

Etude Structurale d'un Thiospinelle d'Etain Fe_2SnS_4

PAR JEAN-CLAUDE JUMAS, ETIENNE PHILIPPOT ET MAURICE MAURIN

Laboratoire de Chimie Minérale C, ERA 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France

(Reçu le 3 juin 1977, accepté le 17 juin 1977)

Fe_2SnS_4 has the inverted spinel structure. The cell dimensions are $a = 7.308$ (5), $c = 10.338$ (9) Å, the space group is $I4_1/a$ and $Z = 4$. The structure was solved by means of Patterson and Fourier syntheses and was refined by least squares to a final R of 0.055 (the weighted $R = 0.043$). The crystal structure is built up from distorted cubic-close-packed S atoms with the tetrahedral sites occupied solely by Fe^{2+} ions and the octahedral sites occupied both by the Sn^{4+} ions and the remaining Fe^{2+} ions in random distribution. The bond distances are discussed and compared with those of other compounds.

Introduction

Les études structurales effectuées dans la série des thio composés de l'étain(IV) mettent en évidence des arrangements structuraux variés où l'étain présente différents types d'environnements par les atomes de soufre.

Ainsi on rencontre des groupements anioniques tétraédriques SnS_4^{4-} nettement individualisés dans Na_4SnS_4 , $\text{Ba}_2\text{SnS}_4\alpha$ (Jumas, Philippot, Vermot-Gaud-Daniel, Ribes & Maurin, 1975), $\text{Ba}_2\text{SnS}_4\beta$ (Susa & Steinfink, 1971) ou accolés par un sommet pour former l'anion condensé $\text{Sn}_2\text{S}_7^{6-}$ dans $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$ et $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ (Jumas, Olivier-Fourcade, Vermot-Gaud-Daniel, Ribes, Philippot & Maurin, 1974; Krebs & Schiwly, 1973). On rencontre également ces groupements tétraédriques dans $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ (Jumas, Philippot & Maurin, 1975) où ils s'enchaînent avec des bipyramides trigonales SnS_5 pour former l'anion tridimensionnel complexe $(\text{Sn}_3\text{S}_8)^{4n-}$. La coordination quatre est également présente dans les structures de $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (Brockway, 1934), $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (Allemand & Wintenberger, 1970), $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ (Teske, 1976), $\text{Ag}_2\text{BaSnS}_4$ (Teske & Vetter, 1976) et Cu_4SnS_4 (Jaulmes, Rivet & Laruelle, 1977).

La coordination cinq de l'étain est beaucoup plus rare et n'a été rencontrée à notre connaissance que dans $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ (Jumas, Philippot & Maurin, 1975) et tout récemment dans $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (Jaulmes & Julien-Pouzol, 1977) où l'on trouve également la coordination six. Cette dernière est présente dans SnS_2 (Oftedal, 1928) dont la structure est de type CdI_2 , dans Sn_2S_3 (Mootz & Puhl, 1967) et PbSnS_3 (Jumas, Ribes, Philippot & Maurin, 1972) tous deux de type structural MCdCl_3 , dans Na_7SnS_3 (Mark, Lindqvist, Jumas & Philippot, 1974) de type NaCl distordu et dans La_2SnS_5 (Jaulmes, 1974).

Nous présentons ici dans le cadre de ces recherches, la détermination structurale du thio stannate de fer

Fe_2SnS_4 isolé au cours de l'étude du système FeS-SnS_2 (Jumas, Ribes, Philippot & Maurin, 1977).

Partie expérimentale

Les monocristaux de Fe_2SnS_4 ont été préparés par réactions de transport en tube de silice scellé sous vide. L'agent de transport utilisé est l'iode avec une concentration de 5 mg cm^{-3} et le tube dont la longueur est de 200 mm a été placé dans un four à gradient. Les températures extrêmes que nous avons choisies sont 800 et 700 °C. Les monocristaux obtenus se présentent sous forme de petits octaèdres de couleur noire légèrement étirés le long de leur axe.

Tableau 1. Données cristallographiques de Fe_2SnS_4

Système quadratique, $a = 7.308$ (5), $c = 10.338$ (9) Å, $V = 552$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 4.32 \text{ g cm}^{-3}$, groupe spatial $I4_1/a$, coefficient d'absorption linéaire $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 106.6 \text{ cm}^{-1}$.

Indexation, distances réticulaires observées (d_{obs}) et calculées (d_{calc}) et intensités relatives des différents plans de diffusion du diagramme de poudre

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I
1 0 1	5.9407	5.9677	F
2 0 0	3.6449	3.6541	}
1 1 2		3.6546	
2 1 1	3.1099	3.1163	}
1 0 3		3.1170	
2 0 2	2.9760	2.9838	f
2 2 0	2.5801	2.5838	}
0 0 4		2.5846	
3 0 1	2.3659	2.3711	}
2 1 3		2.3714	
3 1 2	2.1072	2.1098	}
2 0 4		2.1101	
3 0 3	1.9877	1.9890	}
3 2 1		1.9892	
1 0 5		1.9896	m

L'étude cristallographique préliminaire effectuée avec des chambres de Weissenberg et de précession de Buerger (Jumas, Ribes, Philippot & Maurin, 1977) fait apparaître une maille pseudocubique de symétrie quadratique, groupe spatial $I4_1/a$, avec comme paramètres $a = 7,308$ et $c = 10,338$ Å ($c/a = \sqrt{2}$).

Les constantes cristallographiques ainsi que l'indexation, les distances réticulaires observées et calculées et les intensités relatives des différents plans de diffraction du diagramme de poudre de Fe_2SnS_4 sont rassemblées dans le Tableau 1.

Pour l'étude structurale le cristal que nous avons utilisé est un octaèdre de volume $0,1 \times 10^{-2}$ mm³ délimité par des faces (101). Les mesures d'intensité ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Nonius CAD-4 pour la radiation $K\alpha$ du molybdène avec un balayage $\omega-2\theta$. Nous avons exploré ainsi $\frac{1}{4}$ de la sphère de réflexion pour des valeurs de $\sin \theta/\lambda \leq 0,91$ Å⁻¹. Ainsi 1064 réflexions ont été enregistrées parmi lesquelles 317 réflexions indépendantes ayant un $\sigma(I)/I \leq 0,30$ ont été conservées.

Toutes ces données ont été corrigées des effets de l'absorption (coefficient d'absorption linéaire pour la radiation $K\alpha$ du molybdène $\mu = 106,6$ cm⁻¹). Le facteur de transmission varie de 0,38 à 0,44.

Détermination et affinement de la structure

La structure a été résolue par interprétation de la fonction de Patterson tridimensionnelle qui a permis de localiser les atomes d'étain et de fer dans les positions 8(*d*) et 4(*a*) du groupe spatial $I4_1/a$. Dans cette solution le site 8(*d*) est occupé statistiquement par quatre atomes d'étain et quatre atomes de fer, les quatre autres atomes de fer étant en site 4(*a*). Cette hypothèse a été vérifiée par les valeurs des facteurs de température isotropes obtenues au cours des affinements ultérieurs.

Une série différence de Fourier tridimensionnelle utilisant la contribution de ces atomes Sn et Fe nous a permis de localiser les atomes de soufre en position 16(*f*).

L'affinement de la structure tenant compte de l'agitation thermique isotrope des atomes et d'un coefficient d'extinction secondaire isotrope g effectué avec les 317 facteurs de structure observés conduit à un facteur de reliabilité $R = 0,056$ ($R_w = 0,045$) avec $g = 0,12(2) \times 10^{-4}$.

Dans un dernier affinement nous avons tenu compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes qui conduit à une valeur de R de 0,055 ($R_w = 0,043$)*.

Dans ces affinements effectués par la méthode des moindres carrés à matrice complète les atomes d'étain

Tableau 2. Paramètres finals pour Fe_2SnS_4

Le facteur de température anisotrope est de la forme:

$$\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + hka^*b^*U_{12} + hla^*c^*U_{13} + klb^*c^*U_{23})].$$

Les écarts types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses.

	Sn	Fe(1)	Fe(2)	S
Position	8(<i>d</i>)	8(<i>d</i>)	4(<i>a</i>)	16(<i>f</i>)
<i>x</i>	0,0	0,0	0,0	0,2606 (8)
<i>y</i>	0,25	0,25	0,0	-0,0003 (9)
<i>z</i>	0,625	0,625	0,0	0,1309 (5)
<i>B</i> (Å ²)	0,63 (8)	0,63 (8)	1,17 (8)	0,81 (8)
<i>U</i> ₁₁	0,007 (2)	0,007 (2)	0,015 (3)	0,011 (4)
<i>U</i> ₂₂	0,007 (2)	0,007 (2)	0,015 (3)	0,007 (3)
<i>U</i> ₃₃	0,009 (2)	0,009 (2)	0,015 (2)	0,012 (2)
<i>U</i> ₁₂	-0,001 (3)	-0,001 (3)	0,0	-0,006 (4)
<i>U</i> ₁₃	-0,001 (2)	-0,001 (2)	0,0	0,004 (4)
<i>U</i> ₂₃	0,001 (2)	0,001 (2)	0,0	-0,003 (4)

et de fer situés dans les sites 8(*d*) ont été affectés des mêmes facteurs de température.

Les positions atomiques finales ainsi que les facteurs de température sont rassemblés dans le Tableau 2. Pour ces calculs effectués sur un ordinateur IBM 360/65 nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomique proposés par Doyle & Turner (1968) et les programmes DATAPH (corrections d'absorption) (Coppens & Hamilton, 1968), DRF (synthèses de Patterson et de Fourier tridimensionnelles), DISTAN (calcul des angles et distances interatomiques) écrits par Zalkin (Berkeley, Californie) et LINUS (affinement par la méthode des moindres carrés à matrice complète tenant compte du paramètre g d'extinction secondaire isotrope) écrit à l'origine par Busing, Martin & Levy (1962) puis modifié par Coppens & Hamilton (1970).

Description et discussion de la structure

Comme le montre la Fig. 1, la structure de Fe_2SnS_4 est construite à partir d'un empilement pratiquement cubique compact des atomes de soufre où les atomes métalliques d'étain et de fer occupent des sites octaédriques et tétraédriques. Ainsi les atomes d'étain et la moitié des atomes de fer [notés Fe(1)] situés en position 8(*d*) ($0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}$) sont environnés octaédriquement par les atomes de soufre; l'autre moitié d'atomes de fer [notés Fe(2)] situés en position 4(*a*) (0,0,0) sont environnés tétraédriquement par les atomes de soufre. Cette structure comme le laissaient d'ailleurs prévoir les travaux de Harada (1973) sur les propriétés électriques et magnétiques de Fe_2RhS_4 et $Cd_{1-x}Fe_{1+x}SnS_4$ ($0 \leq x \leq 0,9$) et malgré la légère déformation quadratique est donc de type spinelle inverse dont l'exemple classique est Fe_2MgO_4 (Bacon & Roberts, 1953). Ce type de structure spinelle ou spinelle inverse a été rencontré

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32838: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

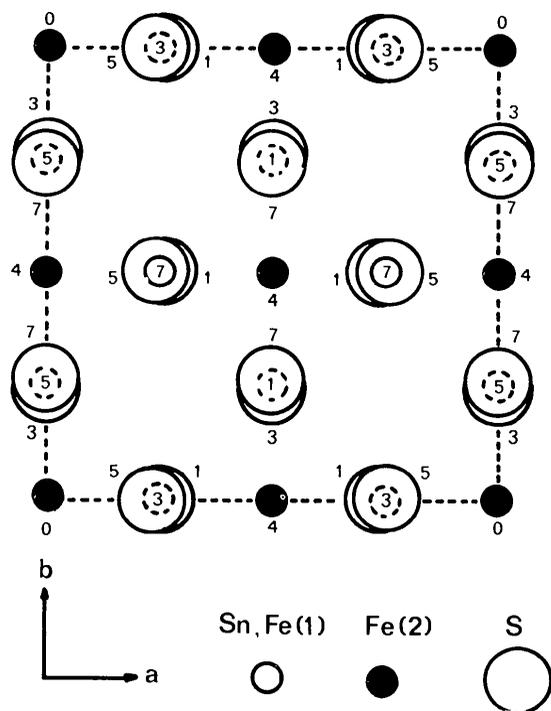


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan ab . Les cotes sont indiquées en $\frac{1}{8}$ de maille selon la direction de projection.

pour de nombreux composés de formule $M^{II}M_2^{III}S_4$, dont la bibliographie est rassemblée dans un article récent de Tressler & Stubican (1972).

Les valeurs caractéristiques des angles et distances interatomiques de la structure de Fe_2SnS_4 sont rassemblées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Angles ($^\circ$) et distances (\AA) dans Fe_2SnS_4

Les écarts types relatifs au dernier chiffre significatif sont entre parenthèses. $X = Sn$ ou $Fe(1)$.

2	$X-S$	2,525 (6)	2	$S-X-S$	87,5 (2)
2	$X-S$	2,529 (6)	2	$S-X-S$	92,5 (2)
2	$X-S$	2,532 (6)	2	$S-X-S$	87,3 (2)
			2	$S-X-S$	92,7 (2)
			2	$S-X-S$	87,4 (2)
			2	$S-X-S$	92,6 (2)
			3	$S-X-S$	179,9 (2)
4	$Fe(2)-S$	2,336 (6)	4	$S-Fe(2)-S$	109,6 (1)
			2	$S-Fe(2)-S$	109,2 (3)
4	$X-X$	3,654 (2)	2	$S-S$	3,49 (2)
8	$X-X$	3,655 (2)	2	$S-S$	3,50 (1)
4	$X-Fe(2)$	4,285 (3)	2	$S-S$	3,654 (7)
2	$X-Fe(2)$	4,286 (3)	2	$S-S$	3,656 (3)
16	$Fe(2)-X$	4,285 (3)	2	$S-S$	3,658 (7)
4	$Fe(2)-Fe(2)$	4,476 (2)	2	$S-S$	3,81 (1)
			2	$S-S$	3,82 (1)

Les longueurs $Sn-S$, voisines de la somme des rayons ioniques [2,53 \AA selon Shannon (1976)], sont en bon accord avec celles déjà rencontrées dans les structures où l'étain présente la coordination six, comme le montrent les valeurs du Tableau 4.

Dans les composés sulfurés le fer au degré d'oxydation II est rarement en site tétraédrique sauf dans quelques cas regroupés dans le Tableau 5. Ainsi dans Fe_2SnS_4 les longueurs des liaisons $Fe-S$ présentes dans les tétraèdres FeS_4 de valeur 2,34 \AA sont nettement inférieures à la somme des rayons ioniques (0,63 + 1,84 = 2,47 \AA) et sont notablement plus courtes que celles déjà observées par ailleurs (Tableau 5). Ce raccourcissement traduit sans aucun doute un caractère covalent important pour ce type de liaison.

Les longueurs $Fe-S$ dans les octaèdres FeS_6 de valeur 2,54 \AA sont inférieures à la somme des rayons ioniques (0,77 + 1,84 = 2,61 \AA) et sont assez

Tableau 4. Longueurs des liaisons $Sn-S$ (\AA) dans les octaèdres SnS_6

Composé	Type structural	Longueurs $Sn-S$ moyennes
SnS_2^a	CdI_2	2,55
$Sn_2S_3^b$	$MCdCl_3$	2,56
$PbSnS_3^c$	$MCdCl_3$	2,56
$Na_2SnS_3^d$	NaCl déformé	2,57
$La_2SnS_3^e$	—	2,57
$Eu_2Sn_3S_{12}^f$	—	2,57
$Fe_2SnS_4^g$	Spinelle inverse	2,54

(a) Oftedal (1928). (b) Mootz & Puhl (1967). (c) Jumas, Ribes, Philippot & Maurin (1972). (d) Mark, Lindqvist, Jumas & Philippot (1974). (e) Jaulmes (1974). (f) Jaulmes & Julien-Pouzol (1977). (g) Ce travail.

Tableau 5. Longueurs des liaisons $Fe^{II}-S$ (\AA) dans les tétraèdres FeS_4 et dans les octaèdres FeS_6

Tétraèdres FeS_4	Type structural	Longueurs $Fe-S$ moyennes (\AA)
$Cu_2FeSnS_4^a$	Blende déformé	2,36
$La_3Fe_2S_5^b$	—	2,38
$Fe_2SnS_4^c$	Spinelle inverse	2,34
Octaèdres FeS_6		
FeS^d	NiAs déformé	2,49
Fe_2S_4 (greigite) ^e	Spinelle inverse	2,47
$InFeInS_4^f$	Spinelle inverse	2,53
$FeMo_2S_4^g$	NiAs déformé	2,48
$La_3Fe_2S_5^b$	—	2,64
$Fe_2SiS_4^h$	Olivine	2,53
$Fe_2GeS_4^h$	Olivine	2,53
$Fe_2SnS_4^i$	Spinelle inverse	2,54

(a) Brockway (1934). (b) Collin & Laruelle (1971). (c) Ce travail. (d) Evans (1970). (e) Skinner, Erd & Grimaldi (1964). (f) Hahn & Klinger (1950). (g) Guillevic, Le Marouille & Grandjean (1964). (h) Vincent, Bertaut, Baur & Shannon (1976).

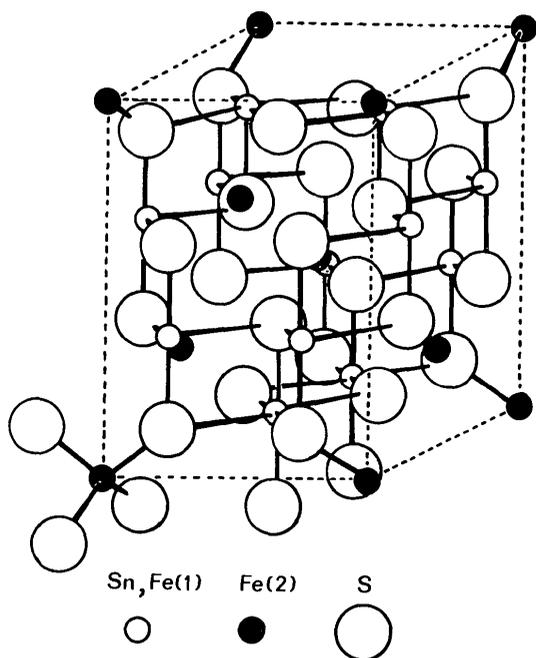


Fig. 2. Enchaînement d'octaédres XS_6 ($X = \text{Sn}$ ou Fe) et de tétraédres FeS_4 dans la structure de Fe_2SnS_4 .

comparables à celles déjà citées dans la littérature (Tableau 5), exception faite pour $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{S}_5$ (Collin & Laruelle, 1971) dont la structure fait apparaître des octaédres FeS_6 très déformés.

Cette structure de Fe_2SnS_4 peut donc être décrite par un enchaînement tridimensionnel d'octaédres XS_6 ($X = \text{Fe}$ ou Sn) dans lesquels les liaisons sont de type covalent-ionique et de tétraédres FeS_4 présentant des liaisons $\text{Fe}-\text{S}$ fortement covalentes. Cet enchaînement est schématisé sur la Fig. 2. Il faut signaler que la coordination six de l'étain n'avait jamais été rencontrée dans un composé dont la formule de composition fait apparaître l'entité SnS_4 et où généralement l'étain présente la coordination quatre, si on excepte les composés $MM'\text{SnS}_4$ ($M = \text{Cu}$ ou Ag ; $M' = \text{Al}$, In ou Cr) dont les structures n'ont pas été déterminées mais qui sont classées selon leurs auteurs comme étant de type spinelle (Hahn & Strick, 1967).

Les composés de même stoechiométrie avec le silicium et le germanium, Fe_2SiS_4 et Fe_2GeS_4 , présentent des structures de type olivine (Vincent, Bertaut, Baur & Shannon, 1976) où Si et Ge occupent $\frac{1}{8}$ des sites tétraédriques et Fe $\frac{1}{2}$ des sites octaédriques de l'empilement hexagonal compact des atomes de soufre. Cette série de composés Fe_2XS_4 ($X = \text{Si}$, Ge ou Sn) illustre donc bien l'évolution dans la coordination de l'élément X qui augmente quand on passe du silicium à l'étain avec un passage progressif des liaisons $X-\text{S}$ typiquement covalentes avec le silicium dans les tétraédres SiS_4 aux liaisons $\text{Sn}-\text{S}$ de type covalo-ionique dans les octaédres SnS_6 .

Cette évolution s'accompagne simultanément par un passage d'octaédres FeS_6 déformés dans le type olivine à des octaédres réguliers et par l'apparition de tétraédres FeS_4 dans la structure de type spinelle. Ainsi dans les structures de Fe_2XS_4 ($X = \text{Si}$ ou Ge) les octaédres FeS_6 présentent des liaisons $\text{Fe}-\text{S}$ longues (2,60 Å) principalement ioniques et d'autres plus courtes (2,48 Å) de type covalent (Vincent, 1975) alors que dans la structure de Fe_2SnS_4 les liaisons $\text{Fe}-\text{S}$ sont plutôt de type covalent, ce caractère étant plus particulièrement marqué dans les tétraédres FeS_4 .

Cette structure de type spinelle inverse pour Fe_2SnS_4 permet de supposer une structure de même type pour le composé $\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ (rhodostannite), étudié par Wang (1975), dont les constantes cristallographiques sont les suivantes: système quadratique, groupe d'espace $I4_1/a$, avec $a = 7,29$, $c = 10,31$ Å et $Z = 2$ ($c/a = 1,414$). Par comparaison avec Fe_2SnS_4 , ces valeurs (maille pseudocubique où $a = 10,31$ Å) permettent de penser que la structure est bâtie sur un empilement analogue des atomes de soufre, les atomes métalliques Cu , Fe et Sn occupant les sites tétraédriques et octaédriques. Cette hypothèse expliquerait que les constantes cristallographiques liées à l'empilement des atomes de soufre soient indépendantes de la nature et du nombre des atomes métalliques et permettrait d'envisager d'écrire le composé $\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ ($Z = 2$) sous la forme $\text{CuFe}_{0,5}\text{Sn}_{1,5}\text{S}_4$ (avec $Z = 4$) qui illustre la répartition des atomes Cu dans les sites tétraédriques et Fe , Sn dans les sites octaédriques.

Références

- ALLEMAND, J. & WINTENBERGER, M. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **93**, 14–17.
- BACON, G. E. & ROBERTS, F. F. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 57–62.
- BROCKWAY, L. O. (1934). *Z. Kristallogr.* **89**, 434–441.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COLLIN, G. & LARUELLE, P. (1971). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **94**, 113–117.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1968). Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–399.
- EVANS, H. T. (1970). *Science*, **167**, 621–623.
- GUILLEVIC, J., LE MAROUILLE, J. Y. & GRANDJEAN, D. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 111–117.
- HAHN, H. & KLINGER, W. (1950). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **263**, 177–187.
- HAHN, H. & STRICK, G. (1967). *Naturwissenschaften*, **54**, 42.
- HARADA, S. (1973). *Mater. Res. Bull.* **8**, 1361–1370.
- JAULMES, S. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2283–2285.
- JAULMES, S. & JULIEN-POUZOL, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1191–1193.

- JAULMES, S., RIVET, J. & LARUELLE, P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 540–542.
- JUMAS, J. C., OLIVIER-FOURCADE, J., VERMOT-GAUD-DANIEL, F., RIBES, M., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1974). *Rev. Chim. Minér.* **11**, 13–26.
- JUMAS, J. C., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1975). *J. Solid State Chem.* **14**, 152–159.
- JUMAS, J. C., PHILIPPOT, E., VERMOT-GAUD-DANIEL, F., RIBES, M. & MAURIN, M. (1975). *J. Solid State Chem.* **14**, 319–327.
- JUMAS, J. C., RIBES, M., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1972). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **275**, 269–272.
- JUMAS, J. C., RIBES, M., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1977). *C. R. Acad. Sci. A paraître*.
- KREBS, B. & SCHIWY, W. (1973). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **398**, 63–71.
- MARK, W., LINDQVIST, O., JUMAS, J. C. & PHILIPPOT, E. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2620–2629.
- MOOTZ, D. & PUHL, H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 471–476.
- OFTEDAL, I. (1928). *Z. Phys. Chem. Leipzig*, **134**, 301.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- SKINNER, B. J., ERD, R. C. & GRIMALDI, F. S. (1964). *Am. Mineral.* **49**, 543–555.
- SUSA, K. & STEINFINK, H. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 75–82.
- TESKE, C. L. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **419**, 67–76.
- TESKE, C. L. & VETTER, O. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **427**, 200–204.
- TRESSLER, R. E. & STUBICAN, V. S. (1972). *Solid State Commun.* pp. 695–702.
- VINCENT, H. (1975). Thèse, Univ. Scientifique et Médicale et Institut National Polytechnique de Grenoble (France).
- VINCENT, H., BERTAUT, E. F., BAUR, W. H. & SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1749–1755.
- WANG, N. (1975). *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **4**, 166–171.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3854–3858

Structural Studies of Benzene Derivatives.

III.* The Crystal and Molecular Structure of *p*-Nitrobenzamide

BY FERNANDA DI RIENZO AND ALDO DOMENICANO

Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica, Università di Roma, Città Universitaria, 00185 Roma, Italy and Laboratorio di Strutturistica Chimica del CNR 'Giordano Giacomello', 00016 Monterotondo Stazione, Italy

AND ELISABETTA FORESTI SERANTONI

Istituto di Mineralogia e Petrografia, Università di Bologna, Piazza S. Donato 1, 40127 Bologna, Italy

(Received 7 January 1977; accepted 8 March 1977)

The structure of *p*-nitrobenzamide has been determined by X-ray diffraction analysis from 1158 independent non-zero reflexions measured on an automated single-crystal diffractometer. Crystals are monoclinic, space group $P2_1/c$, with $a = 7.643$ (1), $b = 6.766$ (1), $c = 13.847$ (2) Å, $\beta = 91.34$ (1)°, $Z = 4$. The structure has been solved by direct methods and refined by full-matrix least squares to a final R of 0.038. The symmetry of the C hexagon is lowered from D_{6h} ($6/mmm$) to C_{2v} (mm) as a result of substitution. The internal angles at the *ipso* atoms are $\alpha_{\text{NO}_2} = 122.6$ (2)° and $\alpha_{\text{CONH}_2} = 119.1$ (2)°. The carboxamido group is almost coplanar with the benzene nucleus, an unusual conformation for a benzamide derivative. The molecules are hydrogen bonded in crystallographically centrosymmetric pairs through their $-\text{CONH}_2$ groups; much weaker hydrogen bonds connect the two $-\text{NH}_2$ groups of each pair to two $-\text{NO}_2$ groups of adjacent pairs.

Introduction

As a part of our research programme of accurate determination of the molecular structures of benzene derivatives (Colapietro, Di Rienzo, Domenicano, Foresti Serantoni & Riva di Sanseverino, 1976; Domenicano, Foresti Serantoni & Riva di Sanseverino, 1977; Colapietro & Domenicano, 1977) we report here the crystal and molecular structure of *p*-nitrobenzamide, as obtained by X-ray diffraction analysis.

Experimental

Commercial *p*-nitrobenzamide (Fluka) was recrystallized from ethanol. Pale-yellow prisms, suitable for X-ray diffraction work, were grown by evaporation of an acetone solution of the purified product. A crystal, ca $0.65 \times 0.27 \times 0.25$ mm, was mounted on a Philips PW 1100 automatic single-crystal diffractometer. Accurate values for the cell parameters were derived by a least-squares fit to the measured θ values for 11 reflexions of the $h00$, $0k0$, $00l$, $h0h$, $\bar{h}0h$, hhh and $\bar{h}\bar{h}h$ rows, in the θ range 19–43°. The reflexions were

* Part II: Colapietro & Domenicano (1977).