

Références

- ALÉONARD, S., GUITEL, J. C., LE FUR, Y. & ROUX, M. T. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3227–3235.
- ALÉONARD, S., GUITEL, J. C. & ROUX, M. T. (1978). *J. Solid State Chem.* **24**, 331–344.
- ARBUS, A., FOURNIER, M. T., PICAUD, B., BOULON, G. & VÉDRINE, A. (1980). *J. Solid State Chem.* **31**, 11–21.
- ARBUS, A., PICAUD, B., FOURNIER, M. T. & COUSSEINS, J. C. (1977). *C. R. Acad. Sci.* **284**, 129–132.
- BOCHKOVA, R. I., SAF'YANOV, YU.N., KUZ'MIN, E. A. & BELOV, N. V. (1973). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **212**, 2, 357.
- CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C., MERCURIO, D. & FRIT, B. (1977). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 947.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1965). Tome I. Birmingham: Kynoch Press.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- PIERCE, J. N. & HONG, H. Y. P. (1973). Proc. Rare Earth Conference, Carefree, Arizona, p. 527.
- VÉDRINE, A., BOUTONNET, R. & COUSSEINS, J. C. (1973). *C. R. Acad. Sci.* **227**, 1129–1132.
- VÉDRINE, A., BOUTONNET, R., SABATIER, R. & COUSSEINS, J. C. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 445–448.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 79–82

Structure du Pentasulfure d'Europium et d'Etain Eu_2SnS_5

PAR S. JAULMES, M. JULIEN-POUZOL, P. LARUELLE ET M. GUITTARD

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS n° 200 (Laboratoire de Physique), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris–Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 29 septembre 1980, accepté le 15 juin 1981)

Abstract

Eu_2SnS_5 crystallizes in the orthorhombic system, space group $Pmcb$ with $a = 4.100$ (1), $b = 15.621$ (3), $c = 11.507$ (2) Å, $Z = 4$, $d_m = 5.15$, $d_x = 5.11$ Mg m⁻³. The structure has been solved by direct methods and refined by a least-squares procedure to a final R value of 0.051 for 1086 reflexions collected on an automatic four-circle diffractometer (Mo $K\alpha$). The Sn atoms are located in sulphur tetrahedra, and the Eu^{II} atoms are nine-coordinated. Three S atoms form a polysulphide anion, S_3^{2-} .

Introduction

Au cours de l'étude du système Eu–Sn–S, Flahaut, Laruelle, Guittard, Jaulmes, Julien-Pouzol & Lavenant (1979) ont isolé quatre phases ternaires nouvelles. Deux d'entre elles appartiennent au système EuS–SnS₂ et ont pour formule Eu_2SnS_4 et $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$. Ce sont des dérivés de l'euporium divalent, ainsi que le prouvent les résultats concordants fournis par l'étude de la structure de $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ (Jaulmes & Julien-Pouzol, 1977b) et par l'isotypie des dérivés correspondants obtenus en remplaçant l'euporium par le strontium (Guittard, Lavenant & Palazzi, 1978). Deux autres phases ont été

obtenues qui correspondent à des teneurs en soufre plus élevées que celles du système EuS–SnS₂: elles se trouvent à l'intérieur du triangle EuS–S–SnS₂. Dans ces conditions, il est possible que l'euporium y présente les valences II et III. Leur composition n'a pu être établie que par l'étude complète de la structure. La première de ces phases, de formule $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$, fait intervenir deux atomes Eu^{III} et trois atomes Eu^{II} situés sur des sites bien différenciés de la structure (Jaulmes & Julien-Pouzol, 1977a). La seconde phase ternaire est décrite ici: elle a pour composition Eu_2SnS_5 . Elle peut être préparée par union directe de EuS, S et SnS₂ en proportions convenables, en ampoule scellée, sous vide à 1173 K. Une phase isotype a été obtenue en remplaçant EuS par SrS.

Données expérimentales

Un monocristal de Eu_2SnS_5 de couleur brun-noir de forme allongée a été isolé de la préparation.

Les extinctions systématiques: $k = 2n + 1$ pour les réflexions $hk0$; $l = 2n + 1$ pour les réflexions $h0l$, conduisent à deux groupes spatiaux: $Pmcb$ et $P2cb$. La répartition statistique des facteurs de structure normalisés, en fonction de leur intensité est cohérente avec le groupe centrosymétrique.

Les mesures expérimentales ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Nonius CAD-4 avec la radiation $K\alpha$ du molybdène. Les dimensions du cristal ($85 \times 40 \times 30 \mu\text{m}$) sont suffisamment petites pour que l'on puisse négliger les corrections d'absorption [$\mu(\text{Mo } K\alpha) = 21,58 \text{ mm}^{-1}$]. Un balayage sur $\omega-2\theta$ a été utilisé pour les mesures. Nous avons conservé 1086 réflexions indépendantes par symétrie et dont les intensités mesurées sont telles que $\sigma(I) < 0,50 I$, l'écart-type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I étant déduite de l'écart-type σ_c sur le taux de comptage et de l'écart-type relatif σ_i sur l'instabilité par la relation: $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$. L'écart-type relatif sur l'instabilité, égal à 0,012, a été déterminé à partir des intensités de trois réflexions choisies comme réflexions de référence et vérifiées toutes les cent mesures.

Détermination de la structure

Les facteurs de structure normalisés ont été calculés en utilisant les valeurs du coefficient global de température ($B = 0,84 \text{ \AA}^2$) et du facteur d'échelle déterminé par la méthode de Wilson.

117 valeurs de E supérieures à 2,0 ont été retenues pour la méthode d'addition symbolique: programme *LSAM* de Germain, Main & Woolfson (1971).

Les réflexions suivantes, qui présentent un groupe de relations Σ_2 de plus haut poids, ont été choisies par le programme comme ensemble de départ:

h	k	l	E	
1	4	15	3,49	+
2	4	7	2,29	+
0	7	14	2,71	+
2	14	4	3,43	<i>A</i>
2	6	4	2,85	<i>B</i> .

C'est à partir de ces cinq réflexions qu'ont été calculées les phases. Parmi les seize solutions, celles dont les figures de mérite sont les plus élevées, permettent d'obtenir des séries de Fourier sur lesquelles on peut identifier trois atomes lourds que nous avons pensé être des atomes d'europium. En fait seulement deux de ces pics représentent des atomes d'europium. Le troisième ne correspond à aucun atome. Mais la densité électronique calculée avec les phases déterminées par ces deux atomes d'europium suffit pour localiser un atome d'étain, puis trois atomes de soufre. Un affinement fait avec deux atomes d'europium, un atome d'étain et trois atomes de soufre montre que le facteur d'agitation thermique d'un atome de soufre prend une valeur négative et que celui de l'atome d'étain prend une valeur élevée. Le calcul des distances interatomiques fait apparaître que deux atomes sur les trois sont bien des atomes de soufre (distances $\text{Eu}-\text{S}$ correctes) et que le troisième est un second atome

d'étain (distances $\text{Sn}-\text{S}$ correctes). Toutefois la distance entre les deux atomes d'étain est bien trop faible: environ 1 \AA et exclue l'occupation simultanée des deux sites. Nous avons donc admis que l'étain ne pouvait occuper ces deux sites que de façon partielle avec un facteur d'occupation au plus égal à 0,5. Quand on place un demi-atome d'étain sur chacun de ces sites en désordre statistique le facteur R diminue. Sur les densités électroniques calculées à partir des phases déterminées par les deux atomes d'europium, les deux atomes d'étain et les deux atomes de soufre, on voit apparaître trois autres atomes de soufre. Nous avons alors affiné les facteurs d'occupation des sites des deux atomes d'étain; ils ne s'écartent pas de 0,5 de façon significative. Après quelques cycles d'affinement, le facteur R atteint la valeur 0,074. Sur une série de Fourier des différences ($F_o - F_c$), on observe encore la présence d'un pic dont la hauteur correspond à 8 e \AA^{-3} environ. Le proche environnement de cet atome X est constitué de deux atomes de soufre $\text{S}(5) | X-\text{S}(5) = 2,06 \text{ \AA}$], de deux atomes de soufre $\text{S}(2) | X-\text{S}(2) = 3,27 \text{ \AA}$], de deux atomes X ($X-X = 1,83$ et $X-X = 2,27 \text{ \AA}$), et de quatre atomes d'europium [$X-\text{Eu}(2) = 3,21$ et $X-\text{Eu}(1) = 3,24 \text{ \AA}$]. L'atome X ne peut être ni un atome d'europium (8 à 9 fois coordiné au soufre avec des distances $\text{Eu}-\text{S}$ comprises entre 2,8 et 3,4 \AA) ni un atome d'étain (4 à 6 fois coordiné avec des distances $\text{Sn}-\text{S}$ comprises entre 2,3 et 2,7 \AA). Il ne peut être de l'oxygène, car les distances $X-\text{S}$ observées sont trop longues pour des liaisons $\text{O}-\text{S}$ (1,6 \AA environ). C'est donc du soufre. Cependant l'occupation de ce site n'est que partielle et lorsqu'on l'affine, le facteur d'occupation se stabilise à 0,50. La répartition du soufre se fait donc en désordre statistique sur la moitié des positions équivalentes de ce site.

Les affinements par la méthode des moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme *ORXFLS* de Busing (1971) où l'on introduit une correction de l'extinction secondaire dans le cristal selon le programme de Becker & Coppens (1975). Les facteurs de structure sont calculés à partir des facteurs de diffusion atomique donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), compte tenu de la diffusion anormale. Après plusieurs cycles d'affinement nous introduisons des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes. Le facteur R atteint la valeur 0,051 pour les 1086 réflexions retenues.* Les coordonnées atomiques sont rassemblées dans le Tableau 1.

* 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 36280: 8 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 1. *Coordonnées atomiques relatives avec leurs écarts-type entre parenthèses et coefficients d'agitation thermique isotrope (Å²)*

Site	x	y	z	$B_{eq} = \frac{1}{3}\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$	
				B_{eq}	
Eu(1)	4(g)	0	0,07284 (8)	0,2511 (1)	0,89 (3)
Eu(2)	4(g)	0	0,32310 (8)	0,38273 (9)	0,74 (3)
Sn(1)	4(h)	$\frac{1}{2}$	0,1692 (2)	0,5882 (3)	1,18 (7)
Sn(2)	4(h)	$\frac{1}{2}$	0,1088 (2)	0,5553 (3)	1,30 (7)
S(1)	4(h)	$\frac{1}{2}$	0,1791 (4)	0,3747 (5)	0,9 (1)
S(2)	4(h)	$\frac{1}{2}$	0,0693 (4)	0,7498 (6)	1,2 (1)
S(3)	4(g)	0	0,2606 (4)	0,1283 (5)	1,8 (1)
S(4)	2(c)	0	$\frac{1}{2}$	0	2,7 (2)
S(5)	4(h)	$\frac{1}{2}$	0,1025 (3)	0,0545 (5)	0,9 (1)
S(6)	4(e)	0,223 (3)	0	0	1,1 (1)

Description de la structure

Les sites des deux atomes d'étain (Fig. 1)

Sn(1) et Sn(2) ont une même coordinence, égale à 4. Toutefois si l'un d'eux, Sn(1), montre quatre liaisons Sn—S presque égales (2,37 à 2,46 Å), l'autre, Sn(2), a des distances Sn—S très différentes les unes des autres (Tableau 2). En réalité chacun de ces atomes d'étain est à l'intérieur d'un octaèdre de soufre aplati, mais au lieu de se trouver au centre du plan équatorial de cet octaèdre, il est déplacé alternativement vers l'une ou l'autre des deux arêtes parallèles à la direction **a**. Ce déplacement provoque un allongement de deux distances Sn—S qui deviennent tellement grandes [3,01 Å pour Sn(2) et 3,41 Å pour Sn(1)] qu'elles ne correspondent plus à des liaisons de même type que les autres. Ce déplacement est plus marqué pour le site Sn(1) que pour le site Sn(2) et ce dernier reste à peu de distance de l'arête S(2)—S(1) [l'angle S(1)—Sn(2)—S(2) vaut 167,6°].

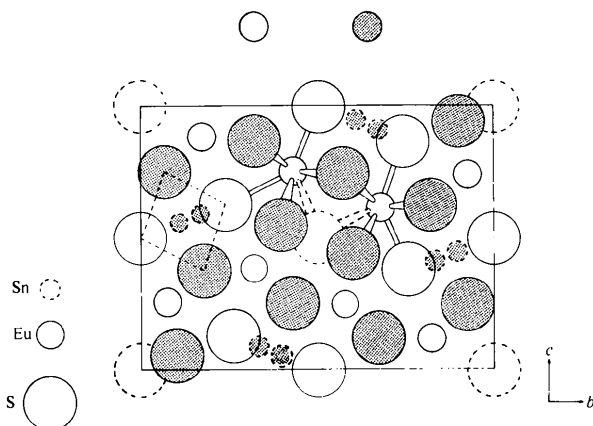


Fig. 1. Projection de la maille parallèlement à la direction [100]. Les atomes de cote $x = \frac{1}{2}$ sont grisés. Les atomes situés dans des sites à $\frac{1}{2}$ occupés sont dessinés en pointillés. Le losange en pointillé représente la projection des octaèdres qui contiennent alternativement Sn(1) ou Sn(2).

Les octaèdres forment des doubles chaînes parallèles à la direction **a** par mise en commun des arêtes parallèles au plan yOz [arêtes S(3)—S(4)]. Deux chaînes voisines sont accolées l'une à l'autre par partage des arêtes S(4)—S'(4). Cette coordinence de l'étain, et la valeur des distances Sn—S, sont caractéristiques de l'étain tétravalent. La très courte distance (1,01 Å) entre les deux atomes d'étain, exclut comme nous l'avons vu, l'occupation simultanée de deux sites dans le même octaèdre. Un seul des deux sites est donc occupé dans un octaèdre déterminé et, en première approximation, la répartition de l'étain se fait en désordre statistique sur les deux sites, avec des poids égaux comme le montre l'affinement. L'examen attentif des clichés d'oscillation autour de [100] montre des réflexions très faibles, situées sur des strates intermédiaires. Ces réflexions traduisent l'existence d'un ordre dans la répartition des atomes d'étain, mais elles sont malheureusement trop faibles pour être mesurées au diffractomètre. Nous avons donc dû les négliger dans la résolution de la structure.

Les deux atomes d'euprium ont exactement le même environnement; ils ont des coordinences égales à 9. Chacun est à l'intérieur d'un prisme à bases triangulaires de soufre; dans le plan équatorial contenant l'atome d'euprium, se trouvent deux atomes de soufre qui forment avec le métal des liaisons approximativement normales aux faces latérales du prisme. De plus, une neuvième liaison est échangée avec le soufre S(6), mais qui n'est pas normale à la face du prisme. Les prismes mettent en commun les faces parallèles au plan (100) et forment ainsi des chaînes parallèles à la direction **a**. Les chaînes sont liées les unes aux autres par mise en commun des arêtes parallèles à **a** [S(1)—S'(1), S(2)—S'(2), S(5)—S'(5)] formant ainsi un ensemble tridimensionnel. Les atomes de soufre liés à l'euprium dans le plan équatorial des prismes appartiennent tous à l'environnement de l'étain.

La valeur moyenne des distances Eu—S pour chacun des deux atomes d'euprium est égale à 3,08 Å (Tableau 2). C'est la valeur habituellement observée lorsque l'euprium est à la valence II, par exemple dans

Tableau 2. *Principales distances interatomiques (Å) avec leurs écarts-type entre parenthèses, compte tenu des erreurs sur les paramètres de la maille*

Eu(1)—S(1)	2,997 (5) × 2	Sn(1)—Sn(2)	1,017 (5)
Eu(1)—S(2)	3,022 (5) × 2		
Eu(1)—S(4)	3,082 (1)	Sn(1)—S(3)	2,370 (4) × 2
Eu(1)—S(5)	3,088 (4) × 2	Sn(1)—S(2)	2,428 (7)
Eu(1)—S(6)	3,237 (4)	Sn(1)—S(1)	2,462 (7)
Eu(1)—S(3)	3,256 (6)	Sn(1)—S(4)	3,496 (3) × 2
Eu(2)—S(1)	3,045 (5) × 2	Sn(2)—S(2)	2,322 (8)
Eu(2)—S(2)	3,061 (5) × 2	Sn(2)—S(1)	2,351 (7)
Eu(2)—S(5)	3,076 (4) × 2	Sn(2)—S(4)	2,738 (2) × 2
Eu(2)—S(3)	3,086 (6)	Sn(2)—S(3)	3,012 (5) × 2
Eu(2)—S(3)	3,114 (6)		
Eu(2)—S(6)	3,208 (4)	S(5)—S(6)	2,061 (8)

$\text{Eu}_3\text{Sn}_5\text{S}_{12}$ (Jaulmes & Julien-Pouzol, 1977a) et dans $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ (Jaulmes & Julien-Pouzol, 1977b).

L'atome de soufre S(6) échange des liaisons avec deux atomes de soufre S(5). Comme le site de l'atome S(6) n'est qu'à moitié rempli, le losange S(5)–S(6)–S'(5)–S'(6) se réduit à un pont S(5)–S(6)–S'(5) entre les polyèdres de coordinence des atomes d'europium. Ce pont S(5)–S(6)–S'(5) a un angle S(5)–S(6)–S'(5) égal à $113,1^\circ$ et des distances S(5)–S(6) égales à $2,06 \text{ \AA}$, valeurs en accord avec celles rencontrées dans les chaînes de soufre des polysulfures.

Conclusion

En conclusion, la structure décrite ici présente les caractères suivants:

(1) L'étain occupe deux sites tétraédriques. Les distances Sn–S, caractéristiques de l'étain à la valence quatre sont très homogènes pour le premier site, très contrastées pour le second où le métal est déplacé presque jusqu'à atteindre une des arêtes du tétraèdre. La distance entre les deux sites ne peut être conciliée avec leur occupation simultanée par de l'étain. Chacun est exactement à demi occupé.

(2) Deux types d'atomes de soufre sont présents. Les uns S(1) à S(4) peuvent être assimilés à des anions S^{2-} . Les autres, S(5) et S(6), constituent des chaînons S(5)–S(6)–S(5). Ces chaînons possèdent les grandeurs caractéristiques (distances interatomiques et angle) des chaînons S_3^{2-} des polysulfures.

(3) Les atomes d'europium occupent deux sites cristallographiquement distincts mais géométriquement identiques. L'équilibre des charges entre les anions S^{2-} [S(1) à S(4)], les anions S_3^{2-} [S(5) et S(6)], et les cations, conduit à attribuer à l'europium la valence

deux. Ceci est en accord, d'une part, avec les distances interatomiques observées, d'autre part, avec le fait qu'une combinaison isotope ait pu être obtenue avec le strontium.

Il s'agit dans cette structure d'un exemple assez rare de polysulfure à deux cations. Il s'y manifeste à la fois la stabilité de l'état +4 de l'étain et celle de l'état +2 de l'europium en face de groupements polysulfures.

Ce composé ne correspond donc pas à la composition qui lui a été antérieurement attribuée, erreur due à la non-observation de l'atome de soufre S(6) et à l'ignorance du groupement polysulfure (Flahaut *et al.*, 1979).

Nous tenons à remercier M Le Professeur R. Chevalier, du Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Université de Clermont II, qui a très aimablement fait les mesures sur le diffractomètre de son laboratoire.

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* A31, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* A27, 683–684.
 FLAHAUT, J., LARUELLE, P., GUITTARD, M., JAULMES, S., JULIEN-POUZOL, M. & LAVENANT, C. (1979). *J. Solid State Chem.* 29, 125–136.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
 GUITTARD, M., LAVENANT, C. & PALAZZI, M. (1978). *C. R. Acad. Sci. Paris Sér. C.* 278, 239.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JAULMES, S. & JULIEN-POUZOL, M. (1977a). *Acta Cryst.* B33, 1191–1193.
 JAULMES, S. & JULIEN-POUZOL, M. (1977b). *Acta Cryst.* B33, 3898–3901.

Acta Cryst. (1982). B38, 82–85

Verfeinerung der Kristallstruktur von synthetischem Teepleit

VON H. EFFENBERGER

Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien, Dr-Karl-Lueger Ring 1, A-1010 Wien, Österreich

(Eingegangen am 9. Februar 1981; angenommen am 15. Juni 1981)

Abstract

The crystal structure of $\text{Na}_2\text{Cl}[\text{B}(\text{OH})_4]$ [$a = 7.260$ (2), $c = 4.847$ (2) Å , space group $P4/nmm$, $Z = 2$] was refined to $R = 0.037$ for 218 observed reflections. The

0567-7408/82/010082-04\$01.00

crystal structure is characterized by $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ groups, which are connected to edge-sharing $\text{Na}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ octahedra. The H atoms were located by least-squares refinement according to the geometry of the structure; Cl is the acceptor of four (very weak) H bridges.

© 1982 International Union of Crystallography