

**Mohammed Kars,* Allaoua
Rebbah et Houria Rebbah**Université Houari-Boumediene, Faculté de
Chimie, Laboratoire Sciences des Matériaux,
BP 32, El-Alia Bab-Ezzouar, Algérie

Correspondence e-mail: lynakars@yahoo.fr

Key indicatorsSingle-crystal X-ray study
 $T = 294$ K
Mean $\sigma(\text{Cu-S}) = 0.001$ Å
 R factor = 0.032
 wR factor = 0.038
Data-to-parameter ratio = 22.1For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.**Cu₃NbS₄**

Tricopper tetrathionobate(V), Cu₃NbS₄, has been synthesized by chemical transport reaction using iodine as the transport agent. The compound crystallizes in the sulvanite (Cu₃VS₄) structure type in space group $P\bar{4}3m$. The structure is composed of CuS₄ and NbS₄ tetrahedra sharing corners and edges.

Reçu le 27 juin 2005
Accepté le 12 juillet 2005
Internet 20 juillet 2005**Commentaire**

L'étude des phases synthétisées dans le système ternaire Cu—M—X ($M = \text{Nb}, \text{V}; X = \text{S}, \text{Se}$) par la diffraction des rayons X sur poudre (Van Arkel & Crèvecoeur, 1963; Nitsche & Wild, 1968) nous a permis de caractériser ces composés. Après avoir déterminé sur monocristal la structure du composé Cu_{0,5}NbS₂ (Kars *et al.*, 1995), nous présentons dans ce mémoire la synthèse du composé Cu₃NbS₄ et sa structure cristalline, qui confirme l'hypothèse structurale de Van Arkel & Crèvecoeur obtenue à partir des données sur poudre.

La structure de Cu₃NbS₄ est caractérisée par un enchaînement de tétraèdres CuS₄ reliés par les sommets et disposés en files parallèles, déterminant ainsi des cavités tétraédriques alternativement vides ou occupées par les groupements NbS₄ (Fig. 1). L'ensemble des groupements tétraédriques est pratiquement parfait, avec des liaisons Nb—S et Cu—S qui valent respectivement 2,3112 (5) et 2,3589 (6) Å. Les angles de liaisons S—Nb—S [109,47 (4)°] et S—Cu—S [106,26 (4)–111,10 (2)°] indiquent une légère distortion par rapport à la valeur idéale, contrairement aux angles S—Nb—S [107,79 (6)–110,79 (5)°] et S—Cu—S [103,68 (5)–113,06 (5)°] observés dans Rb₂CuNbS₄ (Rumpf *et al.*, 1997). Enfin, la longueur de la liaison Nb—Cu est de 2,7501 (3) Å. Ces longueurs de liaisons et l'environnement des atomes donnent un composé tétra-

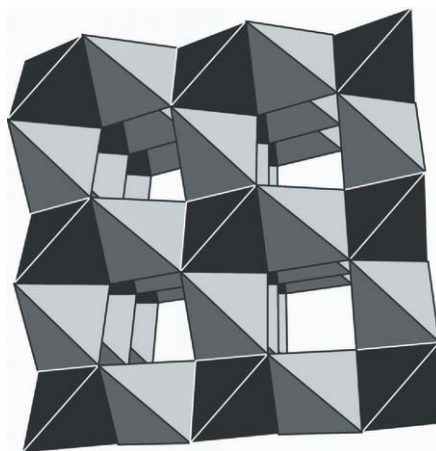


Figure 1
La structure de Cu₃NbS₄. Les tétraèdres NbS₄ et CuS₄ sont respectivement distingués par des faces noires et grises.

édrique où les atomes de niobium sont situés sur les sommets de la maille et non au centre, comme les atomes de vanadium de la sulvanite (Cu_3VS_4 ; Mujica *et al.*, 1998).

Partie expérimentale

Les monocristaux de Cu_3NbS_4 ont été élaborés à partir d'un mélange des éléments pris dans des proportions stœchiométriques correspondant à la formule du composé, soit 3:1:4. Le mélange en présence d'iode (2 mg ml^{-1}) était mis dans une ampoule de quartz de 16 cm de longueur scellée sous vide primaire. L'ampoule était placée dans un gradient de température $1123 \rightarrow 1053 \text{ K}$ durant 120 heures, le mélange étant en zone chaude. Au bout de cinq jours, des cristaux de couleur jaune sont obtenus en zone froide.

Données cristallines

Cu_3NbS_4
 $M_r = 411,78$
 Cubique, $P\bar{4}3m$
 $a = 5,5001 (6) \text{ \AA}$
 $V = 166,38 (3) \text{ \AA}^3$
 $Z = 1$
 $D_x = 4,111 \text{ Mg m}^{-3}$
 Mo $K\alpha$ radiation

Paramètres de la maille à l'aide
 de 25 réflexions
 $\theta = 9\text{--}15^\circ$
 $\mu = 12,20 \text{ mm}^{-1}$
 $T = 294 \text{ K}$
 Prisme, jaune
 $0,12 \times 0,10 \times 0,08 \text{ mm}$

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius
 CAD-4
 Balayage $\omega/2\theta$
 Correction d'absorption: **refined
 from ΔF [please provide translation]** (Walker & Stuart, 1983)
 $T_{\min} = 0,245$, $T_{\max} = 0,376$
 828 réflexions mesurées
 177 réflexions indépendantes

156 réflexions avec $I > 3\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0,043$
 $\theta_{\max} = 45^\circ$
 $h = 0 \rightarrow 10$
 $k = 0 \rightarrow 10$
 $l = 0 \rightarrow 10$
 3 réflexions de référence
 fréquence: 60 min
 variation d'intensité: néant

Affinement

Affinement à partir des F
 $R = 0,032$
 $wR = 0,038$
 $S = 1,17$
 177 réflexions
 8 paramètres
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0,001$

$\Delta\rho_{\max} = 1,21 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -1,02 \text{ e \AA}^{-3}$
 Correction d'extinction: isotropique
 (Zachariasen, 1963)
 Coefficient d'extinction:
 $4,8353 \times 10^{-6}$

Collection des données: *CAD-4 Operations Manual* (Enraf-Nonius, 1977); affinement des paramètres de la maille: *CAD-4 Operations Manual*; réduction des données: *BEGIN* de *SDP-Plus* (Frenz, 1985); programme(s) pour la solution de la structure: *SDP-Plus*; programme(s) pour l'affinement de la structure: *LSFM* de *SDP-Plus*; graphisme moléculaire: *ATOMS* (Dowty, 1994); logiciel utilisé pour préparer le matériel pour publication: *MICROVAX 3100* de *SDP-Plus*.

Références

- Dowty, E. (1994). *ATOMS for Windows*. Version 3.0. Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663, États Unis.
- Enraf-Nonius (1977). *CAD-4 Operations Manual*. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Frenz, B. A. (1985). *Enraf-Nonius SDP-Plus Structure Determination Package*. Version 3.0. Enraf-Nonius, Delft, Les Pays-Bas.
- Kars, M., Kheit, M., Rebbah, A. & Rebbah, H. (1995). *Ann. Chem. Fr.* **20**, 47–52.
- Mujica, C., Carvajal, G., Llanos, J. & Wittke, O. (1998). *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **213**, 12.
- Nitsche, R. & Wild, P. (1968). *J. Cryst. Growth*, **3**, 4, 153–158.
- Rumpf, C., Tillinski, R., Näther, C., Dürichen, P., Jess, I. & Bensch, W. (1997). *Eur. J. Solid. State Inorg. Chem.* **34**, 1187–1198.
- Van Arkel, A. E. & Crèvecoeur, C. (1963). *J. Less Common Met.* **5**, 177–180.
- Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.
- Zachariasen, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.