

MCCARLEY, R. E. & BROWN, T. M. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 1232–1236.  
 MÜLLER, U. (1971). *CADLP. Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten*. Univ. Marburg, Bundesrepublik Deutschland.

SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. Programm zur Kristallstrukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.  
 SHISHKIN, N. YA., ZHARSKII, I. M. & NOVIKOV, G. I. (1981). *J. Mol. Struct.* **73**, 249–252.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 296–298.

*Acta Cryst.* (1984). **C40**, 917–919

## Structure de l'Heptasulfure de Pentaindium et d'Hémiétain, $\text{In}_5\text{Sn}_{0.5}\text{S}_7$

PAR A. LIKFORMAN, M. GUITTARD ET S. JAULMES

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

(Reçu le 26 octobre 1983, accepté le 27 janvier 1984)

**Abstract.**  $M_r = 857.6$ , monoclinic,  $P2_1/m$ ,  $a = 9.047$  (2),  $b = 17.013$  (2),  $c = 3.873$  (1) Å,  $\gamma = 101.72$  (5)°,  $V = 583.7$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_m = 4.89$ ,  $D_x = 4.88$  Mg m<sup>-3</sup>, Mo  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 12.7$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 764$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.065$  for 1657 independent reflexions.  $\text{In}_5\text{Sn}_{0.5}\text{S}_7$  has the same structure as  $\text{In}_6\text{S}_7$ , in which the  $\text{In}^+$  is substituted by  $\frac{1}{2}$   $\text{Sn}^{2+}$ . The three trivalent In atoms have an octahedral environment. The two atoms of the In–In pair have a fourfold coordination. The Sn atom lies inside a monocapped trigonal prism of S atoms.

**Introduction.** La possibilité de faire cristalliser des sulfures d'indium (et en particulier le nouveau sulfure  $\text{In}_5\text{S}_4$ ) en présence d'un large excès d'étain fondu (Wadsten, Arnberg & Berg, 1980) nous a conduit à entreprendre l'étude du ternaire In–Sn–S et à rechercher la formation éventuelle de nouvelles espèces cristallines. Au cours de ce travail, nous avons montré tout d'abord l'existence d'une nouvelle phase de composition proche de  $\text{In}_6\text{S}_7$ , et à laquelle la structure conduit à attribuer la formule  $\text{In}_5\text{Sn}_{0.5}\text{S}_7$ .

Cette phase possède le type structural de  $\text{In}_6\text{S}_7$ : soit trois atomes d'indium trivalent, une paire indium–indium et un atome d'indium monovalent; un domaine d'homogénéité existe de l'une à l'autre de ces deux compositions par substitution de l'indium monovalent de  $\text{In}_6\text{S}_7$  par  $\frac{1}{2}$  étain divalent. Tout indium monovalent de  $\text{In}_6\text{S}_7$  disparaît à ce moment, et la phase  $\text{In}_5\text{Sn}_{0.5}\text{S}_7$  représente nécessairement la composition extrême du domaine.

**Partie expérimentale.** Les monocristaux sont extraits d'une masse polycristalline de ce composé, préparé par union des trois éléments en ampoule scellée sous vide. La température est portée lentement à 1173 K et maintenue 24 h. Ce chauffage est suivi d'un refroidisse-

ment lent. Les cristaux sont noirs d'aspect brillant et se présentent sous forme de parallélépipèdes. Cristal utilisé:  $500 \times 30 \times 25$  µm. Nonius CAD-4 diffractomètre automatique. Les paramètres cristallins affinés à l'aide de 15 réflexions indépendantes ( $7^\circ < \theta < 22^\circ$ ). La masse volumique mesurée par pycnométrie à 293 K. Les conditions d'extinctions relevées sur les clichés de Weissenberg ( $00l: l = 2n$ ) conduisent au groupe spatial  $P2_1$  ou  $P2_1/m$ ; la répartition statistique des facteurs de structure normalisés en fonction de leur intensité nous a fait opter pour le groupe centrosymétrique  $P2_1/m$ . Enregistrement de 2280 réflexions indépendantes par symétrie effectué à la température ambiante (293 K), Mo  $K\alpha$ . Stabilité des mesures contrôlée par la mesure périodique de trois réflexions choisies comme référence ( $231, \bar{2}31, 002$ ); intensité de chaque réflexion de référence mesurée 39 fois; écart-type relatif sur l'instabilité des mesures d'intensité:  $\sigma_i = 0,037$ . 1657 réflexions d'intensités  $I > 3\sigma(I)$  conservées;  $\sin \theta/\lambda < 0,746$  Å<sup>-1</sup> ( $0 < h < 13$ ;  $0 < k < 24$ ;  $0 < l < 5$ ). Intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Une correction d'absorption effectuée au moyen du programme de J. A. Ibers, d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965). Les facteurs de structure normalisés calculés en utilisant comme facteur d'agitation thermique celui qui est obtenu par la méthode statistique de Wilson (1942), soit  $B = 1,15$  Å<sup>2</sup>. Les 477 facteurs de structure normalisés de valeur supérieure à 1,20 sont introduits dans *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980), pour calculer leurs phases. Une série de Fourier, calculée à partir des phases de la solution qui a la figure de mérite la plus élevée, fait apparaître, dans l'unité asymétrique, cinq pics de poids élevé qui ont été attribués à l'indium et trois pics de moindre poids, considérés comme du soufre. Une série de Fourier des différences effectuée à

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes (Å<sup>2</sup>)*Pour tous les atomes,  $z = \frac{1}{4}$ ;  $B_{\text{eq}} = \frac{2}{3}\pi^2 \sum U_{ij}$ .

	x	y	$B_{\text{eq}}$
In(1)	0,1450 (2)	0,9527 (1)	0,86 (1)
In(2)	0,8284 (2)	0,4665 (1)	1,53 (2)
In(3)	0,5238 (2)	0,6048 (1)	1,07 (2)
In(4)	0,5687 (2)	0,1251 (1)	2,05 (3)
In(5)	0,3161 (2)	0,1892 (1)	1,20 (2)
Sn	0,9692 (4)	0,2753 (2)	1,47 (2)
S(1)	0,6640 (6)	0,9957 (4)	1,00 (2)
S(2)	0,0329 (7)	0,5911 (4)	1,44 (2)
S(3)	0,0561 (6)	0,0912 (3)	0,73 (1)
S(4)	0,6152 (6)	0,3439 (3)	1,05 (2)
S(5)	0,3317 (7)	0,4681 (4)	1,00 (2)
S(6)	0,2504 (7)	0,8221 (4)	1,21 (3)
S(7)	0,7444 (6)	0,7268 (3)	1,04 (2)

Tableau 2. *Distances interatomiques (Å) et leurs écarts-type*

In(1)—S(6)	2,590 (6)	In(4)—In(5)	2,724 (3)
In(1)—S(1)	2,625 (4) (×2)	In(4)—S(1)	2,523 (6)
In(1)—S(3)	2,640 (6)	In(4)—S(6)	2,577 (5) (×2)
In(1)—S(3)	2,658 (4) (×2)	In(4)—S(1)	3,263 (5) (×2)
In(2)—S(2)	2,515 (7)	In(5)—In(4)	2,724 (3)
In(2)—S(4)	2,537 (6)	In(5)—S(7)	2,532 (4) (×2)
In(2)—S(2)	2,605 (5) (×2)	In(5)—S(3)	2,592 (5)
In(2)—S(5)	2,782 (4) (×2)	In(5)—S(4)	3,370 (6)
In(3)—S(4)	2,556 (4) (×2)	Sn—S(2)	2,988 (6) (×2)
In(3)—S(7)	2,571 (6)	Sn—S(6)	3,018 (6) (×2)
In(3)—S(5)	2,605 (6)	Sn—S(7)	3,241 (5) (×2)
In(3)—S(5)	2,768 (4) (×2)	Sn—S(3)	3,381 (6)

partir des phases de ces atomes permet de placer les autres atomes de soufre et l'atome d'étain. Un affinement sur le facteur de multiplicité de cet atome montre qu'il n'occupe son site que dans une proportion de  $\frac{1}{2}$ . Ce résultat est en accord avec le dosage de l'étain dans ce composé par sonde de Castaing qui donne une teneur atomique de  $3,9 \pm 0,9\%$ ; teneur atomique théorique: 4%. Ces positions atomiques sont introduites dans le programme *ORXFLS* de Busing (1971). Les facteurs de structure sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Après plusieurs cycles d'affinements, les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont introduits pour tous les atomes. Les facteurs de structure observés sont alors corrigés du phénomène de l'extinction secondaire, sensiblement isotrope pour le cristal choisi et du type I défini par Becker & Coppens (1975) (cristal mosaïque). La distribution angulaire est gaussienne autour de la valeur moyenne et son écart-type vaut  $144''$ .  $R = 0,065$  pour 1657 réflexions indépendants compte tenu de la dispersion et de la diffusion anormale,  $S = 17,24$ ,  $R_w = 0,065$ ;  $w_F = 1/\sigma^2(F)$ . Dans le dernier cycle d'affinement  $(\Delta/\sigma)_{\text{moyenne}} = 0,048$  et  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 1,03$ . Les fluctuations de la densité électronique sur la dernière carte de Fourier différence atteignent  $5 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ .

**Discussion.** Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotropes sont donnés dans le Tableau 1, les distances interatomiques dans le Tableau 2.\*

Tous les atomes sont situés dans le plan de symétrie du groupe  $P2_1/m$  (Fig. 1).

Les atomes In(1), In(2) et In(3) sont entourés chacun de six atomes de soufre, situés à une distance moyenne de 2,64 Å, la distance In—S la plus courte étant de 2,52 Å et la plus longue 2,78 Å. Ces atomes forment donc des octaèdres assez réguliers.

Les atomes In(4) et In(5) forment une paire; la distance In—In est de 2,72 Å. Cette distance est comparable à celle trouvée dans  $\text{In}_6\text{S}_7$  (2,74 Å) (Hogg & Duffin, 1967). Les atomes In(4) et In(5) ont un environnement tétraédrique assez régulier formé d'un atome d'indium et de trois atomes de soufre. Les atomes de soufre sont à une distance moyenne de 2,56 Å. Deux autres atomes de soufre situés à 3,26 Å de In(4) sont trop éloignés pour être considérés comme faisant partie de l'environnement immédiat; ils semblent, toutefois, solliciter cet atome suffisamment pour être responsables de son facteur d'agitation thermique ( $2,05 \text{ Å}^2$ ) plus élevé que ceux des autres atomes d'indium. La situation de l'atome In(4) est donc intermédiaire entre les deux types d'environnement les plus courants de l'indium: l'environnement tétraédrique et l'environnement octaédrique.

Chaque fois qu'un atome d'indium se trouve dans cette situation, on observe ce phénomène d'augmentation de son facteur d'agitation thermique par rapport

\* 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 39230: 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.

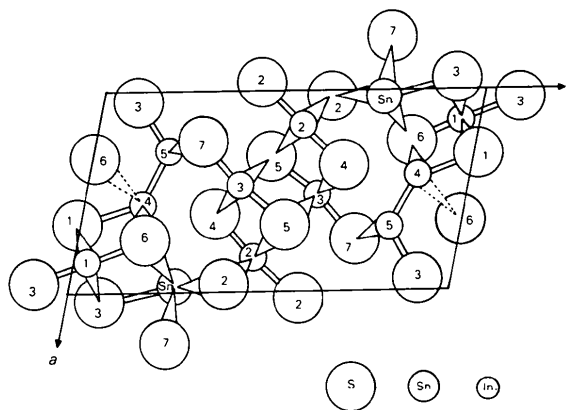


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à la direction c. Les atomes ont une cote  $z = \frac{1}{4}$  ou  $\frac{3}{4}$ .

aux autres atomes d'indium présents; ainsi dans  $\text{In}_6\text{Se}_7$  (Hogg, 1971) pour In(1), dans  $\text{In}_4\text{Se}_3$  (Likforman & Etienne, 1972) pour In(5) et dans  $\text{In}_6\text{La}_{10}\text{O}_6\text{S}_{17}$  (Gastaldi, Carré & Pardo, 1982) pour In(3).

L'étain divalent est à l'intérieur d'un prisme à base triangulaire dont les six sommets sont occupés par les atomes de soufre; un septième atome de soufre se situe en avant de l'une des faces latérales du prisme (prisme monocapé), à une distance plus grande. Le fait que son site ne soit occupé qu'une fois sur deux, en désordre statistique dans le cristal, fait que les atomes de soufre qui l'entourent [S(2), S(6), S(7)] ont des facteurs d'agitation thermique plus élevés que les autres atomes de soufre. Leur image moyenne est, en effet, un peu plus floue puisqu'ils entourent tantôt une lacune et tantôt un atome d'étain et que leur position n'est pas la même dans les deux cas. Cela confirme le désordre statistique du site de l'étain.

#### Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.  
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.  
 GASTALDI, L., CARRÉ, D. & PARDO, M. P. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2365–2367.  
 HOGG, J. H. C. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1630–1634.  
 HOGG, J. H. C. & DUFFIN, W. J. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 111–118.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press.  
 LIKFORMAN, A. & ETIENNE, J. (1972). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **275**, 1097–1100.  
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.  
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.  
 WADSTEN, T., ARNBERG, L. & BERG, J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2220–2223.  
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature (London)*, **150**, 151–152.

*Acta Cryst.* (1984). **C40**, 919–922

## Tribarium Strontium Diruthenate(V), $\text{Ba}_3\text{SrRu}_2\text{O}_9$ , a Rietveld Refinement of Neutron Powder Diffraction Data

BY H. W. ZANDBERGEN AND D. J. W. IJDO

*Gorlaeus Laboratories, State University, Leiden, PO Box 9502, 2300 RA Leiden, The Netherlands*

(Received 28 September 1983; accepted 31 January 1984)

**Abstract.**  $M_r = 845.83$ , monoclinic,  $C2/c$ ,  $Z = 4$ . At room temperature:  $a = 5.9614$  (2),  $b = 10.3054$  (3),  $c = 15.0763$  (7) Å,  $\beta = 91.181$  (2)°,  $V = 926.02$  (7) Å<sup>3</sup>,  $D_x = 6.067$  (1) Mg m<sup>-3</sup>. At 4.2 K:  $a = 5.9548$  (2),  $b = 10.2740$  (3),  $c = 15.0129$  (6) Å,  $\beta = 91.687$  (2)°,  $V = 918.09$  (6) Å<sup>3</sup>,  $D_x = 6.119$  (1) Mg m<sup>-3</sup>. The structure has been refined by Rietveld analysis of powder neutron diffraction data recorded at room temperature [ $\lambda = 2.5930$  (3) Å,  $R_I = 2.08$ ,  $R_p = 4.78$ ,  $R_{wp} = 5.67\%$ ] and at 4.2 K [ $\lambda = 2.5904$  (3) Å,  $R_I = 1.68$ ,  $R_p = 4.95$ ,  $R_{wp} = 5.65\%$ ], both for 217 reflections. The structure at both temperatures is of a modified hexagonal  $\text{BaTiO}_3$  type.  $\text{BaO}_3$  layers are stacked ( $hcc$ )<sub>2</sub> resulting in pairs of face-sharing octahedra, which share corners with single octahedra. The Sr atoms are located in the single octahedra and the Ru atoms in the face-sharing ones. All octahedra are tilted about an axis parallel to  $b$ .

**Introduction.** The preparation, crystal structure determination and solubility test in water at elevated temperatures and pressures form part of a research programme to investigate compounds with perovskite

or related structures for their properties as a host lattice for nuclear waste.  $\text{Ba}_3\text{SrRu}_2\text{O}_9$  is reported to adopt a monoclinically distorted  $6L$   $\text{BaTiO}_3$  structure (Darriet, Drillon, Villeneuve & Hagenmuller, 1976), which was deduced from X-ray diffraction. Recently Treiber, Kemmler-Sack & Ehmann (1982) reported that the pure compound could not be prepared.

**Experimental.** AR starting materials  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  and Ru thoroughly mixed in an agate mortar in the appropriate ratio; mixture heated at 1073 K for 1 d and at 1273 K for 3 d, both in air; after grinding, product was sealed in a platinum capsule and heated at 1473 K for one week. X-ray powder diffraction pattern obtained with a Philips PW 1050 diffractometer; all lines could be indexed with a monoclinic unit cell; systematically absent reflections suggest space groups  $C2/c$  and  $Cc$ , in accordance with electron diffraction data (Siemens Elmiskop 102 electron microscope, double tilt, lift cartridge, 100 kV). Since no single crystals were available Rietveld's (1969) method was used for refinement of neutron powder diffraction data;  $5^\circ < 2\theta < 163^\circ$  in steps of  $0.1^\circ$ ; neutrons at room