

We thank the Fonds der Chemischen Industrie for financial assistance.

References

CLEGG, W. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, 22–28.
JONES, P. G. (1981). *Gold Bull.* **14**, 159–166.

KISTENMACHER, T. J. & STUCKY, G. D. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 122–132.
LINDET, L. (1887). *Ann. Chim. Phys. Ser. C*, **11**, 180–220.
SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63–76.
SHAMIR, J., SCHNEIDER, S., BINO, A. & COHEN, S. (1986). *Inorg. Chim. Acta*, **114**, 35–39.
SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 1859–1861

Structure Cristalline d'un Nouveau Composé Isotype de la Mélilite, $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ga}_6\text{S}_{14}$

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

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

(Reçu le 1 décembre 1986, accepté le 21 mai 1987)

Abstract. $M_r = 1225.196$, tetragonal, $P\bar{4}2_1m$, $a = 9.542$ (3), $c = 6.192$ (2) Å, $V = 563.8$ (5) Å³, $Z = 1$, $D_m(293 \text{ K}) = 3.55$, $D_x = 3.61 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 12.85 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 564$, $T = 295 \text{ K}$, $R = 0.064$, $wR = 0.056$ for 584 observed reflections. This compound has the same structure as $\text{La}_{3.33}\text{Ga}_6\text{O}_2\text{S}_{12}$ with the Ca and La atoms on the partially occupied La site.

Introduction. Des composés oxygénés de composition $M_2R_2Al_6O_{14}$ et $M_2R_2Ga_6O_{14}$ (avec $M = \text{Ca, Sr, Ba}$ et $R =$ terres rares légères et éventuellement Y) ont été préparés par divers auteurs (Toropov & Ismatov, 1970; Ismatov, Kolesova & Pirjutko, 1970; Ismatov, 1970). D'après leurs diagrammes de poudre ces composés auraient une structure de type mélilite. Ce minéral, de composition $(\text{Ca,Na})_4(\text{Mg,Al,Si})_6\text{O}_{14}$, est quadratique, de groupe spatial $P\bar{4}2_1m$, $Z = 1$. La formule cristallographique est $A_4B_2C_4X_{14}$. Les sites B et C sont au centre de tétraèdres BX_4 et CX_4 , formant des feuillets plans parallèles de composition $(BC_2X_7)_n$. Les atomes A sont disposés entre deux feuillets contigus, à l'intérieur d'antiprismes à base carrée assez déformés, et ont donc la coordinence huit (Smith, 1959).

Au cours de l'étude des systèmes de sulfures correspondants, des composés de formules générales $M_2R_2Al_6S_{14}$ et $M_2R_2Ga_6S_{14}$ ont été isolés ($M = \text{Eu}^{II}$, Ca, Sr et $R = \text{La}$ à Nd) et leurs diagrammes de poudre ont été interprétés dans le même type structural (Loireau-Lozac'h, Guittard & Flahaut, 1972, 1973). Par ailleurs des composés lacunaires, ne contenant plus de cations divalents, et de formule $R_{10/3}Ga_6S_{14}$ ($R = \text{La}$ et Ce), ont été décrits au cours de l'étude des systèmes

$R_2S_3\text{-Ga}_2S_3$ (Loireau-Lozac'h, Guittard & Flahaut, 1973).

Or, l'étude structurale effectuée sur l'un de ces derniers composés, montrait que de l'oxygène était présent dans le réseau et conduisait à la composition $\text{La}_{10/3}\text{Ga}_6\text{O}_2\text{S}_{12}$ (Mazurier, Guittard & Jaulmes, 1982). On pouvait alors se demander si les composés décrits sous les formules $M_2R_2Al_6S_{14}$ et $M_2R_2Ga_6S_{14}$ étaient de véritables sulfures, ou des oxysulfures préparés accidentellement et contenant deux atomes d'oxygène par maille. Pour répondre à cette question, la résolution de la structure cristalline d'un composé supposé être $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ga}_6\text{S}_{14}$ a été entreprise.

Les cristaux ont été obtenus par la méthode suivante. Dans une première opération, un mélange de sulfures $2 \text{ CaS} + \text{La}_2\text{S}_3$ ou des matières premières $2 \text{ CaCO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$ a été chauffé dans un courant de sulfure d'hydrogène à 1573 K puis vers 1173 K. Dans une seconde opération, le mélange précédemment obtenu, additionné de la proportion voulue de Ga_2S_3 , a été fondu vers 1373 K, dans une ampoule de silice scellée sous vide, et refroidi lentement.

Partie expérimentale. Le cristal utilisé pour cette étude est un petit parallélépipède jaune clair, de dimensions $130 \times 250 \times 200 \mu\text{m}$ dont une arête présente une troncature. La densité a été mesurée par pycnométrie.

15 réflexions ont été utilisées pour affiner les paramètres de la maille (leurs angles θ variant de $5,8$ à $12,9^\circ$).

Les intensités de 642 réflexions indépendantes ont été mesurées jusqu'à l'angle $2\theta = 65^\circ$ ($14 \geq h \geq 0$, $10 \geq k \geq 0$, $9 \geq l \geq 0$) 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 $0,7^\circ + 2\theta_2$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'ondes $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Deux réflexions de contrôle: 130 et $\bar{2}11$ ont été vérifiées toutes les 50 mesures. La valeur de l'écart-type relatif sur l'instabilité est $\sigma_I = 0,085$. Nous ne conserverons que 584 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 de l'écart-type sur le taux de comptage σ_c et de l'écart-type sur l'instabilité σ_I : $\sigma^2(I) = \sigma_c^2 + I^2\sigma_I^2$.

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). Les valeurs maximale et minimale de la transmission sont respectivement égales à 0,258 et 0,072.

Nous sommes partis des résultats obtenus pour la structure La_{3,33}Ga₆O₂S₁₂ (Mazurier, Guittard & Jaumes, 1982): groupe spatial $P4_2m$, avec les positions atomiques suivantes: site mixte Ga-La en 4(e): $x, \frac{1}{2}+x, z$; Ga(1) en 2(a): 0,0,0; Ga(2) en 4(e): $x, \frac{1}{2}+x, z$; S(1) en 8(f): x, y, z ; S(2) en 4(e): $x, \frac{1}{2}+x, z$; S(3) en 2(c): $\frac{1}{2}, 0, z$. Les affinements (avec les F) ont été réalisés avec le programme *ORXFLS* de Busing (1971) (ordinateur Sperry 1100), les facteurs de structure sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), compte tenu de la diffusion anormale. L'extinction secondaire isotrope de type I défini par Becker & Coppens (1975) a été corrigée (cristal mosaïque): la distribution angulaire est gaussienne avec un écart type de $35''$. Après plusieurs cycles d'affinement, tous les atomes étant affectés d'une agitation thermique anisotrope, l'indice R atteint la valeur 0,064 pour 584 réflexions indépendantes, l'indice pondéré $wR = 0,056$, avec une pondération sur F égale à $w_F = 1/\sigma(I)$, $S = 2,5$. Le Δ/σ maximum au dernier cycle est égale à 10^{-4} . Les fluctuations de la densité électronique, sur la dernière carte de Fourier des différences, sont de $\pm 1,2 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

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

Discussion. Les distances interatomiques sont données dans le Tableau 2.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44078: 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.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et facteurs de température équivalents isotropes pour Ca₂La₂Ga₆S₁₄*

$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}\pi^2 \sum U_{ij}$. Les écarts-type sont entre parenthèses.					
Position	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$	
Ca-La	4(e)	6522 (1)	1522 (1)	5047 (3)	1,76 (6)
Ga(1)	2(a)	0	0	0	1,26 (6)
Ga(2)	4(e)	1474 (2)	6474 (2)	9563 (3)	1,42 (8)
S(1)	8(f)	1600 (4)	808 (5)	2373 (5)	2,47 (23)
S(2)	4(e)	8583 (4)	3583 (4)	3106 (6)	1,61 (9)
S(3)	2(c)	5000	0	2081 (12)	3,84 (12)

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) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z$; (II) \bar{x}, \bar{y}, z ; (III) $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z$; (IV) \bar{y}, x, z ; (V) y, x, z .

Code des opérations de translations: (0) position initiale; (1) 010; (2) 001; (3) 111; (4) 011; (5) $\bar{1}21$; (6) 111; (7) 121.

(a) Ga-S des tétraèdres (GaS₄) relatifs à Ga(1)

Ga(1)-S(1) 2.255 (4) $\times 4$

(b) Ga-S des tétraèdres (GaS₄) relatifs à Ga(2)

Ga(2)-S(2)(II,7) 2.196 (4) Ga(2)-S(1)(I,2) 2.285 (4)

-S(3)(I,2) 2.234 (4) -S(1)(V,4) 2.285 (4)

(c) (Ca,La)S

(Ca,La)-S(3)(0,1) 2.755 (5) (Ca,La)-S(1)(III,4) 3.008 (4)

-S(2) 3.029 (5) -S(1)(IV,3) 3.008 (4)

-S(2)(I,6) 3.031 (4)

-S(2)(III,5) 3.031 (4)

Si l'on compare cette structure avec celle de l'oxysulfure La_{3,33}Ga₆O₂S₁₂, nous pouvons constater que:

- l'environnement des atomes est identique, à la différence près que l'atome d'oxygène est remplacé par un atome de soufre, ce qui entraîne une augmentation des distances interatomiques correspondantes.

On note cependant que la distance La-S(3) qui correspond à l'ancienne distance La-O, reste encore un peu plus courte que les autres distances La-S. Simultanément, deux liaisons La-S(1) présentent un allongement, en rapport, peut être, avec la présence de calcium sur ce site, qui, acceptant habituellement la coordinence six dans ses sulfures, conduit à une déformation du site dans le sens de la réduction de la coordinence.

- une grande contraction des paramètres en passant du dérivé soufré au dérivé oxygéné, qui peut expliquer les valeurs anormales de paramètres observées dans certains composés précédemment décrits; leurs paramètres trop petits correspondent certainement à la présence d'oxygène dans la maille:

La _{3,33} Ga ₆ O ₂ S ₁₂	Ca ₂ La ₂ Ga ₆ S ₁₄
O(La,□)	S(Ca,La)
$c = 6,04 \text{ Å}$	$6,19 \text{ Å}$
$a = 9,35 \text{ Å}$	$9,54 \text{ Å}$

Ces deux structures présentent deux différences essentielles:

- remplacement de l'oxygène par du soufre.
- saturation du site cationique, occupé, ici, par le mélange désordonné (Ca,La).

Disposant des deux structures cristallines isotypes: $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{O}_2\text{S}_{12}$ et $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ga}_6\text{S}_{14}$, il est maintenant possible d'expliquer la variation de paramètres observée dans le système formé entre ces deux corps (qui étaient, alors, considérés comme totalement soufrés). On observe une solution solide restreinte à partir de chacun de ces deux corps et une nette discontinuité entre les deux composés. Il en résulte qu'il n'y a pas de substitution progressive et continue de l'oxygène par le soufre au sein de ce réseau.

Finalement, dans l'état actuel de nos connaissances, en dehors des silicates, la structure type mélilite peut correspondre aux trois formules générales suivantes, sans intermédiaires continus:

- complètement oxygéné: ex.: $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ga}_6\text{O}_{14}$
- complètement soufré: ex.: $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ga}_6\text{S}_{14}$
- partiellement oxygéné: ex.: $\text{La}_{3,33}\text{Ga}_6\text{O}_2\text{S}_{12}$

On ne peut actuellement envisager l'existence de l'homologue complètement soufré de ce dernier composé.

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 ISMATOV, A. A. (1970). *Uzb. Khim. Zh. SSSR Neorg. Khim.* **14**, 17–19.
 ISMATOV, A. A., KOLESOVA, V. A. & PIRJUTKO, M. M. (1970). *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **6**, 1361–1364.
 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**, 75–76.
 MAZURIER, A., GUITTARD, M. & JAULMES, S. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 379–382.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 SMITH, J. V. (1959). *Am. Mineral.* **38**, 643–646.
 TOROPOV, N. A. & ISMATOV, A. A. (1970). *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **6**, 590–593.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 1861–1863

Structure of Tantalum Cadmium Diphosphate, $\text{Ta}_2\text{Cd}(\text{P}_2\text{O}_7)_3$

BY M. T. AVERBUCH-POUCHOT AND A. DURIF

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USTMG, 166X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Received 8 March 1987; accepted 22 May 1987)

Abstract. Cadmium ditantalum tris(diphosphate), $M_r = 996.12$, orthorhombic, $Pnam$ (D_{2h}^{16}), $a = 13.094$ (10), $b = 8.365$ (8), $c = 15.796$ (12) Å, $V = 1730.2$ (3.9) Å³, $Z = 2$, $D_x = 3.823$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Ag } K\alpha) = 0.5608$ Å, $\mu = 8.06$ mm⁻¹, $F(000) = 1808$, $T = 293$ K, final $R = 0.023$ for 1734 independent observed reflexions. The atomic arrangement, mainly characterized by independent TaO_6 and CdO_6 octahedra interconnected by two kinds of P_2O_7 groups, is related to the orthorhombic $\text{Nb}_2\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ diphosphate. One of the P_2O_7 groups has a rather rare mirror configuration.

Introduction. We have previously described some mixed condensed phosphates in the systems P_2O_5 – MO – $\text{M}'\text{O}_5$ ($M' = \text{Nb}$ or Ta): $\text{Nb}_2\text{CaO}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{P}_4\text{O}_{13})$ (Averbuch-Pouchot, 1987), $\text{Nb}_2\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ and $\text{Nb}_2\text{Mg}(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ (Averbuch-Pouchot & Durif, 1987). Chemical preparations of such compounds, generally elaborated by flux methods, are not significantly

different from those used for synthesizing highly condensed phosphoric anions (long-chain polyphosphates for instance) in systems such as P_2O_5 – MO – $\text{M}'_2\text{O}_3$ or P_2O_5 – M_2O – $\text{M}'\text{O}$. In spite of these similarities in the chemical syntheses we have never observed the formation of phosphoric anions with a condensation larger than four. This observation seems to confirm the assumption made by Linde, Gorbunova, Lavrov & Tananaev (1980) who established that the limit of the anion condensation for niobium phosphates is the tetrapoly state. The present work is devoted to the crystal structure determination of $\text{Ta}_2\text{Cd}(\text{P}_2\text{O}_7)_3$.

Experimental. Crystals were obtained by introducing 4.5 g of Ta_2O_5 and 1.8 g of CdCO_3 into 30 cm³ of H_3PO_4 (85%). The mixture was heated to 823 K during three days and slowly cooled to room temperature. The crystals were separated by washing out the excess of phosphoric flux with hot water. They appeared as light-pink elongated octahedra. Density not measured.