

## Références

- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* A31, 417–425.
- BELYAEV, I. N., DOROSHENKO, A. K. & NESTEROV, A. A. (1971). *Russ. J. Inorg. Chem.* 16, 1389–1390.
- BROWER, W. S., PARKER, H. S., ROTH, R. S. & WARING, J. L. (1972). *J. Cryst. Growth*, 16, 115–120.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Rapport ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* 18, 1035–1038.
- FILOWITZ, M., KLEMPERER, W. G. & SCHUM, W. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* 100, 2580–2581.
- FUCHS, J., HARTL, H., HUNNIUS, W.-D. & MAHJOUR, S. (1975). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 644.
- GATEHOUSE, B. M., JENKINS, C. E. & MISKIN, B. K. (1983). *J. Solid State Chem.* 46, 269–276.
- GATEHOUSE, B. M. & LEVERETT, P. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 2107–2112.
- GATEHOUSE, B. M., LLOYD, D. J. & MISKIN, B. K. (1972). *Natl. Bur. Stand. US Spec. Publ.* 364, pp. 15–27.
- GATEHOUSE, B. M. & MISKIN, B. K. (1975a). *J. Solid State Chem.* 15, 274–282.
- GATEHOUSE, B. M. & MISKIN, B. K. (1975b). *Acta Cryst.* B31, 1293–1299.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KREBS, B. & PAULAT-BÖSCHEN, I. (1982). *Acta Cryst.* B38, 1710–1718.
- MAIN, P., WOLFFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J.-P. (1974). *MULTAN74. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain-La-Neuve, Belgique.
- RAGHUCHANDRA KINI, M., UDUPA, M. R. & ARAVAMUDAN, G. (1973). *Curr. Sci.* 42, 536–537.
- SAXENA, R. S. & MITTAL, M. L. (1964). *Indian J. Chem.* 2, 30–32.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* A32, 751–757.
- TOLÉDANO, P. & TOUBOUL, M. (1978). *Acta Cryst.* B34, 3547–3551.
- TOLÉDANO, P., TOUBOUL, M. & HERPIN, P. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1859–1863.
- TOUBOUL, M. & TOLÉDANO, P. (1975). *J. Appl. Cryst.* 8, 398–400.
- TOUBOUL, M., TOLÉDANO, P. & PEREZ, G. (1974). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 278, 417–419.

*Acta Cryst.* (1984). C40, 1655–1658

## Structure du Trisulfure d'Antimoine et de Trithallium, $Tl_3SbS_3$

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

Laboratoire de Chimie des Matériaux ERA 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 30 mars 1984, accepté le 2 mai 1984)

**Abstract.**  $M_r = 831.04$ , rhombohedral,  $R3m$ ,  $a = 9.519(5)$ ,  $c = 7.364(3)$  Å,  $V = 578(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 3$ ,  $D_m = 7.16$ ,  $D_x = 7.10$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Mo K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 67.01$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1000$ , room temperature,  $R = 0.041$  for 185 observed reflections. The structure of  $Tl_3SbS_3$  is characterized by a very high activity of the  $5s^2$  lone pair of the antimony(III) atom, with 3 + 3 coordination by sulphur atoms. The  $SbS_3$  groups are strongly bound to three Tl atoms, through Sb—S—Tl bridges, to give  $Tl_3SbS_{12}$  groups. The three-dimensional network of this structure is built up from hexagonal close packing of (Tl, S) atoms with intercalated Sb atoms.

**Introduction.** Dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux semiconducteurs, l'étude du système  $Tl_2S-Sb_2S_3$  (Bohac, Brönnimann & Gäumann, 1974; Botgros, Zbigli, Stepanov, Stanchu & Chumak, 1976) a permis de mettre en évidence l'existence de trois phases nouvelles correspondant aux formules:  $Tl_3SbS_3$ ,  $TlSbS_2$  et  $TlSb_5S_8$ .

L'étude physique relative au composé  $TlSbS_2$ , qui présente une fusion congruente (757 K) et un comportement électrique de type semiconducteur avec un gap de 1,7 eV, met l'accent sur des propriétés intéressantes de photoconductivité (Bohac *et al.*, 1974). Le caractère lamellaire marqué de ce composé illustré par sa cristallisation en plaquette mince est expliqué par sa structure (Rey, Jumas, Olivier-Fourcade & Philippot, 1983). Celle-ci met en évidence des feuillets infinis, faiblement reliés entre eux, construits par enchaînements de bipyramides trigonales  $SbS_4E$  [ $E =$  paire électronique non liée de l'antimoine(III)].

L'étude structurale du composé  $Tl_3SbS_3$ , également à fusion congruente (615 K), fait l'objet du travail que nous présentons ici. Les données cristallographiques préalablement publiées (système monoclinique avec  $a = 11,28$ ,  $b = 6,95$ ,  $c = 7,45$  Å,  $\beta = 104^\circ$ ; Botgros *et al.*, 1976) n'ont pu être confirmées.

**Partie expérimentale.** Monocristaux préparés (en tube de quartz scellé sous vide) à partir du mélange

Tableau 1. Paramètres finals pour  $\text{Tl}_3\text{SbS}_3$ 

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j.$$

	Position	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Sb	3(a)	0	0	0	1,56 (3)
Tl	9(a)	0,46143 (7)	-0,46143 (7)	0,0905 (4)	3,87 (3)
S	9(b)	0,7963 (4)	-0,7963 (4)	0,176 (1)	2,3 (2)

stoechiométrique  $3\text{Tl}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3$ , porté pendant quelques heures à une température de 650 K supérieure à sa température de fusion puis refroidi lentement à la vitesse de  $2 \text{ K h}^{-1}$ . Le produit se présente sous forme d'un culot fondu noir d'où se détachent facilement de petits éclats monocristallins.  $D_m$  par pycnométrie. L'étude préliminaire par diffraction X sur monocristal à l'aide d'une chambre de précession de Buerger nous a permis de mettre en évidence une maille de symétrie rhomboédrique, groupes d'espace  $R3$ ,  $R\bar{3}$ ,  $R32$ ,  $R3m$  ou  $R\bar{3}m$ . Paramètres cristallins affinés à l'aide des données du diagramme de diffraction X sur poudre (14 réflexions). Mesures d'intensité enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 utilisant la radiation  $K\alpha$  du Mo monochromatisée par graphite. Volume du cristal  $0,00132 \text{ mm}^3$ , mode de balayage  $\omega-2\theta$ , largeur de balayage  $1,20^\circ$ , vitesse de balayage: variable en fonction de l'intensité;  $4 < 2\theta < 60^\circ$ ;  $h$ : 0 à 13;  $k$ : 0 à 13;  $l$ : 0 à 10. Trois réflexions standards (stabilité:  $\pm 4\%$ ) prises comme références permettent de contrôler périodiquement la stabilité d'orientation du cristal et des intensités mesurées. Nombre de réflexions mesurées: 235; nombre de réflexions observées [ $\sigma(I)/I < 0,40$ ]: 185. Les intensités ainsi enregistrées ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et des effets dus à l'absorption, facteur de transmission varie de 0,127 à 0,361 (programme de calcul *DATAPH*; Coppens & Hamilton, 1968). Positions des atomes lourds d'antimoine et de thallium déterminées à l'aide d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle dans deux groupes d'espace non centrosymétriques possibles:  $R3$  et  $R3m$ . L'origine suivant l'axe  $z$  définie par la côte de l'antimoine  $z = 0$ . Affinement des positions de ces atomes: Tl en 9(b) et Sn en 3(a) dans  $R3$ , suivi de séries de Fourier 'différence', permet de localiser l'atome de soufre indépendant en position 9(b). Vibrations thermiques anisotropes; dernier affinement (basé sur  $F$ ) converge vers  $R = 0,044$  pour 20 paramètres affinés. Sur la base de ces résultats un affinement conduit dans le deuxième groupe d'espace possible ( $R3m$ ) converge vers  $R = 0,041$  pour seulement 14 paramètres affinés. La comparaison de ces deux affinements permet d'avancer que  $R3m$  est le plus vraisemblable car les coordonnées atomiques finales obtenues dans  $R3$  ne diffèrent pas statistiquement de façon significative des coordonnées finales obtenues dans  $R3m$ .  $R_w = 0,049$ ,  $w = (\sigma + 0,01 F_o^2 + 0,001 \times F_o^3)^{1/2}$ . Rapport  $\Delta/\sigma = 0,001$ . Facteurs de diffusion

de tous les atomes corrigées de diffusion anormale (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974). Le Tableau 1 rassemble les positions atomiques finales et les facteurs de température correspondants.\*

**Discussion.** La structure de  $\text{Tl}_3\text{SbS}_3$  est caractérisée localement par la très grande activité stéréochimique de la paire libre de l'atome d'antimoine(III), en coordination 3 + 3, et l'existence de groupements  $\text{Tl}_3\text{SbS}_{12}$ , Figs. 1 et 2. L'arrangement tridimensionnel est, lui, constitué d'un empilement hexagonal compact d'atomes de soufre et de thallium, déformé par l'insertion d'atomes d'antimoine(III), Fig. 3.

Le Tableau 2 rassemble les distances et angles caractéristiques des environnements des atomes d'antimoine et de thallium par les atomes de soufre. L'atome d'antimoine présente un environnement de six atomes de soufre, toutefois trois sont à des distances nettement plus courtes (2,430 Å) que les trois autres (3,601 Å). On peut, en première approximation, ne tenir compte que des liaisons Sb-S fortes pour définir une coordination trois de l'atome d'antimoine: pyramide régulière à base triangulaire dont l'atome d'antimoine occupe le sommet (angles S-Sb-S =  $99,2^\circ$ ), Fig. 1. Cette configuration traduit une très grande activité stéréochimique de la paire libre,  $5s^2$ , de l'atome Sb, que l'on peut situer suivant l'axe de la pyramide, à l'opposé du plan des atomes de soufre les plus proches de cet atome. Les données Mössbauer relatives au noyau  $^{121}\text{Sb}$  confirment cette interprétation et sont tout à fait caractéristiques de ce type d'environnement (Rey, Jumas, Olivier-Fourcade & Philippot, 1984).

Toutefois, on ne peut négliger, dans l'environnement des atomes d'antimoine, les trois autres atomes de soufre situés à des distances de 3,601 Å, distance inférieure à la somme des rayons de van der Waals ( $r_s + r_{\text{sb}} = 3,85 \text{ Å}$ , Bondi, 1964).

Cette configuration 3 + 3 de l'atome d'antimoine par les atomes de soufre n'a été que très rarement rencontrée, si ce n'est dans quelques phases naturelles de même stoechiométrie telles que  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , formes pyrogryrite (Harker, 1936) et pyrostilpnite (Kutoglu, 1968) et à un degré moindre  $\text{CuPbSbS}_3$ , bournonite (Hellner & Leineweber, 1956).

Quant aux atomes de thallium, Fig. 2, ils présentent un environnement distordu de cinq atomes de soufre: trois étant à des distances nettement plus courtes, Tableau 2. Les trois longueurs Tl-S les plus courtes ( $\approx 3,03 \text{ Å}$ ), bien qu'inférieures à la somme des rayons ioniques (3,29 Å, Shannon, 1976), sont relativement

\* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et le diagramme de poudre indexé ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 39452: 4 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.

longues par rapport à celles rencontrées dans les composés où la paire électronique non liée du thallium(I) est très active:  $Tl_4SnS_3$  (Del Bucchia, Jumas, Philippot & Maurin, 1981),  $Tl_2Sn_2S_3$  (Del Bucchia, Jumas, Philippot & Maurin, 1982). Cependant une faible activité se manifeste dans une direction que l'on peut assimiler approximativement à la sixième direction d'un octaèdre fortement distordu  $TlS_5E$ , Fig. 2. Trois des atomes de cet environnement sont presque coplanaires ( $Tl-S$  de 3,465, 3,465 et 3,09 Å;  $\sum S-Tl-S \approx 358^\circ$ ), les deux autres atomes de soufre se situant d'un même côté de ce plan.

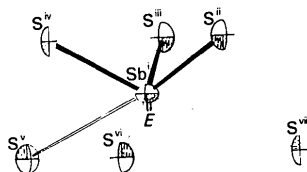


Fig. 1. Environnement des atomes d'antimoine par les atomes de soufre.

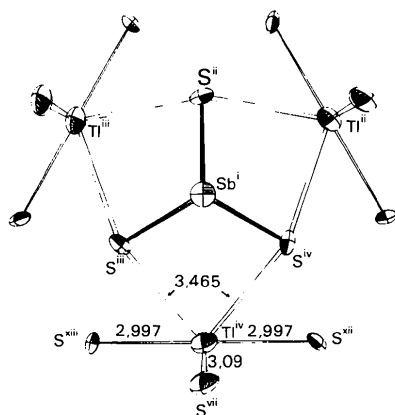


Fig. 2. Environnement des atomes de thallium et représentation d'un groupement  $Tl_3SbS_{12}$ . (Distances en Å.)

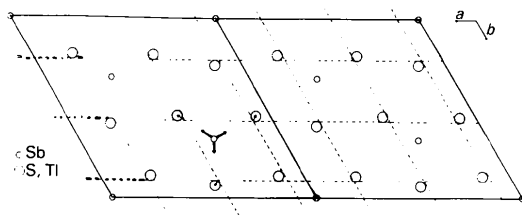


Fig. 3. Schématisation de l'empilement hexagonal compact de la structure de  $Tl_3SbS_3$ . Les flèches en trait gras représentent les directions de liaison Sb-S. Les flèches en trait fin représentent le déplacement des atomes Tl et S à partir de la position idéale.

Tableau 2. Angles ( $^\circ$ ) et distances (Å) interatomiques pour  $Tl_3SbS_3$

Code de symétrie: (i)  $x, y, z$ ; (ii)  $-\frac{2}{3}+x, \frac{2}{3}-x, -\frac{1}{3}+z$ ; (iii)  $-\frac{2}{3}+x, -\frac{2}{3}+2x, -\frac{1}{3}+z$ ; (iv)  $\frac{2}{3}-2x, \frac{2}{3}-x, -\frac{1}{3}+z$ ; (v)  $-1+x, 1-x, z$ ; (vi)  $-1+x, -2+2x, z$ ; (vii)  $2-2x, 1-x, z$ ; (viii)  $x, 1-x, z$ ; (ix)  $x, 2x-1, z$ ; (x)  $-\frac{1}{3}+x, \frac{2}{3}-x, \frac{1}{3}+z$ ; (xi)  $\frac{2}{3}-2x, \frac{2}{3}-x, -\frac{1}{3}+z$ ; (xii)  $-\frac{1}{3}+x, \frac{2}{3}-x, -\frac{2}{3}+z$ ; (xiii)  $-\frac{1}{3}+x, -\frac{2}{3}+2x, -\frac{2}{3}+z$ .

Sb <sup>I</sup> -S <sup>ii</sup>	2,430 (8)	S <sup>ii</sup> -Sb <sup>I</sup> -S <sup>iii</sup>	99,2 (3)
-S <sup>iii</sup>	2,430 (8)	S <sup>ii</sup> -Sb <sup>I</sup> -S <sup>iv</sup>	99,2 (3)
-S <sup>iv</sup>	2,430 (8)	S <sup>iii</sup> -Sb <sup>I</sup> -S <sup>iv</sup>	99,2 (3)
-S <sup>v</sup>	3,601 (8)	S <sup>v</sup> -Sb <sup>I</sup> -S <sup>ii</sup>	172,7 (4)
-S <sup>vi</sup>	3,601 (8)	S <sup>v</sup> -Sb <sup>I</sup> -S <sup>vi</sup>	107,7 (2)
-S <sup>vii</sup>	3,601 (8)	S <sup>v</sup> -Sb <sup>I</sup> -S <sup>iii</sup>	76,19 (3)
		S <sup>v</sup> -Sb <sup>I</sup> -S <sup>vii</sup>	107,7 (2)
Tl <sup>iii</sup> -S <sup>iv</sup>	2,997 (3)	S <sup>v</sup> -Sb <sup>I</sup> -S <sup>iv</sup>	76,19 (3)
-S <sup>vii</sup>	2,997 (3)	S <sup>vi</sup> -Sb <sup>I</sup> -S <sup>ii</sup>	76,19 (3)
-S <sup>x</sup>	3,09 (1)	S <sup>vii</sup> -Sb <sup>I</sup> -S <sup>ii</sup>	76,19 (3)
-S <sup>iii</sup>	3,465 (7)	S <sup>vi</sup> -Sb <sup>I</sup> -S <sup>iii</sup>	172,7 (4)
-S <sup>xi</sup>	3,465 (7)	S <sup>vi</sup> -Sb <sup>I</sup> -S <sup>vii</sup>	107,7 (2)
		S <sup>vi</sup> -Sb <sup>I</sup> -S <sup>iv</sup>	76,19 (3)
		S <sup>iii</sup> -Sb <sup>I</sup> -S <sup>vii</sup>	76,19 (3)
		S <sup>vii</sup> -Sb <sup>I</sup> -S <sup>iv</sup>	172,7 (4)

Ces groupements  $TlS_5$  ne sont pas isolés, ils sont reliés trois par trois, Fig. 2, par l'intermédiaire de ponts  $Tl-S-Tl$  pour conduire à des cycles  $Tl_3S_{12}$ . Les trois atomes de soufre pontants sont d'autre part fortement reliés à un même atome d'antimoine ( $Sb-S = 2,430$  Å) pour donner les entités  $Tl_3SbS_{12}$ .

Si du point de vue local les groupements  $Tl_3SbS_{12}$  décrivent bien l'environnement des atomes d'antimoine et de thallium, l'arrangement tridimensionnel de la structure peut être décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes de soufre et de thallium, Fig. 3. La déformation de cette ossature est provoquée par l'insertion d'atomes d'antimoine. L'encombrement stérique de ces derniers induit un déplacement des atomes de soufre auxquels il est fortement relié ( $Sb-S = 2,430$  Å). Le déplacement semblable des atomes de thallium est dû aux interactions paires non liées/paires non liées des atomes d'antimoine(III) et de thallium(I).

Cet arrangement tridimensionnel se différencie nettement de celui d'une autre phase déjà étudiée dans le système binaire  $Tl_2S-Sb_2S_3$ :  $TlSbS_2$  (Rey *et al.*, 1983). Dans ce cas, on est en présence d'une structure lamellaire très marquée, construite à partir d'enchaîne-

ments  $Sb \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown S \end{matrix} Sb$  reliés entre eux. Les deux atomes

d'antimoine indépendants présentent une coordination quatre, bipyramide à base triangulaire, dont le troisième sommet de la base est occupé par la paire électronique non liée,  $E$  de  $Sb^{III}$ . Ces caractères structuraux différents se traduisent par la formation de cristaux lamellaires pour  $TlSbS_2$  et en éclats prismatiques pour  $Tl_3SbS_3$ .

Ces variations de caractéristiques structurales sont en accord avec les travaux récents sur les thioantimonates par diffraction de RX et spectroscopie Mössbauer

Tableau 3. Principales caractéristiques structurales des phases des systèmes  $Tl_2S-Sb_2S_3$  et  $Tl_2S-SnS$ 

$n = \frac{Tl_2S}{SnS}$ ou $\frac{Tl_2S}{Sb_2S_3}$	1/1	3/1	1/2	2/1
Arrangement structural	Bidimensionnel	Tridimensionnel	Tridimensionnel	Bidimensionnel
Activité $E$ $Tl^I$	Faible	Faible	Forte	Forte
Coordination $Tl$	7	5	4	4
Activité $E$ $Sb^{III}$ ou $Sn^{II}$	Moyenne	Forte	Moyenne	Nulle
Coordination $Sb$ ou $Sn$	4	3	4	6

(Olivier-Fourcade, Izghouti & Philippot, 1981; Jumas, Olivier-Fourcade, Philippot & Maurin, 1983) qui montrent que l'accroissement de la teneur en cation métallique tend à diminuer la coordination de l'atome d'antimoine en augmentant la covalence des liaisons. Parallèlement on observe un renforcement de l'activité stéréochimique de la paire  $E$  de l'atome  $Sb^{III}$ . Par contre, l'activité de paire  $E$  de l'atome  $Tl^I$  reste faible quelle que soit la concentration de ce cation.

Si on compare ces résultats à ceux obtenus pour les phases du système  $Tl_2S-SnS$  (Del Bucchia *et al.*, 1981, 1982) on constate des évolutions tout à fait inverses en fonction de la concentration en thallium. Nous avons résumé les principales caractéristiques des structures de ces phases dans le Tableau 3. Quand la valeur de  $n = Tl_2S/SnS$  ou  $Tl_2S/Sb_2S_3$  augmente, la dimensionnalité des arrangements structuraux croît dans les cas de l'antimoine et décroît pour l'étain. Les différences s'étendent à l'activité stéréochimique des paires  $E$ . Pour le thallium, elle est toujours faible dans les thioantimonates et forte dans les thioantimonates. Quant à

celle de  $Sb^{III}$  elle croît quand  $n$  augmente et inversement pour  $Sn^{II}$ .

Etant donné les résultats obtenus lors des mesures physiques sur la phase  $TlSbS_2$  (semi-conducteur de largeur de bande interdite 1,7 eV et photoconducteur, Bohac *et al.*, 1974) et, de plus, la nature non-centrosymétrique de  $Tl_3SbS_3$ , l'étude approfondie de ses propriétés physiques (électronique, optique) a été entreprise.

## Références

- BOHAC, P., BRÖNNIMANN, E. & GAÜMANN, A. (1974). *Mater. Res. Bull.* **9**, 1033–1040.
- BONDI, A. (1964). *J. Phys. Chem.* **68**, 441–451.
- BOTGROS, I. V., ZBIGLI, K. R., STEPANOV, G. I., STANCHU, A. V. & CHUMAK, G. D. (1976). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **12**, 1545–1548.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1968). *DATAPH*. Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973, USA.
- DEL BUCCHIA, S., JUMAS, J. C., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1981). *Rev. Chim. Minér.* **18**, 224–234.
- DEL BUCCHIA, S., JUMAS, J. C., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1982). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **48**, 199–206.
- HARKER, D. (1936). *J. Chem. Phys.* **4**, 381–390.
- HELLNER, E. & LEINWEBER, G. (1956). *Z. Kristallogr.* **107**, 150–154.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JUMAS, J. C., OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1983). *J. Solid State Chem.* **49**, 6–13.
- KUTOGLU, A. (1968). *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **10**, 145–157.
- OLIVIER-FOURCADE, J., IZGHOUTI, L. & PHILIPPOT, E. (1981). *Rev. Chim. Minér.* **18**, 207–217.
- REY, N., JUMAS, J. C., OLIVIER-FOURCADE, J. & PHILIPPOT, E. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 971–974.
- REY, N., JUMAS, J. C., OLIVIER-FOURCADE, J. & PHILIPPOT, E. (1984). En préparation.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.

*Acta Cryst.* (1984). **C40**, 1658–1662

Neutron Diffraction Study of Natrolite,  $Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$ , at 20 K

BY GILBERTO ARTIOLI AND JOSEPH V. SMITH

*Department of the Geophysical Sciences, The University of Chicago, Chicago, Illinois 60637, USA*

AND ÅKE KVICK

*Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973, USA*

(Received 5 March 1984; accepted 15 May 1984)

**Abstract.**  $M_r = 3041.84$ , orthorhombic,  $Fdd2$ ,  $a = 18.272$  (6),  $b = 18.613$  (6),  $c = 6.593$  (2) Å,  $V = 2242$  (2) Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_x = 2.25$  g cm<sup>-3</sup>, Ge(331)-monochromatized neutrons,  $\lambda = 0.8263$  (1) Å,  $\mu = 0.404$  cm<sup>-1</sup>, 20 K,  $R(F^2) = 0.044$  (1976 reflections).

The tetrahedral sites have complete  $Al_2Si_3$  order. Although the Si–O and Al–O distances correlate inversely with the Si–O–Al angle as for other ordered fibrous zeolites, there are differences which may relate to the ionic potential of the extraframework cations.

0108-2701/84/101658-05\$01.50

© 1984 International Union of Crystallography