

Table 3. *Interatomic distances (Å) and angles (°) involving non-hydrogen atoms*

## (a) Covalent bonds

Ni(1)—O(1)	2.059 (9)	S—OS(1)	1.433 (11)
Ni(1)—O(2)	2.075 (9)	S—OS(2)	1.468 (11)
Ni(1)—O(3)	2.072 (9)	S—OS(3)	1.454 (11)
Ni(2)—O(4)	2.086 (9)	S—OS(4)	1.456 (11)
Ni(2)—O(5)	2.051 (9)		
Ni(2)—O(6)	2.065 (9)		
O(1)—Ni(1)—O(2)	91.3 (4)	OS(2)—S—OS(4)	108.9 (6)
O(1)—Ni(1)—O(3)	93.9 (3)	OS(2)—S—OS(3)	112.9 (6)
O(3)—Ni(1)—O(2)	92.3 (4)	OS(2)—S—OS(1)	109.5 (6)
O(4)—Ni(2)—O(5)	88.7 (3)	OS(4)—S—OS(3)	108.3 (6)
O(4)—Ni(2)—O(6)	91.5 (4)	OS(4)—S—OS(1)	108.8 (6)
O(5)—Ni(2)—O(6)	90.3 (4)	OS(3)—S—OS(1)	108.5 (6)

## (b) Hydrogen bonds

O(1)—D...OS(1)	2.775 (13)	O(4)—D...OS(2)	2.651 (13)
O(1)—D...OS(3)	2.730 (13)	O(4)—D...OS(1)	2.783 (13)
O(2)—D...OS(4)	2.804 (13)	O(5)—D...OS(2)	2.724 (13)
O(2)—D...OS(3)	2.755 (14)	O(5)—D...O(4)	2.891 (13)
O(3)—D...OS(4)	2.846 (13)	O(6)—D...OS(4)	2.806 (14)
O(3)—D...OS(3)	2.938 (14)	O(6)—D...OS(1)	2.866 (14)
OS(3)...O(1)...OS(1)	113.8 (4)	OS(1)...O(4)...OS(2)	97.5 (4)
OS(3)...O(2)...OS(4)	101.7 (4)	O(4)...O(5)...OS(2)	110.7 (4)
OS(3)...O(3)...OS(4)	126.3 (4)	OS(1)...O(6)...OS(4)	122.5 (4)

(c)  $\alpha$  = angle between Ni—O<sub>i</sub> and the projection of Ni—O<sub>i</sub> on the O<sub>j</sub>...O<sub>i</sub>...O<sub>k</sub> plane;  $\beta$  = angle between Ni—O<sub>i</sub> and the bisector of the angle O<sub>j</sub>...O<sub>i</sub>...O<sub>k</sub> (e.s.d.'s for  $\alpha$  and  $\beta$  are  $\sim 0.6^\circ$ )

Plane	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)
OS(1), O(1), OS(3)	45.9	94.1
OS(4), O(2), OS(3)	52.3	138.5
OS(4), O(3), OS(3)	15.0	164.9
OS(2), O(4), OS(1)	38.2	141.6
OS(2), O(5), O(4)	43.9	143.5
OS(4), O(6), OS(1)	55.4	89.4

also accepts the hydrogen bond from O(5). All water molecules are thus trigonally surrounded, except O(4) which has a tetrahedral environment. The trigonal arrangements show, however, considerable deviations from planarity (Fig. 1 and Table 3c). Note that also in tetragonal NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (O'Connor & Dale, 1966) and orthorhombic FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (Baur, 1964a), NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O and MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (Baur, 1964b) two of the water O atoms coordinated to the metal ion accept hydrogen bonds to form tetrahedral water environments instead of the predominant trigonal arrangement.

We thank Dr J.-O. Lundgren for valuable discussions concerning the computations and Mr H. Karlsson for his expert technical assistance.

## References

- BAUR, W. H. (1964a). *Acta Cryst.* **17**, 1167–1174.  
 BAUR, W. H. (1964b). *Acta Cryst.* **17**, 1361–1369.  
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 72–79. Birmingham: Kynoch Press.  
 LUNDGREN, J.-O. (1979). *Crystallographic Computer Programs*. Report UUIC-B13-04-04. Institute of Chemistry, Univ. of Uppsala.  
 O'CONNOR, B. H. & DALE, D. H. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 705–709.  
 PAWLEY, G. S. (1972). *Advances in Structure Research by Diffraction Methods*, Vol. 4, edited by W. HOPPE & R. MASON, pp. 1–64. Oxford: Pergamon Press.  
 SUTOR, D. J. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 72.  
 ZALKIN, A., RUBEN, H. & TEMPLETON, D. H. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 1219–1224.

*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 968–971

Structure de la Phase Ordonnée du Sesquiséléniure de Gallium, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

PAR G. GHÉMARD, S. JAULMES, J. ETIENNE ET J. FLAHAUT

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

(Reçu le 27 janvier 1983, accepté le 13 mai 1983)

**Abstract.**  $M_r = 376.32$ , monoclinic,  $Bb$ ,  $a = b = 6.66$  (1),  $c = 11.65$  (1) Å,  $\gamma = 108.12$  (1)°,  $V = 491.1$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m$ (flotation) = 4.95 (2),  $D_x = 5.09$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 328$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 656$ , room temperature. The entirely ordered monoclinic phase of Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> is a superstructure of the basic distorted sphalerite-type. The structure has been solved by Fourier methods and refined by full-matrix least-squares calculations, to a final  $R = 0.067$ , for 804 observed reflexions collected with a four-circle diffractometer. Ordering of metal vacancies involves two different Se-atom surroundings, infinite chains of vacancies, running in the **b** direction, and the particular stacking sequence *abca'b'c'* derived from *ABC* cubic close packing, for Ga atoms.

**Introduction.** Le sesquiséléniure de gallium Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, dont la structure dérive du type de la blende, se présente sous différentes formes, suivant le traitement thermique subi par l'échantillon considéré (Palatnik & Belova, 1965; Eholié, 1971). En reprenant cette étude, nous avons observé soit un désordre total entre les sites lacunaires et les sites occupés par le gallium, dans le réseau cubique de la blende, soit une mise en ordre des sites lacunaires dans une maille de surstructure de symétrie monoclinique. La maille du sous-réseau de la blende subit une déformation qui augmente avec le degré d'ordre, tout en restant peu accentuée: le sous-réseau devient quadratique, avec  $1 < c/a < 1,015$ . Parallèlement, il se produit une augmentation des intensités des réflexions de structure complémentaire,

celle-ci étant définie suivant la nomenclature de Buerger (1959). Lorsque la mise en ordre est peu avancée, il apparaît des phénomènes de diffusion visibles sur certaines réflexions (Ghémard, Ollitrault-Fichet & Flahaut, 1976).

Nous présentons ici la résolution de la surstructure de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , totalement ordonné, à partir d'un monocristal isolé d'une préparation trempée depuis l'état liquide (1473 K), puis ayant subi un recuit de 200 h à 823 K.

**Partie expérimentale.** Les mailles de sous-structure, quadratique et de surstructure, monoclinique, ont été préalablement établies à partir de diagrammes de Weissenberg (Ghémard *et al.*, 1976). La Fig. 1 montre les orientations relatives des deux mailles, dans l'espace direct. Les extinctions observées pour le réseau de la surstructure sont en accord avec celles des groupes d'espace  $Bb$  et  $B2/b$ . On n'observe aucun phénomène de diffusion sur les réflexions.

Cristal étudié: de forme irrégulière, oblongue, de 80  $\mu\text{m}$  dans sa plus petite dimension et de 140  $\mu\text{m}$  dans sa plus grande. 15 réflexions ont été utilisées pour mesurer et affiner les paramètres de la maille ( $0 < \theta < 30^\circ$ ). Les réflexions de la sous-structure et celles, suffisamment intenses pour être enregistrées, de la structure complémentaire, ont été mesurées sur un diffractomètre quatre cercles Nonius, radiation  $\text{Mo K}\alpha$ ,  $\sin \theta/\lambda \leq 0,75 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $-9 < h < 9$ ,  $0 < k < 9$ ,  $0 < l < 15$ ; deux réflexions de référence (020, 220), écart-type relatif sur l'instabilité  $\sigma_i = 0,03$ ; 875 réflexions mesurées, 822 avec  $I > 2,5\sigma(I)$ , 53 non observées; facteurs de Lorentz et de polarisation; intensités mises à l'échelle absolue suivant la méthode statistique de Wilson. Les facteurs de diffusion: ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Correction d'absorption, le cristal ayant été assimilé à une sphère de rayon 85  $\mu\text{m}$ ,  $\mu R = 3$ .

Parmi les deux groupes d'espace possibles,  $Bb$  et  $B2/b$ , seul le groupe  $Bb$ , non centrosymétrique, est compatible avec l'existence d'un site lacunaire en accord avec les positions des sites métalliques de la

blende. Nous avons réalisé un premier cycle d'affinement par la méthode des moindres carrés, en utilisant un programme dérivant de celui de Busing, Martin & Levy (1962). Les affinements [fonction minimisée  $\sum w(\Delta F)^2$ ,  $w = 1/\sigma^2(F)$ ] sont effectués avec l'ensemble des  $F_o$  de la surstructure, en imposant à tous les atomes (Ga et Se) les positions déduites des sites de la blende, sans préjuger de la position du site lacunaire de gallium, et en donnant une valeur commune, calculée par la méthode statistique de Wilson, aux facteurs d'agitation thermique. Seuls sont laissés variables les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes de gallium, ceux de sélénium restant fixes. L'affinement converge lentement à une valeur  $R = 0,26$  et met en évidence une grande disparité entre les facteurs d'agitation thermique de Ga(1) et de Ga(2) ( $0,86 \text{ \AA}^2$ ), d'une part, et de Ga(3) d'autre part, qui prend une valeur élevée ( $2,8 \text{ \AA}^2$ ), pouvant traduire la présence d'un site lacunaire.

En tenant compte des valeurs ainsi obtenue, on entreprend un deuxième cycle d'affinement avec un facteur d'agitation thermique général fixé à  $0,9 \text{ \AA}^2$ , avec un facteur de multiplicité faible ( $m = 0,10$ ) sur le site Ga(3). Le facteur  $R$  prend alors une valeur de  $0,19$  et le facteur de multiplicité de Ga(3) reste très faible ( $m = 0,07$ ). Ce site est alors considéré comme une lacune dans les affinements suivants. L'amélioration de l'accord entre les facteurs de structure observés et calculés nécessite, dans une deuxième phase des calculs, l'affinement des coordonnées des sites de gallium ainsi que des sites de sélénium. Le facteur  $R$  se stabilise à la valeur  $0,076$ . L'introduction de facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes conduit à un  $R = 0,068$ ,  $R_w = 0,073$  et  $S = 13,6$  pour les 822 réflexions indépendantes compte tenu de la dispersion et de la diffusion anormale, et aux paramètres atomiques rassemblés dans le Tableau 1; \* dernière carte de Fourier différence:  $\Delta\rho = 2,55-3,15 \text{ e \AA}^{-3}$ ; programmes utilisés: *ORXFLS* (Busing, 1971), *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964).

\* 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 38584: 7 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.

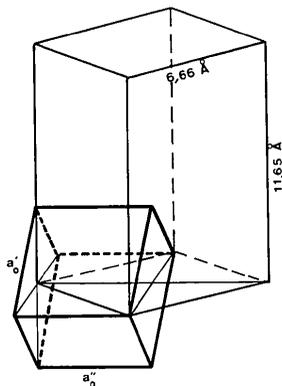


Fig. 1.  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , forme ordonnée: maille de sous-structure (trait gras) et maille de surstructure (trait fin).

Tableau 1. Coordonnées ( $x, y, z$ ) des atomes dans  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , ordonné, et coordonnées ( $x_o, y_o, z_o$ ) correspondant aux sites théoriques de la blende, rapportées au même système d'axes orthornormé (les écarts types sont donnés entre parenthèses)

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$	$x_o$	$y_o$	$z_o$
Se(1)	0,3589 (6)	0,1073 (8)	0,2572 (3)	0,71 (6)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
Se(2)	0,3688 (5)	0,1368 (7)	0,5793 (2)	0,64 (5)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,583
Se(3)	0,3322 (5)	0,1116 (5)	0,9182 (2)	0,45 (6)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,917
Ga(1)	0	0	0,5798 (2)	0,53 (7)	0	0	0,583
Ga(2)	-0,0301 (8)	-0,0033 (10)	0,2432 (2)	0,36 (6)	0	0	$\frac{1}{4}$
□ Ga					0	0	0,917

**Discussion.** La surstructure de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (Fig. 2). Chacun des atomes de gallium indépendants possède un environnement tétraédrique caractérisé par l'existence de trois liaisons Ga—Se à peu près équivalentes (2,46 Å en moyenne) et d'une liaison plus courte (2,32 Å). Les atomes de sélénium présentent deux types d'environnements très distincts. Les uns, Se(1) et Se(3), sont liés à trois atomes de gallium situés sur trois des sommets du tétraèdre qui les entourerait normalement dans le type blende, avec des distances Ga—Se homogènes, de 2,46 Å en moyenne. L'autre, Se(2), n'est entouré que de deux atomes de gallium, situés à des distances nettement plus courtes (2,32 Å), l'angle Ga—Se—Ga étant égal à  $104,06^\circ$ . Les tétraèdres constitués de deux atomes de gallium et de deux lacunes ont des sommets en commun et sont disposés de telle façon qu'il apparait des chaînes lacune—lacune dans la direction de l'axe  $b$ . Les distances et les angles interatomiques principaux sont rassemblés dans le Tableau 2.

Lorsque  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  est obtenu par trempe depuis l'état liquide et ne subit pas de recuit, il possède une structure cubique, dans laquelle les environnements de tous les atomes, et ceux de sélénium en particulier, peuvent être

Tableau 2. Distances interatomiques en Å et angles de liaisons ( $^\circ$ ) (les écarts types sont entre parenthèses)

Environnement du gallium			
Ga(1)—Se(1)	2,466 (5)	Ga(2)—Se(1)	2,464 (5)
Ga(1)—Se(2)	2,338 (5)	Ga(2)—Se(1)	2,468 (5)
Ga(1)—Se(3)	2,422 (4)	Ga(2)—Se(2)	2,316 (5)
Ga(1)—Se(3)	2,477 (5)	Ga(2)—Se(3)	2,454 (5)
Environnement du sélénium			
Se(1)—Ga(1)	2,466 (5)	Se(3)—Ga(1)	2,422 (4)
Se(1)—Ga(2)	2,464 (5)	Se(3)—Ga(1)	2,477 (5)
Se(1)—Ga(2)	2,468 (5)	Se(3)—Ga(2)	2,454 (5)
		Se(2)—Ga(1)	2,338 (5)
		Se(2)—Ga(2)	2,316 (5)
Ga(2)—Se(1)—Ga(1)	106,7 (2)	Se(3)—Ga(1)—Se(3)	103,1 (1)
Ga(2)—Se(1)—Ga(2)	104,8 (1)	Se(3)—Ga(1)—Se(1)	107,9 (2)
Ga(1)—Se(1)—Ga(2)	108,5 (2)	Se(1)—Ga(1)—Se(3)	101,9 (2)
Ga(2)—Se(2)—Ga(1)	104,1 (2)	Se(2)—Ga(2)—Se(3)	112,0 (2)
Ga(2)—Se(3)—Ga(1)	104,1 (2)	Se(2)—Ga(2)—Se(1)	113,2 (2)
Ga(1)—Se(3)—Ga(2)	107,3 (2)	Se(2)—Ga(2)—Se(1)	110,1 (2)
Ga(1)—Se(3)—Ga(1)	102,3 (1)	Se(3)—Ga(2)—Se(1)	108,2 (2)
Se(2)—Ga(1)—Se(3)	114,1 (1)	Se(3)—Ga(2)—Se(1)	108,1 (2)
Se(2)—Ga(1)—Se(1)	109,8 (2)	Se(1)—Ga(2)—Se(1)	104,9 (1)
Se(2)—Ga(1)—Se(3)	118,9 (2)		

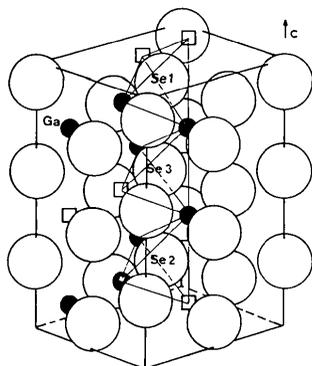


Fig. 2. Maille de surstructure de  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ; environnements des atomes de sélénium par des tétraèdres formés d'atomes de gallium et de lacunes.  $a = b = (a_0'^2 + a_0''^2)^{1/2}$ ;  $c = 3a_0'\sqrt{2}/2$ .

considérés comme parfaitement tétraédriques, les atomes de gallium étant répartis de façon désordonnée sur tous les sites métalliques de la blende. Par contre, la mise en ordre des lacunes de gallium, telle qu'on l'observe dans le cristal étudié ici, fait disparaître l'isotropie des environnements, en créant comme nous l'avons vu précédemment, deux types bien distincts d'environnements pour les atomes de sélénium. Cette anisotropie conduit à une différenciation entre les liaisons Ga—Se et à un faible déplacement de tous les atomes par rapport à leur position idéale dans un réseau de type blende. Elle se traduit, finalement, par une diminution de la symétrie du sous-réseau cubique qui devient quadratique.

Les surstructures de réseaux très symétriques comme celui de la blende sont, en général, peu aisées à décrire, hormis par une approche ponctuelle au niveau des environnements de chaque atome. Il nous est apparu, finalement, intéressant d'étudier la distribution des lacunes au niveau de l'édifice cristallin, en nous référant au mode d'empilement caractéristique  $ABCA$  du sous-réseau. La différenciation des sites, entre sites lacunaires et sites occupés ne permet plus, évidemment, de retrouver directement cette périodicité, car les lacunes d'une première couche  $A$  (ou  $B$ , ou  $C$ ) prise comme couche de référence ne se projettent pas sur des lacunes de la couche  $A$  (ou  $B$  ou  $C$ ) suivante. Ceci est vrai quel que soit l'axe d'empilement choisi correspondant à l'un des quatre axes ternaires du cube de la blende. Cependant, si l'on prend la série des couches de ce type qui sont parallèles à la face  $B$  de la maille monoclinique de surstructure, on observe que la répartition des lacunes, dans chaque couche prise séparément, s'y fait d'une même manière particulière et caractéristique et dont le schéma est représenté sur la Fig. 3.

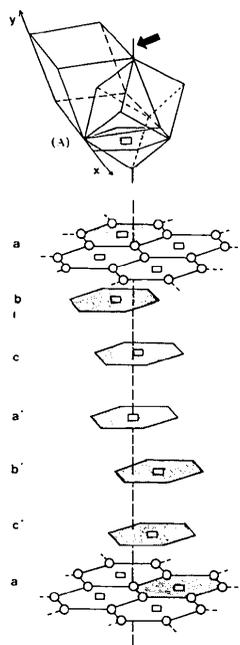


Fig. 3. Organisation des lacunes (voir le texte).

Dans chacune des couches successives notées:  $a, b, c, a', b'$  ... dérivant de l'empilement  $ABC$ , cette répartition se fait selon une symétrie d'ordre 6, chaque lacune étant entourée de six atomes de gallium situés aux sommets d'un hexagone plan régulier (si l'on ne tient pas compte des déformations du sous-réseau et des faibles déplacements des atomes par rapport aux positions idéales de la blende). Ainsi, dans le plan, la distribution des lacunes correspond à la règle de leur éloignement maximal, statistiquement possible pour une répartition hexagonale avec un rapport  $Ga/\square = 2$ . Par contre, lorsqu'on passe d'une couche à la couche suivante, la distance séparant deux lacunes est la plus courte possible entre deux sites équivalents d'un réseau blende: elle est égale à l'arête des tétraèdres d'environnement caractéristiques de cette structure et conduit à l'existence de sites de sélénium entourés de deux atomes de gallium seulement et de deux lacunes. C'est de cette manière que se forment des chaînes lacunaires infinies, dans la direction de l'axe  $b$  de la maille de la surstructure monoclinique.

L'empilement des couches  $a, b, c, a', b'$  ... s'effectue de telle façon qu'il faut faire intervenir six couches successives pour retrouver une couche dont les atomes et les lacunes se projettent respectivement sur les atomes et les lacunes de la première couche. Dans  $Ga_2Se_3$ , forme ordonnée, il existe ainsi une séquence d'empilement  $abca'b'c'$  — selon un axe dérivant d'un axe d'ordre 3 du sous-réseau cubique de type blende, avec une période de l'ordre de 18 Å selon cet axe. Cette description de la mise en ordre gallium-lacunes permet ainsi de retrouver certaines caractéristiques des réseaux de type blende qui n'apparaissent pas directement dans la maille monoclinique de la surstructure.

Nous approfondissons actuellement, à l'aide des rayons X et de la microscopie électronique, l'étude de cristaux de  $Ga_2S_3$  obtenus lors de recuits à des températures supérieures à 823 K qui présentent des phénomènes d'ordre partiel, associés à l'existence de défauts de réseau répétés.

Au moment où nous publions, nous prenons connaissance d'un travail récent concernant la structure de  $\beta$ - $Ga_2Se_3$  (Lübbbers & Leute, 1982). Ce travail décrit la structure de  $Ga_2Se_3$  réalisée à partir de diagramme de poudre. Il s'agit d'une résolution semi-quantitative où les positions des atomes n'ont pas été affinées et occupent les sites de la blende.

#### Références

- BUERGER, J. (1959). *Vector Space*. New York: John Wiley.  
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 EHOLIÉ, R. (1971). Thèse, Abidjan.  
 GHÉMARD, G., OLLITRAULT-FICHET, R. & FLAHAUT, J. (1976). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, **282**, 831–833.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Tome III. Birmingham: Kynoch Press.  
 LÜBBERS, D. & LEUTE, V. (1982). *J. Solid State Chem.* **43**, 329–345.  
 PALATNIK, L. S. & BELOVA, E. K. (1965). *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **1**, 1883–1885.

*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 971–974

## Sur les Composés III–V–VI: Etude Structurale du Disulfure d'Antimoine et de Thallium, $TlSbS_2$

PAR N. REY, J. C. JUMAS, J. OLIVIER-FOURCADE ET E. PHILIPPOT

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

(Reçu le 21 juin 1982, accepté le 17 mai 1983)

**Abstract.**  $M_r = 390.2$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 6.123$  (6),  $b = 6.293$  (10),  $c = 11.838$  (13) Å,  $\alpha = 101.34$  (7),  $\beta = 98.39$  (5),  $\gamma = 103.21$  (19)°,  $Z = 4$ ,  $V = 427$  Å<sup>3</sup>,  $D_m$  (pycnometry) = 6.09,  $D_x = 6.07$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 45.17$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1000$ . The crystal structure was solved by the symbolic addition method and refined by least squares to a final  $R = 0.064$ ,  $R_w = 0.097$  (1160 observed

reflections). The structure is built up from sheets, parallel to the (010) plane, formed by  $SbS_4E$  trigonal bipyramids which are linked together. Sb atoms have four bonds to S atoms of 2.41–2.96 Å. The Sb lone pair of electrons ( $E$ ) is stereochemically active. These sheets are linked together by weak  $Tl \cdots S$  (3.50–3.66 Å),  $Tl \cdots Sb$  (3.60–3.73 Å) and  $Tl \cdots Tl$  (3.62 Å) interactions.