

hedry was ubiquitous. The best proof of this is that we never found any single crystal for structural work, in spite of all our efforts.

Comparing the structure of cadmium chlorapatite with that of calcium fluorapatite (Young, Sudarsanan & Mackie, 1972), we look for a reason why twinning by merohedry is less frequent, perhaps absent, in the latter. We find that, in both cases, the metal ions undergo almost no re-positioning in twin formation. The displacements required of the other ions are larger in calcium fluorapatite than in cadmium chlorapatite (Table 1). These displacements are likewise larger in calcium hydroxylapatite and chlorapatite. Probably more important, however, is the fact that before allowance for any local elastic accommodation is made, the shortest O–O distance across the composition surface is 2.0 Å for cadmium chlorapatite, but only 1.8 Å for calcium fluorapatite. For repulsive forces dependent on the 6th power of the separation, this amounts to a factor of ~ 2 in O–O mutual repulsive force. However, elastic accommodation of neighboring-atom positions undoubtedly takes place. Taking the normal closest O–O approach to be 2.6 Å for unbonded atoms, one sees that the extent of elastic accommodation required is (2.6–2.0) *vs.* (2.6–1.8) or about one third greater in the calcium fluorapatite case. We conclude that the

required physical accommodation of atomic positions and coordination across the composition surface is significantly larger in the calcium apatites than in cadmium chlorapatite. It is thus taken as the factor that hinders twin formation.

This work has been supported in part by the National Science Foundation through grant GA-1343 and in part by the U.S. Public Health Service through NIH-NIDR grant DE-01912

References

- BUERGER, M. J. (1945). *Amer. Min.* **30**, 469–482.
 CURIEN, H. & DONNAY, J. D. H. (1959). *Amer. Min.* **44**, 1067–1070.
 CURIEN, H. & LECORRE, Y. (1958). *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* **81**, 126–132.
 DONNAY, J. D. H. & CURIEN, H. (1960). *Cursillos Conf. Inst. 'Lucas Mallada'*, **7**, 13–14.
 DONNAY, J. D. H., KULLERUD, G. & DONNAY, G. (1971). *Trans. Amer. Crystallogr. Assoc.* **7**, 69–75.
 FRIEDEL, G. (1904). *Bull. Soc. Ind. minér. Saint-Etienne*, (4), 3 and 4. Reprinted in book form, *Etude sur les Groupements Cristallins*. Saint-Etienne: Thomas.
 FRIEDEL, G. (1926). *Leçons de Cristallographie*. Paris: Berger-Levrault. Reprinted (1964), Paris: Blanchard.
 HELLNER, E. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 703–712.
 MACKIE, P. E., ELLIOTT, J. C. & YOUNG, R. A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1840–1848.
 PALACHE, C., BERMAN, H. & FRONDEL, C. (1951). *The Dana System of Mineralogy*, 7th ed., Vol. II, p. 881. New York: John Wiley.
 SUDARSANAN, K., YOUNG, R. A. & DONNAY, J. D. H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 808–814.
 YOUNG, R. A., SUDARSANAN, K. & MACKIE, P. E. (1972). Chapter in *Structural Properties of Hydroxyapatite and Related Compounds*. Edited by W. E. BROWN & R. A. YOUNG. New York: Gordon & Breach (in preparation).

Table 1. *Displacements of atoms required for twin formation in calcium fluorapatite and cadmium chlorapatite*

Atom	Displacement in $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Displacement in $\text{Cd}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
O _I and O _{II}	1.19 Å	0.96 Å
O _{III}	1.38	1.29
P	0.48	0.44

Acta Cryst. (1973). **B29**, 817

Structure Cristalline de La_2GeS_5

PAR ALAIN MAZURIER ET JEAN ETIENNE

Laboratoire des Physique, Faculté de Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris Luxembourg, 4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cédex 06

(Reçu le 17 novembre 1972, accepté le 30 novembre 1972)

La_2GeS_5 is monoclinic, space group $P2_1/a$ with cell constants $a = 7.893$ (2), $b = 7.641$ (2), $c = 12.702$ (3) Å, $\gamma = 101.39$ (3)° and $Z = 4$. The crystal structure has been determined from General Electric XRD7 diffractometer data using Patterson and Fourier syntheses and refined by a least-squares method. The final R value is 0.053. This structure is made of two kinds of sheets parallel to the plane xOz : alternatively a sheet of tetrahedra $[\text{GeS}_4]_n$ and a sheet $[\text{LaS}]_{2n}$.

Introduction

Une nouvelle famille de combinaisons de terres rares de formule Ln_2SiS_5 et Ln_2GeS_5 a été mise en évidence par Michelet, Perez, Etienne & Darriet-Duale (1970). Ces composés n'existent qu'avec les lanthanides légers:

du lanthane au néodyme dans le cas des dérivés du silicium, avec le lanthane dans le cas du germanium. Beskrovnaïa, Koustovo & Corebnennukov (1971) ont depuis obtenu le composé Ce_2GeS_5 qui paraît isotype de La_2GeS_5 .

Les cristaux de La_2GeS_5 sont préparés suivant les

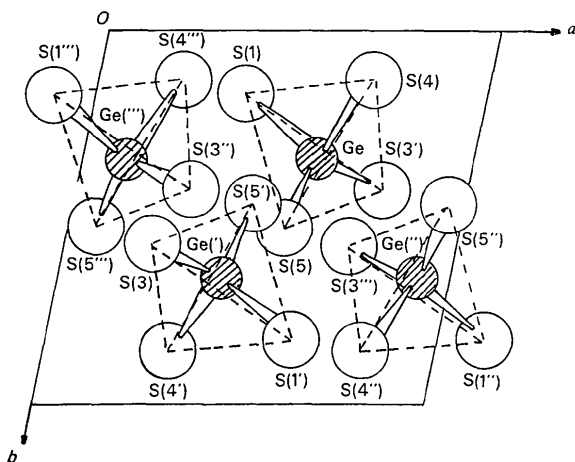


Fig. 1. Projection des tétraèdres GeS_4 parallèlement à l'axe c .

techniques déjà décrites par Perez & Darriet-Duale (1969), Michelet, Laruelle & Flahaut (1962) par union directe du sulfure de lanthane La_2S_3 de germanium et de soufre élémentaires en ampoule de silice scellée. Il est possible d'obtenir des monocristaux par chauffage aux environs de la température de fusion 1200°C , suivie d'un refroidissement lent.

Données cristallographiques

Nous avons choisi un cristal présentant une forme régulière sensiblement isodiamétrique. Ce cristal a été étudié par les méthodes de Weissenberg et de précession de Buerger, en utilisant la radiation $K\alpha$ du Molybdène.

Le réseau est monoclinique avec les paramètres suivants affinés par la méthode des moindres carrés:

$$\begin{aligned} a &= 7,893 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ b &= 7,641 \pm 0,002 \\ c &= 12,702 \pm 0,003 \\ \gamma &= 101,39 \pm 0,03^\circ. \end{aligned}$$

En introduisant quatre masses formulaires par maille, nous sommes conduits à adopter une densité théorique de $4,55 \text{ g cm}^{-3}$ en bon accord avec la densité expérimentale de $4,45 \text{ g cm}^{-3}$.

Les réflexions observées sur les films de Weissenberg et de précession obéissent aux conditions suivantes:

$$\begin{aligned} h \ k \ 0: \ h &= 2n \\ 0 \ 0 \ l: \ l &= 2n \end{aligned}$$

caractéristiques du groupe spatial $P2_1/a$.

Données expérimentales

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd: les pics les plus intenses de la fonction de Patterson nous ont permis de déterminer les positions des deux atomes de lanthane. Celles-ci ne diffèrent que de 0,05 des valeurs trouvées à la fin de l'affinement.

Les phases données par les positions des deux atomes de lanthane indépendants permettent de calculer une série de Fourier des différences ($F_o - F_c$) où l'atome de germanium apparaît. L'ensemble des métaux fournit alors, de la même façon, les coordonnées des cinq atomes de soufre.

L'affinement est effectué sur ordinateur UNIVAC 1108 avec le programme de Busing, Martin & Levy (1962) et se stabilise à un indice d'incertitude R égal à 0,053.

Si, sur les 1434 réflexions mesurées, on ne garde que les 745 réflexions ayant un facteur de structure supérieur à 70,0, la valeur de l'indice R s'abaisse à 0,038.*

* La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à la National Lending Library (Publication Supplémentaire No. SUP 30046). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

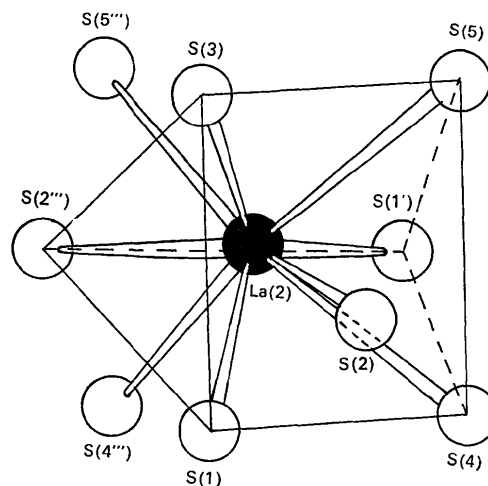


Fig. 2. Environnement de l'atome de lanthane $\text{La}(2)$.

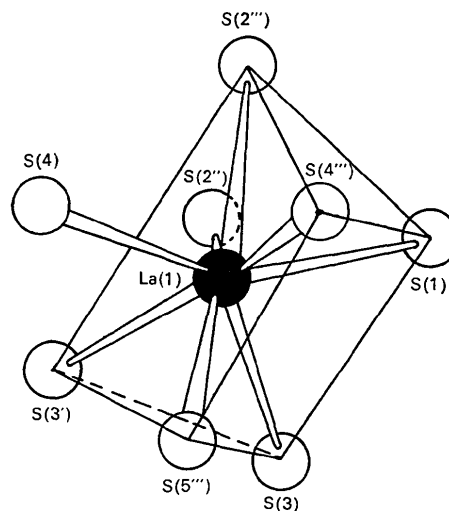


Fig. 3. Environnement de l'atome de lanthane $\text{La}(1)$.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont groupés dans le Tableau 1. Les écarts types sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses.

Tableau 1. Paramètres des positions atomiques et leurs écarts type (entre parenthèses)

Tous les atomes sont en positions générales $4(e)$ du groupe spatial $P2_1/a$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
La(1)	0,0419 (2)	0,2395 (2)	0,0935 (1)	0,3377
La(2)	0,3649 (2)	0,8401 (2)	0,1667 (1)	0,4582
Ge	0,5912 (3)	0,3380 (4)	0,1165 (2)	0,2901
S(1)	0,3815 (9)	0,1706 (9)	0,0259 (5)	0,4290
S(2)	0,5004 (8)	0,8613 (8)	0,3790 (5)	0,3445
S(3)	0,2163 (9)	0,5784 (9)	0,0061 (5)	0,4672
S(4)	0,6977 (8)	0,1287 (9)	0,2051 (5)	0,4614
S(5)	0,5474 (8)	0,5349 (9)	0,2326 (5)	0,4082

Descripton de la structure

Quatre des cinq atomes de soufre, des types S(1), S(2), S(3) et S(5) ont une coordination 4:

S(1) et S(5) sont liés chacun à trois atomes de lanthane [un du type La(1), deux du type La(2)] et à un atome de germanium.

S(2) est lié à quatre atomes de lanthane [deux du type La(1), deux du type La(2)].

S(3) est lié à trois atomes de lanthane [deux du type La(1), un du type La(2)] et à un atome de germanium.

Le soufre de type S(4) a une coordination 5. Il est lié à quatre atomes de lanthane [deux du type La(1), deux du type La(2)] et à un atome de germanium.

Les distances S-S ont une valeur moyenne de 3,61 Å. Nous notons des distances relativement courtes (3,38 et 3,19 Å) par rapport au rayon moyen du soufre dans ce type de composés ($r_s = 1,84$ Å).

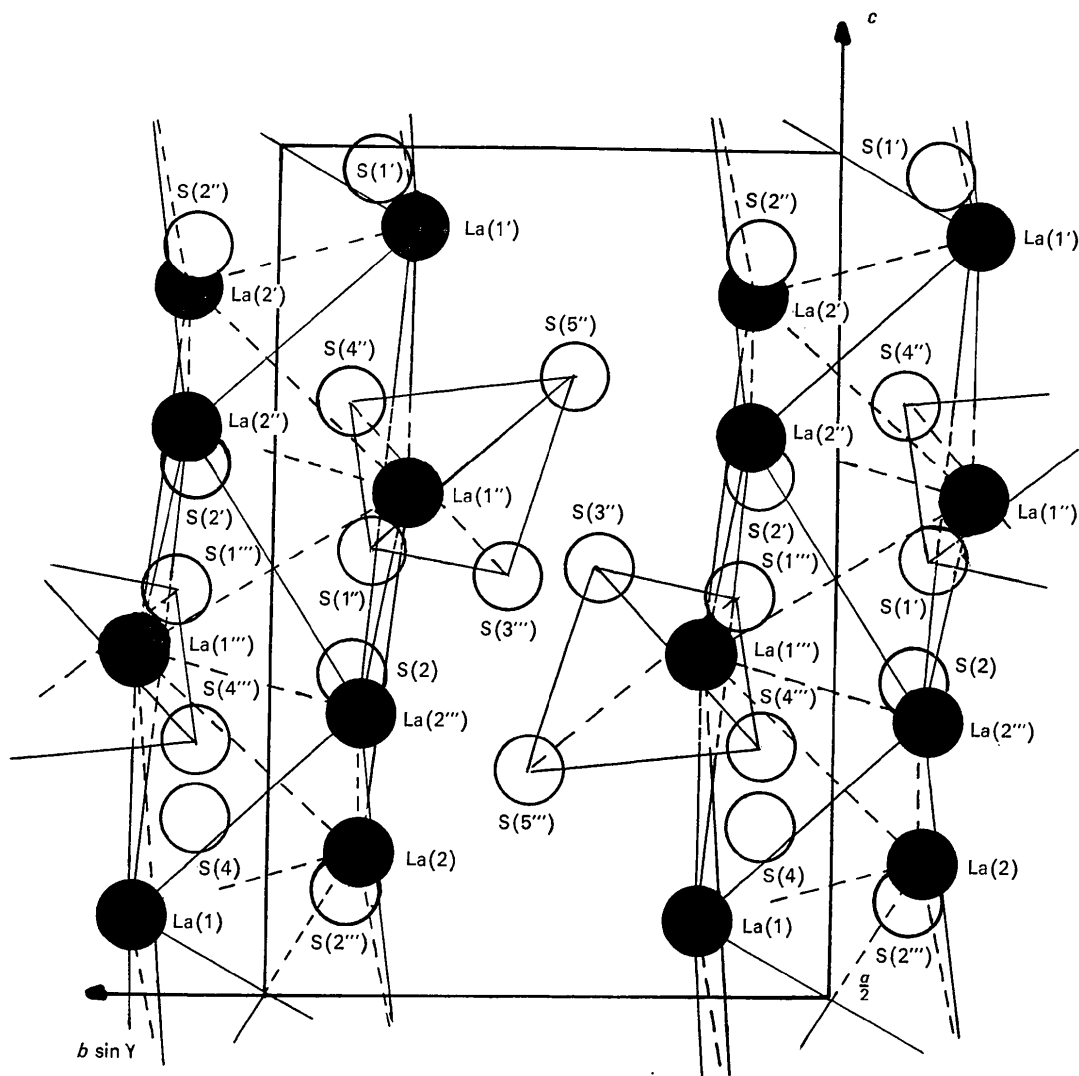


Fig. 4. Projection parallèle à l'axe *a* des feuillets (les atomes de Ge n'apparaissent pas).

L'atome de germanium Ge, au centre d'un tétraèdre déformé d'atomes de soufre du type S(1), S(4), S(3') et S(5') a la coordinnence 4 (Fig. 1). Les distances Ge-S vont de 2,17 Å à 2,25 Å (moyenne 2,21 Å).

L'atome de lanthane La(2) est situé à l'intérieur d'un prisme déformé à bases triangulaires, formées par des atomes de soufre S(1), S(2''') et S(3) d'une part et S(2), S(4) et S(5) d'autre part. De plus, trois atomes de soufre S(1'), S(4''') et S(5''') se trouvent approximativement en avant de chaque face du prisme, dans le plan équatorial de celui-ci (Fig. 2).

Les liaisons les plus courtes sont celles reliant l'atome de lanthane La(2) aux atomes de soufre, situés aux sommets du prisme (moyenne de 3,01 Å), alors que les liaisons le reliant aux autres atomes sont beaucoup plus lâches (moyenne de 3,23 Å). Il existe parmi elles, une liaison relativement longue (3,32 Å), dont il n'est pas possible, au niveau de cette étude, de la considérer comme appartenant ou non à la sphère de coordinnence de l'atome de lanthane La(2). Cette coordinnence est donc de 8 ou de 9. Jusqu'à présent, la coordinnence 9

ne se rencontrait parmi les chalcogénures que dans certains dérivés séléniés (LaCrSe_3) ou tellurés (LaTe_2) (Nguyen Huy-Dung, Etienne & Laruelle, 1971).

Parmi les atomes de soufre qui entourent l'atome de lanthane La(2), sept atomes de soufre, du type S(1), S(3), S(4) et S(5) appartiennent aux tétraèdres GeS_4 . Le fait d'appartenir à un tétraèdre GeS_4 allonge la distance La-S (moyenne 3,13 Å), sauf pour le seul atome de type S(3) pour lequel la distance La-S est de 2,93 Å.

Quant à l'atome de lanthane La(1), sa coordinnence n'est que de 8 (Fig. 3). Il est également situé à l'intérieur d'un prisme déformé à bases triangulaires formées par des atomes de soufre S(3'), S(3) et S(5''') d'une part et S(1), S(2''') et S(4''') d'autre part. Mais, seules deux faces latérales du prisme sont associées à un atome de soufre supplémentaire, et non les trois, comme précédemment: un atome de soufre S(2'') en avant de la face S(3'), S(2'''), S(3) et S(1) et un atome de soufre S(4) situé en avant de la face S(2'''), S(3'), S(4''') et S(5'''). Ici, nous ne trouvons pas de disparité

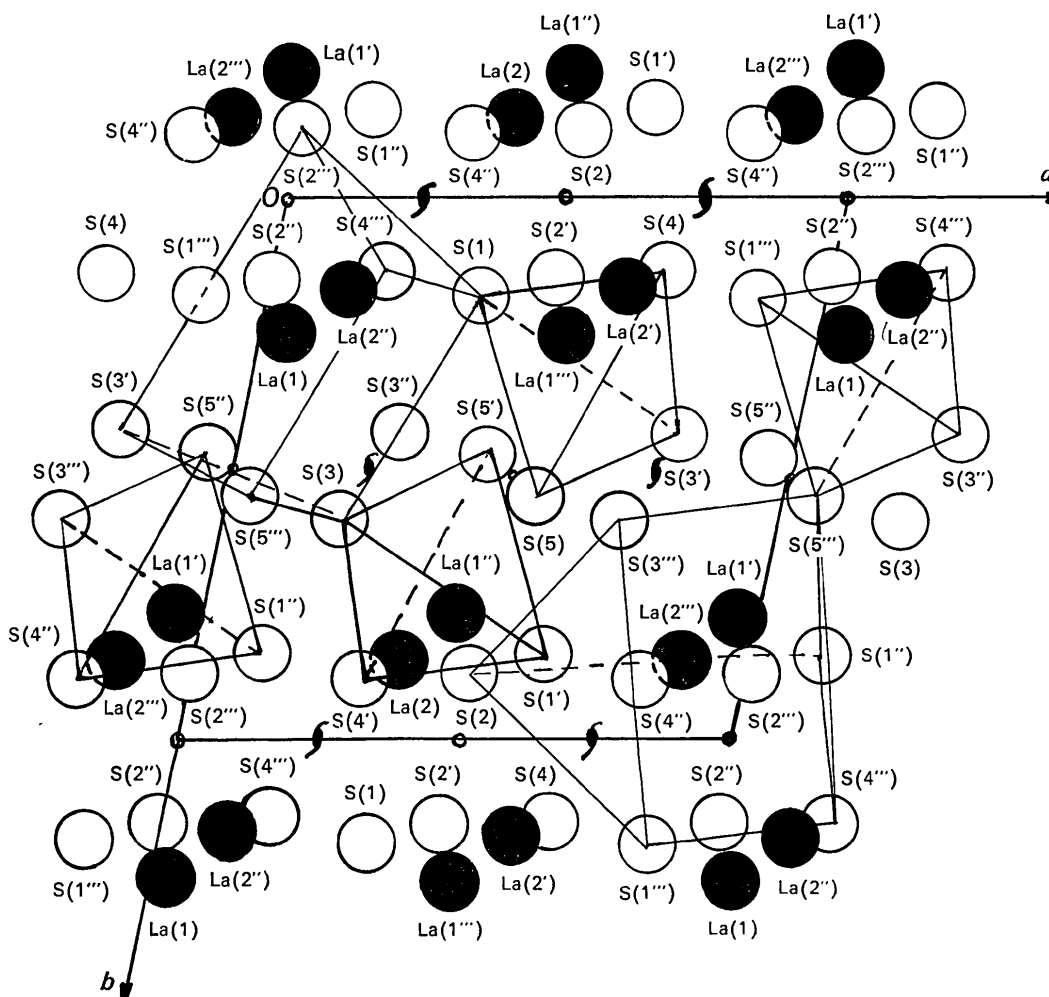


Fig. 5. Projection de la structure parallèle à l'axe c (les atomes de Ge n'apparaissent pas).

aussi nette entre les distances correspondant aux atomes de soufre sommets du prisme et celles correspondant aux atomes de soufre situés en avant des faces. Sur les 8 atomes de soufre, 6 atomes du type S(1),

Tableau 2. Distances interatomiques dans La_2GeS_5 (Å)

Tétraèdres GeS_4	Environnement de La(2)	Environnement de La(1)
Ge-S(1) 2,20	La(2)-S(1) 3,07	La(1)-S(1) 2,96
Ge-S(4) 2,17	La(2)-S(2''') 2,97	La(1)-S(4''') 3,02
Ge-S(3') 2,25	La(2)-S(3) 2,93	La(1)-S(2'') 2,86
Ge-S(5') 2,19	La(2)-S(2) 2,90	La(1)-S(3) 2,91
	La(2)-S(4) 3,10	La(1)-S(5''') 3,15
	La(2)-S(5) 3,09	La(1)-S(3') 2,98
	La(2)-S(4''') 3,22	La(1)-S(2'') 2,83
	La(2)-S(5''') 3,32	La(1)-S(4) 3,03
	La(2)-S(1') 3,17	

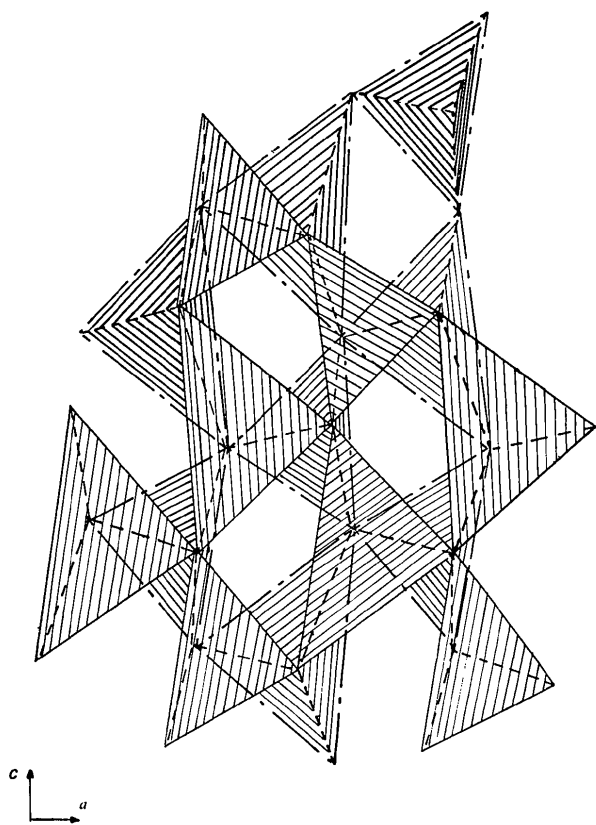


Fig. 6. Projection des 2 couches d'atomes de lanthane sur le plan (010). Mise en évidence de l'imbrication des tétraèdres de lanthane, (un atome de soufre se trouve à l'intérieur de chaque tétraèdre).

S(3), S(4) et S(5) appartiennent aux tétraèdres de GeS_4 . Le fait d'appartenir à un tétraèdre de GeS_4 allonge la distance La-S (moyenne de 3,01 Å au lieu de 2,84 Å).

Les principales distances interatomiques sont indiquées dans le Tableau 2.

Cette structure, feuilletée parallèlement au plan (xOz), est constituée alternativement d'une double couche de tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ et d'une couche $[\text{LaS}]_{2n}$ (Fig. 4). Les tétraèdres de GeS_4 n'ont pas d'atomes de soufre communs et sont donc isolés les uns des autres (Fig. 1).

En fait, les deux types de feuillet $[\text{GeS}_4]$ et $[\text{LaS}]_{2n}$ s'imbriquent fortement, du fait que certains atomes de soufre appartenant aux prismes entourant les atomes de lanthane, appartiennent aussi aux tétraèdres GeS_4 (Fig. 5).

La couche $[\text{LaS}]_n$ rappelle avec une très profonde distorsion la couche $[\text{SmS}]_n$ hexagonale observée dans SmSI (Savigny, Laruelle & Flahaut, 1973). Les atomes de terre rare ont autour de chaque atome de soufre une disposition grossièrement tétraédrique (Fig. 6 et Fig. 4), mettant en commun deux à deux leurs sommets, de façon à réaliser un arrangement très approximativement hexagonal.

On doit donc considérer cette structure comme appartenant au groupe des composés à deux anions $[\text{LnS}]_2\text{X}$ et $[\text{LnS}]_2\text{X}$ dans lesquels l'anion X serait remplacé par un groupement $[\text{GeS}_4]$ tétraédrique, les couches $[\text{LnS}]_2$ alternant avec des couches simples ou doubles du second anion X. La couche $[\text{LnS}]_2$ est toujours constituée de tétraèdres Ln_4S plus ou moins fortement déformés, associés les uns aux autres suivant la direction du plan (010).

Références

- BESKROVNAÏA, R. A., KOUSTOVO, G. N. & COREBNENNUKOV, V. V. (1971). *Neorg. Mater.* (VII), **6**, 1078, 1080.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. D. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL TM 305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- MICHELET, A., LARUELLE, P. & FLAHAUT, J. (1962). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **262**, 753-755.
- MICHELET, A., PEREZ, G., ETIENNE, J. & DARRIET-DUALE, M. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **271**, 513-515.
- NGUYEN HUY-DUNG, ETIENNE, J. & LARUELLE, P. (1971). *Bull. Stérechim.* **7**, 2433-2437.
- PEREZ, G. & DARRIET-DUALE, M. (1969). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **269**, 984-988.
- SAVIGNY, N., LARUELLE, P. & FLAHAUT, J. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 345-347.