

Deux Structures Isotypes à Sites Anioniques et Cationiques Lacunaires: $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ et $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$

PAR S. JAULMES, E. GODLEWSKI, M. PALAZZI ET J. ETIENNE

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

(Reçu le 24 juin 1981, accepté le 4 janvier 1982)

Abstract

The structures of cerium gallium oxide sulphide $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ and arsenic lanthanum oxide sulphide $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$ have been determined from single-crystal X-ray data. They are isotypic, tetragonal, space group $I4/mmm$, with $a = 3.986$ (1), $c = 18.331$ (6) Å for $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ and $a = 4.092$ (1), $c = 18.046$ (5) Å for $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$. The structures were refined to $R = 0.054$ (172 reflexions) for the Ce compound and $R = 0.048$ (175 reflexions) for the La compound. The Ce and La atoms are in ninefold coordination. The Ga and As atoms are tetracoordinated in tetrahedra formed by four S atoms. These structures are essentially built up of (CeO) and (LaO) layers parallel to the plane (001). The main characteristic is a deficit on both the anionic (S^{2-}) and cationic ($\text{Ga}^{3+}, \text{As}^{3+}$) sites.

Introduction

Lors de l'étude du système $(\text{LaO})_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$, plusieurs phases nouvelles d'oxysulfures à deux cations ont été isolées: $(\text{LaO})_4\text{Ga}_{2,66}\text{S}_6$, LaGaOS_2 et LaGa_3OS_5 (Guitard, Pardo & Loireau-Lozac'h, 1977). Des composés correspondant à la première des formules ci-dessus existent avec les lanthanides légers, jusqu'au samarium inclus, mais avec des systèmes cristallins différents: quadratique de groupe spatial $P4/mmm$ pour le dérivé du lanthane; quadratique de groupe spatial $I4/mmm$ pour le dérivé du cérium; orthorhombique de groupe spatial $Pbca$ pour les dérivés du praséodyme, du néodyme et du samarium. L'étude structurale décrite ici a été entreprise avec le dérivé du cérium, plus facilement obtenu sous forme monocristalline. Au cours de cette étude, il apparut que la composition diffère de celle primitivement admise et est $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$. Parallèlement au système $(\text{LaO})_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$, le système $(\text{LaO})_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ a été étudié et dans des conditions de préparation similaire une phase nouvelle isotype de $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ a été isolée. L'étude de la structure de cette phase, faite tout à fait indépendam-

ment, confirme la composition $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$. Ces deux composés $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ et $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$ isotypes, de couleur jaune clair, ont comme caractéristique essentielle de présenter un déficit d'atomes à la fois sur les sites cationiques (Ga,As) et sur les sites anioniques du soufre, phénomène qui n'a pas encore été observé dans les composés préparés au laboratoire.

La grande similitude des structures de ces deux composés nous a conduit à les étudier conjointement.

Données expérimentales

Les clichés de Weissenberg et de précession où l'on observe les extinctions systématiques $h + k + l = 2n + 1$ montrent que le cristal appartient à l'un des quatre groupes d'espace possibles du groupe de Laue $4/mmm$: $I422$, $I4mm$, $I42m$ non centrosymétriques et $I4/mmm$ centrosymétrique.

Les intensités des réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène (monochromateur à lame de graphite) et un balayage en $\omega - 2\theta$ dans l'intervalle des angles $(-0,7^\circ + 2\theta_1, 0,7^\circ + 2\theta_2)$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène.

334 et 352 réflexions ont été mesurées respectivement pour $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ et $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$ jusqu'à une valeur maximale de 2θ égale à 65° . Les mesures ont été faites dans un octant complet. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et du phénomène d'absorption au moyen du programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965) [dimensions des cristaux: $400 \times 240 \times 48 \mu\text{m}$ pour $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$, $150 \times 80 \times 10 \mu\text{m}$ pour $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$]. Le groupe de Laue étant $4/mmm$, les intensités des réflexions hkl et kh deviennent presque égales après le traitement. Nous avons pris comme valeur de F la moyenne de ces deux valeurs. Soient 193 et 204 réflexions indépendantes, respectivement pour $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ et $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$. La

répartition statistique des facteurs de structure normalisés traduit une absence de centre de symétrie ce qui permet de considérer comme le plus probable l'un des trois groupes d'espace *I4mm* et *I42m*.

Détermination de la structure

Pour la résolution de la structure, nous avons conservé les réflexions les plus fortes: 172 pour (CeO)₄Ga₂S₅ et 175 pour (LaO)₄As₂S₅. Le calcul de la fonction de Patterson $P(u,v,w)$ permet de mettre en évidence une accumulation de pics dans les plans (*u0w*), (*uvw*) et (*uv0*), quelques pics sur l'axe [*u00*] et aucun pic sur l'axe [*uu0*]. Parmi les trois groupes d'espace retenus, le groupe *I422* présente ces cinq particularités, aussi l'avons-nous conservé pour continuer l'étude de ces structures.

L'interprétation de la fonction de Patterson donne les coordonnées de l'atome lourd (Ce,La). Les densités électroniques calculées à partir des phases données par les seuls atomes de terre rare permettent de déterminer les positions des atomes de gallium (ou d'arsenic), puis, par récurrence celles des atomes de soufre et des atomes d'oxygène.

Les positions de tous les atomes sont des positions particulières. La liste des coordonnées des atomes de la maille met en évidence un centre de symétrie à l'origine. Cette disposition a pour effet que toutes les phases calculées sont très voisines de zéro ou de 180°. Nous avons donc repris les affinements dans le groupe centrosymétrique *I4/mmm*. Les calculs sont identiques puisque les coordonnées des atomes et les degrés de liberté sont les mêmes: on obtient évidemment la même valeur du résidu cristallographique *R*. Les paramètres sont affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme *ORXFLS* (Busing, 1971) où est introduite une correction de l'extinction secondaire dans le cristal par la méthode de Becker & Coppens (1975). Les facteurs de structure des atomes sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) et corrigés de la diffusion anormale.

C'est à l'issue de très nombreux affinements que nous avons été amenés à adopter les formules suivantes pour les deux composés (CeO)₄Ga₂S₅ et (LaO)₄As₂S₅. Les premiers affinements portent sur les positions de tous les atomes et sur le coefficient d'agitation thermique isotrope *B*. Tous les sites atomiques sont à l'origine complètement occupés à l'exception de celui du *M*³⁺ (Ga,As) auquel on attribue un facteur d'occupation *m* fixe égal à $\frac{1}{2}$ comme le laissait supposer la composition proposée par les chimistes: (LaO)₄Ga_{2,66}S₆. Ensuite, nous affinons le facteur *m* alternativement avec le facteur *B* par suite de la corrélation très élevée qui lie ces deux facteurs. Dans chacune des deux structures, ce facteur *m* se stabilise à

Tableau 1. Paramètres atomiques et coefficients d'agitation thermique équivalents avec leurs écarts-type

$$B_{eq} (\text{Å}^2) = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	Site	<i>m</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq} (Å ²)
(CeO) ₄ Ga ₂ S ₅						
Ce	4(<i>e</i>)	1,00 (1)	0	0	0,1807 (1)	1,18 (6)
Ga	8(<i>i</i>)	0,25 (2)	0,184 (3)	0	$\frac{1}{2}$	1,7 (3)
S(1)	2(<i>a</i>)	0,50 (2)	0	0	0	0,3 (3)
S(2)	4(<i>e</i>)	1,00 (2)	0	0	0,3874 (4)	1,6 (2)
O	4(<i>d</i>)	1,00 (3)	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	1,5 (3)
(LaO) ₄ As ₂ S ₅						
La	4(<i>e</i>)	1,00 (1)	0	0	0,18251 (8)	0,70 (5)
As	8(<i>i</i>)	0,25 (2)	0,286 (2)	0	$\frac{1}{2}$	3,0 (2)
S(1)	2(<i>a</i>)	0,50 (2)	0	0	0	2,8 (5)
S(2)	4(<i>e</i>)	1,00 (3)	0	0	0,3975 (4)	1,3 (7)
O	4(<i>d</i>)	1,00 (4)	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,8 (4)

une valeur voisine de 0,25 (2). Ce fait inattendu nous conduit à envisager un déficit en soufre pour que l'équilibre des charges soit respecté. Des affinements portant alternativement sur les facteurs *m* et *B* des atomes de soufre en positions 2(*a*) et 4(*e*) mettent en évidence un déficit important [*m* = 0,50 (2)] de soufre sur le site 2(*a*) ce que laissait d'ailleurs prévoir le coefficient *B* anormalement élevé sur ce site dans les affinements précédents, tandis que le site 4(*e*) reste entièrement occupé. Les derniers affinements réalisés avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes confirment ce déficit atomique à la fois sur les sites cationiques *M*³⁺ (*m* = 0,25) et sur les sites anioniques 2(*a*) (*m* = 0,50) avec une valeur du résidu *R* égale à 0,054 pour (CeO)₄Ga₂S₅ et 0,048 pour (LaO)₄As₂S₅ (Tableau 1).*

Ce double déficit sur les sites cationiques et anioniques donne donc la formule (LnO)₄*M*₂S₅ à la place de la formule (LnO)₄*M*_{2,66}S₆ initialement envisagée par les chimistes. De nombreux arguments cristallographiques justifient cette conclusion:

– aucune des nombreuses séries de Fourier des différences réalisées au terme de l'affinement n'a permis de mettre en évidence de nouveaux pics atomiques significativement différents des ondulations résiduelles (de l'ordre de 0,02 e Å⁻³).

– les valeurs, des facteurs *m* d'occupation des sites, obtenues dans les derniers affinements, ne diffèrent pas de manière significative, compte-tenu de leur écart-type, des valeurs respectives 0,25 pour le cation *M*³⁺ et de 0,5 pour le soufre S(1).

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes pour les deux composés ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36712: 5 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.

– des raisons d'encombrement stérique que nous décrivons plus loin sont en faveur d'un facteur $m = 0,25$ pour le site de l'atome trivalent.

– les structures des deux composés ont été étudiées et affinées indépendamment. Dans les deux cas, les mêmes résultats ont été obtenus.

Tout récemment, Dugué & Guittard (1982) a résolu la structure du composé ordonné $(\text{NdO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$, qui confirme de manière définitive les conclusions de cette étude.

Description des structures

Environnement de la terre rare Ln(Ce,La)

La terre rare a le même environnement dans les deux composés. Elle est liée à quatre atomes d'oxygène et à cinq atomes de soufre, ce qui lui confère une coordination égale à neuf (Tableau 2). Les atomes d'oxygène et les atomes de soufre sont situés respectivement de part et d'autre d'un plan normal à l'axe quaternaire et passant par l'atome de terre rare (Fig. 1).

La terre rare et l'oxygène forment des couches (LnO), perpendiculaires à l'axe quaternaire [001], constituées de tétraèdres d'atomes de Ln ayant en leur

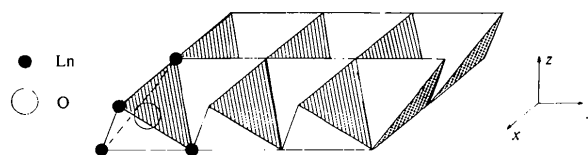


Fig. 2. Enchaînement des tétraèdres formant les couches (LnO).

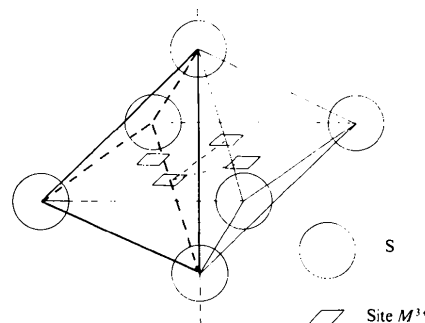


Fig. 3. Environnement du cation M^{3+} (Ga,As).

Tableau 2. Distances (Å) interatomiques avec leurs écarts-type entre parenthèses, compte tenu des erreurs sur les paramètres de la maille

	$(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$	$(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$	Multiplicité
Ln—O	2,364 (1)	2,3814 (9)	×4
Ln—S(2)	3,083 (3)	3,234 (3)	×4
Ln—S(1)	3,313 (2)	3,294 (2)	
Ln—Ln	3,795 (3)	3,783 (2)	
Ln—Ln	3,986 (1)	4,092 (1)	
M —S(1)	2,358 (6)	2,226 (3)	×2
M —S(2)	2,191 (8)	2,189 (8)	×2
M —M	1,04 (2)	1,66 (1)	×2
M —M	1,47 (2)	1,75 (2)	
S(1)—S(2)	3,494 (4)	3,435 (4)	×8
S(2)—O	3,212 (6)	3,358 (6)	×4
O—O	2,8185 (5)	2,8942 (5)	×4

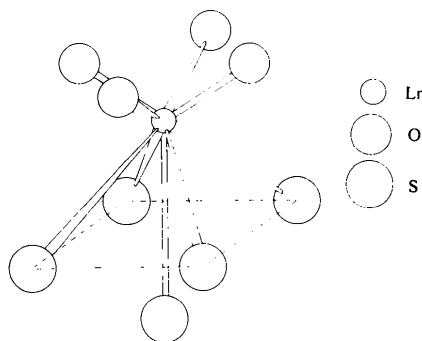


Fig. 1. Environnement de la terre rare (Ce,La).

centre un atome d'oxygène (Fig. 2). Chaque tétraèdre est lié à ses voisins par les quatre arêtes qui sont dans le feuillet. Ces tétraèdres sont presque réguliers. Les quatre arêtes partagées ont pour dimension 3,796 Å pour le cérium et 3,782 Å pour le lanthane. Les deux autres sont beaucoup plus longues: respectivement 3,986 et 4,092 Å.

La terre rare est liée, d'autre part, à quatre atomes de soufre coplanaires S(2) et à un atome de soufre S(1) nettement plus éloigné et dont le site est à demi peuplé.

Environnement du cation M^{3+} (Ga,As)

Les atomes de gallium et d'arsenic possèdent un environnement tétraédrique (Tableau 2); chacun d'eux est lié à deux atomes de soufre S(1) et à deux atomes de soufre S(2) (Fig. 3). Chaque maille comprend huit sites tétraédriques équivalents par symétrie dont deux seulement sont occupés par le cation M^{3+} . En effet, les tétraèdres sont réunis en groupe de quatre éléments qui se déduisent par la symétrie quaternaire en formant ensemble un octaèdre allongé. Les quatre sites M sont situés dans le plan équatorial de l'octaèdre et se trouvent chacun à l'intérieur d'un tétraèdre. Par suite de leur proximité, dans une maille déterminée, un seul de ces quatre sites peut être occupé par un atome M . En effet, les rayons covalents tétraédriques de l'arsenic et du gallium sont voisins de 1,2 Å alors que les distances entre deux sites valent 1,04 et 1,47 Å pour $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ et 1,66 et 1,75 Å pour $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$.

Dans la mesure où aucune réflexion supplémentaire ni aucune diffusion n'apparaît dans l'espace réciproque, les quatre sites sont occupés en désordre statistique. Des détails de faible intensité ont été recherchés sur des

clichés de Laue surexposés. Seul le composé $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ présente quelques raies diffuses qui respectent la symétrie quadratique et qui témoignent d'un début de mise en ordre des métaux et éventuellement des soufre S(1) sur leurs sites. En effet, comme nous l'avons déjà dit, les sites de S(1) sont à demi-occupés, en désordre statistique.

Ce déficit à la fois sur les sites cationiques et les sites anioniques est un phénomène rarement observé. Si les lacunes en cations M^{3+} s'expliquent raisonnablement par un encombrement stérique, celles des anions $\text{S}(1)^{2-}$ trouvent en conséquence une justification dans l'équilibre des charges de ces composés.

Conclusion

Une semblable occupation fractionnaire des sites de gallium et de ceux de soufre S(1) n'est concevable que par l'existence de feuillets (LnO) extrêmement stables et compacts, qui assurent la tenue de l'ensemble de la structure. De tels feuillets sont bien connus dans de nombreux composés des terres rares, mais, jusqu'à ce jour, leur individualité au sein d'une structure ne s'était pas manifestée aussi nettement.

En partant de cette structure, deux séries de composés peuvent être envisagées:

(1) La mise en ordre du gallium et du soufre S(1) devrait conduire à un réarrangement de leur réseau et à une maille plus grande et de plus basse symétrie. Une telle structure vient d'être observée dans les composés $(\text{LnO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ formés par les éléments des terres rares qui suivent le cérium: praséodyme, néodyme, samarium. Dans le cas du néodyme (Dugué & Guittard, 1982), la maille orthorhombique a pour dimensions $a =$

18,293 (3), $b = 22,586$ (4), $c = 5,737$ (2) Å. Cette structure montre un réarrangement profond des atomes de soufre et des atomes de gallium qui occupent alors complètement leurs sites.

(2) Dans la structure lacunaire de $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$, on peut imaginer d'introduire un nombre plus élevé d'atomes métalliques de charge plus petite. Dans cette voie, le composé $(\text{LaO})_4\text{Ga}_{3/2}\text{Ag}_{3/2}\text{S}_5$ a été préparé. Il possède, au-dessus de 743 K, une maille quadratique de groupe spatial $I4/mmm$ et, à plus basse température, une maille orthorhombique qui est une surstructure de la précédente et qui résulte sans doute d'une mise en ordre des atomes métalliques au moins.

Le feuillet (LnO) se caractérise dans cette structure, comme dans beaucoup d'autres, par des liaisons Ln—O relativement courtes, alors que les liaisons formées par les atomes Ln avec les non-métaux situés de part et d'autre du feuillet [ici les atomes de soufre S(2)] sont relativement longues si on les compare aux distances interatomiques des combinaisons purement sulfurées. Cela est sans doute lié au caractère fortement marqué de covalence des liaisons existant à l'intérieur du feuillet.

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 DUGUÉ, J. & GUITTARD, M. (1982). *Acta Cryst.* Sous presse.
 GUITTARD, M., PARDO, M. P. & LOIREAU-LOZAC'H, A. M. (1977). *C. R. Acad. Sci.* **284**, 37–39.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1710–1718

The Structure of the Potassium Isopolymolybdate $\text{K}_8[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}].n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 36 \dots 40$)

BY BERNT KREBS AND IRENE PAULAT-BÖSCHEN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Corrensstrasse 36, D-4400 Münster, Federal Republic of Germany

(Received 3 November 1981; accepted 11 January 1982)

Abstract

The crystal structure of $\text{K}_8[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}].36 \dots 40\text{H}_2\text{O}$ has been determined from three-dimensional X-ray diffraction data. The crystals are monoclinic.

space group $P2_1/c$, with cell dimensions $a = 16.550$ (4), $b = 18.810$ (3), $c = 27.730$ (5) Å, $\beta = 116.82$ (2)° for the crystal investigated, and $Z = 2$. Cascade-block least-squares refinement of positional and mostly anisotropic thermal parameters based on