

References

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1973). NRC crystallographic programs for the IBM/360 system. National Research Council, Ottawa, Canada.
- BLASE, G. (1975). *J. Solid State Chem.* **14**, 181–184.
- CORBRIDGE, D. E. C. (1974). In *The Structural Chemistry of Phosphorus*. Amsterdam: Elsevier.
- FELSCHÉ, J. (1972). *J. Solid State Chem.* **5**, 266–275.
- FELSCHÉ, J. (1973). *Struct. Bonding (Berlin)*, **13**, 99–106.
- HATA, M., MARUMO, F., IWAI, S. & AOKI, H. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2128–2130.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- ITO, J. (1968). *Am. Mineral.* **53**, 890–907.
- LEE, F. C., MARR, J. & GLASSER, F. P. (1981). *Sci. Ceram.* In the press.
- SMOLIN, YU. I. & SHEPELEV, YU. F. (1969). *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **5**, 1823–1825.
- WYCKOFF, R. W. G. (1960). *Crystal Structures*, Vol. III. New York: Interscience.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1566–1568

Structure du Trisulfure de Lanthane et de Gallium

PAR M. JULIEN-POUZOL, S. JAULMES ET C. DAGRON

*Laboratoire de Physique (Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, 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 9 juillet 1981, accepté le 18 janvier 1982)

Abstract. LaGaS_3 , monoclinic, $P2_1/b$, $a = 10.33$ (9), $b = 12.82$ (6), $c = 10.56$ (4) Å, $\gamma = 98.90$ (7)°, $Z = 12$. The structure has been solved by direct methods and refined by a least-squares procedure to a final R value of 0.0571 for 3185 reflections collected with an automatic four-circle diffractometer ($\text{Mo } K\alpha$). The gallium atoms have tetrahedral coordination. One lanthanum atom is nine-coordinated and the two others eight-coordinated.

Introduction. LaGaS_3 se forme facilement en chauffant La_2S_3 et Ga_2S_3 en proportions stoechiométriques à 1153 K. Mais les dimensions des cristaux obtenus dans ces conditions sont insuffisantes pour une étude cristallographique et d'autres phases apparaissent en même temps.

La préparation de monocristaux de LaGaS_3 a été réalisée à partir d'un verre par l'un de nous (CD), la cristallisation se produisant au cours de son recuit.

Le sulfure La_2S_3 est obtenu par union directe des éléments et le sulfure Ga_2S_3 , par action d'un courant de H_2S sur l'oxyde GaOOH , dans des conditions qui éliminent toute trace d'oxygène. La manipulation de ces deux sulfures est effectuée en atmosphère d'azote sec. Le mélange, de composition $7\text{La}_2\text{S}_3 + 9\text{Ga}_2\text{S}_3$, est introduit dans une ampoule de silice à parois très minces, recouvertes intérieurement de carbone miroitant, dans laquelle le vide est fait avant scellement. On chauffe d'abord à 1713 K, température à laquelle se produit la combinaison, puis à 1423 K pendant une heure, afin d'obtenir un liquide homogène. Par trempe

brutale de l'ampoule et de son contenu dans du mercure refroidi à 243 K, on obtient un produit vitreux.

Ce verre est finalement recuit pendant deux semaines à 1198 K dans un creuset de carbone vitreux disposé dans une ampoule de silice scellée sous vide. L'excès de sulfure de gallium introduit au début, donne naissance à un liquide assurant la croissance en son sein de cristaux transparents et incolores de LaGaS_3 .

Cette nouvelle phase n'est pas celle décrite par Loireau-Lozac'h, Guittard & Flahaut (1976, 1977) pour LaGaS_3 au cours de leur étude du diagramme $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$.

Le cristal isolé pour cette étude se présente sous la forme d'un petit parallélépipède d'environ $80 \times 80 \times 110$ μm . Sa taille est suffisamment petite pour qu'il soit possible de négliger son pouvoir absorbant vis à vis des rayons X ($\mu l = 1,8$ pour $K\alpha$ du molybdène dans sa plus grande dimension).

Le réseau est monoclinique.

Les extinctions systématiques: $k = 2n + 1$ pour les réflexions $hk0$ et $l = 2n + 1$ pour les réflexions $00l$, conduisent à un seul groupe possible $P2_1/b$ centrosymétrique.

Les intensités de 3185 réflexions, telles que $2\theta < 55^\circ$, non nulles, indépendantes par symétrie, ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Syntex. On utilise un balayage sur $\omega - 2\theta$, 2θ variant de $2\theta_1 - 0,70^\circ$ à $2\theta_2 + 0,70^\circ$, 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.

Les facteurs de structure normalisés ont été calculés en utilisant les valeurs du coefficient global de température ($B = 0,78 \text{ \AA}^2$) et du facteur d'échelle déterminé par la méthode de Wilson (1942). 194 valeurs de E supérieures à 2,0 ont été retenues pour la méthode d'addition symbolique suivant le programme *LSAM* de Germain & Woolfson (1968).

Les réflexions suivantes, qui présentent un groupe de relations \sum_2 de plus haut poids, ont été choisies comme ensemble de départ:

h	k	l	E		
2	$\bar{1}0$	5	3,21	+	} origine
5	$\bar{2}$	5	2,80	+	
1	$\bar{7}$	12	3,62	+	
5	6	5	2,84	A.	

C'est à partir de ces quatre réflexions que les phases ont été calculées. Parmi cinq solutions possibles, les quatre premières, dont les figures de mérite sont les plus élevées, donnent la même série de Fourier. On peut identifier trois atomes lourds de même poids: le lanthane.

La densité électronique, calculées avec les phases déterminées par ces atomes, donne les positions de trois atomes de gallium, puis celles des neuf atomes de soufre.

Les affinements ont été réalisés par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme *ORXFLS* de Busing (1971), où l'on introduit une correction de l'extinction secondaire selon la méthode de Becker & Coppens (1974). 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 anisotrope sont introduits pour

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents (\AA^2) avec leurs écarts types entre parenthèses*

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

	x	y	z	B_{eq}
La(1)	0,05478 (8)	0,32670 (6)	0,02841 (7)	0,87 (2)
La(2)	0,48596 (7)	0,32592 (6)	0,05355 (7)	0,85 (2)
La(3)	0,81200 (8)	0,94336 (6)	0,14633 (7)	0,93 (2)
Ga(1)	0,2580 (1)	0,8556 (1)	0,0832 (1)	0,88 (3)
Ga(2)	0,1995 (1)	0,5764 (1)	0,2312 (1)	0,87 (3)
Ga(3)	0,6844 (1)	0,1686 (1)	0,2526 (1)	0,80 (3)
S(1)	0,0638 (3)	0,8945 (3)	0,0201 (3)	1,02 (7)
S(2)	0,5990 (3)	0,0846 (3)	0,0769 (3)	1,05 (8)
S(3)	0,2481 (3)	0,6775 (2)	0,0505 (3)	0,87 (7)
S(4)	0,2456 (3)	0,1748 (3)	0,0922 (3)	0,99 (7)
S(5)	0,6706 (3)	0,5428 (2)	0,0915 (3)	0,97 (7)
S(6)	0,9959 (3)	0,5134 (2)	0,1629 (3)	0,94 (7)
S(7)	0,5625 (3)	0,7941 (2)	0,1885 (3)	0,88 (7)
S(8)	0,3033 (4)	0,4291 (3)	0,2237 (3)	1,33 (8)
S(9)	0,8940 (3)	0,2492 (2)	0,2631 (3)	0,92 (6)

tous les atomes. Le facteur R atteint la valeur de 0,0571 pour 3185 réflexions indépendantes compte-tenu de la diffusion anormale.* Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1.

Discussion. Les atomes de gallium ont une coordinence égale à quatre (Tableau 2), comme dans tous les composés soufrés de ce métal. Ils se trouvent presque au centre de tétraèdres à peine déformés d'atomes de soufre.

Les tétraèdres de soufre qui entourent les atomes de gallium Ga(1) et Ga(2) forment des chaînes en zig-zag parallèles à la direction \mathbf{b} par mise en commun d'un de leur sommet constitué soit du soufre S(3), soit du soufre S(8). Les tétraèdres de soufre disposés autour des atomes de gallium Ga(3) se fixent latéralement sur ces chaînes par l'intermédiaire de l'atome de soufre S(2); ces tétraèdres sont alternativement au-dessus et au-dessous des chaînes (Figs. 1 et 2).

L'atome de lanthane La(1) a un environnement de neuf atomes de soufre. Les atomes de lanthane La(2) et La(3) ont une coordinence de huit.

Les polyèdres du lanthane La(1) forment une couche parallèle au plan bc (Fig. 3); il en est de même pour les polyèdres du lanthane La(2) (Fig. 1). Ces deux couches sont reliées par les polyèdres du lanthane La(3) et les tétraèdres du gallium (Fig. 2).

* 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 36672: 19 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 (\AA) avec leurs écarts types entre parenthèses, compte-tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille*

La(1)–S(6)	2,93 (1)	La(1)–S(9)	3,06 (1)
S(1)	2,95 (1)	S(3)	3,23 (3)
S(6)	2,982 (9)	S(5)	3,31 (2)
S(9)	3,04 (1)	S(8)	3,39 (2)
S(4)	3,05 (2)		
La(2)–S(7)	2,88 (1)	La(2)–S(7)	2,99 (1)
S(4)	2,93 (2)	S(8)	3,05 (1)
S(5)	2,94 (1)	S(5)	3,14 (1)
S(3)	2,97 (2)	S(2)	3,48 (2)
La(3)–S(6)	2,82 (1)	La(3)–S(7)	3,00 (2)
S(1)	2,869 (9)	S(1)	3,07 (2)
S(9)	2,91 (1)	S(2)	3,14 (2)
S(4)	2,95 (1)	S(5)	3,46 (1)
Ga(1)–S(1)	2,24 (2)	Ga(1)–S(3)	2,30 (1)
S(8)	2,265 (8)	S(2)	2,30 (1)
Ga(2)–S(6)	2,25 (2)	Ga(2)–S(8)	2,31 (1)
S(4)	2,261 (8)	S(3)	2,318 (8)
Ga(3)–S(9)	2,25 (2)	Ga(3)–S(7)	2,28 (1)
S(2)	2,255 (7)	S(5)	2,294 (8)

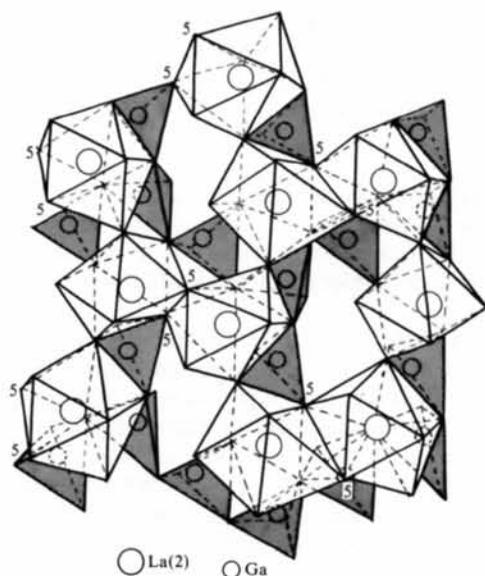


Fig. 1. Enchaînement des polyèdres $\text{La}(2)\text{S}_8$ et des tétraèdres GaS_4 .

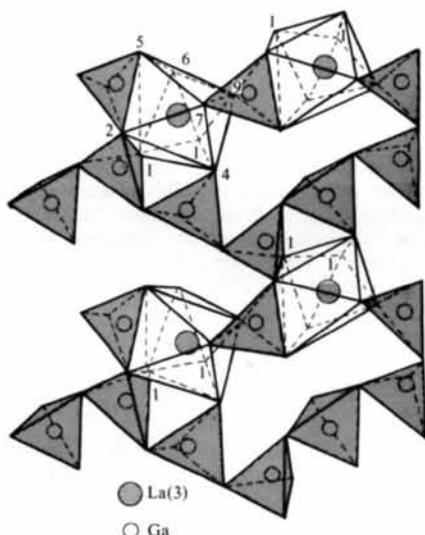


Fig. 2. Enchaînement des polyèdres $\text{La}(3)\text{S}_8$ et des tétraèdres GaS_4 .

Tous ces polyèdres de lanthane sont groupés par paire mettant en commun une arête au milieu de laquelle se trouve un centre de symétrie où chaque individu se trouve être symétrique de l'autre: arête 6-6 pour $\text{La}(1)$, 5-5 pour $\text{La}(2)$, 1-1 pour $\text{La}(3)$ (Figs. 1, 2, 3).

Les images partielles de la structure que donnent ces figures pourraient faire penser à une disposition en feuillets, mais il n'en est rien, l'architecture étant en réalité compacte.

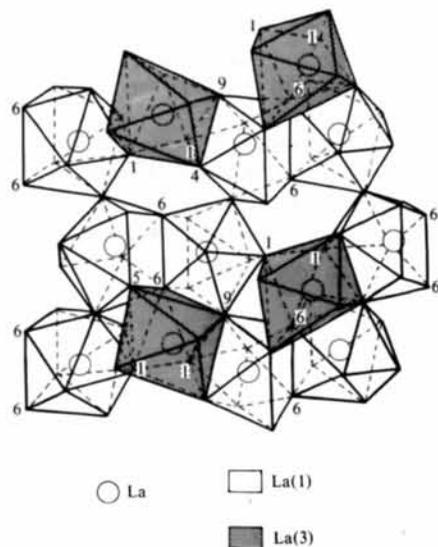


Fig. 3. Enchaînement des polyèdres $\text{La}(1)\text{S}_8$ et $\text{La}(3)\text{S}_8$.

Les atomes de lanthane sont au centre de polyèdres de coordination qui sont liés à tous leurs voisins par la mise en commun d'une face, d'une arête ou d'un sommet. Les quatre atomes de $\text{La}(3)$ hachurés dans les Figs. 2 et 3, donnent des exemples typiques de ces liaisons: ils partagent la face 1-4-9, les arêtes 5-6, 6-9 et le sommet 1 avec quatre polyèdres formés par les atomes $\text{La}(1)$ voisins; par ailleurs, ils partagent les arêtes 1-2, 2-5, 7-9 et le sommet 4 avec quatre tétraèdres de gallium voisins.

Nous remercions vivement M le Professeur R. Chevalier (Laboratoire de Cristallographie, Université de Clermont Ferrand) qui a effectué nos mesures dans son laboratoire.

Références

- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 129-148.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683-684.
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91-96.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71-98. Birmingham: Kynoch Press.
 LOIREAU-LOZAC'H, A. M., GUITTARD, M. & FLAHAUT, J. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 1489-1496.
 LOIREAU-LOZAC'H, A. M., GUITTARD, M. & FLAHAUT, J. (1977). *Mater. Res. Bull.* **12**, 881-886.
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature (London)*, **150**, 151-152.