

## Structure Cristalline du Thiogermanate d'Europium $\text{Eu}_3\text{Ge}_3\text{S}_9$

PAR GUY BUGLI, DANIEL CARRÉ ET SUZANNE BARNIER

Laboratoire de Physique (Laboratoire de Chimie Structurale associé au 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 mars 1978, accepté le 30 mai 1978)

$\text{Eu}_3\text{Ge}_3\text{S}_9$  crystallizes in the triclinic system, space group  $P\bar{1}$ , with  $a = 8.468$  (3),  $b = 11.76$  (1),  $c = 8.389$  (7) Å,  $\alpha = 90.49$  (11),  $\beta = 104.56$  (4),  $\gamma = 69.52$  (4)°;  $Z = 2$ . The structure has been refined to a final  $R$  of 0.029 for 2677 reflexions collected with an automatic four-circle diffractometer (Mo  $K\alpha$ ). The cyclic polyanion  $\text{Ge}_3\text{Si}_9^{6-}$  is present in the structure, with a chair conformation for the six-membered ring  $\text{Ge}_3\text{S}_3$ . The Eu atoms are in sixfold, sevenfold or eightfold coordination.

### Introduction

Lors de l'étude du diagramme de phase  $\text{EuS}-\text{GeS}_2$ , Barnier & Guittard (1978) ont montré que le composé de formule brute  $\text{EuGeS}_3$  présente une décomposition péritectique à 785°C. Ce composé n'a pu être synthétisé qu'en passant par l'intermédiaire d'un verre de même composition, préparé par réaction directe des sulfures de germanium et d'europium à 1200°C dans une ampoule scellée, suivie d'une trempe à l'eau. Le verre ainsi obtenu, recuit à une température de 600°C, recristallise lentement pour donner une phase unique  $\text{EuGeS}_3$  d'où l'on peut isoler des monocristaux.

### Données cristallographiques

L'étude structurale a été effectuée sur un monocristal de couleur brun-orangé, ayant la forme d'un prisme oblique de dimensions:  $30 \times 50 \times 200 \mu\text{m}$ , allongé suivant la direction [101].

Les clichés de Weissenberg ne révélant la présence d'aucun axe ou plan de symétrie, ni d'aucune extinction systématique, permettent de conclure que le réseau est triclinique et le groupe spatial  $P1$  ou  $P\bar{1}$ .

La maille primitive a été choisie conformément aux règles proposées par Donnay & Donnay (1963). Les valeurs des paramètres, déterminées à 25°C, ont été affinées par une méthode de moindres carrés sur 15 réflexions intenses mesurées au diffractomètre Nonius CAD-4. Le rayonnement utilisé étant la radiation  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71069$  Å), on trouve:  $a = 8,468$  (3),  $b = 11,76$  (1),  $c = 8,389$  (7) Å,  $\alpha = 90,49$  (11),  $\beta = 104,56$  (4),  $\gamma = 69,52$  (4)°.

La masse volumique obtenue expérimentalement à 25°C est égale à  $4,22 \text{ g cm}^{-3}$ . Ce résultat implique l'existence de deux groupements formulaires  $\text{Eu}_3\text{Ge}_3\text{S}_9$  par maille et une masse volumique calculée de  $4,25 \text{ g cm}^{-3}$ .

### Détermination de la structure

Les intensités de 2677 réflexions indépendantes non nulles ont été mesurées, puis corrigées des facteurs de Lorentz–polarisation et mises en échelle absolue par la méthode statistique de Wilson.

La résolution de la structure a été réalisée en deux étapes: localisation des atomes d'europium et de germanium par les méthodes directes, suivie de la recherche des positions des atomes de soufre par analyse des densités électroniques tridimensionnelles.

Les facteurs de structure normalisés  $E$  ont été calculés, pour toutes les réflexions, en prenant comme facteur d'agitation thermique celui obtenu par la méthode statistique de Wilson, soit  $B = 1,28 \text{ Å}^2$ . La distribution statistique des  $E$  présentant les caractéristiques d'une structure centro-symétrique (voir Tableau 1), nous avons retenu le groupe spatial  $P\bar{1}$ .

La méthode utilisée est alors celle de l'addition symbolique (Germain & Woolfson, 1968). Celles-ci est appliquée aux 150  $E$  supérieurs à 2,04 (la plus forte valeur étant 3,55) à l'aide du programme *LSAM*. Les trois réflexions choisies pour fixer l'origine et les deux phases symboliques utilisées pour le départ sont les suivantes:

$hkl$	$E$	
$0\bar{3}\bar{6}$	3,55	+
$4\bar{3}\bar{1}$	2,45	+
$15\bar{5}$	2,32	+
$45\bar{2}$	2,42	$a$
$42\bar{2}$	2,26	$b$ .

} origine

Parmi les 12 solutions proposées à l'issue de ce calcul, nous avons retenu celle dont le calcul de la densité de Fourier, à partir des facteurs de structure des 150 réflexions sélectionnées précédemment, fait apparaître dans l'unité asymétrique deux groupes de trois pics de poids à peu près équivalents attribuables respectivement aux atomes d'europium et de germanium.

Un premier affinement des positions atomiques est effectué avec le programme de Busing, Martin & Levy (1962). En prenant comme facteurs de diffusion de l'euporium, du germanium et du soufre ceux figurant dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) et en utilisant un facteur d'agitation thermique global, ce premier cycle d'affinement conduit à un facteur de reliabilité  $R = 0,20$  pour les 338 plus fortes réflexions.

Une série d'essais sur les densités électroniques permet de localiser trois atomes de soufre, puis, en prenant 1285 réflexions, de déterminer la position des six derniers atomes de soufre.

Après deux cycles d'affinement le facteur  $R$  se stabilise à 0,05.

Les facteurs de structure observés sont alors corrigés du phénomène d'absorption à partir d'un modèle cristallin de forme parallélépipédique de dimensions  $30 \times 50 \times 200 \mu\text{m}$ , à l'aide du programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965). Le facteur  $R$  décroît jusqu'à la valeur 0,037.

En introduisant les facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes d'euporium et de germanium et en tenant compte de la correction d'extinction secondaire, deux derniers cycles d'affinement aboutissent à un facteur  $R$  final de 0,029 pour 2677 réflexions. Les

coordonnées des différents atomes sont rassemblées dans le Tableau 2.\*

### Description de la structure

Les trois atomes de germanium de l'unité asymétrique ont des environnements de soufre tétraédriques légèrement déformés, comme le montre l'examen des longueurs de liaison Ge-S et les angles S-Ge-S, consignés dans le Tableau 3.

Chaque tétraèdre  $\text{GeS}_4^{2-}$  est lié par un sommet à deux autres tétraèdres de même type pour constituer un polyanion cyclique  $\text{Ge}_3\text{S}_9^{6-}$  (Fig. 1). Les trois tétraèdres sont disposés de manière à avoir une face très approximativement dans un même plan (Fig. 2) et le quatrième sommet est situé d'un même côté par rapport à ce plan.

Les trois atomes de soufre S(1), S(5) et S(8) et les trois atomes de germanium forment un anneau  $\text{Ge}_3\text{S}_3$  d'allure hexagonale dont la longueur des côtés oscille entre 2,33 et 2,26 Å. L'hétérocycle  $\text{Ge}_3\text{S}_3$  a une conformation de type chaise.

La géométrie de cet arrangement n'est pas sans rappeler celle de l'anneau  $\text{Ge}_3\text{O}_9^{6-}$  dans les germanates

\* 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 33711: 24 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. *Distribution statistique des facteurs de structure normalisés*

	Observés	Théoriques	
		Groupe centré	Groupe non centré
$\langle  E ^2 \rangle$	1	1	1
$\langle  E^2 - 1  \rangle$	0,93	0,97	0,74
$\langle  E  \rangle$	0,80	0,80	0,89

Tableau 2. *Coordonnées atomiques et écarts types*

	x	y	z
Eu(1)	0,76017 (7)	0,18730 (5)	0,42324 (5)
Eu(2)	0,12501 (7)	0,13791 (5)	0,10454 (6)
Eu(3)	0,76033 (7)	0,49961 (5)	0,75341 (6)
Ge(1)	0,64430 (13)	0,19535 (9)	0,90516 (12)
Ge(2)	0,29381 (13)	0,18706 (9)	0,55366 (12)
Ge(3)	0,25534 (13)	0,46771 (9)	0,76970 (12)
S(1)	0,4950 (3)	0,0809 (2)	0,7815 (3)
S(3)	0,8148 (3)	0,0695 (2)	0,1184 (3)
S(5)	0,4629 (3)	0,3564 (2)	0,9930 (3)
S(7)	0,3873 (3)	0,2338 (2)	0,3530 (3)
S(9)	0,6325 (3)	0,4613 (2)	0,3906 (3)
S(2)	0,9346 (3)	0,4052 (2)	0,1216 (3)
S(4)	0,1392 (3)	0,0769 (2)	0,4563 (3)
S(6)	0,8131 (3)	0,2349 (2)	0,7739 (3)
S(8)	0,1108 (3)	0,3510 (2)	0,6398 (3)

Tableau 3. *Distances (Å) et angles (°) dans les tétraèdres  $\text{GeS}_4$  et distances (Å) europorium-soufre*

Ge(1)-S(3)	2,17 (1)	Ge(1)-S(1)	2,23 (1)
Ge(1)-S(6)	2,17 (1)	Ge(1)-S(5)	2,23 (1)
S(3)-Ge(1)-S(6)	106,8 (1)	S(6)-Ge(1)-S(1)	116,3 (1)
S(3)-Ge(1)-S(1)	98,9 (1)	S(6)-Ge(1)-S(5)	115,6 (1)
S(3)-Ge(1)-S(5)	108,5 (1)	S(1)-Ge(1)-S(5)	109,1 (1)
Eu(1)-S(7)	2,91 (1)	Eu(1)-S(3)	2,96 (1)
Eu(1)-S(6)	2,94 (1)	Eu(1)-S(9)	3,01 (1)
Eu(1)-S(4)	2,94 (1)	Eu(1)-S(4)	3,03 (1)
Ge(2)-S(4)	2,16 (1)	Ge(2)-S(1)	2,24 (1)
Ge(2)-S(7)	2,18 (1)	Ge(2)-S(8)	2,25 (1)
S(4)-Ge(2)-S(7)	107,1 (1)	S(7)-Ge(2)-S(1)	117,5 (1)
S(4)-Ge(2)-S(1)	106,5 (1)	S(7)-Ge(2)-S(8)	113,0 (1)
S(4)-Ge(2)-S(8)	105,5 (1)	S(1)-Ge(2)-S(8)	106,4 (1)
Eu(2)-S(4)	3,00 (1)	Eu(2)-S(7)	3,15 (1)
Eu(2)-S(2)	3,01 (1)	Eu(2)-S(6)	3,19 (1)
Eu(2)-S(3)	3,03 (1)	Eu(2)-S(1)	3,25 (1)
Eu(2)-S(3)	3,04 (1)		
Ge(3)-S(9)	2,15 (1)	Ge(3)-S(8)	2,24 (1)
Ge(3)-S(2)	2,16 (1)	Ge(3)-S(5)	2,25 (1)
S(9)-Ge(3)-S(2)	118,6 (1)	S(2)-Ge(3)-S(8)	102,9 (1)
S(9)-Ge(3)-S(8)	112,1 (1)	S(2)-Ge(3)-S(5)	102,7 (1)
S(9)-Ge(3)-S(5)	111,1 (1)	S(9)-Ge(3)-S(5)	108,4 (1)
Eu(3)-S(6)	2,98 (1)	Eu(3)-S(9)	3,10 (1)
Eu(3)-S(7)	2,99 (1)	Eu(3)-S(2)	3,10 (1)
Eu(3)-S(9)	3,05 (1)	Eu(3)-S(8)	3,24 (1)
Eu(3)-S(2)	3,09 (1)	Eu(3)-S(5)	3,27 (1)

de formule  $A_2B Ge_3O_9$ , apparentés à la wadeïte (Choisnet, Deschanvres & Raveau, 1973) à la différence près que dans le cas présent l'anion  $Ge_3S_9^{6-}$  est dépourvu de tout élément de symétrie.

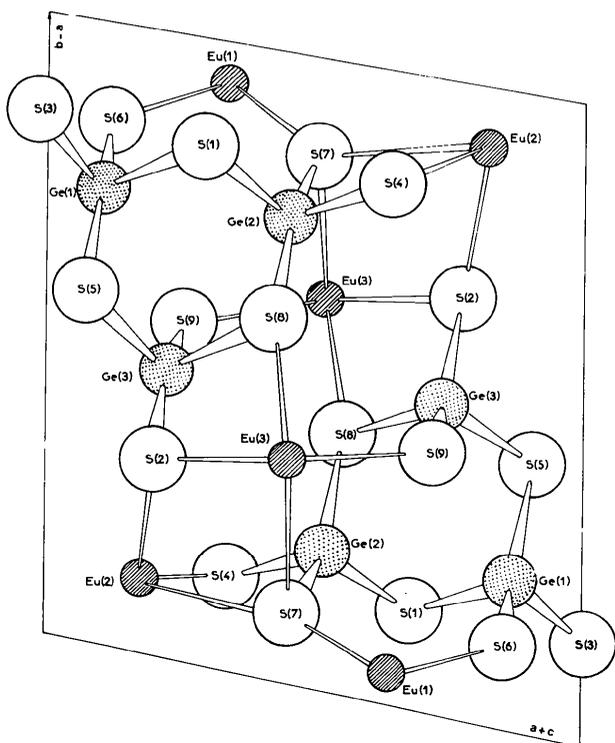


Fig. 1. Projection de la structure de  $Eu_3Ge_3S_9$ , perpendiculairement au plan (111).

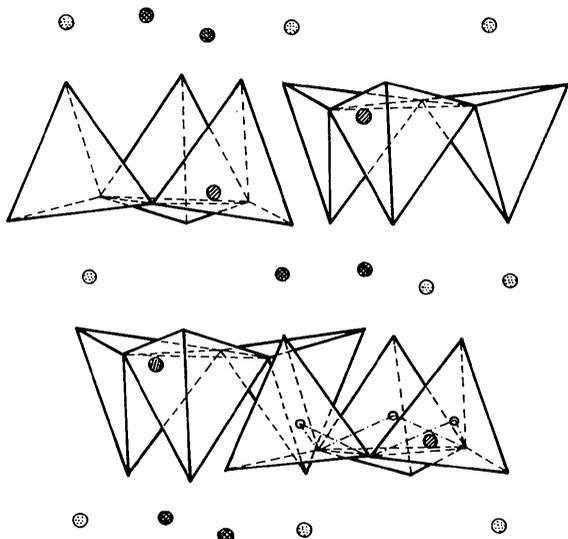


Fig. 2. Arrangement des polyanions  $Ge_3S_9^{6-}$  et des cations  $Eu^{2+}$  perpendiculairement au plan (111).  $\odot$   $Eu(1)$ ,  $\ominus$   $Eu(2)$ ,  $\oplus$   $Eu(3)$ ,  $\circ$   $Ge$ , ---  $Ge_3S_9$ .

Ainsi qu'il est courant de le constater dans ce genre d'association (Krebb & Pohl, 1971; Philippot, Ribes & Lindqvist, 1971; Olivier-Fourcade, Philippot, Ribes & Maurin, 1972; Ribes, Olivier-Fourcade, Philippot & Maurin, 1973) les longueurs des liaisons Ge—S sont différentes suivant que l'atome de soufre est libre ou engagé dans un pont Ge—S—Ge. Dans la première éventualité la longueur de la liaison varie de 2,15 à 2,18 Å alors que, dans le second cas, elle est comprise entre 2,23 et 2,26 Å.

Les trois atomes d'euporium de l'unité asymétrique  $Eu(1)$ ,  $Eu(2)$  et  $Eu(3)$  possèdent respectivement une coordination de 6, 7 et 8. Si la forme du polyèdre de coordination de l'atome  $Eu(1)$  se rapproche de celle d'un octaèdre, par contre les environnements en soufre des atomes  $Eu(3)$  et surtout  $Eu(2)$  sont très dissymétriques.

Nous avons alors cherché à estimer à partir d'un polyèdre de coordination de Voronoj modifié (Carter, 1972) les angles solides  $\omega$  sous lesquels l'ion central voit les ions environnants selon la méthode décrite par Besançon (1978). Les faces du polyèdre sont définies perpendiculairement aux vecteurs interatomiques et les partagent dans le rapport des rayons ioniques. La contribution d'un ion à la coordination est mesurée par le rapport  $\omega/4\pi$  et les angles solides sont exprimés en pourcentage de la sphère de coordination.

Le polyèdre de Voronoj de chaque ion euporium a été déterminé en utilisant pour rayon ionique de l'euporium, du germanium et du soufre, des valeurs respectivement égales à 1,09, 0,53 et 1,84 Å, et en ne prenant en considération que les ions situés à une distance inférieure à 5 Å. Les volumes des polyèdres ainsi obtenus sont sensiblement les mêmes. Les angles

Tableau 4. Fractions d'angle solide sous lequel l'ion central ( $X$ ) voit la face du polyèdre de Voronoj normale à la liaison  $X-Y$

Volume du polyèdre  $V(X)$  en Å<sup>3</sup>.

$Eu(1)-S(3)$	15,5	$Eu(1)-S(7)$	17,5
$Eu(1)-S(4)$	15,3	$Eu(1)-S(9)$	15,8
$Eu(1)-S(4)$	14,0	$Eu(1)$ -autres	5,5
$Eu(1)-S(6)$	16,4	atomes	
$V Eu(1) $	11,3		
$Eu(2)-S(1)$	11,3	$Eu(2)-S(4)$	13,8
$Eu(2)-S(2)$	15,7	$Eu(2)-S(6)$	11,6
$Eu(2)-S(3)$	13,3	$Eu(2)-S(7)$	12,6
$Eu(2)-S(3)$	14,8	$Eu(2)$ -autres	6,9
$V Eu(2) $	13,1	atomes	
$Eu(3)-S(2)$	12,6	$Eu(3)-S(8)$	10,5
$Eu(3)-S(2)$	12,4	$Eu(3)-S(9)$	12,6
$Eu(3)-S(5)$	10,0	$Eu(3)-S(9)$	11,6
$Eu(3)-S(6)$	14,2	$Eu(3)$ -autres	1,7
$Eu(3)-S(7)$	14,4	atomes	
$V Eu(3) $	11,1		

solides sous lesquels l'ion central 'voit' les faces du polyèdre, c'est-à-dire les ions environnants, ont des valeurs voisines pour les ions les plus proches (Tableau 4). On observe également que la contribution des atomes distants de plus de 3,30 Å reste comprise entre 2 et 7%. Ceci montre qu'en dépit d'une dissymétrie de site prononcée, les ions europium ont un environnement compact.

### Conclusion

Le composé de formule brute  $\text{EuGeS}_3$  se révèle être un thiogermanate d'europium dont la formule doit s'écrire  $\text{Eu}_3\text{Ge}_3\text{S}_9$ .

L'étude structurale montre d'autre part l'existence d'un polyanion cyclique  $\text{Ge}_3\text{S}_9^{6-}$  bien individualisé, résultant de l'enchaînement par leurs sommets de trois tétraèdres  $\text{GeS}_4^{2-}$ ; l'hétérocycle  $\text{Ge}_3\text{S}_3$  présentant une conformation de type chaise. Dans la structure, les anions sont disposés en couches parallèles au plan (111). Les atomes d'europium se répartissent avec la même fréquence dans trois sites d'environnement différent. Au sein d'une couche d'anions, la cohésion est assurée uniquement par les ions europium heptacoordinés  $\text{Eu}(2)$  qui lient quatre anions  $\text{Ge}_3\text{S}_9^{6-}$ , alors que les ions europium hexacoordinés  $\text{Eu}(1)$  et octacoordinés  $\text{Eu}(3)$  relient entre elles les couches successives d'anions.

*Acta Cryst.* (1978). B34, 3189–3193

Nous remercions Monsieur le Professeur N. Rodier, qui a bien voulu nous apporter son aimable collaboration lors des mesures expérimentales.

### Références

- BARNIER, S. & GUITTARD, M. (1978). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **286**, 205–208.  
 BESANÇON, P. (1978). *J. Solid State Chem.* A paraître.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 CARTER, F. L. (1972). *J. Solid State Chem.* **5**, 300–313.  
 CHOISNET, J., DESCHANVRES, A. & RAVEAU, B. (1973). *J. Solid State Chem.* **7**, 408–417.  
 DONNAY, J. D. H. & DONNAY, G. (1963). *Crystal Data. Part II. Determinative Tables* (2, 3). Spec. Monogr. No. 5, Am. Crystallogr. Assoc.  
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* B24, 91–96.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 72–98. Birmingham: Kynoch Press.  
 KREBB, B. & POHL, S. (1971). *Z. Naturforsch. Teil B*, **26**, 853.  
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.  
 OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E., RIBES, M. & MAURIN, M. (1972). *Rev. Chim. Minér.* **9**, 757–770.  
 PHILIPPOT, E., RIBES, M. & LINDQVIST, O. (1971). *Rev. Chim. Minér.* **8**, 477–489.  
 RIBES, M., OLIVIER-FOURCADE, J., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1973). *J. Solid State Chem.* **8**, 195–205.

## Structure Cristalline de la Phase $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6\beta$

PAR JEAN PIERRE DELOUME, RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

Laboratoire de Chimie Analytique 2, Université Claude Bernard, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

ET MARC ROUBIN

Laboratoire de Chimie Minérale 3, Université Claude Bernard, 43 boulevard du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 22 mars 1978, accepté le 8 juin 1978)

Crystals of  $\beta\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$  are cubic, space group  $P2_13$ , with  $a = 11.126(2)$  Å and  $Z = 4$ . Mo  $K\alpha$  intensities were collected at  $-5^\circ\text{C}$  on an automatic four-circle diffractometer. The structure was determined by means of the Patterson function and a trial method involving successive isotropic least-squares refinements followed by Fourier syntheses. Finally, an anisotropic full-matrix least-squares refinement yielded an  $R$  value of 0.044 for the 343 reflexions actually measured. The four Ga atoms and 12 Se atoms are located on four sets of 4( $a$ ) special positions (ternary axes) and all the Ag atoms and the other 12 Se atoms on four sets of 12( $b$ ) positions. The structure has  $\text{GaSe}_4$  tetrahedra with  $C_3$  symmetry and three Ga–Se bonds of 2.367 (6) Å and one of 2.363 (9) Å. The Ag atoms are each bound to three Se atoms in an almost planar triangular arrangement with an Ag–Se bond-length range of 2.573 (3)–2.810 (5) Å. Four different kinds of sites are observed for the Se atoms: in two sites the Se atoms [4( $a$ ) positions] are surrounded by six Ag atoms; in the third 4( $a$ ) site the Se atom is surrounded by three Ag and one Ga atom; and in the unsymmetrical fourth site [12( $b$ ) positions], by four Ag atoms and one Ga atom.