

Table 3 presents the main features of the hydrogen-bonding scheme. Fig. 1 is a projection of the atomic arrangement along **b**. This structure, a very simple network of PO₄ tetrahedra interconnected by hydrogen bridges, is in fact a superstructure of the CsH₂PO₄ arrangement (Matsunaga, Itoh & Nakamura, 1980), by doubling the *a* axis. If only the non-hydrogen atoms are considered, the title compound is exactly similar to the intermediate form of RbD₂PO₄ described by Hagiwara *et al.* (1984), but the distribution found by these authors for two of the D atoms seems questionable. The first D atom connecting the PO₄ tetrahedra along **a** is found to be very close to our values for H(2):

0.346	0.74	0.37	(present work)
0.34	0.749	0.372	(Hagiwara <i>et al.</i> , 1984)

and has a low temperature-factor value (0.6 Å²). The last two D atoms are located by these authors on two

inversion centers at $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ and $\frac{1}{2}, 0, 0$ and are affected by abnormally large thermal factors (25. and 32. Å²). In the title compound, the two H atoms are located in one general position of the space group *P2₁/a* (0.501, 0.55, 0.07) with a normal temperature factor, suggesting a revision of the D location in RbD₂PO₄.

References

- BLINC, R., O'REILLY, D. E., PETERSON, E. M. & WILLIAMS, J. M. (1969). *J. Chem. Phys.* **50**, 5408–5411.
 Enraf–Nonius (1977). *Structure Determination Package*. Enraf–Nonius, Delft.
 HAGIWARA, T., ITOH, K., NAKAMURA, E., KOMUKAE, M. & MAKITA, Y. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 718–720.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 MATSUNAGA, H., ITOH, K. & NAKAMURA, E. (1980). *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 2011–2014.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 667–668

Structure du Tétrarsulfure de Dierbium(III) et d'Europium(II), EuEr₂S₄

PAR P. LEMOINE, D. CARRÉ ET M. GUITTARD

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

(Reçu le 5 décembre 1984, accepté le 15 janvier 1985)

Abstract. *M_r* = 614.74, orthorhombic, *Pbnm*, *a* = 14.151 (3), *b* = 11.861 (3), *c* = 3.939 (1) Å, *V* = 661.14 (21) Å³, *Z* = 4, *D_m*(293 K) = 6.1 (1), *D_x* = 6.18 (2) Mg m⁻³, *Mo Kα*, *λ* = 0.71069 Å, *μ* = 36.6 mm⁻¹, *F*(000) = 1052, *T* = 293 K, *R* = 0.046 for 1087 independent reflections. The compound has the CaFe₂O₄ structure. The Eu atoms have eightfold prismatic coordination [trigonal prism (Eu–S 3.05 to 3.07 Å) with Eu contacts to two other S atoms in the equatorial plane of the prism (Eu–S 3.23 and 3.28 Å)] and the Er atoms have sixfold octahedral coordination (Er–S 2.65 to 2.73 Å).

Introduction. Les composés du type *ML₂Se₄* (*M* = Eu, Sr, Ba; *L* = lanthanoïde) sont décrits par Souleau & Guittard (1968) et les structures de sulfures ternaires de scandium du type ferrite de calcium sont étudiées par IJdo (1982) à partir de diagrammes de poudre, mais faute de monocristaux convenables, aucune étude aux rayons X n'a pu être effectuée. Des monocristaux de EuEr₂S₄ ont pu être préparés par action de H₂S sur une préparation obtenue par mélange de Eu₂O₃ + 2Er₂O₃ à 1473 K. Les cristaux se sont formés au cours du chauffage de ce composé sous argon vers 2073 K.

Partie expérimentale. Monocristal de couleur grise, parallélépipède de dimensions 92 × 118 × 108 μm; masse volumique mesurée par pycnométrie à 293 K; 15 réflexions utilisées pour affiner les paramètres de la maille, *θ* variant de 11,53 à 23,96°; 1445 réflexions indépendantes; (sin*θ*)/*λ* ≤ 0,70 Å⁻¹; *h* 0 à 21, *k* 0 à 17, *l* 0 à 5; diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex; balayage ω–2*θ*, angles –0,7° + 2*θ*₁ à 0,7° + 2*θ*₂, *θ*₁ et *θ*₂ étant les angles de diffraction correspondant respectivement aux longueurs d'onde *Kα*₁ et *Kα*₂ du molybdène; 1087 réflexions telles que *I* > 3σ(*I*); l'écart-type σ(*I*) sur la mesure de l'intensité *I* est déduit de l'écart-type σ_{*c*} sur le taux de comptage et de l'écart-type relatif σ_{*i*} sur la variation des réflexions de référence par la relation: σ(*I*) = (σ_{*c*}² + σ_{*i*}²*I*²)^{1/2}; écart-type relatif sur l'instabilité égal à 0,025 déterminé avec l'intensité des réflexions de référence 630 et 400 vérifiées toutes les 50 mesures; *I* corrigées des facteurs de Lorentz–polarisation et mises à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson; correction d'absorption réalisée au moyen du programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965), max. et min. du facteur de transmission 0,18 et 0,085; résolution de la structure

effectuée à partir de la structure de PbSc_2S_4 (Ijdo, 1982), type CaFe_2O_4 (Hill, Peiser & Rait, 1956), suggérée par les paramètres et le groupe d'espace; ces positions atomiques sont introduites dans *ORXFLS* de Busing (1971); facteurs de structure calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); après plusieurs cycles d'affinement basés sur F , les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont introduits pour tous les atomes; correction de l'extinction secondaire faite à l'aide du programme de Becker & Coppens (1975); $R = 0,046$ pour les 1087 réflexions indépendantes, $wR = 0,080$, $w = 1$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,17$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 2,65$; $-3,87 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

Discussion. La Fig. 1 donne une projection de la structure parallèlement à l'axe c . Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents des atomes.* Dans le Tableau 2 ont été relevées toutes les distances soufre-métal.

Cette structure se révèle être du type CaFe_2O_4 . L'atome d'europium de l'unité asymétrique possède une coordination huit. Son environnement de soufre est un prisme à base triangulaire constitué par six atomes de soufre. Les distances Eu-S sont comprises entre 3,05 et

* 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 42028 (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.

Tableau 1. Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes

$$B_{\text{eq}} = \frac{8}{3}\pi^2 \sum U_{ij}$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Eu	0,6621 (1)	0,7577 (1)	$\frac{1}{2}$	1,06 (2)
Er(1)	0,1006 (1)	0,4188 (1)	$\frac{1}{2}$	0,84 (2)
Er(2)	0,6102 (1)	0,4325 (1)	$\frac{1}{2}$	0,88 (2)
S(1)	0,4730 (3)	0,1304 (4)	$\frac{1}{2}$	0,93 (2)
S(2)	0,7162 (3)	0,0226 (5)	$\frac{1}{2}$	1,17 (2)
S(3)	0,4217 (3)	0,4124 (4)	$\frac{1}{2}$	0,99 (2)
S(4)	0,1737 (3)	0,2075 (4)	$\frac{1}{2}$	0,97 (2)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et écarts-type

Eu-S(1 ^{iv})	3,048 (4) × 2	Eu-S(2 ^v)	3,234 (6)
Eu-S(3 ^{iv})	3,059 (4) × 2	Eu-S(2 ^{vi})	3,278 (6)
Eu-S(4 ^{iv})	3,074 (4) × 2		
Er(1)-S(2 ^{vii})	2,653 (3) × 2	Er(2)-S(3)	2,678 (5)
Er(1)-S(4)	2,712 (5)	Er(2)-S(2 ^{iv})	2,679 (5)
Er(1)-S(1 ⁱⁱ)	2,716 (5)	Er(2)-S(4 ⁱⁱⁱ)	2,728 (4) × 2
Er(1)-S(1 ^{vi})	2,735 (3) × 2	Er(2)-S(3 ^{iv})	2,732 (4) × 2

Code de symétrie

- | | |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| (i) $x - \frac{1}{2}, y, z + \frac{1}{2}$ | (ix) $x + \frac{1}{2}, y, z$ |
| (ii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$ | (x) $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$ |
| (iii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ | (xi) $\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ |
| (iv) $1 - x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$ | (xii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z$ |
| (v) $x, 1 + y, z$ | (xiii) $1 - x, -y, z + \frac{1}{2}$ |
| (vi) $\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$ | (xiv) $x - \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$ |
| (vii) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ | (xv) $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, z$ |
| (viii) $\frac{3}{2} - x, 1 - y, z$ | |

3,07 Å. Dans le plan équatorial du prisme contenant l'europium ($z = \frac{1}{2}$) se trouvent deux atomes de soufre qui forment avec lui des liaisons approximativement normales aux faces latérales du prisme. Ces liaisons Eu-S sont un peu plus grandes que les précédentes: 3,23 et 3,28 Å.

Cet environnement prismatique triangulaire est habituel pour les dérivés de l'europium. Les distances mesurées sont caractéristiques de l'europium divalent.

Les atomes d'erbium ont un environnement octaédrique légèrement déformé. Les distances Er-S sont comprises entre 2,65 et 2,73 Å, en bon accord avec la somme des rayons ioniques de Er^{3+} et S^{2-} soit 2,73 Å (Shannon, 1976). Ces octaèdres se regroupent deux à deux par l'intermédiaire d'une de leurs arêtes, formant ainsi des chaînes doubles parallèles à l'axe c . Ces ensembles Er_2S_{10} sont liés entre eux par un sommet formant ainsi un réseau tridimensionnel.

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417-425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683-684.
 HILL, P., PEISER, H. S. & RAIT, J. R. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 981-986.
 IJDO, D. J. W. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1549-1551.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71-78. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht).
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014-1018.
 SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751-767.
 SOULEAU, C. & GUITTARD, M. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3632-3635.

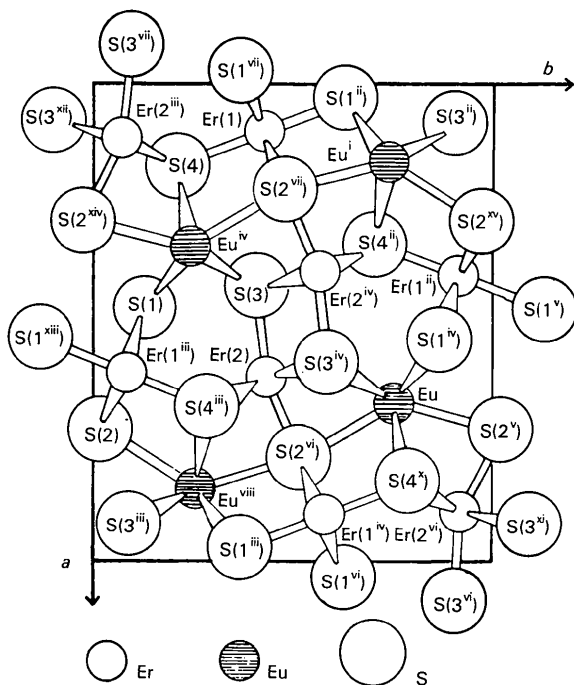


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à l'axe c .