

## Structure Cristalline du Sulfoiodure de Samarium, SmSI

PAR N. SAVIGNY, P. LARUELLE ET J. FLAHAUT

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

(Reçu le 3 juillet 1972, accepté le 20 octobre 1972)

SmSI crystallizes in the trigonal system with a rhombohedral cell:  $a = 11.21 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 23^\circ 22' \pm 5'$ ,  $Z = 2$ ; space group  $R\bar{3}m$ . The positions and thermal agitation factors of the atoms are given with the accuracy defined by  $R = 0.079$ . The structure is made up of sheets of sulphide  $(\text{SmS})_n$ , parallel to 001, consisting of almost regular  $\text{Sm}_4\text{S}$  tetrahedra. These sheets alternate with double layers of iodine atoms.

### Introduction

Le sulfoiodure de samarium fait partie d'une famille de composés de terres rares, de formule générale  $\text{LSX}$ , où L représente un lanthanide et X un halogène, décrite par Dagrón (1966). Cette famille contient plusieurs phases solides, de types cristallins différents selon la nature de L et de X. On observe dans la série des sulfoiodures une phase orthorhombique qui s'étend du lanthane au cérium, une phase rhomboédrique du cérium au samarium (anciennement décrite comme monoclinique) et par conséquent un dimorphisme pour le cérium. Il existe enfin une phase hexagonale pour l'yttrium et les terres rares comprises entre le gadolinium et le lutétium.

### Etude expérimentale

Les cristaux de sulfoiodure de samarium sont préparés selon une technique identique à celle utilisée pour la préparation du sulfoiodure de cérium  $\text{CeSI}$  et qui a été décrite par Dagrón (1966). Le principe de la préparation est de réaliser la combinaison successive des trois éléments, en quantités stœchiométriques; on introduit dans un long tube de Pyrex, que l'on scelle sous vide, trois ampoules de silice contenant respectivement du samarium à l'état de limaille très fine, de l'iode, et du soufre dans une ampoule scellée sous vide; une première réaction a lieu à la température de  $110^\circ\text{C}$  entre l'halogène et le métal, une deuxième réaction se produit par chauffage progressif à  $450\text{--}500^\circ\text{C}$  par action du soufre que l'on a libéré, sur le composé métal-halogène; on obtient alors, après plusieurs semaines, une poudre jaune microcristalline; des cristaux de plus grandes dimensions, d'aspect lamellaire, correspondant à la forme unique de haute température, sont obtenus par chauffage prolongé du produit à une température de  $850^\circ\text{C}$  environ dans de l'iodure de samarium fondu. Ces cristaux qui ne sont pas stables en présence de l'humidité de l'air, sont introduits pour leur étude aux rayons X dans des tubes de Pyrex très minces, scellés sous vide.

Les diagrammes de diffraction obtenus à l'aide d'un monocristal en forme de plaquette allongée suivant

$(\bar{1}10)$ , présentaient une symétrie apparemment monoclinique, et nous avons, au cours de notre travail, décrit le réseau et la structure dans une maille monoclinique à face  $B$  centrée, de paramètres  $a' = 7,89 \pm 0,02$ ,  $b' = 11,23 \pm 0,01$ ,  $c' = 4,54 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $\gamma' = 104^\circ \pm 10'$ ,  $Z = 4$ . La régularité de la disposition ternaire des tétraèdres  $\text{Sm}_4\text{S}$  que nous verrons plus loin, nous a fait découvrir par la suite la véritable symétrie, et définir une maille rhomboédrique de paramètres:  $a = 11,21 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 23^\circ 22' \pm 5'$ ,  $Z = 2$  soit pour la maille hexagonale triple correspondante (qui contient six masses formulaires):

$$a = 4,54 \pm 0,01, \quad c = 32,69 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

La masse volumique théorique:  $5,28 \text{ g cm}^{-3}$  est en bon accord avec la densité expérimentale:  $5,25$ .

L'absence d'extinctions systématiques, permettait d'envisager trois groupes d'espace possibles:  $R3m$ ,  $R\bar{3}m$  et  $R32$ ; nous avons d'abord adopté le groupe centré  $R\bar{3}m$ . Les intensités de 421 réflexions ont été lues au moyen d'un densitomètre sur des clichés de Weissenberg intégrés, en utilisant la technique des films multiples; puis les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées; enfin, le facteur d'échelle absolue et le facteur d'agitation thermique général ont été obtenus graphiquement par la méthode statistique de Wilson (1942).

### Détermination de la structure

L'étude de la fonction de Patterson  $P(u, v, w)$  a montré que les atomes occupaient la position spéciale  $6(c)$  dans la maille hexagonale triple du groupe d'espace adopté:  $0, 0, z$ ;  $0, 0, \bar{z} + (0, 0, 0)$ ;  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{z}{3}$ ;  $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{z}{3}$ .

Nous avons pu déterminer la coordonnée  $z$  du samarium et de l'iode; à partir de ces coordonnées, une synthèse de Fourier, effectuée avec les différences  $(F_o - F_c)$ , a donné la position des atomes de soufre, qui sont également sur les sites  $6(c)$ .

Les corrections d'absorption ont été effectuées en utilisant un programme de calcul dérivé du programme de Busing & Levy (1957), en prenant pour modèle un cristal de forme trapézoïdale comprenant six faces, de longueur  $400\mu$ , de largeur  $230\mu$  et d'épaisseur  $200\mu$

environ. Le coefficient d'absorption linéaire est égal à  $234,6 \text{ cm}^{-1}$  pour la radiation  $K\alpha$  du molybdène, et nous avons calculé le facteur de transmission  $f$  du cristal, avec 512 points répartis à l'intérieur du volume du cristal, selon la méthode d'intégration de Gauss.

### Affinement

L'affinement de la structure effectué par le programme de Busing, Martin & Levy (1962), avec les facteurs de structure corrigés de l'absorption, sur les coordonnées des atomes et leurs facteurs d'agitation thermique, en restant dans le groupe spatial, centré  $R\bar{3}m$ , a bien convergé et réduit le facteur d'incertitude à  $R=0,079$ ; le Tableau 1 donne les coordonnées  $z$  des atomes en fonction des paramètres de la maille hexagonale, leurs coefficients d'agitation thermique et l'écart type  $\sigma$  évalué par l'affinement; notons que les coefficients anisotropes de l'agitation thermique  $\beta_{13}$  et  $\beta_{23}$  de l'expression:

$$\exp [-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$$

sont nuls, pour des raisons de symétrie, dans la position 6(c) du groupe  $R\bar{3}m$  et que l'on a en outre,  $\beta_{22} = \beta_{11} = 2\beta_{13}$  (description dans la maille hexagonale triple).

### Description de la structure

La structure est constituée par un empilement de feuillets plans, parallèles à 001, qui ont pour composition chimique  $2(\text{SmS})-2\text{I}-2(\text{SmS})-2\text{I} \dots$ . Dans un feuillet de sulfure de samarium, ces atomes sont disposés suivant un assemblage de tétraèdres presque réguliers  $\text{Sm}_4\text{S}$ , ayant en leur centre un atome de soufre, et aux sommets les atomes de terre rare appartenant à trois tétraèdres adjacents (Fig. 1).

Considérons un plan dans lequel des atomes sphériques sont en contact, aux noeuds d'un réseau hexagonal  $A$ , et appelons  $B$  et  $C$  – suivant la nomenclature classiquement utilisée – les deux familles d'interstices disponibles formant un réseau hexagonal de même période, les relations entre les différents plans atomiques de la structure peuvent être décrits par l'occupation par les atomes des sites  $A, B$ , ou  $C$  dans les plans successifs; la hauteur  $c'$  de la couche des tétraèdres  $\text{Sm}_4\text{S}$ , parallèle à 001 est égale à  $4,54 \text{ \AA}$ .

Soit  $A$  le réseau décrit par le premier atome de samarium,  $z=0,3885$  (Fig. 2), le premier feuillet des tétraèdres emboîtés  $\text{Sm}-\text{S}-\text{S}-\text{Sm}$  est donné par des atomes disposés suivant la séquence  $A-B-A-B$ ; c'est en face de cavités octaédriques inoccupées que viennent, de part et d'autre, se placer les volumineux atomes d'iode, soit en  $C$ ; nous avons ainsi, pour les plans

$\text{I}-\text{Sm}-\text{S}-\text{S}-\text{Sm}-\text{I}$ , la séquence  $C-A-B-A-B-C$ ; il existe deux autres séquences déduites par permutation circulaire, et comme la maille hexagonale triple rend nécessaire l'occupation successive, par les atomes d'iode, des réseaux plans  $A, B$ , et  $C$ , on obtient l'enchaînement des trois séquences dans la description de la maille entière (Fig 2).

Les tétraèdres de samarium, qui ont une hauteur suivant un axe ternaire, ont leurs deux 'types' d'arêtes presque égaux  $4,54$  et  $4,46 \text{ \AA}$ , et contiennent dans une position voisine du centre les atomes de soufre; chaque atome de terre rare est ainsi lié à quatre atomes de soufre, trois distances  $\text{Sm}-\text{S}$  sont égales à  $2,73 \text{ \AA}$ , la quatrième, le long de l'axe ternaire est plus longue et égale à  $2,84 \text{ \AA}$ . Chaque samarium est également lié

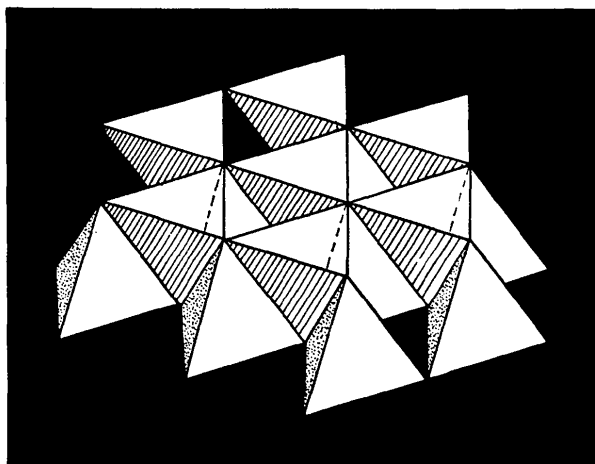


Fig. 1. Disposition des tétraèdres de samarium formant un feuillet plan parallèle à 001.

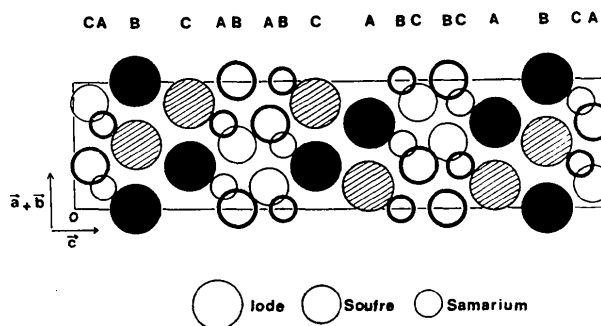


Fig. 2. Projection de la maille hexagonale triple sur le plan 110. Les atomes en trait fort ou en noir sont dans le plan de référence; les atomes en trait fin ou hachuré sont dans des plans parallèles à 110.

Tableau 1. Coordonnées et facteurs d'agitation thermique

	$z$	$\sigma_z$	$\beta_{11}$	$\sigma\beta_{11}$	$\beta_{33}$	$\sigma\beta_{33}$
Sm	0,3885	0,0004	0,00487	0,00005	0,00023	0,00007
S	0,3017	0,0009	0,00810	0,00012	0,00023	0,00010
I	0,1159	0,0006	0,01962	0,00009	0,00020	0,00008

à trois atomes d'iode, les liaisons Sm-I sont toutes égales et ont pour valeur 3,29 Å, valeur supérieure à la somme des rayons ioniques Sm-I.

Un atome d'iode est entouré par trois atomes de samarium, trois atomes de soufre et trois autres atomes d'iode, les liaisons I-S et I-I ont des longueurs respectivement égales à 3,80 Å et 4,32 Å. On observe également des contacts entre atomes de soufre, la distance entre ces atomes est de 3,34 Å, valeur plus faible que la valeur normale dans les sulfures: 3,64 Å

Les distances interatomiques, à l'intérieur des couches (SmS)<sub>n</sub> sont plus courtes que les liaisons qui ont été obtenues dans les sulfures de samarium; au contraire les liaisons entre ces feuillets et les couches d'iode sont plus longues que celles que l'on attendrait normalement; cette constatation nous conduit à envisager la structure de SmSI comme résultant de l'empilement de feuillets dans lesquels la terre rare est fortement liée à l'anion de plus forte électronégativité, le soufre. Ces feuillets (SmS)<sub>n</sub> sont séparés par de doubles couches d'iode, le cation étant bien moins fortement lié à l'anion de moins forte électronégativité, l'iode.

Une étude actuellement en cours sur les halogénosulfures de terres rares entreprise par Dagrón & Thevet (1971), montre que tous les composés étudiés ont une structure en feuillets contenant des tétraèdres (L<sub>4</sub>S) arrangés suivant deux types de symétrie:

– soit quadratique comme pour CeSi, Etienne (1969); la maille fait intervenir l'empilement de deux feuillets, et l'on observe une structure voisine de PbFCI,

– soit hexagonale (type SmSI): il faut superposer trois feuillets pour obtenir la maille.

#### Références

- BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 180–182.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. D. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 DAGRON, C. (1966). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C* **262**, 1575–1576.  
 DAGRON, C. & THEVET, F. (1971). *Ann. Chim.* **6**, 67–81.  
 ETIENNE, J. (1969). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **92**, 134–140.  
 WILSON, A. J. C. (1942). *Nature, Lond.* **150**, 151–512.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 347

## Prediction of Units Cells and Atomic Coordinates for the n-Alkanes

BY S. C. NYBURG AND J. A. POTWOROWSKI

*Lash Miller Chemical Laboratories, University of Toronto, Toronto 181, Ontario, Canada*

(Received 14 June 1972; accepted 16 October 1972)

The n-alkanes, C<sub>2n</sub>H<sub>2n+2</sub>, with n > 6 crystallize in four isostructural sets according to the magnitude and parity of n. Given the structure of any one ('key') alkane in the set the cell dimensions and structures of the others can be predicted. The method assumes that the vector from the midpoint of the outermost C–C bond to (0, 0, ½) is of fixed length and parallel throughout all members of the set.

The n-alkanes C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> (n ≥ 6) crystallize in one of three systems, triclinic [n(even) ≤ 26] (Müller & Lonsdale, 1948), monoclinic or, if not quite pure, orthorhombic [26 ≤ n(even) ≤ 36] and orthorhombic [11 ≤ n(odd) ≤ 39] (Broadhurst, 1962).

Within each system the long spacings d(001) change smoothly with n, strongly indicative of isostructurality and, for each of the four types listed above, the detailed structure of a key member is known: n-even triclinic, C<sub>18</sub>H<sub>38</sub> (Nyburg & Lüth, 1972), n-even monoclinic, C<sub>36</sub>H<sub>74</sub> (Shearer & Vand, 1956), n-even orthorhombic, C<sub>36</sub>H<sub>74</sub> (Teare, 1959) and n-odd orthorhombic, C<sub>23</sub>H<sub>48</sub> (Smith, 1953, 1972). It is possible from each of these key structures to predict the unit-cell dimensions and structures of the other members.

Prediction of cell dimensions and structures is based simply on the fact that one assumes that the carbon chain (in every case a flat, linear zigzag) preserves its orientation with respect to the crystallographic axes

for each member of the series within the stated limits on n. If one chooses the longest cell dimension (traditionally c) to lie as close as possible to the molecular axis it seems safe to assume that the cell parameters a, b and γ will not change greatly within the group. This is rigorously so for the orthorhombic members (measured variations in a and b being of order ½%) since the chain lies exactly along c to satisfy symmetry requirements.

#### Cell dimensions

For the triclinic n-even members (space group P $\bar{1}$ ) and monoclinic members (P2<sub>1</sub>/a) the molecules are centered on  $\bar{1}$  so that the carbon numbering on the chain is conveniently C(1), C(2)···C(n/2), C'(n/2)···C'(2), C'(1).

