

Structure d'un Oxysulfure à Deux Cations d'un Type Nouveau: $\text{La}_4\text{O}_3(\text{AsS}_3)_2$

PAR M. PALAZZI ET S. JAULMES

Laboratoire de Chimie Minérale 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 3 juillet 1980, accepté le 3 décembre 1980)

Abstract

$\text{La}_4\text{O}_3(\text{AsS}_3)_2$ crystallizes in the orthorhombic system, space group *Ibam*, with $a = 19.032(4)$, $b = 12.051(3)$, $c = 5.852(5)$ Å, $Z = 4$, $d_x = 4.7$ Mg m⁻³. The structure has been solved by direct methods and refined by a least-squares procedure to a final *R* value of 0.048 for 690 reflexions collected by an automatic four-circle diffractometer (Mo $K\alpha$ radiation), $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 18.7$ mm⁻¹. The structure is derived from the classical (LaO) sheet structures; it is essentially built up of ribbons parallel to the *c* axis, made up of (La₄O) tetrahedra. An As atom with three S atoms forms a triangular pyramid. The unbonded electron pair of As^{III} explains the asymmetric surroundings of the As atom.

Préparation

Les cristaux ont été obtenus à la suite d'un essai de cristallisation de $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$ (Godlewski, Etienne, Palazzi & Jaulmes, 1981) dans un excès de As_2S_3 , à 1093 K, suivi d'une trempe et d'un recuit à 873 K. Ils sont tous parallélépipédiques et de couleur brun-clair, non transparents.

Données expérimentales

Le cristal utilisé pour cette étude est un parallélépipède de dimensions $280 \times 50 \times 25$ µm.

Les extinctions systématiques observées obéissent aux conditions $h + k + l = 2n + 1$ pour les réflexions hkl , $k = 2n + 1$ pour les réflexions $Ok1$ et $h = 2n + 1$ pour les réflexions $h0l$. Cela conduit à deux groupes d'espace possibles *Iba2* non centrosymétrique et *Ibam* centrosymétrique.

La répartition statistique des facteurs de structure normalisés en fonction de leur intensité est caractéristique d'un groupe centrosymétrique et nous adoptons donc *Ibam* qui sera confirmé par l'affinement. Les intensités des 994 réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Nonius CAD-4.

On utilise un balayage $\omega-2\theta$, 2θ variant de $2\theta_1 - 0,7^\circ$ à $2\theta_2 + 0,7^\circ$, θ_1 et θ_2 étant respectivement les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Détermination de la structure

Les facteurs de structure normalisés ont été calculés en utilisant comme facteur d'agitation thermique celui obtenu par la méthode statistique de Wilson, soit $B = 0,41$ Å². La méthode utilisée est celle de l'addition symbolique (Germain & Woolfson, 1968). Celle-ci est appliquée avec 200 *E* de module supérieur à 1,32 à l'aide du programme *LSAM* de Germain, Main & Woolfson (1971). Les réflexions suivantes, qui présentent un groupe de relations \sum_2 de plus haut poids, ont été choisies comme ensemble de départ:

<i>h k l</i>	<i>E</i>	
10 7 1	2,92	+ } origine
7 1 2	2,59	
10 3 1	2,81	<i>A</i>
10 7 3	2,82	<i>B</i>
20 4 4	3,37	<i>C</i>

C'est à partir de ces cinq réflexions que les phases ont été calculées. Parmi huit solutions obtenues, celle qui présente les figures de mérite les plus élevées donne une série de Fourier sur laquelle ont pu être identifiés deux atomes lourds que nous avons supposés être des atomes de lanthane. La densité électronique calculée avec les phases déterminées par ces atomes donne successivement les positions d'un atome de soufre, puis de l'arsenic, des deux autres atomes de soufre et finalement des deux atomes d'oxygène.

Une correction d'absorption a été réalisée en assimilant le cristal à un parallélépipède, avec le programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965). Les affinements ont été réalisés par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme de Busing (1971). Les facteurs de structure sont calculés à partir

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

	Position	x	y	z	B_{eq}^\dagger
La(1)	8(j)	0,42538 (7)	0,1019 (1)	0	0,56 (6)
La(2)	8(j)	0,72221 (7)	0,1093 (1)	0	0,64 (7)
As	16(k)	0,1043 (2)	0,1241 (3)	0,1100 (6)	0,9 (1)
S(1)	8(j)	0,5755 (3)	0,2032 (4)	0	0,8 (2)
S(2)	8(j)	0,8772 (4)	0,1591 (5)	0	1,7 (3)
S(3)	8(j)	0,2204 (3)	0,1316 (5)	0	0,9 (3)
O(1)	8(f)	0,6565 (8)	0	$\frac{1}{4}$	0,6 (4)
O(2)	4(b)	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{4}$	0,9 (5)

$$\dagger B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

des facteurs de diffusion atomique donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Des facteurs d'agitation thermique anisotrope sont introduits pour tous les atomes. L'affinement successif des facteurs d'occupation des sites de tous les atomes montre que seul celui de l'arsenic diminue pour atteindre la valeur 0,5 conduisant à la formule $\text{La}_{16}\text{O}_{12}\text{As}_8\text{S}_{24}$ qui correspond à l'équilibre des charges. Le facteur R atteint la valeur de 0,066 pour 890 réflexions non nulles, indépendantes, en tenant compte des corrections d'extinction secondaire effectuées à l'aide du programme de Becker & Coppens (1975). Compte tenu de la dispersion et de la diffusion anormale, ce facteur R s'abaisse à la valeur de 0,048 pour 690 réflexions* telles que $I > 2\sigma(I)$; l'écart-type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I est déduit de l'écart-type sur le taux de comptage et l'écart-type relatif sur l'instabilité de la mesure. La carte de la série de Fourier des différences ne montre alors que des ondulations résiduelles inférieures à $0,5 \text{ e \AA}^{-3}$. Les coordonnées atomiques sont reportées dans le Tableau 1.

Description de la structure

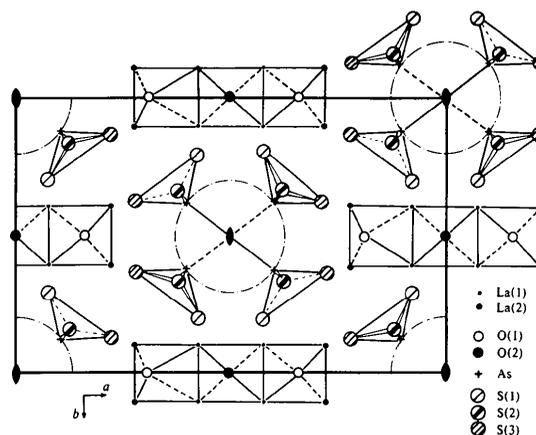
Environnement du lanthane

Les deux atomes de lanthane ont la même coordination égale à huit mais leur environnement est différent: La(1) a pour proches voisins quatre atomes d'oxygène et quatre atomes de soufre tandis que La(2) est lié à deux atomes d'oxygène et six de soufre (Tableau 2). Chaque atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont des atomes de lanthane. La disposition de ces deux atomes ainsi que les distances La—O sont caractéristiques des feuillets (LaO) déjà mis en évidence dans d'autres oxysulfures à deux cations $(\text{CeO})\text{BiS}_2$ (Céolin & Rodier, 1976),

* 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 35925: 6 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 2. Distances interatomiques La—O et La—S (\AA) avec leurs écarts-type

La(1)—O(2)	2,380 (1) ($\times 2$)	La(2)—O(1)	2,33 (1) ($\times 2$)
La(1)—O(1)	2,465 (10) ($\times 2$)		
La(1)—S(1)	3,107 (6)	La(2)—S(1)	3,01 (1)
La(1)—S(1)	3,171 (3) ($\times 2$)	La(2)—S(2)	3,01 (1)
La(1)—S(2)	3,023 (6)	La(2)—S(3)	3,102 (8)
		La(2)—S(3)	3,123 (6)
		La(2)—S(3)	3,135 (6) ($\times 2$)

Fig. 1. Projection de la structure sur le plan xOy parallèlement à Oz .

$(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$ et $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ (Godlewski, Etienne, Palazzi & Jaulmes, 1981), $(\text{LaO})\text{AgS}$ (Palazzi & Jaulmes, 1981).

Dans la maille les tétraèdres La_4O sont groupés par trois (Fig. 1) et chaque groupe est relié, par l'intermédiaire des atomes d'oxygène, aux deux mailles contiguës dans la direction c : ils forment ainsi des rubans parallèles à cette direction.

Comme on peut le voir sur la Fig. 1, cette disposition peut être expliquée par l'intervention d'un cisaillement périodique, perpendiculaire au plan du feuillet (LaO) se produisant tous les trois tétraèdres La_4O et provoquant un déplacement des atomes le long de l'axe Oy de $b/2$. Un arrangement semblable a été observé dans $\text{Nd}_4\text{S}_3\text{Br}_6$, à partir de la structure en feuillets de NdSBr (Rysanek, Mazurier, Laruelle & Dagron, 1980).

La conséquence de ces cisaillements est que, contrairement à tous les exemples d'oxysulfures mixtes actuellement connus où les atomes d'oxygène sont en nombre égal à ceux de lanthane (feuillets LnO), nous avons ici le premier composé dans lequel le nombre d'atomes d'oxygène est inférieur à celui des atomes de la terre rare.

Environnement de l'arsenic

Si l'atome de lanthane est lié à la fois à l'oxygène et au soufre, l'atome d'arsenic qui joue le rôle de second cation est uniquement lié au soufre.

Tableau 3. Principales distances interatomiques (Å) avec leurs écarts-type des groupements AsS_3

As—S(1)	2,246 (6)	S(1)—S(2)	3,482 (5)
As—S(2)	2,347 (4)	S(1)—S(3)	3,401 (8)
As—S(3)	2,303 (7)	S(2)—S(3)	3,482 (6)

Chaque atome d'arsenic se trouve au sommet d'une pyramide dont la base triangulaire est formée par trois atomes de soufre. Le quatrième plus proche voisin est un autre atome d'arsenic situé à 1,288 Å, dans la direction *c* (non représenté sur la Fig. 1). Cette distance très courte ne permet pas l'occupation simultanée des deux sites voisins qui sont donc occupés à 50%. Les distances interatomiques As—S et S—S (Tableau 3) sont comparables à celles des thioarsénites étudiés précédemment et en particulier Na_3AsS_3 (Palazzi, 1976). $\text{La}_4\text{O}_3(\text{AsS}_3)_2$ rappelle en effet un composé 'ortho' où les groupements AsS_3 sont indépendants les uns des autres.

Doublet solitaire

On sait que lorsque As^{III} est tricoordiné, les deux électrons $4s^2$ n'interviennent pas dans les liaisons et forment une paire qui a généralement un rôle stéréochimique. C'est ce qui est observé ici, en raison de l'environnement très dissymétrique de l'arsenic dans le groupement AsS_3 . Rappelons que, dans les ions AsS_3^{3-} pyramidaux du thioarsénite Na_3AsS_3 , nous avons été conduit à constater que d'une part, le doublet dispose d'un volume sensiblement égal à celui d'une sphère de rayon 1,24 Å et que, d'autre part, le doublet est dans la direction opposée au plan du triangle SSS, et situé sur l'axe ternaire.

Pour $\text{La}_4\text{O}_3(\text{AsS}_3)_2$, comme nous l'avons représenté sur la Fig. 1, les deux atomes d'arsenic, situés à la même cote (As^{I} et As^{II} ou As^{III} et As^{IV}), sont éloignés de 4,96 Å soit approximativement $4 \times 1,25$ Å. On peut donc admettre que les doublets sont rassemblés au voisinage de l'axe binaire parallèle à *c*. Cette tendance des doublets à se réunir entre eux a déjà été rencontré à plusieurs reprises et en particulier pour Tl_4S_3 (Leclerc, 1976). Dans ce cas, ils se trouvent rassemblés autour du centre de symétrie de la maille.

Remarquons que les rayons X ne nous permettent pas de donner une localisation des doublets mais seulement, d'après l'environnement des atomes d'arsenic, de situer la région dans laquelle ils s'accumulent, celle qui paraît vide dans la structure.

Conclusion

Il est possible de classer en plusieurs groupes les oxysulfures à deux cations préparés au laboratoire et dont les structures cristallines ont été établies.

En premier, nous avons $(\text{LaO})\text{AgS}$ et $(\text{CeO})\text{BiS}_2$ dans lesquels on trouve des feuillets (LaO) qui alternent

avec d'autres feuillets de sulfure du second cation. Les feuillets (LaO) présentent les particularités suivantes: ils sont très compacts, l'oxygène n'est lié qu'à la terre rare, les distances La—O relativement courtes manifestent le caractère partiellement covalent de ces liaisons. Quant au second cation, il n'est lié qu'au soufre.

$(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$ et $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ constituent un second groupe. Si dans ces composés isotopes, on retrouve les feuillets (LnO) des composés précédents, les feuillets de sulfure du second cation présentent la particularité d'être déficitaires aussi bien sur le site cationique (As et Ga) que sur le site anionique (S). Un tel exemple de lacunes simultanément présentes sur deux séries de sites illustre le rôle essentiel, dans toutes ces structures des feuillets (LnO).

Il existe un troisième groupe représenté par LaGaOS_2 (Jaulmes, 1978) et LaCrOS_2 (Dugué, Vovan & Villers, 1980) dans lesquels il n'y a pas de feuillet (LaO). Dans ce cas, l'oxygène est lié à la fois à la terre rare et au second cation.

En ce qui concerne $\text{La}_4\text{O}_3(\text{AsS}_3)_2$, on observe des feuillets (LaO) et un déficit sur les sites de l'arsenic mais ce composé doit être classé dans un quatrième groupe car pour la première fois on constate que les atomes de terre rare et d'oxygène sont en nombre différent. C'est aussi la première fois, pour ce type de composé, que l'on observe le cisaillement périodique perpendiculaire au plan des feuillets, qui se produit tous les trois tétraèdres La_4O . Pour ces raisons, $\text{La}_4\text{O}_3(\text{AsS}_3)_2$ est un oxysulfure à deux cations d'un type nouveau.

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 CÉOLIN, R. & RODIER, N. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1476–1479.
 DUGUÉ, J., VOVAN, T. & VILLERS, J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1291–1294.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.
 GODLEWSKI, E., ETIENNE, J., PALAZZI, M. & JAULMES, S. (1981). *Acta Cryst.* A paraître.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press.
 JAULMES, S. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2610–2612.
 LECLERC, B. (1976). Thèse 3ème cycle, Université P. et M. Curie, Paris VI.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 PALAZZI, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3175–3177.
 PALAZZI, M. & JAULMES, S. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1337–1339.
 RYSANEK, N., MAZURIER, A., LARUELLE, P. & DAGRON, C. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2930–2932.