

- HESTENES, M. R. & STIEFEL, E. (1952). *J. Res. Natl Bur. Stand.* **49**, 409–436.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849–859.
- KATO, V. K. & NUKUI, A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2486–2491.
- KONNERT, J. H. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 614–617.
- KONNERT, J. H. & APPLEMAN, D. E. (1975). *Geol. Soc. Am. Abstr. Programs*, **7**, 1151.
- KONNERT, J. H. & KARLE, J. (1972). *Nature (London) Phys. Sci.* **236**, 92–94.
- O'KEEFFE, M. & HYDE, B. G. (1976). *Acta Cryst.* **B33**, 2923–2936.
- RATH, G. VOM (1868). *Ann. Phys. (Leipzig)*, **135**, 437.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). XRAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- WASER, J. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1091–1094.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 403–406

## Structure Cristalline du Polysulfure de Lanthane LaS<sub>2</sub>

PAR JÉRÔME DUGUÉ, DANIEL CARRÉ ET MICHELINE GUITTARD

*Laboratoire de Physique et Laboratoire de Chimie Minérale Structurale (Laboratoire associé au CNRS n°200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de l'Université René Descartes, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France*

(Reçu le 17 juin 1977, accepté le 13 septembre 1977)

Lanthanum disulphide, LaS<sub>2</sub>, is orthorhombic, space group *Pnma*, with unit-cell constants  $a = 8.131$  (5),  $b = 16.34$  (1),  $c = 4.142$  (2) Å and  $Z = 8$ . The crystal structure has been determined from Syntex automatic diffractometer data, using Patterson and Fourier syntheses, and refined by the least-squares method to a final  $R$  of 0.045. Sheets of (LaS), parallel to the [100] axis, are formed from La<sub>3</sub>S pyramids; between these layers, planes of S atoms are inserted, formed from S–S pairs in which the interatomic distance (2.104 Å) indicates a covalent bond. The structure is related to a distorted arrangement of anti-Fe<sub>2</sub>As type.

### Introduction

De nombreux travaux ont déjà été réalisés sur les polysulfures des terres rares LnS<sub>2</sub>, mais l'accord ne s'est pas encore fait sur leur maille cristalline.

Flahaut, Guittard & Patrie (1959) ont décrit, il y a longtemps, d'après des diagrammes de Debye et Scherrer, les polysulfures LnS<sub>2</sub> (Ln = La, Ce, Pr, Nd et Sm) comme ayant une maille cristalline de symétrie cubique. Marcon & Pascard (1968) indiquent que le polysulfure de cérium CeS<sub>2</sub> est isotype du polyséléniure CeSe<sub>2</sub>, de symétrie monoclinique; mais leur détermination de la structure du polyséléniure CeSe<sub>2</sub>, effectuée sur monocristal, n'a pu les conduire qu'à une valeur de  $R$  des cristallographes égale à 0,14.

Yanagisawa & Kume (1973) préparent, sous haute pression, un polysulfure de cérium dont la maille cristalline présente une symétrie orthorhombique, et donnent pour constantes du réseau:  $a = 8,11$ ;  $b = 16,20$ ;  $c = 4,09$  Å. Mais ils n'ont ni déterminé le groupe spatial, ni résolu la structure.

Seule a été déterminée par une étude sur monocristal, jusqu'à une valeur finale de  $R$  égale à 0,042, la structure d'un polysulfure d'ytterbium YbS<sub>2</sub> (Teske, 1974); cette phase, différente du composé que nous avons étudié, possède une maille cristalline de symétrie monoclinique, dont les constantes sont:  $a = 9,32_6$ ;  $b = 4,75_4$ ;  $c = 9,02_3$  Å;  $\beta = 118,3_9^\circ$ .

### Préparation

Nous préparons le polysulfure de lanthane LaS<sub>2</sub> par chauffage, à 700°C en ampoule de silice vide d'air, d'un mélange de sesquisulfure de lanthane La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et de soufre en quantité stoechiométrique.

La poudre cristalline ainsi obtenue, mélangée à cinq parties de l'eutectique KI–KCl, est chauffée, toujours en ampoule de silice, à 750°C pendant trois semaines, puis refroidie lentement. Après lavage à l'eau froide, on recueille de nombreux cristaux transparents, de couleur rouge orangé, ayant la forme de plaquettes. A partir de

ces cristaux, nous obtenons un diagramme de Debye et Scherrer identique à celui de la poudre initiale.

### Données cristallographiques

Le monocristal utilisé a sensiblement la forme d'un parallélépipède de dimensions  $60 \times 110 \times 240 \mu\text{m}$ , dont l'axe d'allongement correspond à la rangée [001].

L'étude des clichés d'oscillation et de Weissenberg montre une symétrie orthorhombique; les paramètres du réseau sont  $a = 8,131(5)$ ;  $b = 16,34(1)$ ;  $c = 4,142(2) \text{ \AA}$ .

La densité calculée,  $D_x = 4,90 \text{ g cm}^{-3}$ , est en assez bon accord avec la densité mesurée,  $D_m = 4,83 \text{ g cm}^{-3}$  pour  $Z = 8$  masses formulaires par maille.

Les réflexions d'indices  $Ok\bar{l}$  sont telles que  $k + l = 2n$  et celles d'indices  $hk0$  telles que  $h = 2n$ . Ces conditions sont caractéristiques des groupes spatiaux  $Pnma$  et  $Pn2_1a$ .

Ces résultats nous permettent d'identifier nos cristaux de polysulfure de lanthane comme étant isotypes du polysulfure de cérium signalé par Yanagisawa & Kume (1973).

### Détermination de la structure

Les intensités de 1179 réflexions indépendantes sont collectées jusqu'à l'angle  $2\theta = 65^\circ$  sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex, en utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène (monochromateur à lame de graphite) et un balayage en  $\omega-2\theta$  dans l'intervalle des angles  $-0,7^\circ + 2\theta_1$  et  $0,7^\circ + 2\theta_2$ ,  $\theta_1$  et  $\theta_2$  étant les angles de diffraction correspondant respectivement aux longueurs d'onde  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du molybdène.

Nous ne conservons que les 842 réflexions dont les intensités mesurées  $I$  sont telles que  $I > 2\sigma(I)$ , l'écart-type  $\sigma(I)$  sur la mesure de l'intensité  $I$  étant déduit des taux de comptage effectués par l'appareil. Ces intensités sont ensuite corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Tableau 1. Coordonnées et facteurs d'agitation thermique des atomes (avec leurs écarts-type)

	$x$	$y$	$z$	$B$
La	0,12924 (5)	0,11191 (3)	0,21883 (10)	*
S(1)	0,3922 (3)	0,25	0,1419 (7)	0,97 (4)
S(2)	0,0990 (3)	0,25	0,6638 (7)	0,96 (4)
S(3)	0,3747 (3)	0,0673 (1)	0,7400 (5)	0,91 (3)

\* Facteur d'agitation thermique anisotrope ( $\times 10^4$ ):

$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$
27,0 (6)	6,7 (2)	114,5 (26)
$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
0,4 (3)	-0,5 (9)	-2,0 (5)

Pour lever l'ambiguïté entre les deux groupes spatiaux possibles, nous avons déterminé la répartition statistique des facteurs de structure normalisés  $E$ ; les valeurs obtenues étant caractéristiques d'une structure centrosymétrique, nous pouvons exclure le groupe spatial  $Pn2_1a$ .

L'étude de la fonction de Patterson a permis de déterminer les coordonnées de l'atome de lanthane. Après affinement de la position atomique et du facteur d'agitation thermique isotrope de cet atome, effectué par le programme de Busing, Martin & Levy (1962), le calcul d'une série de Fourier tridimensionnelle fait apparaître, sur la carte de densité électronique, outre le pic relatif à l'atome de lanthane, des pics dont le nombre et le poids peuvent correspondre aux atomes de soufre présents dans l'unité asymétrique.

Après plusieurs cycles d'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique (anisotrope pour l'atome de lanthane, isotropes pour les atomes de soufre),  $R$  s'abaisse jusqu'à la valeur 0,083. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux qui sont publiés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Nous avons alors effectué un calcul de correction d'absorption ( $\mu = 167 \text{ cm}^{-1}$ ) à partir d'un modèle

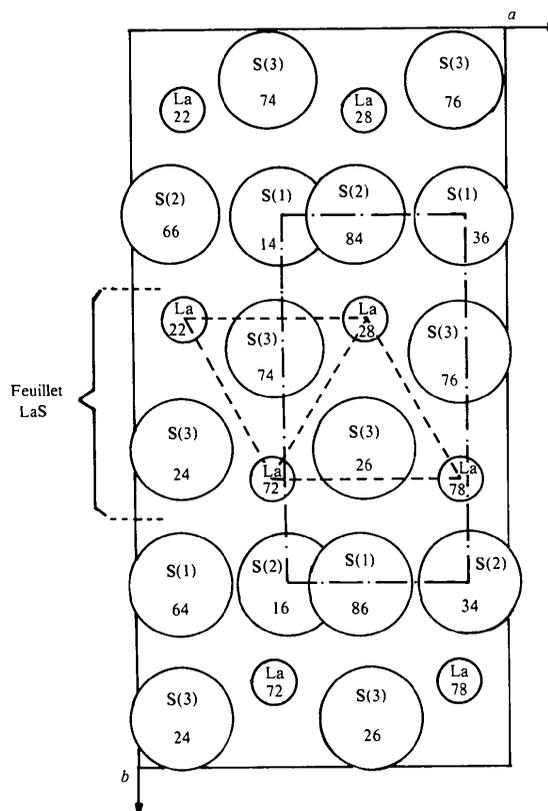


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (100). La cote relative  $z$  de chacun des atomes est indiquée en centièmes. — · — · — · maille anti-Fe<sub>2</sub>As, — — — — — pyramide La<sub>3</sub>S.

cristallin de forme parallélépipédique à l'aide du programme de J. A. Ibers, d'après la méthode analytique de de Meulenaer & Tompa (1965).

Au terme de plusieurs cycles d'affinement, le facteur  $R$  prend la valeur finale de 0,045. L'application de la pondération  $w_F = 1/\sigma^2(F) = 4Lp[I/\sigma^2(I)]$  ( $Lp$  étant le facteur Lorentz-polarisation) permet de calculer une valeur de  $R_w$  égale à 0,044; on note alors une amélioration très nette de la valeur des écarts-type des paramètres variables.

Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées des atomes et des facteurs d'agitation thermique; les écarts-type sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses.\*

### Description de la structure

L'atome de lanthane est lié à neuf atomes de soufre: quatre de ces atomes forment un quadrilatère plan sensiblement carré, parallèle à la face (010), et les cinq autres sont situés aux sommets d'une pyramide à base plane, pratiquement carrée; les deux plans ont une disposition d'antiprisme. Les distances La-S, comprises entre 2,903 et 3,232 Å, ont une longueur moyenne égale à 3,023 Å; ces distances sont celles que l'on rencontre dans le sesquisulfure de lanthane  $\alpha$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Besançon & Laruelle, 1969).

L'atome de soufre S(1) possède douze proches voisins:

- quatre atomes de lanthane situés aux sommets d'un carré, parallèle à la face (001), dont le soufre occupe le centre; la distance moyenne S(1)-La est égale à 3,074 Å;

- huit atomes de soufre occupant les sommets d'un prisme droit dont les bases sont sensiblement parallèles au plan (001); les distances S(1)-S sont comprises entre 2,104 et 3,883 Å. Les liaisons S(1)-La passent

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33024: 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et leurs écarts-type

Environnement de La	S(1)-S(2)	2,104 (4)
	S(1)-S(2)	3,100 (4)
La-S(3)	S(1)-S(2)	3,218 (4)
La-S(3)	S(1)-S(2)	3,332 (4)
La-S(2)	S(1)-S(3)	3,422 (3)
La-S(3)	S(1)-S(3)	3,883 (3)
La-S(1)	S(2)-S(3)	3,522 (3)
La-S(3)	S(2)-S(3)	3,748 (3)
La-S(1)	S(3)-S(3)	3,597 (3)
La-S(3)	S(3)-S(3)	3,638 (4)
La-S(2)	S(3)-S(3)	3,691 (3)

approximativement par le centre de chacune des quatre faces latérales du prisme.

L'atome de soufre S(2) est également entouré par douze proches voisins; la disposition des quatre atomes de lanthane [distance moyenne S(2)-La égale à 3,078 Å] et des huit atomes de soufre [distances S(2)-S comprises entre 2,104 et 3,748 Å] est équivalente à celle décrite pour l'atome de soufre S(1), mais le plan formé par les atomes de lanthane ainsi que les bases du prisme droit formé par les atomes de soufre sont ici parallèles au plan (100).

Quant au dernier atome de soufre S(3), il est environné de cinq atomes de lanthane et de huit atomes de soufre. Les atomes de soufre sont situés aux sommets d'un antiprisme dont les bases sont perpendiculaires à l'axe [010]; les distances S(3)-S, comprises entre 3,422 et 3,883 Å, ont une longueur moyenne égale à 3,644 Å. Les atomes de lanthane forment, autour de l'atome de soufre, une pyramide LaS<sub>5</sub> à base sensiblement carrée, parallèle au plan (010); les distances S(3)-La, comprises entre 2,903 et 3,137 Å, ont une longueur moyenne égale à 2,981 Å.

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan (001); le Tableau 2 donne les distances interatomiques et leurs écarts-type, compte-tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille.

On observe une structure en couches formée par l'alternance d'un feuillet (LaS) et d'un plan de soufre. Le feuillet (LaS) est constitué de pyramides à base presque carrée [La<sub>2</sub>S], deux pyramides voisines mettant en commun une arête. La base de chaque pyramide est un parallélogramme plan d'arêtes 4,073 et 4,142 Å; l'épaisseur du feuillet est égale à 3,657 Å.

Les atomes de soufre S(1) et S(2) sont dans les plans de symétrie du groupe d'espace ( $y = 0,25$  et  $y = 0,75$ ); dans ce plan (Fig. 2), chaque atome de soufre est entouré de quatre autres atomes de soufre situés aux sommets d'un parallélogramme d'arêtes 4,142 et 4,163 Å. Les quatre liaisons S-S ont des longueurs comprises

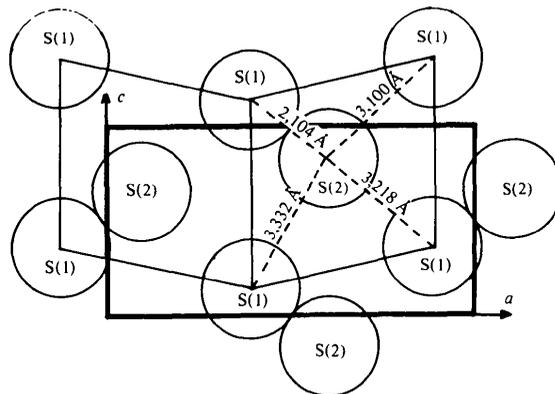


Fig. 2. Plan d'atomes de soufre de cote  $y = 0,25$ . Les bases de deux mailles anti-Fe<sub>2</sub>As sont indiquées en traits fins.

entre 2,104 et 3,332 Å. La plus courte distance (2,104 Å) est celle que l'on observe habituellement dans les polysulfures (Teske, 1974; Leclerc & Kabré, 1975); elle montre l'existence d'une liaison covalente entre atomes de soufre, c'est-à-dire d'un groupement disulfure (S—S).

Comme l'a indiqué Flahaut (1976) pour les composés des terres rares contenant du soufre et un second non-métal, on est en présence d'un feuillet plan cationique (LaS)<sub>n</sub><sup>+</sup> associé à un plan polyatomique (S—S)<sub>n</sub><sup>2-</sup>. La formule chimique du polysulfure de lanthane peut donc être écrite: (LaS)(S—S)<sub>0,5</sub>.

Cette disposition en feuillets de pyramides [Ln<sub>3</sub>S] a déjà été décrite pour l'arséniosulfure de cérium, (CeS)As, par Sfez & Adolphe (1972) et est caractéristique du type anti-Fe<sub>2</sub>As(C38). On peut, comme le montre la Fig. 1, mettre en évidence dans la maille cristalline du polysulfure de lanthane LaS<sub>2</sub>, la présence d'un motif type anti-Fe<sub>2</sub>As légèrement déformé.

Il est intéressant de remarquer que le polysulfure d'ytterbium YbS<sub>2</sub>, décrit par Teske (1974), possède une structure formée par l'association de tétraèdres [Yb<sub>4</sub>S], tous les atomes de soufre étant équivalents et engagés dans une liaison disulfure (distance S—S égale à 2,11 Å); sa formule chimique doit donc s'écrire Yb(S—S), ce qui implique que l'atome d'ytterbium possède la valence

2. Par contre dans les structures en feuillets à deux anions *MXY*, comme (CeS)As et (LaS)(S—S)<sub>0,5</sub>, la terre rare possède la valence 3.

#### Références

- BESANÇON, P. & LARUELLE, P. (1969). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **268**, 48–50.  
 Busing, W. R., Martin, K. O. & Levy, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 FLAHAUT, J. (1976). *Ann. Chim. Paris*, **1**, 27–38.  
 FLAHAUT, J., GUITTARD, M. & PATRIE, M. (1959). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1917–1920.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.  
 LECLERC, B. & KABRÉ, T. S. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1675–1677.  
 MARCON, J. P. & PASCARD, R. (1968). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **266**, 270–272.  
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.  
 SFEZ, G. & ADOLPHE, C. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 553–557.  
 TESKE, C. L. (1974). *Z. Naturforsch. Teil B*, **29**, 16–19.  
 YANAGISAWA, Y. & KUME, S. (1973). *Mater. Res. Bull.* **8**, 1241–1246.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 406–411

## The Crystal and Molecular Structures of Magnesium Di-*o*-phthalatocuprate(II) Dihydrate and Strontium Di-*o*-phthalatocuprate(II) Trihydrate

BY MARINA BIAGINI CINGI, ANNA MARIA MANOTTI LANFREDI, ANTONIO TIRIPICCHIO AND MARISA TIRIPICCHIO CAMELLINI

*Istituto di Chimica Generale, Università di Parma, Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica del CNR, Parma, Italy*

(Received 29 July 1977; accepted 16 August 1977)

(I) MgCu(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O: orthorhombic *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2; *a* = 6.551 (7), *b* = 20.589 (10), *c* = 6.832 (8) Å, *Z* = 2.  
 (II) SrCu(C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O: monoclinic *C*2/*c*; *a* = 22.144 (18), *b* = 9.122 (9), *c* = 9.083 (8) Å, β = 103.6 (1)°, *Z* = 4. The structures, determined from diffractometer data by Patterson and Fourier methods, were refined by least squares to *R* = 3.7% for both compounds. Both structures consist of *o*-phthalatocuprate(II) complexes, joined in linear polymeric chains by bridging *o*-phthalate anions, of alkaline-earth cations and of water molecules. In (I) Cu is square planar, coordinated by four O atoms from four *o*-phthalate groups. In (II) Cu is octahedral, coordinated by six O atoms from four *o*-phthalate anions acting as tridentate (chelating and bridging) ligands. Coordination of Mg is octahedral and involves two O atoms from two *o*-phthalate anions belonging to adjacent chains and four water molecules. The Mg—O bonds are in the range 2.031–2.070 Å. Sr is surrounded by six O atoms from four *o*-phthalate groups belonging to the same chain and by three water molecules, so that the coordination polyhedron can be described as a distorted trigonal prism with lateral centred faces. The Sr—O bond distances are in the range 2.549–2.773 Å.

#### Introduction

The *o*-phthalate (pht) anion, when coordinating to Cu<sup>II</sup> atoms through two O atoms from the two carboxylate

groups, can bridge metal atoms giving rise to polymeric chains (Cingi, Guastini, Musatti & Nardelli, 1970; Cingi, Lanfredi, Tiripicchio & Camellini, 1977, 1978*b*) or chelate a metal atom in such a way as