

Thanks are due to Dr A. E. Smith for the use of certain unpublished data and for financial support from the National Research Council of Canada and the Esso Research and Engineering Company.

#### References

- BROADHURST, M. G. (1962). *J. Res. Nat. Bur. Stds.* **66A**, 241–8.  
 CRISSMAN, J. M., PASSAGLIA, E., EBY, K. Y. & COLSON, J. P. (1970). *J. Appl. Cryst.* **3**, 194–5.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Vol. I, p. 532. Birmingham: Kynoch Press.  
 MATHISEN, H., NORMAN, N. & PEDERSEN, B. F. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 127–135.

- MÜLLER, A. & LONSDALE, K. (1948). *Acta Cryst.* **1**, 129–131.  
 NORMAN, N. & MATHISEN, H. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 1043.  
 NORMAN, N. & MATHISEN, H. (1961a). *Acta Chem. Scand.* **15**, 1755–60.  
 NORMAN, N. & MATHISEN, H. (1961b). *Acta Chem. Scand.* **15**, 1747–54.  
 NYBURG, S. C. & LÜTH, H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2992–2995.  
 SHEARER, H. M. M. & VAND, V. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 379–384.  
 SMITH, A. E. (1953). *J. Chem. Phys.* **21**, 2229–31.  
 SMITH, A. E. (1972). Private communication.  
 TEARE, P. W. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 294–300.  
 WYCKOFF, R. W. G. (1966). *Crystal Structures*. Vol. 5, p. 590. New York: Wiley-Interscience.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 352

## Structure Cristalline du Sulfure d'Erbium-Gallium, Er<sub>3</sub>GaS<sub>6</sub>

PAR S. JAULMES ET P. LARUELLE

Laboratoire de Physique de la Faculté de Pharmacie de Paris, 4 Avenue de l'Observatoire, 75006-Paris, France

(Reçu le 10 octobre 1972, accepté le 20 octobre 1972)

Er<sub>3</sub>GaS<sub>6</sub> is orthorhombic, space group *Cmc*2<sub>1</sub>, with cell constants  $a=10.36$ ,  $b=13.12$ ,  $c=6.40$  Å and  $Z=4$ . The crystal structure has been determined from integrated Weissenberg data using Patterson and Fourier syntheses and refined by a least-squares method. The final  $R$  value is 0.079 for 506 reflexions. The erbium atoms have a sevenfold coordination.

### Introduction

Lors de l'étude des systèmes L<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (L=lanthanide+Y) trois séries de composés définis ont été mises en évidence.

— La première, de composition L<sub>10/3</sub>Ga<sub>6</sub>S<sub>14</sub>, existe pour le lanthane et le cérium. Ces composés sont quadratiques et se rattachent à la formule A<sub>4</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>X<sub>14</sub>. Les sites B et C sont tétraédriques et ici la coordinence de A est toujours de 8 (Lozac'h, Guittard & Flahaut, 1972).

— La deuxième série a la composition L<sub>6</sub>Ga<sub>10/3</sub>S<sub>14</sub>; elle existe du lanthane au terbium inclus et pour l'yttrium. Ces composés sont hexagonaux et se rattachent à la formule cristallographique L<sub>6</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>X<sub>14</sub> déjà connue (De Saint-Giniez, Laruelle & Flahaut, 1968). Des séries isotopes existent si le gallium est remplacé par de l'aluminium ou de l'indium et le soufre par du sélénium (Patrie & Guittard, 1969). Dans ces composés, le gallium occupe totalement le site C tétraédrique et partiellement le site B octaédrique avec trois liaisons courtes presque coplanaires et trois liaisons plus longues. La coordinence de l'élément L est de huit avec la huitième liaison L-X plus longue que les sept premières (Flahaut & Laruelle, 1970).

— La troisième série a la composition L<sub>3</sub>GaS<sub>6</sub> pour L=Dy, Ho, Er et Y (Lozac'h, Jaulmes & Guittard,

1971). Cette nouvelle phase orthorhombique n'apparaît pas avec les sulfures des autres métaux du groupe du gallium: on ne l'observe ni avec l'aluminium, ni avec l'indium. On ne l'obtient pas, non plus, en remplaçant le soufre par du sélénium, ni avec les autres terres rares.

Avec les terres rares de numéro atomique plus élevé, des combinaisons ternaires soufrées sont obtenues avec l'aluminium (Guittard, 1972, communication personnelle) ou avec le gallium, mais elles ne sont plus isotopes. Dans ces derniers composés, la question des coordinences de l'aluminium ou du gallium d'une part, et de la terre rare associée d'autre part, est posée. Les dérivés de l'aluminium ont une structure encore inconnue et nous décrivons ici celle des composés L<sub>3</sub>GaS<sub>6</sub>.

### Détermination de la maille

Un monocristal de Er<sub>3</sub>GaS<sub>6</sub>\* a été étudié par la méthode de Weissenberg. La maille est orthorhombique avec les paramètres:

$$\begin{aligned} a &= 10,36 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 13,12 \pm 0,01 \\ c &= 6,40 \pm 0,01 \end{aligned}$$

\* Cristal préparé par Mademoiselle A. M. Lozac'h.

Ces paramètres résultent de l'affinement par la méthode des moindres carrés de neuf raies du diagramme de poudre. Les extinctions systématiques conduisent à trois groupes d'espace possibles:  $Cmcm$ ,  $Cmc2_1$  et  $C2cm$ .

La densité expérimentale est 5,82. Il y a donc quatre groupements formulaires par maille.

### Données expérimentales

Le cristal utilisé est une masse transparente, beige rosée, sans forme géométrique bien définie et dont les dimensions extrêmes varient entre 150 et 210  $\mu\text{m}$  suivant la direction d'observation. Il est placé dans une chambre de Weissenberg de telle façon que la direction du paramètre  $a$  soit parallèle à l'axe de rotation de la chambre. Huit strates:  $0kl$  à  $7kl$  sont enregistrées sur

films superposés en équi-inclinaison et avec le dispositif d'intégration de Wiebenga (radiation  $K\alpha$  du molybdène). Les intensités de 506 réflexions, mesurées au densitomètre sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, puis mises à l'échelle absolue par la méthode de Wilson.

Le coefficient d'absorption linéaire pour  $\text{Er}_3\text{GaS}_6$  étant:

$$\mu = 342,3 \text{ cm}^{-1}$$

il a été nécessaire d'effectuer sur les mesures des corrections d'absorption. Parce que sa forme était très irrégulière et que les polyèdres convexes essayés pour le représenter n'ont pas donné de résultats satisfaisants, les corrections d'absorption appliquées à ce cristal isodiamétrique mais irrégulier sont celles que l'on appliquerait à une sphère de même matériau de 90  $\mu\text{m}$  de rayon ( $\mu R = 3,1$ ) et les facteurs de correction sont tirés de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

### Détermination de la structure

L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle a permis d'abord de choisir le groupe d'espace  $Cmc2_1$  entre les trois groupes possibles qui avaient été déduits des règles d'extinction, pour ce cristal. On observe en effet une accumulation de pics sur les droites de symbole  $x00$  et  $0y0$  (Buerger, 1967) et surtout dans le plan  $xy\frac{1}{2}$  et peu de pics dans les plans  $0yz$  et  $x0z$  ce qui permet d'éliminer les deux autres groupes spatiaux.

L'interprétation de cette fonction de Patterson donne les coordonnées  $x$  et  $y$  d'un atome (8b) d'erbium. La troisième coordonnée est arbitraire et on l'a prise égale à 0,25. La structure a ensuite été résolue par la méthode de l'atome lourd: la densité électronique calculée avec les phases de l'erbium détermine la position du deuxième atome d'erbium (4a), du gallium (4a) et de deux atomes de soufre [S(1) et S(2) en 8b]. Les deux derniers atomes de soufre [S(3) et S(4) en 4a] ont été trouvés sur des sections de Fourier des différences ( $F_o - F_c$ ).

Les affinements par la méthode des moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de structure  $y$  sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par Cromer & Waber (1965) pour l'erbium, le gallium et le soufre. Après cinq cycles d'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique

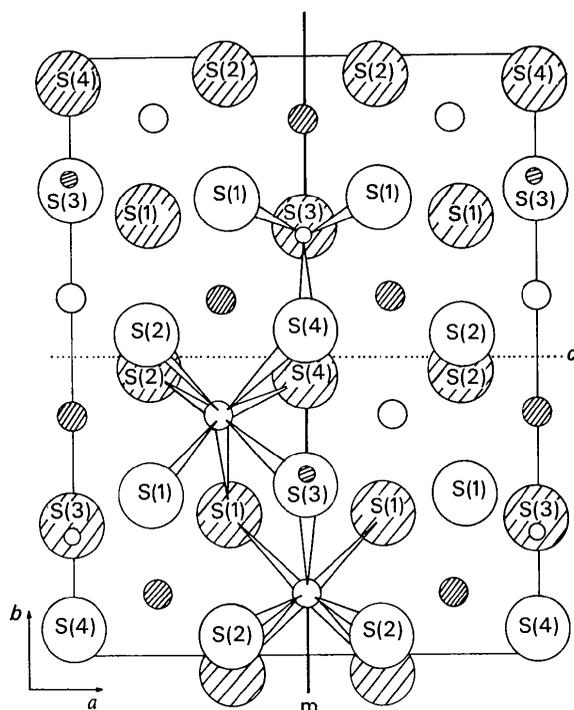


Fig. 1. Projection de la maille parallèlement à la direction  $[001]$ . Les plus grands cercles représentent les atomes de soufre, les plus petits ceux de gallium. Les atomes de cote  $z$  la plus faible sont hachurés.

Tableau 1. Coordonnées des atomes de  $\text{Er}_3\text{GaS}_6$  et facteurs d'agitation thermique isotrope avec leurs écarts-types entre parenthèses

	Positions	$x$	$y$	$z$	$B$
Er(1)	8b	0,1849 (3)	0,1000 (2)	0,25	0,50 (4)
Er(2)	4a	0	0,4017 (3)	0,1614 (6)	0,88 (6)
Ga	4a	0	0,2015 (6)	0,787 (1)	0,5 (1)
S(1)	8b	0,342 (3)	0,232 (1)	0,471 (3)	1,4 (3)
S(2)	8b	0,163 (2)	0,469 (9)	0,461 (3)	0,9 (2)
S(3)	4a	0	0,220 (1)	0,435 (3)	0,4 (2)
S(4)	4a	0	0,957 (2)	0,440 (4)	1,2 (4)

isotrope, le facteur d'incertitude atteint la valeur  $R=0,079$  pour 506 réflexions non pondérées.\*

### Description de la structure

Le Tableau 1 montre que les atomes de soufre ont tous une cote  $z$  voisine de 0,45. Ils se trouvent donc placés dans des couches perpendiculaires à  $c$ . La projection de la maille cristalline, parallèlement à cette direction, est représentée sur la Fig. 1. Les atomes de gallium et d'erbium se trouvent entre les couches de soufre et eux aussi pratiquement dans des plans perpendiculaires à la direction [001].

Le gallium est sensiblement au centre d'un tétraèdre de soufre GaS<sub>4</sub>. Ces tétraèdres sont isolés les uns des autres dans l'édifice cristallin. Trois distances Ga-S sont voisines de 2,25 Å, la quatrième est égale à 2,30 Å. Ces valeurs sont celles que l'on rencontre habituellement dans ce type de composés (Goodyear & Steigmann, 1963).

L'atome d'erbium 2 est à l'intérieur d'un polyèdre formé par sept atomes de soufre ErS<sub>7</sub>. Six distances Er-S sont voisines de 2,7 Å. Ces six atomes de soufre déterminent un prisme à bases triangulaires dont les bases sont parallèles au plan (100). Le septième atome

\* La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à la National Lending Library (Publication Supplémentaire N° SUP30029). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tableau 2. Distances interatomiques et leurs écarts-types, compte tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille (Å)

		Multiplicité
Er(1)-S(1)	2,77 (2)	1
Er(1)-S(2)	2,59 (2)	1
Er(1)-S(3)	2,75 (1)	1
Er(1)-S(4)	2,86 (2)	1
Er(1)-S(1)	2,85 (1)	1
Er(1)-S(2)	2,69 (2)	1
Er(1)-S(4)	2,94 (2)	1
Er(2)-S(1)	2,69 (2)	2
Er(2)-S(2)	2,72 (2)	2
Er(2)-S(2)	2,71 (2)	2
Er(2)-S(3)	2,96 (2)	1
Ga-S(1)	2,20 (2)	2
Ga-S(3)	2,27 (2)	1
Ga-S(4)	2,30 (2)	1

de soufre, plus éloigné (distance Er-S=2,96 Å), se trouve en avant de l'une des faces latérales du prisme et situé sur la perpendiculaire à cette face passant par l'atome d'erbium. L'atome d'erbium 1 a le même environnement, toutefois comme le montre les valeurs des distances Er(1)-S du Tableau 2, ce polyèdre est plus irrégulier que dans le premier cas. Les distances Er-S sont celles que l'on trouve habituellement dans les sulfures mixtes contenant de l'erbium (Carré & Laruelle, 1973). Les polyèdres de coordination de l'erbium ErS<sub>7</sub> sont liés entre eux par 2 ou 3 atomes de soufre mis en commun.

Les distances soufre-soufre valent en moyenne 3,56 Å. Elles sont normales (Carré & Laruelle, 1973).

### Conclusion

La série de composés L<sub>3</sub>GaS<sub>6</sub> qui vient d'être étudiée n'existe que pour le dysprosium, l'holmium, l'erbium et l'yttrium. Ces quatre éléments possèdent habituellement dans leurs composés soufrés une coordinence sept. Les terres rares plus légères ont une coordinence supérieure à sept et les terres rares plus lourdes une coordinence de six. Ceci explique, sans doute, le fait que L<sub>3</sub>GaS<sub>6</sub> n'existe que pour Dy, Ho, Er et Y.

Quant au comportement du gallium à coordinence tétraédrique, il est tout à fait normal.

### References

- BUERGER, M. J. (1967). *Vector Space*, p. 204. New York: Wiley.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CARRÉ, D. & LARUELLE, P. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 70-73.
- CROMER, D. T. & WABER, J. L. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- DE SAINT-GINIEZ, D., LARUELLE, P. & FLAHAUT, J. (1968). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **267**, 1029-1032.
- FLAHAUT, J. & LARUELLE, P. (1970). *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, pp. 109-123.
- GOODYEAR, J. & STEIGMANN, G. A. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 946-949.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- LOZAC'H, A. M., GUITTARD, M. & FLAHAUT, J. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris. Sér. C*, **275**, 809-812.
- LOZAC'H, A. M., JAULMES, S. & GUITTARD, M. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **272**, 1123-1126.
- PATRIE, M. & GUITTARD, M. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **268**, 1136-1138.