

- METZ, B. & WEISS, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1088–1093.
- MORAS, D., METZ, B., HERCEG, M. & WEISS, R. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 551–555.
- MORAS, D., METZ, B. & WEISS, R. (1973a). *Acta Cryst.* **B29**, 383–388.
- MORAS, D., METZ, B. & WEISS, R. (1973b). *Acta Cryst.* **B29**, 388–395.
- MORAS, D. & WEISS, R. (1973a). *Acta Cryst.* **B29**, 396–399.
- MORAS, D. & WEISS, R. (1973b). *Acta Cryst.* **B29**, 400–403.
- MORAS, D. & WEISS, R. (1973c). *Acta Cryst.* **B29**, 1059–1063.
- MUKUOLU, J. A. A., PAYNE, D. S. & SPEAKMAN, J. C. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 1443–1445.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS5*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- WARREN, R. C., MCCONNELL, J. F. & STEPHENSON, N. C. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1402–1407.
- WILLIAMS, R. J. & WATSON, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 788–796.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 759

Structure Cristalline de $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

PAR ALAIN MAZURIER ET JEAN ETIENNE

Laboratoires de Physique et de Chimie Minérale (L.A. CNRS n° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France

(Reçu le 23 novembre 1973, accepté le 4 décembre 1973)

$\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ is trigonal, space group $R3c$ with triple hexagonal unit-cell constants $a = 19.40$ (3), $c = 8.10$ (3) Å and $Z = 6$. The crystal structure has been determined from STOE manual diffractometer data, using Patterson and Fourier syntheses and refined by a least-squares method. This structure is built up of GeS_4 tetrahedra and sulphur prisms around the lanthanum atoms. Some of these prisms are regular and stacked along the Oz direction and the others are irregular and form helical chains around the ternary screw axis. The connexion between these two groups of sulphur prisms is effected by the GeS_4 tetrahedra.

Introduction

Une nouvelle famille de combinaisons sulfurées de terres rares, de formule générale $\text{Ln}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ou $\text{Ln}_4(\text{GeS}_4)_3$ a été mise en évidence par Michelet, Laruelle & Flahaut (1966). Ces composés n'existent que du lanthane au gadolinium.

Les cristaux de $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ sont obtenus par union du sulfure de lanthane La_2S_3 avec les quantités voulues de germanium et de soufre. On opère en ampoule de silice scellée sous vide. Le chauffage est conduit progressivement, d'abord vers 550°C pour réaliser la fixation du soufre, puis par paliers successifs jusqu'à 1050°C . La durée totale de la préparation est d'une semaine environ. Les produits obtenus se présentent sous forme de masses cristallines à facettes brillantes.

Données cristallographiques

Nous avons choisi un cristal présentant une forme régulière sensiblement isodiamétrique de $200\mu\text{m}$. Ce cristal est étudié par des clichés de Weissenberg et de précession en utilisant la raie $K\alpha$ du molybdène.

Les réflexions observées sur les films de Weissenberg obéissent aux conditions :

$$\begin{aligned} -h + k + l &= 3n \\ h\bar{h}0l &= 2n. \end{aligned}$$

Le réseau est donc rhomboédrique, groupes spatiaux $R3c$ ou $R\bar{3}c$, avec les paramètres suivants, affinés par

la méthode des moindres carrés, pour la maille hexagonale triple :

$$\begin{aligned} a &= 19,40 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c &= 8,10 \pm 0,03 \text{ \AA} \end{aligned}$$

ou : $a = 11,53$ Å et $\alpha = 114,42^\circ$ en notation rhomboédrique.

En introduisant six masses formulaires par maille hexagonale triple, nous sommes conduits à adopter une densité théorique de $4,36 \text{ g cm}^{-3}$ en bon accord avec la densité mesurée de $4,29 \text{ g cm}^{-3}$.

L'application du test de Wilson (1949) nous donne la valeur 0,765 pour q [$q = (\sum |F|/n)^2 / \sum |F|^2/n$] ce qui est très proche de la valeur théorique (0,785) obtenue pour une structure non centrée. Le groupe spatial est donc le groupe non centré $R3c$.

Données expérimentales

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd : les pics de la fonction de Patterson nous ont permis de déterminer les positions des deux atomes de lanthane. Le premier se trouve en position 6(a). Les deux coordonnées relatives attribuées au second lanthane d'après la fonction de Patterson correspondant à la position générale 18(b) diffèrent de moins de 0,01 des valeurs trouvées à la fin de l'affinement.

Les phases données par les positions des deux atomes de lanthane indépendants permettent de calculer une série de Fourier des différences ($F_o - F_c$) dans la-

quelle l'atome de germanium apparaît. L'ensemble des métaux fournit alors, de la même façon, les coordonnées des quatre atomes de soufre indépendants.

L'affinement est effectué sur ordinateur UNIVAC 1110 à Orsay avec le programme de Busing, Martin & Levy (1962) et se stabilise à un indice $R=0,092$ en utilisant les 941 réflexions ayant un facteur de structure supérieur à 70, la réflexion la plus intense ayant un facteur de structure supérieur à 888 (On disposait au total de 1013 réflexions mesurées). Nous avons alors effectué une correction d'absorption sphérique [avec un μR de 1,80 et des facteurs de correction d'absorption A^* donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1967)], compte tenu de la forme sensiblement isodiamétrique du cristal utilisé, et éliminé une cinquantaine de réflexions faibles (facteurs de structure inférieurs à 150). L'affinement poursuivi dans ces conditions, avec 894 réflexions, a permis d'abaisser la valeur de l'indice R à 0,063.

L'attribution de facteurs d'agitation thermique anisotropes à tous les atomes abaisse R à la valeur 0,052. Cependant les déterminants des matrices fournies par les coefficients β_{ij} de plusieurs atomes étant négatifs, nous avons dû conserver les facteurs d'agitation thermique isotropes pour tous les atomes. Ces difficultés semblent s'expliquer, en partie, par une correction d'absorption imparfaite puisque celle-ci a été réalisée sur un modèle trop simplifié du cristal.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes sont groupées

dans le Tableau 1. Les écarts types sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30309, 17 pp., 1 microfiche). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

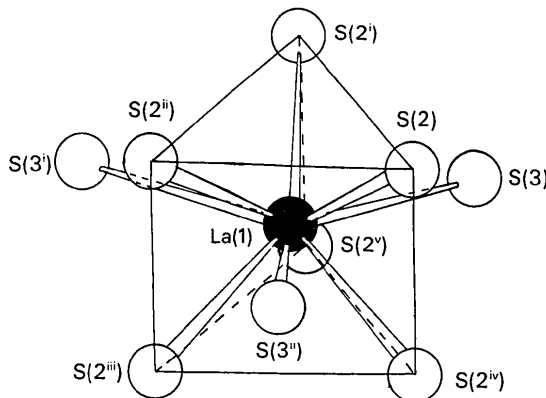


Fig. 1. Environnement de l'atome La(1).

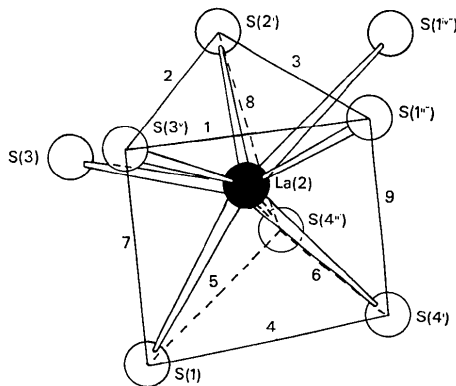


Fig. 2. Environnement de l'atome La(2).

Tableau 1. Paramètres des coordonnées relatives des atomes et leurs écarts types (entre parenthèses)

		x	y	z	B
La(1)	6 (a)	0,0000	0,0000	0,0000	0,3224
La(2)	18 (b)	0,0030 (1)	0,2307 (1)	0,2028 (3)	0,6034
Ge	18 (b)	0,2000 (2)	0,1875 (1)	0,1523 (5)	0,1343
S(1)	18 (b)	0,1549 (4)	0,3789 (4)	0,1618 (9)	0,4940
S(2)	18 (b)	0,1246 (4)	0,0643 (4)	0,2511 (9)	0,4478
S(3)	18 (b)	0,1145 (4)	0,2005 (4)	0,9974 (9)	0,2502
S(4)	18 (b)	0,3960 (4)	0,0593 (4)	0,1817 (9)	0,3490

Tableau 2. Distances interatomiques dans $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (Å)

Environnement de Ge		Environnement de La(1)		Environnement de La(2)	
Ge-S(1 ^{11''})	2,19	La(1)-S(2)	} 2,91	La(2)-S(4 ¹)	2,86
Ge-S(2)	2,23	La(1)-S(2 ¹)		La(2)-S(2 ¹)	2,91
Ge-S(3)	2,19	La(1)-S(2 ¹¹)		La(2)-S(1)	2,93
Ge-S(4 ^{11''})	2,20	La(1)-S(2 ^{11''})	} 2,90	La(2)-S(4 ^{11''})	2,98
		La(1)-S(2 ^{1v})		La(2)-S(3)	3,00
		La(1)-S(2 ^{''})		La(2)-S(1 ^{11''})	3,02
		La(1)-S(3)	} 3,38	La(2)-S(3 ^v)	3,09
		La(1)-S(3 ¹)		La(2)-S(1 ^{1v''})	3,53
		La(1)-S(3 ¹¹)			

La nomenclature adoptée pour les atomes est la suivante:

- () x, y, z
- (ⁱ) $\bar{y}, x-y, z$
- (ⁱⁱ) $y-x, \bar{x}, z$
- (ⁱⁱⁱ) $\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}+z$
- (^{iv}) $x, x-y, \frac{1}{2}+z$
- (^v) $y-x, y, \frac{1}{2}+z$
- () (000) +
- (¹) ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$) +
- (^{''}) ($\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$) +

Description de la structure

Les distances interatomiques et la nomenclature d'écriture des atomes sont données par le Tableau 2.

L'atome de lanthane La(1) situé sur l'axe ternaire aux cotes 0,00 et 0,50, est au centre d'un prisme quasi-régulier à bases triangulaires formées par des atomes de soufre S(2): ces deux bases sont équilatères et se déduisent, en orientation, l'une de l'autre, par une rotation de $2,14^\circ$ autour de l'axe ternaire. De plus, trois atomes de soufre S(3) se trouvent dans la section droite du prisme, qui passe par le lanthane La(1), en avant de chaque face latérale (Fig. 1). Les liaisons les plus courtes, de longueur normale, sont celles reliant

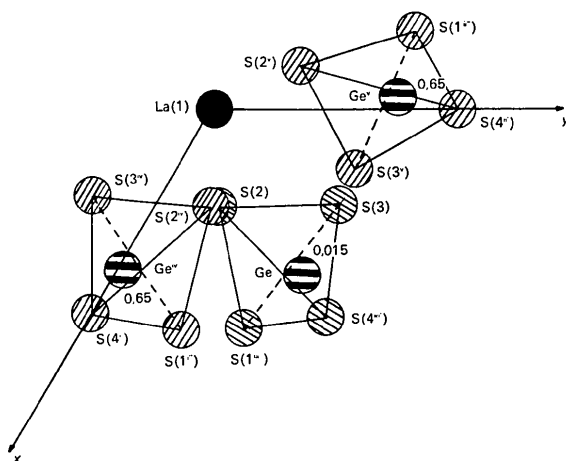


Fig. 3. Projection des tétraèdres GeS_4 parallèlement à l'axe c (les cotes des atomes de Ge sont indiquées).

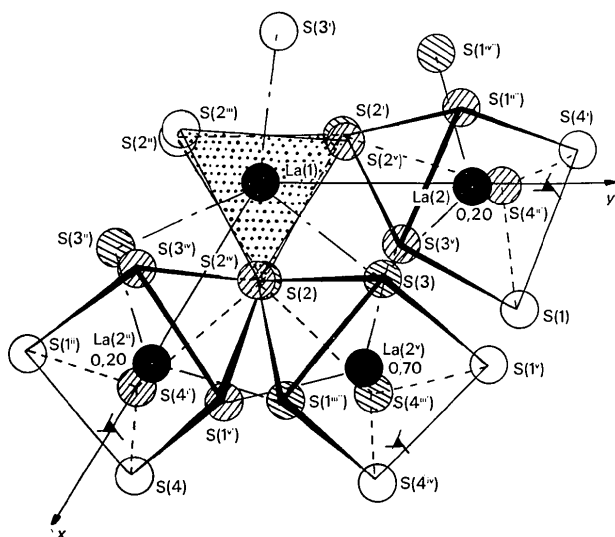


Fig. 4. Projection parallèle à l'axe c des prismes entourant les atomes de lanthane. (Les atomes de soufre hachurés correspondent à trois des tétraèdres GeS_4 proches de l'origine, les cotes des atomes La(2) sont indiquées.)

l'atome de lanthane La(1) aux atomes de soufre S(2) situés aux sommets du prisme (moyenne de $2,90 \text{ \AA}$), alors que les liaisons le reliant aux atomes de soufre S(3) sont beaucoup plus lâches (moyenne de $3,38 \text{ \AA}$). La coordination de cet atome de lanthane La(1) est donc de 9. L'interaction correspondant aux trois liaisons La(1)–S(3) est certainement plus faible.

Quant à l'atome de lanthane La(2) (Fig. 2), son environnement peut être grossièrement assimilé à un prisme déformé à bases triangulaires formées par des atomes de soufre S(1ⁱⁱⁱ), S(2ⁱ) et S(3^v) d'une part et S(1), S(4ⁱ) et S(4ⁱⁱⁱ) d'autre part. Les côtés homologues (1 et 4), (2 et 5), (3 et 6) des deux bases triangulaires font dans ce prisme déformé des angles, respectivement de 5° , 13° et 20° . Il s'agit donc d'un prisme assez peu déformé. La génératrice moyenne est inclinée de 65° par rapport à la direction Oz . De plus, deux atomes de soufre S(3) et S(1ⁱⁱⁱ) se trouvent en avant de deux faces latérales du prisme. Tandis que la liaison La(2)–S(3) a une longueur normale ($3,00 \text{ \AA}$), la liaison La(2)–S(1ⁱⁱⁱ) est beaucoup plus longue ($3,53 \text{ \AA}$). Bien qu'habituellement, on n'admette pas qu'une liaison puisse s'établir, entre terre rare et soufre, à une si grande distance, il nous paraît nécessaire d'admettre que cet atome de soufre appartient à la sphère de coordination du lanthane La(2). Il existe bien un troisième atome de soufre S(4^{iv}) devant la troisième face latérale, mais la distance La(2)–S(4^{iv}) atteignant $3,73 \text{ \AA}$, il n'est pas possible de le considérer comme coordonné à l'atome de lanthane La(2). Dans ces conditions, cela amène à 8 la coordination de cet atome.

Chaque atome de germanium Ge, au centre d'un tétraèdre assez régulier d'atomes de soufre S(1ⁱⁱⁱ), S(2), S(3) et S(4ⁱⁱⁱ), présente la coordination 4 (Fig. 3).

Deux atomes de soufre S(2) et S(3) ont une coordination 4. Leur environnement est grossièrement tétraédrique:

S(2) est lié à un atome de germanium [distance Ge–S(2): $2,23 \text{ \AA}$] et à trois atomes de lanthane [deux La(1) et un La(2)]. Les distances La–S(2) ont une valeur moyenne de $2,91 \text{ \AA}$.

S(3) est lié à un atome de germanium [distance Ge–S(3): $2,19 \text{ \AA}$] et à trois atomes de lanthane [un La(1) et deux La(2)]. La distance La(1)–S(3) est de $3,38 \text{ \AA}$, les distances La(2)–S(3) ont une valeur moyenne de $3,04 \text{ \AA}$.

L'environnement de l'atome de soufre S(1) est beaucoup plus dissymétrique. Cet atome se trouve à l'intérieur d'une pyramide à base triangulaire d'atomes de lanthane et de germanium (trois atomes de lanthane La(2) et un atome de germanium Ge). Il échange trois liaisons de longueurs normales avec les atomes de la base S(1)–Ge = $2,19 \text{ \AA}$ et S(1)–La(2) = $2,95 \text{ \AA}$. Par contre, sa liaison avec le quatrième sommet est très longue: S(1)–La(2) = $3,53 \text{ \AA}$. Mais puisque cet atome de soufre ne se trouve pas dans le plan de base de la pyramide, il est nécessaire de faire intervenir cette liaison dans son environnement. Sa coordination est donc de 4.

Quant à l'atome de soufre S(4), sa coordinence est de 3. Il se trouve presque dans le plan d'un triangle formé d'un atome de germanium Ge et de deux atomes de lanthane La(2). Les liaisons ont des longueurs normales: $\text{S}(4)\text{-Ge} = 2,20 \text{ \AA}$ et $\text{S}(4)\text{-La}(2) = 2,92 \text{ \AA}$.

L'édifice structural de ces différents polyèdres de coordination est construit avec:

- des tétraèdres GeS_4 ne mettant pas d'atomes de soufre en commun; ils sont isolés les uns des autres et forment autour de chaque axe ternaire, à deux niveaux $[0,15 \text{ et } 0,65 + (0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3})]$, des groupes triangulaires qui assurent la cohésion de la structure (Fig. 3);

- des empilements de prismes quasi-réguliers à bases triangulaires de sommets S(2) entourant les atomes de lanthane La(1), prismes pour lesquels la base supérieure de l'un constitue la base inférieure de l'autre: les atomes de lanthane La(1) se trouvent sur les axes ternaires (Fig. 4);

- une sorte d'enceinte de prismes déformés correspondant au lanthane La(2), autour des prismes correspondant au lanthane La(1). Cette enceinte est composée de groupes triangulaires de prismes à deux niveaux $[0,20 \text{ et } 0,70 + (0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3})]$. D'un niveau à l'autre, les atomes de soufre S(3) et S(1) se trouvant dans le plan médian en face des faces latérales des prismes d'un niveau, constituent deux sommets de deux prismes voisins du niveau inférieur (Fig. 4).

Ces mêmes prismes déformés contenant La(2) forment des enchaînements hélicoïdaux en mettant en commun deux atomes: S(1) et S(4) constituant pour l'un une arête latérale et pour l'autre un côté de l'une des bases triangulaires. Ces enchaînements s'enroulent autour des axes ternaires hélicoïdaux (Fig. 5).

Les deux sortes de prismes, ceux contenant les atomes de lanthane La(1) et ceux contenant les atomes de lanthane La(2), s'articulent par les atomes de soufre S(2) et S(3).

Des quatre atomes de soufre liés tétraédriquement au germanium, deux appartiennent aux prismes quasi-réguliers correspondant à La(1) et tous appartiennent aux prismes déformés correspondant à La(2): S(1), S(3), S(4) appartiennent à un prisme et S(2) à un autre prisme, ce qui montre, comme nous le disions ci-dessus, que la cohésion de la structure est assurée par ces tétraèdres.

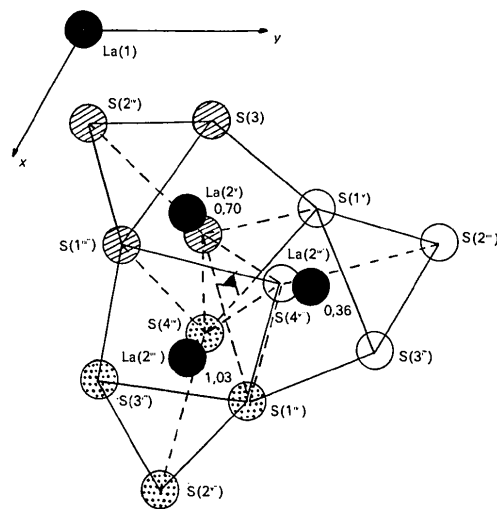


Fig. 5. Projection parallèle à l'axe c de l'enchaînement hélicoïdal des prismes entourant les atomes de lanthane La(2). Dans un souci de clarté, les atomes de soufre liés par le centre des faces des prismes ont été omis. Les S blancs correspondent au prisme entourant le La(2) à $z=0,36$. Les S hachurés correspondent au prisme entourant le La(2) à $z=0,70$. Les S pointés correspondent au prisme entourant le La(2) à $z=1,03$.

La formule de ce composé doit donc s'écrire $\text{La}_4(\text{GeS}_4)_3$ correspondant à un thio-orthogermanate de lanthane.

Nous remercions très vivement Mlle Michelet qui nous a fourni les cristaux et M le Professeur Jeannin qui nous a permis d'effectuer les mesures au diffractomètre dans son laboratoire.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- International Tables for X-ray Crystallography*. (1967). Vol. II, 2^e éd., pp. 302-305. Birmingham: Kynoch Press.
- MICHELET, A., LARUELLE, P. & FLAHAUT, J. (1966). *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **262**, 753-755.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318-321.