

## Evolution structurale et nature des liaisons dans la série des composés soufrés du silicium, du germanium, et de l'étain

J. OLIVIER-FOURCADE, J. C. JUMAS, M. RIBES,  
E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN

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

Received April 22, 1977

Les données cristallographiques et structurales de tous les composés sulfurés connus du silicium, germanium et étain sont rassemblées d'après les motifs de coordination présentés par ces atomes vis à vis des atomes de soufre. Ces données sont par ailleurs discutées en fonction des caractéristiques propres des éléments Si, Ge, Sn ainsi qu'en fonction de la nature et des dimensions des ions métalliques associés. Le caractère des liaisons  $X-S$  et  $M-S$  présentes dans ces composés est également analysé et discuté.

The crystallographic and structural data for known sulfide compounds of silicon, germanium and tin are reported and classified with respect to the coordination of these atoms with sulfur atoms. The data are discussed in relation to the peculiar character of Si, Ge, and Sn elements and to the nature and dimensions of associated metal ions. The character of  $X-S$  and  $M-S$  bonds in related compounds is analyzed and discussed.

Depuis quelques années de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude physico-chimique et structurale des composés sulfurés mettant en jeu les éléments de la colonne IVB au degré d'oxydation IV (C, Si, Ge et Sn). Toutefois jusqu'à ce jour la présentation des résultats de ces travaux a surtout fait l'objet de mémoires diversifiés relativement indépendants. Aussi, nous nous sommes fixés comme objectif de présenter ici une synthèse de tous les travaux publiés sur les caractéristiques structurales des composés sulfurés du silicium, du germanium et de l'étain.

Dans ce travail les valeurs des électro-négativités sont celles données par Batsanov (1), celles des rayons ioniques par Shannon et Prewitt (2, 3) et Shannon (4), celles des rayons covalents par Pauling (5, 6).

Les éléments de la colonne IVB ont même configuration électronique externe ce qui explique en particulier la stabilité de l'état d'oxydation IV pour l'ensemble des composés de ces éléments. Cependant la tendance très marquée des éléments de la première rangée de la classification périodique, c'est-à-dire ici le

	Configuration électronique	Electronégativité	Rayons ioniques (I.C) (Å)	Rayons covalents (Å)
C	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	2.6	0.15 (IV)	0.77
Si	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	1.9	0.26 (IV) 0.40 (VI)	1.17
Ge	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	2.0	0.40 (IV) 0.54 (VI)	1.22
Sn	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	2.0	0.56 (IV) 0.69 (VI)	1.40

carbone, à donner des liaisons multiples, la présence d'orbitales d vides disponibles à partir de l'élément silicium, la diminution d'électro-négativité à partir de ce même élément et l'augmentation des dimensions des ions et des atomes quand on parcourt les éléments de la colonne IVB, conduisent à une rupture dans la série des types structuraux et des propriétés présentés par les divers composés de ces éléments à partir du silicium.

Pour la série Si, Ge et Sn on va observer une évolution où vont se manifester surtout le changement dans les dimensions des éléments et l'augmentation du caractère métallique en allant du silicium vers l'étain. L'examen des caractéristiques structurales et physiques des sulfures de ces éléments montrent bien déjà les différences que laissent prévoir les caractéristiques propres de chaque élément (Fig. 1).

Ainsi pour l'élément carbone le sulfure correspondant est liquide à température ambiante. Dans ce composé le carbone est lié à

deux atomes de soufre par une liaison covalente multiple pour former la molécule linéaire  $CS_2$ .

Pour le silicium le sulfure  $SiS_2$  présente deux formes: à température ambiante il y a formation de chaînes infinies de tétraédres  $SiS_4$  qui mettent en commun deux arêtes ce qui conduit à une structure fibreuse (7, 8). A haute température et sous pression la structure de  $SiS_2\beta$  (9) est constituée par un enchaînement tridimensionnel de tétraédres  $SiS_4$  qui mettent en commun leurs quatre sommets (Fig. 1).

Pour le germanium il existe trois variétés de sulfure  $GeS_2$ . Les formes à température ambiante  $GeS_2\alpha$  (10) et à haute température haute pression  $GeS_2\beta$  (9) ont des structures tridimensionnelles de type  $SiS_2\beta$ . La forme haute température  $GeS_2\gamma$  étudiée récemment (11) met en évidence une structure en couche où les tétraédres  $GeS_4$  sont reliés par deux sommets pour former des chaînes infinies, ces chaînes étant reliées entre elles par des groupements formés de deux tétraédres  $GeS_4$  partageant une arête (Fig. 1).

Dans le cas de l'étain le sulfure  $SnS_2$  (12) présente une structure de type  $CdI_2$  formée par des couches d'octaédres  $SnS_6$  (Fig. 1).

Ainsi on voit bien que pour les sulfures de ces éléments on passe progressivement de liaisons typiquement covalentes à caractère  $\pi$  très marqué (C-S) aux liaisons coval-ioniques (Si-S, Ge-S et Sn-S) ce qui se traduit par un passage de structure moléculaire  $CS_2$  à des structures uni, bi et tridimensionnelles  $SiS_2$ ,  $GeS_2$ ,  $SnS_2$  où la coordination augmente avec la dimension de l'élément central: coordination 4 pour  $SiS_2$ ,  $GeS_2$ , coordination 6 pour  $SnS_2$ .

Nous allons maintenant présenter dans l'ensemble de ce mémoire l'étude systématique des résultats concernant les composés formés dans les systèmes mettant en jeu les sulfures de silicium, germanium, étain et les divers sulfures métalliques.

Nous avons rassemblé dans le Tableau I toutes les phases qui, à notre connaissance, ont été isolées et caractérisées par leurs constantes

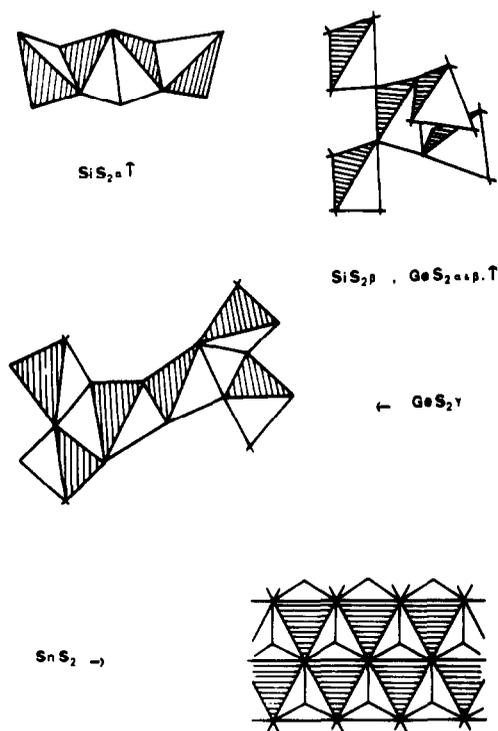


FIG. 1. Divers types d'enchaînements dans les disulfures  $XS_2$  ( $X = Si, Ge, Sn$ ).

TABLEAU I

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSÉS SULFURÉS DU SILICIUM, DU GERMANIUM ET DE L'ÉTAIN AU DEGRÉ D'OXYDATION IV<sup>a</sup>

Phases	Réf.	Groupe d'espace	Paramètres de la maille					Z	$\rho_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> )
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )		
<b>A. Phases binaires</b>									
SiS <sub>2</sub> * (bt)	(7, 8)	<i>Ibam</i>	9.55	5.65	5.54		299	4	2.05
SiS <sub>2</sub> * $\beta$ (ht et hp)	(9)	<i>I42d</i>	5.420(4)		8.718(4)		256	4	2.39
GeS <sub>2</sub> * $\alpha$ (bt)	(10)	<i>Fdd2</i>	11.66	23.34	6.86		1867	24	2.92
GeS <sub>2</sub> * $\gamma$ (ht)	(11)	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	6.720(5)	16.101(5)	11.436(5)	90.88(5)	1237	16	2.94
GeS <sub>2</sub> * $\beta$ (ht et hp)	(9)	<i>I42d</i>	5.480(4)		9.143(4)		275	4	3.30
SnS <sub>2</sub> *	(12)	<i>P3m1</i>	5.868(9)		3.639(3)		109	2	5.57
<b>B. Phases ternaires anhydres</b>									
<i>X<sub>4</sub>S<sub>9</sub></i> (80% en [XS <sub>2</sub> ])									
Cu <sub>2</sub> Sn <sub>4</sub> S <sub>9</sub>	(21)	<i>F4<sub>1</sub>32</i>	10.40(1)				1125	4	5.10
<i>X<sub>2</sub>S<sub>5</sub></i> ou <i>X<sub>4</sub>S<sub>10</sub></i> (66.67% en [XS <sub>2</sub> ])									
Na <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> S <sub>10</sub> *	(22)	<i>Cmcm</i>	12.681(8)	12.720(4)	10.346(5)		1669	4	2.09
Na <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> S <sub>10</sub> *	(23)	<i>Cmcm</i>	12.847(3)	12.901(9)	10.476(2)		1736	4	2.71
Ba <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> S <sub>10</sub> *	(22)	<i>Fd3m, Fd3</i>	14.899(2)				3308	8	3.55
Tl <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> S <sub>10</sub> *	(24, 91)	<i>C2/c</i>	15.00(1)	14.94(1)	8.80(1)	107.0(2)	1886	8	5.03
<i>X<sub>3</sub>S<sub>8</sub></i> (60% en [XS <sub>2</sub> ])									
Na <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> S <sub>8</sub> *	(25)	<i>C2/c</i>	11.247(3)	7.337(2)	17.621(4)	95.27(2)	1448	4	3.23
<i>XS<sub>3</sub></i> (50% en [XS <sub>2</sub> ])									
Na <sub>2</sub> SiS <sub>3</sub> $\alpha$	(13)	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	6.613(3)	15.164(9)	5.726(3)	110.26(2)	539	4	2.09
Na <sub>2</sub> SiS <sub>3</sub> $\beta$	(13)	<i>P222, Pmm2, Pmmm</i>	4.553(3)	4.337(4)	8.064(4)		159	1	1.78
Cu <sub>2</sub> SiS <sub>3</sub> $\alpha$	(26)	<i>C2/c, Cc</i>	6.436	11.298	6.431	108.37	444	4	3.76
Cu <sub>2</sub> SiS <sub>3</sub> * (ht)	(26, 27)	<i>Cmc2<sub>1</sub></i>	10.981(3)	6.416(2)	6.046(2)		426	4	3.91
Na <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub> *	(28)	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	6.952(7)	15.230(9)	5.720(5)	115.24(4)	548	4	2.60
BaGeS <sub>3</sub>	(17)	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	5.728(5)	6.711(5)	13.820(6)		531	4	3.83
Tl <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	(24)	<i>P1, P1</i>	6.82(1)	6.84(1)	8.55(1)		336	2	5.87
			89.1(2)	112.1(2)	113.2(2)				
SnGeS <sub>3</sub> *	(29, 92)	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	7.269(1)	10.220(2)	6.873(2)	105.45(1)	492	4	3.88
PbGeS <sub>3</sub> *	(30)	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	7.224(3)	10.442(2)	6.825(2)	105.7(1)	496	4	5.05
Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	(31)	<i>Cm, C2, C2/m</i>	7.464(5)	10.63(1)	22.38(1)	91.87	1775	16	4.43
Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	(27)	<i>Imm2</i>	11.321	3.766	5.21		222	2	4.42
Na <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> $\alpha$ *	(32)	<i>R3m</i>	3.834(2)		19.876(9)		253	2	3.43
SrSnS <sub>3</sub> (hp)	(33)	<i>Pnma, Pn2<sub>1</sub>a</i>	8.264(2)	3.867(1)	14.116(3)		451	4	4.45
BaSnS <sub>3</sub>	(18)	<i>C2/c, Cc</i>	24.49(2)	6.354(4)	23.09(2)	90.15(2)	3593	28	4.55
BaSnS <sub>3</sub> (hp)	(33)	<i>Pnma, Pn2<sub>1</sub>a</i>	8.527(2)	3.933(1)	14.515(5)		487	4	4.80
SnSnS <sub>3</sub> *	(34)	<i>Pnma</i>	8.864(6)	3.747(1)	14.020(9)		466	4	4.76
PbSnS <sub>3</sub> *	(20)	<i>Pnma</i>	8.738(3)	3.792(3)	14.052(5)		466	4	6.01
Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub>	(21, 26)	<i>Monocli.</i>	23.10(1)	b = c = 6.25 × 3n		101.0			4.69

<sup>a</sup> Le signe \* indique que la structure détaillée est connue.

TABLEAU I—suite

Phases	Réf.	Groupe d'espace	Paramètres de la maille				$V$ (Å <sup>3</sup> )	$Z$	$\rho_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> )
			$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)			
$X_2S_7$ (40% en [XS <sub>2</sub> ])									
Na <sub>6</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>7</sub> *	(35)	<i>C2/c</i>	9.094(2)	10.437(2)	15.464(4)	109.49(2)	1384	4	2.44
Na <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>7</sub> *	(35, 36)	<i>C2/c</i>	9.395(3)	10.719(4)	15.671(5)	109.97(3)	1483	4	2.69
Ba <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>7</sub> *	(35)	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	11.073(3)	6.771(2)	18.703(9)	100.77(2)	1378	4	4.21
$XS_4$ et $X_3S_{12}$ (33.3% en [XS <sub>2</sub> ])									
Mg <sub>2</sub> SiS <sub>4</sub>	(37, 38)	<i>Pnma</i>	12.667(2)	7.409(1)	5.916(1)		555	4	2.45
Ca <sub>2</sub> SiS <sub>4</sub>	(37)	<i>Pnma</i>	13.49	8.18	6.21		685	4	2.29
Sr <sub>2</sub> SiS <sub>4</sub>	(14)	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	8.248(4)	6.640(4)	6.556(4)	108.36(6)	341	2	3.23
Ba <sub>2</sub> SiS <sub>4</sub> *	(39, 40)	<i>Pnma</i>	8.923(5)	6.787(4)	12.026(4)		728	4	3.93
Pb <sub>2</sub> SiS <sub>4</sub> *	(41)	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	6.472(1)	6.634(1)	16.832(1)	108.81(1)	684	4	5.54
Mn <sub>2</sub> SiS <sub>4</sub>	(37)	<i>Pnma</i>	12.61	7.45	5.95		559	4	3.16
Fe <sub>2</sub> SiS <sub>4</sub> *	(42)	<i>Pnma</i>	12.407(2)	7.198(1)	5.812(1)		519	4	3.43
Eu <sub>2</sub> SiS <sub>4</sub>	(43)	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	6.49(2)	8.20(2)	6.57(2)	108.4(2)	332	2	4.60
Na <sub>4</sub> GeS <sub>4</sub>	(15)	<i>C2, Cm, C2/m</i>	19.81	29.25	10.96	106.0	6105	30	2.39
Mg <sub>2</sub> GeS <sub>4</sub>	(37, 44)	<i>Pnma</i>	12.773(5)	7.435(5)	6.005(2)		570	4	2.91
Ca <sub>2</sub> GeS <sub>4</sub> *	(16, 37)	<i>Pnma</i>	13.607(3)	8.184(6)	6.300(6)		702	4	2.66
Sr <sub>2</sub> GeS <sub>4</sub> *	(45)	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	8.231(4)	6.729(3)	6.672(4)	108.22(8)	351	2	3.56
Ba <sub>2</sub> GeS <sub>4</sub> *	(17)	<i>Pnma</i>	8.959(5)	6.885(5)	12.218(4)		754	4	4.19
Tl <sub>4</sub> GeS <sub>4</sub>	(24)	<i>C2/c, Cc</i>	12.44(1)	11.23(1)	7.59(1)	111.0(2)	990	4	6.89
Pb <sub>2</sub> GeS <sub>4</sub> *	(46)	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	7.974(1)	8.926(1)	10.876(1)	114.17(1)	706	4	5.79
Mn <sub>2</sub> GeS <sub>4</sub> *	(47, 48)	<i>Pnma</i>	12.796	7.454	6.034		576	4	3.58
Fe <sub>2</sub> GeS <sub>4</sub> *	(42)	<i>Pnma</i>	12.467(2)	7.213(1)	5.902(1)		531	4	3.91
Eu <sub>2</sub> GeS <sub>4</sub> *	(43)	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	6.630(5)	8.160(7)	6.677(5)	108.0(1)	344	2	4.87
La <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> S <sub>12</sub> *	(49–51)	<i>R<math>\bar{3}c</math></i>	19.40(2)		8.10(1)		2640	6	4.36
Ce <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> S <sub>12</sub>	(49, 51)	<i>R<math>\bar{3}c</math></i>	19.36(2)		8.06(1)		2616	6	4.43
Pr <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> S <sub>12</sub>	(49, 51)	<i>R<math>\bar{3}c</math></i>	19.30(2)		8.01(1)		2584	6	4.50
Nd <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> S <sub>12</sub>	(49, 51)	<i>R<math>\bar{3}c</math></i>	19.24(2)		7.98(1)		2558	6	4.59
Sm <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> S <sub>12</sub>	(49, 51)	<i>R<math>\bar{3}c</math></i>	19.19(2)		7.95(1)		2535	6	4.73
Gd <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> S <sub>12</sub>	(49, 51)	<i>R<math>\bar{3}c</math></i>	19.09(2)		7.90(1)		2493	6	4.92
Na <sub>4</sub> SnS <sub>4</sub> *	(52)	<i>P<math>\bar{4}</math><sub>2</sub>/c</i>	7.837(3)		6.950(3)		427	2	2.64
Mg <sub>2</sub> SnS <sub>4</sub>	(37)	<i>Pnma</i>	12.93	7.52	6.16		599	4	3.28
Ca <sub>2</sub> SnS <sub>4</sub>	(37)	<i>Pnma</i>	13.74	8.23	6.44		728	4	2.99
Ba <sub>2</sub> SnS <sub>4</sub> $\alpha$ *	(52)	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	8.481(4)	8.526(3)	12.280(5)	112.97(3)	818	4	4.24
Ba <sub>2</sub> SnS <sub>4</sub> $\beta$ *	(46)	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	17.823(3)	7.359(1)	12.613(2)		1654	8	4.18
Mn <sub>2</sub> SnS <sub>4</sub>	(93)	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	7.408(9)		10.41(1)		571	4	4.15
Fe <sub>2</sub> SnS <sub>4</sub> *	(93)	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	7.308(5)		10.338(9)		552	4	4.32
Cu <sub>4</sub> SnS <sub>4</sub>	(21, 53)	<i>Pnma, Pn2<sub>1</sub>a</i>	13.70(1)	7.750(5)	6.454(5)		685	4	4.86
$XS_5$ (50% en [XS <sub>2</sub> ])									
La <sub>2</sub> SiS <sub>5</sub>	(54)	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	7.857(4)	7.606(4)	12.627(8)	101.55(2)	739	4	4.19
Ce <sub>2</sub> SiS <sub>5</sub>	(54)	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	7.798(4)	7.540(4)	12.524(8)	101.60(2)	721	4	4.32
Pr <sub>2</sub> SiS <sub>5</sub>	(54)	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	7.775(4)	7.514(4)	12.489(8)	101.62(2)	715	4	4.37
Nd <sub>2</sub> SiS <sub>5</sub>	(54)	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	7.740(4)	7.480(4)	12.434(8)	101.66(2)	705	4	4.49
La <sub>2</sub> GeS <sub>5</sub> *	(51, 55)	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	7.893(2)	7.641(2)	12.702(3)	101.39(3)	751	4	4.52

TABLEAU I—suite

Phases	Réf.	Groupe d'espace	Paramètres de la maille				$V$ (Å <sup>3</sup> )	$Z$	$\rho_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> )
			$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)			
La <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> *	(56)	<i>Pbam</i>	11.22(1)	7.915(5)	3.96(1)		352	2	5.26
<i>XS<sub>6</sub></i> (20% en [ <i>XS<sub>2</sub></i> ])									
Ag <sub>8</sub> SiS <sub>6</sub> $\alpha$	(57-59)		21.00				9261		
Ag <sub>8</sub> SiS <sub>6</sub> $\beta$	(58)		10.63				1201		
Cd <sub>4</sub> SiS <sub>6</sub> *	(60, 61)	<i>Cc</i>	12.34(1)	7.089(6)	12.35(1)	110.7(2)	1010	4	4.65
Hg <sub>4</sub> SiS <sub>6</sub>	(60)	<i>C2/c, Cc</i>	12.29(1)	7.096(6)	12.30(1)	109.5(2)	1011	4	6.72
Cu <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub> $\alpha$	(31)	<i>Monocli.</i>	9.90	9.90	9.90	90.0	970	4	5.28
Cu <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub> $\beta$	(31)	<i>Cubique</i>	9.909(5)				973		
Ag <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub> $\alpha$	(57, 58)		21.19				9515		
Ag <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub> $\beta$	(58)		10.70				1225		
Cd <sub>4</sub> GeS <sub>6</sub> *	(60, 62)	<i>Cc</i>	12.346(2)	7.084(1)	12.378(2)	110.20(2)	1016	4	4.41
Hg <sub>4</sub> GeS <sub>6</sub>	(60)		12.34(1)	7.127(6)	12.36(1)	109.5(2)	1025	4	6.92
Ag <sub>8</sub> SnS <sub>6</sub> $\alpha$	(57, 58)		21.43				9842		
Ag <sub>8</sub> SnS <sub>6</sub> $\beta$	(58)		10.85				1277		
C. Phases ternaires hydratees									
<i>X<sub>4</sub>S<sub>10</sub></i> (66.67% en [ <i>XS<sub>2</sub></i> ])									
Cs <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> S <sub>10</sub> , 3H <sub>2</sub> O*	(63)	<i>Cc</i>	12.558(6)	12.322(6)	16.698(8)	92.20(3)	2582	4	3.08
<i>X<sub>2</sub>S<sub>6</sub></i> et <i>XS<sub>3</sub></i> (50% en [ <i>XS<sub>2</sub></i> ])									
Na <sub>4</sub> Ge <sub>2</sub> S <sub>6</sub> , 14H <sub>2</sub> O*	(64)	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	9.978(6)	7.020(5)	9.601(6)		637	1	1.78
			108.41(4)	92.39(4)	91.69(4)				
Na <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> S <sub>6</sub> , 14H <sub>2</sub> O*	(64)	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	10.114(6)	7.027(5)	9.801(6)		663	1	1.95
			108.30(4)	92.18(4)	91.11(4)				
K <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> , 2H <sub>2</sub> O*	(65)	<i>Pnma</i>	6.429(4)	15.621(7)	10.569(6)		1061	4	2.06
<i>XS<sub>4</sub></i> (33.3% en [ <i>XS<sub>2</sub></i> ])									
Na <sub>4</sub> SnS <sub>4</sub> , 14H <sub>2</sub> O*	(66)	<i>C2/c</i>	8.622(5)	23.534(12)	11.347(7)	110.53(4)	2156	4	1.82
D. Phases quaternaires									
<i>XS<sub>4</sub></i> (33.3% en [ <i>XS<sub>2</sub></i> ])									
Cu <sub>2</sub> MnSiS <sub>4</sub>	(67)	<i>Pmn2<sub>1</sub></i>	7.533	6.435	6.179		300	2	3.75
Cu <sub>2</sub> FeSiS <sub>4</sub>	(67, 68)	<i>Pmn2<sub>1</sub></i>	7.404	6.411	6.140		291	2	3.87
Cu <sub>2</sub> CoSiS <sub>4</sub>	(67)	<i>I<math>\bar{4}2m</math></i>	5.270		10.327		287	2	3.96
Cu <sub>2</sub> NiSiS <sub>4</sub>	(67)		5.143	5.311	5.179	89.60	142	1	4.00

TABLEAU I—suite

Phases	Réf.	Groupe d'espace	Paramètres de la maille					Z	$\rho_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> )
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )		
Cu <sub>2</sub> ZnSiS <sub>4</sub>	(67, 68)	<i>Pmn</i> 2 <sub>1</sub>	7.435	6.396	6.135		292	2	3.97
Cu <sub>2</sub> CdSiS <sub>4</sub> *	(67-69)	<i>Pmn</i> 2 <sub>1</sub>	7.598(8)	6.486(6)	6.26(1)		308	2	4.27
Cu <sub>2</sub> HgSiS <sub>4</sub>	(67)	<i>Pmn</i> 2 <sub>1</sub>	7.592	6.484	6.269		309	2	5.20
Cu <sub>2</sub> MnGeS <sub>4</sub> *	(67, 68, 70)	<i>Pmn</i> 2 <sub>1</sub>	7.608	6.511	6.236		309	2	4.11
Cu <sub>2</sub> FeGeS <sub>4</sub>	(67, 71)	<i>I</i> 4̄2 <i>m</i>	5.330		10.528		299	2	4.26
Cu <sub>2</sub> CoGeS <sub>4</sub>	(70)	<i>I</i> 4̄2 <i>m</i>	5.30		10.48		294	2	4.37
Cu <sub>2</sub> NiGeS <sub>4</sub>	(67, 68)		5.332	5.263	5.227		147	1	4.37
Cu <sub>2</sub> ZnGeS <sub>4</sub>	(67, 68)	<i>Pmn</i> 2 <sub>1</sub>	7.504	6.474	6.185		301	2	4.34
Cu <sub>2</sub> CdGeS <sub>4</sub> *	(72)	<i>Pmn</i> 2 <sub>1</sub>	7.692(2)	6.555(2)	6.299(2)		318	2	4.60
Cu <sub>2</sub> HgGeS <sub>4</sub>	(67)	<i>I</i> 4̄2 <i>m</i>	5.490		10.550		318	2	5.52
Λ <sub>52</sub> CdGeS <sub>4</sub>	(72)	<i>Pmn</i> 2 <sub>1</sub>	8.044(8)	6.849(5)	6.593(5)		363	2	4.84
Cu <sub>2</sub> SrSnS <sub>4</sub> *	(73)	<i>P</i> 3 <sub>1</sub>	6.290		15.578		534	3	4.31
Cu <sub>2</sub> BaSnS <sub>4</sub>	(79)	<i>P</i> 3 <sub>1</sub>	6.367		15.833		556	3	4.58
Ag <sub>2</sub> BaSnS <sub>4</sub>	(79)		7.127	8.117	6.854		397	2	5.02
Cu <sub>2</sub> MnSnS <sub>4</sub> *	(70)	<i>I</i> 4̄2 <i>m</i>	5.49		10.72		323	2	4.41
Cu <sub>2</sub> FeSnS <sub>4</sub> *	(74)	<i>I</i> 4̄2	5.46		10.725		320	2	4.46
Cu <sub>2</sub> CoSnS <sub>4</sub>	(67, 75)	<i>I</i> 4̄2 <i>m</i>	5.402		10.805		315	2	4.56
Cu <sub>2</sub> NiSnS <sub>4</sub>	(67, 75)		5.425				160	1	4.49
Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub>	(67, 68, 75-77)	<i>I</i> 4̄2 <i>m</i>	5.427		10.848		320	2	4.55
Cu <sub>2</sub> CdSnS <sub>4</sub>	(67, 68, 75-77)	<i>I</i> 4̄2 <i>m</i>	5.582		10.86		338	2	4.77
Cu <sub>2</sub> HgSnS <sub>4</sub>	(67, 68, 75-77)	<i>I</i> 4̄2 <i>m</i>	5.566		10.88		337	2	5.66
Ag <sub>2</sub> CdSnS <sub>4</sub>	(72)	<i>Cmc</i> 2 <sub>1</sub>	4.111(5)	7.038(5)	6.685(5)		193	1	4.95
CuAlSnS <sub>4</sub>	(78)		10.24				1074	8	4.17
CuInSnS <sub>4</sub>	(78)		10.50				1158	8	4.91
AgInSnS <sub>4</sub>	(78)		10.16				1048	8	4.59
AgCrSnS <sub>4</sub>	(78)		10.74				1239	8	4.92
<i>X</i> <sub>2</sub> S <sub>14</sub> (16.67% en [XS <sub>2</sub> ])									
La <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> S <sub>14</sub> *	(80)	<i>P</i> 6 <sub>3</sub>	10.310(5)		5.794(2)		533	1	4.57
<i>Ln</i> <sub>6</sub> <i>B</i> <sub>1</sub> <i>C</i> <sub>2</sub> <sup>IV</sup> S <sub>14</sub>	(81)	série isotype de La <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> S <sub>14</sub> avec <i>Ln</i> = Lanthanides + Y; <i>B</i> = Cu <sup>I</sup> , Ag <sup>I</sup> ; et <i>C</i> <sup>IV</sup> = Si, Ge, Sn							
<i>Ln</i> <sub>6</sub> ( <i>B</i> <sub><i>n</i></sub> □ <sub>2-<i>n</i></sub> ) <i>C</i> <sub>2</sub> S <sub>14</sub>	(81, 82)	série lacunaire isotype de La <sub>6</sub> Cu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> S <sub>14</sub> avec <i>Ln</i> = Lanthanides + Y; <i>B</i> = <i>B</i> <sup>II</sup> , <i>B</i> <sup>III</sup> , <i>B</i> <sup>IV</sup> ( <i>B</i> <sup>II</sup> = Ti <sup>II</sup> , V <sup>II</sup> , Cr <sup>II</sup> , Mn <sup>II</sup> , Fe <sup>II</sup> , Co <sup>II</sup> , Ni <sup>II</sup> , Mg <sup>II</sup> , Zn <sup>II</sup> , Cd <sup>II</sup> , Ge <sup>II</sup> ) ( <i>B</i> <sup>III</sup> = In <sup>III</sup> ) ( <i>B</i> <sup>IV</sup> = Ge <sup>IV</sup> , Sn <sup>IV</sup> ); □ = lacune, <i>n</i> = 1/2, 2/3, 1, 4/3; <i>C</i> = Si, Ge.							
<i>X</i> <sub>3</sub> S <sub>8</sub> (60% en [XS <sub>2</sub> ])									
Cu <sub>2</sub> FeSn <sub>3</sub> S <sub>8</sub>	(83)	<i>I</i> 4 <sub>1/a</sub>	7.29		10.31		548	2	4.82
Cu <sub>2</sub> Sn <sub>3,5</sub> S <sub>8</sub>	(83)	<i>C</i> 2/ <i>c</i> , <i>Cc</i>	12.75	7.34	12.71	109.5	1121	4	4.74

crystallographiques. Le tableau est divisé en quatre parties: phases binaires, phases ternaires anhydres, phases ternaires hydratées et phases quaternaires.

Ces phases présentent des structures

diverses qui mettent en évidence des coordinations différentes pour l'élément central *X* (Si, Ge, Sn); nous allons les présenter successivement en fonction de leur indice de coordination croissant.

I. Coordination IV

La coordination 4 est très fréquente pour ces éléments de la colonne IVB. Elle est rencontrée dans les phases de formules  $M_4^I X S_4$  (où  $M_2^{II} X S_4$  ou  $M_4^{III} (X S_4)_3$  dans lesquelles le tétraèdre  $X S_4$  constitue le groupement anionique  $X S_4^{4-}$  isolé ainsi que dans les structures tridimensionnelles des phases quaternaires  $M_2^I M^{II} X S_4$ . On la rencontre également dans les phases  $M_6^I X_2 S_7$  (ou  $M_3^{II} X_2 S_7$ ),  $M_2^I X S_3$  (ou  $M^{II} X S_3$ ) et  $M_4^I X_4 S_{10}$  (ou  $M_2^{II} X_4 S_{10}$ ) dans lesquelles les groupements anioniques  $X_2 S_7^{6-}$ ,  $(X S_3)^{2n-}$  et  $X_4 S_{10}^{4-}$  résultent de la condensation de plusieurs unités tétraédriques par mise en commun de un ou plusieurs sommets.

Enfin on retrouve ce type de coordination dans quelques cas particuliers que nous rattacherons aux cas étudiés. C'est sur cette base que nous avons classé les différents types d'arrangements rencontrés.

A. Phases  $M_4^I X S_4$ ,  $M_2^{II} X S_4$ ,  $M_4^{III} (X S_4)_3$  et  $M_2^I M^{II} X S_4$

Cette stoechiométrie est très commune et conduit à de nombreuses phases qui sont répertoriées dans le tableau I.

Dans la plupart des cas leurs structures, lorsqu'elles ont pu être déterminées, font apparaître un arrangement tétraédrique plus ou moins déformé des atomes de soufre autour de l'élément X. Cependant on peut les différencier par le type d'empilement des atomes de soufre et par l'environnement des cations. Ces critères permettent de les rattacher à deux types structuraux bien connus  $K_2 S O_4 \beta$  et olivine  $(Mg, Fe)_2 Si O_4$  avec un certain nombre de structures intermédiaires comme  $Sr_2 Ge S_4$  (45) et quelques structures originales comme celles de  $Na_4 Sn S_4$  (52) et  $La_4 (Ge S_4)_3$  (50).

Dans  $K_2 S O_4 \beta$  l'empilement des atomes d'oxygène est quelconque et la structure peut être décrite comme un arrangement d'anions tétraédriques  $SO_4^{2-}$ ; les cations occupant les sites disponibles ont un environnement de 9 ou 10 atomes d'oxygène qui constituent des polyèdres quelconques.

Dans le type olivine  $(Mg, Fe)_2 Si O_4$  l'empilement des atomes d'oxygène est hexagonal compact, les sites tétraédriques sont occupés par les atomes de silicium et la moitié des sites octaédriques par les cations  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ .

Dans  $Sr_2 Ge S_4$  (45) les atomes de soufre ont un empilement qui se rapproche de l'empilement hexagonal compact, les atomes de germanium occupent les sites tétraédriques et les cations  $Sr^{2+}$  ont un environnement pseudo-octaédrique.

$Na_4 Sn S_4$  possède une structure originale (52) qui peut être décrite comme dans le cas de  $K_2 S O_4 \beta$  par un empilement d'anions tétraédriques  $Sn S_4^{4-}$ , les cations  $Na^+$  occupant les sites disponibles ont un environnement constitué par 5 atomes de soufre. Il faut signaler l'existence de la phase hydratée  $Na_4 Sn S_4 \cdot 14 H_2 O$  (66) dont la structure fait aussi apparaître des anions tétraédriques  $Sn S_4^{4-}$ . Dans le cas de  $La_4 (Ge S_4)_3$  (50) la structure

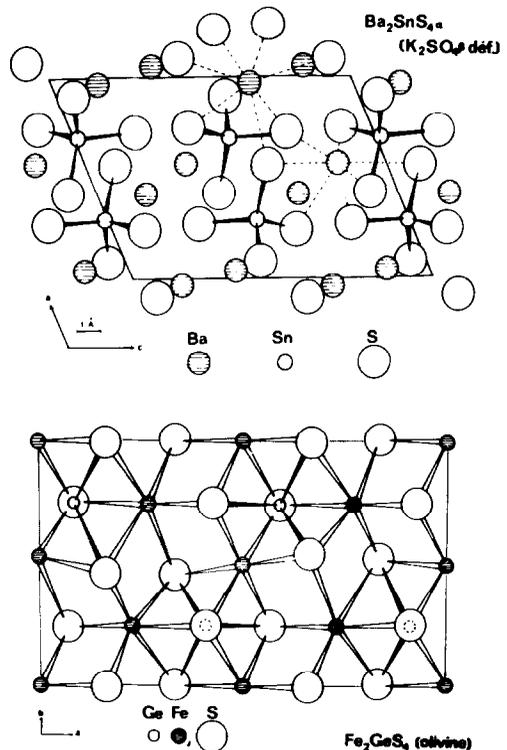


FIG. 2. Structures type  $K_2 S O_4 \beta$  déformé et type olivine pour les phases  $M_4^I X S_4$  ou  $M_2^{II} X S_4$ .

TABLEAU II  
 TYPES STRUCTURAUX DES PHASES  $M_4^I X S_4$ ,  $M_2^{II} X S_4$ ,  $M_4^{III} (X S_4)_3$ <sup>a</sup>

Éléments	Na	Mg	Ca	Sr	Ba	Pb	Mn	Fe	La	Eu
Rayons ioni.	1.02	0.72	1.00	1.13	1.36	1.18	0.83	0.78	1.05	1.17
Électroné.	0.90	1.2	1.0	1.0	0.9	1.9	1.4	1.8	1.1	1.1
Si										
0.26	—	<i>O</i>	<i>O</i>	<i>M</i>	<i>K</i>	<i>M'</i>	<i>O</i>	<i>O</i>	—	<i>M</i>
1.9		(38)	(37)	(14)	(39, 40)	(41)	(37)	(42)		(43)
Ge										
0.40	—	<i>O</i>	<i>O</i>	<i>M</i>	<i>K</i>	<i>K'</i>	<i>O</i>	<i>O</i>	<i>A</i>	<i>M</i>
2.0		(44)	(16)	(45)	(17)	(46)	(47)	(42)	(50)	(43)
Sn										
0.56	<i>B</i>	<i>O</i>	<i>O</i>	—	<i>K'</i>					
2.0	(52)	(37)	(37)		forme $\alpha$ (52)					
					forme $\beta$ (46)					

<sup>a</sup> *O* = Olivine (orthorhombique *Pnma*); *M* =  $Sr_2GeS_4$  (monoclinique *P2<sub>1</sub>/m*); *M'* =  $Sr_2GeS_4$  déformé; *K* =  $K_2SO_4\beta$  (orthorhombique *Pnma*); *K'* =  $K_2SO_4\beta$  déformé; *A* =  $La_4(GeS_4)_3$ ; *B* =  $Na_4SnS_4$ .

TABLEAU III  
 DONNÉES CARACTÉRISTIQUES DES PHASES  $M_4^I X S_4$ ,  $M_2^{II} X S_4$  ET  $M_4^{III} (X S_4)_3$

Phases	Réf.	Types structuraux	X-S (Å)	X-S covalent (Å)	M-S (indices de coordination de <i>M</i> ) (Å)	M-S ionique (VI) (Å)
$Ba_2SiS_4$	(39, 40)	$K_2SO_4\beta$	2.10	2.21	3.21 (VII) 3.36 (VII)	3.20
$Pb_2GeS_4$	(46)	$K_2SO_4\beta$ déformé	2.20	2.26	3.08 (VII) 3.03 (VI)	3.02
$Ba_2SnS_4\alpha$	(52)	$K_2SO_4\beta$ déformé	2.40	2.44	3.31 (VII) 3.28 (VII)	3.20
$Ba_2SnS_4\beta$	(46)	$K_2SO_4\beta$ déformé	2.38	2.44	3.25 (VIII) 3.26 (VIII)	3.20
$Na_4SnS_4$	(52)	—	2.39	2.44	2.90 (V)	2.86
$Na_4SnS_4 \cdot 14H_2O$	(66)	—	2.39	2.44	—	—
$La_4(GeS_4)_3$	(50)	—	2.20	2.26	3.06 (IX) 3.04 (IX)	2.89
$Sr_2GeS_4$	(45)	$Sr_2GeS_4$	2.20	2.26	3.04 (VI) 3.07 (VI)	2.97
$Pb_2SiS_4$	(41)	$Sr_2GeS_4$ déformé	2.10	2.21	3.16 (VIII) 3.08 (VII)	3.02
$Mg_2SiS_4$	(38)	Olivine	2.13	2.21	2.58 (VI) 2.61 (VI)	2.56
$Fe_2SiS_4$	(42)	Olivine	2.13	2.21	2.52 (VI) 2.54 (VI)	2.62
$Mn_2GeS_4$	(47)	Olivine	2.24	2.26	2.63 (VI) 2.60 (VI)	2.67
$Fe_2GeS_4$	(42)	Olivine	2.22	2.26	2.52 (VI) 2.54 (VI)	2.62

peut être décrite de façon analogue, les atomes de lanthane ayant un environnement prismatique tricapé.

Ces différentes structures sont regroupées dans le Tableau II et illustrées par la Fig. 2.

De façon générale ces types structuraux existent pour des éléments  $X$  de petite taille et suffisamment électronégatifs ce qui est bien le cas des éléments de la colonne IVB:

—la structure  $K_2SO_4\beta$  est favorisée par un cation  $M^+$  ou  $M^{2+}$  de taille importante et de faible électronégativité (par exemple  $Ba^{2+}$ : 1.36 Å et 0.90).

—la structure olivine est favorisée par la présence d'un cation beaucoup plus petit, susceptible d'occuper un site octaédrique de l'empilement hexagonal compact, et de plus grande électronégativité (par exemple  $Fe^{2+}$  0.78 Å et 1.8).

Dans ces structures les distances  $X-S$  sont voisines (type olivine) ou légèrement inférieures (type  $K_2SO_4\beta$ ) à la somme des rayons covalents. Comme Cruickshank (84) l'a montré pour les ions tétraédriques iso-électroniques  $MO_4^{n-}$  [ $M = Si, P, S$  et  $Cl$ ] la contraction observée est due à un recouvrement latéral  $p\pi-d\pi$  entre les orbitales  $2p$  occupées de l'atome de soufre et les orbitales vides de l'élément  $X$ .

Les distances  $M-S$  sont voisines de la somme des rayons ioniques. L'ensemble de ces données est regroupé dans le Tableau III.

Ces valeurs évoluent en fonction du pouvoir polarisant du cation, ainsi les distances  $M-S$

deviennent plus courtes pour des cations plus polarisants (longueurs  $Fe-S$  inférieures à la somme des rayons ioniques) et corrélativement les distances  $X-S$  subissent un léger allongement. De cette façon on passe des structures à groupements anioniques nettement individualisées de type covalent ( $Ba_2SiS_4$  ou  $Na_4SnS_4$  par exemple) aux structures à caractère tridimensionnel formées par des enchaînements de tétraèdres  $XS_4$  et d'octaèdres  $MS_6$  ( $Fe_2GeS_4$  par exemple).

Ces dernières sont les types structuraux que l'on rencontre pour les phases quaternaires citées dans le tableau I. Ces composés de formule  $M_2^I M^{II} X S_4$  ( $M^I = Cu, Ag$  et  $M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd$  et  $Hg$ ) appartiennent à deux types structuraux dérivant du type  $ZnS$  cubique (blende) et du type  $ZnS$  hexagonal (wurtzite) (Fig. 3):

—le type stannite  $Cu_2FeSnS_4$  (74) qui est une déformation quadratique (avec  $c/a \approx 2$ ) de la blende.

—le type  $Cu_2CdGeS_4$  (72) déformation orthorhombique de la wurtzite ( $a_{ort} = 2 a_w$ ,  $b_{ort} = a_w 3^{1/2}$  et  $c_{ort} = c_w$ ).

Les structures des composés  $M_2^I M^{II} X S_4$  ( $M^I = Cu, Ag$  et  $M^{II} = Sr$  et  $Ba$ ) diffèrent des types précédents par l'environnement du cation  $M^{II}$  qui est comparable à celui rencontré dans les types structuraux à groupements anioniques  $XS_4^{4-}$  et constituent donc un type intermédiaire entre ces structures à groupements anioniques individualisés et les structures tridimensionnelles avec occupation des sites tétraédriques.

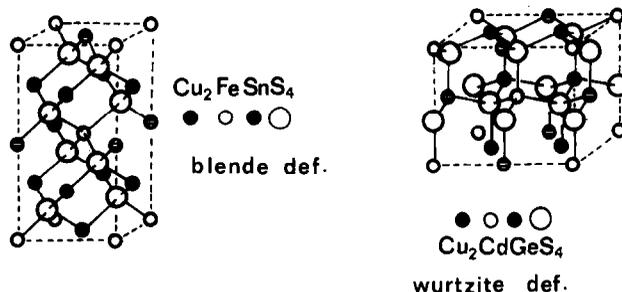


FIG. 3. Structures types blende déformé et wurtzite déformé pour les phases  $Cu_2M^{II}XS_4$ .

TABLEAU IV  
TYPES STRUCTURAUX DES PHASES  $\text{Cu}_2\text{MXS}_4^{a,b}$

Éléments	Sr	Ba	Mn	Fe	Co	Zn	Cd	Hg
Rayons ioni.	1.13	1.36	0.66	0.63	0.57	0.60	0.80	0.96
Électroné.	1.0	0.9	1.4	1.8	1.8	1.6	1.7	2.0
Si	—	—	<i>Wd</i>	<i>Wd</i>	<i>St</i>	<i>Wd</i>	<i>Wd</i>	<i>Wd</i>
0.26			(67)	(67, 68)	(67)	(67, 68)	(69)	(67)
1.9								
Ge	—	—	<i>Wd</i>	<i>St</i>	<i>St</i>	<i>Wd</i>	<i>Wd</i>	<i>St</i>
0.40			(70)	(67, 71)	(70)	(67, 68)	(72)	(67)
2.0								
Sn	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>St</i>	<i>St</i>	<i>St</i>	<i>St</i>	<i>St</i>	<i>St</i>
0.56	(73)	(79)	(70)	(74)	(67, 75)	(67, 68)	(67, 68)	(67, 68)
2.0								

<sup>a</sup> *St* = Stannite  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  (blende déformé); *Wd* = type  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  (wurtzite déformé); *R* =  $\text{Cu}_2\text{SrSnS}_4$ .

<sup>b</sup> Rayons ioniques pour Sr et Ba en coordination VI et pour Fe, Co, Zn, Cd, Hg, Mn en coordination IV.

Ces résultats sont rassemblés dans le Tableau IV.

La taille de l'élément *X* est prépondérante et impose le type d'empilement des atomes de soufre: hexagonal compact avec le silicium et cubique compact avec l'étain. Les deux types d'empilement existent avec le germanium de taille intermédiaire. Cependant l'influence d'un cation fortement polarisant n'est pas négligeable et peut modifier cet empilement (Co par exemple)

De façon générale pour tous ces composés la nature du cation est importante puisque sa taille, sa charge et son électronégativité (pouvoir polarisant) influent sur le type structural et imposent donc des déformations plus ou moins importantes aux tétraèdres  $\text{XS}_4$ . Dans ces tétraèdres  $\text{XS}_4$  les longueurs des liaisons *X*-S restent voisines de la somme des rayons covalents et ont pour valeurs moyennes:

Si-S	Ge-S	Sn-S
2,11 Å	2.22 Å	2.39 Å

Ces phases qui mettent en évidence des groupements  $\text{XS}_4$  contenant le même nombre d'atome de soufre que le nombre de valence de

l'élément central peuvent être appelées phases "orthothio".

### B. Phases $M_6^I X_2 S_7$ et $M_3^{II} X_2 S_7$

Bien que conduisant à des formules simples cette stoechiométrie est peu commune dans cette série (Tableau I). Elle a été signalée dans l'étude des systèmes  $M_2\text{S}-\text{SiS}_2$  ( $M = \text{Cu}$  et  $\text{Ag}$ ) (80) mais les seules études détaillées sont relatives aux phases  $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{S}_7$  (35) et  $\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$  (35, 36) qui sont isotypes, et  $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$  (35).

Leurs structures font apparaître un arrangement d'anions condensés  $\text{X}_2\text{S}_7^{6-}$  et de cations  $M^+$  ou  $M^{2+}$ . Ces anions  $\text{X}_2\text{S}_7^{6-}$  sont formés par la réunion de deux entités tétraédriques  $\text{XS}_4$  qui mettent en commun un atome de soufre (Fig. 4). Ce type de condensation qui est le plus simple, conduit à la formation de phases appelées "dithio" ou parfois "pyrothio". Les groupements non linéaires sont caractérisés par les longueurs des liaisons *X*-S rassemblées dans le Tableau V.

Les longueurs des liaisons *X*-S impliquées dans les ponts *X*-S-*X* ont des valeurs compatibles avec celles de simples liaisons. Les liaisons *X*-S terminales nettement plus courtes

TABLEAU V

DONNÉES CARACTÉRISTIQUES DES PHASES "DITHIO"  $\text{Na}_6\text{X}_2\text{S}_7$  ( $X = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) ET  $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ 

Phases	Réf.	X-S covalent (Å)	X-S terminales (Å)	X-S dans X-S-X (Å)	X-S-X (°)	M-S (indice de coordination de M) (Å)	M-S ionique (VI) (Å)
$\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{S}_7$	(35)	2.26	2.19	2.26	113.1	2.94 (VI) 2.92 (IV) 2.88 (IV) 2.75 (IV)	2.86
$\text{Na}_6\text{Sn}_2\text{S}_7$	(35, 36)	2.44	2.36	2.43	107.9	2.96 (VI) 2.91 (IV) 2.91 (IV) 2.80 (IV)	2.86
$\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$	(35)	2.44	2.36	2.46	103.2	3.30 (VI) 3.24 (VII) 3.18 (VI)	3.20

(Tableau V) permettent d'envisager comme dans le cas des anions  $\text{XS}_4^-$  isolés un certain degré de liaison  $\pi$ . Cette remarque est générale

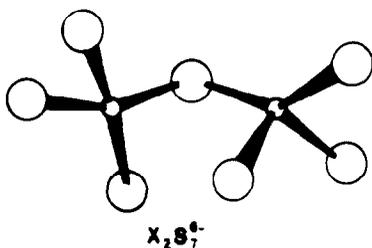
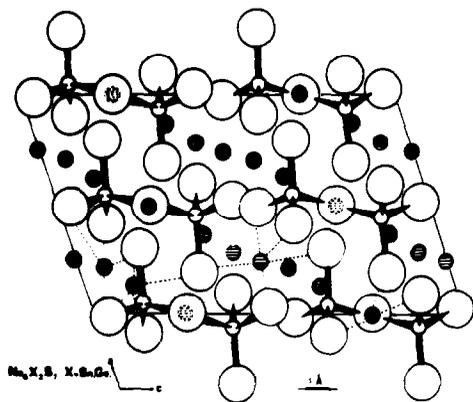


FIG. 4. Arrangements des phases  $\text{Na}_6\text{X}_2\text{S}_7$  ( $X = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) mettant en évidence l'anion condensé  $\text{X}_2\text{S}_7^{6-}$ .

et ce phénomène a déjà été observé dans divers arrangements résultant de la condensation de groupements tétraédriques comme dans les polyphosphates et polysulfates.

Dans ces structures l'environnement des cations M est quelconque et les longueurs M-S sont toujours voisines de la somme des rayons ioniques; cependant leur nature influe sur la configuration d'un tétraèdre par rapport à l'autre (35, 36). Ces composés présentent donc des structures à groupements anioniques  $\text{X}_2\text{S}_7^{6-}$  nettement individualisés.

### C. Phases $M_2^I\text{XS}_3$ , $M^{II}\text{XS}_3$

Les phases correspondant à cette composition sont assez nombreuses (Tableau I) et certaines d'entre elles comme  $M_2^I\text{SnS}_3$  ou  $M^{II}\text{SnS}_3$  se particularisent car elles mettent en évidence la coordination 6 pour l'élément étain.

En ce qui concerne les phases  $M_2^I\text{XS}_3$  et  $M^{II}\text{XS}_3$  ( $X = \text{Si}$  et  $\text{Ge}$ ) on distingue d'une part les structures qui font apparaître des groupements anioniques  $(\text{XS}_3)_n^{2n-}$  comme dans  $\text{Na}_2\text{GeS}_3$  (28),  $\text{SnGeS}_3$  (29, 92), et  $\text{PbGeS}_3$  (30) qui sont des polyméthathio germanates et celles à caractère tridimensionnel comme  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  (27) et  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  (27, 31) (Figs. 5 et 6).

Dans le premier cas le groupement anioni-

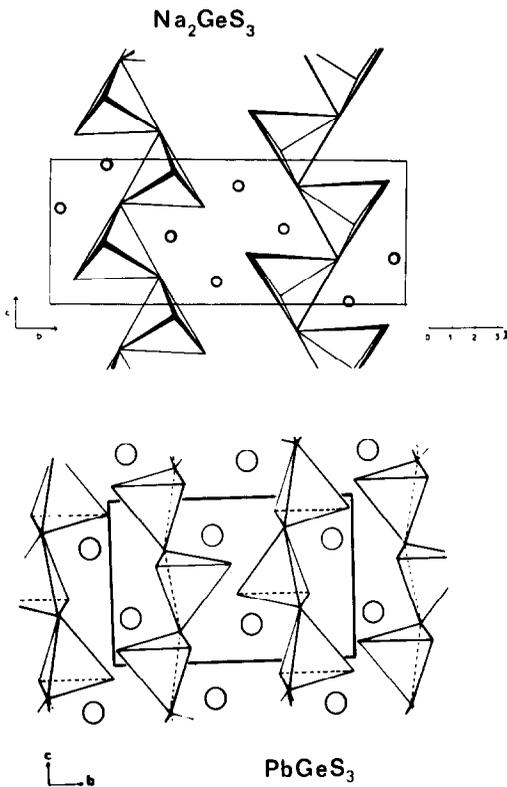


FIG. 5. Chaînes infinies de tétraèdres dans les phases  $\text{Na}_2\text{GeS}_3$  (motif de répétition court) et  $\text{PbGeS}_3$  (motif de répétition long).

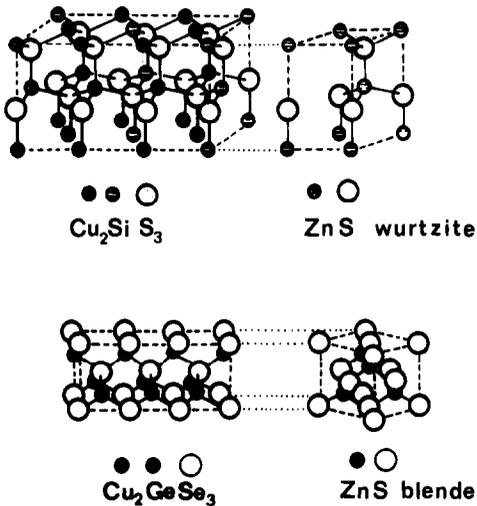


FIG. 6. Structures type blende déformé et wurtzite déformé pour les phases  $\text{Cu}_2\text{XS}_3$  ( $X = \text{Si}, \text{Ge}$ ).

que est constitué par des chaînes infinies  $(\text{GeS}_3)_n^{2n-}$  dans lesquelles chaque tétraèdre  $\text{GeS}_4$  partage deux de ses sommets avec deux tétraèdres voisins. Dans ces chaînes le motif de répétition comprend deux tétraèdres  $\text{GeS}_4$  (zweierkette). On retrouve des longueurs de liaisons Ge-S terminales nettement plus courtes que celles impliquées dans les ponts, ce qui permet de parler ici encore d'un certain degré de liaison  $\pi$ . Ces différentes valeurs sont rassemblées dans le Tableau VI ainsi que celles reconstruites dans les chaînes de la forme  $\alpha$  de  $\text{GeS}_2$  (10). Ici encore l'influence des cations se manifeste en fonction de leur pouvoir polarisant. Elle entraîne des modifications au niveau de la configuration de la chaîne et au niveau des longueurs de liaison (15). C'est ainsi que dans  $\text{Na}_2\text{GeS}_3$ , l'environnement du cation est quelconque car le sodium, faiblement électro-négatif, occupe les sites laissés libres par l'empilement des chaînes  $(\text{GeS}_3)_n^{2n-}$  avec des longueurs Na-S supérieures à la somme des rayons ioniques (Tableau VI). La configuration de la chaîne conduit alors à un motif de répétition court (Fig. 5). Pour  $\text{SnGeS}_3$  et  $\text{PbGeS}_3$  les cations Sn et Pb nettement plus électro-négatifs et plus polarisants admettent un environnement particulier type antiprisme à base carrée (15) avec certaines longueurs  $M-S$  inférieures à la somme des rayons ioniques (Tableau VI). Ces dernières plus directionnelles modifient la configuration de la chaîne, le motif de répétition devenant plus long (Fig. 5). Corrélativement lorsque le pouvoir polarisant du cation augmente la différence de longueur entre les divers types de liaisons Ge-S diminue pour devenir nulle dans le cas limite de  $\text{GeS}_2(\alpha)$  (Tableau VI).

Dans le deuxième cas les structures à caractère tridimensionnel dérivent des types ZnS cubique (blende) ou ZnS hexagonal (wurtzite). Elles existent pour les phases  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  (wurtzite déformé) (27) et  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ -(bt) (27) isotype de  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  (27) (blende déformé). Dans ces structures comme dans celles des composés  $\text{Cu}_2\text{MXS}_4$  ( $M = \text{élément de transition}$ ) les éléments Cu, Si et Ge occupent

TABLEAU VI

DONNÉES CARACTÉRISTIQUES DES PHASES  $M_2^I\text{GeS}_3$ ,  $M^{II}\text{GeS}_3$ , ET DES PHASES HYDRATÉES  $\text{Na}_4X_2\text{S}_6, 14\text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{Ge, Sn}$ ) ET  $\text{K}_2\text{SnS}_3, 2\text{H}_2\text{O}$

Phases	Réf.	Longueur du motif de répétition (Å)	Ge-S terminales (Å)	Ge-S dans Ge-S-Ge (Å)	Ge-S-Ge (°)	M-S (indice de coordination de M) (Å)	M-S ionique (Å)
$\text{Na}_2\text{GeS}_3$	(28)	5.72	2.17	2.24	113.3	2.91 (V) 2.93 (VI)	2.86 (VI)
$\text{PbGeS}_3$	(30)	6.82	2.18	2.25	103.4	2.86 (III) 3.01 (II) 3.50 (II)	3.13 (VIII)
$\text{SnGeS}_3$	(29, 92)	6.87	2.20	2.25	103.5	2.77 (III) 2.92 (II) 3.56 (II)	3.06 (VIII)
$\text{GeS}_2(\gamma)$	(8)	6.72	2.21	2.21	101.5		
			X-S terminales (Å)	X-S dans les ponts (Å)		X-X (Å)	
$\text{Na}_4\text{Ge}_2\text{S}_6, 14\text{H}_2\text{O}$	(64)		2.17	2.27		3.10	
$\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6, 14\text{H}_2\text{O}$	(64)		2.33	2.45		3.34	
$\text{K}_2\text{SnS}_3, 2\text{H}_2\text{O}$	(65)		2.35	2.44		3.99	

les sites tétraédriques de l'empilement compact des atomes de soufre (Fig. 6) et peuvent donc être décrites par un enchaînement tri-dimensionnel de tétraèdres  $\text{XS}_4$  et  $\text{CuS}_4$ .

Dans la série des phases ternaires hydratées on retrouve trois composés ayant cette stoechiométrie:  $\text{Na}_4X_2\text{S}_6, 14\text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{Ge, Sn}$ ) (64) et  $\text{K}_2\text{SnS}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  (65) (Tableau I) où l'élément  $X$  est en coordination tétraédrique. Ainsi  $\text{K}_2\text{SnS}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  est le seul exemple connu, parmi les composés de l'étain, mettant en évidence des chaînes infinies  $(\text{SnS}_3)_n^{2n-}$  de même type que celles rencontrées pour les polymétathiogermanates.

$\text{Na}_4\text{Ge}_2\text{S}_6, 14\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6, 14\text{H}_2\text{O}$  sont isotopes et font apparaître des groupements anioniques  $X_2\text{S}_6^{4-}$  constitués par deux tétraèdres  $\text{XS}_4$  partageant une arête. Ici, encore il existe une différence notable entre les longueurs des liaisons  $X-S$  terminales et celles impliquées dans les ponts et la formation du motif  $X_2\text{S}_6$  conduit à des distances  $X-X$  nettement plus courtes (Tableau VI).

Les molécules d'eau jouent donc un rôle très important dans l'édifice cristallin. Pour les composés du germanium elles empêchent la formation de chaîne  $(\text{GeS}_3)_n^{2n-}$  et provoquent une dépolymérisation par l'association de deux tétraèdres partageant une arête. Pour les composés de l'étain elles peuvent modifier le type de coordination de l'élément central: coordination 6 dans  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$  et 4 dans  $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6, 14\text{H}_2\text{O}$ .

#### D. Phases $M_4^I X_4 S_{10}, M_2^{II} X_4 S_{10}$

Cette stoechiométrie n'a été rencontrée qu'avec le silicium et le germanium et conduit à des formules globales  $M_2^I$  (ou  $M^{II}$ )  $X_2\text{S}_5$  (Tableau I). En fait les études structurales détaillées ont montré que les formules de ces phases devaient s'écrire  $M_4^I$  (ou  $M_2^{II}$ )  $X_4\text{S}_{10}$  car elles mettent en évidence l'existence de poly-anions individualisés de formule  $X_4\text{S}_{10}^{4-}$  (22, 23, 63, 91). Ce type d'arrangement, peu répandu, n'a été rencontré dans la série des composés sulfurés que pour  $\text{Pb}_4\text{B}_4\text{S}_{10}$  (86). Il existe par

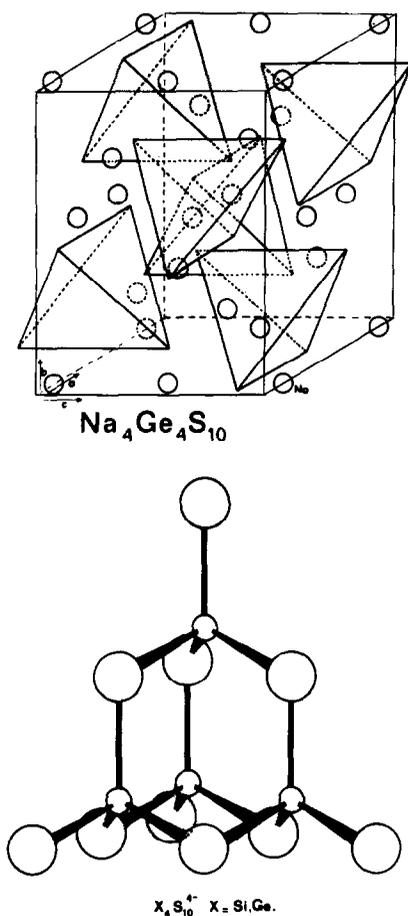


FIG. 7. Arrangements des phases  $\text{Na}_4\text{X}_4\text{S}_{10}$  ( $X = \text{Si}, \text{Ge}$ ) mettant en évidence l'anion condensé  $\text{X}_4\text{S}_{10}^{4-}$ .

contre pour des composés moléculaires iso-électroniques comme  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (87). Ces derniers sont constitués par un ensemble de 4 tétraèdres  $\text{XS}_4$  qui partagent chacun 3 de leurs sommets avec 3 tétraèdres voisins. L'anion  $\text{X}_4\text{S}_{10}^{4-}$  s'inscrit lui même dans un tétraèdre ayant pour sommets les 4 atomes de soufre terminaux du motif, les atomes de soufre des ponts  $\text{X-S-X}$  étant au milieu de chaque arête (Fig. 7). Cet anion se classe ainsi dans les arrangements type tétrane (85).

Comme pour les phases condensées précédentes les liaisons terminales du motif sont plus courtes que celles impliquées dans les ponts (Tableau VII).

L'environnement des cations par les atomes de soufre est constitué par des polyèdres quelconques à 8 ou 9 sommets dans le cas du sodium et du thallium avec des longueurs  $M-S$  supérieures à la somme des rayons ioniques, par un octaèdre déformé dans le cas du baryum avec des longueurs  $\text{Ba-S}$  proches de la somme des rayons ioniques (Tableau VII). Leur influence se traduit par une modification de l'écart entre les divers types de liaisons  $X-S$ . Ces structures doivent être classées avec celles à groupements anioniques nettement individualisés (Fig. 7).

Il faut remarquer que pour la phase hydratée  $\text{Cs}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (63) la présence de 3

TABLEAU VII

DONNÉES CARACTÉRISTIQUES POUR LES PHASES  $M_4^I X_4 S_{10}$ ,  $M_2^{II} X_4 S_{10}$  ET  $\text{Cs}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Phases	Réf.	X-S covalent (Å)	X-S terminales (Å)	X-S dans X-S-X (Å)	X-S-X (°)	M-S (indice de coordination de M) (Å)	M-S ionique (VI) (Å)
$\text{Na}_4\text{Si}_4\text{S}_{10}$	(22)	2.21	2.04	2.15	107.3	3.03 (VIII) 3.14 (IX)	2.86
$\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$	(23)	2.26	2.14	2.22	106.8	3.05 (VIII) 3.15 (IX)	2.86
$\text{Tl}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$	(91)	2.26	2.14	2.22	106.9	3.45 (IX) 3.43 (IX)	3.34
$\text{Ba}_2\text{Ge}_4\text{S}_{10}$	(22)	2.26	2.19	2.21	105	3.22 (VI)	3.20
$\text{Cs}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(63)	2.26	2.11	2.24			

molécules d'eau n'entraînent aucune modification sur le type d'anion rencontré.

### E. Cas particuliers

Les cas particuliers correspondent aux formules globales  $M_2^{III}XS_5$ ,  $M_8^I$  (ou  $M_4^I$ )  $XS_6$ ,  $M_6^{III}M_2^I X_2S_{14}$  et  $Na_4Sn_3S_8$  (Tableau I).

a. Phases  $M_2^{III}XS_5$ . Ces phases ne sont stables qu'avec les éléments légers de la série des terres rares (La, Ce, Pr et Nd). Dans  $La_2SnS_5$ , l'étain présente la coordination octaédrique. Les composés du silicium n'ont fait l'objet d'aucune étude structurale détaillée mais semblent isotypes de  $La_2GeS_5$  (55). Dans cette structure on retrouve les tétraèdres isolés  $GeS_4^{4-}$  qui constituent une double couche alternant avec une couche  $(LaS)_{2n}$  (55). Dans ces dernières les polyèdres de coordination des cations  $La^{3+}$  sont constitués par les atomes de soufre des tétraèdres  $GeS_4$  et par ceux n'appartenant pas à l'environnement du germanium. On peut donc parler d'un type structural à deux anions  $GeS_4^{4-}$  et  $S^{2-}$ .

b. Phases  $M_8^I(M_4^I)XS_6$ . Ces composés existent quand  $M = Cu, Ag, Cd$  et  $Hg$ . Aucune étude structurale n'a été consacrée aux composés de l'étain. En ce qui concerne les composés du silicium et du germanium on remarque que les phases  $Hg_4XS_6$  sont isotypes de phases  $Cd_4XS_6$  (Tableau I). Celles-ci présentent des structures à caractère tridimensionnel formées par un enchaînement de tétraèdres  $CdS_4$  et  $XS_4$  dans lesquels les longueurs  $Cd-S$  et  $X-S$  sont voisines de la somme des rayons covalents (61, 62).

Les composés  $Ag_8XS_6$  présentent deux variétés allotropiques dont les structures n'ont pas été déterminées. Cependant les formes haute température sont isotypes entre elles et isotypes de  $Ag_8GeTe_6$  (88), dont la structure à caractère tridimensionnel est constituée par l'imbrication de tétraèdres  $AgTe_4$  et  $GeTe_4$ .

Ces phases mettent donc en évidence des structures tridimensionnelles à caractère covalent.

c. Phases  $M_6^{III}(M_n^I\Box_{2-n})X_2S_{14}$ . Cette famille où  $M^{III} = \text{Lanthanides} + Y$ ,  $M^I = Cu^I$ ,

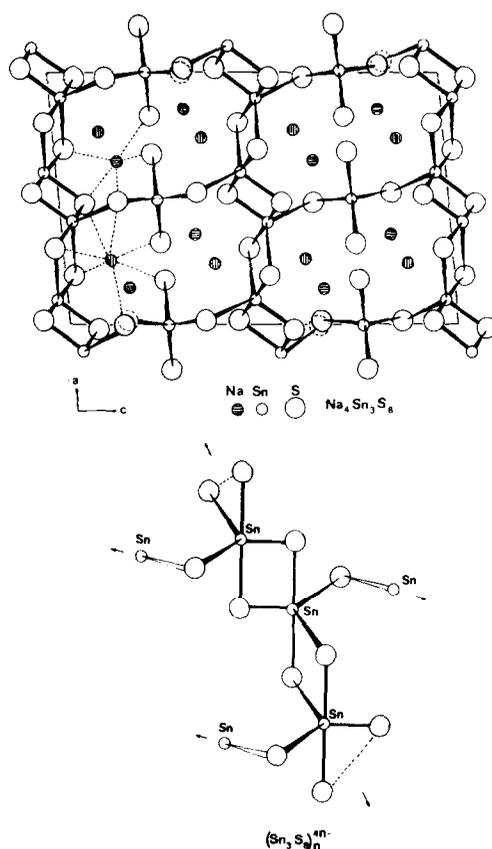


FIG. 8. Structure de  $Na_4Sn_3S_8$  mettant en évidence l'anion tridimensionnel géant  $(Sn_3S_8)^{4n-}$ .

$Ag^I$  ou  $Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg$ , et  $Ge$  au degré d'oxydation II quand  $X = Si, Ge$ , ou  $Sn$ , groupe plus de 300 représentants et a été largement étudiée (80-82).

Ces structures sont de type tridimensionnel et peuvent être décrites à partir de celle de  $La_6Mn_2Al_2S_{14}$  (81) dans laquelle le lanthane présente la coordination 7, le manganèse occupe un site pseudo-octaédrique et l'aluminium (et donc dans la famille qui nous intéresse  $Si, Ge$  et  $Sn$ ) un site tétraédrique.

d. Cas de  $Na_4Sn_3S_8$ . La structure de ce composé met en évidence un arrangement complexe de tétraèdres  $SnS_4$  (coordination 4 de l'étain) et de bipyramides à bases triangulaires (coordination 5 de l'étain) (25) (Fig. 8).

Dans les tétraèdres  $\text{SnS}_4$ , comme dans les cas précédemment décrits, le caractère  $\pi$  des liaisons Sn-S terminales (2.34 Å) est très marqué.

## II. Coordination V

La coordination V est exceptionnelle dans cette série et n'a été rencontrée jusqu'à présent que pour  $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$  (25). L'existence d'un composé de même formule globale  $\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$  a été signalée récemment (83) cependant aucune étude structurale ne permet d'envisager une quelconque analogie avec  $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ .

Cette structure se singularise par la double coordination 4 et 5 de l'étain (Fig. 8). L'étain en coordination 5 est au centre de bipyramides à base triangulaires. Ces dernières accolées par une arête forment des chaînes infinies où chaque sommet non engagé dans cette chaîne (1 par bipyramide) est partagé avec un tétraèdre  $\text{SnS}_4$  qui relie ainsi deux chaînes entre elles. On est donc en présence d'un réseau anionique de formule globale  $(\text{Sn}_3\text{S}_8)^{4n-}$  dont l'arrangement dans la structure fait apparaître des canaux où se logent les cations  $\text{Na}^+$  (Fig. 8).

Dans les bipyramides  $\text{SnS}_5$ , dont tous les sommets sont partagés soit avec d'autres bipyramides, soit avec des tétraèdres il existe deux types de liaison Sn-S en accord avec la théorie de la V.S.E.P.R. (89):

—celles situées dans le plan équatorial de longueur 2.42 Å en moyenne,

—celles situées le long de l'axe de 2.59 Å en moyenne.

L'environnement des atomes de sodium par les atomes de soufre est constitué par 2 polyèdres quelconques dans lesquels les longueurs moyennes Na-S sont respectivement de 2.82 et 2.98 Å.

Cette structure est originale par le caractère tridimensionnel imposé par le polyanion  $(\text{Sn}_3\text{S}_8)^{4n-}$  qui constitue dans cette série le premier exemple de ce type.

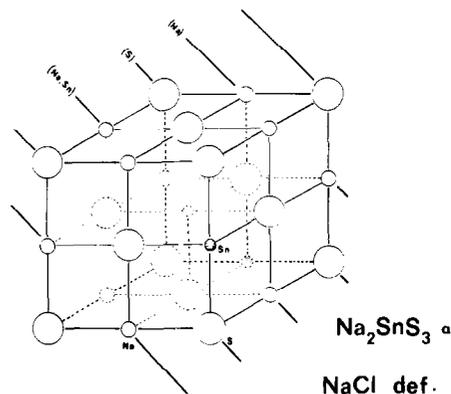
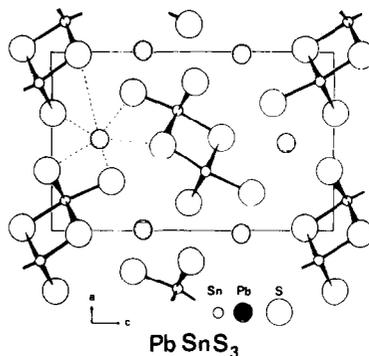


FIG. 9. Structure type NaCl déformé et  $\text{MCdCl}_3$  pour les phases  $M_2^I\text{Sn}_3$  et  $M^{II}\text{Sn}_3$ .

## III. Coordination VI

La coordination 6 n'apparaît dans cette série que pour certains composés de l'étain. C'est ainsi que déjà parmi les disulfures  $\text{SiS}_2$ ,  $\text{GeS}_2$  et  $\text{SnS}_2$  seul l'étain présente la coordination octaédrique.

Elle paraît exclusive pour les phases de formules  $M_2^I\text{Sn}_3$ ,  $M^{II}\text{Sn}_3$  et  $M_2^{III}\text{Sn}_3$  toutes correspondant à la même stoechiométrie: 50% en moles de  $\text{SnS}_2$ .

On peut les classer en trois types structuraux différents:

—type NaCl distordu pour  $\text{Na}_2\text{Sn}_3$  (32) (formule de type  $A_3B_3$ ) où les atomes de sodium et d'étain occupent les sites octaédriques de l'empilement cubique compact des atomes de soufre. Les liaisons Na-S et Sn-S présentent un caractère ionique marqué (Tableau VIII) (Fig. 9):

TABLEAU VIII

DONNÉES CARACTÉRISTIQUES DES PHASES  $M_2^I\text{SnS}_3$ ,  $M^{II}\text{SnS}_3$ ,  $M_2^{III}\text{SnS}_3$ 

Phases	Réf.	Types structuraux	Sn-S (Å)	Sn-S ionique (VI) (Å)	M-S (coordination de M) (Å)	M-S ionique (VI) (Å)
$\text{Na}_2\text{SnS}_3$	(32)	NaCl déformé	2.57	2.53	2.82 (VI) 2.89 (VI) 2.90 (VI)	2.86
$\text{SnSnS}_3$	(34)	MCdCl <sub>3</sub>	2.56	2.53	2.68 (III) 3.30 (III)	(VI) 2.77
$\text{PbSnS}_3$	(20)	MCdCl <sub>3</sub>	2.56	2.53	2.83 (III) 3.25 (III)	(VI) 3.02
$\text{La}_2\text{SnS}_5$	(56)	—	2.57	2.53	2.94 (VI) 3.20 (III)	(IX) 2.89
$\text{SnS}_2$	(9)	CdI <sub>2</sub>	2.55	2.53		

—type  $\text{La}_2\text{SnS}_5$  (56) dont la structure met en évidence des chaînes formées par des octaèdres  $\text{SnS}_6$  qui mettent en commun 2 arêtes avec 2 octaèdres voisins (enchaînement type rutile). Les atomes de La ont un environnement prismatique tricapé dans lequel les longueurs La-S sont supérieures à la somme des rayons ioniques (Tableau VIII).

—type  $\text{MCdCl}_3$  (90) pour  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  (34) et  $\text{PbSnS}_3$  (20). Ces structures mettent en évidence des doubles chaînes infinies  $(\text{SnS}_3)_n$  d'octaèdres  $\text{SnS}_6$ . Chaque octaèdre  $\text{SnS}_6$  met en commun 2 arêtes avec 2 octaèdres dans la chaîne (enchaînement type rutile) et 2 arêtes avec 2 octaèdres de la chaîne voisine. Comme nous l'avons déjà remarqué dans les phases  $\text{MGeS}_3$  ( $M = \text{Sn}$  et  $\text{Pb}$ ) l'environnement des atomes  $\text{Sn}^{II}$  et  $\text{Pb}^{II}$  n'est plus constitué par des polyèdres quelconques et certaines liaisons Sn-S ou Pb-S sont nettement plus courtes que la somme des rayons ioniques (Tableau VIII). Bien que les structures n'aient pas été déterminées les formes haute pression des phases  $\text{MSnS}_3$  ( $M = \text{Ba}$  et  $\text{Sr}$ ) se rattachent à ce type structural (Fig. 9).

Dans toutes ces structures les liaisons Sn-S ont une longueur supérieure à la somme des rayons ioniques avec une évolution continue en fonction du pouvoir polarisant de l'élément

métallique, de la structure quasiment ionique de  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$  à la structure en couche de type  $\text{CdI}_2$  rencontrée dans  $\text{SnS}_2$ .

Ce type de coordination est également rencontré dans la phase  $\text{Fe}_2\text{SnS}_4$  étudiée actuellement et qui présente une structure de type spinelle inverse. Les résultats partiels s'intègrent bien dans l'évolution structurale précédemment décrite (93).

Bien que les structures des composés  $M^I M^{III} X S_4$  ( $M^I = \text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ , et  $M^{III} = \text{Al}$ ,  $\text{In}$  et  $\text{Cr}$ ) n'aient pas été déterminées leurs données cristallographiques (Tableau I) permettent de les classer également dans le type spinelle.

### Conclusions

L'ensemble de ces résultats présentés ici permet d'étudier et de comparer les influences respectives des éléments  $X$  et  $M$  au sein de cette série et d'en déduire la nature des liaisons  $X-S$  et  $M-S$ . Pour cela nous avons regroupé dans le Tableau IX les valeurs qui mettent en évidence l'évolution des liaisons  $X-S$  et  $M-S$  par rapport aux liaisons  $X-S$  purement covalentes et  $M-S$  purement ioniques.

Quand  $X$  est en coordination tétraédrique les liaisons  $X-S$  ont des longueurs toujours inférieures ou voisines à la somme des rayons covalents. Dans le cas où  $X$  est en coor-

TABLEAU IX

ÉCARTS MOYENS CARACTÉRISTIQUES DANS LES LONGUEURS DES DIVERS TYPES DE LIAISONS  $X-S$  ET  $M-S^a$ 

Groupements anioniques ou type structural	$A$	$\langle A \rangle$	$B$	$\langle B \rangle$	$C$	$\langle C \rangle$	$D$	Phases
$(XS_4)^{4-}$	-0.09	-0.09	-0.06	-0.06	-0.05	-0.05	$M = Na + 0.04$ $M = Sr + 0.09$ $M = Ba + 0.08$ $M = Pb + 0.04$ $M = La + 0.16$	$M_4^I XS_4$ ou $M_2^{II} XS_4$ ou $M_4^{III} (XS_4)_3$
$(X_2S_7)^{6-}$	$X-S$ terminales		-0.07	-0.05	-0.08	-0.06	$M = Na + 0.03$	$M_6^I X_2S_7$
	$X-S$ pontées		0				+0.01	$M = Ba + 0.04$
$(XS_3)_n^{2n-}$	$X-S$ terminales		-0.08	-0.05			$M = Na + 0.06$	$M_2^I XS_3$
	$X-S$ pontées		-0.01				$M = Sn - 0.20$ $M = Pb - 0.20$	ou $M^{II} XS_3$
$(X_4S_{10})^{4-}$	$X-S$ terminales	-0.17	-0.09	-0.10	-0.06		$M = Na + 0.23$	$M_4^I X_4S_{10}$
	$X-S$ pontées	-0.06		-0.04			$M = Ba + 0.02$ $M = Tl + 0.10$	ou $M_2^{II} X_4S_{10}$
Olivine		-0.08	-0.08	-0.03	-0.03		$M = Mg + 0.04$ $M = Mn - 0.06$ $M = Fe - 0.09$	$M_2 XS_4$
Wurtzite déformé		-0.07	-0.07	-0.05	-0.05		$M = Cu - 0.48$ $M = Cd - 0.12$	$MXS_3$ ou $MM'XS_4$
Blende déformé					-0.03	-0.03	$M = Cu - 0.46$ $M = Fe - 0.25$	$MM'XS_4$
Groupements anioniques ou type structural			$E$		$D$			Phases
NaCl déformé			+0.04		$M = Na + 0.01$			$Na_2SnS_3$
—			+0.04		$M = La + 0.05$			$La_2SnS_5$
MCdCl <sub>3</sub>			+0.03		$M = Sn - 0.21$			$Sn_2S_3$
					$M = Pb + 0.01$			$PbSnS_3$
CdI <sub>2</sub>			+0.02		—			$SnS_2$

<sup>a</sup>  $A = (Si-S)_{obs} - (Si-S)_{cov}$ ;  $B = (Ge-S)_{obs} - (Ge-S)_{cov}$ ;  $C = (Sn-S)_{obs} - (Sn-S)_{cov}$ ;  $D = (M-S)_{obs} - (M-S)_{ionique}$ ;  $E = (Sn-S)_{obs} - (Sn-S)_{ionique}$  (Sn en coordination 6).

dination octaédrique on constate un allongement notable des liaisons  $X-S$  dont le caractère covalent est fortement amoindri et la participation ionique importante.

Parmi les liaisons  $X-S$  tétraédriques qui sont de type covalent certaines font apparaître un raccourcissement plus ou moins important qui traduit un certain caractère  $\pi$  de la liaison (84). Cette liaison de type  $p\pi-d\pi$  se forme d'autant plus facilement que les niveaux

énergétiques des orbitales  $3p$  de l'élément S et des orbitales  $d$  de l'élément  $X$  sont voisins (possibilité de recouvrement orbital suffisant). Ainsi le caractère  $\pi$  des liaisons  $X-S$  diminue lorsqu'on passe du silicium à l'étain. D'autre part il subit l'influence concurrentielle du cation  $M$  associé, influence qui se traduit par des longueurs de liaisons  $M-S$  d'autant plus courtes que le pouvoir polarisant du cation  $M$  est plus grand et corrélativement par un

TABLEAU X  
DISTANCES CARACTÉRISTIQUES DANS LES DIVERS TYPES  
D'ANIONS CONDENSÉS DANS LA SÉRIE DES  
THIOGERMANATES

Groupement anionique	Nombre de sommets mis en commun	Ge-S terminales (Å)	Ge-S dans Ge-S-Ge (Å)
GeS <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	0	2.20	
Ge <sub>2</sub> S <sub>7</sub> <sup>6-</sup>	1	2.19	2.26
(GeS <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> <sup>2n-</sup>	2	2.16	2.23
(Ge <sub>4</sub> S <sub>10</sub> ) <sup>4-</sup>	3	2.14	2.22
GeS <sub>2</sub> α et β	4		2.19

allongement des longueurs X-S (Tableau IX). Comparativement aux travaux de Urch (94) qui mettent en évidence la diminution de stabilité des anions XO<sub>4</sub><sup>n-</sup> (X = Si, P, S et Cl) avec la moins grande facilité pour l'élément X à former des liaisons π on peut penser qu'il en est de même pour les groupements XS<sub>4</sub><sup>4-</sup> (X = Si, Ge et Sn). Ainsi pour les phases dont la formule fait apparaître l'entité XS<sub>4</sub> les structures connues mettent en évidence des groupements tétraédriques XS<sub>4</sub> quand X = Si et Ge

TABLEAU XI  
CLASSIFICATION ET PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DES STRUCTURES DES COMPOSÉS SULFURÉS DU SILICIUM, GERMANIUM ET ÉTAÏN

Structures	Type de liaisons	Exemples
Arrangement uni-dimensionnel complexe: chaînes infinies de tétraèdres partageant 2 arêtes	Covalentes dans les chaînes Van der Waals entre les chaînes	SiS <sub>2</sub> (α)
Arrangement bi-dimensionnel complexe: couches infinies de tétraèdres partageant sommets ou arêtes	Covalentes dans les couches Van der Waals entre les couches	GeS <sub>2</sub> (γ)
Arrangement bi-dimensionnel complexe: couches infinies d'octaèdres partageant 6 arêtes	Covalo-ioniques dans les couches Van der Waals entre les couches	SnS <sub>2</sub>
Arrangement tri-dimensionnel complexe		
Enchaînement tridimensionnel de tétraèdres XS <sub>4</sub> (atomes X et S)	Covalentes	SiS <sub>2</sub> β GeS <sub>2</sub> α et β
Enchaînement tridimensionnel de groupements XS <sub>4</sub> , MS <sub>4</sub> , ou MS <sub>6</sub> ou XS <sub>6</sub> , MS <sub>6</sub> , MS <sub>4</sub> (atomes X, M, S)	Covalentes dans XS <sub>4</sub> , MS <sub>4</sub> , ou covalo-ioniques dans XS <sub>6</sub> , MS <sub>6</sub>	Fe <sub>2</sub> GeS <sub>4</sub> (olivine) Cu <sub>2</sub> FeSnS <sub>4</sub> (blende déformé) Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> CdGeS <sub>4</sub> (wurzite déformé) Cu <sub>2</sub> SiS <sub>3</sub> Cd <sub>4</sub> GeS <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> SnS <sub>4</sub> (spinelle inverse) Na <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> (NaCl déformé)
Arrangement ionique d'ions simples M <sup>+</sup> , X <sup>4+</sup> , et S <sup>2-</sup>	Ioniques	
Arrangements ioniques de petits ions complexes: XS <sub>4</sub> <sup>4-</sup> et M <sup>+</sup>	Covalentes dans XS <sub>4</sub> <sup>4-</sup> Ioniques entre XS <sub>4</sub> <sup>4-</sup> et M <sup>+</sup>	Ba <sub>2</sub> SnS <sub>4</sub> α(K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> β déformé) Sr <sub>2</sub> GeS <sub>4</sub> La <sub>4</sub> (GeS <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Arrangements ioniques à deux deux anions XS <sub>4</sub> <sup>4-</sup> et S <sup>2-</sup>	Covalentes dans XS <sub>4</sub> <sup>4-</sup> Ioniques entre XS <sub>4</sub> <sup>4-</sup> , S <sup>2-</sup> , et M <sup>3+</sup>	La <sub>2</sub> GeS <sub>5</sub>
Arrangements ioniques de gros ions complexes (X <sub>2</sub> S <sub>7</sub> ) <sup>6-</sup> et M <sup>+</sup> (XS <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> <sup>2n-</sup> et M <sup>+</sup> (X <sub>4</sub> S <sub>10</sub> ) <sup>4-</sup> et M <sup>+</sup>	Covalentes dans l'anion complexe Ioniques entre l'anion et M <sup>+</sup>	Na <sub>6</sub> GeS <sub>7</sub> Na <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub> Na <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> S <sub>10</sub>
Anion tridimensionnel complexe	Covalo-ioniques dans l'anion géant Ioniques entre anion et M <sup>+</sup>	Na <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> S <sub>8</sub>

avec cependant une certaine évolution liée à l'influence de l'élément  $M$  associé:

—structures à groupements anioniques  $XS_4^-$  quand  $M$  est un cation faiblement polarisant (Na, Ba);

—structures tridimensionnelles (types olivine, blende déformé ou wurtzite déformé) quand  $M$  est un cation fortement polarisant (Fe, Cu).

On observe une évolution du même type pour les composés de l'étain avec cependant une influence accrue de l'élément  $M$  liée à son pouvoir polarisant. Ainsi dans les cas où  $M = \text{Mn}$  et  $\text{Fe}$  l'étain adopte la coordination octaédrique où le caractère ionique de la liaison Sn-S est alors plus marqué. Nous allons voir que cette différence de comportement de l'étain s'accroît dans le cas des phases condensées. Dans la série des thiogermanates où divers types de condensation sont représentés on note un raccourcissement de l'ensemble des liaisons Ge-S (donc augmentation du caractère  $\pi$  de ces liaisons) quand le degré de condensation augmente comme le montrent les valeurs du Tableau X.

La formation de ces anions de plus en plus condensés correspond à des liaisons M-S de plus en plus longues ce qui n'est possible qu'avec des cations  $M$  faiblement polarisants (alcalins, alcalino-terreux). On peut conclure que l'existence de liaisons X-S ayant un caractère  $\pi$  marqué, qui dépend de l'effet concurrentiel des éléments  $M$  et  $X$  lié à leur nature, stabilise et rend possible la condensation d'unités tétraédriques. Ceci peut expliquer que pour les phases  $\text{Cu}_2XS_3$  ( $X = \text{Si}, \text{Ge}$ ) il n'y a plus existence de polyanions infinis  $(XS_3)_n^{2n-}$  mais arrangement tridimensionnel d'atomes Cu,  $X$  et S et que les groupements  $XS_4^-$  ( $X = \text{Si}, \text{Ge}$ ) n'existent que pour des cations faiblement polarisants.

Le même raisonnement permet d'expliquer l'évolution différente des types structuraux des composés de l'étain, élément dont l'aptitude à former des liaisons  $\pi$  est moins grande. Ainsi la première étape de condensation conduisant à l'anion  $\text{Sn}_2S_7^{6-}$  est encore possible. Les

modes de condensation plus complexe n'ont jamais été mis en évidence, sauf dans le cas de  $\text{K}_2\text{SnS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (cation  $\text{K}^+$  faiblement polarisant et présence de molécules d'eau), et l'existence de phases de formules identiques n'est possible que par une modification de coordination de l'étain. Ainsi les phases  $M_2^I\text{SnS}_3$  et  $M^{II}\text{SnS}_3$  existent avec la coordination 6 de l'étain, celles de formules  $M_4^I$  (ou  $M_2^{II}$ )  $\text{Sn}_4S_{10}$  n'ont jamais été rencontrées jusqu'à présent. Par contre il y a apparition d'une formulation originale  $\text{Na}_4\text{Sn}_3S_8$  (voisine de  $\text{Na}_4\text{Sn}_4S_{10}$  en composition) où l'étain associe deux types de coordination (IV et V) où le caractère plus covalent de la liaison Sn-S pourra se manifester.

Ces considérations basées sur les influences simultanées des éléments  $X$  et  $M$  suggèrent un classement des composés sulfurés du silicium, du germanium et de l'étain basé sur les types des liaisons X-S et M-S qui rend compte des divers arrangements rencontrés. Ce classement qui résume l'ensemble des résultats rassemblés dans ce mémoire est présenté dans le Tableau XI.

## References

1. S. S. BATSANOV, *Russ. Chem. Rev.* **37**, 332-351 (1968).
2. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 925-946 (1969).
3. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **26**, 1046-1048 (1970).
4. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751-767 (1976).
5. L. PAULING ET M. L. HUGGINS, *Z. Kristallogr.* **87**, 205-238 (1934).
6. L. PAULING, "Nature of the Chemical Bond," Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. (1960).
7. E. ZINTL ET K. LOOSEN, *Z. Phys. Chem.* **147A**, 301 (1935).
8. W. BUSSEN, H. FISHER, ET E. GRUNER, *Naturwissenschaften* **23**, 740(1935).
9. C. T. PREWITT ET H. S. YOUNG, *Science* **149**, 3683, 535-537 (1965).
10. W. H. ZACHARIASEN, *Z. Kristallogr.* **67**, 226 (1928).
11. G. DITTMAN ET H. SHÄFER, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31**, 2060-2063 (1975).
12. I. OFTEDAL, *Z. Phys. Chem.* **134**, 301 (1928).

13. A. CADE, M. RIBES, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **274**, 1054–1056 (1972).
14. R. DUMAIL, M. RIBES, ET E. PHILIPPOT, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **271**, 1456–1459 (1970).
15. J. OLIVIER-FOURCADE, Thèse de Doctorat ès Sciences, AO 12321, Montpellier (1976).
16. M. RIBES, Thèse de Doctorat ès Sciences, AO 4600, Montpellier (1970).
17. M. RIBES ET M. MAURIN, *Rev. Chim. Miner.* **7**, 75–86 (1970).
18. J. C. JUMAS, Thèse de Doctorat ès Sciences, AO 11054, Montpellier (1975).
19. J. C. JUMAS, M. RIBES, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **272**, 1811–1813 (1971).
20. J. C. JUMAS, M. RIBES, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **275**, 269–272 (1972).
21. M. KHANAFAER, J. RIVET, ET J. FLAHAUT, *Bull. Soc. Chim.* **12**, 2670–2676 (1974).
22. M. RIBES, J. OLIVIER-FOURCADE, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *J. Solid State Chem.* **8**, 195–205 (1973).
23. E. PHILIPPOT, M. RIBES, ET O. LINDQVIST, *Rev. Chim. Miner.* **8**, 477–489 (1971).
24. G. EULENBERGER ET D. MÜLLER, *Z. Naturforsch. B* **29**, 118 (1974).
25. J. C. JUMAS, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *J. Solid State Chem.* **14**, 152–159 (1975).
26. J. RIVET, *Ann. Chim.* **10**, 243–270 (1965).
27. E. PARTHE ET J. GARIN, *Mh. Chem.* **102**, 1197–1208 (1971).
28. J. OLIVIER-FOURCADE, E. PHILIPPOT, M. RIBES, ET M. MAURIN, *Rev. Chim. Miner.* **9**, 757–770 (1972).
29. J. FENNER ET D. MOOTZ, *Naturwissenschaften* **61**, 127 (1974).
30. M. RIBES, J. OLIVIER-FOURCADE, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30**, 1391–1395 (1974).
31. M. KHANAFAER, J. RIVET, ET J. FLAHAUT, *Bull. Soc. Chim.* **3**, 859–862 (1973).
32. W. MARK, O. LINDQVIST, J. C. JUMAS, ET E. PHILIPPOT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30**, 2620–2629 (1974).
33. S. YAMAOKA ET B. OKAI, *Mater. Res. Bull.* **5**, 789–794 (1970).
34. D. MOOTZ ET H. PUHL, *Acta Crystallogr.* **23**, 471–476 (1967).
35. J. C. JUMAS, J. OLIVIER-FOURCADE, F. VERMOT-GAUD-DANIEL, M. RIBES, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *Rev. Chim. Miner.* **11**, 13–26 (1974).
36. B. KREBS ET W. SCHIWY, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **398**, 63–71 (1973).
37. G. ROCKTÄSCHEL, W. RITTER, ET A. WEISS, *Z. Naturforsch. B* **19**, 958 (1964).
38. H. VINCENT, Thèse de Doctorat ès Sciences, Grenoble (1975).
39. J. J. LEMLEY, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30**, 549 (1974).
40. R. DUMAIL, M. RIBES, ET E. PHILIPPOT, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **272**, 303–306 (1971).
41. J. IGLESIAS ET H. STEINFINK, *J. Solid State Chem.* **3**, 75–82 (1971).
42. H. VINCENT, E. F. BERTAUT, W. H. BAUR, ET R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Ser. B* **32**, 1749–1755 (1976).
43. A. MICHELET, Thèse de Doctorat ès Sciences, Paris (1972).
44. H. VINCENT ET G. PERRAULT, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **94**, 551–555 (1971).
45. E. PHILIPPOT, M. RIBES, ET M. MAURIN, *Rev. Chim. Miner.* **8**, 99–109 (1971).
46. K. SUSA ET H. STEINFINK, *J. Solid State Chem.* **3**, 75–82 (1971).
47. TRANQUI-DUC, H. VINCENT, E. F. BERTAUT, ET VU VAN QUI, *Solid State Commun.* **7**, 641 (1969).
48. A. HARDY, G. PEREZ, ET J. SERMENT, *Bull. Soc. Chim. France*, 2638 (1965).
49. A. MICHELET, P. LARUELLE, ET J. FLAHAUT, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **262**, 753–755 (1966).
50. A. MAZURIER ET J. ETIENNE, *Acta Crystallogr. Ser. B* **30**, 759–762 (1974).
51. A. MICHELET, A. MAZURIER, G. COLLIN, P. LARUELLE, ET J. FLAHAUT, *J. Solid State Chem.* **13**, 65–76 (1975).
52. J. C. JUMAS, E. PHILIPPOT, F. VERMOT-GAUD-DANIEL, M. RIBES, ET M. MAURIN, *J. Solid State Chem.* **14**, 319–327 (1975).
53. N. WANG, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **9**, 424–431 (1974).
54. A. MICHELET, G. PEREZ, J. ETIENNE, ET M. DARRIET-DUALE, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **271**, 513–515 (1970).
55. A. MAZURIER ET J. ETIENNE, *Acta Crystallogr. Ser. B* **29**, 817–821 (1973).
56. S. JAULMES, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30**, 2283–2285 (1974).
57. H. HAHN, H. SCHULZE, ET L. SECHSER, *Naturwissenschaften* **52**, 451 (1965).
58. O. GOROCHOV ET J. FLAHAUT, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **264**, 2153–2155 (1967).
59. J. C. BOVIN, D. THOMAS, ET G. TRIDOT, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **264**, 1286–1289 (1967).
60. J. SERMENT, G. PEREZ, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim.* **2**, 561–566 (1968).
61. B. KREBS ET J. MANDT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **388**, 193 (1972).
62. K. SUSA ET H. STEINFINK, *Inorg. Chem.* **10**, 1754–1756 (1971).
63. S. POHL ET B. KREBS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **424**, 265–272 (1976).

64. B. KREBS, S. POHL, ET W. SCHIWY, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **393**, 241–252 (1972).
65. W. SCHIWY, C. BLUTAU, D. GÄTHJE, ET B. KREBS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **412**, 1–10 (1975).
66. W. SCHIWY, S. POHL, ET B. KREBS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **402**, 77–86 (1973).
67. W. SHÄFER ET R. NITSCHKE, *Mater. Res. Bull.* **9**, 645–654 (1974).
68. R. NITSCHKE, D. F. SARGENT, ET D. WILD, *J. Cryst. Growth* **1**, 52 (1967).
69. G. CHAPUIS ET A. NIGGLI, *Acta Crystallogr. Sect. B* **28**, 1626–1628 (1972).
70. J. ALLEMAND ET M. WINTENBERGER, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **93**, 14–17 (1970).
71. J. FRANÇOTTE, J. MOREAU, R. OTTENBURGS, ET C. LEVY, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **88**, 664 (1965).
72. E. PARTHE, K. YVON, ET R. H. DEITCH, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 1164–1174 (1969).
73. C. L. TESKE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **419**, 67–76 (1976).
74. L. O. BROCKWAY, *Z. Kristallogr.* **89**, 434 (1934).
75. G. H. MOH ET J. OTTEMANN, *Neues Jahrb. Mineral., Abh.* **99**, 1 (1962).
76. H. HAHN ET H. SCHULZE, *Naturwissenschaften* **52**, 426 (1965).
77. G. H. MOH, *Neues Jahrb. Mineral., Abh.* **94**, 1125 (1960).
78. H. HAHN ET G. STRICK, *Naturwissenschaften* **54**, 42 (1967).
79. C. I. TESKE ET O. VETTER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **426**, 281 (1976).
80. G. COLLIN ET P. LARUELLE, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **94**, 175 (1971).
81. G. COLLIN, J. ETIENNE, J. FLAHAUT, M. GUITTARD, ET P. LARUELLE, *Rev. Chim. Miner.* **10**, 225–238 (1973).
82. G. COLLIN ET P. LARUELLE, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **270**, 410–412 (1970).
83. N. WANG, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **4**, 166–171 (1975).
84. D. W. J. CRUICKSHANK, *J. Chem. Soc.* 5486–5504 (1961).
85. J. SALA-PALA ET J. E. GUERCHAIS, *J. Mol. Struct.* **6**, 165–179 (1970).
86. A. HARDY, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **91**, 111–115 (1968).
87. A. VOS ET E. H. WIEBENGA, *Acta Crystallogr.* **8**, 217–223 (1955).
88. N. RYSANER, P. LARUELLE, ET A. KATTY, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 692–696 (1976).
89. R. J. GILLESPIE “Molecular Geometry,” pp. 24–69, Van Nostrand–Reinhold, New York (1972).
90. H. BRASSEUR ET L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 2886 (1938).
91. G. EULENBERGER, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 3059–3063 (1976).
92. J. FENNER ET D. MOOTZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **427**, 123–130 (1976).
93. J. C. JUMAS ET Coll. (en cours de rédaction).
94. D. S. URCH, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25**, 771–777 (1963).