ^{xvii})	2,38 (5)
Ag(11)-S(7 ^{xiv})	3,12 (4)	Ag(12)-S(11 ^v)	2,47 (5)
Ag(11)-S(10 ^v)	2,30 (5)	Moyenne	2,49
Moyenne	2,86		
Ag(13)-S(6)	3,29 (6)	Ag(14)-S(5 ^{vi})	2,7 (1)
Ag(13)-S(8 ^{vii})	2,55 (7)	Ag(14)-S(7 ^{vii})	2,21 (9)
Ag(13)-S(9)	2,30 (8)	Ag(14)-S(8)	2,8 (1)
Ag(13)-S(11 ^{viii})	2,34 (7)	Ag(14)-S(10)	2,80 (8)
Moyenne	2,62	Moyenne	2,63

Code de symétrie

(i)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$	(x)	$\frac{1}{2} - x, 1 - y, \frac{1}{2} - z$
(ii)	$1 - x, 1 - y, -z$	(xi)	$\frac{1}{2} - x, 1 - y, \frac{3}{2} - z$
(iii)	$1 - x, \frac{1}{2} - y, z$	(xii)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
(iv)	$1 - x, \frac{3}{2} - y, z$	(xiii)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$
(v)	$x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$	(xiv)	$\frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} - y, z - \frac{1}{2}$
(vi)	$x, y - \frac{1}{2}, -z$	(xv)	$\frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
(vii)	$x, y - \frac{1}{2}, 1 - z$	(xvi)	$x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$
(viii)	$x - \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2} + z$	(xvii)	$x, \frac{1}{2} + y, -z$
(ix)	$x - \frac{1}{2}, y, z - \frac{1}{2}$		

trois $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ et à un PS_4^{3-} , Ag(3) à deux $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ et à un PS_4^{3-} , tandis que Ag(6) unit trois $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ et Ag(8) un $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ et deux PS_4^{3-} .

Tous les autres atomes d'argent, excepté Ag(11), ont pour proches voisins trois atomes de soufre situés à des distances que l'on peut qualifier de normales et un ou deux autres atomes de soufre sensiblement plus éloignés. Ainsi, dans le cas de Ag(4) et de Ag(7), les moyennes des trois premières distances Ag-S sont respectivement de 2,58 et de 2,59 Å, alors que Ag(4)-S(10ⁱⁱⁱ) mesure 3,02, Ag(7)-S(5) 3,00 et

Tableau 4. Angles S—Ag—S (°) et écarts-type

S(1 ^{iv})—Ag(1)—S(8)	97,5 (2)	S(1 ^v)—Ag(2)—S(3 ^{iv})	120,0 (2)
S(1 ^{iv})—Ag(1)—S(9 ^{iv})	106,2 (2)	S(1 ^v)—Ag(2)—S(6)	103,9 (2)
S(1 ^{iv})—Ag(1)—S(11 ^{iv})	112,2 (2)	S(1 ^v)—Ag(2)—S(9)	113,0 (2)
S(8)—Ag(1)—S(9 ^{iv})	110,6 (2)	S(3 ^{iv})—Ag(2)—S(6)	115,6 (2)
S(8)—Ag(1)—S(11 ^{iv})	123,0 (2)	S(3 ^{iv})—Ag(2)—S(9)	113,5 (3)
S(9 ^{iv})—Ag(1)—S(11 ^{iv})	106,2 (2)	S(6)—Ag(2)—S(9)	85,3 (2)
S(3 ^{iv})—Ag(3)—S(5 ^{iv})	94,2 (2)	S(2 ^v)—Ag(4)—S(3 ^{iv})	118,3 (2)
S(3 ^{iv})—Ag(3)—S(7 ^{iv})	106,3 (3)	S(2 ^v)—Ag(4)—S(10)	111,1 (2)
S(3 ^{iv})—Ag(3)—S(10)	103,3 (2)	S(2 ^v)—Ag(4)—S(10 ^{iv})	97,2 (3)
S(5 ^{iv})—Ag(3)—S(7 ^{iv})	93,5 (2)	S(3 ^{iv})—Ag(4)—S(10)	129,2 (3)
S(5 ^{iv})—Ag(3)—S(10)	96,8 (2)	S(3 ^{iv})—Ag(4)—S(10 ^{iv})	93,3 (2)
S(7 ^{iv})—Ag(3)—S(10)	147,8 (3)	S(10)—Ag(4)—S(10 ^{iv})	91,2 (2)
S(6)—Ag(5)—S(8 ^{iv})	114,5 (2)	S(1)—Ag(6)—S(3 ^{iv})	129,8 (2)
S(6)—Ag(5)—S(9)	83,8 (2)	S(1)—Ag(6)—S(6 ^{iv})	99,9 (2)
S(6)—Ag(5)—S(11 ^{iv})	124,8 (2)	S(1)—Ag(6)—S(7 ^{iv})	100,1 (2)
S(8 ^{iv})—Ag(5)—S(9)	117,2 (3)	S(3 ^{iv})—Ag(6)—S(6 ^{iv})	121,5 (2)
S(8 ^{iv})—Ag(5)—S(11 ^{iv})	114,4 (2)	S(3 ^{iv})—Ag(6)—S(7 ^{iv})	103,8 (2)
S(9)—Ag(5)—S(11 ^{iv})	95,6 (3)	S(6 ^{iv})—Ag(6)—S(7 ^{iv})	93,8 (2)
S(5)—Ag(7)—S(6 ^v)	95,3 (2)	S(2)—Ag(8)—S(5)	108,3 (2)
S(5)—Ag(7)—S(7)	72,3 (2)	S(2)—Ag(8)—S(10 ^{iv})	105,9 (2)
S(5)—Ag(7)—S(7 ^{iv})	144,1 (2)	S(2)—Ag(8)—S(11 ^v)	136,4 (3)
S(5)—Ag(7)—S(8 ^v)	131,9 (2)	S(5)—Ag(8)—S(10 ^{iv})	93,7 (2)
S(6 ^v)—Ag(7)—S(7)	134,3 (2)	S(5)—Ag(8)—S(11 ^v)	98,5 (2)
S(6 ^v)—Ag(7)—S(7 ^{iv})	86,7 (2)	S(10 ^{iv})—Ag(8)—S(11 ^v)	105,9 (2)
S(6 ^v)—Ag(7)—S(8 ^v)	100,0 (2)		
S(7)—Ag(7)—S(7 ^{iv})	80,8 (2)		
S(7)—Ag(7)—S(8 ^v)	121,3 (2)		
S(7 ^{iv})—Ag(7)—S(8 ^v)	82,5 (2)		
S(5 ^v)—Ag(9)—S(6)	118 (2)	S(1 ^{iv})—Ag(10)—S(2 ^{iv})	69 (1)
S(5 ^v)—Ag(9)—S(8 ^{iv})	132 (2)	S(1 ^{iv})—Ag(10)—S(3 ^{iv})	113 (1)
S(5 ^v)—Ag(9)—S(11 ^{iv})	101 (1)	S(1 ^{iv})—Ag(10)—S(9)	99 (1)
S(6)—Ag(9)—S(8 ^{iv})	92 (1)	S(2 ^{iv})—Ag(10)—S(3 ^{iv})	114 (1)
S(6)—Ag(9)—S(11 ^{iv})	137 (2)	S(2 ^{iv})—Ag(10)—S(9)	126 (1)
S(8 ^{iv})—Ag(9)—S(11 ^{iv})	71 (1)	S(3 ^{iv})—Ag(10)—S(9)	119 (1)
S(2 ^{iv})—Ag(11)—S(3 ^{iv})	100 (1)	S(2)—Ag(12)—S(2 ^{iv})	85 (1)
S(2 ^{iv})—Ag(11)—S(4 ^{iv})	68 (1)	S(2)—Ag(12)—S(12 ^{iv})	105 (2)
S(2 ^{iv})—Ag(11)—S(7 ^{iv})	122 (2)	S(2)—Ag(12)—S(11 ^v)	122 (2)
S(2 ^{iv})—Ag(11)—S(10 ^{iv})	101 (1)	S(2 ^{iv})—Ag(12)—S(10 ^{iv})	123 (2)
S(3 ^{iv})—Ag(11)—S(4 ^{iv})	72 (1)	S(2 ^{iv})—Ag(12)—S(11 ^v)	103 (2)
S(3 ^{iv})—Ag(11)—S(7 ^{iv})	92 (1)	S(10 ^{iv})—Ag(12)—S(11 ^v)	116 (2)
S(3 ^{iv})—Ag(11)—S(10 ^{iv})	111 (2)		
S(4 ^{iv})—Ag(11)—S(7 ^{iv})	62 (1)		
S(4 ^{iv})—Ag(11)—S(10 ^{iv})	168 (2)		
S(7 ^{iv})—Ag(11)—S(10 ^{iv})	128 (2)		
S(6)—Ag(13)—S(8 ^{iv})	94 (2)	S(5 ^{iv})—Ag(14)—S(7 ^{iv})	102 (4)
S(6)—Ag(13)—S(9)	77 (2)	S(5 ^{iv})—Ag(14)—S(8)	88 (3)
S(6)—Ag(13)—S(11 ^{iv})	108 (3)	S(5 ^{iv})—Ag(14)—S(10)	91 (3)
S(8 ^{iv})—Ag(13)—S(9)	129 (3)	S(7 ^{iv})—Ag(14)—S(8)	128 (4)
S(8 ^{iv})—Ag(13)—S(11 ^{iv})	118 (3)	S(7 ^{iv})—Ag(14)—S(10)	154 (4)
S(9)—Ag(13)—S(11 ^{iv})	113 (3)	S(8)—Ag(14)—S(10)	74 (3)

Ag(7)—S(7^{iv}) 3,11 Å. Dans le cas de Ag(11), on a seulement deux distances Ag—S ‘courtes’ et trois supérieures à 3 Å (Tableau 3). Des atomes d’argent ayant dans leur voisinage trois atomes de soufre à des distances de l’ordre de 2,60 Å et un quatrième à 3 Å environ ont déjà été rencontrés dans de nombreux sulfosels d’argent (Nowacki, 1969). Les atomes de soufre proches de Ag(4) appartiennent à deux groupements PS₄³⁻ et à deux groupements P₂S₇⁴⁻ et ceux qui entourent Ag(7) à deux P₂S₇⁴⁻ et à un PS₄³⁻.

Certains sites métalliques sont trop proches pour être occupés simultanément. C’est le cas, par exemple, pour Ag(5) et Ag(13), pour Ag(3) et Ag(14) et pour Ag(2) et Ag(12), distants respectivement de 0,8, 1,1 et 1,2 Å. La Fig. 2 indique les couples d’atomes dont la présence simultanée est impossible dans la même unité asymétrique ou dans son voisinage immédiat. La distance la plus courte entre deux sites métalliques fortement occupés est égale à 2,837 (7) Å. La délocalisation des atomes d’argent est sans doute en relation avec les valeurs anormalement élevées des facteurs d’agitation

thermique de la plupart d’entre eux et, en particulier, de Ag(4) et de Ag(5).

Les caractéristiques géométriques des groupements PS₄³⁻ sont rapportées dans le Tableau 5. Les distances P—S admettent la même valeur moyenne (2,05 Å) que leurs homologues dans K₃PS₄·H₂O (Volk & Schäfer, 1979) ou dans CrPS₄ (Toffoli, Khodadad & Rodier, 1977a) soit, dans les deux cas, 2,04 Å. Le groupement PS₄³⁻ ne possède aucun élément de symétrie; néanmoins, il est proche de la symétrie 43m (T_d) du tétraèdre régulier.

Le groupement heptathiodiphosphate(V) a déjà été rencontré dans les structures de Ag₄P₂S₇ (Toffoli,

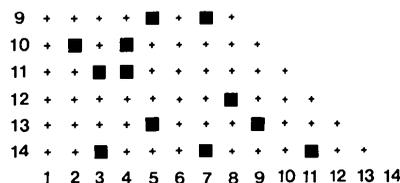


Fig. 2. Les nombres en abscisses et en ordonnées représentent les numéros des atomes d’argent. Les carrés noirs indiquent les couples d’atomes dont la présence simultanée est impossible.

Tableau 5. Distances interatomiques (Å) et angles S—P—S (°) dans les groupements PS₄³⁻ et P₂S₇⁴⁻ et écarts-type

P(1)—S(1)	2,022 (9)	S(1)—S(2)	3,30 (1)
P(1)—S(2)	2,012 (9)	S(1)—S(3)	3,387 (9)
P(1)—S(3)	2,038 (9)	S(1)—S(4)	3,084 (7)
P(1)—S(4)	2,109 (8)	S(2)—S(3)	3,41 (1)
Moyenne	2,045	S(2)—S(4)	3,423 (8)
		S(3)—S(4)	3,381 (9)
		Moyenne	3,330
P(2)—S(4)	2,142 (8)	S(4)—S(5)	3,54 (1)
P(2)—S(5)	2,004 (9)	S(4)—S(6)	3,267 (8)
P(2)—S(6)	2,053 (8)	S(4)—S(7)	3,231 (9)
P(2)—S(7)	2,028 (9)	S(5)—S(6)	3,352 (9)
Moyenne	2,057	S(5)—S(7)	3,32 (1)
		S(6)—S(7)	3,40 (1)
		Moyenne	3,352
P(3)—S(8)	2,052 (7)	S(8)—S(9)	3,376 (8)
P(3)—S(9)	2,034 (9)	S(8)—S(10)	3,376 (8)
P(3)—S(10)	2,055 (9)	S(8)—S(11)	3,315 (8)
P(3)—S(11)	2,055 (9)	S(9)—S(10)	3,32 (1)
Moyenne	2,049	S(9)—S(11)	3,329 (9)
		S(10)—S(11)	3,352 (9)
		Moyenne	3,346
S(1)—P(1)—S(2)	109,6 (3)	S(4)—P(2)—S(5)	117,5 (3)
S(1)—P(1)—S(3)	113,0 (4)	S(4)—P(2)—S(6)	102,3 (4)
S(1)—P(1)—S(4)	96,6 (4)	S(4)—P(2)—S(7)	101,5 (4)
S(2)—P(1)—S(3)	114,7 (4)	S(5)—P(2)—S(6)	111,4 (4)
S(2)—P(1)—S(4)	112,3 (4)	S(5)—P(2)—S(7)	110,9 (4)
S(3)—P(1)—S(4)	109,3 (3)	S(6)—P(2)—S(7)	112,7 (3)
S(8)—P(3)—S(9)	111,4 (4)		
S(8)—P(3)—S(10)	110,6 (4)		
S(8)—P(3)—S(11)	107,7 (3)		
S(9)—P(3)—S(10)	108,8 (4)		
S(9)—P(3)—S(11)	109,0 (4)		
S(10)—P(3)—S(11)	109,3 (4)		

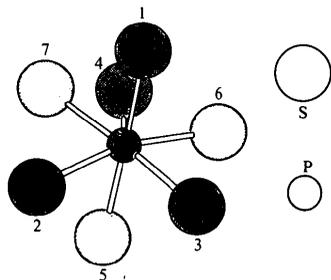


Fig. 3. Vue du groupement $P_2S_7^{4-}$ suivant l'axe P—P. Le nombre inscrit auprès de chaque atome de soufre est son numéro.

Khodadad & Rodier, 1977b) et de $Hg_2P_2S_7$ (Jandali, Eulenberger & Hahn, 1978). Dans ces deux composés, il présente, lorsqu'on l'observe dans la direction P—P, une configuration éclipsée alors que, dans $Ag_7P_3S_{11}$, il adopte une configuration décalée (Fig. 3). L'angle P(1)—S(4)—P(2), dont le sommet est l'atome de soufre commun aux deux tétraèdres, vaut $113,9(4)^\circ$; il est donc pratiquement égal à celui rencontré dans $Ag_4P_2S_7$ ($113,4^\circ$). Le Tableau 5 montre que les distances P(1)—S(4) et P(2)—S(4) sont sensiblement plus longues que les distances P—S terminales.

A l'exception de S(4), les atomes de soufre sont liés à un atome de phosphore et ont pour voisins deux, le plus souvent trois, au maximum quatre atomes d'argent. En outre, leur environnement peut varier en fonction de l'occupation des sites métalliques qui les entourent. Lorsqu'un atome d'argent se trouve sur un site à faible taux d'occupation et remplace l'atome d'un site fortement occupé, l'environnement de l'atome de soufre correspondant reste qualitativement inchangé. Toutefois, il est des cas où un environnement comportant quatre atomes métalliques est remplacé par un environnement qui n'en contient plus que trois. C'est le cas, par exemple, pour S(2) et pour S(3). Pour S(4), lié aux deux atomes de phosphore du groupement $P_2S_7^{4-}$, les atomes métalliques les plus proches sont Ag(11) et Ag(6), distants respectivement de 3,12 et 3,24 Å.

Ainsi, cette étude montre la présence dans le composé étudié de deux types de groupements thio-phosphates. On sait que le même type d'association

existe dans les oxophosphates, par exemple dans $K_2H_5(PO_4, P_2O_7)$ (Larbot, Durand, Vilminot & Norbert, 1981) et dans $K_2Ni_4[(PO_4)_2, P_2O_7]$ (Palkina & Maksimova, 1980). Elle montre aussi que les atomes d'argent occupent, en désordre statistique, certains interstices du sous-réseau formé par les anions PS_4^{3-} et $P_2S_7^{4-}$. La délocalisation des atomes d'argent a déjà été observée dans d'autres composés, en particulier, dans Ag_8GeTe_6 (Rysanek, Laruelle & Katty, 1976) et dans $\beta-Ag_2S$ (Cava, Reidinger & Wuensch, 1980). Il est permis de penser, comme l'ont montré les derniers auteurs cités à propos de $\beta-Ag_2S$, que les taux d'occupation des sites métalliques varient en fonction de la température. Les taux d'occupation trouvés à la température ordinaire paraissent aussi susceptibles de varier en fonction de la température atteinte au cours de la préparation et de la vitesse de refroidissement.

Références

- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). ORFFE. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CAVA, R. J., REIDINGER, F. & WUENSCH, B. J. (1980). *J. Solid State Chem.* **31**, 69–80.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press.
 JANDALI, M. Z., EULENBERGER, G. & HAHN, H. (1978). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **445**, 184–192.
 LARBOT, A., DURAND, J., VILMINOT, S. & NORBERT, A. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1023–1027.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 NOWACKI, W. (1969). *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **49**, 109–156.
 PALKINA, K. K. & MAKSIMOVA, S. I. (1980). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **250**, 1130–1134.
 RYSANEK, N., LARUELLE, P. & KATTY, A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 692–696.
 TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1977a). *Acta Cryst.* **B33**, 285–287.
 TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1977b). *Acta Cryst.* **B33**, 1492–1494.
 VOLK, K. & SCHÄFER, H. (1979). *Z. Naturforsch. Teil B*, **34**, 1337–1338.