

*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.  
 MANOHARAN, P. T. & GRAY, H. B. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 823–839.  
 MANOHARAN, P. T. & HAMILTON, W. C. (1963). *Inorg. Chem.* **2**, 1043–1047.  
 MASĚK, J. (1969). *Inorg. Chim. Acta Rev.* **3**, 99–108.

SCHULTZ, A. J., HENRY, R. L., REED, J. & EISENBERG, R. (1974). *Inorg. Chem.* **13**, 732–736.  
 SWINEHART, J. H. (1967). *Coord. Chem. Rev.* **2**, 385–402.  
 TULLBERG, A. & VANNERBERG, N.-G. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 1462–1472.  
 VEAL, J. T. & HODGSON, D. J. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 1420–1424.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 2195–2197

## Structure du Rhodostannite Synthétique

PAR J. C. JUMAS, E. PHILIPPOT ET M. MAURIN

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

(Reçu le 15 janvier 1979, accepté le 21 mai 1979)

**Abstract.**  $\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ , tetragonal,  $I4_1/a$ ,  $a = 7.305$  (2),  $c = 10.330$  (5) Å,  $Z = 2$ ,  $V = 551.2$  Å<sup>3</sup>,  $d_c = 4.79$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 13.34$  mm<sup>-1</sup>. The structure, which is similar to  $\text{Fe}_2\text{SnS}_4$ , has been refined by least squares to a final  $R$  value of 0.038 (weighted  $R$  is 0.049) for the 623 observed data.  $\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$  has a disordered spinel structure with the tetrahedral sites occupied by  $\text{Cu}^+$  ions and the octahedral sites occupied by  $\text{Sn}^{4+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  ions in random distribution.

**Introduction.** Le rhodostannite  $\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ , minéral naturel, a été décrit pour la première fois par Springer (1968) dans un article consacré aux composés de l'étain de type stannite  $\text{Cu}_2\text{FeSn}_4$  ou apparentés.

Cette phase a également été synthétisée par Wang (1975), au cours de l'étude du système  $\text{FeS}-\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_8$ , qui en a déterminé les constantes cristallographiques: système quadratique, groupe d'espace  $I4_1/a$ ,  $a = 7,29$ ,  $c = 10,31$  Å et  $Z = 2$ .

Ces dernières valeurs très comparables à celles caractérisant le composé  $\text{Fe}_2\text{SnS}_4$  (Jumas, Philippot & Maurin, 1977) nous ont conduit à envisager une isotypie possible entre ces deux phases. Nous présentons ici les résultats de l'étude structurale de  $\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$ .

Ce composé a été préparé à partir des sulfures  $\text{FeS}$ ,  $\text{SnS}_2$  et des éléments  $\text{Cu}$ ,  $\text{S}$  mélangés en quantité stoechiométrique par réaction dans l'état solide à 973 K en tube de quartz scellé sous vide. On obtient ainsi le produit sous forme de poudre microcristalline.

Pour préparer les cristaux nous avons réalisé une réaction de transport dans un tube de quartz de 200 mm de long scellé sous vide dans lequel nous avons introduit le produit sous forme de poudre et l'agent de transport (ici l'iode à une concentration de 5 Mg m<sup>-3</sup>).

0567-7408/79/092195-03\$01.00

Les températures extrêmes du gradient de température utilisé dans cette réaction sont 1053 et 983 K. Les cristaux recueillis dans la partie froide du tube se présentent sous forme de petits octaèdres de couleur noire (Fig. 1).

L'analyse quantitative des éléments  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sn}$  et  $\text{S}$  effectuée à la microsonde de Castaing sur cristal confirme bien la formule  $\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$  (Tableau 1). L'étude cristallographique préliminaire effectuée en chambres de Weissenberg et de précession de Buerger conduit aux résultats en bon accord avec ceux trouvés par Wang (1975).

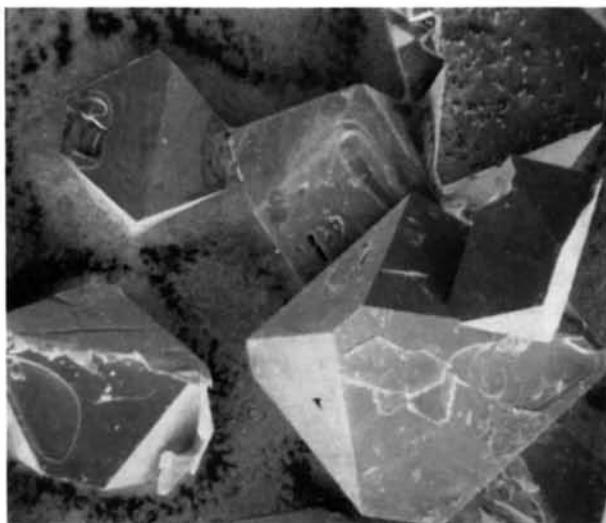


Fig. 1. Monocristaux de  $\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$  photographiés sous microscope électronique à balayage ( $G = 55$ ).

© 1979 International Union of Crystallography

Tableau 1. *Analyse quantitative des éléments Cu, Fe, Sn et S dans Cu<sub>2</sub>FeSn<sub>3</sub>S<sub>8</sub>*

	Cu	Fe	Sn	S
Théorique (%)	15,98	7,02	44,76	32,24
Observé (%)	16,3	6,7	45,2	31,8

Pour l'étude structurale nous avons utilisé un petit cristal ayant la forme d'un octaèdre, tel qu'on peut le voir sur la Fig. 1, délimité par les faces cristallographiques {011}, de  $0,8 \times 10^{-3}$  mm<sup>3</sup> de volume. Les mesures d'intensité ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Nonius CAD-4 en utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71069$  Å). Le huitième de la sphère de réflexion a ainsi été exploré pour des valeurs de  $\sin \theta/\lambda < 0,90$  Å<sup>-1</sup> et les intensités de 959 réflexions indépendantes mesurées avec un balayage  $\omega-2\theta$ . Parmi elles 623, ayant un  $\sigma(I)/I \leq 0,30$  (Susa & Steinfink, 1971), ont été conservées pour l'affinement de la structure après avoir été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et des effets de l'absorption (programme de calcul *DATAPH*, Coppens & Hamilton, 1968).

La comparaison des données cristallographiques relatives à Cu<sub>2</sub>FeSn<sub>3</sub>S<sub>8</sub> et Fe<sub>2</sub>SnS<sub>4</sub> (Jumas, Philippot & Maurin, 1977) nous a conduit à envisager une isotypie possible pour ces deux composés. La structure de Cu<sub>2</sub>FeSn<sub>3</sub>S<sub>8</sub> a donc été résolue dans cette hypothèse: les atomes de cuivre remplacent les atomes de fer dans le site 4(*a*) (0,0,0), les atomes de fer et d'étain occupent statistiquement le site 8(*d*) ( $0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}$ ) avec une multiplicité de 0,125 pour Fe et 0,375 pour Sn, les atomes de soufre restant dans le site 16(*b*) (0,26;0;0,13).

Ces positions ont été affinées par la méthode des moindres carrés avec matrice complète en tenant compte de l'agitation thermique isotrope des atomes. Quelques cycles d'affinement conduisent à une valeur de l'indice résiduel  $R$  de 0,055 ( $R_w = 0,072$ ). Dans un dernier affinement, nous avons tenu compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes. La valeur finale de  $R$  pour les 623 facteurs de structure observés est de 0,038 ( $R_w = 0,049$ ) et une série différence de Fourier calculée à ce stade ne laisse apparaître aucune anomalie. Dans ces calculs, les atomes Fe et Sn situés dans le site 8(*d*) ont été affectés des mêmes facteurs de température. Nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomiques calculés par Doyle & Turner (1968). Les positions atomiques finales ainsi que les facteurs de température correspondants sont rassemblés dans le Tableau 2.\*

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34483: 5 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.

Tableau 2. *Paramètres finals pour Cu<sub>2</sub>FeSn<sub>3</sub>S<sub>8</sub>*

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 sont donnés entre parenthèses.

	Cu	Fe,Sn	S
Position	4( <i>a</i> )	8( <i>d</i> )	16( <i>f</i> )
<i>x</i>	0	0	0,2593 (1)
<i>y</i>	0	$\frac{1}{4}$	0,0001 (2)
<i>z</i>	0	$\frac{3}{8}$	0,1296 (1)
<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	1,84 (6)	0,94 (3)	0,99 (3)
<i>U</i> <sub>11</sub>	0,0237 (7)	0,0138 (3)	0,0114 (5)
<i>U</i> <sub>22</sub>	0,0237 (7)	0,0105 (2)	0,0146 (5)
<i>U</i> <sub>33</sub>	0,0200 (5)	0,0105 (2)	0,0108 (3)
<i>U</i> <sub>12</sub>	0	-0,0001 (2)	-0,0002 (5)
<i>U</i> <sub>13</sub>	0	0,0001 (2)	0,0020 (4)
<i>U</i> <sub>23</sub>	0	-0,0023 (2)	0,0004 (5)

Tableau 3. *Angles (°) et distances (Å) dans Cu<sub>2</sub>FeSn<sub>3</sub>S<sub>8</sub> avec leurs écarts types*

Tétraèdres CuS <sub>4</sub>			
Cu-S × 4	2,320 (1)	S-Cu-S × 2	109,50 (6)
		S-Cu-S × 4	109,46 (3)
Octaèdres (Fe,Sn)S <sub>6</sub>			
(Fe,Sn)-S × 2	2,535 (1)	S-(Fe,Sn)-S × 3	180,0
-S × 2	2,536 (2)	S-(Fe,Sn)-S × 6	87,83 (4)
-S × 2	2,536 (1)	S-(Fe,Sn)-S × 6	92,13 (2)
Distances S-S			
S-S × 3	3,517 (2)	S-S × 4	3,654 (2)
S-S × 2	3,653 (2)	S-S × 3	3,788 (2)

**Discussion.** La structure de Cu<sub>2</sub>FeSn<sub>3</sub>S<sub>8</sub>, dont les angles et distances caractéristiques sont rassemblés dans le Tableau 3, est caractérisée par un empilement cubique compact légèrement déformé des atomes de soufre dans lequel quatre atomes de cuivre occupent le huitième des sites tétraédriques, deux atomes de fer et six atomes d'étain la moitié des sites octaédriques. Cet arrangement bien connu est celui rencontré pour le spinelle naturel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Bragg, 1915) et constitue un type structural très fréquemment mis en évidence dans la série des chalcogénures ternaires ou quaternaires.

La formule du rhodostannite peut également s'écrire Cu[Fe<sub>0,5</sub>Sn<sub>1,5</sub>]S<sub>4</sub> et permet d'illustrer parfaitement la répartition des cations métalliques dans les divers sites si l'on se réfère à la formule générale des spinelles  $[A]_t[B]_oX_4$  ( $t$  = sites tétraédriques,  $o$  = sites octaédriques).

Comme dans de nombreux composés sulfurés le cuivre est environné tétraédriquement par les atomes de soufre et les longueurs des liaisons Cu-S (2,32 Å) sont en bon accord avec celles déjà rencontrées pour un tel environnement (Tableau 4).

Tableau 4. Longueurs moyennes des liaisons Cu—S (Å) dans les tétraèdres CuS<sub>4</sub>

Cu <sub>8</sub> Fe <sub>8</sub> S <sub>16</sub> <sup>a</sup>	2,30	Cu <sub>2</sub> CdGeS <sub>4</sub> <sup>f</sup>	2,33
Cu <sub>9</sub> Fe <sub>8</sub> S <sub>16</sub> <sup>a</sup>	2,31	Cu <sub>2</sub> SrSnS <sub>4</sub> <sup>g</sup>	2,34
Cu <sub>9</sub> Fe <sub>9</sub> S <sub>16</sub> <sup>a</sup>	2,33	Cu <sub>2</sub> MnSnS <sub>4</sub> <sup>h</sup>	2,33
Cu <sub>8</sub> Fe <sub>10</sub> S <sub>16</sub> <sup>a</sup>	2,32	Cu <sub>2</sub> FeSnS <sub>4</sub> <sup>i</sup>	2,31
Cu <sub>4</sub> SnS <sub>4</sub> <sup>b</sup>	2,36	Cu <sub>2</sub> CdSnS <sub>4</sub> <sup>j</sup>	2,33
CuSbS <sub>2</sub> <sup>c</sup>	2,30	Cu <sub>2</sub> (Zn,Fe)SnS <sub>4</sub> <sup>k</sup>	2,33
CuPbBiS <sub>3</sub> <sup>d</sup>	2,37	Cu <sub>2</sub> (Fe,Zn)SnS <sub>4</sub> <sup>k</sup>	2,32
Cu <sub>2</sub> CdSiS <sub>4</sub> <sup>e</sup>	2,33	Cu <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> SnS <sub>8</sub> <sup>l</sup>	2,32
		Cu <sub>2</sub> FeSn <sub>3</sub> S <sub>8</sub>	2,32

Références: (a) Hall (1975). (b) Jaulmes, Rivet & Laruelle (1977). (c) Hofmann (1933). (d) Kohatsu & Wuensch (1971). (e) Chapuis & Niggli (1972). (f) Parthé, Yvon & Deitch (1969). (g) Teske (1976). (h) Allemand & Wintenberger (1970). (i) Brockway (1934). (j) Szymański (1978). (k) Hall, Szymański & Stewart (1978). (l) Szymański (1976).

Les atomes de fer et d'étain ont un environnement octaédrique avec des longueurs de liaison (Fe,Sn)—S de 2,54 Å, valeur qui s'accorde avec celles déjà connues (Jumas, Philippot & Maurin, 1977) pour des arrangements analogues.

Tout comme les composés oxygénés de formule Li<sub>2</sub>M<sup>II</sup>M<sub>3</sub><sup>IV</sup>O<sub>8</sub> (M = Co, Zn, Cd et M' = Ti, Ge) (Greenwood, 1968), Cu<sub>2</sub>FeSn<sub>3</sub>S<sub>8</sub> doit être classé parmi les composés de type spinelle désordonné.

Les déterminations des propriétés physiques (électriques, magnétiques) de ce composé sont en cours.

*Acta Cryst.* (1979). B35, 2197–2199

## Structure de l'Iodure de Cadmium et d'Arsenic Cd<sub>2</sub>As<sub>3</sub>I

PAR A. REBBAH, A. LECLAIRE, J. YAZBECK ET A. DESCHANVRES

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, LA 251, ISMRA, Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 3 janvier 1979, accepté le 21 mai 1979)

**Abstract.** Cd<sub>2</sub>As<sub>3</sub>I, monoclinic, *Cc*, *Z* = 4, *a* = 8.436 (1), *b* = 9.594 (2), *c* = 7.952 (2) Å, β = 100.65 (2)°, *V* = 632.5 Å<sup>3</sup>, *M<sub>r</sub>* = 576.4, *D<sub>m</sub>* = 6.14 ± 0.02, *D<sub>c</sub>* = 6.05 Mg m<sup>-3</sup>. The structure was refined by the least-squares technique based on 1843 independent reflections measured on an automatic diffractometer. The final *R<sub>w</sub>* is 0.087. The As atoms build up a helix parallel to the *c* axis. The As—As bonds are the shortest in the structure. The Cd atoms, with three As and two I atoms, form a deformed bipyramid.

0567-7408/79/092197-03\$01.00

## Références

- ALLEMAND, J. & WINTENBERGER, M. (1970). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **93**, 14–17.
- BRAGG, W. H. (1915). *Nature (London)*, **95**, 561.
- BROCKWAY, L. O. (1934). *Z. Kristallogr.* **89**, 434–441.
- CHAPUIS, G. & NIGGLI, A. (1972). *Acta Cryst.* B**28**, 1626–1628.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1968). Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* A**24**, 390–399.
- GREENWOOD, N. N. (1968). *Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry*, 2e éd. London: Butterworths.
- HALL, S. R. (1975). *Can. Mineral.* **13**, 168–172.
- HALL, S. R., SZYMAŃSKI, J. T. & STEWART, J. (1978). *Can. Mineral.* **16**, 131–137.
- HOFMANN, W. (1933). *Z. Kristallogr.* **84**, 177–203.
- JAULMES, S., RIVET, J. & LARUELLE, P. (1977). *Acta Cryst.* B**33**, 540–542.
- JUMAS, J. C., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1977). *Acta Cryst.* B**33**, 3850–3854.
- KOHATSU, I. & WUENSCH, B. J. (1971). *Acta Cryst.* B**27**, 1245–1252.
- PARTHÉ, E., YVON, K. & DEITCH, R. H. (1969). *Acta Cryst.* B**25**, 1164–1174.
- SPRINGER, G. (1968). *Mineral. Mag.* **36**, 1045–1051.
- SUSA, K. & STEINFINK, H. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 75–82.
- SZYMAŃSKI, J. T. (1976). *Can. Mineral.* **14**, 529–535.
- SZYMAŃSKI, J. T. (1978). *Can. Mineral.* **16**, 147–151.
- TESKE, C. L. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **419**, 67–76.
- WANG, N. (1975). *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **4**, 166–171.

**Introduction.** Les systèmes ternaires IIB–V–VII (IIB = Cd, Hg; V = P, As; VII = Cl, Br, I) sont très riches en composés dont la plupart semblent être, d'après leur formule, leur concentration en électrons de valence et leur valeur du rapport nombre d'électrons de valence au nombre d'anions, des composés polyanioniques.

L'étude des systèmes Cd–As–X (X = Br, I) nous a permis de mettre en évidence les composés Cd<sub>2</sub>As<sub>3</sub>X. Ces composés sont isotypes de Cd<sub>2</sub>P<sub>3</sub>X et Hg<sub>2</sub>P<sub>3</sub>X (Donohue, 1972, 1973).

© 1979 International Union of Crystallography