

CRUICKSHANK, D. W. J., KÁLMÁN, A. & STEPHENS, J. S. (1978). *Acta Cryst.* B34, 1333–1334.
 Enraf–Nonius (1977). *CAD-4 Operations Manual*, Enraf–Nonius, Delft.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* 18, 502–510.
 HENNESSEY, P. & VEDAM, K. (1975). *J. Opt. Soc. Am.* 65, 436–441.

International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, edited by J. A. IBERS & W. C. HAMILTON. Birmingham: Kynoch Press.

SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* A32, 751–767.

SMITH, G. S. & ISAACS, P. B. (1964). *Acta Cryst.* 17, 842–846.

Acta Cryst. (1979). B35, 2690–2692

Structure de l'Orthothiogermanate d'Europium

PAR GUY BUGLI, JÉRÔME DUGUÉ ET SUZANNE BARNIER

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 4 juillet 1979, accepté le 1 août 1979)

Abstract. Eu_2GeS_4 , monoclinic, $P2_1$, $a = 6.638$ (1), $b = 8.146$ (1), $c = 6.672$ (1) Å, $\gamma = 108.20$ (2)°, $Z = 2$, $d_m = 5.2$, $d_x = 4.89$ Mg m⁻³, $\mu = 20.9$ mm⁻¹ (Mo $K\alpha$). The final R value was 0.032 for 1214 independent reflections. In this compound, the thiogermanate ion is formed by a GeS_4 tetrahedron and the Eu atoms are surrounded by seven S atoms.

Introduction. Le composé Eu_2GeS_4 a été obtenu par union du sulfure d'euporium EuS et de la variété vitreuse du sulfure de germanium GeS_2 . La synthèse a été réalisée sous vide en ampoule de silice. Le traitement thermique prolongé pendant 24 heures à une température de 1223 K est suivi d'un lent refroidissement (Barnier & Guittard, 1978).

Du produit ainsi obtenu, nous avons isolé un monocristal de couleur rouge orangé, ayant approximativement la forme d'un parallélépipède oblique de dimensions: $50 \times 90 \times 110$ μm .

Une étude préliminaire montre que le cristal choisi appartient au système monoclinique. Sa direction d'allongement se révèle être l'axe binaire. Les extinctions systématiques ne sont observées que pour les réflexions $0k0$, et selon la condition $k = 2n + 1$. Il s'ensuit que les deux groupes d'espace possibles sont: $P2_1$ et $P2_1/m$. 1611 réflexions indépendantes ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles CAD-4 Nonius, en utilisant un balayage en $\theta-2\theta$ d'amplitude $s^\circ = 0,80 + 0,35 \text{ tg } \theta$ ($1^\circ \leq \theta \leq 35^\circ$). Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

La distribution statistique des facteurs de structure normalisés présente les caractéristiques d'une structure centrosymétrique.

Compte-tenu de ces résultats et d'une isotypie vraisemblable avec Sr_2GeS_4 , suggérée par la similitude des diffractogrammes de poudre (Michelet, 1972), nous avons fait une première tentative pour déterminer la structure de Eu_2GeS_4 en adoptant le groupe $P2_1/m$ et les positions atomiques de Sr_2GeS_4 (Ribes, Philippot & Maurin, 1970). L'affinement des positions atomiques par la méthode des moindres carrés a été réalisé à l'aide du programme de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux donnés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Une correction d'absorption, à partir d'un modèle cristallin parallélépipédique de dimensions $50 \times 90 \times 110$ μm , a été effectuée à l'aide du programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965).

Toutes les réflexions ont été corrigées de l'extinction secondaire isotrope suivant la méthode de Becker & Coppens (1974).

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives avec leurs écarts-type et coefficients d'agitation thermique isotrope (Å^2)

	x	y	z	B_{eq}
Eu(1)	0,71839 (9)	0,05209 (8)	$\frac{1}{4}$	1,22 (3)
Eu(2)	0,76732 (11)	0,56775 (9)	0,2478 (5)	1,29 (3)
Ge	0,2731 (2)	0,2001 (2)	0,2657 (6)	0,75 (5)
S(1)	0,0968 (7)	0,9233 (5)	0,2889 (9)	1,54 (2)
S(2)	0,0783 (6)	0,3738 (5)	0,2802 (14)	1,71 (2)
S(3)	0,4846 (11)	0,2576 (12)	0,0052 (10)	1,03 (2)
S(4)	0,4946 (10)	0,7359 (12)	0,0128 (9)	0,96 (2)

Un affinement général portant sur les paramètres de position de tous les atomes et sur leurs facteurs d'agitation thermique anisotrope, aboutit, après correction d'absorption et d'extinction secondaire, à un facteur R égal à 0,079 pour les 1214 réflexions répondant au critère $I > 2\sigma(I)$ où $\sigma(I)$ représente l'écart-type sur les intensités mesurées I .

Ce résultat n'étant pas satisfaisant, l'affinement de la structure de Eu_2GeS_4 a été repris dans le groupe non centré $P2_1$.

Dans ce cas et avec les mêmes conditions de calcul que celles que nous avons précédemment citées, le

facteur R décroît et après quelques cycles d'affinement se stabilise à la valeur de 0,032.*

Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique isotrope obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1. Les principales distances interatomiques sont consignées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Principaux angles ($^\circ$) et principales distances interatomiques (\AA) avec leurs écarts-type dans Eu_2GeS_4

S(2)—Ge—S(3)	111,4 (1)	Ge—S(3)	2,197 (7)
S(2)—Ge—S(4)	108,9 (1)	Ge—S(2)	2,197 (4)
S(2)—Ge—S(1 ^{vi})	115,2 (1)	Ge—S(1 ^{vi})	2,198 (4)
S(3)—Ge—S(4)	100,9 (1)	Ge—S(4)	2,206 (6)
S(3)—Ge—S(1 ^{vi})	112,1 (1)		
S(1 ^{vi})—Ge—S(4)	107,4 (1)		
Eu(1)—S(2 ⁱⁱ)	2,950 (4)	Eu(2)—S(2 ⁱⁱ)	2,974 (4)
Eu(1)—S(4 ^{vi})	2,992 (6)	Eu(2)—S(4)	3,027 (6)
Eu(1)—S(3 ^{iv})	2,993 (6)	Eu(2)—S(3)	3,042 (6)
Eu(1)—S(1 ^{vii})	3,021 (4)	Eu(2)—S(1 ⁱⁱ)	3,048 (6)
Eu(1)—S(3)	3,083 (6)	Eu(2)—S(3)	3,092 (6)
Eu(1)—S(4)	3,095 (6)	Eu(2)—S(4)	3,095 (6)
Eu(1)—S(1 ⁱⁱⁱ)	3,294 (4)	Eu(2)—S(2 ⁱⁱⁱ)	3,271 (4)

Code de symétrie

- | | |
|---------------------------------------|-------------------------------------|
| (—) x, y, z | (iv) $1 - x, -y, \frac{1}{2} + z$ |
| (i) $1 - x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$ | (v) $1 - x, 2 - y, \frac{1}{2} + z$ |
| (ii) $1 + x, y, z$ | (vi) $x, y - 1, z$ |
| (iii) $1 - x, 1 - y, z - \frac{1}{2}$ | (vii) $1 + x, y - 1, z$ |

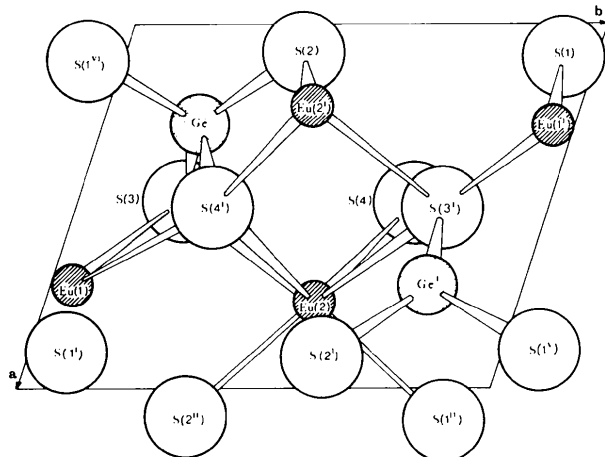


Fig. 1. Projection de la structure de Eu_2GeS_4 perpendiculairement au plan (001).

Discussion. La projection de la structure de Eu_2GeS_4 sur le plan (001) est représentée par la Fig. 1. L'atome de germanium y apparaît entouré par quatre atomes de soufre dont les centres occupent les sommets d'un tétraèdre légèrement déformé. En effet, les distances Ge—S sont égales mais les angles S—Ge—S diffèrent sensiblement les uns des autres (Tableau 2); les distances entre les atomes de soufre varient de 3,39 à 3,71 \AA . Le tétraèdre GeS_4 , analogue à celui observé dans le thiogermanate de strontium (Ribes *et al.*, 1970), possède une compacité suffisante pour que l'on puisse le considérer comme une entité structurale bien individualisée. Les tétraèdres GeS_4^- , isolés les uns des autres, se disposent autour des axes binaires hélicoïdaux; la cohésion de l'ensemble étant assurée par les ions Eu^{2+} .

Chaque atome d'euporium est relié à cinq tétraèdres GeS_4 par l'intermédiaire de deux liaisons par tétraèdre pour deux des cinq tétraèdres, et d'une liaison pour les trois autres. De ce fait, les atomes Eu(1) et Eu(2) se trouvent entourés par sept atomes de soufre, à la différence de ce que l'on observe dans Sr_2GeS_4 où l'atome de strontium est octacoordiné (Ribes *et al.*, 1970). Le polyèdre de coordination de l'euporium (Fig. 2), dérive du prisme droit à base triangulaire; il appartient au type 7-prismatique (Carré, Flahaut, Khodadad, Laruelle, Rodier & Vo Van Tien, 1973). Comme on le constate habituellement, la distance

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34664: 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.

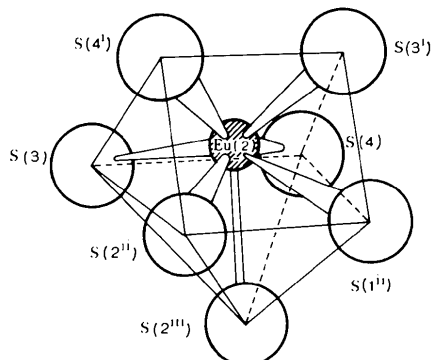


Fig. 2. Environnement des atomes d'euporium.

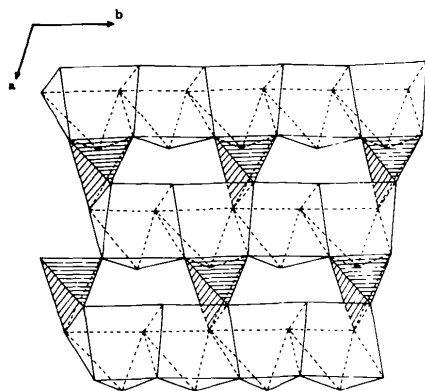


Fig. 3. Enchaînement des polyèdres de coordination de l'euporium (7-prismatiques) et du germanium (tétraédriques).

Eu—S contenue dans le plan équatorial est nettement supérieure aux distances séparant l'atome central des six sommets du prisme (Carré *et al.*, 1973).

Les polyèdres 7-prismatiques accolés par leurs bases triangulaires forment des rangées parallèles à la direction [010]. Ces rangées, liées les unes aux autres tous les deux polyèdres par l'intermédiaire de tétraèdres GeS_4 , constituent des couches parallèles en plan (001) (Fig. 3). Enfin, ces couches, qui se déduisent naturellement les unes des autres par une opération de symétrie autour d'un axe binaire hélicoïdal, sont empilées, de telle sorte que les arêtes des faces rectangulaires des polyèdres soient communes à deux

couches successives. Par ailleurs, ces couches sont étroitement imbriquées dans la mesure où l'atome de soufre, situé dans le plan équatorial d'un polyèdre 7-prismatique, est partagé avec un polyèdre de la couche précédente.

Nous remercions M le Professeur R. Chevalier qui a bien voulu nous apporter son aimable collaboration pour les mesures expérimentales des intensités diffractées.

Références

- BARNIER, S. & GUITTARD, M. (1978). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **286**, 205–208.
- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst. A* **30**, 129–148.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CARRÉ, D., FLAHAUT, J., KHODADAD, P., LARUELLE, P., RODIER, N. & VO VAN TIEN (1973). *J. Solid State Chem.* **7**, 321–336.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 72–98. Birmingham: Kynoch Press.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- MICHELET, A. (1972). Thèse de Doctorat ès Sciences, Paris VI.
- RIBES, M., PHILIPPOT, E. & MAURIN, M. (1970). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **270**, 1873–1874.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2692–2695

Absolute Atomic Arrangement of Ferroelectric Lithium Trihydrogendiselenite

BY SAJEE CHOMNILPAN,* RUNE LIMINGA AND ROLAND TELLGREN

Institute of Chemistry, University of Uppsala, Box 531, S-751 21 Uppsala, Sweden

(Received 12 July 1979; accepted 6 August 1979)

Abstract. $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$, monoclinic, Pn , $a = 6.2554(3)$, $b = 7.8823(5)$, $c = 5.4339(5)$ Å, $\beta = 105.325(5)^\circ$, $V = 258.404$ Å³, $Z = 2$, $d_x = 3.391$ Mg m⁻³, $\mu_{\text{obs}} = 0.571$ mm⁻¹. The absolute atomic arrangement of a single-domain crystal of $^6\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ has been determined from the anomalous scattering of ^6Li for neutrons. The structure has been refined to $R_w = 0.0313$ for the correct configuration. The sense of the spontaneous polarization has been related to the absolute atomic arrangement.

Introduction. $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ (henceforth LHS) is ferroelectric at room temperature and remains so up to its melting point of 383 K. The X-ray crystal structure of LHS was first reported by Vedam, Okaya & Pepinsky (1960), and was further refined, based on these data, by Mohana Rao & Viswamitra (1971). In the latter study the Li^+ ion was approximately located and a hydrogen-bond system was proposed. These results were in conflict with those reported in a preliminary neutron diffraction study by Van den Hende & Boutin (1963) and NMR studies by Gavrilova-Podol'skaya (1966) and Soda & Chiba (1969). Accurate positions for all atoms, including Li and H, were finally reported in a

* Permanent address: Department of Physics, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand.