

0.81–1.01 Å (av. 0.89 Å) from Ow atoms. Each interacts with only one O atom of an anion or another water molecule at 1.82–2.08 Å (av. 1.96 Å), except for $Ow2-H\cdots O(V)1 = 2.37$ Å. Every configuration of the $Ow-H\cdots O$ hydrogen bonds is almost linear.

Note added in proof: The authors noticed lately the study of the same structure at 123 K (Mattes & Richter, 1982). Changes of the corresponding distances are found to be significant.

References

- DURIF, A., AVERBUCH-POUCHOT, M. T. & GUITEL, J. C. (1980). *Acta Cryst.* B36, 680–682.
- EVANS, H. T. JR (1966). *Inorg. Chem.* 5, 967–977.
- FERRARI, A., BRAIBANTI, A. & TIRIPICCHIO, A. (1965). *Acta Cryst.* 19, 629–636.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MATTES, R., MATZ, CH. & SICKING, E. (1977). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 435, 207–213.
- MATTES, R. & RICHTER, K.-L. (1982). *Z. Naturforsch. Teil B*, 37, 1241–1244.
- MICHIE, Y., ICHIDA, H. & SASAKI, Y. (1986). In preparation.
- ROSENHEIM, A. & YANG, K. H. (1923). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 129, 181–195.
- SAKURAI, T. & KOBAYASHI, K. (1979). *Rikagaku Kenkyusho Hokoku (Rep. Inst. Phys. Chem. Res.)*, 55, 69–77.
- WADSLEY, A. D. (1955). *Acta Cryst.* 8, 695–701.

Acta Cryst. (1987). C43, 177–179

Structure du Tétratriacontasulfure d'Octadécaindium et d'Heptaétain

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 30 septembre 1985, accepté le 15 octobre 1986)

Abstract. $In_{18}Sn_7S_{34}$, $M_r = 3987.6$, orthorhombic, *Pbam*, $a = 15.122$ (6), $b = 22.70$ (1), $c = 3.833$ (2) Å, $V = 1316$ (2) Å³, $Z = 1$, $D_m = 5.05$, $D_x = 5.03$ (2) Mg m⁻³, $Mo K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 12.22$ mm⁻¹, $F(000) = 1776$, $T = 293$ K, final $R = 0.082$ ($wR = 0.055$) for 1015 independent reflections. In^{3+} have octahedral environments and Sn^{2+} lie inside dicapped trigonal prisms of S atoms. One of two Sn sites is incompletely occupied. In–S distances are 2.48–2.93 Å.

Introduction. L'étude du système ternaire In–Sn–S nous a précédemment conduits à mettre en évidence une solution solide particulière, formée à partir de In_6S_7 , de formule $In_{6-x}Sn_{0.5x}S_7$ ($0 \leq x \leq 1$), et dont nous avons décrit la structure cristalline pour la composition limite $x = 1$ (Likforman, Guittard & Jaulmes, 1984). Rappelons que dans cette structure, l'atome d'étain divalent occupe un demi site de coordinence 7 (prisme triangulaire monocapé de soufre) et que les atomes d'indium ont deux types d'environnement: octaèdres InS_6 , paires In–In dans lesquelles chaque indium est à l'intérieur d'un tétraèdre formé de trois atomes de soufre et par l'autre atome d'indium de la paire.

Poursuivant notre étude, nous avons mis en évidence dans le système quasi-binaire In_2S_3 –SnS plusieurs phases

dont les structures paraissent étroitement apparentées et dont nous décrivons ici un premier exemple, de composition $In_{18}Sn_7S_{34}$ (soit $9In_2S_3, 7SnS$).

Partie expérimentale. Monocristaux extraits d'une masse polycristalline d'un échantillon de composition In_2SnS_4 préparé à partir d'un mélange de In_2S_3 et SnS en ampoule scellée sous vide. Température portée en 24 h à 1170 K et maintenue 24 h. Chauffage suivi d'un refroidissement régulier en 48 h jusqu'à la température ambiante. Après la détermination structurale, nous avons préparé suivant le même protocole un mélange de composition $9In_2S_3, 7SnS$, qui permet d'obtenir le composé en phase pure.

Cristal utilisé: aiguille noire, brillante, $20 \times 15 \times 100$ µm. Pas de correction d'absorption. Masse volumique D_m mesurée par flottation. Huit réflexions indépendantes utilisées pour affiner les paramètres de la maille ($6 < \theta < 10^\circ$). 1985 réflexions indépendantes enregistrées à 293 K à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Syntex; $\sin\theta/\lambda = 0,68$ Å⁻¹; $0 \leq h \leq 20$, $0 \leq k \leq 30$, $0 \leq l \leq 5$. Balayage $\omega-2\theta$, 2θ variant de $2\theta_1 - 0,7^\circ$ à $2\theta_2 + 0,7^\circ$; θ_1 et θ_2 ; angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Réflexions de contrôle (115, 043) vérifiées toutes les 50 mesures, valeur de l'écart-type relatif sur

l'instabilité $\sigma_i = 0,06$. 1015 réflexions d'intensité $I > 2\sigma(I)$ conservées. Intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Résolution de la structure par les méthodes directes à l'aide du programme *LSAM* de Germain, Main & Woolfson (1971). Affinement des positions atomiques et des paramètres thermiques anisotropes à l'aide du programme *ORXFLS* de Busing (1971) (affinements basés sur F). Facteurs de diffusion des atomes donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

L'attribution des sites métalliques à l'indium et à l'étain est fondée sur l'observation des facteurs d'agitation thermique et des environnements des atomes: semblables à ceux observés dans In₅Sn_{0,5}S₇ (Likforman *et al.*, 1984), dans In_{2,77}S₄ (Likforman, Guittard, Tomas & Flahaut, 1980) et dans In₂S₃ (Steigman, Sutherland & Goodyear, 1965) pour In, et à ceux observés dans Sn₆Sb₁₀S₂₁ (Parise & Smith, 1984) et dans Sn₄Sb₆S₁₃ (Jumas, Olivier-Fourcade, Philippot & Maurin, 1980) pour Sn.

L'affinement du facteur d'occupation du site de l'atome Sn(2) conduit à la valeur 0,75 qui équilibre les charges à partir d'indium trivalent et d'étain divalent. Correction d'extinction secondaire isotrope de type I défini par Becker & Coppens (1975) (cristal mosaïque). $R = 0,082$ pour les 1015 réflexions indépendantes compte tenu de la dispersion et de la diffusion anormale ($S = 1,75$). La valeur relativement élevée du facteur R est expliquée par les faibles dimensions du cristal mesuré et la grande incertitude d'un grand nombre des intensités mesurées (presque la moitié). $wR = 0,055$ avec $w_F = (1/\sigma^2)$; $\sigma^2 = \sigma_c^2 + I^2\sigma_i^2$ où σ_c est l'écart-type sur le comptage et σ_i l'écart-type d'instabilité. $\Delta\rho/\sigma$ au dernier cycle inférieur à 5×10^{-5} . Les fluctuations de la densité électronique, sur la dernière carte de Fourier des différences, atteignent $2 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ au voisinage des positions de l'étain Sn(2) partiellement occupé.

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

Les atomes d'indium sont entourés chacun par six atomes de soufre situés à une distance moyenne de 2,64 Å, la distance In-S la plus courte étant de 2,48 Å et la plus longue de 2,93 Å. Chaque atome d'indium se trouve ainsi à l'intérieur d'un octaèdre déformé qui peut être décrit par une bipyramide à base carrée plus ou moins régulière. Pour les atomes In(4) et In(5), qui sont liés par une arête de la base, la bipyramide est aplatie. L'ensemble des quatre octaèdres formés par

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 42947; 8 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. Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes

$$B_{\text{eq}} = \frac{8}{3}\pi^2 \sum U_{ij}$$

Facteur d'occupation du site	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$	
In(1)	1	0,2290 (2)	0,3904 (1)	0	1,43 (8)
In(2)	1	0,4318 (2)	0,1356 (1)	0	1,48 (8)
In(3)	1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1,4 (1)
In(4)	1	0,3271 (2)	0,2567 (1)	$\frac{1}{2}$	1,78 (8)
In(5)	1	0,9483 (2)	0,0803 (1)	$\frac{1}{2}$	1,76 (8)
Sn(1)	1	0,0850 (2)	0,2116 (2)	0	2,9 (1)
Sn(2)	0,75	0,2015 (4)	0,0608 (2)	0	4,4 (2)
S(1)	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	4,0 (5)
S(2)	1	0,1007 (6)	0,1258 (5)	$\frac{1}{2}$	1,43 (2)
S(3)	1	0,3682 (6)	0,0697 (4)	$\frac{1}{2}$	1,32 (2)
S(4)	1	0,4772 (6)	0,2105 (5)	$\frac{1}{2}$	1,34 (2)
S(5)	1	0,1919 (6)	0,3183 (4)	$\frac{1}{2}$	1,23 (2)
S(6)	1	0,2747 (6)	0,1912 (4)	0	1,24 (1)
S(7)	1	0,0688 (6)	0,4327 (4)	0	1,12 (1)
S(8)	1	0,4010 (7)	0,3412 (4)	0	1,60 (2)
S(9)	1	0,2930 (6)	0,4588 (4)	$\frac{1}{2}$	1,25 (2)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et écarts-type, compte tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille

In(1)-S(5)	2,581 (7) (×2)	In(5)-S(9)	2,51 (1)
In(1)-S(7)	2,61 (1)	In(5)-S(2)	2,52 (1)
In(1)-S(9)	2,650 (7) (×2)	In(5)-S(8)	2,713 (8) (×2)
In(1)-S(8)	2,83 (1)	In(5)-S(1)	2,758 (3) (×2)
In(2)-S(7)	2,59 (1)	Sn(1)-S(2)	2,743 (8) (×2)
In(2)-S(3)	2,614 (7) (×2)	Sn(1)-S(6)	2,91 (1)
In(2)-S(4)	2,652 (8) (×2)	Sn(1)-S(8)	3,03 (1)
In(2)-S(6)	2,69 (1)	Sn(1)-S(4)	3,076 (8) (×2)
		Sn(1)-S(5)	3,487 (9) (×2)
In(3)-S(3)	2,55 (1) (×2)		
In(3)-S(7)	2,662 (7) (×4)	Sn(2)-S(2)	2,859 (8) (×2)
		Sn(2)-S(9)	3,006 (8) (×2)
In(4)-S(5)	2,48 (1)	Sn(2)-S(6)	3,16 (1)
In(4)-S(4)	2,50 (1)	Sn(2)-S(3)	3,173 (9) (×2)
In(4)-S(6)	2,552 (7) (×2)	Sn(2)-S(1)	3,346 (6)
In(4)-S(8)	2,932 (8) (×2)		

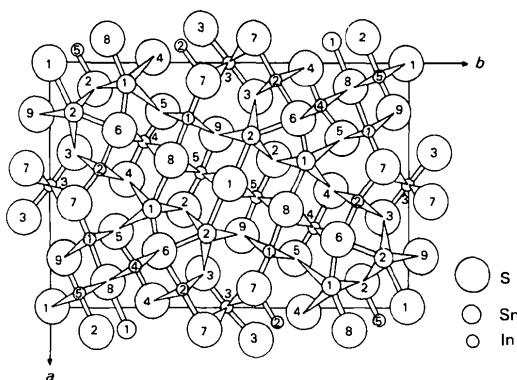


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à la direction c . Les atomes ont une cote $z = 0$ ou $z = \frac{1}{2}$.

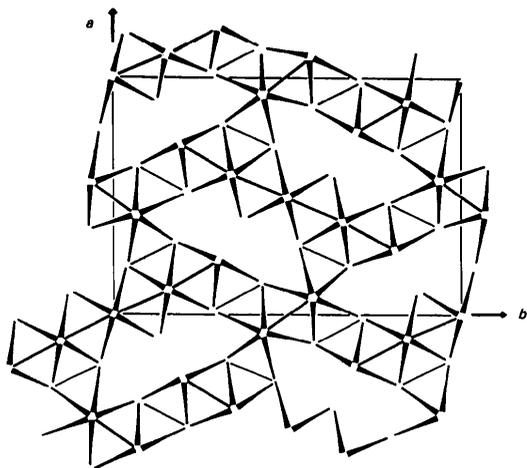


Fig. 2. Enchaînement des octaèdres dans $\text{In}_{18}\text{Sn}_7\text{S}_{34}$. Les plans équatoriaux perpendiculaires aux axes $Ox Oy$ sont représentés par des traits continus: épais si les atomes qui les définissent sont en $z = 0$ et ± 1 ; fins si les atomes qui les définissent sont $z = \pm \frac{1}{2}$.

deux In(4) et deux In(5) est lié aux octaèdres des atomes In(1) et In(2) par mise en commun d'une arête. L'octaèdre autour de In(3) est lié par une arête à chacun des deux octaèdres formés par In(2) et par un sommet à l'octaèdre de In(1) (Fig. 1).

Cet ensemble d'octaèdres forme un réseau tridimensionnel dans lequel viennent s'insérer les atomes d'étain (Fig. 2).

L'environnement des sites d'étain Sn^{2+} peut être envisagé de deux façons. Si on ne considère que les distances Sn—S inférieures à 3,20 Å comme Jumas *et al.* (1980) dans $\text{Sn}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$, les deux atomes d'étain ont des environnements différents. L'atome Sn(2) est entouré de sept atomes de soufre formant un prisme triangulaire

monocapé. L'atome Sn(1) n'est, lui, entouré que par six atomes de soufre proches et irrégulièrement répartis. Cette disposition peut être considérée comme une manifestation de la paire électronique non liée dont l'influence se ferait sentir pour Sn(1) et non pour Sn(2). Mais le tableau des distances Sn—S est tel que nous préférons tenir compte de l'ensemble des atomes de soufre situés à une distance inférieure à 3,48 Å. Les atomes d'étain ont alors un environnement identique avec une moyenne des distances Sn—S de 3,07 Å dans les deux cas. Les atomes d'étain sont à l'intérieur d'un prisme triangulaire dicapé, les distances les plus longues correspondant à des liaisons faibles, ce qui est fréquent pour les coordinences élevées.

L'atome S(1) présente un facteur d'agitation thermique plus élevé que les autres (4,0 Å) dû à sa position particulière entre deux sites d'étain partiellement occupés.

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 72–98. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 JUMAS, J. C., OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2940–2945.
 LIKFORMAN, A., GUITTARD, M. & JAULMES, S. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 917–919.
 LIKFORMAN, A., GUITTARD, M., TOMAS, A. & FLAHAUT, J. (1980). *J. Solid State Chem.* **35**, 353–359.
 PARISE, J. B. & SMITH, P. P. K. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1772–1776.
 STEIGMAN, G. A., SUTHERLAND, H. H. & GOODYEAR, J. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 967–971.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 179–182

Structure of Rubidium Selenate at Room Temperature

BY ISAO TAKAHASHI, AKIRA ONODERA AND YOICHI SHIOZAKI

Department of Physics, Faculty of Science, Hokkaido University, Sapporo 060, Japan

(Received 8 February 1986; accepted 18 August 1986)

Abstract. Rb_2SeO_4 , $M_r = 313.89$, orthorhombic, *Pnam*, $a = 7.961$ (2), $b = 10.794$ (3), $c = 6.161$ (1) Å, $V = 529.42$ (36) Å³, $Z = 4$, $D_x = 3.94$ g cm⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.710730$ Å, $\mu = 246.9$ cm⁻¹, $F(000) = 560$, room temperature, final $R = 0.039$ for 1184 independent reflections. A collection with the rigid-body vibration model gives an almost regular SeO_4 tetrahedron with an average bond length of 1.640 Å and bond angle of

109.7°. The SeO_4 is linked by the contact bonds of O(1)—Rb(1) and two O(3)—Rb(2). Compared with isomorphous ferroelectrics such as K_2SeO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, relatively isotropic thermal motions of the SeO_4 tetrahedron are found.

Introduction. Recently, many substances having the $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ structure such as $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$,