

Table 3. Crystal data for the silyl halides

	SiH ₃ F*	SiH ₃ Cl†	SiH ₃ Br‡	SiH ₃ I‡
Space group	<i>P2₁/n</i>	<i>Cmc2₁</i>	<i>Cmc2₁</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> (Å)	7.772	7.119	7.262	4.564
<i>b</i> (Å)	7.767	5.568	5.703	8.388
<i>c</i> (Å)	4.693	8.453	8.456	10.509
β (°)	96.49	—	—	103.13
<i>V</i> (Å ³)	281.5	335.1	350.2	391.8
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>D_r</i> (Mg m ⁻³)	1.182	1.323	2.106	2.678

* Blake, Ebsworth, Henderson & Welch (1985).

† Blake, Ebsworth & Dyrbusch (1987).

‡ Present work.

Our attempts to grow single crystals of silyl chloride and bromide were frustrated by the presence of phase changes which occurred close to the freezing points of these compounds. However, it proved possible to record powder patterns of these compounds which showed, both visually and by refinement of unit-cell parameters, that both were isostructural with germyl chloride, whose structure we were able to determine (Blake, Ebsworth & Dyrbusch, 1987). Although the identification of isostructuralism cannot provide the fine details of the structures of the silyl compounds, it does indicate that the structure of their chains – approximately linear at Si and with angles of *ca* 97° at the halogen – must be similar. Space-group and unit-cell data for the four members of the series SiH₃X (*X* = F, Cl, Br, I) are given in Table 3.

We have observed striking similarities between the intramolecular Si–E–Si angles in disilyl chalcogenides and the Si–X⋯Si angles in the crystal structures of the silyl halides where *E* and *X* are elements of the same period (Table 4). The parallel trends seen in the two series may be explained by regarding *E* and *X* of the same period as isoelectronic: given that the X⋯Si interactions are both significant and directional in nature, simple VSEPR theory accounts for the observed similarities. Thus we find, for example, that the

Table 4. Comparison of subtended angles (°)

Si–F⋯Si in SiH ₃ F	146.03 (7)*	Si–O–Si in (SiH ₃) ₂ O	142.2 (3)§
Si–Cl⋯Si in SiH ₃ Cl	~97†	Si–S–Si in (SiH ₃) ₂ S	98.4 (3)¶
Si–Br⋯Si in SiH ₃ Br	~97‡	Si–Se–Si in (SiH ₃) ₂ Se	95.7 (5)¶
Si–I⋯Si in SiH ₃ I	84.14 (4)‡	Si–Te–Si in (SiH ₃) ₂ Te	~90**

* Blake, Ebsworth, Henderson & Welch (1985).

† Blake, Ebsworth & Dyrbusch (1987).

‡ Present work.

§ Barrow, Ebsworth & Harding (1979).

¶ Barrow & Ebsworth (1982).

** Rankin (1987).

Si–O–Si angle in disiloxane, 142.2 (3)° (Barrow, Ebsworth & Harding, 1979), lies close to the Si–F⋯Si angle in SiH₃F (Blake, Ebsworth, Henderson & Welch, 1985).

References

- BARROW, M. J. & EBSWORTH, E. A. V. (1982). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 211–216.
- BARROW, M. J., EBSWORTH, E. A. V. & HARDING, M. M. (1979). *Acta Cryst.* B35, 2093–2099.
- BLAKE, A. J., CRADOCK, S., EBSWORTH, E. A. V., RANKIN, D. W. H. & WELCH, A. J. (1984). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2029–2033.
- BLAKE, A. J., EBSWORTH, E. A. V. & DYRBUSCH, M. (1987). *Acta Cryst.* C43, 1683–1685.
- BLAKE, A. J., EBSWORTH, E. A. V., HENDERSON, S. G. D. & WELCH, A. J. (1985). *Acta Cryst.* C41, 1141–1144.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* A24, 321–324.
- DUNCAN, J. L., HARVIE, J. L., MCKEAN, D. C. & CRADOCK, S. (1986). *J. Mol. Struct.* 145, 225–242.
- GOULD, R. O. & TAYLOR, P. (1985). *CALC.* Program for molecular geometry calculations, FORTRAN77 version. Univ. of Edinburgh, Scotland.
- MALLINSON, P. D. & MUIR, K. W. (1985). *J. Appl. Cryst.* 18, 51–53.
- MOTHERWELL, W. D. S. (1976). *PLUTO.* Program for molecular and crystal structure illustrations. Univ. of Cambridge, England.
- RANKIN, D. W. H. (1987). Personal communication.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76.* Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* A39, 158–166.

Acta Cryst. (1988). C44, 1339–1342

Structure du Sulfure d'Indium et d'Etain In₁₁Sn_{5,5}S₂₂

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

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

(Reçu le 10 décembre 1987, accepté le 7 avril 1988)

Abstract. In₁₁Sn_{5,5}S₂₂, *M_r* = 2621.1, monoclinic, *P2₁/m*, *a* = 15.636 (6), *b* = 14.627 (7), *c* = 3.847 (1) Å, γ = 97.38 (4)°, *V* = 872.5 (6) Å³, *Z* = 1, *D_m* = 4.98, *D_x* = 4.99 Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha)$ = 0.71069 Å, μ =

121.6 cm⁻¹, *F*(000) = 1166, *T* = 293 K, final *R* = 0.054 for 1825 independent reflections. In³⁺ atoms have octahedral environments and Sn²⁺ atoms lie inside dicapped trigonal prisms of S atoms. Six contiguous

0108-2701/88/081339-04\$03.00

© 1988 International Union of Crystallography

SnS_8 prisms form columns along the c axis while the InS_6 octahedra form sheets.

Introduction. Poursuivant notre étude du système In—Sn—S et plus particulièrement de la section quasi-binaire In_2S_3 — SnS , nous décrivons la structure cristalline de In_2SnS_4 . Cette formule est déduite du contenu de la maille qui est $\text{In}_{11}\text{Sn}_{5,5}\text{S}_{22}$. Rappelons que sur cette ligne nous avons déjà décrit les composés $\text{In}_{18}\text{Sn}_7\text{S}_{34}$ (Likforman, Guittard & Jaulmes, 1987) et $\text{In}_{14}\text{Sn}_5\text{S}_{26}$ (Likforman, Jaulmes & Guittard, 1988).

Ces structures sont étroitement apparentées: les atomes d'indium forment des octaèdres InS_6 et les atomes d'étain divalents sont à l'intérieur de prismes dicapés d'atomes de soufre. Dans chacun de ces composés un site d'étain n'est que partiellement occupé.

Partie expérimentale. Les monocristaux ont été extraits d'une masse polycristalline d'un échantillon de composition In_2SnS_4 préparé à partir d'un mélange de In_2S_3 et de SnS en ampoule scellée sous vide. La température portée en 24 h à 1200 K est maintenue 48 h, puis descendue à 1050 K. Ce traitement thermique est suivi d'une trempe. Le composé ainsi obtenu est pur. Le cristal utilisé est un petit parallélépipède noir brillant de dimensions $105 \times 75 \times 400 \mu\text{m}$. Les corrections d'absorption ont été réalisées à l'aide du programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965). Les valeurs maximale et minimale du facteur de transmission sont respectivement 0,462 et 0,233. La masse volumique D_m a été mesurée par pycnométrie à 293 K. 20 réflexions indépendantes ont été utilisées pour affiner les paramètres de la maille ($4,5 \leq \theta \leq 10,8^\circ$). 3029 réflexions indépendantes ont été enregistrées à 293 K à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Syntex—Nicolet P3F [$(\sin\theta)/\lambda \text{ max.} = 0,705 \text{ \AA}^{-1}$]. $-22 \leq h \leq 21$, $0 \leq k \leq 20$, $0 \leq l \leq 5$, balayage $\omega-2\theta$; 2θ varie de $2\theta_1 - 1,0^\circ$ à $2\theta_2 + 1,0^\circ$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Trois réflexions de contrôle: 002, 130 et 031 sont vérifiées toutes les 50 mesures. La valeur de l'écart-type relatif sur l'instabilité est $\sigma_i = 0,038$. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. 1825 réflexions d'intensité $I > 3\sigma(I)$ ont été conservées pour les affinements. L'écart-type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I est déduit de l'écart-type σ_c sur le taux de comptage et de l'écart-type σ_i sur la variation de l'intensité des réflexions de référence par la relation $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$.

La résolution de la structure a été menée par les méthodes directes à l'aide du programme *LSAM* de Germain, Main & Woolfson (1971). Affinements (sur F) des positions atomiques et des paramètres thermiques anisotropes réalisés avec le programme *ORXFLS* de Busing (1971) modifié (ordinateur: Sperry 1100/1). Facteurs de structure calculés à partir des facteurs de

diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). L'extinction secondaire a été corrigée, elle est sensiblement isotrope de type II défini par Becker & Coppens (1975): cristal mosaïque où la population des cristallites présente une distribution gaussienne de taille moyenne égale à $0,5 \mu\text{m}$. $S=7$. $\Delta/\sigma \text{ max.} = 10^{-4}$. Pour les 1825 réflexions $R = 0,054$ et $wR = 0,074$ avec $w = 1/\sigma(F)$.

Tous les atomes trouvés sont en $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$. L'attribution des sites métalliques à l'indium et à l'étain est fondée sur l'observation des environnements et des distances interatomiques. Six d'entre eux ont un environnement octaédrique et des distances interatomiques $M-S$ semblables à ceux que l'on observe dans de nombreux composés pour les atomes d'indium trivalent: $\text{In}_5\text{Sn}_{0,5}\text{S}_7$ (Likforman, Guittard & Jaulmes, 1984), In_2S_3 (Steigman, Sutherland & Goodyear, 1965). Ce sont donc des atomes d'indium trivalent. Trois autres atomes métalliques sont entourés par huit atomes de soufre avec des distances $M-S$ qui varient entre 2,6 et $3,6 \text{ \AA}$. On retrouve cet environnement avec des distances $M-S$ du même ordre de grandeur pour l'étain divalent dans de nombreux composés connus: $\text{In}_{18}\text{Sn}_7\text{S}_{34}$ (Likforman *et al.*, 1987), $\text{Sn}_6\text{Sb}_{10}\text{S}_{21}$ (Parise & Smith, 1984) et $\text{In}_{14}\text{Sn}_5\text{S}_{26}$ (Likforman *et al.*, 1988). Ces trois sites sont donc attribués à des atomes d'étain divalent. L'un de ces sites présente un facteur d'agitation thermique très grand ($B \approx 10,5 \text{ \AA}^2$). L'affinement du facteur d'occupation du site conduit à la valeur 0,75 qui équilibre les charges avec de l'indium trivalent et de l'étain divalent. Il est clair que la structure présente en ce point un désordre statistique. La valeur encore élevée ($B = 8 \text{ \AA}^2$) du facteur d'agitation thermique, surtout dans la direction de l'axe c , nous a conduit à placer ce site d'étain Sn(3) à petite distance du miroir ($z \approx 0,1$). Chaque site est alors occupé par 0,375 atome qui ont chacun un B égal à 5 \AA^2 . Cette configuration statistique, où bien évidemment deux sites voisins, distants seulement de $0,768 (8) \text{ \AA}$, ne peuvent jamais être occupés simultanément dans la même maille, est donc la plus vraisemblable.

Les fluctuations de la densité électronique sur la dernière carte de Fourier des différences, atteignent $2,5 \text{ e \AA}^{-3}$ au voisinage des positions de l'étain Sn(3) partiellement remplies.

Discussion. La Fig. 1 est la projection du contenu de la maille parallèlement à la direction c . Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotropes sont donnés dans le Tableau 1, les distances interatomiques dans le Tableau 2.*

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44945: 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.

Chacun des atomes d'indium est entouré par six atomes de soufre situés à une distance moyenne de 2,65 Å, la distance In-S la plus courte étant de 2,46 Å et la plus longue de 3,05 Å. Chaque atome d'indium se trouve ainsi à l'intérieur d'un octaèdre déformé représenté Fig. 2 par un quadrilatère dont la petite diagonale est la trace du plan équatorial perpendiculaire au plan du dessin.

Certains octaèdres s'associent par groupe de sept avec mise en commun d'arêtes (Fig. 2). Tous les octaèdres sont également liés, par des arêtes, à leurs homologues des mailles voisines le long de l'axe *c*. Ils forment ainsi un ruban infini allongé suivant cet axe. Les rubans s'associent entre eux par mise en commun d'arêtes appartenant aux deux derniers octaèdres du groupe. L'ensemble de ces rubans forme un feuillet en gradins sensiblement parallèle au plan (*xOz*). Des colonnes parallèles à *c* dont la section est formée de quatre octaèdres (InS₄) présentant des arêtes communes, s'intercalent entre les feuillets mais ne partagent avec ces derniers que des sommets. L'ensemble des colonnes et des feuillets laisse des cavités prismatiques conjointes disposées en files parallèles à *c* où se placent les atomes d'étain.

Chaque atome d'étain est à l'intérieur d'un prisme à bases triangulaires dicapé. La distance Sn-S la plus courte est de 2,64 Å et la plus longue de 3,59 Å. La moyenne des distances Sn-S est de 3,11 Å pour Sn(1) et Sn(3) et 3,14 Å pour Sn(2).

Les prismes d'atomes d'étain groupés par six au centre de la maille partagent entre eux des arêtes, sauf les prismes des atomes Sn(3) qui partagent une face.

L'occupation partielle de son site confère à l'atome Sn(3) un environnement particulier auquel correspond une grande anisotropie de l'agitation thermique.

Cette structure met en évidence des rubans constitués de sept octaèdres InS₆, qui s'associent directement les uns aux autres. Dans les deux précédentes

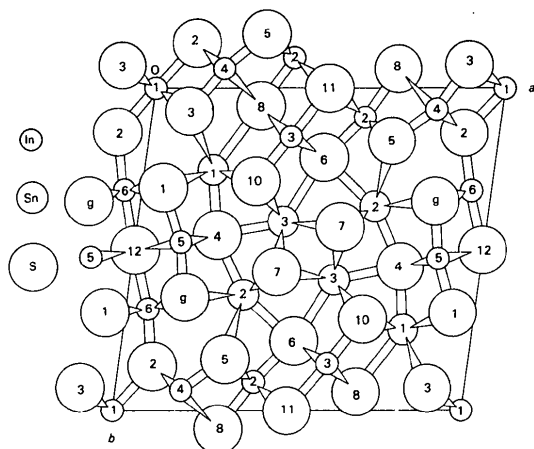


Fig. 1. Projection de la maille, parallèlement à la direction *c*.

Tableau 1. *Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes*

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \pi^2 \sum U_{ij}$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Facteur d'occupation du site	<i>B</i> _{eq} (Å ²)
In(1)	0,0	0,0	0,0	1,0	1,09
In(2)	0,39237 (7)	0,91152 (8)	0,0	1,0	1,06
In(3)	0,59504 (7)	0,85153 (8)	0,5	1,0	1,07
In(4)	0,18768 (8)	0,9392 (1)	0,5	1,0	1,60
In(5)	0,12609 (7)	0,47438 (8)	0,5	1,0	1,08
In(6)	0,05547 (7)	0,68286 (8)	0,0	1,0	0,93
Sn(1)	0,1979 (1)	0,2544 (1)	0,0	1,0	3,28
Sn(2)	0,3286 (1)	0,6378 (1)	0,0	1,0	2,68
Sn(3)	0,4165 (3)	0,4101 (2)	0,100 (1)	0,375	5,07
S(1)	0,0589 (2)	0,3059 (3)	0,5	1,0	0,84
S(2)	0,0958 (3)	0,8623 (3)	0,0	1,0	1,06
S(3)	0,1036 (3)	0,0722 (3)	0,5	1,0	1,02
S(4)	0,2296 (3)	0,4516 (3)	0,0	1,0	1,20
S(5)	0,3022 (2)	0,8380 (3)	0,5	1,0	1,02
S(6)	0,4938 (2)	0,7865 (3)	0,0	1,0	0,98
S(7)	0,4168 (3)	0,5694 (3)	0,5	1,0	1,35
S(8)	0,3089 (3)	0,0540 (3)	0,0	1,0	1,68
S(9)	0,1578 (2)	0,6484 (3)	0,5	1,0	0,75
S(10)	0,3207 (3)	0,2853 (3)	0,5	1,0	1,24
S(11)	0,5	0,0	0,5	1,0	1,23
S(12)	0,0	0,5	0,0	1,0	1,12

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

In(1)-S(3)	2,646 (3) × 4	Sn(1)-S(10)	2,715 (3) × 2
In(1)-S(2)	2,660 (4) × 2	Sn(1)-S(4)	2,864 (5)
In(2)-S(5)	2,541 (3) × 2	Sn(1)-S(1)	3,068 (3) × 2
In(2)-S(6)	2,570 (4)	Sn(1)-S(3)	3,459 (4) × 2
In(2)-S(8)	2,597 (5)	Sn(1)-S(8)	3,593 (5)
In(2)-S(11)	2,765 (1) × 2	Sn(2)-S(7)	2,638 (3) × 2
In(3)-S(10)	2,553 (4)	Sn(2)-S(4)	2,955 (5)
In(3)-S(6)	2,593 (3) × 2	Sn(2)-S(6)	3,156 (5)
In(3)-S(8)	2,708 (4) × 2	Sn(2)-S(9)	3,311 (3) × 2
In(3)-S(11)	2,785 (2)	Sn(2)-S(5)	3,571 (4) × 2
In(4)-S(5)	2,465 (4)	Sn(3)-S(10)	2,692 (5)
In(4)-S(3)	2,484 (4)	Sn(3)-S(7)	2,793 (5)
In(4)-S(2)	2,571 (3) × 2	Sn(3)-S(7)	3,009 (7)
In(4)-S(8)	3,049 (4) × 2	Sn(3)-S(4)	3,084 (6)
In(5)-S(9)	2,529 (4)	Sn(3)-S(10)	3,194 (6)
In(5)-S(1)	2,551 (4)	Sn(3)-S(7)	3,279 (5)
In(5)-S(4)	2,563 (3) × 2	Sn(3)-S(6)	3,380 (5)
In(5)-S(12)	2,814 (1) × 2	Sn(3)-S(7)	3,465 (5)
In(6)-S(9)	2,592 (3) × 2		
In(6)-S(2)	2,620 (4)		
In(6)-S(1)	2,646 (3) × 2		
In(6)-S(12)	2,704 (2)		

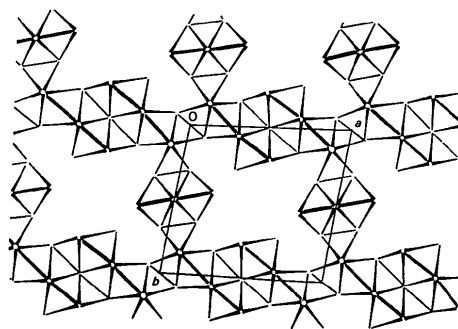


Fig. 2. Enchaînement des octaèdres dans In₁₁Sn₅S₂₂.

structures que nous avons décrites: $\text{In}_{18}\text{Sn}_7\text{S}_{34}$ (Likforman *et al.*, 1987) et $\text{In}_{14}\text{Sn}_5\text{S}_{26}$ (Likforman *et al.*, 1988) un semblable phénomène existe, les structures diffèrent les unes des autres par la nature de l'assemblage de ces rubans de sept octaèdres.

Un autre trait commun à ces trois structures est l'environnement des atomes d'étain divalent qui se trouvent toujours à l'intérieur de prismes dicapés situés entre les rubans d'octaèdres InS_6 , certains de ces prismes n'étant occupés que partiellement.

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. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 LIKFORMAN, A., GUITTARD, M. & JAULMES, S. (1984). *Acta Cryst.* C40, 917–919.
 LIKFORMAN, A., GUITTARD, M. & JAULMES, S. (1987). *Acta Cryst.* C43, 177–179.
 LIKFORMAN, A., JAULMES, S. & GUITTARD, M. (1988). *Acta Cryst.* C44, 424–427.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1014–1018.
 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. (1988). C44, 1342–1345

Structure of Hexaammonium Dodecafluorotrisulfatotetraantimonate(III) at 300 K

BY A. WAŚKOWSKA

Institute for Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 50–950 Wrocław, pl. Katedralny 1, Poland

AND T. LIS

Institute of Chemistry, University of Wrocław, 50–383 Wrocław, Poland

(Received 13 January 1988; accepted 5 April 1988)

Abstract. $[\text{NH}_4]_6[\text{Sb}_4\text{F}_{12}(\text{SO}_4)_3]$, $M_r = 1111.4$, trigonal, $P3$, $a = 17.07$ (1), $c = 7.515$ (8) Å, $V = 1896$ (1) Å³, $Z = 3$, $D_m = 2.90$, $D_x = 2.92$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 46.7$ cm⁻¹, $F(000) = 1566$, $T = 300$ K, $R = 0.0442$ for 8711 observed reflections. There are six crystallographically independent Sb atoms in the unit cell, three of them located on threefold axes and the remaining three in general positions. Each Sb atom is six-coordinated; the Sb atom on the threefold axis has three F and three O atoms at the corners of the coordination octahedron whereas the Sb atoms in the general positions coordinate four F and two O atoms. The structure consists of three crystallographically independent polymeric chains which have been linked in a three-dimensional network by the N–H...O and N–H...F interactions. The chirality of one of the chains is opposite to that of the other two.

Introduction. It is known (Grigas, Davydovitch & Urbonavichus, 1978; Agarwal & Chand, 1985) that sulfate fluoride compounds of trivalent antimony with ammonium and alkali metals, crystallizing in the composition $M_6[\text{Sb}_4\text{F}_{12}(\text{SO}_4)_3]$ ($M = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$), exhibit interesting physical properties. Davydovitch,

Zemnukhova & Sigula (1973) reported that these compounds belong to the hexagonal system with $Z = 3$. The IR spectra – almost identical for the three compounds – suggested that the structures are isomorphous (Davydovitch, Sergiyenko, Zemnukhova, Kharitonov & Kostin, 1974). The NQR experiments performed by Davydovitch, Zemnukhova & Kravchenko (1974) indicated that there are four types of Sb atoms in the unit cell. Dielectric studies (Grigas *et al.*, 1978) revealed anomalies on the ϵ' and ϵ'' curves in the temperature ranges 240–260 and 235–240 K for the NH_4 and Rb compounds, respectively. These authors stated that the room-temperature phase is paraelectric. It was suggested that below the transition temperature the crystal transforms to another polar phase. The EPR and optical absorption studies of the vanadyl-ion (VO^{2+})-doped single crystal of $[\text{NH}_4]_6[\text{Sb}_4\text{F}_{12}(\text{SO}_4)_3]$ indicated a phase transition at 256 K (Agarwal & Chand, 1985). A lack of detailed structural data has hindered further explanation of the physical properties of the crystal. This X-ray structure determination at room temperature was undertaken as part of our studies of the phase transition in this material.