

References

- AOKI, R., HAMAUE, Y., KIDA, S., YAMASHITA, M., TAKEMURA, T., FURUTA, Y. & KAWAMORI, A. (1982). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **81**, 301–309.
- ATOJI, M., RICHARDSON, J. W. & RUNDLE, R. E. (1957). *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3017–3020.
- BAKII, G. B. & PORAI-KOSHITS, M. A. (1949). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **64**, 337–339.
- BREER, H., ENDRES, H., KELLER, H. J. & MARTIN, R. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2295–2297.
- BROWN, K. L. & HALL, D. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 279–281.
- CLARK, R. J. H., KURMOO, M., GALAS, A. M. R. & HURSTHOUSE, M. B. (1982). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2505–2513.
- CRAVEN, B. M. & HALL, D. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 475–480.
- DAY, P. (1975). *Low-Dimensional Cooperative Phenomena*, edited by H. J. KELLER, pp. 191–214. New York: Plenum.
- ENDRES, H., KELLER, H. J., MARTIN, R., GUNG, H. N. & TRAEGER, U. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1885–1887.
- ENDRES, H., KELLER, H. J., MARTIN, R. & TRAEGER, U. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2880–2882.
- ENDRES, H., KELLER, H. J., MARTIN, R., TRAEGER, U. & NOVOTNY, M. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 35–39.
- FANWICK, P. E. & HUCKABY, J. L. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 3067–3072.
- HAMAUE, Y., AOKI, R., YAMASHITA, M. & KIDA, S. (1981). *Inorg. Chim. Acta*, **54**, L13–L14.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- KELLER, H. J., MARTIN, R. & TRAEGER, U. (1978). *Z. Naturforsch. Teil B*, **33**, 1263–1266.
- LARSEN, K. P. & TOFTLUND, H. (1977). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **31**, 182–186.
- MATSUMOTO, N., YAMASHITA, M. & KIDA, S. (1978). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **51**, 3514–3518.
- MATSUMOTO, N., YAMASHITA, M., KIDA, S. & UEDA, I. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1458–1460.
- MATSUMOTO, N., YAMASHITA, M., UEDA, I. & KIDA, S. (1978). *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ. Ser. C*, **11**, 209–216.
- NASU, K. (1984). *J. Phys. Soc. Jpn*, **53**, 427–437.
- PAPAVASSILOU, G. C. & ZDETRIS, A. D. (1980). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **76**, 104–111.
- SAKURAI, T. & KOBAYASHI, K. (1979). *Rikagaku Kenkyusho Hokoku*, **55**, 69–77 (in Japanese).
- TANAKA, M., TSUJIKAWA, I., TORIUMI, K. & ITO, T. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2793–2797.
- TANINO, H. & KOBAYASHI, K. (1983). *J. Phys. Soc. Jpn*, **52**, 1446–1456.
- THOMAS, T. W. & UNDERHILL, A. E. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 512–515.
- YAMADA, S. & TSUCHIDA, R. (1956). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **29**, 894–898.
- YAMASHITA, M., MATSUMOTO, N. & KIDA, S. (1978). *Inorg. Chim. Acta*, **31**, L381–L382.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 1109–1111

Structure de l'Oxysulfure d'Uranium et d'Erbium (UO)₂ErS₃

PAR S. JAULMES, M. JULIEN-POUZOL, M. GUITTARD, T. VOVAN, P. LARUELLE ET J. FLAHAUT

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

(Reçu le 28 octobre 1985, accepté le 24 mars 1986)

Abstract. Erbium diuranium dioxide trisulfide, (UO)₂ErS₃, $M_r = 771.5$, tetragonal, $I4/mmm$, $a = 3.785$ (2), $c = 20.83$ (1) Å, $V = 298.4$ (5) Å³, $Z = 2$, $D_m(293\text{ K}) = 8.4$ (1), $D_x = 8.585$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 83.26$ mm⁻¹, $F(000) = 632$, $T = 293$ K, $R = 0.037$ for 247 unique non-zero reflections. The U atoms are in (UO) sheets, and the Er atoms in (ErS₃) sheets, alternately. The apparent oxidation state of U is 3.5, and there is only one series of positions for this element. However, it is presently impossible to choose between mixed valencies or intermediate valency to represent the electronic state of U.

Introduction. Au cours de l'étude des combinaisons oxysulfurées formées par les lanthanoïdes et un second métal, qui a conduit à l'isolement de nombreuses combinaisons quaternaires, nous avons préparé une série de phases nouvelles formées par combinaison de l'oxysulfure d'uranium UOS et d'un monosulfure de lanthanoïde RS ($R = \text{Er à Lu}$). La combinaison est réalisée sous atmosphère d'argon, à température voisine

de 1770 K, et achevée par une rapide fusion vers 2070 K, suivie d'une trempe. Des monocristaux ont été isolés dans tous les composés préparés qui s'avèrent posséder la même structure cristalline. L'étude de la structure a été réalisée sur le dérivé de l'erbium et a établi la composition (UO)₂ErS₃.

Partie expérimentale. Cristal utilisé: parallélépipède noir, dimensions 51 × 34 × 10 μm. Masse volumique mesurée par pycnométrie. Quinze réflexions indépendantes utilisées pour affiner les paramètres de la maille (6,12 < θ < 12,46°). 247 réflexions indépendantes non nulles enregistrées à 293 K à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex P2₁; $\sin\theta/\lambda < 0,806$ Å⁻¹. $5 \geq h \geq 0$, $4 \geq k \geq 0$, $32 \geq l \geq 0$; balayage $\omega - 2\theta$, 2θ variant de $2\theta_1 - 0,7$ à $2\theta_2 + 0,7^\circ$, θ_1 et θ_2 angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Réflexions de contrôle: 110 et $1\bar{1}0$ vérifiées toutes les cinquante mesures, valeur de l'écart-type relatif sur l'instabilité $\sigma_i = 0,03$. Corrections d'absorption réalisées par le programme de J. A. Ibers,

d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965), valeurs maximale et minimale du facteur de transmission respectivement de 0,77 et de 0,13. Résolution de la structure par la méthode de l'atome lourd à partir de l'interprétation de la fonction de Patterson (Tableau 1). Affinements réalisés à l'aide du programme *ORXFLS* de Busing (1971), facteurs de structure calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Indice résiduel $R = 0,037$ pour les 247 réflexions mesurées,* $S = 1,16$, valeur maximale du rapport $\Delta/\sigma < 10^{-4}$. $wR = 0,026$ avec $w = 1/\sigma^2(F)$.

Les fluctuations de la densité électronique sur la dernière carte de Fourier des différences varient de 2,5 à $-2,5 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ (au voisinage de l'atome d'uranium).

Calcul des distances interatomiques à l'aide du programme *ORFFE3* (Busing, Martin, Levy, Brown, Johnson & Thiessen, 1971). (Ordinateur: Sperry 1100/90.)

Discussion. Le composé $(\text{UO})_2\text{ErS}_3$ présente une structure en feuillets, formée par l'alternance de feuillets (UO) et de feuillets (ErS_3), perpendiculaires à l'axe quaternaire (Fig. 1).

L'uranium est lié à quatre atomes d'oxygène par des liaisons particulièrement courtes et à quatre atomes de

Tableau 2. Distances interatomiques en Å avec leurs écarts types entre parenthèses, compte tenu des erreurs sur les paramètres de la maille

U—O	2,2984 (7) × 4
U—S(1)	2,945 (2) × 4
Er—S(2)	2,6785 (7) × 4
Er—S(1)	2,685 (5) × 2
O—U	2,2984 (7) × 4

soufre par des liaisons de longueur normale (Tableau 2). Chaque atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre régulier d'uranium, et n'est donc lié qu'à ce métal. Chaque tétraèdre partage ses quatre sommets avec quatre tétraèdres voisins, formant le feuillet (UO).

L'erbium a un environnement octaédrique presque exactement régulier, formé par les atomes de soufre S(1) et S(2). Les liaisons Er—S ont des longueurs normales.

Les atomes de soufre S(1), qui font également partie de l'environnement de l'atome d'uranium, assurent une liaison forte entre les deux feuillets (UO) et (ErS_3).

Cette structure présente de grandes analogies avec celles de $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ et $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$, formées de couches (RO) alternant avec des couches M_2S_5 ($M = \text{Ga}$ ou As) (Jaulmes, Godlewski, Palazzi & Etienne, 1982). Dans le cas de $(\text{UO})_2\text{ErS}_3$, l'atome d'erbium se trouve exactement sur l'axe quaternaire et son environnement est octaédrique.

Dans tous les oxysulfures à deux métaux à structure en feuillets décrits jusqu'ici (Laruelle, 1982; Guittard, Bénazeth, Dugué, Jaulmes, Palazzi, Laruelle & Flahaut, 1984), la terre rare forme toujours le feuillet d'oxyde (RO), tandis qu'un autre métal se trouve dans le feuillet sulfure: la situation est ici inversée. De plus, ce sont les terres rares lourdes qui donnent ce type structural alors que dans le type à feuillets (RO) on ne trouve que les lanthanoides les plus légers: La et Ce.

Compte tenu de la valence de l'erbium, l'uranium possède un état d'oxydation apparent de 3,5. Dans le groupe $I4/mmm$ le site de l'uranium est unique et nous avons cherché à voir si l'on pouvait rendre compte de la structure avec une symétrie plus basse. En particulier dans le groupe $I4mm$ deux sites d'uranium peuvent être affinés séparément, et à cause du fort coefficient de diffusion anormale de l'uranium pour $\text{Mo K}\alpha$ ($f'' = 9,654$) on devrait dans ce groupe d'espace avoir des F différents pour F_{hkl} et $F_{hk\bar{l}}$. Plusieurs octants ont donc été mesurés: F_{hkl} et $F_{hk\bar{l}}$ avec $h > k$ et F_{hkl} et $F_{hk\bar{l}}$ avec $h < k$. On n'observe pas de différences significatives entre les mesures de ces différents groupes. La structure s'affine très bien dans le groupe $I4mm$ sur des observations F_{hkl} et $F_{hk\bar{l}}$ coorrigées de l'absorption, mais on obtient une valeur de R un peu supérieure ($R = 0,053$ sur 483 réflexions). La solution trouvée, tout à fait stable vis à vis de l'affinement, donne des positions atomiques qui respectent de très près la centrosymétrie,

* 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 42948: 4 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 atomiques et facteurs d'agitation thermique équivalents (avec les écarts types entre parenthèses)

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

Site	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
U	4(e)	0	0,18755 (4)	0,87
Er	2(b)	0	$\frac{1}{2}$	0,62
S(1)	4(e)	0	0,3712 (2)	0,77
S(2)	2(a)	0	0	1,59
O	4(d)	0	$\frac{1}{4}$	0,61

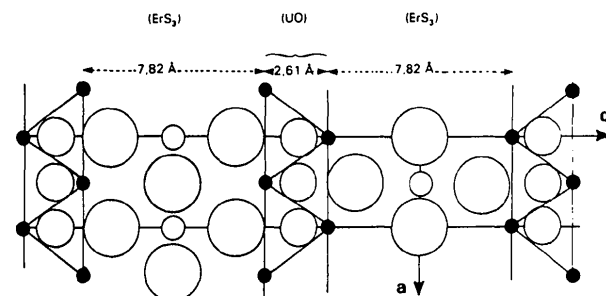


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (010).

puisque l'écart à cette centrosymétrie est inférieur à un σ pour tous les atomes et à $0,5\sigma$ pour les atomes d'uranium qui devraient y être très sensibles. Nous sommes ainsi assurés que la structure est centrosymétrique et que le site de l'uranium est unique.

L'état d'oxydation apparent de 3,5 peut provenir soit d'une occupation statistique de ce site par des atomes U^{4+} et U^{3+} en quantités égales, soit d'un état d'oxydation intermédiaire. Des études portent actuellement sur ce sujet.

Nous tenons à remercier Monsieur A. Mazurier qui nous a apporté son aimable collaboration lors des mesures expérimentales.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 1111–1113

Structure d'un Oxysulfure de Gallium et de Thallium

PAR S. JAULMES, M. JULIEN-POUZOL, J. DUGUÉ, P. LARUELLE ET M. GUITTARD

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

(Reçu le 25 novembre 1985, accepté le 28 mars 1986)

Abstract. $Ga_9Tl_3O_2S_{13}$, $M_r = 1689.37$, hexagonal, $P\bar{6}$, $a = 9.598$ (7), $c = 7.433$ (4) Å, $V = 593$ (1) Å³, $Z = 1$, D_m (293 K) = 4.70 (4) Mg m⁻³, $D_x = 4.73$ Mg m⁻³, λ (Mo $K\alpha$) = 0.71069 Å, $\mu = 32.08$ mm⁻¹, $F(000) = 746$, $T = 293$ K, $R = 0.050$ for 531 independent reflections. The Ga atoms are in [S₃O] or [S₄] tetrahedra. Tl(1) and Tl(2) atoms are nine-coordinated in tricapped trigonal prisms (TIS₉) while Tl(3) atoms are in elevenfold dodecahedral coordination (TIS₁₁). The Tl–S bond lengths [3.315 (9)–3.668 (6) Å] are long owing to the higher than normal coordination of monovalent Tl.

Introduction. Au cours de l'étude du système Ga_2S_3 – Tl_2S , une phase supplémentaire est apparue lorsque les conditions de préparation autorisaient la présence de faibles quantités d'oxygène. La résolution de la structure a défini la composition exacte de cette phase: $Ga_9Tl_3O_2S_{13}$. Il s'agit sans doute d'une phase obtenue dans des conditions hors équilibre, car la synthèse ne peut pas être faite par chauffage d'oxydes et de sulfures en proportions stoechiométriques.

Partie expérimentale. Cristal utilisé: parallélépipède jaune, transparent, dimensions: 80 × 80 × 160 μ m, présentant une troncature sur deux arêtes opposées. Masse volumique D_m mesurée par pycnométrie à 293 K. Treize réflexions utilisées pour affiner

Références

- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1971). *ORFFE3*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 GUITTARD, M., BÉNAZETH, S., DUGUÉ, J., JAULMES, S., PALAZZI, M., LARUELLE, P. & FLAHAUT, J. (1984). *J. Solid State Chem.* **51**, 227–238.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 72–98, 148–151. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 JAULMES, S., GODLEWSKI, E., PALAZZI, M. & ETIENNE, J. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1707–1710.
 LARUELLE, P. (1982). *Ann. Chim. Fr.* **7**, 119–130.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.

paramètres de la maille ($6 \leq \theta \leq 9,20^\circ$). 784 réflexions indépendantes par symétrie enregistrées à la température ambiante (293 K) à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Syntex; 531 réflexions conservées telles que $I > 3\sigma(I)$; écart type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I 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: $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$; $\sigma_i = 0,03$. Réflexions de contrôle (004, 302) vérifiées toutes les cinquante mesures. $\text{Sin}\theta/\lambda$ max. = 0,768 Å⁻¹, $0 \leq h \leq 14$, $-12 \leq k \leq 0$, $0 \leq l \leq 11$. Balayage ω – 2θ , 2θ variant de $2\theta_1 - 0,7^\circ$ à $2\theta_2 + 0,7^\circ$; θ_1 et θ_2 : angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Correction d'absorption réalisée par le programme de J. A. Ibers, d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965); valeurs max. et min. du facteur de transmission respectivement 0,179 et 0,0098. Intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Résolution de la structure avec programme *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980); suivi de plusieurs séries de Fourier. Affinements (sur F) réalisés avec programme *ORXFLS* de Busing (1971). Facteurs de structure calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes; correction de l'extinction