

- Gmelins *Handbuch der anorganischen Chemie* (1932). Eisen, Teil B, die Verbindungen des Eisens. Berlin: Verlag Chemie.
- GOSNER, B. (1936). *Zentralbl. Mineral. Geol. Palaeontol. Abt. A*, S. 262–269.
- HOLT, E. M., HOLT, S. L., TUCKER, W. F., ASPLUND, R. O. & WATSON, K. J. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2621–2623.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J.-P. (1974). *MULTAN 74. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England, und Louvain, Belgien.
- MEREITER, K. (1972). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **18**, 185–202.
- MEREITER, K. (1974). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **21**, 216–232.
- MEREITER, K. (1976). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **23**, 317–327.
- MEREITER, K. & VÖLLENKLE, H. (1976). *Anz. Österr. Akad. Wiss. Math. Naturwiss. Kl.* **113**, 94–95.
- SCHARIZER, R. (1927). *Z. Kristallogr.* **65**, 1–22.
- SCORDARI, F., VURRO, F. & MENCHETTI, S. (1975). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **22**, 88–97.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 384–387

Structure Cristalline de Zn₄(P₂S₆)₃

PAR MARIELLE BOUCHETIERE, PATRICK TOFFOLI, PARVIZ KHODADAD ET NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Générale et Minérale, Faculté de Pharmacie, rue J. B. Clément,
92290 Chatenay-Malabry, France

(Reçu le 11 juli 1977, accepté le 13 septembre 1977)

Monoclinic system, space group $B2/m$; $a = 21.41$ (1), $b = 6.552$ (3), $c = 10.680$ (5) Å, $\gamma = 122.28$ (5)°; $Z = 2$. The structure was solved by Patterson and Fourier syntheses and refined by the least-squares method to a final R value of 0.038 from 1312 independent single-crystal diffractometer data. The Zn atoms are tetrahedrally coordinated. There are two different P₂S₆ groups. One is analogous to P₂S₆⁴⁻ in M₂^{II}P₂S₆. In the other, the two P atoms are linked by two S bridges.

Introduction

Ce composé a été préparé à partir des éléments. Zinc, phosphore et soufre, placés dans une ampoule de silice vidée d'air et scellée, sont portés très progressivement jusqu'à la température de 600°C. Afin d'obtenir des monocristaux, le produit issu de ce traitement, de couleur jaune pâle, est ensuite maintenu pendant une semaine vers 400°C.

Le monocristal choisi pour déterminer la structure a sensiblement la forme d'un parallélépipède et mesure environ 130 × 100 × 50 μm. Les spectres d'oscillation et de Weissenberg qu'il a permis de réaliser avec le rayonnement Cu K_α, montrent une maille monoclinique de dimensions: $a = 21,41$ (1); $b = 6,552$ (3); $c = 10,680$ (5) Å et $\gamma = 122,28$ (5)°. Les groupes spatiaux compatibles avec les conditions qui limitent l'existence des réflexions sont $B2$, Bm et $B2/m$.

Mesure de l'intensité des réflexions

L'intensité des réflexions a été mesurée à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 dans les conditions suivantes. Rayonnement utilisé: rayonnement Mo K_α isolé par un monochromateur. Balayage $\omega/2\theta$ d'amplitude $s(\theta) = 0,80 + 0,40\text{tg } \theta$. $0 \leq \theta \leq 30^\circ$; $-30 \leq h \leq 30$; $0 \leq k \leq 9$; $0 \leq l \leq 15$. Indices des réflexions choisies pour contrôler périodiquement la stabilité des conditions de fonctionnement du diffractomètre: 400, 426 et 123. Chacune de ces réflexions a été mesurée dix fois. L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure qui leur correspondent est égal à 9×10^{-3} . Nombre de réflexions mesurées: 1914. Nombre de réflexions utilisées: 1312. Les intensités de ces dernières vérifient la relation $I \geq 2\sigma(I)$; elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Détermination de la structure

Une analyse du monocristal à l'aide d'une microsonde électronique a conduit à la formule approchée ZnP_2S_6 . L'étude statistique des facteurs de structure normalisés, calculés en admettant la présence dans la maille de six unités formulaires de ce type, est favorable à l'hypothèse d'une structure centrosymétrique, donc au groupe $B2/m$. Ce groupe a été confirmé ultérieurement par la résolution de la structure.

L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle a montré, qu'en première approximation, les atomes

sont répartis en couches planes parallèles à la face (001) et distantes les unes des autres d'environ $c/6$. De plus, elle a permis de calculer les positions approchées d'une partie des atomes de la structure. Comme il n'était pas possible, à ce stade, d'identifier avec certitude la nature de l'élément présent sur chacun des sites ainsi déterminés, ces derniers ont tous été attribués au soufre. Les autres positions atomiques ont été déduites des sections de la densité électronique.

L'affinement des positions atomiques à l'aide du programme des moindres carrés de Busing, Martin & Levy (1962) a fait intervenir les facteurs de diffusion

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives* ($\times 10^4$)

	x	y	z
Zn	3745 (1)	4228 (1)	3251 (1)
S(1)	2595 (1)	2211 (4)	0
S(2)	721 (1)	3018 (3)	0
S(3)	3970 (1)	1787 (4)	0
S(4)	4196 (1)	1667 (3)	3392 (1)
S(5)	2468 (1)	2467 (3)	3397 (2)
S(6)	842 (1)	3249 (3)	3508 (1)
P(7)	3757 (1)	4604 (4)	0
P(8)	241 (1)	6980 (3)	0
P(9)	2812 (1)	9402 (4)	0

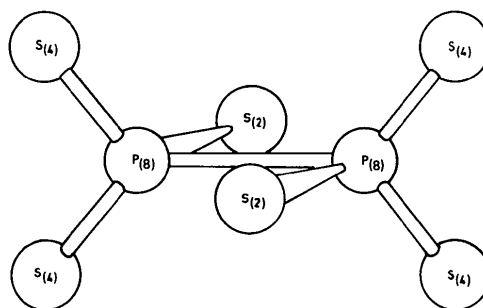


Fig. 2. Motif P_2S_6 du type I.

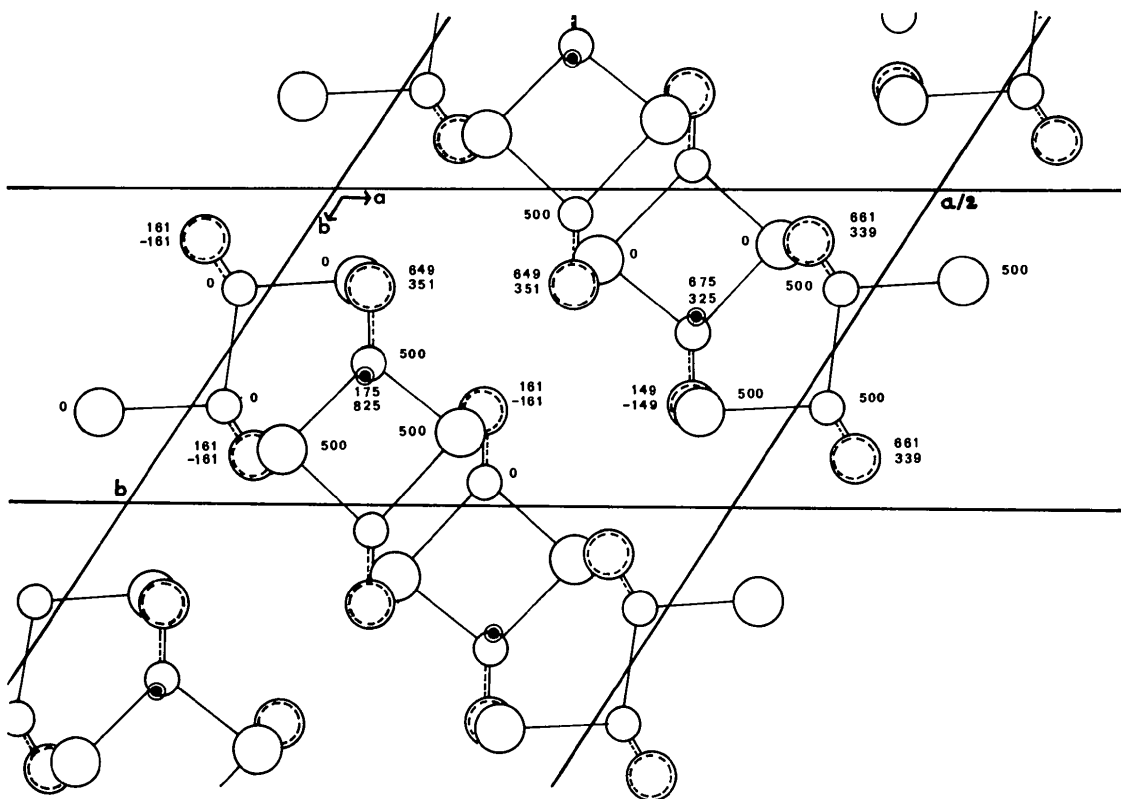


Fig. 1. Projection de la structure sur la face (001); ○ S, ○ P, ● Zn. Le nombre inscrit auprès de chaque atome indique sa coordonnée relative sur c, en millièmes.

calculés par Cromer & Waber (1974). Ces facteurs ont été corrigés de la diffusion anormale (Cromer, 1974). La différenciation des sites est réalisée en calculant les distances interatomiques et en étudiant les environnements de chacun d'eux. La valeur finale obtenue pour le facteur $R = \Sigma |F_o - |F_c|| / \Sigma F_o$ est égale à 0,038. Les sections de la série de Fourier des différences ($F_o - F_c$) montrent alors des ondulations d'amplitude négligeable.

La maille contient 8 atomes de zinc, 12 atomes de phosphore et 36 atomes de soufre, soit deux unités formulaires $Zn_4(P_2S_6)_3$. Les coordonnées atomiques relatives sont rapportées dans le Tableau 1.*

Le groupe $B2/m$ se trouve confirmé par le fait que les affinements effectués en admettant comme groupe spatial le groupe $B2$ ou le groupe Bm attribuent au facteur R des valeurs voisines de 0,10.

Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur la face (001). Elle montre que $Zn_4(P_2S_6)_3$ peut être considéré comme formé de couches d'atomes, dont l'orientation générale est voisine de celle des plans $(2\bar{1}0)$. Cette organisation en couches très denses, relativement éloignées les unes des autres, explique que les cristaux du composé étudié se clivent très facilement. Ces couches contiennent deux sortes de groupements P_2S_6 , qui seront désignés par la suite groupements de type I et de type II. Le type I (Fig. 2) est présent deux fois dans la maille; il s'organise autour d'une liaison P—P, longue de 2,22 Å, et admet pour élément de symétrie un axe binaire parallèle à l'axe c . Les longueurs et les angles de liaisons qui le caractérisent sont rapportés dans le Tableau 2. Ce type de groupement existe dans la famille de composés de formule générale $M_2^{II}P_2S_6$ où $M = Sn, Fe, Cd$ (Nitsche & Wild, 1970), dans lesquels il a sensiblement la même géométrie que dans $Zn_4(P_2S_6)_3$. Le deuxième type de groupement P_2S_6 (Fig. 3) n'a, à notre connaissance, jamais été décrit jusqu'ici. Les deux atomes de phosphore, distants de 2,88 Å, sont reliés par deux 'ponts soufre'. On peut considérer que les atomes qui le réalisent, sont répartis dans deux plans orthogonaux, dont l'intersection est la droite passant par les deux atomes de phosphore. L'un de ces plans, normal à l'axe c , contient les atomes de soufre S(1) et S(3) et, par suite, les quatre liaisons P—S constitutives des deux ponts. Dans l'autre plan, se trouvent deux atomes S(5) et deux atomes S(6). La maille contient quatre motifs P_2S_6 de type II, dont les caractéristiques géométriques sont indiquées dans le

Tableau 2. Principales liaisons interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) des deux types de motifs P_2S_6

Le chiffre [x] indique que la distance ou l'angle auprès duquel il est placé intervient x fois.

Motif P_2S_6 du type I

P(8)—P(8)	2,222 (4)
P(8)—S(2)	2,061 (3) [2]
P(8)—S(4)	2,012 (2) [4]
S(2)—P(8)—S(4)	111,34 (8) [2]
S(4)—P(8)—S(4)	117,2 (1) [2]
S(2)—P(8)—P(8)	99,2 (1) [2]
S(4)—P(8)—P(8)	108,05 (9) [2]

Motif P_2S_6 du type II

P(7)—S(1)	2,117 (3)
P(7)—S(3)	2,124 (3)
P(7)—S(6)	1,991 (2) [2]
P(9)—S(1)	2,125 (3)
P(9)—S(3)	2,110 (3)
P(9)—S(5)	2,001 (2) [2]
S(1)—P(7)—S(3)	94,0 (1)
S(1)—P(7)—S(6)	114,61 (9)
S(3)—P(7)—S(6)	113,69 (9)
S(6)—P(7)—S(6)	106,3 (1)
S(1)—P(9)—S(3)	94,2 (1)
S(1)—P(9)—S(5)	113,42 (8)
S(3)—P(9)—S(5)	107,62 (9)
S(5)—P(9)—S(5)	117,6 (2)
P(9)—S(3)—P(7)	86,0 (1)
P(9)—S(1)—P(7)	85,8 (1)

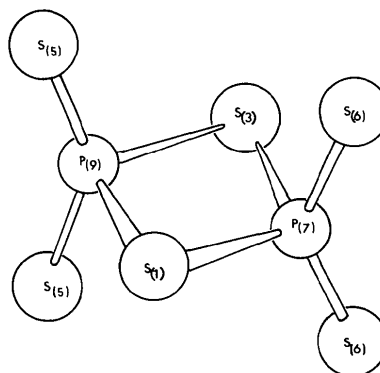


Fig. 3. Motif P_2S_6 du type II.

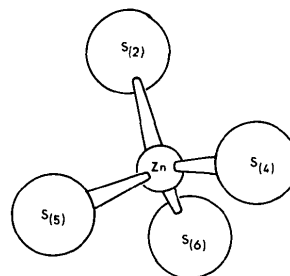


Fig. 4. Environnement du zinc.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33020: 10 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.

Tableau 3. Principales liaisons interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) de l'environnement du zinc

Zn-S(2)	2,419 (2)	S(2)-Zn-S(4)	105,83 (7)
Zn-S(4)	2,345 (2)	S(2)-Zn-S(5)	106,21 (8)
Zn-S(5)	2,337 (2)	S(2)-Zn-S(6)	104,08 (7)
Zn-S(6)	2,342 (2)	S(4)-Zn-S(5)	117,54 (8)
		S(4)-Zn-S(6)	114,31 (7)
		S(5)-Zn-S(6)	107,69 (7)

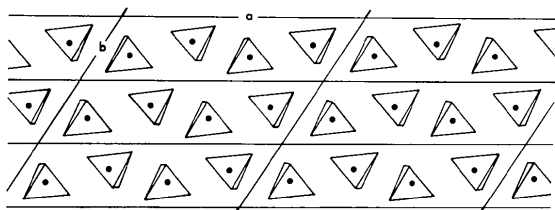


Fig. 5. Projection selon (001) de tétraèdres de soufre environnant le zinc; ● Zn.

Tableau 2. Toutes les liaisons P-S rencontrées dans $Zn_4(P_2S_6)_3$ ont des longueurs du même ordre de grandeur que leurs homologues dans $Ag_4P_2S_7$ et $CrPS_4$ (Toffoli, Khodadad & Rodier, 1977), $AlPS_4$ (Weiss & Schäfer, 1960), $GaPS_4$ (Buck & Carpentier, 1973). Dans les deux types de motifs P_2S_6 , les degrés d'oxydation du phosphore sont respectivement IV et V. Cela confère quatre charges négatives au premier et deux au second et permet d'écrire la formule de la combinaison $Zn_4^{2+}[(P_2^{IV}S_6)^4-(P_2^V S_6)_2^{2-}]$. Chaque atome de zinc (Fig. 4) est entouré par quatre atomes de soufre qui forment un tétraèdre irrégulier. Les distances Zn-S (Tableau 3) varient de 2,33 à 2,42 Å; elles sont donc voisines de celles rencontrées dans le sulfure de zinc, soit 2,34 Å (Wyckoff, 1963). La Fig. 5 représente les projections sur la face (001) des tétraèdres ZnS_4 .

Les atomes de soufre S(1) et S(3) forment les ponts soufre dans le deuxième type de motif P_2S_6 . Ils ne sont liés qu'à deux atomes de phosphore. L'angle P-S-P est voisin de 86°. L'atome de soufre S(2) appartient au premier type de motif P_2S_6 . Son environnement comprend un atome de phosphore et deux atomes de zinc, réalisant une pyramide à base triangulaire. L'angle P-S-Zn et les deux angles Zn-S-Zn mesurent respectivement 94,3 et 101,1°.

Les trois atomes de soufre S(4), S(5), S(6) sont liés chacun à un atome de phosphore et un atome de zinc. L'angle Zn-S-P, relatif à l'atome de soufre S(4) (motif du type I), est égal à 96,8°. Les angles correspondants relatifs aux atomes de soufre S(5) et S(6) (motif du type II) sont égaux à 104,4°.

Références

- BUCK, P. & CARPENTIER, C. D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1864-1868.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, pp. 148-150. Birmingham: Kynoch Press.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, pp. 71-98. Birmingham: Kynoch Press.
- NITSCHKE, R. & WILD, P. (1970). *Mater. Res. Bull.* **5**, 419-424.
- TOFFOLI, P., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 285-287, 1492-1494.
- WEISS, A. & SCHÄFER, H. (1960). *Naturwissenschaften*, **47**, 495.
- WYCKOFF, R. W. G. (1963). *Crystal Structures*, Vol. 1, p. 108. New York: Interscience.