

Fig. 2. Plot of  $B_{eq}$  (Å<sup>2</sup>) versus DIR (Å).

almost regular and the interatomic distances in the K and Cs silicotitanophosphates are almost the same (Table 2).

The Ti(1)—O distances in the Ti<sub>2</sub>P<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>25</sub> layers are longer than the Ti(2)—O bonds of the bridging octahedra, suggesting a Ti<sup>IV</sup> valency for Ti(2) and a Ti<sup>IV</sup>/Ti<sup>III</sup> mixed valency within the layers. Thus, it is clear that the interlayer octahedra are preferentially occupied by smaller cations, Mo<sup>IV</sup> or Ti<sup>IV</sup> independently of their electronic structure.

The size of the tunnels is not greatly affected by the size of the  $A^+$  ion. The  $A$ —O distances decrease from 3.172 to 3.068 Å when the sum of the ionic radii (Shannon, 1976) decreases from 3.07 to 2.77 Å; correspondingly, the thermal motion of the  $A$  ions increases significantly (2.34 to 6.81 Å<sup>2</sup>) when the ionic radius decreases, as previously observed with the  $AMo_3P_6Si_2O_{25}$  compounds.

A minor difference occurs between the Mo and the Ti compounds: the  $B_{eq}$  values of the  $A^+$  ions are smaller in the Ti compounds owing to the smaller size of the tunnels. Thus, the parameter which determines the thermal motion of the  $A^+$  ions is not the ionic radius but the difference between the  $A$ —O length and the sum of the ionic radii,  $DIR = D_{A-O} - (IR_O + IR_A)$ . This relationship is demonstrated in Fig. 2, in which a marked linear increase of the  $B_{eq}$  values versus DIR can be seen.

#### References

- B. A. FRENZ & ASSOCIATES, INC. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, USA.  
 LECLAIRE, A., BOREL, M. M., GRANDIN, A. & RAVEAU, B. (1985). *Mater. Chem. Phys.* **12**, 537–543.  
 LECLAIRE, A., BOREL, M. M., GRANDIN, A. & RAVEAU, B. (1989). *J. Solid State Chem.* **80**, 250–255.  
 LECLAIRE, A., LAMIRE, M. & RAVEAU, B. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 1181–1184.  
 LECLAIRE, A., MONIER, J. C. & RAVEAU, B. (1984). *Acta Cryst.* **B40**, 180–185.  
 LECLAIRE, A., MONIER, J. C. & RAVEAU, B. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 1719–1720.  
 LECLAIRE, A. & RAVEAU, B. (1987). *J. Solid State Chem.* **71**, 283–290.  
 SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.

*Acta Cryst.* (1991). **C47**, 938–940

## Structure du Sulfure de Fer et d'Antimoine, FeSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (Berthiërite)

PAR P. LEMOINE ET D. CARRÉ

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, associé au CNRS URA 200,  
 Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4 Avenue de l'Observatoire,  
 75270 Paris CEDEX 06, France*

ET F. ROBERT

*Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, associé au CNRS URA 419, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France*

(Reçu le 3 août 1990, accepté le 26 octobre 1990)

**Abstract.** Diantimony iron tetrasulfide, FeSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>,  $M_r = 427.6$ , orthorhombic,  $Pnam$ ,  $a = 11.401$  (2),  $b = 14.148$  (3),  $c = 3.758$  (2) Å,  $V = 606.2$  (6) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m(293\text{ K}) = 4.5$  (1),  $D_x = 4.68$  (3) Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 12.5$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 192$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.018$  for 732 observed reflections.

tions. The Fe<sup>II</sup> atoms have an octahedral coordination (Fe—S 2.45 to 2.61 Å). The Sb<sup>III</sup> atoms have three nearest S atom neighbours at a distance of about 2.5 Å and form (SbS<sub>2</sub>) chains parallel to the *c* axis. Distortion of the Sb coordination polyhedra is discussed.

**Introduction.** L'étude du système FeS—Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> révèle l'impossibilité d'obtenir le composé de formule FeSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> à partir d'un mélange de FeS et de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en proportions stoechiométriques. Seul un mélange de départ, plus riche en fer, permet d'obtenir le composé FeSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

Afin d'interpréter ce résultat et en relation avec l'étude des propriétés magnétiques de la berthièrite (Wintenberger & André, 1990) et de l'absorption Mössbauer du <sup>57</sup>Fe (Bonville, Garcin, Gerard, Imbert & Wintenberger, 1989) dans ce composé, nous avons repris la structure de FeSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> précédemment étudiée par Buerger & Hahn (1955). L'échantillon utilisé est naturel et provient de Herja en Roumanie (Référence n° 23381, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris). Il est similaire à ceux utilisés pour les études magnétiques et Mössbauer.

**Partie expérimentale.** Monocristal utilisé: aiguille grise allongée parallèlement à la direction *c*, de dimensions 10 × 20 × 60 μm. Masse volumique *D<sub>m</sub>* mesurée par pycnométrie. 25 réflexions utilisées pour affiner les paramètres de la maille (13,16 ≤ *θ* ≤ 15,32°). 827 réflexions indépendantes enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Enraf-Nonius CAD-4; (sin *θ*/λ)<sub>max</sub> = 0,661 Å<sup>-1</sup>; 0 ≤ *h* ≤ 15, 0 ≤ *k* ≤ 17, 0 ≤ *l* ≤ 6; balayage ω-2*θ* avec Δ*θ* = (1 + 0,345tg*θ*)°. 732 réflexions telles que *I* > 3σ(*I*) sont conservées; l'écart-type σ(*I*) sur la mesure de l'intensité étant pris égal à l'écart-type σ<sub>*c*</sub> sur le taux de comptage. Réflexions de contrôle (542, 522, 480) vérifiées toutes les heures, l'écart-type σ<sub>*i*</sub> sur la variation des réflexions de référence est égal à 0,02; contrôle de l'orientation toutes les 100 mesures. Intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Correction d'absorption réalisée au moyen du programme *DIFABS* (Walker & Stuart, 1983), valeur maximale et minimale du facteur de transmission respectivement égales à 0,69 et 0,55. Résolution de la structure effectuée à partir des positions atomiques déterminées par Buerger & Hahn (1955). Facteurs de structure calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV, pp. 71-78).

Après plusieurs cycles d'affinement, basés sur *F*, par la méthode des moindres carrés en matrice complète, à l'aide du programme *CRYSTALS* (Watkin, Carruthers & Betteridge, 1985), les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont introduits pour

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes équivalents avec écarts-type entre parenthèses*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Fe(1)	0,31661 (8)	0,33484 (7)	0,2500	0,0134 (3)
Sb(1)	0,14457 (4)	0,06295 (3)	0,2500	0,0139 (1)
Sb(2)	0,03876 (4)	0,38551 (3)	0,7500	0,0112 (1)
S(1)	0,1955 (1)	0,2702 (1)	0,7500	0,0125 (4)
S(2)	0,4220 (1)	0,1842 (1)	0,2500	0,0131 (4)
S(3)	0,2236 (1)	0,4945 (1)	0,2500	0,0120 (4)
S(4)	0,4506 (1)	0,4046 (1)	0,7500	0,0120 (4)

Tableau 2. *Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) avec écarts-type entre parenthèses*

Fe(1)—S(2)	2,446 (2)	Fe(1)—S(1)	2,505 (1) (× 2)
Fe(1)—S(3)	2,495 (2)	Fe(1)—S(4)	2,615 (1) (× 2)
S(1)—Fe(1)—S(3)	95,52 (5)	S(1)—Fe(1)—S(4)	177,30 (5)
S(4)—Fe(1)—S(3)	84,64 (5)	S(2)—Fe(1)—S(4)	92,41 (5)
S(1)—Fe(1)—S(2)	87,29 (5)		
Sb(1)—S(4 <sup>v</sup> )	2,489 (2)	Sb(1)—S(4 <sup>iv</sup> )	2,938 (1) (× 2)
Sb(1)—S(3 <sup>v</sup> )	2,594 (1) (× 2)	S(3 <sup>v</sup> )—Sb(1)—S(4 <sup>iv</sup> )	163,29 (5)
S(3 <sup>v</sup> )—Sb(1)—S(4 <sup>v</sup> )	85,20 (5)		
S(4 <sup>v</sup> )—Sb(1)—S(4 <sup>iv</sup> )	79,20 (5)		
Sb(2)—S(1)	2,420 (2)	Sb(2)—S(3)	3,217 (1) (× 2)
Sb(2)—S(2 <sup>v</sup> )	2,506 (1) (× 2)		
S(2 <sup>v</sup> )—Sb(2)—S(1)	97,28 (5)	S(2 <sup>v</sup> )—Sb(2)—S(3)	167,15 (3)
S(1)—Sb(2)—S(3)	80,76 (4)		

Code de symétrie: (nu1) *x*, *y*, *z*; (i)  $\frac{1}{2}-x$ ,  $\frac{1}{2}+y$ ,  $\frac{1}{2}+z$ ; (ii)  $\frac{1}{2}+x$ ,  $\frac{1}{2}-y$ , *z*; (iii)  $1-x$ ,  $1-y$ ,  $\frac{1}{2}+z$ ; (iv)  $x-\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}-y$ , *z*; (v)  $\frac{1}{2}-x$ ,  $y-\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}+z$ ; (vi)  $\frac{1}{2}+x$ ,  $\frac{1}{2}-y$ , *z*; (vii)  $1-x$ ,  $-y$ ,  $\frac{1}{2}+z$ ; (viii)  $-x$ ,  $1-y$ ,  $\frac{1}{2}+z$ ; (ix)  $\frac{1}{2}-x$ ,  $\frac{1}{2}+y$ ,  $\frac{1}{2}+z$ .

tous les atomes. L'extinction secondaire isotrope a été corrigée selon la méthode de Larson (1969). *R* = 0,018 pour les 732 réflexions indépendantes conservées, *wR* = 0,022, *w* = 1, *S* = 1,99, (Δ/*σ*)<sub>max</sub> = 0,04, Δρ<sub>max</sub> = (0,8, -0,8) e Å<sup>-3</sup>.

L'ensemble des calculs a été effectué sur un MicroVAX II.

**Discussion.** Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotrope sont donnés dans le Tableau 1, les distances interatomiques et angles de liaison dans le Tableau 2.\* La projection de la structure parallèlement à l'axe *c* est présentée sur la Fig. 1 et la représentation en perspective sur la Fig. 2 (*STRUPLO84*; Fischer, 1985).

L'atome de fer présente un environnement octaédrique déformé (Tableau 2). La distance Fe—S est comprise entre 2,446 et 2,615 Å et est en bon accord avec la somme des rayons ioniques (Shannon, 1981) soit 2,525 Å [*r*Fe<sup>2+</sup>(VI, HS) = 0,825 Å; *r*S<sup>2-</sup> = 1,70 Å]. Ces octaèdres sont liés entre eux par deux

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotropique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 53711: 4 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

arêtes et constituent ainsi des chaînes infinies parallèles à l'axe  $c$ .

Les deux atomes d'antimoine de l'unité asymétrique ont trois proches voisins à une distance proche de 2,5 Å [ $2,49 \leq \text{Sb}(1)-\text{S} \leq 2,59$  Å et  $2,42 \leq \text{Sb}(2)-\text{S} \leq 2,51$  Å]. Ces longueurs de liaison se retrouvent dans FePb<sub>4</sub>Sb<sub>6</sub>S<sub>14</sub> (Niizeki & Buerger, 1957) et dans Eu<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>9</sub> (Lemoine, Carré & Guittard, 1981).

Les groupes (SbS<sub>3</sub>) sont des pseudo-tétraèdres dans lesquels le sommet inoccupé correspond à la présence du doublet électronique 5s<sup>2</sup> de l'antimoine trivalent. Chaque pseudo-tétraèdre (SbS<sub>3</sub>) partage deux de ses atomes de soufre avec son homologue par translation de réseau, formant ainsi des chaînes infinies parallèles à l'axe  $c$  (Figs. 1 et 2).

Cependant, les atomes Sb(1) et Sb(2) ont un comportement assez différent dans la structure. En effet,

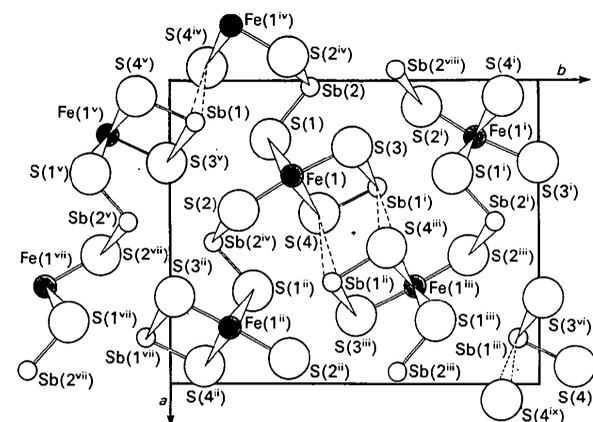


Fig. 1. Projection de FeSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> parallèlement à l'axe  $c$ .

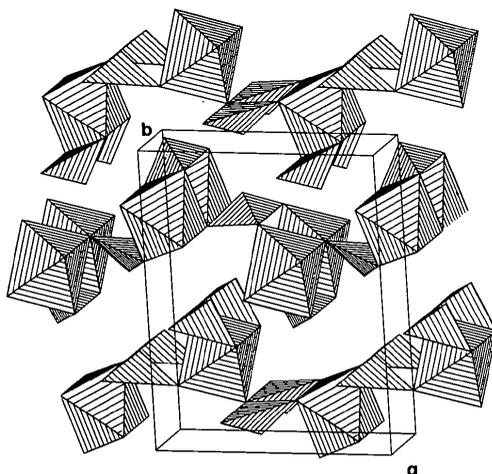


Fig. 2. Représentation en perspective de FeSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

chaque pseudo-tétraèdre [Sb(1)S<sub>3</sub>] est lié à deux octaèdres (FeS<sub>6</sub>) par l'intermédiaire de deux arêtes alors que les groupes [Sb(2)S<sub>3</sub>] sont en pont entre deux chaînes d'octaèdres (FeS<sub>6</sub>) par mise en commun de trois sommets. Cette différence d'environnement explique vraisemblablement l'écart observé sur les distances Sb(1)—S et Sb(2)—S, de l'ordre de 0,1 Å (Tableau 2).

Par ailleurs, si l'on s'intéresse aux distances Sb—S supérieures à 2,5 Å, là encore Sb(1) et Sb(2) ont un comportement différent.

En effet, Sb(1) a deux atomes de soufre à 2,9 Å [Sb(1)—S(4<sup>iv</sup>) 2,938 Å ( $\times 2$ )] (Tableau 2) alors que pour Sb(2), on trouve également deux atomes de soufre mais à 3,217 Å.

On peut raisonnablement admettre que S(4<sup>iv</sup>) ( $\times 2$ ) participent au polyèdre de coordination de Sb(1), ce qui est difficilement envisageable pour Sb(2).

L'atome Sb(1) possède donc alors un environnement pseudo-octaédrique très déformé (Tableau 2) dans lequel l'un des sommets inoccupé correspond à l'existence de la paire non liée de l'antimoine. On distingue alors dans ce pseudo-octaèdre, une liaison courte opposée au doublet électronique: Sb(1)—S(4<sup>v</sup>) 2,489 Å.

Le groupe [Sb(1)S<sub>3</sub>] est lié à son homologue par centrosymétrie, par mise en commun d'une arête, constituant ainsi un ensemble [Sb(1)<sub>2</sub>S<sub>6</sub>]. Ces groupements sont liés les uns aux autres par quatre sommets, formant ainsi des chaînes doubles [Sb(1)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>] infinies, parallèles à l'axe  $c$ . Ces chaînes doubles sont reliées entre elles par les octaèdres (FeS<sub>6</sub>) et les pseudo-tétraèdres [Sb(2)S<sub>3</sub>], laissant apparaître des cavités rectangulaires de largeur moyenne 3,2 Å, dans lesquelles se répartissent les paires non liées des atomes d'antimoine. Le rôle stéréochimique de la paire électronique non liante est évidente dans cette structure et est à rapprocher de celle observée dans la structure de la jamesonite (Niizeki & Buerger, 1957) et dans Eu<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>9</sub> (Lemoine *et al.*, 1981).

## Références

- BONVILLE, P., GARCIN, C., GERARD, A., IMBERT, P. & WINTENBERGER, M. (1989). *Hyperfine Interact.* **52**, 279–290.  
 BUERGER, M. J. & HAHN, T. (1955). *Am. Mineral.* pp. 226–230.  
 FISCHER, R. X. (1985). *J. Appl. Cryst.* **18**, 258–262.  
 LARSON, A. C. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, S1.  
 LEMOINE, P., CARRÉ, D. & GUITTARD, M. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1281–1284.  
 NIIZEKI, N. & BUERGER, M. J. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 161–183.  
 SHANNON, R. D. (1981). Dans *Structure and Bonding in Crystals*, Tome II. New York: Academic Press.  
 WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **39**, 158–162.  
 WATKIN, D. J., CARRUTHERS, J. R. & BETTERIDGE, D. W. (1985). Chemical Crystallography Laboratory, Univ. d'Oxford, Angleterre.  
 WINTENBERGER, M. & ANDRÉ, G. (1990). *Physica B*, 5–12.