

manuscript. Enfin, JPD exprime sa gratitude au Fonds National (Belge) de la Recherche Scientifique pour le mandat dont il a bénéficié.

Références

AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2ème éd., Appendice, p. 52. Utrecht: Oosthoek.

CRUICKSHANK, D. W. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. London: Pergamon Press.

HOORNAERT, C., HESBAIN-FRISQUE, A. M. & GHOSEZ, L. (1975). *Angew. Chem. Int. Ed.* **14**, 569–570.

HOUTEKIE, M. (1977). Dissertation doctorale, Louvain-la-Neuve.

MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1974). *MULTAN 74, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre et Louvain-la-Neuve, Belgique.

NOTTÉ, P. (1976). Dissertation doctorale, Louvain-la-Neuve.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3437–3443

Die Kristallstruktur von LaCrS_3

VON KATSUO KATO UND ISAO KAWADA

National Institute for Researches in Inorganic Materials, Kurakake, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki-ken 300-31, Japan

UND TATSUO TAKAHASHI

RCA Research Laboratories, Inc., 971-2 Aza 4-go, Zushi-machi, Machida City, Tokyo 194-02, Japan

(Eingegangen am 27. Januar 1977; angenommen am 28. April 1977)

The structure of LaCrS_3 was determined on the basis of 2941 X-ray diffraction intensities from a twinned crystal. The approximate unit cell of a twin individual with the dimensions $a = 5.94$, $b = 17.2$, $c = 66.2$ Å, $\alpha = 90.3$, $\beta = 95.3$ and $\gamma = 90.0^\circ$ contains 64 formula units. The structure consists of alternating layers of LaS and CrS_2 parallel to (001). The LaS layers have a NaCl-like atomic arrangement and are piled with a stacking vector of $c/6$. The CrS_2 layers, each having a CdI_2 -like intralayer structure, are stacked with vector $-b/30 + c/6$. Ignoring the lack of strict commensurability between these layers, the structure is considered to be an OD twin of a member of maximum degree of order of a family of OD structures consisting of two kinds of layers. The conventional R values range from 0.050 to 0.167 for various groups of reflexions.

Einführung

Die vorliegende Verbindung wurde von Takahashi, Oka, Yamada & Ametani (1971) im Rahmen ihrer Arbeiten über die Synthese der Verbindungsreihe LaMS_3 mit $M = \text{Cr, Mn, Fe}$ oder Co hergestellt. Sie gaben die Analysenwerte La 48,14, Cr 18,07 und S 33,72% an, die mit der Zusammensetzung LaCrS_3 sehr gut übereinstimmen. Die von ihnen gemessene Dichte beträgt $4,45 \text{ g cm}^{-3}$. Die hier untersuchten Kristalle stammen aus ihrem Arbeitsmaterial.

Experimentelles

Die Schwenkaufnahme ($\text{Cu } K\alpha$) um die b -Achse ist dadurch ausgezeichnet, (1) dass auf den Schichtlinien mit $k \neq 0(\text{mod } 3)$ und $k \neq 0(\text{mod } 5)$ überhaupt keine

oder nur sehr wenige schwache Reflexe existieren. Obwohl die Weissenberg-Aufnahmen ($k = 0, 3, 5, 6, 9, 10, 12$ und 15 mit $\text{Cu } K\alpha$; $h = 0, 1, 2$ und 3 mit $\text{Mo } K\alpha$) wegen der Verzwilligung des Kristalls nach $[010]$ einigermaßen kompliziert waren, liessen sich die meisten hierauf registrierten Reflexe anhand eines Gitters mit $a = 5,94$, $b = 17,2$, $c = 66,2$ Å, $\alpha = 90,3$, $\beta = 95,3$ und $\gamma = 90,0^\circ$ im wesentlichen ganzzahlig indizieren (Fig. 1). Der Näherungscharakter dieses Gitters, auf den später eingegangen wird, war allerdings an den Reflexreihen $h, 15, l$ auf den Originalaufnahmen schon erkennbar. Für die Reflexe des angenommenen Gitters gelten folgende Regelmässigkeiten: (2) Die Reflexe hkl mit $h + k \equiv 1(\text{mod } 2)$ sind systematisch ausgelöscht. (3) Unter den Reflexen hkl mit $k \equiv 0(\text{mod } 3)$ sind diejenigen mit $l \neq 0(\text{mod } 6)$ nicht vorhanden. (4) Unter den Reflexen hkl mit $k \equiv 0(\text{mod } 5)$ sind diejenigen mit $l \neq k/5(\text{mod } 6)$ nicht vorhanden. Mit

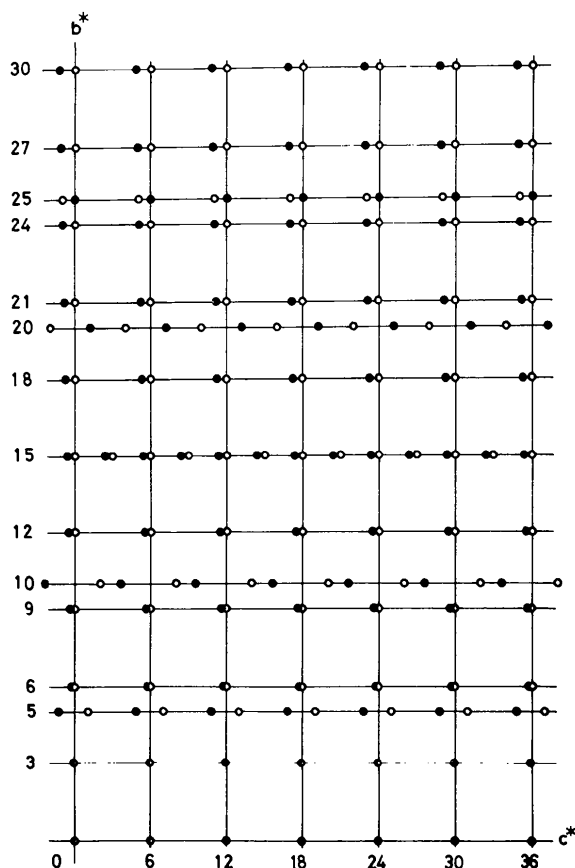


Fig. 1. Schematische Darstellung der angenäherten Reflexverteilung im reziproken Raum. Das Verhältnis b^*/c^* sowie der α^* -Winkel sind nicht ihren Werten getreu gezeichnet. Die Gitterstäbe mit $k \equiv 0(\text{mod } 2)$ treten nur bei $h \equiv 0(\text{mod } 2)$, diejenigen mit $k \equiv 1(\text{mod } 2)$ nur bei $h \equiv 1(\text{mod } 2)$ auf. Die Reflexe der beiden Zwillingsindividuen sind durch offene bzw. ausgefüllte Kreise unterschieden.

einer Pseudospiegelebene parallel (010) weisen die Intensitäten der Reflexe mit $k \equiv 0(\text{mod } 3)$ eine praktisch monokline Symmetrie auf.

Die Reflexe mit $k \not\equiv 0(\text{mod } 3)$ und $k \not\equiv 0(\text{mod } 5)$ sind so schwach, dass sich ihre Existenz auf den Weissenberg-Aufnahmen um die a -Achse erst nach sehr langer Belichtung wahrnehmen liess. Sie sind auch bei $h = 0$ vorhanden. Da es jedoch Reflexreihen gibt, bei denen etliche Reflexe vom 'richtigen' reziproken Gitterstab abweichen, ist eine rationale Indizierung dieser Reflexgruppe anhand des obengenannten Gitters nicht möglich, auch nicht näherungsweise.

Auf den stark belichteten Aufnahmen sind die Reflexe zum Teil durch sehr schwache diffuse Stäbe parallel c^* miteinander verbunden. Die diffusen Stäbe fehlen bei der Reflexreihe $20l$ selbst auf einer dreissigtägig belichteten Weissenberg-Aufnahme ($2kl$, $\text{Mo } K\alpha$, Zr-Filter, 47,5 kV, 15 mA). Es wird vermutet, dass sie bei $k = 0$ allgemein nicht auftreten. Die

Tatsache, dass sie auf der Weissenberg-Aufnahme für $h0l$ ($\text{Cu } K\alpha$) nicht beobachtet wurden, besagt nicht viel, weil sie auch auf den anderen normal belichteten Aufnahmen nicht auftraten.

Auf einer überbelichteten Aufnahme unter Verwendung von streng monochromatischer $\text{Mo-}K\alpha$ -Strahlung, bei der der Primärstrahl ungefähr parallel [010] auf den ruhenden Kristall fiel, traten so viele diffuse Reflexe auf, dass die Aufnahme wie eine Schwenkaufnahme aussah. Die diffusen Reflexe bzw. Stäbe liegen demnach innerhalb der zu b^*c^* parallelen Ebenen des reziproken Gitters. Zwischen den 'Schichtlinien' gibt es nur wenige schwache, sehr diffuse Streuungen.

Schrittabtastung der Reflexionsmaxima längs reziproker Gitterstäbe parallel c^* mit einem Vierkreiseinkristalldiffraktometer (Fa. Rigaku) bestätigte die oben erwähnte angenäherte Indizierung, zeigte aber deutlich, dass das reziproke Gitter für die Reflexgruppe mit $k \equiv 0(\text{mod } 3)$ und das entsprechende für $k \equiv 0(\text{mod } 5)$ zwar ein gemeinsames a^*c^* -Netz haben, jedoch einander nicht völlig gleich sind. Gitterkonstantenmessungen auf dem Diffraktometer ($\text{Mo } K\alpha$, 0,70926 Å) ergaben die in Tabelle 1 aufgeführten Werte.

Die Standardabweichungen betragen schätzungsweise ca 0,02° bei den Winkeln und ca 0,1% der angegebenen Werte bei den Zellkanten. Das Schrittabtastungsverfahren oder andere Vermessungsverfahren zur Lokalisierung der Reflexionsmaxima scheinen für die Reflexgruppe mit $k \not\equiv 0(\text{mod } 3)$ und $k \not\equiv 0(\text{mod } 5)$ wegen der sehr schwachen Intensitäten nicht wirksam zu sein.

Die Intensitäten wurden mit Hilfe des Diffraktometers an dem zu den obigen Untersuchungen herangezogenen Kristall gemessen, dessen Grösse etwa $0,2 \times 0,2 \times 0,04$ mm war. Diejenigen Reflexe, die nach (1)–(4) verschwinden, wurden von vornherein nicht abgetastet. Für den Reflex hkl eines Zwillingsindividuum und den $\bar{h}k\bar{l}$ des anderen konnte für $k \equiv 0(\text{mod } 3)$ mangels Auflösungsvermögen nur eine integrierte Intensität gemessen werden. Dies bereitete bei der Auswertung keine Schwierigkeiten, weil diese Reflexgruppe sowieso unter der Voraussetzung der Laue-Symmetrie $2/m$ behandelt wurde. Die Intensitäten der Reflexe $h, 15, l$ mit $l \equiv 3(\text{mod } 6)$ wurden allerdings rechnerisch auf die Zwillingsindividuen verteilt. Im

Tabelle 1. Gitterkonstanten von LaCrS_3

	$k \equiv 0(\text{mod } 3)$	$k \equiv 0(\text{mod } 5)$
a (Å)	5,936	5,936
b (Å)	17,257	17,177
c (Å)	66,215	66,214
α (°)	90,39	90,26
β (°)	95,30	95,30
γ (°)	90,02	90,03

Bereich von $2\theta \leq 90^\circ$ und $|k| \leq 27$ standen bei $k \equiv 0 \pmod{3}$ insgesamt 1162 symmetrie-unabhängige Intensitäten zur Verfügung; bei $k \equiv 0 \pmod{5}$ ($k \neq 0$) waren es für das eine Zwillingindividuum 925 und für das andere 854 von Null verschiedene Werte. Die Intensitätsdaten wurden auf Absorption korrigiert.

Es wurden noch zwei Kristalle gleicher Herkunft röntgenographisch untersucht, und zwar der eine mit Hilfe von Weissenberg-Aufnahmen ($k = 0, 3, 5, 6, 9, 10$ und 12 mit $\text{Cu K}\alpha$) und der andere hauptsächlich mit dem Diffraktometer durch das Schrittabtastungsverfahren. Der erste Kristall hatte bemerkenswerterweise einen etwas grösseren α^* -Winkel als der zur Intensitätsmessung herangezogene Kristall. Der zweite Kristall lieferte relativ unscharfe Reflexe und war daher für die eingehende Betrachtung der Gittergeometrie weniger geeignet als der erste. Auch diese Kristalle waren nach $[010]$ verzwilligt.

Ganz allgemein weisen die Kristalle eine ausgezeichnete Spaltbarkeit parallel (001) auf, was die Präparationsarbeit für die röntgenographischen Untersuchungen sehr erschwerte.

Strukturbestimmung

Die oben beschriebene Eigenart der Intensitätsverteilung im reziproken Raum deutet an, dass die Struktur aus zwei Teilen mit den partiellen Identitätsperioden $\mathbf{b}/3$ bzw. $\mathbf{b}/5$ besteht. Derjenige Teil, dem die Reflexe mit $k \equiv 0 \pmod{3}$ zugeordnet sind, trägt zu den Reflexen mit $k \equiv 0 \pmod{5}$ praktisch nicht bei und umgekehrt, so dass beide Strukturteile jeweils anhand

der zugehörigen Reflexgruppe völlig getrennt bestimmt werden können. Allein diejenigen Reflexe, bei denen die Anteile beider Baugruppen zusammenfallen, enthalten die Informationen über die strukturelle Verknüpfung zwischen den Teilen. Es gibt ausser $h0l$ keine solchen Reflexe im experimentell erfassten Bereich. Die Reflexe mit $k = 30$ können nämlich wegen der Aufspaltung infolge des kleinen Unterschieds bei der Gitterkonstante b keine derartigen Informationen enthalten. Die Strukturbestimmung erfolgte im wesentlichen in den drei nachfolgend beschriebenen Schritten und ergab die in Tabelle 2 aufgeführten Atomkoordinaten; diese Tabelle enthält auch die für die einzelnen Atome gültigen partiellen Symmetrieeoperationen. Die Koeffizienten der Temperaturfaktoren sind in Tabelle 3 zusammengestellt.*

(i) Auswertung der Reflexe mit $k \equiv 0 \pmod{3}$ ($k \neq 0$)

Mit Hilfe der dreidimensionalen Pattersonfunktion liessen sich das La-Atom und das S-Atom $S(1)$ lokalisieren. Die Atomkoordinaten sowie die Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors wurden anschliessend mit dem Programm *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962) nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Hier und auch bei weiteren Rechnungen wurden die Atomformfaktoren nach Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) benutzt. Die

* Die Liste der Strukturamplituden ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32722: 17 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 2. Lageparameter der Atome für LaCrS_3

Standardabweichungen in Klammern.

	x	y	z	Äquivalente Punktlagen	
				Anzahl	Koordinaten
La	0,27751 (8)	0	0,027054 (7)	72	$(0, p/3, q/6 p = 0, 1, 2; q = 0, 1, 2, 3, 4, 5) + x, 0, z; \bar{x}, 0, \bar{z}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{6}, z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{6}, \bar{z}$
Cr	—	$\frac{1}{12}$	—	60	$(0, p/5 - q/30, q/6 p = 0, 1, 2, 3, 4; q = 0, 1, 2, 3, 4, 5) + \frac{1}{2}, y, \frac{1}{12}; \frac{3}{4}, \frac{1}{10} + y, \frac{1}{12}$
S(1)	0,7675 (3)	0	0,01718 (3)	72	Wie bei La
S(2)	0,5622 (3)	$\frac{1}{12} - 0,0004$ (1)	0,06289 (4)	120	$(0, p/5 - q/30, q/6 p = 0, 1, 2, 3, 4; q = 0, 1, 2, 3, 4, 5) + x, y, z; \frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{6} - z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{10} + y, z; \bar{x}, \frac{1}{10} + y, \frac{1}{6} - z$

Tabelle 3. Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren

Die Temperaturfaktoren werden wie folgt ausgedrückt:

$$\exp[-(10^{-4} h^2 \beta_{11} + 10^{-3} k^2 \beta_{22} + 10^{-6} l^2 \beta_{33} + 2 \times 10^{-4} hk \beta_{12} + 2 \times 10^{-5} hl \beta_{13} + 2 \times 10^{-6} kl \beta_{23})]$$

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
La	124 (2)	145 (2)	40,5 (7)	-3,4 (7)	5,0 (9)	-4 (3)
Cr	17 (4)	64 (6)	30 (5)	1,1 (11)	2 (3)	3 (13)
S(1)	94 (7)	127 (8)	51 (3)	2 (3)	7 (4)	-7 (13)
S(2)	32 (5)	81 (7)	38 (6)	-1,5 (13)	6 (4)	10 (15)

Diskrepanz zwischen der chemischen Zusammensetzung des Kristalls und dem Zahlenverhältnis der Atomlagen (Tabelle 2) erfordert, dass für die La-Lage ein zusammengesetzter Atomformfaktor des gemischten Atoms $\text{La}_{64/72}\text{Cr}_{4/72}$ verwendet wird. Auf diesen Punkt wird später näher eingegangen. Der konventionelle R - und der gewichtete R_1 -Wert $\{R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma |F_o|; R_1 = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$ mit dem Gewicht $w = 1/\sigma(F_o)^2\}$ betragen für die obengenannte Reflexgruppe 0,050 bzw. 0,036. Angesichts der in (iii) beschriebenen Störung ist das vorliegende Verfeinerungsergebnis als eine gewisse Durchschnittsstruktur des LaS-Teils zu betrachten. Aus dem recht guten Resultat dieser Verfeinerung lässt sich darauf schließen, dass sich der andere Strukturteil exakt an seine partielle Translationsperiode hält und infolgedessen zu den Reflexen mit $k \equiv 0(\text{mod } 3)$ ($k \neq 0$) tatsächlich keinen Intensitätsbeitrag leistet.

(ii) Auswertung der $h0l$ -Reflexe

Die bereits lokalisierten La- und S(1)-Atome dienen als Basis für Fouriersynthesen der längs $[010]$ projizierten Struktur. Da das Auslöschungsgesetz (2) auch für die Reflexgruppe mit $k \equiv 0(\text{mod } 5)$ gilt, muss der diesen Reflexen zugeordnete Strukturteil CrS_2 eine partielle Translation $\mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/10$ aufweisen. Diese Aussage führte in Kombination mit den aus der Projektion entnommenen Lagen des Cr- und des S(2)-Atoms zur dreidimensionalen Anordnung innerhalb einer CrS_2 -Baueneinheit (Fig. 3).

Nach der in (iii) beschriebenen Verfeinerung des CrS_2 -Strukturteils errechnete sich der R -Wert für die $h0l$ -Reflexe zu 0,066; es wurde hierbei der in (i) verfeinerte Angleichungsfaktor unverändert übernommen. Die $h0l$ -Reflexe selbst waren in die Verfeinerung der Parameterwerte beider Strukturteile nicht ein-

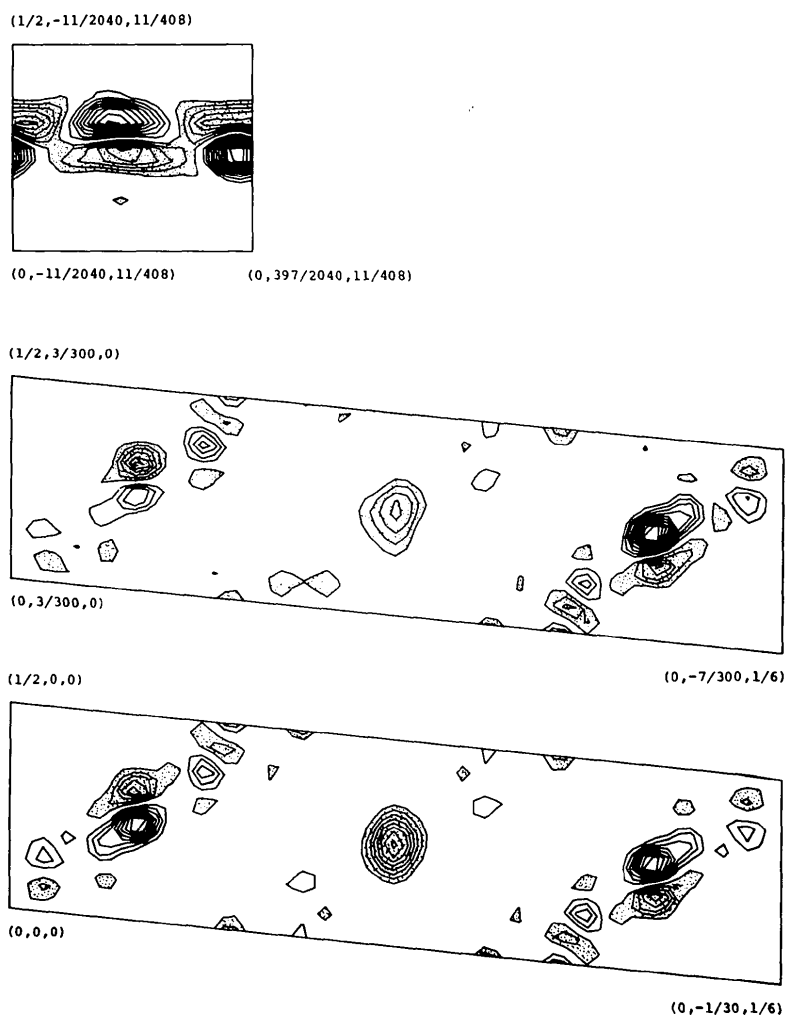


Fig. 2. Zwei Schnitte parallel (051) und ein Schnitt parallel (001) aus der Differenz-Fouriersynthese anhand der Reflexgruppe mit $k \equiv 0(\text{mod } 5)$ ($k \neq 0$). Die Höhenlinien sind für $\rho = \pm 2n e \text{ \AA}^{-3}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) gezogen. Die Bereiche mit $\rho < -2 e \text{ \AA}^{-3}$ sind punktiert.

bezogen worden. Auf dem Diagramm einer Differenz-Fouriersynthese für diese Projektion liessen sich keine Hinweise auf schwerwiegende Mängel des Strukturvorschlags finden. Lediglich in den Atomlagen von La, Cr und S(1) traten verschmierte Minima mit ungefähr gleichen Tiefen auf. Letztere hatten einen Betrag von ca 14% der Höhe des in der Projektion niedrigsten Maximums für das S(1)-Atom.

(iii) *Auswertung der Reflexe mit $k \equiv 0 \pmod{5}$ ($k \neq 0$)*

Die Verfeinerung des Strukturvorschlags für den CrS_2 -Teil an Hand dieser Reflexe blieb bei einem relativ grossen R -Wert von 0,202 ($R_1 = 0,206$) stecken. Eine Differenz-Fouriersynthese, von deren Ergebnis einige Schnitte in Fig. 2 wiedergegeben sind, offenbarte den Einfluss von Störungen im LaS-Teil auf die Intensitäten der Reflexe mit $k \equiv 0 \pmod{5}$. Eine Störungsmöglichkeit besteht darin, dass diejenigen La-Atome, die dem S(2)-Atom bzw. den hierzu äquivalenten Atomen zu nahe liegen, ein wenig aus ihren angenommenen Positionen verschoben sind. Diese Störung weist wahrscheinlich ausser in Richtung [100] nicht die Periodizität des zur Beschreibung gewählten Kristallgitters auf. Da die partiellen Identitätsperioden beider Strukturteile in Richtung [010] nicht genau kommensurabel sind, sind nämlich die mit den S-Atomen des CrS_2 -Teils in Kontakt stehenden La-Atome in verschiedenen 'Elementarzellen' nicht mehr gleich, insbesondere dann nicht, wenn diese längs [010] weit voneinander entfernt liegen. Dass aber die gestörte Struktur in Richtung [100] relativ streng periodisch sein muss, geht aus der früher erwähnten, mit monochromatischer Mo-K α -Strahlung angefertigten Aufnahme des ruhenden Kristalls hervor.

In ein Modell der Gesamtstruktur, das für die Reflexgruppe mit $k \equiv 0 \pmod{3}$ und $k \equiv 0 \pmod{5}$ ($k \neq 0$) jeweils einen R -Wert von 0,107 und 0,230 lieferte, wurde die beschriebene Störung dadurch eingeführt, dass 12 der hauptsächlich betroffenen La-Atome parallel [100] bzw. $[\bar{1}00]$ etwa um 0,18 Å verschoben wurden. Während der R -Wert für $k \equiv 0 \pmod{5}$ ($k \neq 0$) hierdurch bis auf 0,198 sank, stieg der entsprechende für $k \equiv 0 \pmod{3}$ bis auf 0,130, was aber zu erwarten war.

Da das Modell mit der charakteristischen Störung im LaS-Teil für die weitere Verfeinerung des CrS_2 -Teils unzweckmässig war, wurde als praktikable Ersatzmassnahme jeweils ein La-Atom mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von ca 5% dorthin gelegt, wo bei der Differenz-Fouriersynthese (Fig. 2) grosse positive Maxima aufgetreten waren. Hierdurch sank der R -Wert prompt bis unter 0,150. Durch weitere Verfeinerung des CrS_2 -Teils fielen schliesslich R - und R_1 -Wert bis auf 0,143 bzw. 0,107. Dabei änderten sich jedoch die Atomkoordinaten des CrS_2 -Teils nur noch geringfügig. Offenbar rührt die relativ schlechte Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Struktur-

faktoren der vorliegenden Reflexgruppe nicht etwa von Mängeln des Strukturvorschlags für den CrS_2 -Teil her sondern wohl eher von den Störungen im LaS-Teil. Die Verfeinerungsergebnisse dürften also die angenäherte Struktur des CrS_2 -Teils richtig widerspiegeln. Die Parameterwerte sind in Tabellen 2 und 3 angeführt. Für die gleiche Reflexgruppe des kleineren Zwillings-individuums betragen der R - und der R_1 -Wert 0,167 bzw. 0,120.

Diskussion

Fig. 3 stellt die Projektion der Struktur parallel [010] sowie die Projektionen parallel [100] für die LaS- und die CrS_2 -Baeinheit schematisch dar. Die La- und die S(1)-Atome sind innerhalb einer Baeinheit, die aus einer Doppelschicht parallel (001) besteht, etwa wie Na und Cl in der Steinsalzstruktur angeordnet. Über die Koordinationsverhältnisse um das La-Atom lässt sich nur soviel sagen, dass es von fünf S(1)- und durchschnittlich drei S(2)-Atomen umgeben ist. Die CrS_2 -Baeinheit besteht aus einer Schicht von CrS_2 -Oktaedern parallel (001), die wie bei CdI_2 durch gemeinsame Kanten miteinander verbunden sind. Die Schichten beider Arten bilden jeweils für sich ein System, das im vorhergehenden Abschnitt 'Strukturteil' genannt wurde. Während eine LaS-Doppelschicht durch Translation um $c/6$ mit der nächstliegenden zur

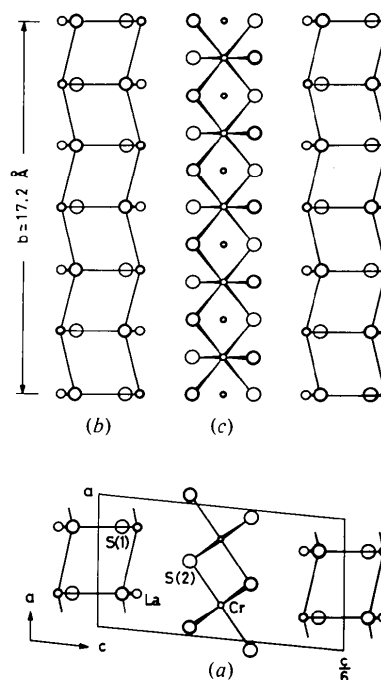


Fig. 3. (a) Projektion der Struktur von LaCrS_3 parallel [010] und (b) Projektionen parallel [100] der LaS-Baeinheit und (c) der CrS_2 -Baeinheit.

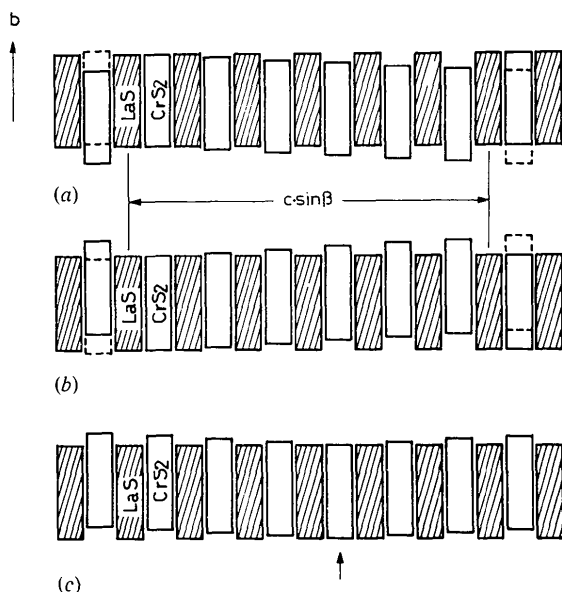


Fig. 4. Schematisch dargestellte Projektion der Struktur parallel $\{100\}$. Die CrS_2 -Schichten sind mit einer Translation um $(a) -b/30 + c/6$ bzw. $(b) b/30 + c/6$ aufeinander gestapelt. Unter (c) ist die Zwillingsbildung nach $\{010\}$ dargestellt. Die mit dem Pfeil gekennzeichnete CrS_2 -Schicht gehört beiden Zwillingsindividuen gemeinsam an.

Deckung kommt, sind die CrS_2 -Schichten durch Translation um $-b/30 + c/6$ ineinander überführbar. Die Struktur von LaCrS_3 ergibt sich durch Ineinanderschachteln beider Strukturteile. Da die CrS_2 -Schicht durch Translation um $b/30 + c/6$ in sich selbst überführbar ist, hat die Translation um $6(-b/30 + c/6)$ die gleiche Wirkung wie eine Verschiebung um c , und so beträgt die Identitätsperiode längs $\{001\}$ für den CrS_2 -Strukturteil $66,2 \text{ \AA}$, nicht aber das Fünffache davon (Fig. 4a).

Um das Bauprinzip dieser Struktur besser zu erkennen, ist es angebracht, von dem Fehlen der exakt kommensurablen Beziehung zwischen den beiden Strukturteilen abzusehen und die Theorie der OD-Strukturen (Dornberger-Schiff, 1956, 1964; Dornberger-Schiff & Grell-Niemann, 1961) zu Hilfe zu nehmen. Es handelt sich bei der vorliegenden Struktur

von LaCrS_3 um ein Mitglied von maximalem Ordnungsgrad (mOG) einer OD-Strukturfamilie mit der folgenden OD-Gruppoidfamilie:

$$\begin{array}{c}
 L_{3n} \\
 \text{CrS}_2 \\
 C12/m(1) \left| \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 5 \end{array} \right| \\
 \\
 L_{3n+1} \\
 \text{LaS} \\
 C1m(1) \left| \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 3 \end{array} \right| \\
 \\
 \{12_r(1)\} \\
 \left[1 \frac{i}{2/c_6} (1) \right] \quad \left[1 \frac{i}{2_s} (1) \right] \\
 \\
 s = (2m + 1)/5 \\
 t = (2m + 1)/3 \pm t_0
 \end{array}$$

Der Betrag von t_0 kann dem Ergebnis der Strukturbestimmung nach nicht sehr gross sein, aber ein $t_0 \neq 0$ führt allgemein zu einem schiefen α -Winkel, der in Abhängigkeit vom Ordnungsgrad veränderlich ist. Dies erklärt die experimentell festgestellte Schwankung des α^* -bzw. α -Winkels. Der in Tabelle 2 angeführte y -Parameter des Cr-Atoms sowie die in Fig. 4(c) dargestellte Interpretation der Zwillingsbildung (Dornberger-Schiff, 1959) folgen aus den OD-theoretischen Betrachtungen.†

Das vorliegende Modell der LaCrS_3 -Struktur hat 72 La-, 60 Cr- und insgesamt 192 S-Lagen in einer 'Elementarzelle' zur Verfügung, was der chemischen Zusammensetzung der Substanz nicht unmittelbar entspricht. Um diesen Widerspruch aufzuheben, müssen den 72 La-Lagen 64 La-Atome und vier oder mehr Cr-Atome zugeteilt werden. Es bleiben maximal vier Plätze unbesetzt. Die sämtlichen S-Lagen sind normal besetzt, so dass die Elementarzelle $\text{La}_{64}\text{Cr}_{64}\text{S}_{192}$ enthält. Aufgrund dieser Überlegung wurde für die La-Lage der entsprechend zusammengesetzte Atomformfaktor verwendet. Über die Verteilung der vier Cr-Atome und der vier Lücken unter den La-Lagen lässt sich keine Aussage machen. Das Verhältnis zwischen

† Die ausführliche Darstellung der OD-theoretischen Behandlung ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32723: 6 pp.) hinterlegt. Siehe vorgehende Fussnote.

Tabelle 4. *Interatomare Abstände (Å) und Winkel (°)*

Die in Klammern angegebene Häufigkeit erfasst sowohl die symmetriebedingte als auch die zufällige Übereinstimmung von Werten.

La-S(1)	2,92	2,94	2,95	3,04 (×2)
S(1)-S(1')	3,65	3,67	3,73	3,74
	4,13 (×4)			
Cr-S(2)	2,39 (×2)	2,40 (×4)		
S(2)-S(2')	3,34 (×2)	3,35 (×4)	3,43 (×4)	3,44 (×2)
La-S(2)	>2,78			
S(1)-S(2)	>3,35			
\angle S(1)-La-S(1')	76,9	77,6 (×2)	77,7	87,2 (×2)
	87,3	87,4		
\angle S(2)-Cr-S(2')	88,5 (×2)	88,6 (×4)	91,4 (×4)	91,5 (×2)

den unter Annahme dieses Atomformfaktors verfeinerten Angleichungsfaktoren für die Reflexgruppen mit $k \equiv 0(\text{mod } 3)$ und $k \equiv 0(\text{mod } 5)$ steht mit dem experimentell ermittelten Wert im Einklang. Die aus dem obengenannten 'Zellinhalt' errechnete Dichte beträgt $4,53 \text{ g cm}^{-3}$ und stimmt mit dem von Takahashi *et al.* (1971) gemessenen Wert ($4,45 \text{ g cm}^{-3}$) relativ gut überein. Aus einer alternativen Lösung, 12 La- und 12 S-Lagen leer zu lassen, würde sich eine berechnete Dichte von $4,24 \text{ g cm}^{-3}$ ergeben. Eine andere Lösung, mehrere CrS_2 -Schichten unmittelbar aufeinander zu stapeln, hält die OD-theoretischen Nachbarschaftsbedingungen nicht ein und würde ausserdem grosse Schwierigkeiten beim lokalen Ladungsausgleich bereiten; denn die Schichten sind offensichtlich elektrisch nicht neutral.

Die mit dem Programm *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964) berechneten interatomaren Abstände und Winkel sind in Tabelle 4 aufgeführt. Für die Abstände La-S(2) und S(1)-S(2), die wegen des Fehlens einer kommensurablen Beziehung zwischen verschiedenartigen Schichten nicht sinnvoll definiert werden können, ist jeweils der minimal mögliche Wert angegeben. Die Störung im LaS-Teil wurde nicht berücksichtigt. Alle Werte liegen aber in einem sinnvollen Bereich. Auf die Angabe der geschätzten Standardabweichungen wurde verzichtet.

Zur Beobachtung des Zwillinggefüges bzw. zur Ermittlung der strukturellen Einzelheiten, die im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden konnten, sind die zur Zeit in Aussicht genommenen Untersuchungen

mit hochauflösender Elektronenmikroskopie sicher angebracht.

Die Rechnungen wurden an der Rechenanlage FACOM 270-20 im National Institute for Researches in Inorganic Materials durchgeführt. Herrn Professor Dr M. Nakahira (Okayama College of Science, Japan) danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit. Herrn Dr S. Yamaoka (National Institute for Researches in Inorganic Materials) gilt unser Dank für seine Mithilfe bei der Präparation der Proben für die röntgenographischen Untersuchungen.

Literatur

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DORNBERGER-SCHIFF, K. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 593-601.
- DORNBERGER-SCHIFF, K. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 246.
- DORNBERGER-SCHIFF, K. (1964). *Abh. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol.* Nr. 3.
- DORNBERGER-SCHIFF, K. & GRELL-NIEMANN, H. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 167-177.
- HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040-1044.
- TAKAHASHI, T., OKA, T., YAMADA, O. & AMETANI, K. (1971). *Mater. Res. Bull.* **6**, 173-182.

Acta Cryst. (1977). B33, 3443-3448

Crystal and Molecular Structure of Glycyrrhetic Acid Acetone Monohydrate

BY H. CAMPSTEYN, L. DUPONT, J. LAMOTTE, O. DIDEBERG AND M. VERMEIRE

Laboratoire de Cristallographie, Institut de Physique, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgium

(Received 23 December 1976; accepted 27 March 1977)

Glycyrrhetic acid acetone monohydrate (1 : 1 : 1) crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12$ with $a = 11.541$, $b = 36.328$, $c = 7.406 \text{ \AA}$. The crystal structure was solved by direct methods and refined to $R = 0.057$ for 2573 reflexions. All the molecules are linked together by hydrogen bonds; water plays a particularly important role in the crystal packing. Conformational similarities between glycyrrhetic acid and mineralocorticoids are emphasized.

Introduction

The medicinal properties of licorice (*Glycyrrhiza glabra* L.) have been well known since antiquity, and

are still used and studied extensively [cf. for instance a recent review by Balthassat-Millet & Ferry (1976)]. Glycyrrhetic acid (GA), 3β -hydroxy-11-oxo-18 β -olean-12-en-30-oic acid, isolated from this plant has,