

SHORT STRUCTURAL PAPERS

Papers intended for publication under this heading must be in the format prescribed in Notes for Authors, *Acta Cryst.* (1978), **A34**, 143–157.

Acta Cryst. (1981), **B37**, 1901–1903

Structure du Disulfure de Lanthane et de Cuivre

PAR M. JULIEN-POUZOL, S. JAULMES, A. MAZURIER ET M. GUITTARD

Laboratoire de Physique (Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS n° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris 5, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 31 octobre 1980, accepté le 7 avril 1981)

Abstract. CuLaS_2 , monoclinic, $P2_1/b$, $a = 6.646$ (2), $b = 6.938$ (2), $c = 7.325$ (2) Å, $\gamma = 98.73$ (2)°, $Z = 4$, $d_m = 5.29$ (8), $d_x = 5.3$ Mg m⁻³. The structure has been solved by direct methods and refined by least-squares methods to a final R value of 0.063 for 999 reflexions. The structure is built up of sheets parallel to the b and c axes. One sheet is made of (La_4S) tetrahedra, and has the composition (LaS) ; the second sheet is formed by (Cu_4S) tetrahedra arranged in pairs, which alternate with pairs of empty tetrahedra.

Introduction. Dans le système $\text{Cu}_2\text{S}-\text{La}_2\text{S}_3$, la phase CuLaS_2 a été isolée (Julien-Pouzol, Guittard & Adolphe, 1968; Julien-Pouzol & Guittard, 1972). Elle est obtenue par chauffage entre 1073 et 1473 K d'un mélange de Cu_2S et de La_2S_3 en proportions stoechiométriques, placé dans une ampoule de silice scellée sous vide. Les monocristaux sont obtenus par fusion. Dans un premier temps, nous avons opéré en ampoule scellée sous vide, en plaçant l'échantillon dans un petit creuset de graphite, lui-même introduit dans l'ampoule de silice. La fusion à 1523 K est suivie d'un refroidissement lent. Tous les cristaux sont maclés (Julien-Pouzol *et al.*, 1968). Dans un second temps, nous avons opéré sous courant d'hydrogène sulfuré, en plaçant les proportions stoechiométriques de Cu_2S et de La_2S_3 dans une nacelle de carbone vitreux et en chauffant à 1673 K, à l'aide d'un dispositif à induction. Nous avons extrait de la masse cristallisée des cristaux non maclés.

Un monocristal de CuLaS_2 de forme parallélépipédique et de couleur rouge a été isolé.

Le coefficient d'absorption $\mu(\text{Mo } K\alpha)$ vaut 20,35 mm⁻¹. Les extinctions systématiques $l = 2n + 1$ pour les réflexions $00l$ et $k = 2n + 1$ pour les réflexions $hk0$ conduisent au groupe $P2_1/b$.

Les intensités de 1300 réflexions indépendantes par symétrie ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex en utilisant les radiations $K\alpha$ du molybdène et un balayage en $\omega-2\theta$, 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. Nous avons conservé 999 réflexions indépendantes par symétrie et dont les intensités mesurées sont telles que $I > 3\sigma(I)$, l'écart-type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I étant déduite de l'écart type σ_c sur le taux de comptage et de l'écart-type relatif σ_i ; sur l'instabilité par la relation: $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$.

L'écart-type relatif sur l'instabilité égal à 0,0108 a été déterminé à partir des intensités de deux réflexions choisies comme réflexions de référence et vérifiées toutes les cent mesures.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Au cours du mouvement en ψ de sept réflexions, nous avons constaté des variations de l'intensité comprises entre 60 et 120% et nous avons donc effectué des corrections d'absorption en assimilant le cristal à un parallélépipède de dimensions $92 \times 94 \times 28$ µm. Cette correction a été réalisée par le programme du Laboratoire de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965).

Les facteurs de structure normalisés ont été calculés en utilisant les valeurs du coefficient global de température ($B = 0,76$ Å²) et du facteur d'échelle déterminé par la méthode de Wilson. 120 valeurs de E supérieur à 1,68 ont été retenues pour la méthode d'addition symbolique suivant le programme *LSAM* de Germain, Main & Woolfson (1971).

Les réflexions suivantes, qui présentent un groupe de relations Σ_2 de plus haut poids, ont été choisies comme ensemble de départ:

$h k l$	E		
$2 \bar{2} 5$	2,53	+	} origine
$3 \bar{1} 4$	2,25	+	
$2 \bar{1} 1$	2,03	+	
$5 \bar{5} 1$	2,59	<i>A</i>	
$1 1 9$	2,54	<i>B</i>	
$3 \bar{6} 5$	2,69	<i>C</i>	

Tableau 1. Coordonnées des atomes et coefficients de température isotrope équivalents (\AA^2) avec leurs écarts types entre parenthèses

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

	x	y	z	B_{eq}
La	0,6930 (1)	0,3024 (1)	0,0546 (1)	0,84 (6)
Cu	0,0900 (5)	0,0695 (5)	0,1523 (4)	3,0 (3)
S(1)	0,4123 (6)	-0,0019 (5)	0,2280 (5)	0,9 (2)
S(2)	0,9142 (6)	0,2204 (6)	0,3822 (5)	1,1 (2)

C'est à partir de ces six réflexions que les phases ont été calculées. Parmi seize solutions possibles, les deux solutions dont les figures de mérite sont les plus élevées donnent la même série de Fourier. Sur ces dernières on peut identifier l'atome de lanthane, celui de cuivre et les deux atomes de soufre.

Ces positions atomiques sont introduites dans le programme *ORXFLS* de Busing (1971) (Tableau 1). Les facteurs de structure sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Après plusieurs cycles d'affinement, les facteurs d'agitation thermique anisotropes sont introduits pour tous les atomes.

Une correction de l'extinction secondaire est faite à l'aide du programme de Becker & Coppens (1974). Le facteur R atteint alors la valeur de 0,063 pour 999 réflexions indépendantes compte tenu de la diffusion anormale.*

Discussion. L'atome de lanthane est entouré par sept atomes de soufre (Tableau 2) (distance moyenne S—La égale à 2,94 \AA). L'atome de cuivre a un environnement tétraédrique de soufre (distance moyenne S—Cu égale à 2,43 \AA) (Fig. 1). Les atomes de cette structure sont organisés en feuillets alternés, parallèles à (010) (Fig. 2).

Feuillet (LaS). Il est formé de quatre couches La, S(1), S(1), La, parallèle aux directions b et c .

Entre les deux plans de lanthane se trouvent les plans de soufre S(1). Chaque soufre S(1) est au centre d'un tétraèdre presque régulier de lanthane. Les tétraèdres La_4S partagent deux à deux une arête commune, et chaque sommet La appartient à quatre tétraèdres voisins, disposés approximativement suivant un arrangement quadratique.

Feuillet (CuS). Il est formé de deux couches Cu-S_2 , identiques par centrosymétrie. Les atomes de cuivre sont à l'intérieur de tétraèdres de soufre faisant intervenir un soufre S(1) des feuillets (La,S). Les

Tableau 2. Distances interatomiques (\AA) avec leurs écarts types entre parenthèses, compte tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille

La—S(1)	2,891 (4)	Cu—S(1)	2,337 (5)
La—S(1)	2,902 (4)	Cu—S(2)	2,381 (5)
La—S(2)	2,915 (4)	Cu—S(2)	2,460 (5)
La—S(2)	2,926 (4)	Cu—S(2)	2,537 (5)
La—S(1)	2,937 (4)	Cu—Cu	2,644 (6)*
La—S(1)	2,946 (4)		
La—S(2)	3,081 (4)		

* Dans deux tétraèdres voisins.

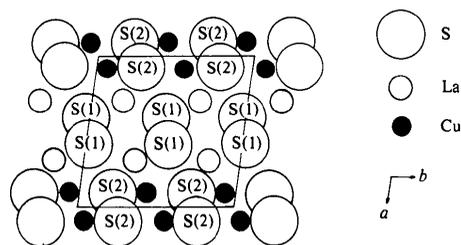


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (001).

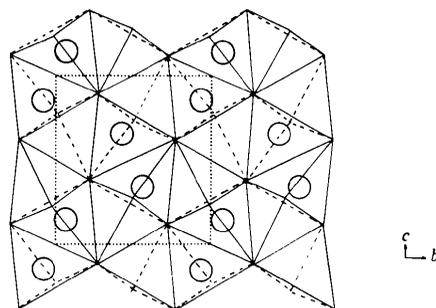


Fig. 2. Projection du feuillet $(\text{CuS})_n$ sur le plan (100) montrant la disposition des tétraèdres occupés et vides. Les seuls atomes représentés sont les atomes de cuivre, les atomes de soufre étant aux sommets des tétraèdres.

tétraèdres CuS_4 sont groupés par paire; deux voisins mettent en commun une arête. Les deux atomes de cuivre centraux se trouvent ainsi relativement proches l'un de l'autre (2,64 \AA), à une distance légèrement supérieure à celle observée dans le cuivre métal (2,55 \AA).

Dans ces feuillets, les tétraèdres qui entourent les atomes de cuivre forment une chaîne parallèle aux feuillets et à la direction [001]. Dans cette direction, les tétraèdres sont disposés avec l'alternance de deux tétraèdres contenant du cuivre et de deux tétraèdres vides. Il est possible que les propriétés photoélectriques de ce composé soient liées à l'existence de ces paires alternées.

* 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. SUP36154: 8 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.

Références

- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 129–147.
- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.
- JULIEN-POUZOL, M. & GUITTARD, M. (1972). *Ann. Chim. (Paris)*, **7**, 252–262.
- JULIEN-POUZOL, M., GUITTARD, M. & ADOLPHE, C. (1968). *C. R. Acad. Sci.* **267**, 823–826.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1903–1905

Contribution à l'Étude de Composés Sulfurés d'Étain(II): Affinement de la Structure de SnS

PAR SYLVIE DEL BUCCHIA, JEAN-CLAUDE JUMAS ET MAURICE MAURIN

*Laboratoire de Chimie Minérale C, ERA 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier CEDEX, France*

(Reçu le 1 décembre 1980, accepté le 7 avril 1981)

Abstract. SnS, orthorhombic, *Pnma*, $a = 11.180$ (6), $b = 3.982$ (2), $c = 4.329$ (3) Å, $Z = 4$, $V = 183$ Å³, $d_c = 5.19$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 13.73$ mm⁻¹. The crystal structure of SnS as determined previously by Hofmann [*Z. Kristallogr.* (1935), **92**, 161–185] has been refined to a final R value of 0.041 for 418 reflexions collected with an automatic four-circle diffractometer (Mo $K\alpha$ radiation). The structure can be described in terms of layers parallel to the (100) plane. Each Sn atom is surrounded by six S atoms forming a distorted octahedron with three Sn–S bonds of 2.622 (3), 2.662 (2) and 2.662 (2) Å. These layers are linked together by weak Sn–S...Sn and Sn...Sn interactions.

Introduction. Les travaux qui concernent les composés sulfurés d'étain(II), dont la bibliographie a été rassemblée dans un article récent (Del Bucchia, Jumas & Maurin, 1980), sont assez rares et souvent fragmentaires. Ils mettent en jeu le sulfure stanneux SnS connu depuis de nombreuses années (Herzenberg, 1932) et dont la structure cristalline a été établie par Hofmann (1935). Bien que le travail ait été mené avec beaucoup de soin à partir d'intensités estimées visuellement sur des clichés de Weissenberg, il nous a semblé indispensable de préciser cette étude à l'aide de mesures d'intensité beaucoup plus fines. La connaissance précise des angles et distances interatomiques dans SnS présente un intérêt fondamental pour la caractérisation de la liaison Sn–S, aucune interaction n'existant avec d'autres éléments comme c'est le cas dans des combinaisons ternaires ou quaternaires.

térisation de la liaison Sn–S, aucune interaction n'existant avec d'autres éléments comme c'est le cas dans des combinaisons ternaires ou quaternaires.

Les monocristaux de SnS préparés par sublimation à 1173 K en tube de quartz scellé sous vide (~0,1 Pa) se présentent sous forme de plaquettes minces de couleur noire. L'étude cristallographique préliminaire effectuée à l'aide de chambres de Weissenberg et de précession de Buerger confirme les résultats antérieurs (Hofmann, 1935; Mosburg, Ross, Bethke & Toulmin, 1961). Au cours des mesures trois réflexions prises comme références ont permis de contrôler en fonction du temps la stabilité de l'orientation du cristal et la constance des intensités mesurées. Toutes les intensités enregistrées ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et des effets de l'absorption. Le facteur de transmission varie de 0,28 à 0,72 (programme de calcul *DATAPH*, Coppens & Hamilton, 1968). L'affinement de la structure, par moindres carrés avec matrice complète, a été conduit dans le groupe d'espace *Pnma* en utilisant au départ les paramètres atomiques déterminés par Hofmann (1935): Sn en position 4(c): 0,115, $\frac{1}{4}$, 0,118; S en position 4(c): 0,150, $\frac{3}{4}$, 0,522.

Les détails expérimentaux concernant les mesures d'intensité sont précisés dans le Tableau 1 qui rassemble également les résultats de l'affinement. Dans les calculs nous avons utilisés les facteurs de diffusion atomiques publiés par Doyle & Turner (1968). Les positions atomiques finales et les facteurs de température correspondants sont rassemblés dans le