

Dans ce composé, les distances Au—Cl sont comprises entre 2,25 et 2,28 Å et la planéité du groupement  $\text{AuCl}_4$  (0,02 Å) voisine de celle que nous avons trouvée pour  $\text{K}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,03 Å).

Dans  $\text{NH}_4[\text{AuCl}_4] \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$  il y a deux types d'atomes d'or; les ions  $\text{AuCl}_4^-$  se groupent en deux familles; dans chaque famille les plans des ions  $\text{AuCl}_4^-$  sont approximativement parallèles l'un à l'autre; les deux familles de plans sont à peu près orthogonales entre elles. Dans  $\text{K}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  on peut aussi observer que les groupements  $\text{AuCl}_4$  les plus proches (qui forment des files parallèles à  $z$ ) sont parallèles entre eux; d'autres ions  $\text{AuCl}_4^-$ , bien que cristallographiquement équivalents, sont orientés différemment dans l'espace mais l'angle entre les deux familles est très différent de  $90^\circ$ .

Dans  $\text{NH}_4[\text{AuCl}_4] \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$  les molécules d'eau et les ions  $\text{NH}_4^+$  forment des chaînes de cinq membres (trois azote et deux oxygène). Au contraire, dans  $\text{K}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  les molécules d'eau et les ions  $\text{K}^+$  sont disposés en chaînes doubles et infinies parallèles à  $z$ . Il s'agit là de la différence essentielle entre les deux structures.

#### Comparaison avec la structure de $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ anhydre

La structure de  $\text{K}[\text{AuCl}_4]$  anhydre a été étudiée par Cox & Webster (1936) qui attribuent à ce composé la symétrie du groupe  $P2_1/a$  ou  $P2_1/c$  selon le choix des axes, et par Bonamico & Dessy (1973a) qui préfèrent le groupe  $Pc$ . Dans le second cas, il y a deux types

d'atomes de potassium: chaque atome de potassium est coordonné par huit atomes de chlore à des distances comprises entre 3,17 et 3,52 Å pour l'un; 3,13 et 3,50 Å pour l'autre. Dans  $\text{K}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  l'atome de potassium est coordonné par quatre atomes d'oxygène d'une part, et quatre atomes de chlore de l'autre. Les distances K—Cl varient encore plus (3,30 et 3,70 Å).

#### Conclusion

Il apparaît que la molécule d'eau joue un rôle important dans la cohésion de la structure de l'hydrate. L'environnement de l'atome d'oxygène est tétraédrique ( $sp^3$ ): d'une part l'atome d'oxygène est coordonné à deux atomes de potassium et, d'autre part, les deux atomes d'hydrogène sont liés vraisemblablement à deux atomes de chlore par des liaisons hydrogène.

#### Références

- BONAMICO, M. & DESSY, G. (1973a). *Acta Cryst.* **B29**, 1735–1736.  
 BONAMICO, M. & DESSY, G. (1973b) *Acta Cryst.* **B29**, 1737–1739.  
 CHEMNITUS, F. (1927). *Pharm. Zentralhalle*, **68**, 387–388.  
 COX, E. G. & WEBSTER, K. C. (1936). *J. Chem. Soc.* pp. 1635–1637.  
 MAEDA, M., OHTAKI, H. & JOHANSSON, G. (1974). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **47**(9), 2229–2237.  
 TOPSÖE, H. (1874). *Ber. Wien. Akad.* [2] **69**, 261–286.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 2935–2940

### Etude du Système SnS—BaS: Structure de $\text{BaSn}_2\text{S}_3$

PAR S. DEL BUCCHIA, J. C. JUMAS 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 février 1980, accepté le 29 juillet 1980)

#### Abstract

$\text{BaSn}_2\text{S}_3$  is monoclinic, space group  $P2_1/m$ , with cell dimensions  $a = 6.139$  (4),  $b = 13.493$  (9),  $c = 12.235$  (8) Å,  $\beta = 108.49$  (4)° and  $Z = 6$ ;  $V = 961$  Å<sup>3</sup>;  $d_x = 4.88$  Mg m<sup>-3</sup>;  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 14.8$  mm<sup>-1</sup>. The crystal structure was determined by means of Patterson and Fourier syntheses based on three-dimensional X-ray data. Atomic parameters were refined by a least-squares method to a final  $R$  of 0.042 (weighted  $R = 0.070$ ). The structure is a distortion of the NaCl

structure and can be described in terms of layers parallel to the (100) plane formed by  $(\text{Sn}_2\text{S}_3)_n^{2n-}$  chains, each Sn atom having three bonds to S atoms of 2.44–2.75 Å. These layers are linked together by weak Sn—S...Sn and Ba—S—Ba interactions.

#### Introduction

Si les composés sulfurés de l'étain au degré d'oxydation (IV) sont maintenant bien connus (Olivier-Fourcade, Jumas, Ribes, Philippot & Maurin, 1978), il n'en est

pas de même pour ceux de l'étain(II) sur lesquels aucune étude systématique n'a encore été entreprise.

Ainsi, bien que le sulfure stanneux SnS (herzenbergite) dont la structure cristalline a été établie par Hofmann (1935), soit connu depuis de nombreuses années peu de systèmes le mettant en jeu ont été étudiés. Parmi les résultats fragmentaires rencontrés dans la littérature il faut citer:

– les travaux de Bok & Boeyens (1957) qui se proposaient de préparer avec l'étain des composés du type  $AB_2S_4$  et qui n'ont obtenu, en ce qui concerne le degré d'oxydation (II) de l'étain, que deux phases SnAs<sub>2</sub>S<sub>4</sub> et BaSn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> leurs tentatives pour préparer les phases  $M^{IV}Sn_2^{II}S_4$  ( $M = Ti, Mn, Fe, Zr, Mo, Ta, W$  et Au) ayant échouées;

– l'étude du système SnS–PbS (Kuznetsov & Li Ch'ih-Fa, 1964) qui confirme l'existence de la phase PbSnS<sub>2</sub> que l'on trouve à l'état naturel (teallite) et qui est isostructurale de SnS (Hofmann, 1935; Mosburg, Ross, Bethke & Toulmin, 1961);

– l'étude du système SnS–BaS (Hervieu, Perez & Hagenmuller, 1967) dans lequel deux phases nouvelles ont été mises en évidence: BaSn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et BaSnS<sub>2</sub> cette dernière présentant, comme SnS, une structure de type NaCl déformé (Iglesias & Steinfink, 1973);

– l'étude du système SnS–GeS<sub>2</sub> qui met en évidence la phase SnGeS<sub>3</sub> isotype de PbGeS<sub>3</sub> de structure originale (Fenner & Mootz, 1976);

– l'étude des systèmes SnS–Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Wang & Epelsheimer, 1976; Jumas, Olivier-Fourcade, Philippot & Maurin, 1980) et SnS–Tl<sub>2</sub>S (Gotuk, Babanly & Kuliev, 1979) dans lesquels plusieurs composés nouveaux ont été isolés: Sn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sn<sub>4</sub>Sb<sub>6</sub>S<sub>13</sub>, SnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Tl<sub>4</sub>SnS<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

On rencontre également l'étain(II) dans des composés sulfurés mixtes Sn<sup>II</sup>,Sn<sup>IV</sup> dont les deux seuls exemples sont constitués par Sn<sup>II</sup>Sn<sup>IV</sup>S<sub>3</sub> (Mootz & Puhl, 1967) et Sn<sup>II</sup>Sb<sub>2</sub>Sn<sup>IV</sup>S<sub>9</sub> (Jumas, Olivier-Fourcade, Philippot & Maurin, 1979) ainsi que dans un thiophosphate de structure inédite Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (Dittmar & Schäfer, 1974).

Peu d'études structurales ont donc été consacrées aux composés sulfurés de l'étain(II) et celles qui sont connues mettent en évidence, comme pour tous les éléments porteurs d'une paire électronique non liée, des environnements fortement distordus pour l'étain. Ces derniers doivent être décrits, ce qui n'a pas toujours été le cas dans les travaux publiés, en tenant compte de la configuration électronique externe de l'étain dans son état d'oxydation (II). L'étude structurale de BaSn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> que nous présentons ici s'inscrit dans le cadre de l'intérêt que nous portons aux composés sulfurés de l'étain et aux éléments porteurs de paires électroniques non liées.

### Partie expérimentale

Dans une étude antérieure du système SnS–BaS, Hervieu *et al.* (1967) ont mis en évidence l'existence

d'un composé défini BaSnS<sub>2</sub> ainsi que deux domaines de solution solide représentés par les formules Ba<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>S ( $0 \leq x \leq 0,245$ ) et Ba<sub>3x</sub>Sn<sub>3(1-x)</sub>S<sub>3</sub> ( $0,295 \leq x \leq 0,333$ ) cette dernière existant sous deux formes allotropiques  $\alpha$  et  $\beta$  marquées par une transformation ordre  $\rightleftharpoons$  désordre à 953 K. Les diagrammes de poudre ont permis de trouver pour ce domaine une symétrie orthorhombique, les valeurs des paramètres de maille pour la phase limite supérieure BaSn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> étant pour la forme  $\alpha$ :  $a = 11,58$ ,  $b = 14,08$  et  $c = 15,18$  Å, et pour la forme  $\beta$ :  $a = 11,583$ ,  $b = 7,038$  et  $c = 7,589$  Å.

Nous avons préparé la phase BaSn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> à partir du mélange stoechiométrique BaS + 2SnS chauffé à 1073K pendant une semaine puis refroidi lentement. Le produit obtenu se présente sous forme d'un culot compact noir, mettant en évidence de nombreux monocristaux qui broyés donnent une poudre brune. Le diagramme de diffraction X de cette poudre ressemble qualitativement à celui présenté par Hervieu *et al.* (1967) pour la forme  $\alpha$  de BaSn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> malgré un décalage dans la position des raies et certaines intensités relatives différentes. L'étude par diffraction X sur monocristal à l'aide de chambres de Weissenberg et de précession de Buerger nous a permis de trouver pour BaSn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> une maille de symétrie monoclinique, groupes d'espace  $P2_1$  ou  $P2_1/m$  dont les paramètres ont été affinés, à l'aide des données du diagramme de diffraction X sur poudre. Le Tableau 1 rassemble l'indexation, les distances réticulaires observées et calculées et les intensités

Tableau 1. Indexation, distances réticulaires observées ( $d_{obs}$ ) et calculées ( $d_{calc}$ ) et intensités relatives des différentes raies de diffraction du diagramme de poudre

$hkl$	$d_{calc}$	$d_{obs}$	$I$	$d_{obs}^*$	$I^*$
003	3,868	3,867	$f$	–	–
$\bar{1}03$	3,830	3,831	$m$	3,79	$F$
121	3,827				
130	3,559	3,559	$m$	3,52	$F$
112	3,461	3,463	$if$	–	–
$\bar{2}01$	3,0618	3,0608	$f$	3,04	$if$
$\bar{2}02$	3,0127	3,0133	$if$	–	–
$\bar{2}11$	2,9859	2,9857	$f$	–	–
033	2,9326	2,9330	$m$	–	–
042	2,9161	2,9097	$F$	2,896	$if$
$\bar{1}33$	2,9158				
200	2,9109				
103	2,8340	2,8341	$if$	–	–
$\bar{2}21$	2,7881	2,7859	$if$	–	–
$\bar{2}22$	2,7509	2,7492	$if$	–	–
201	2,6333	2,6330	$f$	2,607	$if$
051	2,6284				
230	2,4437	2,4453	$f$	2,433	$if$
133	2,3977	2,3993	$m$	2,383	$f$
$\bar{1}52$	2,3718	2,3718	$m$	2,360	$if$
$\bar{2}33$	2,3704				
202	2,3233	2,3246	$if$	2,311	$m$
212	2,2896	2,2905	$if$	–	–

\* Valeurs données par Hervieu *et al.* (1967).

relatives des différentes raies de diffraction du diagramme de poudre de  $\text{BaSn}_2\text{S}_3$ . Dans ce tableau nous rappelons également le diagramme observé par Hervieu *et al.* (1967).

Pour l'étude structurale, le cristal choisi est un parallélépipède de couleur rouge-noir et de volume  $0,79 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ . Les mesures d'intensités ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-4 pour la radiation  $K\alpha$  du molybdène monochromatisée par une lame de graphite ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ) en utilisant un balayage  $\omega-2\theta$ . Nous avons exploré ainsi  $\frac{1}{4}$  de la sphère de réflexion pour des valeurs de  $\theta \leq 25^\circ$  ce qui nous a conduit à enregistrer les intensités de 1766 réflexions indépendantes parmi lesquelles 1055 satisfaisant la relation  $\sigma(I)/I \leq 0,30$  (Susa & Steinfink, 1971) ont été conservées pour la suite des calculs après avoir été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et des effets dus à l'absorption (coefficient d'absorption linéaire  $\mu = 14,8 \text{ mm}^{-1}$ , Mo  $K\alpha$ ). Le coefficient de transmission varie de 0,86 à 0,94.

#### Détermination et affinement de la structure

La structure de  $\text{BaSn}_2\text{S}_3$  a été résolue par déconvolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle dans le groupe d'espace centrosymétrique  $P2_1/m$ . Dans un premier temps nous avons localisé, sans pouvoir les différencier, les atomes lourds de baryum ( $Z = 56$ ) et d'étain ( $Z = 50$ ) dans trois sites  $4(f)$  et trois sites  $2(e)$ . Leurs positions atomiques ont alors été affinées en attribuant à ces atomes les facteurs de diffusion de l'étain et en tenant compte de leur agitation thermique isotrope. La sommation d'une série différence de Fourier tridimensionnelle tenant compte de la participation de ces atomes lourds nous a alors permis de localiser les 18 atomes de soufre de la structure dans trois sites  $4(f)$  et trois sites  $2(e)$ .

A ce stade là, après quelques cycles d'affinement, l'examen des facteurs d'agitation thermique isotrope et des différents environnements atomiques, compte tenu des données cristallographiques connues concernant les longueurs des liaisons Ba-S ou  $\text{Sn}^{\text{II}}\text{-S}$  (Olivier-Fourcade *et al.*, 1978; Iglesias & Steinfink, 1973) permet de différencier sans ambiguïté baryum et étain. L'affinement par moindres carrés à matrice complète de ces positions atomiques en tenant compte de l'agitation thermique isotrope des atomes conduit à un facteur résiduel  $R$  de 0,047 ( $R_w = 0,083$ ). L'affinement terminal tenant compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes conduit à la valeur finale  $R = 0,042$  [ $R_w = 0,070$ , les facteurs de structure étant pondérés selon la formule  $w = (\sigma + 0,01F^2 + 0,001F^3)^{1/2}$ ] pour les 1056 facteurs de structure observés. La sommation d'une série différence de Fourier tridimensionnelle ne laisse apparaître aucune anomalie, les résidus les plus importants ( $4 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ) se situant au voisinage des atomes

Tableau 2. Paramètres finals pour  $\text{BaSn}_2\text{S}_3$

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

$$B = 8\pi^2\langle u^2 \rangle.$$

Positions		x	y	z	B ( $\text{\AA}^2$ )
Ba(1)	4(f)	0,3326 (3)	0,0784 (1)	0,1280 (1)	1,12 (4)
Ba(2)	2(e)	0,6468 (4)	$\frac{1}{4}$	0,5254 (2)	0,85 (5)
Sn(1)	4(f)	0,2282 (3)	0,1136 (1)	0,7730 (2)	1,25 (5)
Sn(2)	2(e)	0,7431 (5)	$\frac{1}{4}$	0,8998 (2)	1,07 (6)
Sn(3)	4(f)	0,2256 (3)	0,0526 (1)	0,4474 (2)	1,16 (4)
Sn(4)	2(e)	0,8211 (4)	$\frac{1}{4}$	0,2086 (2)	1,40 (6)
S(1)	4(f)	0,791 (1)	0,0727 (5)	0,3854 (6)	0,7 (1)
S(2)	4(f)	0,797 (1)	0,0788 (5)	0,7100 (5)	0,7 (1)
S(3)	4(f)	0,790 (1)	0,1055 (5)	0,0504 (6)	0,8 (1)
S(4)	2(e)	0,239 (2)	$\frac{1}{4}$	0,2840 (8)	1,1 (2)
S(5)	2(e)	0,196 (1)	$\frac{1}{4}$	0,6223 (8)	0,8 (2)
S(6)	2(e)	0,181 (1)	$\frac{1}{4}$	0,9313 (9)	0,6 (2)

lourds (Ba et Sn). Les paramètres finals de la structure de  $\text{BaSn}_2\text{S}_3$  sont rassemblés dans le Tableau 2.\* Les facteurs de diffusion atomique utilisés dans ces calculs sont ceux proposés par Doyle & Turner (1968). Tous les calculs ont été effectués sur un ordinateur IBM 360/65, les programmes utilisés sont *DATAPH* (Coppens & Hamilton, 1968) pour les corrections d'absorption, *DRF* (Zalkin, 1968) pour les synthèses de Patterson et de Fourier tridimensionnelles, *LINUS* (W. R. Busing, K. O. Martin & H. A. Levy, modifié par Coppens & Hamilton, 1970) pour l'affinement par moindres carrés à matrice complète et *DISTAN* (Zalkin, 1968) pour le calcul des angles et distances interatomiques.

#### Description et discussion de la structure

La structure cristalline de  $\text{BaSn}_2\text{S}_3$  est constituée par un empilement cubique compact déformé des atomes de soufre dans lequel les sites octaédriques sont occupés de façon ordonnée par les atomes de baryum et d'étain. En première approximation et en négligeant donc les déformations de cet empilement, la phase  $\text{BaSn}_2\text{S}_3$  doit être rattachée au type structural NaCl tout comme l'ont été les phases  $\text{BaSnS}_2$  (Iglesias & Steinfink, 1973) ou même  $\text{SnS}$  (Hofmann, 1935).

Le Tableau 3 rassemble les angles et distances interatomiques les plus caractéristiques de la structure dont une projection parallèlement à la direction [100] est présentée sur la Fig. 1. Cette dernière permet de visualiser un arrangement de type NaCl si l'on considère par exemple le cube déformé construit à

\* 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 35583: 9 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.

partir des atomes de soufre S(1<sup>h</sup>), S(4<sup>l</sup>), S(1<sup>hh</sup>), S(6<sup>l</sup>) situés aux côtes  $x = 0,21$  et des mêmes atomes de la maille voisine situés donc aux côtes  $x = 1,21$ .

Les atomes de baryum sont environnés par six atomes de soufre qui forment un octaèdre déformé [Fig. 2(a, b)] avec des distances Ba–S moyennes de 3,21 pour Ba(1) et 3,20 Å pour Ba(2), valeurs voisines de la somme des rayons ioniques qui est de 3,19 Å (Shannon, 1976). Bien que situés à des distances supérieures, respectivement de 3,50 pour Ba(1) et 3,34 Å pour

Tableau 3. Angles (°) et distances (Å) interatomiques pour BaSn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

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

#### Polyèdres Ba–S

##### Distances

Ba(1 <sup>h</sup> )–S(4 <sup>l</sup> )	3,166 (7)	Ba(2 <sup>l</sup> )–S(2 <sup>l</sup> )	3,157 (7) × 2
–S(2 <sup>h</sup> )	3,171 (7)	–S(5 <sup>h</sup> )	3,202 (9)
–S(3 <sup>v</sup> )	3,183 (7)	–S(4 <sup>l</sup> )	3,208 (10)
–S(3 <sup>hh</sup> )	3,232 (7)	–S(1 <sup>h</sup> )	3,226 (7) × 2
–S(6 <sup>vh</sup> )	3,256 (8)		
–S(3 <sup>l</sup> )	3,257 (7)		
–S(1 <sup>l</sup> )	3,497 (7)	–S(5 <sup>l</sup> )	3,336 (9)

##### Angles

Sommet Ba(1 <sup>h</sup> )		Sommet Ba(2 <sup>l</sup> )	
S(2 <sup>h</sup> )–S(3 <sup>v</sup> )	79,5 (2)	S(1 <sup>h</sup> )–S(1 <sup>lv</sup> )	95,7 (3)
S(2 <sup>h</sup> )–S(3 <sup>l</sup> )	131,8 (2)	S(1 <sup>h</sup> )–S(2 <sup>l</sup> )	76,7 (3) × 2
S(2 <sup>h</sup> )–S(3 <sup>hh</sup> )	81,8 (2)	S(1 <sup>h</sup> )–S(2 <sup>lv</sup> )	148,8 (2) × 2
S(2 <sup>h</sup> )–S(4 <sup>l</sup> )	89,1 (2)	S(1 <sup>h</sup> )–S(4 <sup>l</sup> )	77,1 (2) × 2
S(2 <sup>h</sup> )–S(6 <sup>vh</sup> )	150,2 (2)	S(1 <sup>h</sup> )–S(5 <sup>lv</sup> )	76,2 (2)
S(3 <sup>v</sup> )–S(3 <sup>l</sup> )	144,9 (2)	S(1 <sup>lv</sup> )–S(5 <sup>l</sup> )	125,9 (1)
S(3 <sup>v</sup> )–S(3 <sup>hh</sup> )	83,7 (2)	S(2 <sup>h</sup> )–S(2 <sup>lv</sup> )	94,1 (3)
S(3 <sup>v</sup> )–S(4 <sup>l</sup> )	74,0 (2)	S(2 <sup>h</sup> )–S(4 <sup>l</sup> )	128,6 (1) × 2
S(3 <sup>v</sup> )–S(6 <sup>vh</sup> )	70,7 (2)	S(2 <sup>h</sup> )–S(5 <sup>l</sup> )	80,3 (2) × 2
S(3 <sup>l</sup> )–S(3 <sup>hh</sup> )	85,8 (2)	S(4 <sup>l</sup> )–S(5 <sup>l</sup> )	80,5 (2)
S(3 <sup>l</sup> )–S(4 <sup>l</sup> )	115,5 (2)		
S(3 <sup>l</sup> )–S(6 <sup>vh</sup> )	77,1 (2)		
S(3 <sup>hh</sup> )–S(4 <sup>l</sup> )	157,0 (2)		
S(3 <sup>hh</sup> )–S(6 <sup>vh</sup> )	95,5 (2)		
S(4 <sup>l</sup> )–S(6 <sup>vh</sup> )	82,0 (1)		

#### Polyèdres Sn–S

##### Distances

Sn(1 <sup>h</sup> )–S(2 <sup>v</sup> )	2,557 (6)	Sn(2 <sup>h</sup> )–S(6 <sup>vh</sup> )	2,589 (9)
–S(5 <sup>l</sup> )	2,568 (7)	–S(3 <sup>vh</sup> )	2,635 (7) × 2
–S(6 <sup>l</sup> )	2,754 (8)		
–S(1 <sup>hh</sup> )	3,153 (7)	–S(2 <sup>l</sup> )	3,365 (7) × 2
–S(3 <sup>hh</sup> )	3,684 (7)	–S(6 <sup>l</sup> )	3,595 (10)
–S(2 <sup>l</sup> )	3,834 (7)		
–S(3 <sup>vh</sup> )	4,000 (7)	–S(5 <sup>l</sup> )	3,945 (10)
Sn(3 <sup>l</sup> )–S(1 <sup>v</sup> )	2,545 (7)	Sn(4 <sup>l</sup> )–S(4 <sup>vh</sup> )	2,438 (10)
–S(2 <sup>h</sup> )	2,589 (7)	–S(3 <sup>l</sup> )	2,711 (7) × 2
–S(1 <sup>hh</sup> )	2,681 (7)		
–S(4 <sup>l</sup> )	3,347 (6)	–S(1 <sup>l</sup> )	3,269 (7) × 2
–S(5 <sup>l</sup> )	3,457 (6)	–S(4 <sup>l</sup> )	3,961 (10)
–S(1 <sup>l</sup> )	3,792 (7)		
–S(2 <sup>l</sup> )	3,949 (7)		

Tableau 3 (suite)

##### Angles

Sommet Sn(1 <sup>h</sup> )		Sommet Sn(2 <sup>l</sup> )	
S(2 <sup>v</sup> )–S(5 <sup>l</sup> )	94,6 (3)	S(6 <sup>vh</sup> )–S(3 <sup>vh</sup> )	91,0 (2) × 2
S(2 <sup>v</sup> )–S(6 <sup>l</sup> )	90,2 (2)	S(3 <sup>vh</sup> )–S(3 <sup>lh</sup> )	95,5 (3)
S(5 <sup>l</sup> )–S(6 <sup>l</sup> )	91,4 (2)	S(6 <sup>vh</sup> )–S(2 <sup>l</sup> )	77,2 (2) × 2
S(2 <sup>v</sup> )–S(1 <sup>hh</sup> )	80,5 (2)	S(6 <sup>vh</sup> )–S(6 <sup>l</sup> )	166,1 (4)
S(2 <sup>v</sup> )–S(3 <sup>hh</sup> )	79,0 (2)	S(3 <sup>vh</sup> )–S(2 <sup>l</sup> )	87,8 (2) × 2
S(2 <sup>v</sup> )–S(2 <sup>l</sup> )	147,0 (3)	S(3 <sup>vh</sup> )–S(2 <sup>lv</sup> )	167,9 (2) × 2
S(5 <sup>l</sup> )–S(1 <sup>hh</sup> )	98,7 (2)	S(3 <sup>vh</sup> )–S(6 <sup>l</sup> )	79,7 (2) × 2
S(5 <sup>l</sup> )–S(3 <sup>hh</sup> )	170,6 (2)	S(2 <sup>l</sup> )–S(2 <sup>lv</sup> )	86,7 (2)
S(5 <sup>l</sup> )–S(2 <sup>l</sup> )	79,1 (2)	S(2 <sup>l</sup> )–S(6 <sup>l</sup> )	112,4 (2) × 2
S(6 <sup>l</sup> )–S(1 <sup>hh</sup> )	166,7 (2)		
S(6 <sup>l</sup> )–S(3 <sup>hh</sup> )	95,4 (2)		
S(6 <sup>l</sup> )–S(2 <sup>l</sup> )	122,0 (2)		
S(1 <sup>hh</sup> )–S(3 <sup>hh</sup> )	73,7 (2)		
S(1 <sup>hh</sup> )–S(2 <sup>l</sup> )	68,8 (2)		
S(2 <sup>l</sup> )–S(3 <sup>hh</sup> )	102,6 (2)		

##### Sommet Sn(3<sup>l</sup>)

S(1 <sup>v</sup> )–S(2 <sup>h</sup> )	92,8 (2)
S(1 <sup>v</sup> )–S(1 <sup>h</sup> )	90,2 (2)
S(2 <sup>h</sup> )–S(1 <sup>h</sup> )	97,5 (2)
S(1 <sup>v</sup> )–S(4 <sup>l</sup> )	87,7 (2)
S(1 <sup>v</sup> )–S(5 <sup>l</sup> )	81,2 (2)
S(1 <sup>v</sup> )–S(1 <sup>l</sup> )	150,7 (3)
S(2 <sup>h</sup> )–S(4 <sup>l</sup> )	96,1 (2)
S(2 <sup>h</sup> )–S(5 <sup>l</sup> )	170,8 (2)
S(2 <sup>h</sup> )–S(1 <sup>l</sup> )	74,7 (2)
S(1 <sup>h</sup> )–S(4 <sup>l</sup> )	166,4 (2)
S(1 <sup>h</sup> )–S(5 <sup>l</sup> )	89,5 (2)
S(1 <sup>h</sup> )–S(1 <sup>l</sup> )	117,1 (2)
S(4 <sup>l</sup> )–S(5 <sup>l</sup> )	76,9 (2)
S(4 <sup>l</sup> )–S(1 <sup>l</sup> )	68,0 (2)
S(5 <sup>l</sup> )–S(1 <sup>l</sup> )	107,4 (2)

##### Sommet Sn(4<sup>l</sup>)

S(4 <sup>vh</sup> )–S(3 <sup>l</sup> )	95,6 (2) × 2
S(3 <sup>l</sup> )–S(3 <sup>lv</sup> )	92,0 (3)
S(4 <sup>l</sup> )–S(1 <sup>l</sup> )	91,3 (2) × 2
S(4 <sup>l</sup> )–S(4 <sup>vh</sup> )	146,2 (4)
S(3 <sup>lv</sup> )–S(1 <sup>l</sup> )	173,0 (2) × 2
S(3 <sup>l</sup> )–S(1 <sup>l</sup> )	86,6 (2) × 2
S(3 <sup>l</sup> )–S(4 <sup>l</sup> )	107,6 (2) × 2
S(1 <sup>l</sup> )–S(1 <sup>lv</sup> )	94,1 (3)
S(1 <sup>l</sup> )–S(4 <sup>l</sup> )	66,6 (2) × 2

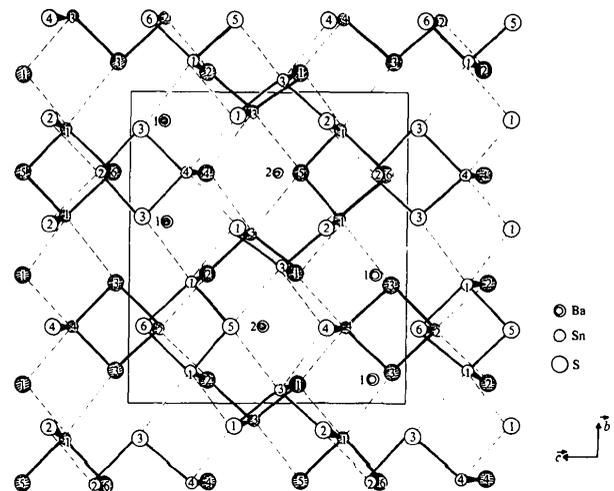


Fig. 1. Projection de la structure de BaSn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sur le plan *bc*. Les atomes Ba, Sn et S sont numérotés dans l'ordre où ils sont donnés dans le Tableau 2. Ceux hachurés se situent à des côtes voisines de  $-0,21$  pour Sn et S et  $-0,34$  pour Ba. Ceux laissés en blanc sont à des côtes de  $0,21$  pour Sn et S et  $0,34$  pour Ba.

Ba(2), un septième atome de soufre (la prochaine distance Ba–S > 5 Å) participe également à leurs environnements et vient occuper une position 'en chapeau' d'une face triangulaire des octaèdres [Fig.

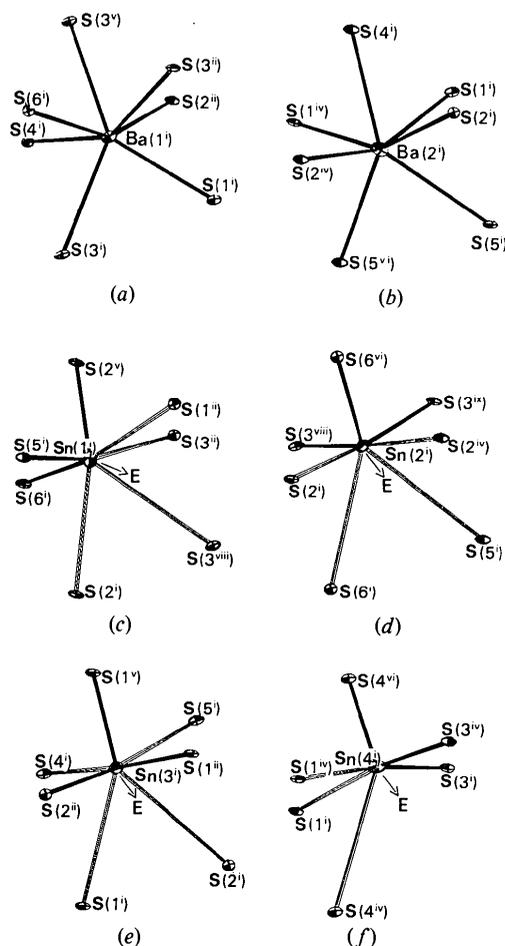


Fig. 2. Environnement des atomes de baryum et d'étain par les atomes de soufre.

2(a, b)] et conduit à la géométrie de l'octaèdre monocapé.

L'étain présente des environnements également octaédriques avec des déformations beaucoup plus importantes provoquées par la présence de la paire électronique non liée  $E$  caractéristique de son degré d'oxydation (II).

Ainsi les environnements des atomes Sn(1) et Sn(3) peuvent être décrits de façon identique. Ils sont constitués par six atomes de soufre qui forment un octaèdre très déformé dans lesquels sont mises en évidence trois liaisons Sn-S courtes et trois liaisons Sn-S longues (Tableau 3) dont les valeurs moyennes sont respectivement de 2,63 et 3,56 Å pour Sn(1), 2,61 et 3,53 Å pour Sn(2). Un septième atome de soufre situé, dans une direction proche de la position en chapeau de la face triangulaire formée par les trois atomes de soufre les plus éloignés, à une distance de 4,00 de Sn(1) et 3,95 Å de Sn(2) voisine de la somme des rayons de van der Waals (3,96 Å) doit être également pris en considération. L'influence de la paire

électronique non liée  $E$  se manifeste alors selon une direction voisine de cette position en chapeau compte tenu de la présence de ce septième atome de soufre [Fig. 2(c, d)]. Ces environnements formés par 7 S +  $E$  constituent un intermédiaire entre l'octaèdre monocapé (6 S +  $E$ ) et le dodécaèdre triangulaire (7 S +  $E$ ), configurations prévues par Gillespie (1972) pour les coordinations 7 et 8.

Les environnements des atomes Sn(2) et Sn(4) diffèrent sensiblement et admettent, de part les positions particulières 2(e) occupées par Sn(2) et Sn(4), un plan de symétrie. Pour Sn(2) cet environnement est constitué par sept atomes de soufre, les cinq plus proches formant une pyramide à base carrée déformée. Les deux autres atomes de soufre plus éloignés [S(6<sup>l</sup>) et S(5<sup>l</sup>)] sont situés au dessous de la base de la pyramide et dans le plan de symétrie. L'influence de  $E$  se manifeste alors dans ce plan, selon une direction qui s'écarte de la direction axiale de la pyramide et qui est voisine de celle de la liaison Sn(2)-S(5<sup>l</sup>) la plus longue [Fig. 2(d)]. Pour l'atome Sn(4) il n'y a plus que six atomes de soufre dont cinq forment comme pour Sn(2), mais plus nettement, une pyramide à base carrée. Le sixième atome S(4<sup>l</sup>) plus éloigné (3,96 Å) est situé dans le plan de symétrie au dessous de la base de la pyramide. L'influence de  $E$  se manifeste alors dans le plan de symétrie selon une direction voisine de la direction axiale de la pyramide. Ce dernier environnement peut être considéré comme un intermédiaire entre le prisme trigonal monocapé et l'octaèdre [Fig. 2(f)].

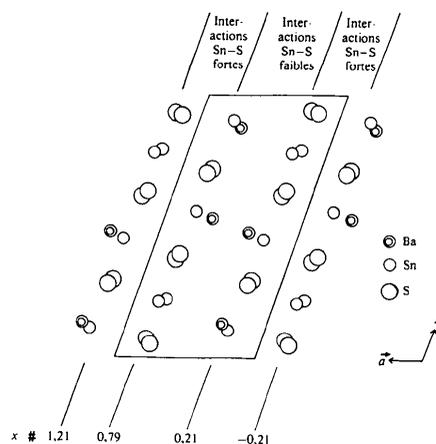


Fig. 3. Projection de la structure de  $\text{BaSn}_2\text{S}_3$  sur le plan  $ac$  mettant en évidence les différentes interactions étain-soufre.

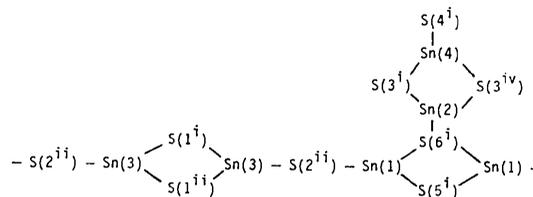


Fig. 4. Formule développée de l'élément de répétition  $\text{Sn}_6\text{S}_6$ , des chaînes infinies  $(\text{Sn}_2\text{S}_3)_n^{2n-}$ .

L'examen de ces différents environnements montre que chaque atome d'étain est relié à trois atomes de soufre par des liaisons Sn–S partiellement covalentes (somme des rayons covalents = 2,44 Å) de longueurs inférieures à 2,76 Å. L'existence de ces interactions étain–soufre fortes permet alors de décrire la structure de BaSn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> par l'empilement de couches parallèles au plan (100) (Fig. 3) dont la cohésion est assurée par des interactions étain–soufre plus faibles, correspondant aux distances Sn–S les plus longues, ainsi que par l'intermédiaire des polyèdres de coordination des atomes de baryum. Ces couches, schématisées sur la Fig. 1, sont formées à partir de chaînes infinies de composition (Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup> qui se développent en zigzag parallèlement à la direction [010]. Dans ces chaînes où n'interviennent que des liaisons Sn–S courtes (<2,76 Å) le motif de répétition comprend six atomes d'étain et peut s'écrire [Sn<sub>6</sub>S<sub>9</sub>]. Sa formule développée est représentée sur la Fig. 4. Ces chaînes sont alors reliées entre elles par l'intermédiaire d'interaction plus faibles Sn–S...Sn matérialisées par des liaisons Sn...S plus longues (comprises entre 3,15 et 3,68 Å), chaque atome d'étain participant à deux de ces liaisons (Fig. 1). Entre couches les interactions étain–soufre sont encore plus faibles et correspondent à des longueurs Sn...S variant de 3,60 à 4,00 Å.

#### Références

- BOK, L. D. C. & BOEYENS, J. C. A. (1957). *J.S. Afr. Chem. Inst.* **10**, 49–53.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1968). Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A24**, 71–83.
- DITTMAR, G. & SCHÄFER, H. (1974). *Z. Naturforsch. Teil B*, **29**, 312–317.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390.
- FENNER, J. & MOOTZ, D. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **427**, 123–130.
- GILLESPIE, R. J. (1972). *Molecular Geometry*. London: Van Nostrand–Reinhold.
- GOTUK, A. A., BABANLY, M. & KULIEV, A. A. (1979). *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* **15**(3), 530–531.
- HERVIEU, M., PEREZ, G. & HAGENMULLER, P. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **6**, 2189–2194.
- HOFMANN, W. (1935). *Z. Kristallogr.* **92**, 161–185.
- IGLESIAS, J. E. & STEINFINK, H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1480–1483.
- JUMAS, J. C., OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1979). *Rev. Chim. Minér.* **16**, 48–59.
- JUMAS, J. C., OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1980). En préparation.
- KUZNETSOV, V. G. & LI CH'IH-FA (1964). *Zh. Neorg. Khim.* **9**, 1201–1206.
- MOOTZ, D. & PUHL, H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 471–476.
- MOSBURG, S., ROSS, D. R., BETHKE, P. M. & TOULMIN, P. (1961). *US Geol. Surv. Prof. Pap.* **424C**, 347–348.
- OLIVIER-FOURCADE, J., JUMAS, J. C., RIBES, M., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1978). *J. Solid State Chem.* **23**, 155–176.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- SUSA, K. & STEINFINK, H. (1971). *J. Solid State Chem.* **3**, 75–82.
- WANG, N. & EPPELSHEIMER, D. (1976). *Chem. Erde*, **35**, 179–184.
- ZALKIN, A. (1968). Univ. de Berkeley, Californie.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 2940–2945

## Sur le système SnS–Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Etude Structurale de Sn<sub>4</sub>Sb<sub>6</sub>S<sub>13</sub>

PAR J. C. JUMAS, J. OLIVIER-FOURCADE, 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 23 janvier 1980, accepté le 1 août 1980)

#### Abstract

Sn<sub>4</sub>Sb<sub>6</sub>S<sub>13</sub> is monoclinic, space group *I2/m* with cell parameters  $a = 24.31$  (3),  $b = 3.915$  (5),  $c = 23.49$  (3) Å,  $\beta = 94.05$  (5)°,  $Z = 4$  and  $D_x = 4.82$  Mg m<sup>-3</sup>,  $V = 2236$  Å<sup>3</sup>;  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 12.74$  mm<sup>-1</sup>. The structure was solved from 857 reflexions and refined by a least-squares method to a final  $R = 0.036$  (weighted  $R_w = 0.047$ ). The structure is built up from ribbon-like (X<sub>2</sub>S<sub>7</sub>)<sub>n</sub> sheets ( $X = \text{Sn, Sb}$ ) parallel to the  $b$  axis linked

together by weak  $X \cdots S-X$  and  $X \cdots E-X$  interactions [ $E =$  lone pair of tin(II) or antimony(III)].

#### Introduction

L'étude des composés V–VI–VII tels SbSI (Nitsche & Merz, 1960; Harbeke, 1963; Irie, 1978), Sb<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I (Krämer, Nitsche & Schuhmacher, 1974; Krämer, 1975, 1978; Fridkin, Nitsche, Korchagina, Kosonogov,