

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et écarts types

Ga—O	1,887 (2) ×2	La—S(1)	3,049 (2)
Ga—S(2)	2,210 (2)	La—S(2)	3,067 (2)
Ga—S(1)	2,253 (2)	La—S(1)	3,125 (2)
La—O	2,509 (3) ×2	La—S(2)	3,162 (1) ×2
La—S(2)	3,020 (2)	La—S(1)	3,282 (1) ×2

que l'atome de lanthane (plan parallèle au plan de projection). De part et d'autre de ce plan et symétriquement sont disposés quatre autres atomes de soufre (à une distance de $a/2$ du plan S₄La) qui forment un rectangle, l'atome de lanthane est à peu de distance en avant du centre de ce rectangle. Enfin de part et d'autre de ce plan S₄La, se trouvent les deux atomes d'oxygène (à une distance de $a/4$ de ce plan S₄La).

L'atome d'oxygène est à l'intérieur d'un tétraèdre déformé constitué par deux atomes de lanthane et deux atomes de gallium, avec des liaisons Ga—O et La—O de longueurs normales.

Il faut essentiellement retenir de cette structure que les atomes non métalliques sont liés aux deux atomes

métalliques, sans liaison préférentielle. Ce caractère distingue fondamentalement cette structure de celle de (LaO)₄Ga_{8/3}S₆, dans laquelle l'oxygène n'est lié qu'au lanthane, et le gallium n'est lié qu'au soufre. Il n'existe pas dans LaGaOS₂ à l'inverse du composé précédent de feuillets (LaO)_n.

Nous remercions M le Professeur R. Chevalier pour l'aide qu'il nous a apportée lors des mesures.

Le cristal utilisé pour cette étude a été préparé par Mlle M. Guittard à qui nous exprimons notre grande reconnaissance.

Références

- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
 GUITTARD, M., PARDO, A.-M. & LOIREAU-LOZAC'H, A. M. (1977). *C. R. Acad. Sci.* **284**, 37–39.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 2612–2614

Structure du Sulfure Mixte d'Uranium et de Scandium UScS₃

PAR RENÉ JULIEN

Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences pharmaceutiques, 3 place Dewailly, 80000 Amiens, France

NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

ET VOVAN TIEN

Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, 4 avenue de l'Observatoire, 75006 Paris, France

(Reçu le 28 mars 1978, accepté le 11 avril 1978)

Abstract. Orthorhombic, space group *Cmcm*, $a = 3.765$ (2), $b = 12.134$ (6), $c = 9.176$ (5) Å. $Z = 4$. The crystal structure was determined from single-crystal Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer data by the heavy-atom method. $R = 0.034$. The U atom is eight-coordinated and the Sc atom has an octahedral environment.

Introduction. Le sulfure mixte d'uranium et de scandium UScS₃ a été préparé par action du sulfure d'hydrogène sur le mélange 2UO₂–Sc₂O₃ chauffé à 1350°C. Afin d'obtenir des monocristaux, la pré-

paration a été fondue dans une atmosphère d'argon en élevant sa température jusqu'à 1800°C. Un monocristal, de forme approximativement parallélépipédique, mesurant environ 40 × 50 × 120 μm, a été prélevé dans le produit ainsi obtenu et grossièrement écrasé.

Les diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg révèlent un réseau de symétrie orthorhombique.

Les extinctions systématiques autorisent les trois groupes spatiaux *Cmc2*₁, *C2cm* (symbole standard *Ama2*) et *Cmcm*, désignés respectivement par les numéros 36, 40 et 63 dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1969). Dans les trois groupes

possibles, ce sont les positions 4(a) du groupe $Cmc2_1$ et les positions 4(c) et 8(f) du groupe $Cmcm$ qui sont les plus vraisemblables, car elles répartissent les atomes dans deux plans d'équations $x = 0$ et $x = \frac{1}{2}$ et conduisent ainsi à une organisation compatible avec la valeur du paramètre a .

Le dispositif imaginé par Jerphagnon (1972) au laboratoire du Centre National d'Etudes des Télécommunications, dispositif grâce auquel on compare l'action du rayonnement émis par un laser à néodyme, d'une part sur la poudre de quartz, d'autre part sur un échantillon du produit étudié, a permis de montrer que la structure de $UScS_3$ possède un centre de symétrie, donc que son groupe spatial est le groupe $Cmcm$.

Les réflexions ont été obtenues avec le rayonnement $Mo K\alpha$ isolé par un monochromateur et leurs intensités mesurées avec un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4. Le domaine concerné par les mesures est défini par les relations: $0 \leq \theta \leq 35^\circ$, $0 \leq h \leq 6$, $0 \leq k \leq 19$ et $0 \leq l \leq 14$. Les réflexions d'indices 222, 024 et 006, choisies pour contrôler périodiquement la stabilité des conditions de fonctionnement de l'appareil, ont été testées toutes les 60 réflexions. L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure qui leur correspondent est égal à 9×10^{-3} . Sur les 525 réflexions mesurées, 431 ont été utilisées pour la détermination des positions atomiques. Leurs intensités vérifient la relation $I > 2\sigma(I)$.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'étude de la fonction de Patterson a permis de connaître la position de l'un des atomes d'uranium. Les coordonnées des autres atomes ont été déterminées en calculant la densité électronique dans le plan $x = 0$. L'affinement des positions atomiques, effectué avec le programme des moindres carrés de Busing, Martin & Levy (1962), a fait intervenir les facteurs de diffusion rapportés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Ces derniers ont été corrigés de la diffusion anormale. En prenant en considération l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes, le rapport $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$ devient égal à 0,034.

Le Tableau 1 indique les valeurs des coordonnées atomiques relatives y et z . Tous les atomes mentionnés dans ce tableau sont dans le plan $x = 0$. Les principales distances interatomiques sont rassemblées dans le Tableau 2.* Dans ces tableaux, les atomes de même nature qui se correspondent par les opérations de symétrie du groupe sont nommés comme il est indiqué ci-après: $S(n)$: $0, y, z$; $S(n')$: $0, y, \frac{1}{2} - z$; $S(n'')$: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, z$; $S(n''')$: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$. Les atomes qui se déduisent des précédents par centrosymétrie sont désignés de la

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33539: 9 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives

Tous les atomes mentionnés sont dans le plan $x = 0$.

		y	z
U	4(c)	0,24769 (5)	0,25
Sc	4(b)	0,5	0,0
S(1)	4(c)	0,5798 (3)	0,25
S(2)	8(f)	0,8589 (2)	0,4400 (3)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

U-S(1 ^{II})	2,774 (3) (2)*	Sc-S(1)	2,490 (2) (2)
U-S(2 ^{II})	2,899 (2) (2)	Sc-S(2 ^{III})	2,603 (2) (4)
U-S(2 ^{III})	2,899 (3) (2)	Moyenne	2,546
U-S'(2)	3,125 (3)		
U-S'(2')	3,125 (3)		
Moyenne	2,924		

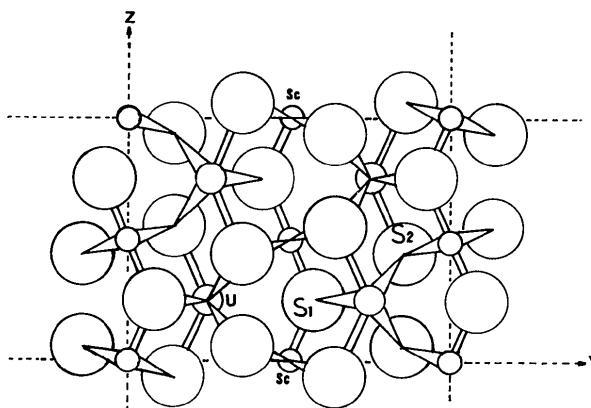
* Les chiffres (2) ou (4) indiquent que la distance auprès de laquelle ils sont placés intervient deux fois ou quatre fois.

même façon, mais s'en distinguent par la présence d'un prime en exposant.

Discussion. La Fig. 1 représente les atomes des plans $x = 0$ et $x = \frac{1}{2}$ ainsi que les liaisons qu'ils échangent entre eux. Elle montre que $UScS_3$ est formé de couches planes d'atomes de scandium et de couches presque planes d'atomes d'uranium, disposées parallèlement à la face (010) et séparées les unes des autres par des couches non planes d'atomes de soufre.

L'atome d'uranium est octacoordiné (coordination 8-prismatique). Les distances uranium-soufre, concernant les six atomes situés aux sommets du prisme droit à bases triangulaires, sont comprises entre 2,77 et 2,90 Å; elles sont donc très homogènes. Les deux autres sont égales, aux incertitudes près, et mesurent 3,12 Å.

L'atome de scandium a un environnement octaédrique relativement régulier. Les distances scandium-

Fig. 1. Les atomes des plans $x = 0$ et $x = \frac{1}{2}$ vus suivant l'axe a .

soufre vont de 2,49 à 2,60 Å et admettent pour longueur moyenne 2,56 Å.

L'atome de soufre S(1) présente la coordinence 4-tétraédrique. L'atome S(2), pentacoordiné, est à l'intérieur d'une pyramide à base rectangulaire.

Moyennant un déplacement de l'origine de $-\frac{1}{4}$ suivant z , les positions 4(a) du groupe $Cmc2_1$ conduisent à $R = 0,035$. Autrement dit, les valeurs obtenues pour ce facteur ne permettent pas de choisir entre les deux groupes spatiaux les plus vraisemblables.

Nous remercions vivement M Jerphagnon et ses collaborateurs du Centre National d'Etudes des

Télécommunications pour l'aide qu'ils nous apportée lors de la détermination du groupe spatial.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1969). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JERPHAGNON, J. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 262–267.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 2614–2616

Tetrathallium(I)-di- μ -thio-tetrathiodigermanat

VON G. EULENBERGER

Institut für Chemie der Universität Hohenheim, D-7000 Stuttgart 70, Garbenstrasse 30, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 6. Oktober 1977; angenommen am 10. April 1978)

Abstract. $Tl_4Ge_2S_6$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 6.717$ (2), $b = 6.749$ (2), $c = 8.448$ (3) Å, $\alpha = 90.28$ (4), $\beta = 111.47$ (4), $\gamma = 113.21$ (4)°, $D_m = 5.83$, $D_x = 5.95$ g cm^{-3} for $Z = 1$. The structure is characterized by $[Ge_2S_6]^{4-}$ anions which are held together by Tl^+ cations. The anions consist of two GeS_4 tetrahedra sharing an edge (mean Ge–S distance 2.219 Å). The Tl atoms are surrounded by seven and eight S atoms, respectively, at distances of 3.024 to 3.734 Å (mean distance 3.378 Å).

Einleitung. Zur Darstellung von $Tl_4Ge_2S_6$ wurde ein Gemenge von Tl_2S und GeS_2 im Molverhältnis 1:1 in einer Quarzampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Das die Ausgangsstoffe enthaltende Ende der Ampulle wurde in einem elektrischen Röhrenofen auf 500°C, das andere auf Raumtemperatur gehalten. In dem so entstandenen Temperaturgefälle sublimierte im Verlauf mehrerer Wochen ein Teil der Substanz. Einkristalle, welche dem tiefgelben Sublimat entnommen werden konnten, erwiesen sich auf Grund von Mikrosondenanalysen und Röntgenbeugungsaufnahmen als identisch mit dem früher beschriebenen Tl_2GeS_3 (Eulenberger & Müller, 1974).

Die Messungen erfolgten an einem Einkristall mit den Abmessungen $0,21 \times 0,11 \times 0,05$ mm mit Hilfe eines Vierkreis-Einkristalldiffraktometers des Typs Syntex $P2_1$ (Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,71069$ Å,

Graphitmonochromator). Die Dimensionen der triklinen Elementarzelle wurden nach Zentrierung der 20 stärksten Reflexe im Bereich $15 \leq 2\theta \leq 30^\circ$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Im Bereich $2 \leq 2\theta \leq 55^\circ$ wurden die Intensitäten von 2954 Reflexen (einschliesslich der Friedelschen Äquivalente) in ω -Abtastung ($\Delta\omega = 1^\circ$) gemessen. Zwecks experimenteller Korrektur der Absorptionsfehler [$\mu(Mo K\alpha) = 558,7$ cm^{-1}] wurde eine ψ -Abtastung von sieben geeigneten Reflexen in Intervallen von 10° durchgeführt; der kleinste Wert der dabei erhaltenen Quotienten I_{min}/I_{max} betrug 0,23. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit Hilfe des Programms *TAPER* aus dem XTL-Programmsystem (Syntex Analytical Instruments, 1976). Nach Mittelung über die Friedelschen Paare und Anwendung des Kriteriums $I_o \geq 1,96\sigma(I)$ [$\sigma(I)$ -Werte aus der Zählstatistik] verblieben 1178 beobachtete symmetrieunabhängige Reflexe. Die mit dem Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigierten $|F_o|$ -Werte wurden nach einer modifizierten K -Kurvemethode normalisiert [Karle, Hauptman & Christ (1958); Programmsystem *SHELX* (Sheldrick, 1975)]. Die $|E|$ -Statistik wies auf das Vorhandensein eines Symmetriezentrums und damit auf die Raumgruppe $P\bar{1}$ hin. Die Tl- und Ge-Positionen konnten nach einer direkten Methode ('multisolution' für zentrosymmetrische Raumgruppen; Programmsystem *SHELX*) unter Kontrolle durch die Patterson-Synthese