

corresponding smallest radius for such a triangle is only 2.72 Å. The  $W'_2x\bar{x}$  polyhedra share additional triangular faces with empty tetrahedra in the general position. The radius of these tetrahedra is 2.78 Å, and the radius corresponding to the common triangles is 2.71 Å. It is unlikely, therefore, that the  $\text{NH}_4(2)$  group could move within the CN framework.

Summing up, it may be said that the CN framework of  $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  may be derived from the O framework in garnet. The  $Y^{**}-V^*$  channel system in this framework is wide enough to allow a motion of  $\text{NH}_4^+$  or  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions.

We thank the Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, Karlsruhe, for financial support.

#### References

ABRAHAMS, S. C. & GELLER, S. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 437–441.

- BARTL, H. (1969). *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* pp. 404–413.  
 FALQUI, M. T. (1963). *Ric. Sci. Parte 2: Sez. A*, **3**, 627–634.  
 FERRARIS, G., JONES, D. W. & YERKES, J. (1972). *Z. Kristallogr.* **135**, 240–252.  
 FISCHER, W. & KOCH, E. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 225–232.  
 GELLER, S. (1971). *Am. Mineral.* **56**, 18–22.  
 GLAGOLEVA, V. P. & ZDANOV, G. N. (1956). *Sov. Phys. JETP*, **3**, 155–158.  
 HELLNER, E. (1979). *Struct. Bonding (Berlin)*, **37**, 61–140.  
 HELLNER, E., GERLICH, R., KOCH, E. & FISCHER, W. (1979). *Phys. Daten – Phys. Data*, **16**–1, 1–31.  
 HELLNER, E. & KOCH, E. (1979). *Mineral. Petrogr. Acta*, **23**, 303–311.  
 HELLNER, E., KOCH, E. & REINHARDT, A. (1981). *Phys. Daten – Phys. Data*, **16**–2. In the press.  
 MOROSIN, B. (1978a). *Phys. Lett. A*, **65**, 53–54.  
 MOROSIN, B. (1978b). *Acta Cryst.* **B34**, 3730–3731.  
 WHITTINGHAM, M. S., CONNELL, P. S. & HUGGINS, R. A. (1972). *J. Solid State Chem.* **5**, 321–327.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 379–382

## Structure Cristalline d'un Oxysulfure Isotype de la Mélilite, $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{O}_2\text{S}_{12}$

PAR A. MAZURIER, M. GUITTARD ET S. JAULMES

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 26 janvier 1981, accepté le 28 juillet 1981)

#### Abstract

The structure of  $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{O}_2\text{S}_{12}$  has been determined from single-crystal X-ray data. The cell is tetragonal, with  $a = 9.351(4)$ ,  $c = 6.049(3)$  Å,  $Z = 1$ , space group  $P4_21m$ ,  $V = 529$  Å<sup>3</sup>,  $D_x(293\text{ K}) = 4.12$ ,  $D_c = 4.06$  Mg m<sup>-3</sup>. The structure was refined to a final  $R$  of 0.053 for 619 reflexions. The Ga, S and O atoms are in fourfold, and the La atoms in eightfold coordination. This structure is essentially built up from sheets of  $(\text{GaS}_4)$  and  $(\text{GaOS}_3)$  tetrahedra, parallel to the plane (010). The La atoms ensure the cohesion between two  $(\text{Ga}_3\text{S}_6\text{O})_n^{5n-}$  sheets.

#### Introduction

Au cours de l'étude du système  $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ , une phase de composition  $\text{La}_{10,3}\text{Ga}_6\text{S}_{14}$  a été isolée; son réseau quadratique fut trouvé semblable à celui de la mélilite (Loireau-Lozac'h, Guittard & Flahaut, 1972, 1973). Plus récemment, dans l'étude du système

$\text{La}_2\text{O}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$  apparaissait une phase de composition non définie, proche de  $3\text{La}_2\text{O}_2\text{S-7Ga}_2\text{S}_3$  (Guittard, Pardo & Loireau-Lozac'h, 1977), dont le diagramme de rayons X possède d'étroites analogies avec celui de  $\text{La}_{10,3}\text{Ga}_6\text{S}_{14}$ . L'étude de la structure devait permettre d'établir la composition exacte de ces phases et d'examiner la possibilité de substitution partielle de l'oxygène au soufre.

Les cristaux étudiés ici ont été réalisés par fusion et refroidissement lent d'un mélange  $3\text{La}_2\text{O}_2\text{S-7Ga}_2\text{S}_3$  introduit dans un creuset de graphite lui-même à l'intérieur d'une ampoule de silice, scellée sous vide.

Le chauffage est réalisé dans un four programmé; la température de 1473 K est atteinte en 24 h, puis le refroidissement entre 1473 K et la température ambiante est effectué en 6 jours.

#### Techniques expérimentales

Les cristaux ont un aspect brillant, de couleur jaune clair. Nous avons choisi un cristal de forme sensible-

ment parallélépipédique ( $240 \times 160 \times 80 \mu\text{m}$ ). Une étude préliminaire à l'aide d'une chambre de Weissenberg a permis de déterminer le groupe spatial  $P42_1m$  ou  $P42_12$  ( $h00$ ,  $h = 2n$ ). Nous avons choisi, *a priori*, le groupe  $P42_1m$ , hypothèse qui sera confirmée par la détermination de la structure.

Les paramètres ont été affinés à partir des diffractogrammes de poudre, en utilisant la méthode des moindres carrés. La masse volumique a été mesurée par pycnométrie à 293 K.

Les intensités de 728 réflexions indépendantes ont été mesurées jusqu'à l'angle  $2\theta = 65^\circ$  sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex (monochromateur de graphite) avec un balayage  $\omega-2\theta$  dans l'intervalle des angles  $-0,7^\circ + 2\theta_1$  et  $0,7^\circ + 2\theta_2$ ,  $\theta_1$  et  $\theta_2$  étant les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du molybdène. Nous ne conservons que 619 réflexions dont les intensités mesurées sont telles que  $I > 2\sigma(I)$ , l'écart-type  $\sigma(I)$  sur la mesure de l'intensité  $I$  étant déduit du taux de comptage effectué par l'appareil. Ces réflexions sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

L'absorption est très importante dans ce cristal et il a été indispensable d'en assurer la correction. Celle-ci a été faite au moyen du programme d'Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965).

### Détermination et affinement de la structure

Les facteurs de structure normalisés ont été calculés en utilisant comme facteur d'agitation thermique celui qui est obtenu par la méthode statistique de Wilson (1942), soit  $B = 1,12 \text{ \AA}^2$ .

Les 140 facteurs de structure normalisés de valeur supérieure à 1,24 sont introduits dans le programme *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson (1971) pour calculer leurs phases.

Une série de Fourier calculée à partir des phases de la solution qui a la figure de mérite la plus élevée, fait apparaître, dans l'unité asymétrique, trois pics de poids différents: un pic de poids élevé correspondant à la position 4(e) que l'on attribuera à l'atome de lanthane et deux pics de moindre poids correspondant aux positions 2(a) et 4(e) considérés comme du gallium.

Un affinement avec ces trois atomes, réalisé avec le programme *ORXFLS* de Busing (1971), converge rapidement à  $R = 0,24$ . Plusieurs séries de Fourier des différences effectuées à partir des phases de ces atomes permettent de placer successivement un atome de soufre en position 8(f), un second atome de soufre en position 4(e) et, enfin, un atome d'oxygène en position 2(c).

En affinant tour à tour les facteurs d'occupation des sites des atomes, nous constatons que le site du lanthane n'est que partiellement occupé. Nous affinons

Tableau 1. *Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ ) et facteurs de température équivalents isotropes pour  $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{O}_2\text{S}_{12}$*

$B_{eq} = \frac{1}{3}\pi^2 \sum U_{ij}$ . Les écarts-type sont entre parenthèses.

	Position	x	y	z	$B_{eq}$ ( $\text{Å}^2$ )
La	4(e)	6539 (1)	1539 (1)	4878 (3)	1,29 (2)
Ga(1)	2(a)	0	0	0	1,71 (7)
Ga(2)	4(e)	1265 (2)	6265 (2)	9301 (3)	1,58 (6)
S(1)	8(f)	1665 (4)	668 (4)	2482 (5)	1,62 (7)
S(2)	4(e)	8639 (5)	3639 (5)	2943 (7)	1,69 (10)
O	2(c)	5000	0	2272 (42)	4,3 (9)

conjointement l'échelle, le facteur d'occupation du site du lanthane, et les facteurs d'agitation thermique des autres atomes.

Après plusieurs cycles d'affinement, tous les atomes étant affectés d'une agitation thermique anisotrope, l'indice  $R$  atteint la valeur 0,064 pour 619 réflexions indépendantes compte tenu de la dispersion et de la diffusion anormale.

D'après les valeurs des facteurs d'occupation 0,832 atome de lanthane occupe chaque site octaédrique 4(e). La formule du cristal étudié est donc  $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{O}_2\text{S}_{12}$ , formule assurant l'équilibre des charges.

Les différents affinements ont été réalisés à l'aide des facteurs de diffusion et de leur correction donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique équivalents isotropes des atomes indépendants.\*

### Description de la structure

Les atomes de gallium Ga(1) et Ga(2) se trouvent tous à une cote voisine de 0: 0 pour Ga(1) et  $\pm 0,07$  pour Ga(2). Ces atomes sont au centre de tétraèdres ( $\text{GaS}_4$ ) et ( $\text{GaS}_3\text{O}$ ), qui mettent en commun leurs sommets, en formant un feuillet plan de  $(\text{Ga}_3\text{S}_6\text{O})_n$  (Fig. 1 et Tableau 2). Ces feuillettes sont disposés perpendiculairement à l'axe quaternaire, et sont réunis entre eux par les ions de lanthane. Les atomes de soufre et d'oxygène ont la coordinence quatre. L'atome de soufre S(1) est au centre d'un tétraèdre ( $\text{Ga}_2\text{La}_2\text{S}$ ) formé de l'atome de soufre S(1), d'un atome de gallium Ga(1), d'un atome de gallium Ga(2) et de deux atomes de lanthane; l'atome de soufre S(2) est au centre d'un tétraèdre ( $\text{GaLa}_3\text{S}$ ) formé de l'atome de soufre S(2), de l'atome de gallium Ga(2) et de trois atomes de lanthane. Enfin, l'atome

\* 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 36367: 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.

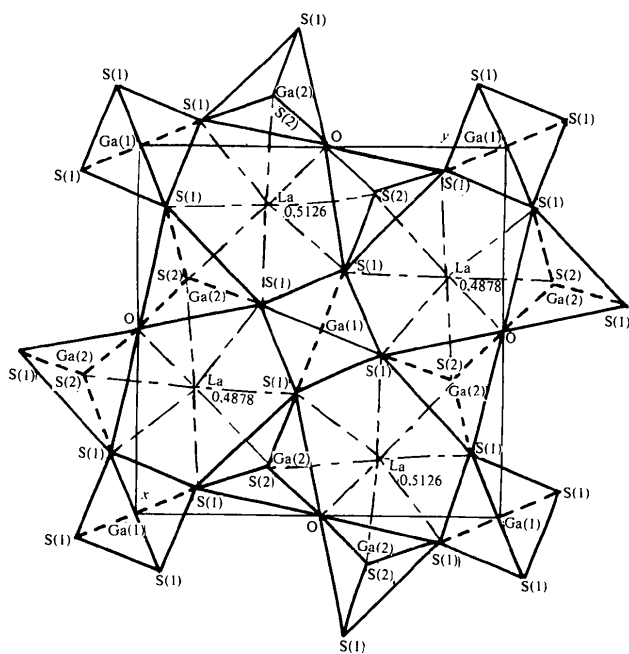


Fig. 1. Structure du composé  $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{O}_2\text{S}_{12}$  de type mélilite. (Le gallium a une cote voisine de 0.)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

La numérotation des atomes générés à partir d'une position initiale répond aux conventions suivantes: le premier nombre indique le numéro de l'opération de symétrie appliquée, et le second, la translation effectuée à partir de l'atome de l'unité asymétrique.

Code des opérations de symétrie: (0)  $x, y, z$ ; (I)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$ ; (II)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ; (III)  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$ ; (IV)  $\bar{y}, x, \bar{z}$ ; (V)  $\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, z$ ; (VI)  $y, \bar{x}, \bar{z}$ ; (VII)  $\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, z$ .

Codes des opérations de translations: (0) position initiale; (1) 100; (2) 001; (3) 101; (4) 011; (5) 101; (6) 111; (7) 111.

(a) Ga-S des tétraèdres ( $\text{GaS}_4$ )

Ga(1)-S(1) 2,252 (4)  $\times 4$

(b) Ga-S et Ga-O des tétraèdres ( $\text{GaS}_3\text{O}$ )

Ga(2)-O(I,2) 1,93 (1) Ga(2)-S(1)(I,2) 2,285 (4)  
 -S(2)(II,7) 2,205 (5) -S(1)(VI,4) 2,285 (4)

(c) La-S et La-O

La-O 2,57 (1) La-S(1)(II,1) 3,029 (4)  
 -S(2) 3,015 (4) -S(1)(VII) 3,029 (4)  
 -S(2)(I,6) 3,020 (4) -S(1)(III,3) 3,064 (4)  
 -S(2)(III,5) 3,020 (4) -S(1)(IV,3) 3,064 (4)

d'oxygène est au centre d'un tétraèdre ( $\text{Ga}_2\text{La}_2\text{O}$ ) formé de l'atome d'oxygène, de deux atomes de gallium Ga(2) et de deux atomes de lanthane. Les tétraèdres ( $\text{GaS}_4$ ), formés de l'atome de gallium Ga(1) et de quatre atomes de soufre S(1), sont réguliers. Ils sont situés aux sommets de la maille et au centre de la base, de telle façon que deux de leurs arêtes opposées soient parallèles au plan du feuillet. Les tétraèdres ( $\text{GaS}_3\text{O}$ ) sont formés par l'atome de gallium Ga(2), deux atomes de soufre S(1), un atome de soufre S(2) et l'atome d'oxygène. Ces tétraèdres ont leur face triangulaire

formée des deux atomes de soufre S(1) et de l'oxygène, parallèle au plan du feuillet pointant leur quatrième sommet S(2) alternativement de part et d'autre du feuillet. Les atomes de lanthane sont situés à l'intérieur d'antiprismes à base carrée formés d'un atome d'oxygène, de trois atomes de soufre S(2) et de quatre atomes de soufre S(1).

Les atomes de lanthane ont la coordinence huit, alors que l'atome de gallium a la coordinence quatre constamment rencontrée dans les chalcogénures.

Les atomes de soufre et d'oxygène ont la coordinence quatre. Les tétraèdres ( $\text{GaS}_4$ ) sont isolés les uns des autres, et reliés entre eux grâce aux tétraèdres ( $\text{GaS}_3\text{O}$ ), alors que les tétraèdres ( $\text{GaS}_3\text{O}$ ) sont reliés à deux tétraèdres ( $\text{GaS}_4$ ) et à un tétraèdre ( $\text{GaS}_3\text{O}$ ); dans leur liaison entre eux, les tétraèdres ( $\text{GaS}_3\text{O}$ ) mettent en commun l'atome d'oxygène. L'atome de soufre S(2) n'appartient toujours qu'à un seul tétraèdre et est donc lié à un seul atome de gallium Ga(2) et à trois atomes de lanthane. Les atomes S(1) et O sont liés à deux atomes de gallium et à deux atomes de lanthane chacun.

Dans cette structure, le lanthane, du fait de sa coordinence élevée, assure la cohésion entre les feuillets ( $\text{Ga}_3\text{S}_6\text{O}$ ) $_n^{5n-}$ .

L'étude structurale conduit à la composition  $\text{La}_{10/3}\text{Ga}_6\text{S}_{12}\text{O}_2$ . Celle-ci n'appartient pas au système  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ , mais est moins riche en oxygène. Elle confirme la formule lacunaire du composé isotype totalement soufré  $\text{La}_{10/3}\text{Ga}_6\text{S}_{14}$ , en admettant que dans ce cas, tous les sites anioniques soient occupés par le soufre. Elle explique enfin que les composés saturés, tels que  $\text{Ga}_2\text{La}_2\text{Ga}_6\text{S}_{14}$ , soient du type mélilite avec des sites entièrement occupés précédemment décrits par Loireau-Lozac'h *et al.* (1972, 1973).

Cette structure se rattache à une famille de composés quadratiques de type mélilite, et de formule cristallographique  $A_2BC_2X_7$ . Dans notre cas, le site A est partiellement lacunaire, tandis que les sites B et C sont occupés par le gallium, le site anionique X étant occupé par l'oxygène et le soufre. Elle est tout à fait comparable à celle de composés d'une famille d'aluminosilicates naturels de composition  $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7$  dont la structure a été établie par Warren (1930) et Raaz (1930) et, plus récemment, affinée par Smith (1953).

Notre étude établit la possibilité de remplissage partiel des sites octacoordinés par des atomes de valence élevée tels que le lanthane et montre que l'oxygène ou le soufre peuvent occuper les sites anioniques, et que, lorsque ces deux atomes sont présents, ils remplissent chacun une série distincte de positions: il n'y a donc pas, dans le cas présent, de solution solide de substitution du soufre par l'oxygène.

Cette structure offre sans doute de grandes possibilités d'occupation des divers sites, ce qui est lié à la variété des compositions auxquelles elle peut conduire.

## Références

- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* A27, 683–684.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
- GUITTARD, M., PARDO, M. P. & LOIREAU-LOZAC'H, A. M. (1977). *C.R. Acad. Sci. Sér. C.* 284, 37–39.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press.
- LOIREAU-LOZAC'H, A. M., GUITTARD, M. & FLAHAUT, J. (1972). *C.R. Acad. Sci. Sér. C.* 275, 809–812.
- LOIREAU-LOZAC'H, A. M., GUITTARD, M. & FLAHAUT, J. (1973). *Mater. Res. Bull.* 8, 75–86.
- MEULANAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1014–1018.
- RAAZ, F. (1930). *Akad. Wiss. Wien*, pp. 645–648.
- SMITH, J. V. (1953). *Am. Mineral.* 38, 643–646.
- WARREN, B. E. (1930). *Z. Kristallogr.* 74, 131–138.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature (London)*. 150, 151–152.

*Acta Cryst.* (1982). B38, 382–385

## Barium Thiocyanate Trihydrate

BY K. MEREITER AND A. PREISINGER

*Institut für Mineralogie, Kristallographie und Strukturchemie, Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Austria*

(Received 28 January 1981; accepted 28 July 1981)

## Abstract

$\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r = 307.55$ , is monoclinic,  $C2/m$ , with  $a = 15.981$  (1),  $b = 4.441$  (1),  $c = 13.333$  (1) Å,  $\beta = 104.65$  (1)°,  $V = 915.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_c = 2.23$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 4.74$  mm<sup>-1</sup>. The salt, which was reported in a previous structural study as a dihydrate [Zvonkova & Zhdanov (1950), *Zh. Fiz. Khim.* 24, 1345–1349], is actually a trihydrate. The third water molecule has been located and the structure has been refined to  $R = 0.032$  for 1059 observed reflections. Ba has a tricapped trigonal prismatic coordination: four N, four O and one S (Ba–N = 2.90–2.91, Ba–O = 2.71–2.90, Ba–S = 3.39 Å). Bond lengths within the two independent thiocyanate groups are N–C = 1.15 and C–S = 1.65–1.66 Å. The water molecules are involved in O–H...S hydrogen bonds with O...S = 3.36–3.77 Å. E.s.d.'s for distances involving non-hydrogen atoms are  $\leq 0.01$  Å. A reversible phase transition was found to occur at about 135 K by Raman spectroscopy.

## Introduction

During continuing studies on hydrogen bonds between H<sub>2</sub>O molecules and S in crystalline hydrates we became interested in structures of thiocyanate hydrates (Mereiter & Preisinger, 1982). Zvonkova & Zhdanov (1950) reported the structure of a salt stated to be  $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , monoclinic, space group  $C2/m$ , with lattice parameters  $a = 15.98$ ,  $b = 4.26$ ,  $c = 13.26$  Å

and  $\beta = 104.5^\circ$ . The structure was determined from X-ray film data by Patterson and Fourier projections. No  $R$  values, but only a table of  $F_o$ 's without  $F_c$ 's were given. Several errors in this paper were pointed out and partly corrected in *Structure Reports* (1950). Unfortunately it was not realized that barium thiocyanate crystallizes as a trihydrate rather than a dihydrate, an error which seems to date back to the first description of the salt and which has been retained in many later references [see Foote & Hickey (1937)]. After becoming aware of this problem we decided to start a re-examination.

## Experimental

The title compound was prepared by boiling an aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{SCN}$  and  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  until all  $\text{NH}_3$  was expelled. The excess of  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  was then precipitated with  $\text{CO}_2$  as  $\text{BaCO}_3$ . Filtration, evaporation and cooling of the solution, followed by recrystallization from water below 323 K, yielded needle-like crystals which are stable in air. A thermogravimetric analysis confirmed that the salt is a trihydrate. When heated in a stream of dry air with continuously rising temperature ( $4 \text{ K min}^{-1}$ ) the salt starts to lose water above 345 K, a process which continues until 430 K. The resulting anhydrous salt is stable until 720 K and decomposes then to  $\text{BaS}$  which subsequently oxidizes slowly to  $\text{BaSO}_4$ . Raman spectra showed that the title compound is subject to a reversible phase transformation at about 135 K (see *Discussion*).