

(Ho³⁺, Y³⁺, etc.) all failed. When Zn²⁺ is replaced by the larger Cd²⁺ the spinel structure has been found for CdB₂S₄ with B as Cr³⁺ (Racah *et al.*, 1966), Lu³⁺, Yb³⁺, Tm³⁺, Er³⁺, Y³⁺, Ho³⁺ (Flahaut, 1968), though a transition has been observed in CdHo₂S₄ (Bakker, Vollebregt & Plug, 1981). For CdDy₂S₄, CdTb₂S₄, etc. the Th₃P₄ structure has been reported (Flahaut, 1968).

The authors are indebted to Mr J. F. Strang of the Energie-onderzoek Centrum Nederland, Petten, for collecting the neutron diffraction data.

References

BACON, G. E. (1972). *Acta Cryst.* A28, 357–358.
 BAKKER, M., VOLLEBREGT, F. H. A. & PLUG, C. M. (1982). *J. Solid State Chem.* 42, 11–21.

FLAHAUT, J. (1968). *Progress in the Science and Technology of the Rare Earths*, Vol. 3, edited by LE ROY EYRING, p. 209. London: Pergamon.
 LAAR, B. VAN, RIETVELD, H. M. & IJDO, D. J. W. (1971). *J. Solid State Chem.* 3, 154–160.
 LOON, C. J. J. VAN & VISSER, D. (1977). *Acta Cryst.* B33, 188–190.
 MEGAW, H. D. (1973). *Crystal Structures – A Working Approach*, p. 249. Philadelphia: W. B. Saunders.
 PAULING, L. (1929). *J. Am. Chem. Soc.* 51, 1010–1026.
 RACAH, P. M., BOUCHARD, R. J. & WOLD, A. (1966). *J. Appl. Phys.* 37, 1436.
 RANGE, K. J. & LEEB, R. (1975). *Z. Naturforsch. Teil B*, 30, 637–638.
 RIETVELD, H. M. (1969). *J. Appl. Cryst.* 2, 65–71.
 TRESSLER, R. E., HUMMEL, F. A. & STUBICAN, V. S. (1968). *J. Am. Ceram. Soc.* 51, 648.
 WEBER, K. (1967). *Acta Cryst.* 23, 720–725.
 YIM, W. M., FAN, A. K. & STOFKO, E. J. (1973). *J. Electrochem. Soc.* 120(3), 441–446.

Acta Cryst. (1982). B38, 2444–2445

Structure du Polysulfure de Thorium Th₂S₅

PAR HENRI NOËL ET MICHEL POTEL

Laboratoire de Chimie Minérale B, Associé au CNRS n° 254, Université de Rennes,
 Avenue du Générale Leclerc, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 4 janvier 1982, accepté le 1 avril 1982)

Abstract. Th₂S₅, orthorhombic (pseudotetragonal), *Pcnb*, $a = 7.623$ (4), $b = 7.677$ (4), $c = 10.141$ (5) Å, $Z = 4$, $D_c = 6.99$ Mg m⁻³, $\mu_r = 3$, Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71069$ Å). The structure was solved by the heavy-atom method. $R = 0.048$ for 608 reflections. Thorium is coordinated by ten sulfur atoms, and a short S=S distance equal to 2.117 (7) Å in each Th coordination polyhedron confirms that Th₂S₅ is a polysulfide.

Introduction. La littérature signale l'existence de cinq sulfures de thorium: ThS, Th₂S₃, Th₇S₁₂, ThS₂, Th₂S₅ (Graham & McTaggart, 1960), et seule la structure cristalline de Th₂S₅ restait inconnue. Les diagrammes de diffraction X de poudre de ce composé, et des chalcogénures d'actinides de même formulation (Th₂Se₅, U₂S₅, Np₂S₅) étaient indexés dans le système tétragonal (Marcon, 1967), mais nous avons montré que la symétrie est en fait orthorhombique (Noël, 1980).

Le monocristal utilisé pour la détermination structurale, obtenu par transport en phase gazeuse (Noël, 1980), a des dimensions homogènes et a été assimilé

à une sphère de rayon moyen $r = 0,005$ cm. Les intensités de 624 réflexions ont été mesurées sur diffractomètre automatique Nonius CAD 4, suivant le mode $\omega-2\theta$, dans l'intervalle $2 < \theta < 30^\circ$. 608 intensités telles que $I > 2\sigma(I)$ ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et de l'absorption.

La résolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle nous a permis de positionner les huit atomes de thorium de la maille élémentaire en position générale 8(*d*) du groupe *Pcnb*. Les vingt atomes de soufre ont été ensuite localisés, par l'exploitation d'une synthèse de Fourier 'différence', en deux positions 8(*d*) et une position 4(*c*). Les affinements par moindres carrés et matrice totale (Frenz, 1978) portant sur les

Tableau 1. Paramètres atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq} (Å ²)
Th	0,23171 (9)	0,02183 (9)	0,14600 (8)	0,33 (1)
S(1)	0,3615 (7)	0,3876 (7)	0,6077 (6)	0,44 (9)
S(2)	0,9028 (7)	0,8484 (7)	0,5996 (6)	0,40 (9)
S(3)	0	0,25	0,7528 (9)	0,5 (1)

positions atomiques, facteurs d'extinction secondaire et d'agitation thermique isotrope B , conduisent à l'indice résiduel $R = 0,058$. Les affinements effectués en supposant l'agitation thermique anisotrope, conduisent à $R = 0,048$. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont donnés dans le Tableau 1.*

* 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 36844: 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.

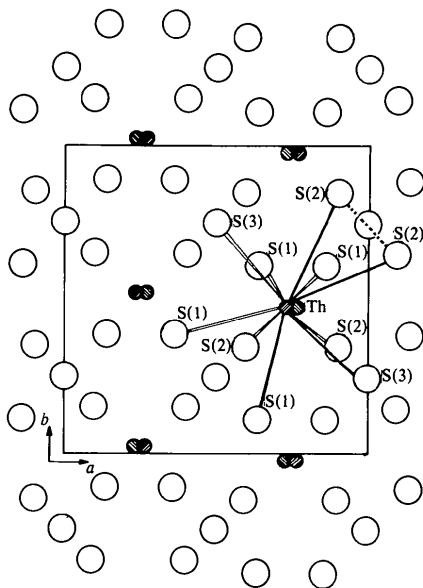


Fig. 1. Projection de la structure dans le plan ab .

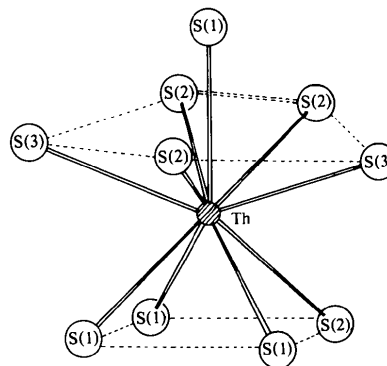


Fig. 2. Polyèdre de coordination du thorium. La double ligne en pointillés représente la liaison soufre-soufre.

Discussion. La Fig. 1 représente une projection de la structure dans le plan ab , et le polyèdre de coordination du thorium est représenté sur la Fig. 2. Le thorium est environné de dix atomes de soufre, et chaque soufre est lié à quatre atomes de thorium. Les principales distances interatomiques sont données dans le Tableau 2. On constate que les atomes de soufre S(2) sont associés par paires avec une distance courte S(2)–S(2) égale à 2,117 (7) Å. Cette valeur caractérise l'existence d'un ion $(S=S)^{2-}$ et confirme que Th₂S₅ est un polysulfure.

Le polyèdre de coordination du thorium est peu courant, mais peut être décrit comme dérivant d'un antiprisme à base carrée. La paire S(2)=S(2) constitue le sommet 'éclaté' de l'une des bases, qui a de ce fait une configuration pentagonale. Cette dernière est en outre coiffée par le dixième atome de soufre [S(1)] du polyèdre. Cette coordination est la plus élevée rencontrée chez les chalcogénures d'actinides.

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å)

Th–Th	4,369 (1)	S(1)–S(1)	2,988 (7)
Th–Th	4,389 (1)	S(1)–S(1)	3,494 (7)
		S(1)–S(2)	2,858 (5)
Th–S(1)	2,861 (4)	S(1)–S(2)	3,430 (5)
Th–S(1)	2,877 (4)	S(1)–S(2)	3,484 (5)
Th–S(1)	2,922 (4)	S(1)–S(2)	3,492 (5)
Th–S(1)	2,933 (4)	S(1)–S(3)	3,295 (5)
Th–S(2)	2,949 (4)	S(1)–S(3)	3,298 (4)
Th–S(2)	2,983 (4)	S(2)–S(2)	2,117 (7)
Th–S(2)	3,123 (4)	S(2)–S(2)	3,420 (7)
Th–S(2)	3,163 (4)	S(2)–S(3)	3,498 (4)
Th–S(3)	2,902 (2)	S(2)–S(3)	3,531 (4)
Th–S(3)	2,920 (2)		

Références

- FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4-SDP. A Real Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination*. Dans *Computing in Crystallography*, édité par H. SCHENK, R. OLTHOF-HAZEKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, pp. 64–71. Delft Univ. Press.
- GRAHAM, J. & MCTAGGART, F. K. (1960). *Aust. J. Chem.* **13**, 67–73.
- MARCON, J. P. (1967). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, **265**, 235–237.
- NOËL, H. (1980). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 1715–1717.