

Discussion. The positional and equivalent isotropic thermal parameters are listed in Table 1.* Fig. 1 shows the structure viewed along [001]. Unlike the triphosphate ions in two phases of $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Corbridge, 1960; Davies & Corbridge, 1958), which take the shape of a linear chain with each PO_4 tetrahedron being in a staggered position relative to its neighbour(s), the V_3O_{10} group in $\text{K}_5\text{V}_3\text{O}_{10}$ is bent at the central V(1) atom as illustrated in Fig. 2. It has twofold rotation symmetry, the central V(1) lying on one of the diad axes at $z = n/4$ and running parallel to $\langle 110 \rangle$. The plane defined by the three V atoms of the V_3O_{10} group lies nearly parallel to (001). The two VO_4 tetrahedra are oriented relative to each other halfway between the eclipsed and staggered conformations. Bond lengths and angles in the V_3O_{10} group are shown in Fig. 2.

The K(1) ion, also placed on the diad axis, is surrounded nearly octahedrally by two O(4) and two O(5) atoms of four trivanadate groups lying at the same level as K(1) itself and by two O(3) atoms of two trivanadate groups in the upper and lower levels, respectively. The K(2) and K(3) ions are coordinated respectively by six and seven O atoms, irregularly, within a K—O distance of 3.1 Å (Table 2).

* Lists of structure amplitudes, anisotropic thermal parameters and coordinates relative to the anisotropic thermal parameters have been deposited with the British Library Lending Division as Supplementary Publication No. SUP 42014 (14 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Table 2. K—O distances (Å) less than 3.1 Å

E.s.d.'s range from 0.006 to 0.010 Å.

Symmetry code:							
(i)	$\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+z$					(v)	$-\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+z$
(ii)	$\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$					(vi)	$-\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$
(iii)	$-\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$					(vii)	$-y, 1-x, \frac{1}{2}-z$
(iv)	$-y, -x, \frac{1}{2}-z$					(viii)	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$
K(1)	O(3)	2.688	O(4 ⁱ)	2.714	O(5 ⁱⁱ)	2.774	
K(2)	O(1 ⁱⁱⁱ)	2.659	O(2 ^{iv})	3.038	O(3)	2.936	
	O(3 ^v)	2.911	O(5 ^{vi})	2.862	O(5 ^{vii})	2.678	
K(3)	O(1)	2.830	O(1 ^{viii})	3.066	O(2 ^{ix})	2.850	
	O(3)	3.051	O(3 ^x)	3.053	O(4 ^{xi})	2.745	
	O(4 ^{xii})	3.001					

References

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CORBRIDGE, D. E. C. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 263–269.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DAVIES, D. R. & CORBRIDGE, D. E. C. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 315–319.
- HOLTZBERG, F., REISMAN, A., BERRY, M. & BERKENBLIT, M. (1956). *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1536–1540.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794, revised. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- SAKURAI, T. (1967). *Universal Crystallographic Computation Program System*. Tokyo: The Crystallographic Society of Japan.
- TOUBOUL, M., GANNE, M., CUCHE, C. & TOURNOUX, M. (1974). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **410**, 1–8.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.
- ZACHARIASEN, W. H. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 212–216.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 649–651

Structure de l'Oxysulfure de Lanthane et d'Etain $(\text{LaO})_4\text{Sn}_2\text{S}_6$

PAR S. BÉNAZETH, M. GUITTARD ET P. LARUELLE

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 9 avril 1984, accepté le 14 janvier 1985)

Abstract. $M_r = 1049.4$, orthorhombic, $Pbnm$, $a = 5.841$ (3), $b = 5.851$ (2), $c = 19.003$ (3) Å, $V = 649.4$ (7) Å³, $Z = 2$, $D_x = 5.37$ Mg m⁻³, $\text{Mo } K\alpha$, $\lambda = 0.71093$ Å, $\mu = 16.5$ mm⁻¹, $F(000) = 905.2$, $T = 293$ K, $R = 0.06$ for 1095 independent reflections. The structure is formed of alternating independent layers of $(\text{LaO})_n$ and $(\text{SnS}_3)_n$ parallel to the (001) plane. The $(\text{LaO})_n$ layers are formed of tetrahedra of La with an O atom at their centres. The La—O distances are short. The $(\text{SnS}_3)_n$ layers contain chains of distorted S octahedra with Sn occupying off-centre positions in the

octahedra. The Sn—S distances indicate a +4 oxidation state. No vacancies were found in the structure.

Introduction. Les oxysulfures à deux cations (M et R) dont l'un d'eux est une terre rare, peuvent cristalliser soit selon des structures compactes où les polyèdres de coordination sont imbriqués selon un schéma tri-dimensionnel, soit selon des structures en feuillets dans lesquelles des couches d'oxydes de terre rare $(RO)_n$ alternent avec des couches de sulfures métalliques $(M_xS_y)_n$.

De nombreux oxysulfures se rattachant à ce dernier type ont déjà été étudiés, notamment les deux composés isotopes suivants: $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$ et $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ (Jaulmes, Godlewski, Palazzi & Etienne, 1982), et le composé $(\text{NdO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ (Dugué & Guittard, 1982).

La structure de l'oxysulfure d'étain et lanthane que nous présentons ici, dérive de celle de $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ et $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$, mais s'en différencie essentiellement par une absence de lacune tant sur les sites anioniques que cationiques. Cette occupation totale des sites caractérise aussi le composé $(\text{NdO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$.

Partie expérimentale. Le composé $(\text{LaO})_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ n'a pu être obtenu fondu en ampoule scellée sous vide, car son point de fusion dépasse 1473 K. L'étude du diagramme de phase montre que dans le système $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-\text{SnS}_2$, il existe, à 1073 K, un eutectique dont la composition est très voisine de SnS_2 . Nous avons préparé un échantillon de composition intermédiaire entre celle de l'eutectique et celle du composé recherché ($7\text{SnS}_2, 1,5\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$). Après fusion à 1273 K et refroidissement lent, $(\text{LaO})_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ est obtenu sous forme de monocristaux mélangés à SnS_2 .

Forme, couleur, dimensions du cristal: plaquettes transparentes, jaunes, $48 \times 74 \times 110 \mu\text{m}$. Diffractomètre: Nonius CAD-4. 19 réflexions pour déterminer les paramètres de la maille $14,56^\circ < 2\theta < 32,60^\circ$. 1454 réflexions indépendantes mesurées. Valeurs min. et max. des indices h, k, l : 0,0,0 et 9,9, 30; $2\theta_{\text{min}} = 2^\circ$; $2\theta_{\text{max}} = 70^\circ$. Balayage en $\omega-2\theta$ d'amplitude variant avec θ ($0,8 + 0,35 \text{tg}\theta$) pour un monochromateur de graphite filtrant $\text{Mo K}\alpha$. Réflexions de référence utilisées 200, 020, 006; écart-type relatif sur les mesures d'intensité de ces réflexions $\sigma_i = 0,016$. Conditions d'extinction systématique: $h0l, h + l \neq 2n, 0kl, k \neq 2n$. μ calculé en utilisant les coefficients d'absorption massique donnés par Cromer & Liberman (1970). Dimensions du cristal affinées en utilisant le programme *FACIES* d'optimisation de la correction d'absorption (Rigout, Tomas & Guidi-Morosini, 1979) sur les réflexions 220, 222, 135, 115, 113. Les indices des faces limitant le cristal sont (001), (00 $\bar{1}$), (110), ($\bar{1}\bar{1}0$), ($\bar{1}10$), (1 $\bar{1}0$). Correction d'absorption calculée en utilisant le programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965). Valeur moyenne du facteur de transmission de l'intensité 0,39. Le tracé d'un histogramme relatif aux facteurs de structure observés F_o des 1454 réflexions mesurées montre que la proportion des réflexions de faible intensité est très importante. Les F_o sont regroupés en dix classes formant des intervalles égaux, et la classe des F_o les plus faibles contient déjà plus de la moitié des réflexions (807). Les intensités relatives à ces réflexions sont mesurées avec une erreur relative importante, c'est pourquoi l'indice cristallographique obtenu en fin d'affinement de la structure a conservé une valeur élevée. Nombre de réflexions considérées comme

observées [$I \geq 2\sigma(I)$]: 1095. $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$ avec σ_c écart-type sur le taux de comptage. Méthode de l'atome lourd et affinement des paramètres structuraux en utilisant les facteurs de structure F . Programme d'affinement de Busing (1971) dans lequel est introduite la correction de l'extinction secondaire selon Becker & Coppens (1975). Les facteurs de structure corrigés de la diffusion anormale pour tous les atomes sont ceux de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Choix du groupe spatial $Pbnm$ ou $Pbn2_1$ selon les extinctions systématiques. Le calcul de la fonction de Patterson tridimensionnelle $P(u,v,w)$ montre que les pics intenses sont localisés en des axes ou des plans admettant une coordonnée w de valeur quelconque. Cette remarque permet d'exclure le groupe non centrosymétrique $Pbn2_1$. La position de l'atome de lanthane est connue de façon approchée après déconvolution de la fonction de Patterson. Ensuite des calculs de densité électronique alternant avec des affinements des paramètres descriptifs de la structure permettent de localiser les atomes d'étain, puis les atomes de soufre et d'oxygène. Une correction d'extinction secondaire isotrope a été appliquée aux F_o . L'indice résiduel et l'indice pondéré prennent alors tous deux une valeur proche de 0,06 ($R = 0,061$; $wR = 0,058$). $w_r = 1/\sigma^2(F) = I/\sigma^2(I)$. $S = 1,47$. Au dernier affinement des paramètres (Tableau 1), la valeur max. du $\Delta\rho/\sigma(\rho)$ est 0,150 et la valeur moyenne 0,023; valeurs max. et min. de la densité électronique de la série de Fourier des différences: 5,16 et $-2,99 \text{ e \AA}^{-3}$. Avec ces paramètres affinés, un simple calcul de plans est réalisé sur les 1454 réflexions mesurées alors $R = 0,094$, $wR = 0,060$. * Calcul des longueurs de liaison (Tableau 2) à l'aide du programme *ORFFE* 3 (Busing, Martin & Levy, 1971).

Discussion. Dans cette structure (Fig. 1) on trouve une alternance de couches $(\text{LaO})_n$ et de couches $(\text{SnS}_3)_n$. Ces couches sont bien individualisées. Elles s'étirent toutes deux perpendiculairement à l'axe c de la maille orthorhombique.

Les couches $(\text{LaO})_n$ sont formées de tétraèdres de lanthane, ayant en leurs centres un atome d'oxygène. Les distances $\text{La}-\text{O}$ y sont courtes: les liaisons entre ces atomes sont covalentes. Ces couches $(\text{RO})_n$ sont semblables à celles que l'on observe dans $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$, $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$ (Jaulmes *et al.*, 1982); $(\text{CeO})\text{BiS}_2$ (Céolin & Rodier, 1976); $(\text{LaO})\text{AgS}$ (Palazzi & Jaulmes, 1981). Elles ne présentent pas les ondulations périodiques des couches $(\text{NdO})_n$ qu'on observe dans le composé $(\text{NdO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ (Dugué & Guittard, 1982).

* 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 42021: 10 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 1. Paramètres atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes équivalents

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

Site	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
La	(d) 0,0021 (1)	0,2518 (1)	0,06366 (3)	0,43 (1)
Sn	(c) 0,4284 (3)	0,1497 (2)	$\frac{1}{4}$	0,73 (2)
O	(d) 0,251 (2)	0,500 (2)	-0,0005 (5)	0,5 (1)
S(1)	(c) 0,0192 (9)	0,241 (1)	$\frac{1}{4}$	1,25 (8)
S(2)	(d) 0,5134 (6)	0,2564 (6)	0,1344 (1)	0,81 (4)

Tableau 2. Principales distances interatomiques en Å avec leurs écarts-type

La—O	2,39 (1)	La—S(2)	3,275 (4)
La—O ^I	2,39 (1)	La—S(1)	3,5430 (8)
La—O ^{II}	2,39 (1)	Sn—S(2)	2,337 (3)
La—O ^{III}	2,40 (1)	Sn—S(2 ^{VI})	2,337 (3)
La—S(2 ^{IV})	3,156 (4)	Sn—S(1 ^{III})	2,410 (6)
La—S(2 ^V)	3,197 (4)	Sn—S(1)	2,449 (6)
La—S(2 ^V)	3,245 (4)		

Nomenclature adoptée pour désigner les atomes: (i) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, z$; (ii) $-x, 1-y, -z$; (iii) $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$; (iv) $1-x, y, z$; (v) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z$; (vi) $x, y, \frac{1}{2}-z$; (vii) $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

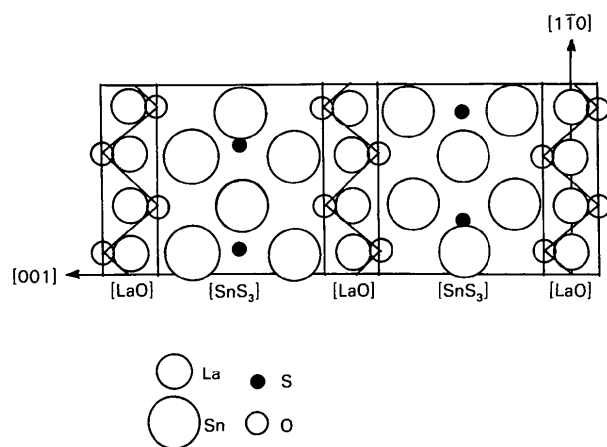


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (110). Les cercles de diamètres croissants représentent respectivement les atomes d'étain, de lanthane, d'oxygène, de soufre.

Dans les couches $(\text{SnS}_3)_n$ on trouve un enchaînement de polyèdres de soufre qui sont presque des octaèdres. Ceux-ci ont pour plan équatorial les atomes S(1) situés dans les miroirs ($z = 0,25$ et $z = 0,75$); les deux sommets de part et d'autre de ces plans équatoriaux sont occupés par les atomes S(2), liés d'autre part au lanthane. Chaque octaèdre de soufre peut être décomposé en quatre tétraèdres dont l'un seulement délimite un volume dans lequel se trouve l'atome d'étain. Celui-ci y occupe une position excentrée; il reste proche de l'axe de l'octaèdre. L'étain a donc une coordinence 4 et les valeurs des liaisons Sn—S sont caractéristiques de l'état d'oxydation +4.

On peut comparer ces couches $(\text{SnS}_3)_n$ aux couches $(\text{GaS}_{2,5})_n$ ou $(\text{AsS}_{2,5})_n$ observées dans les composés $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ et $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$ (Jaulmes *et al.*, 1982). Elles présentent aussi des octaèdres de soufre mais les atomes de soufre situés dans le plan équatorial de ces octaèdres n'y ont qu'un taux d'occupation partiel et les cations As^{3+} , Ga^{3+} se trouvent de façon statistique à l'intérieur de l'un quelconque des quatre tétraèdres constitutifs de l'octaèdre.

Dans la description de ces couches $(\text{LaO})_n$, $(\text{SnS}_3)_n$ on note que l'oxygène n'est lié qu'au lanthane, l'étain n'est lié qu'au soufre. C'est en considérant l'environnement du lanthane qu'on peut mettre en évidence les liaisons entre ces couches. En effet, le lanthane est entouré de quatre atomes d'oxygène et cinq atomes de soufre. Comme dans $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ et $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$ (Jaulmes *et al.*, 1982) les quatre atomes d'oxygène et les quatre atomes de soufre S(2) sont répartis aux sommets de quadrilatères presque carrés et forment un antiprisme à base carrée, au centre duquel est le lanthane. Le cinquième atome de soufre S(1) est à une distance relativement grande du lanthane, sur l'axe de cet antiprisme, à l'opposé des atomes d'oxygène.

Les distances La—S sont lâches, ce qui caractérise bien la quasi-indépendance des couches $(\text{LaO})_n$ et $(\text{SnS}_3)_n$.

Dans la famille des oxysulfures à deux cations dont l'un est une terre rare, le composé $(\text{LaO})_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ présente la particularité d'avoir une structure dans laquelle tous les sites atomiques sont complètement occupés comme dans $(\text{NdO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ et où les couches restent exactement planes à l'égal des autres composés oxysulfurés cités ci-dessus.

Nous remercions Monsieur le Professeur R. Chevalier qui a aimablement recueilli les mesures d'intensité diffractée sur le diffractomètre de son laboratoire.

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1971). *ORFFE3*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CÉOLIN, R. & RODIER, N. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1476–1479.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 DUGUÉ, J. & GUITTARD, M. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2368–2371.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 72–98, 148–151. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 JAULMES, S., GODLEWSKI, E., PALAZZI, M. & ETIENNE, J. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1707–1710.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 PALAZZI, M. & JAULMES, S. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1337–1339.
 RIGOULT, J., TOMAS, A. & GUIDI-MOROSINI, C. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 587–590.