

Étude Structurale de Thiocomposés à Groupement Anionique de Type Tétrane $\text{Na}_4\text{X}_4\text{S}_{10}$ ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$) et $\text{Ba}_2\text{Ge}_4\text{S}_{10}$

MICHEL RIBES, JOSETTE OLIVIER-FOURCADE, ETIENNE PHILIPPOT, ET MAURICE MAURIN

Laboratoire de Chimie Minérale C, E.R.A. 314 Chimie des Matériaux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier Cédex, France

Received November 27, 1972

Nous avons synthétisé les thiocomposés de formule générale $\text{M}_1^I\text{X}_4\text{S}_{10}$ et $\text{M}_2^{II}\text{X}_4\text{S}_{10}$ où $\text{M}^I = \text{Na}$ et $\text{M}^{II} = \text{Ba}$, $\text{X} = \text{Si}$ ou Ge . L'étude structurale montre que $\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ et $\text{Na}_4\text{Si}_4\text{S}_{10}$ sont isotypes et cristallisent dans le système orthorhombique groupe d'espace *Cmcm* avec comme paramètres respectifs $a = 12.847(3)$ Å, $b = 12.901(9)$ Å, $c = 10.476(2)$ Å; $a = 12.681(8)$ Å, $b = 12.720(4)$ Å, $c = 10.346(5)$ Å et 4 motifs par maille. $\text{Ba}_2\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ cristallise dans le système cubique groupe d'espace *Fd3* ou *Fd3m* avec comme paramètres $a = 14.899(2)$ Å et 8 motifs par maille. Dans ces trois composés la structure consiste en un arrangement de gros anions $\text{X}_4\text{S}_{10}^{4-}$ et de cations M^+ ou M^{2+} . L'anion $\text{X}_4\text{S}_{10}^{4-}$ résulte de la condensation de quatre tétraèdres XS_4 par mise en commun d'un sommet entre deux tétraèdres voisins, trois sommets par tétraèdre étant engagés dans une liaison. Les distances et angles caractéristiques de ces anions ainsi que leur symétrie, pour les trois structures étudiées ici sont présentés et discutés.

Introduction

Les études physico-chimiques et structurales menées au laboratoire sur les composés "thio" d'éléments du groupe IVb, particulièrement silicium et germanium montrent l'existence de phases orthothiogermanates et orthothiosilicates comparables aux phases "oxo" correspondantes de ces mêmes éléments. Du point de vue structural, toutes ces phases sont caractérisées par le groupement anionique tétraédrique XY_4 ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$; $\text{Y} = \text{O}, \text{S}$) (1-3). Des phases condensées, polythiosilicates et polythiogermanates ont été mises en évidence [$(\text{Na}_2\text{GeS}_3)_n$ (4), $\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ (6)]. Leur étude structurale montre que dans l'ensemble les règles générales de condensation connues pour les phases "oxo" (mise en commun d'un seul sommet entre deux tétraèdres, plusieurs sommets d'un même tétraèdre pouvant être concernés) se retrouvent. Cependant, une exception est connue pour un thiogermanate de sodium hydraté $\text{Na}_4\text{Ge}_2\text{S}_6 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (5) qui présente l'anion $\text{Ge}_2\text{S}_6^{4-}$ constitué de deux tétraèdres GeS_4 accolés par une arête.

Par ailleurs, une particularité mérite d'être

signalée pour les polythiogermanates alcalins $\text{M}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ où nous avons montré, étude de $\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ (6) et ultérieurement B. Krebs et S. Pohl étude de $\text{Cs}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7), qu'il sont constitués d'un groupement anionique $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$ de structure type tétrane. Il s'agit là, hormis l'indication de l'existence de l'ion $\text{B}_4\text{S}_{10}^{8-}$ (8) du premier anion minéral connu ayant ce type de structure.

Il nous a donc paru intéressant de conduire une étude plus générale en procédant à la détermination structurale de thiogermanate et de thiosilicate de formule globale analogue BaGe_2S_5 et $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{S}_5$, phases mises en évidence au cours de l'étude des systèmes BaS-GeS_2 (2) et $\text{Na}_2\text{S-SiS}_2$ (9) et de développer ensuite une comparaison.

I. Structure Cristalline de $\text{Na}_4\text{Si}_4\text{S}_{10}$

a. Partie Expérimentale

Pour obtenir des monocristaux de bonne qualité, le mélange monosulfure de sodium, disulfure de silicium constitué dans le rapport $\text{Na}_2\text{S/SiS}_2 = 1/2$ est maintenu à 800°C pendant

TABLEAU I

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES À $\text{Na}_4\text{Si}_4\text{S}_{10}$

Maille:	Orthorhombique avec $a = 12.681(8) \text{ \AA}$ $b = 12.720(4) \text{ \AA}$ $c = 10.346(5) \text{ \AA}$ $V = 1668.8 \text{ \AA}^3$ $Z = 4$
Masse molaire du motif:	$M = 524.87$
Masse volumique (g/cm^3 20°C)	$\rho_{th} = 2.09$ $\rho_{exp} = 2.12$
Absences systématiques:	$h k l$ quand $h + k = 2n + 1$ $h0l$ quand $l = 2n + 1$
Groupe d'espace:	$Cmcm$
Positions équivalentes générales:	$(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0)$ $(x, y, z); (x, \bar{y}, \bar{z});$ $(x, y, 1/2 - z);$ $(x, \bar{y}, 1/2 + z)$
Forme du cristal:	prisme blanc
Coefficient d'absorption linéaire:	$\mu = 149 \text{ cm}^{-1}$ $(\text{CuK}\alpha, \lambda = 1.5418 \text{ \AA})$

48 heures. Le traitement se termine par un refroidissement lent. Nous opérons en tube de silice scellé sous vide.

Ce sel de sodium est très hygroscopique, le cristal a été placé dans un tube capillaire à parois minces. Dans une étude structurale préliminaire, nous avons déterminé les constantes cristallographiques et indexé son diagramme de diffraction X sur poudre (9). Ce sel cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace $Cmc2_1$, $Ama2$ ou $Cmcm$.

Pour la détermination structurale, le cristal choisi a la forme d'une plaquette de dimensions $0.07 \times 0.1 \times 0.2 \text{ mm}$ ($V = 0.14 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3$). Son axe d'allongement est l'axe c . Les réflexions $hk0$ – $hk6$ ont été enregistrées à l'aide d'une chambre de Weissenberg fonctionnant en équinclinaison. Nous utilisons la technique des films multiples. Les intensités ont été estimées visuellement par comparaison avec une échelle préparée à partir d'expositions croissantes d'une réflexion convenable du cristal. Les valeurs des six films d'une même strate ont été mises à l'échelle ensemble. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

b. Détermination et Affinement de la Structure

Si nous comparons les paramètres de la maille cristalline de ce thiosilicate à ceux du sel de germanium correspondant, nous pouvons con-

clure, comme on pouvait s'y attendre, que ces deux composés sont isotypes.

$\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$	$\text{Na}_4\text{Si}_4\text{S}_{10}$
$a = 12.847(3) \text{ \AA}$	$a = 12.681(8) \text{ \AA}$
$b = 12.901(9) \text{ \AA}$	$b = 12.720(4) \text{ \AA}$
$c = 10.476(2) \text{ \AA}$	$c = 10.346(5) \text{ \AA}$

L'affinement de la structure sera donc entrepris dans le groupe d'espace $Cmcm$, groupe retenu pour l'étude structurale de $\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ (6). Le Tableau I rassemble les principales données cristallographiques. Nous avons donc pris comme positions initiales pour les atomes de sodium, silicium, soufre respectivement celles du sodium, germanium, soufre dans la maille de $\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$.

Trois cycles d'affinement (méthode des moindres carrés à bloc diagonal) incluant l'agitation thermique isotrope des atomes et les facteurs d'échelle individuels pour les 7 strates, conduisent à une valeur du facteur de reliabilité $R = 0.126$ ($R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$), ce qui confirme notre hypothèse de départ.

Avant de poursuivre, nous avons corrigé les facteurs de structure observés des effets dûs à l'absorption du cristal. Le coefficient de transmission varie de 0.32 à 0.40. Trois cycles supplémentaires d'affinement conduisent à une valeur de $R = 0.11$.

A ce stade, nous avons tenu compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes et après 4 nouveaux cycles le facteur de reliabilité converge vers 0.092 pour les 412 réflexions indépendantes mesurées.

Les coordonnées atomiques ainsi que les paramètres thermiques isotropes et anisotropes sont donnés dans le Tableau II, les valeurs des facteurs de structure observées (F_o) et calculées (F_c) dans le Tableau III. Pour le calcul de F_c , nous utilisons les facteurs de diffusion atomique donnés par Doyle et Turner (10). Les F_o ont été pondérés selon la formule proposée par Cruickshank (26) $w = (a + F_o + cF_o^2 + dF_o^3)^{-1}$ avec $a = 22.0$, $c = 0.008$ et $d = 0$.

Nous avons contrôlé les résultats de l'affinement par la sommation d'une série différence de Fourier. Un bon accord a été obtenu, les différences les plus importantes sont de l'ordre de $1e/\text{\AA}^3$ et se situent au voisinage des atomes les plus lourds.

II. Structure Cristalline de $\text{Ba}_2\text{Ge}_4\text{S}_{10}$

Au cours de l'étude du système BaS – GeS_2 , nous avons mis en évidence plusieurs phases dont une de composition globale BaGe_2S_5 . Ce composé

TABLEAU II
 PARAMÈTRES FINAUX POUR Na₄Si₄S₁₀^a

Atome	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> (Å ²)	Positions	
Si ₁	0	0.2522(4)	0.0832(8)	1.74(14)	8(<i>f</i>)	
Si ₂	0.1346(4)	0.4475(4)	1/4	1.61(14)	8(<i>g</i>)	
S ₁	0	0.5477(6)	1/4	2.20(20)	4(<i>c</i>)	
S ₂	0.1389(3)	0.3492(3)	0.0795(5)	2.20(9)	16(<i>h</i>)	
S ₃	0	0.1540(6)	1/4	2.04(20)	4(<i>c</i>)	
S ₄	0	0.1579(4)	-0.0772(8)	2.21(13)	8(<i>f</i>)	
S ₅	0.2655(4)	0.5386(4)	1/4	2.21(15)	8(<i>g</i>)	
Na ₁	0.1527(6)	0	0	2.83(25)	8(<i>e</i>)	
Na ₂	0.3375(8)	0.2451(9)	1/4	4.41(34) ^b	8(<i>g</i>)	
	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Si ₁	0.025(3)	0.010(3)	0.037(5)	0	0	-0.002(1)
Si ₂	0.021(3)	0.014(3)	0.028(5)	0.003(1)	0	0
S ₁	0.027(4)	0.018(5)	0.042(10)	0	0	0
S ₂	0.032(1)	0.026(3)	0.023(10)	0.011(3)	0.012(6)	-0.008(6)
S ₃	0.040(6)	0.017(5)	0.019(10)	0	0	0
S ₄	0.037(4)	0.022(3)	0.016(5)	0	0	0.008(3)
S ₅	0.035(4)	0.032(4)	0.017(5)	-0.015(6)	0	0
Na ₁	0.023(5)	0.041(6)	0.058(5)	0	0	0.011(3)
Na ₂	0.052(7)	0.058(8)	0.043(10)	0.028(2)	0	0

^a Le facteur de température anisotropique est: $\exp[-2\pi(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + hka^*b^*U_{12} + hla^*c^*U_{13} + klb^*c^*U_{23})]$. Les écarts types relatifs aux derniers chiffres significatifs sont donnés entre parenthèses.

^b La valeur élevée du facteur d'agitation thermique isotrope du Na₂ peut être due à une mauvaise correction d'absorption. On retrouve ce problème pour l'atome de baryum dans Ba₂Ge₄S₁₀ (Tableau V).

est de symétrie cubique. Nous résumons dans le Tableau IV les données cristallographiques qui le caractérisent. L'enregistrement de toutes les strates nous a permis de trouver la condition d'existence supplémentaire $0kl$; $k, l = 2n, k + l = 4n$, le groupe d'espace est donc $Fd\bar{3}$ (T_h^4) ou $Fd\bar{3}m$ (O_h^7) au lieu de $F4_1\bar{3}2$ (O^4) comme annoncé précédemment (2). Nous avons entrepris de déterminer sa structure cristalline pour voir si l'on trouvait encore ici le groupement anionique $X_4S_{10}^{4-}$.

a. Partie Expérimentale

On porte un mélange BaS + 2GeS₂ à 1250°C en tube de silice scellé sous vide, après un refroidissement lent on obtient des monocristaux de couleur orangé, qui se détruisent lentement au contact de l'humidité ambiante. Le cristal a donc été placée, ici aussi, en tube de Lindemann. Il est orienté selon un axe d'ordre 2. La maille apparente est donc quadratique avec $c = a\sqrt{2}$. L'enregistrement et la mesure des intensités des réflexions $hk0-hk6$ ont été effectués selon la

technique déjà décrite. Dans ce cas, pour des raisons de correction d'absorption, nous utilisons le rayonnement $K\alpha$ du molybdène.

b. Détermination et Affinement de la Structure

Etant donné le nombre de motifs par maille ($Z = 8$) les atomes ne peuvent occuper que des sites du type 48(*f*), 32(*e*), 16(*d*), 16(*c*), 8(*a*), ou 8(*b*) en notation de Wyckoff, sites identiques dans les deux groupes d'espace retenus. Il n'est donc pas possible de trancher entre ces deux groupes.

Après mises à l'échelle, les réflexions ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous avons alors calculé une synthèse de Patterson tridimensionnelle qui nous a permis de localiser les atomes lourds (baryum et germanium) dans la maille. Le baryum occupe la position particulière 16(*d*) et le germanium la position noté 32(*e*). L'étude des cartes de densité électronique, obtenu par synthèse de Fourier tridimensionnelle nous permet ensuite de positionner les 2 atomes de soufre indépendants qui

TABLEAU IV

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES À Ba₂Ge₄S₁₀

Maille:	cubique avec $a = 14.899(2) \text{ \AA}$ $V = 3307.9 \text{ \AA}^3$ $Z = 8$
Masse molaire du motif:	$M = 885.64$
Masse volumique g/cm ³ 20°C:	$\rho_{th} = 3.55$ $\rho_{exp} = 3.48$
Absences systématiques:	$(hkl)h + k, k + l,$ $(l + h) = 2n + 1 (hhl)$ $(l + h) = 2n + 1 (Okl)$ $(k, l = 2n + 1)$ $k + l = 4n + 1$
Groupe d'espace:	Fd3m ou Fd3
Forme du cristal:	Prisme orangé
Coefficient d'absorption linéaire:	$\mu = 270 \text{ cm}^{-1}$ (MoK α , $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$)

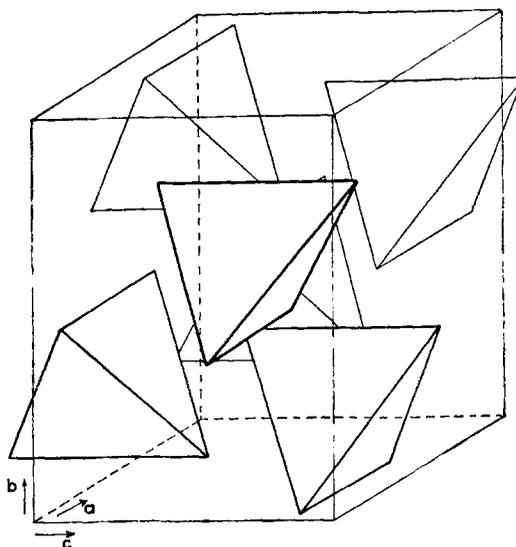


FIG. 1. Distribution relative des anions Si₄S₁₀⁴⁻ dans la maille orthorhombique de Na₄Si₄S₁₀.

sont aussi en position particulière 32(e) et 48(f).

Avec les positions atomiques ainsi déterminées nous avons effectué 3 cycles d'affinement incluant l'agitation thermique isotrope des atomes, *R* converge vers 0.124. Nous avons alors corrigé les facteurs de structure observés des effets dus à l'absorption. Après 4 cycles d'affinement supplémentaires la valeur de *R* se stabilise à 0.091 pour les 70 réflexions indépendantes mesurées.

Nous avons rassemblé dans le Tableau V les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope. Dans le Tableau VI nous donnons les valeurs des facteurs de structures observés et calculés.

Tous les calculs ont été conduits sur ordinateur IBM 360/40. Nous utilisons les programmes suivants: mise à l'échelle—SCALE; L, p,

changement d'indices (quadratique—cubique), correction d'absorption—DATAP 2; synthèse de Patterson, de Fourier—DRF; affinement—BLOCK; distances et angles—DISTAN (11).

III. Discussion sur les Structures

A. Etude Générale

Les composés dont nous venons de déterminer la structure consistent tous en un arrangement de gros anions X₄S₁₀⁴⁻ et de cations M⁺ ou M²⁺. Nous avons schématisé sur les Figs. 1 et 2 la distribution des anions respectivement dans les mailles cubique et orthorhombique.

(1°) *Arrangement des atomes de soufre dans la structure.* L'ossature de la structure est assurée

TABLEAU V

PARAMÈTRES FINAUX POUR Ba₂Ge₄S₁₀^a

Atome	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> (\AA^2)	Positions
Ba	0.5	0.5	0.5	5.78(2) ^b	16(d)
Ge	0.2080(1)	0.2080(1)	0.2080(1)	1.48(1)	32(e)
S ₁	0.2929(2)	0.2929(2)	0.2929(2)	3.08(3)	32(e)
S ₂	0.125	0.125	0.2981(1)	2.76(2)	48(f)

^a Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

^b Voir Tableau II.

TABLEAU VI



hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c
2 2̄ 0	336	327	6 6̄ 6	302	292
1 1̄ 3	502	456	5 3̄ 9	312	346
2 2̄ 2	123	99	4 2 10	173	179
0 0 4	992	1006	1 1̄ 11	337	371
3 1̄ 3	661	724	8 0 8	343	388
2 2̄ 4	451	424	4 4 10	384	449
1 1̄ 5	202	266	8 2̄ 8	551	417
3 3̄ 3	244	263	6 6̄ 8	238	240
4 0 4	909	914	7 3̄ 9	149	106
3 1̄ 5	230	194	6 2̄ 10	212	213
4 2̄ 4	770	716	0 0 12	644	658
2 0 6	273	317	8 4̄ 8	457	455
2 2̄ 6	585	545	5 1̄ 11	187	165
4 4̄ 4	834	780	5 3̄ 11	226	179
1 1̄ 7	379	362	7 5̄ 9	201	153
5 1̄ 5	133	97	9 1̄ 9	293	274
4 2̄ 6	245	244	8 2̄ 10	251	178
3 1̄ 7	264	278	1 1 13	189	241
5 3̄ 5	365	330	5 5̄ 11	313	309
3 3̄ 7	467	516	9 3 9	168	144
2 2̄ 8	350	350	6 6̄ 10	169	172
6 0 6	1180	1242	8 4̄ 10	304	360
5 1̄ 7	465	460	6 2̄ 12	201	183
5 5 5	182	147	11 1 9	183	130
6 2̄ 6	431	389	2 2 14	360	445
4 0 8	138	171	10 2̄ 10	235	203
7 3̄ 5	138	122	8 0 12	326	314
4 2̄ 8	567	531	11 3̄ 9	264	200
6 4̄ 6	199	220	6 6̄ 12	658	646
3 3 9	196	113	8 4̄ 12	224	218
5 5̄ 7	266	245	14 6̄ 0	258	181
6 2̄ 8	206	165	8 4 14	229	239
10 0 2	187	211	12 0 12	533	556
5 1̄ 9	168	222	18 6̄ 0	381	373
2 2̄ 10	777	779	4 4 14	301	292

par les atomes de soufre, de loin les plus volumineux. On a pu montrer, dans le cas de $\text{Na}_4\text{X}_4\text{S}_{10}$ que les atomes de soufre se situaient dans un plan moyen d'équation:

$$0.053x + 0.532y - 0.845z + 3.705 = 0$$

Pour $\text{Ba}_2\text{Ge}_4\text{S}_{10}$, l'équation de ce plan est:

$$0.577x - 0.577y + 0.577z - 2.542 = 0$$

(2°) *Environnement des atomes alcalins et alcalino-terreux.* Le Tableau VIII donne les différentes distances Na-S et Ba-S qui précisent

les environnements respectifs des ions sodium et baryum.

Dans $\text{Na}_4\text{X}_4\text{S}_{10}$, si nous considérons comme faisant partie du polyèdre de coordination des ions sodium les atomes de soufre situés à des distances inférieures à 3.5 Å, chaque sodium a 6 proches voisins qui se distribuent, pour les 2 types d'ions sodium Na_1 et Na_2 , aux distances moyennes suivantes: $\text{Na}_1\text{-S} = 3.05$ Å ($\text{X} = \text{Ge}$), $\text{Na}_1\text{-S} = 3.03$ Å ($\text{X} = \text{Si}$) et $\text{Na}_2\text{-S} = 3.15$ Å ($\text{X} = \text{Ge}$), $\text{Na}_2\text{-S} = 3.13$ Å ($\text{X} = \text{Si}$), distances supérieures à celles données dans la littérature

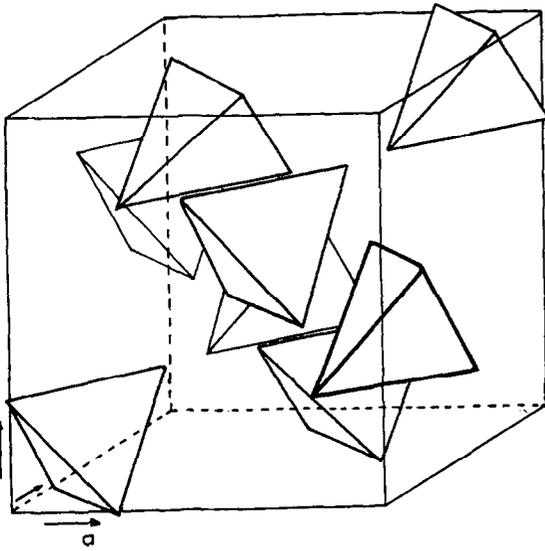


FIG. 2. Distribution relative des anions Ge₄S₁₀⁴⁻ dans la maille cubique de Ba₂Ge₄S₁₀.

(12) (Na-S = 2.83 Å pour un sodium hexacoordiné). Cette différence peut s'expliquer dans notre cas par le fait que nous ne pouvons négliger

TABLEAU VII

DISTANCES (EN Å) ET ANGLES EN (d°) DANS LES TÉTRAEDRES XS₄ (ÉCARTS TYPES ENTRE PARENTHÈSES)

Na ₄ Ge ₄ S ₁₀	
Ge ₁ -S ₄ = 2.140 (5)	S ₂ -Ge ₁ -S ₂ = 111.7 (2)
Ge ₁ -S ₃ = 2.189 (4)	2S ₂ -Ge ₁ -S ₃ = 110.6 (1)
2Ge ₁ -S ₂ = 2.240 (3)	2S ₂ -Ge ₁ -S ₄ = 108.3 (1)
Ge ₂ -S ₅ = 2.137 (5)	S ₃ -Ge ₁ -S ₄ = 107.2 (2)
Ge ₂ -S ₁ = 2.207 (4)	2S ₁ -Ge ₂ -S ₂ = 112.3 (1)
2Ge ₂ -S ₂ = 2.236 (4)	S ₁ -Ge ₂ -S ₅ = 108.6 (2)
	S ₂ -Ge ₂ -S ₂ = 108.3 (2)
	2S ₂ -Ge ₂ -S ₅ = 107.6 (1)
Na ₄ Si ₄ S ₁₀	
Si ₁ -S ₄ = 2.047 (11)	S ₂ -Si ₁ -S ₂ = 110.0 (3)
Si ₁ -S ₃ = 2.130 (9)	2S ₂ -Si ₁ -S ₃ = 110.5 (3)
2Si ₁ -S ₂ = 2.152 (5)	2S ₂ -Si ₁ -S ₄ = 108.8 (3)
Si ₂ -S ₅ = 2.025 (8)	S ₃ -Si ₁ -S ₄ = 108.3 (4)
Si ₂ -S ₁ = 2.131 (7)	2S ₁ -Si ₂ -S ₂ = 111.5 (2)
2Si ₂ -S ₂ = 2.162 (6)	S ₁ -Si ₂ -S ₅ = 108.3 (4)
	S ₂ -Si ₂ -S ₂ = 109.3 (4)
	2S ₂ -Si ₂ -S ₅ = 108.1 (2)
Ba ₂ Ge ₄ S ₁₀	
Ge-S ₁ = 2.192 (4)	3S ₁ -Ge-S ₂ = 107.2 (1)
3Ge-S ₂ = 2.205 (3)	3S ₂ -Ge-S ₂ = 111.6 (2)

dans le système de coordination des ions sodium l'influence des atomes de soufre, situés à des distances plus élevées. En fait pour Na₄X₄S₁₀ nous trouvons comme motif de coordination deux types de polyèdres, le premier pour les ions sodium Na₁ comportant 8 atomes de soufre proches voisins, le deuxième pour les ions Na₂ qui en comprend 9.

Si nous considérons les atomes de soufre situés à une distance inférieure à 4 Å d'un ion baryum, nous trouvons en environnement constitué, comme le montre les Fig. 3a, b de deux

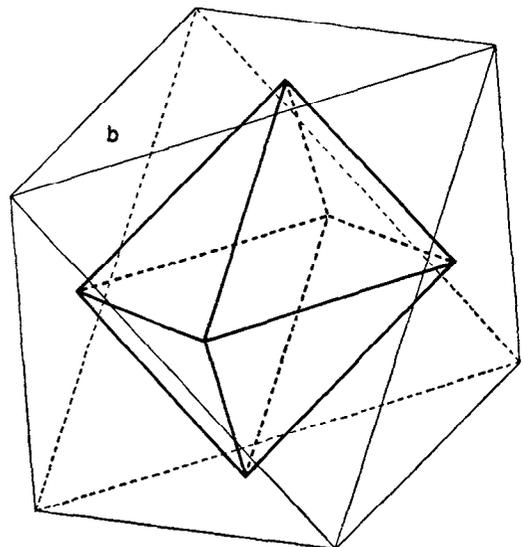
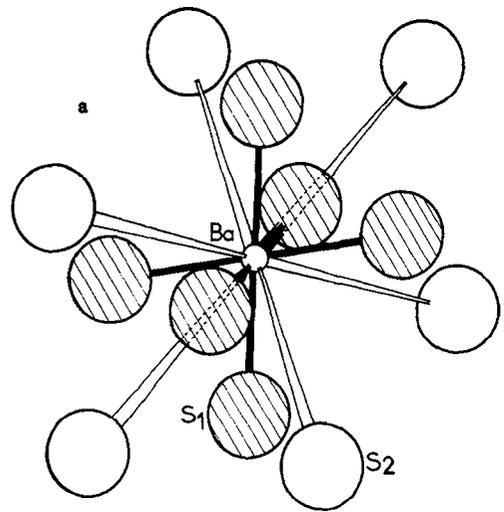


FIG. 3 (a, b). Environnement de l'ion baryum par les atomes de soufre.

TABLEAU VIII

DISTANCES (Å) CATION-SOUFRE INFÉRIEURES À 4.5 Å (ÉCARTS TYPES ENTRE PARENTHÈSES)

	Na ₄ Ge ₄ S ₁₀	Na ₄ Si ₄ S ₁₀		Na ₄ Ge ₄ S ₁₀	Na ₄ Si ₄ S ₁₀
2Na ₁ -S ₅	2.867 (3)	2.829 (4)	Na ₂ -S ₅	2.929 (10)	2.933 (13)
2Na ₁ -S ₄	2.918 (6)	2.903 (7)	2Na ₂ -S ₄	3.008 (8)	2.993 (10)
2Na ₁ -S ₂	3.363 (7)	3.366 (8)	Na ₂ -S ₁	3.241 (10)	3.248 (13)
2Na ₁ -S ₃	3.803 (5)	3.780 (6)	2Na ₂ -S ₂	3.346 (9)	3.347 (10)
			2Na ₂ -S ₂	3.670 (15)	3.627 (7)
			Na ₂ -S ₅	3.966 (9)	4.030 (12)
Ba ₂ Ge ₄ S ₁₀					
6Ba-S ₁ = 3.215 (5)					
6Ba-S ₂ = 3.998 (6)					

types d'octaédres. Du fait de leur imbrication ces deux octaédres sont fortement distordus, la distorsion jouant uniquement sur les angles. En effet, nous avons pour l'octaèdre formé par les atomes de soufre 1 (S₁), 6 distances Ba-S₁ = 3.215 Å et pour les angles S₁-Ba-S₁: 2 S₁-Ba-S₁ = 115°; 2 S₁-Ba-S₁ = 65°; 1 S₁-Ba-S₁ = 180° et pour l'octaèdre formé par les atomes de soufre 2 (S₂) 6 Ba-S₂ = 3.998 Å et 2 S₂-Ba-S₂ = 119°; 2 S₂-Ba-S₂ = 61°; 1 S₂-Ba-S₂ = 180°.

Les longueurs Ba-S pour l'octaèdre de type 1 sont en bon accord avec celles que l'on peut espérer pour un baryum en coordination 6 comme par exemple dans le monosulfure de baryum BaS de structure type NaCl, BaS = 3.194 Å. Les 6 autres atomes S₂ sont beaucoup plus éloignés (3.998 Å), distance nettement supérieure à la somme des rayons de van der Waals (3.49 Å), ils ne sont donc pas directement impliqués dans une liaison avec le baryum, mais leur influence sur le motif de coordination de cet atome ne peut être négligé.

B. Etude Plus Particulière de la Cage X₄S₁₀

(1°) *Description de la cage.* Des travaux récents de Sala-Pala et Guerchais (13) sur la stéréochimie en chimie minérale apportent des renseignements sur les arrangements de type tétrane. La cage tétranique la plus simple de formule générale A₄B₆ se définit géométriquement comme suit: les 4 atomes A forment un tétraèdre, les 6 atomes B sont aux sommets d'un octaèdre qui a ses axes d'ordre 3 confondus avec ceux du tétraèdre. Le groupe ponctuel de symétrie de l'ensemble est Td. On peut avoir un autre type de cage de formule générale A₄B₆C₄. Chaque atome C est lié à un atome A (Fig. 4a, b). Les quatre atomes C occupent les sommets d'un tétraèdre orienté de la même façon que la tétraèdre A₄. La symétrie de la cage reste Td. Les atomes B et C peuvent être les mêmes.

Il est à noter que les composés présentant ce type d'arrangement sont presque toujours des composés moléculaires comme P₄O₁₀, P₄S₁₀ ou

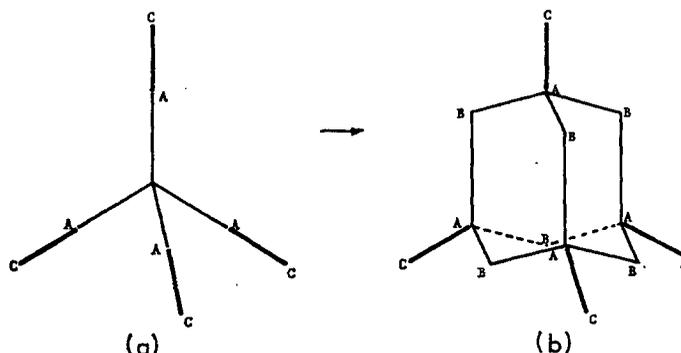


FIG. 4 (a, b). Constitution de la cage tétranique A₄B₆C₄.

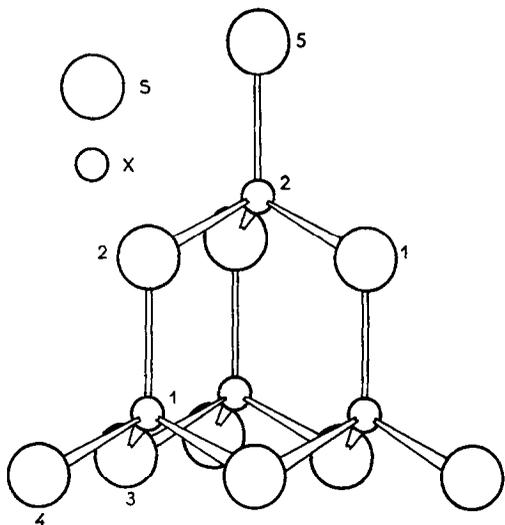


FIG. 5. Anion $\text{X}_4\text{S}_{10}^{4-}$.

$\text{X}_4\text{S}_6(\text{CH}_3)_4$ (X = Ge, Si) (14). Le seul anion de ce type connu jusqu'alors était $\text{B}_4\text{S}_{10}^{8-}$ anion du thioborate de plomb $\text{Pb}_4\text{B}_4\text{S}_{10}$ (8).

(2°) *Caractéristiques structurales de $\text{X}_4\text{S}_{10}^{4-}$* (X = Ge, Si). L'anion libre $\text{X}_4\text{S}_{10}^{4-}$ est constitué par un ensemble de 4 tétraèdres XS_4 chacun d'eux partageant 3 de ses sommets, avec les 3 autres tétraèdres (Fig. 5).

Nous indiquons dans le Tableau VII les valeurs des distances X-S et des angles S-X-S.

(a) *Cas de $\text{Na}_4\text{X}_4\text{S}_{10}$* . Nous constatons une nette différence entre les longueurs de liaisons X-S suivant que l'atome de soufre est "libre" ou impliqué dans un "pont" X-S-X. Dans l'étude de $\text{Cs}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}, 4\text{H}_2\text{O}$, Krebs et Pohl (7) trouvent des résultats comparables aux nôtres pour les thiogermanates de sodium. Nous avons les valeurs moyennes en (Å) suivantes:

$\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$	$\text{Cs}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}, 4\text{H}_2\text{O}(7)$
Ge-S "libre" = 2.139	Ge-S "libre" = 2.120
Ge-S "pont" = $\begin{cases} 2.20 \\ 2.24 \end{cases}$	Ge-S "pont" = $\begin{cases} 2.184 \\ 2.267 \end{cases}$
$\text{Na}_4\text{Si}_4\text{S}_{10}$	
Si-S "libre" = 2.035	
Si-S "pont" = $\begin{cases} 2.13 \\ 2.157 \end{cases}$	

Les liaisons Ge-S "libres" ont un caractère π plus marqué que la liaison Ge-S "pont". De

nombreuses phases condensées (polysulfates, polyphosphates . . .) mettant en jeu des groupements tétraédriques liés par leurs sommets présentent cette caractéristique. Il en résulte que les tétraèdres XS_4 sont distordus. C'est aussi le cas pour P_4S_{10} (15).

Les deux types de longueur X-S trouvées pour les "ponts" peuvent s'expliquer par une différence d'interaction entre les atomes de soufre du pont et les ions sodium. Aux distances X-S les plus longues correspondent les interactions Na-S les plus fortes.

(b) *Cas de $\text{Ba}_2\text{Ge}_4\text{S}_{10}$* . Ici les valeurs des distances Ge-S sont sensiblement égales et il n'existe pas de différence nette entre les longueurs des Ge-S "libres" et des Ge-S engagés dans des ponts Ge-S-Ge. Ceci peut s'expliquer par une différence d'interaction cation baryum-atomes de soufre. Comme le montre la Fig. 6 l'atome de soufre S_1 "libre" est soumis à une interaction beaucoup plus importante de la part des ions baryum que l'atome S_2 "pont." En effet, nous trouvons 3 ions baryum à des distances Ba-S₁ = 3.215 Å. Ces 3 cations se distribuent suivant trois directions tétraédriques Ba-S₁, la quatrième direction étant S₁-Ge d'où une interaction maximum. Par contre, pour l'atome de soufre S_2 , nous trouvons seulement 2 ions baryum plus

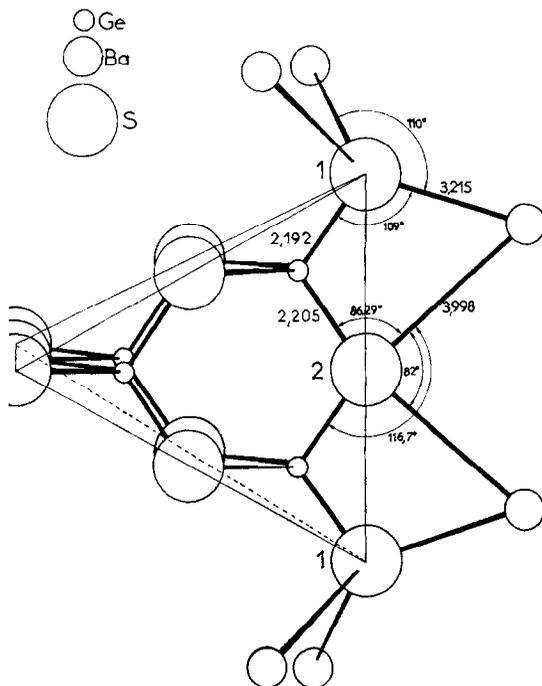


FIG. 6. Interaction cation baryum-atomes de soufre.

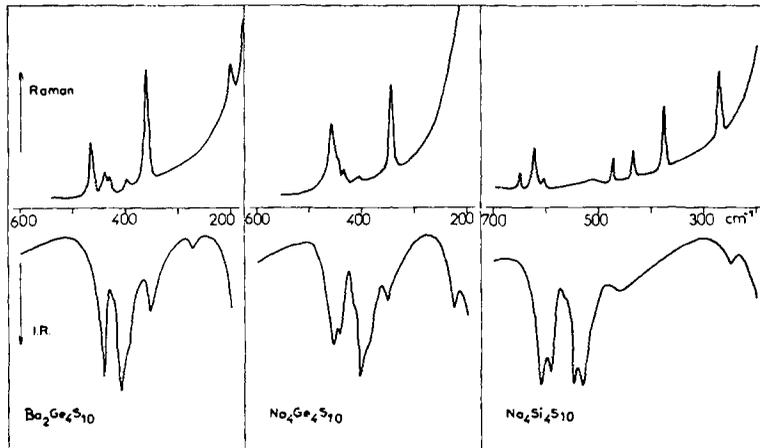


FIG. 7. Spectres d'absorption ir et de diffusion Raman.

éloignés que dans le premier cas puisque $Ba-S_2 = 3.998 \text{ \AA}$, d'où une interaction moindre.

Les distances X-S trouvées dans ce travail sont en bon accord avec celles de la littérature: Sr_2GeS_4 (3), Mn_2GeS_4 (16, 17), Cu_2CdGeS_4 (18) Pb_2GeS_4 (19), Cd_4GeS_6 (20), $Na_4Ge_2S_6$, $14H_2O$ (5), $(Na_2GeS_3)_n$ (4), M_2SiS_4 (M = Mn, Mg, Ca) (16, 21), $La_6Cu_2Si_2S_{14}$ (22), Cd_4SiS_6 (23), Cu_2CdSiS_4 (24).

(c) Arrangement des atomes de soufre dans $X_4S_{10}^{4-}$. L'ion $X_4S_{10}^{4-}$ forme un gros tétraèdre avec un atome de soufre au sommet et un au

milieu de chaque arête (Figs. 4 et 5). Les valeurs moyennes des longueurs des arêtes et des angles S-S-S sont les suivantes:

	$Na_4Ge_4S_{10}$	$Ba_2Ge_4S_{10}$	$Na_4Si_4S_{10}$
Arête (Å)	7.06	7.08	6.79
Angle S-S-S d'une même arête (d°)	177	177	177
arête voisines (d°)	60	63	62.5

TABLEAU IX
FRÉQUENCES (CM^{-1}) IR ET RAMAN

$Ba_2Ge_4S_{10}$		$Na_4Ge_4S_{10}$		$Cs_4Ge_4S_{10}, 4H_2O(7)$		$Na_4Si_4S_{10}$	
ir	Raman	ir	Raman	ir	Raman	ir	Raman
445(F)	465(m)	455(F)	459(F)	455(TF)	466(m)		650(f)
	442(f)	440(m)	450(ep)			610(TF)	623(m)
	430(f)	420(ep)	436(f)			590(F)	608(f)
410(TF)					407(tf)		
400(ep)	400(tf)	405(TF)	410(tf)	397(TF)	395(f)	560(ep)	
		390(ep)			372(f)	550(TF)	
	360(TF)				383(f)		
355(m)		350(f)	345(TF)	342(m)	340(TF)	530(TF)	473(m)
						460(tf)	435(m)
270(f)		225(f)		300(F)			375(TF)
	200(m)			210(TF)		245(f)	267(TF)
					193(m)		
					144(F)		
					116(F)		

IV. Données ir et Raman

Les spectres ir ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer modèle 225. Nous travaillons soit en suspension dans le nujol, soit par pastillage dans le bromure de césium. Pour les spectres Raman, nous utilisons le spectromètre PH 1 de la Coderg, avec laser He-Ne.

S'il nous a été relativement facile d'attribuer les fréquences de vibration pour des groupements tétraédriques isolés XS₄⁴⁻ dans des orthothio-germanates comme Ba₂GeS₄ (2) et orthothiosilicates comme Ba₂SiS₄ (25), ce même problème est beaucoup plus complexe dans le cas des groupements X₄S₁₀⁴⁻. Aussi nous nous sommes simplement proposés de présenter ici les fréquences de vibration caractéristiques de cet arrangement.

Nous remarquons que les spectres (Fig. 7) de Na₄Ge₄S₁₀ et de Na₄Si₄S₁₀ sont comparables. Nous notons simplement pour Na₄Si₄S₁₀ un glissement vers les hautes fréquences, glissement dû à la différence de masse entre le germanium et le silicium. Celui de Ba₂Ge₄S₁₀ (Fig. 7) apparaît comme plus simple. Les bandes sont plus fines, ne semblent pas dédoublées comme dans les deux autres cas, certains épaulements ont disparu, ce qui traduit une symétrie plus élevée du groupement vibrationnel.

Nous donnons dans le Tableau IX, les fréquences ir et Raman des 3 composés étudiés et à titre de comparaison, celles données par Krebs et Pohl pour Cs₄Ge₄S₁₀·4H₂O (7).

Les premiers résultats ainsi apportés par la spectroscopie d'absorption ir et de diffusion Raman, semblent bien confirmer nos études structurales puisque l'anion Ge₄S₁₀⁴⁻ dans le cas de Ba₂Ge₄S₁₀ est de symétrie T_d alors que le groupe ponctuel de symétrie des groupements X₄S₁₀⁴⁻ dans Na₄X₄S₁₀ (X = Ge, Si) est Cs.

Bibliographie

1. R. DUMAIL, M. RIBES, ET E. PHILIPPOT, *C.R. Acad. Sci.* **272C**, 303 (1971).

2. M. RIBES ET M. MAURIN, *Rev. Chim. Minér.* **7**, 75 (1970).
3. E. PHILIPPOT, M. RIBES, ET M. MAURIN, *Rev. Chim. Minér.* **8**, 99 (1971).
4. J. OLIVIER-FOURCADE, E. PHILIPPOT, M. RIBES, ET M. MAURIN, *C.R. Acad. Sci.* **274C**, 1185 (1972).
5. B. KREBS, S. POHL, ET W. SCHIWY, *Angew. Chem.* **82**, 884 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed.* **9**, 897 (1970).
6. E. PHILIPPOT, M. RIBES, ET O. LINDQVIST, *Rev. Chim. Minér.* **8**, 477 (1971).
7. B. KREBS ET S. POHL, *Z. Naturforsch.* **26b**, 853 (1971).
8. A. HARDY, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **91**, 111 (1968).
9. A. CADE, M. RIBES, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *C.R. Acad. Sci.* **274C**, 1054 (1972).
10. P. A. DOYLE ET P. S. TURNER, *Acta Crystallogr.* **A24**, 390 (1968).
11. Adapté par E. PHILIPPOT, DATAP2 a été écrit à l'origine par P. Coppens, L. Liserowitz, et P. Rabinowitch, DRF par A. Zalkin et Block par R. G. Antzel, K. Sparks et K. Trueblood.
12. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. 3, Kynoch Press Birmingham, England (1962).
13. J. SALA-PALA ET J. E. GUERCHAIS, *J. Mol. Structure* **6**, 165 (1970).
14. K. MOEDRITZER, *Inorg. Chem.* **6**, 1248 (1967).
15. A. VOS ET E. H. WIEBENGA, *Acta Crystallogr.* **8**, 217 (1955).
16. A. HARDY, G. PEREZ, ET J. SERMENT, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **9**, 2638 (1965).
17. TRAN QUI DUC, H. VINCENT, E. F. BERTAUT, ET VU VAN QUI, *Solid State Com.* **7**, 641 (1969).
18. E. PARTHE, K. YVON, ET R. D. DEITCH, *Acta Crystallogr* **B25**, 1164 (1969).
19. K. SUSAN ET H. STEINFINK, *J. Solid State Chem.* **3**, 75 (1971).
20. K. SUSAN ET H. STEINFINK, *Inorg. Chem.* **10**, 1754 (1971).
21. G. ROCKTASCHEL, W. RITTER, ET A. WEISS, *Z. Naturforsch.* **19b**, 958 (1964).
22. G. COLLIN ET P. LARUELLE, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **94**, 175 (1971).
23. B. KREBS ET J. MANDT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **388**, 193 (1972).
24. G. CHAPUIS ET A. NIGGLI, *Acta Crystallogr.* **B28**, 1626 (1972).
25. R. DUMAIL, M. RIBES, ET E. PHILIPPOT, *C.R. Acad. Sci.* **271C**, 1456 (1970).
26. D. W. J. CRUICKSHANK, "Computing Methods in Crystallography" (J. S. Rollet, Ed.), p. 114, Pergamon Press, New York (1965).