

bands of CsNiBr<sub>3</sub> compared to those of CsNiCl<sub>3</sub>. This was not observed for CsCrCl<sub>3</sub> and CsCrBr<sub>3</sub>.

Table 4. *Band assignments for CsCrBr<sub>3</sub>*

Observed energies		Excited states
CsCrBr <sub>3</sub>	CsCrCl <sub>3</sub>	
5·900 cm <sup>-1</sup>	6·500 cm <sup>-1</sup>	<sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (H)
11·500	11·450	<sup>5</sup> T <sub>2g</sub> (D)
15·800	15·900	<sup>3</sup> E <sub>g</sub> (H)
17·100	16·900	<sup>3</sup> T <sub>1g</sub> (P), <sup>1</sup> E <sub>g</sub> (I)
17·600	17·500	<sup>3</sup> T <sub>2g</sub> (H)
18·100		<sup>3</sup> A <sub>2g</sub> (F)
19·300	18·700	<sup>3</sup> A <sub>1g</sub> (G)
20·900*	21·000	
22·000 (sh)†	21·000	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub> (I), <sup>3</sup> E <sub>g</sub>
		<sup>3</sup> E <sub>g</sub> (G)
23·400	23·200	<sup>1</sup> A <sub>2g</sub> (I), <sup>1</sup> T <sub>2</sub> (D)

\* Strongly polarized.

† sh designates a shoulder.

The broad strongly polarized band around 22·000 cm<sup>-1</sup> is assigned as a double excitation of the allowed (<sup>5</sup>E<sub>g</sub>→<sup>5</sup>T<sub>2g</sub>) transition. The somewhat greater breadth and intensity of this band indicates that exchange coupling is stronger in CsCrBr<sub>3</sub> than in CsCrCl<sub>3</sub>, despite the fact that the Cr–Cr distance is longer in CsCrBr<sub>3</sub> (3·253 Å) than in CsCrCl<sub>3</sub> (3·112 Å). This suggests that, in this one-dimensional complex, the coupling mechanism is *via* a superexchange process through the halogen bridges.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 1532

## Structure de NdSBr et des Sulfobromures de Terres Rares Isotypes\*

PAR N. SAVIGNY ET C. ADOLPHE

*Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, 75006 Paris, France*

ET A. ZALKIN ET D. H. TEMPLETON

*Lawrence Berkeley Laboratory and Department of Chemistry, University of California, Berkeley, California 94720, U.S.A.*

(Reçu le 13 mars 1973, accepté le 23 mars 1973)

Sulfobromides of Pr ( $\beta$  form), Nd, Sm, Gd and Tb are monoclinic. On account of a twinning the structure must be described in a cell whose *a* parameter is three times smaller than the ones first proposed. Cell dimensions of NdSBr are: *a* = 6·94; *b* = 6·91; *c* = 7·05 Å;  $\gamma$  = 99·28°; space group is *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*b*. There are four formula units in the unit cell. The intensities have been collected with a counter diffractometer using Mo *K* $\alpha$  radiation. The structure was solved by the heavy-atom method using Patterson and Fourier calculations and refined by least-squares methods with anisotropic thermal parameters to an *R* index of 0·062. The neodymium atom is coordinated to seven atoms (4S and 3Br). The structure consists of layers of bromine atoms alternating with layers of Nd<sub>4</sub>S tetrahedra.

Le sulfobromure de néodyme a été préparé pour la première fois en 1967 au laboratoire de chimie minérale

\* Ce travail a été fait, en part, sous les auspices de l'U.S. Atomic Energy Commission.

## References

- ADAMS, D. M. & SMARDZEWSKI, R. R. (1970). *Inorg. Chem.* **10**, 1127–1129.
- COTTON, F. A. & WILKINSON, G. (1972). *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd ed. pp. 343–346. New York: Wiley-Interscience.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
- HANSON, H. P. & POHLER, R. F. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 435.
- IBERSON, F., GUT, R. & GRUEN, D. M. (1962). *J. Phys. Chem.* **66**, 65–69.
- LI, T. & STUCKY, G. D. (1972). *Inorg. Chem.* In the press.
- MCPHERSON, G. L., KISTENMACHER, T. J., FOLKERS, J. B. & STUCKY, G. D. (1972). *J. Chem. Phys.* **57**, 3771–3780.
- MCPHERSON, G. L. & STUCKY, G. D. (1972). *J. Chem. Phys.* **57**, 3780–3786.
- MOFFITT, W. & THORSON, W. (1957). *Phys. Rev.* **108**, 1251–1255.
- SAILLANT, R., JACKSON, R. B., STREIB, W. E., FOLTING, K. & WENTWORTH, R. A. D. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 1453–1457.
- SCHLUETER, A. W., JACOBSON, R. A. & RUNDLE, R. E. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 277–280.
- SEIFERT, H. J. & KLATYK, K. (1964). *Z. anorg. allgem. Chem.* **334**, 113–123.
- TISHCHENKO, G. N. (1955). *Tr. Inst. Kristallogr. Akad. Nauk SSSR*, **11**, 93.
- WEHE, D. J., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *ORABS*. A Fortran Program for Calculating Single Crystal Absorption Corrections. Report ORNL-TM-229, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

de la Faculté de Pharmacie (Dagron, Etienne & Laruelle, 1967). Il fait partie d'un groupe de 5 sulfobromures monocliniques isotypes: PrSBr ( $\beta$ ), NdSBr, SmSBr, GdSBr et TbSBr (Dagron & Thevet, 1970).

La préparation et les paramètres de ces sulfobromu-

res ont été décrits par ailleurs (Dagron & Thevet, 1971). Le principe de la préparation est d'effectuer la combinaison successive des 3 éléments en quantités stoechiométriques et à des températures convenables.

Nous avons tenté d'établir la structure des composés de ce groupe à partir d'un monocristal de NdSBr; mais tous les cristaux isolés étaient en réalité des macles, ce qui nous a créé quelques difficultés.

Les données cristallographiques sont déterminées à partir de clichés de Weissenberg réalisés en faisant tourner la macle (que nous prenions encore pour un monocristal) autour de l'axe binaire  $Oz$ . Un programme des moindres carrés conduit aux valeurs:  $a = 20,823$  (10);  $b = 6,906$  (5);  $c = 7,046$  (5) Å;  $\gamma = 99,28$  (9)°. Les nombres entre parenthèses sont les déviations standards. L'absence systématique des réflexions  $k = 2n + 1$  pour  $hk0$  et  $l = 2n + 1$  pour  $00l$  conduit au groupe spatial  $P2_1/b$ . Le nombre de molécules par maille est  $Z = 12$ . Ces résultats sont identiques à ceux déjà publiés par Dagron & Thevet (1970).

Les intensités des réflexions sont mesurées sur un diffractomètre General Electric XRD6 (radiation  $K\alpha$  du molybdène). Elles sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

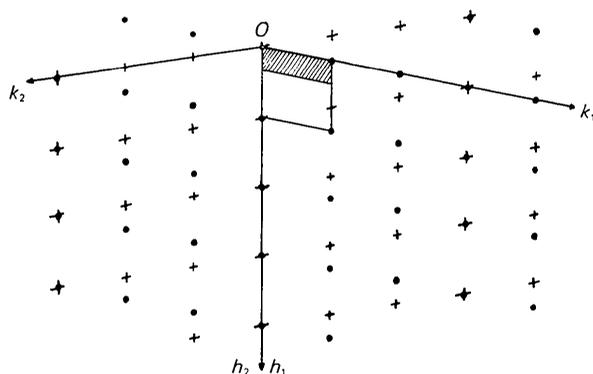


Fig. 1. Projection du réseau réciproque sur le plan  $x^*Oy^*$ .

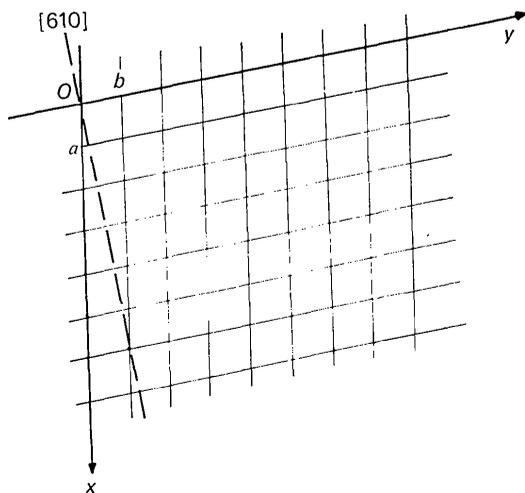


Fig. 2. Coupe du réseau direct par le plan (001).

Un calcul de la fonction de Patterson est réalisé et nous permet de construire une hypothèse de structure. Nous tentons d'affiner cette hypothèse par une méthode des moindres carrés dérivant du programme *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962). Cet affinement converge mal et le facteur  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$  ne descend pas au-dessous de 21 %.

Cet insuccès de l'affinement, joint à la présence dans les clichés d'extinctions systématiques inexplicables (en particulier dans les rangées  $k = 3n$ , on n'a que les réflexions  $h = 3n$ ) ainsi qu'à la présence dans notre hypothèse de structure d'une pseudo-période  $a/3$ , nous font craindre l'existence d'une macle.

Effectivement, en examinant attentivement la disposition des réflexions dans le réseau réciproque, nous nous rendons compte qu'il est possible de décrire ce réseau avec une maille de paramètre  $a^*$  trois fois plus grand. Avec une telle maille réciproque il existe bien évidemment des réflexions supplémentaires mais elles s'expliquent toutes si l'on admet la présence d'un second individu maclé avec le premier. La Fig. 1 représente la projection du réseau réciproque sur le plan  $x^*Oy^*$ . La maille réciproque de l'individu 1 (réflexions représentées par des cercles noirs) est rapportée aux axes  $Oh_1k_1$ ; celle de l'individu 2 (réflexions représentées par des croix) aux axes  $Oh_2k_2$ . La maille réciproque initiale (correspondant à  $a = 20,82$  Å) est hachurée. Cette macle explique les anomalies des extinctions et la pseudo-période de  $\frac{1}{3}$  le long de l'axe  $Ox$ .

Si nous nous plaçons dans le réseau direct avec une maille dont le paramètre  $a$  vaut  $20,82/3 = 6,94$  Å, on voit apparaître la cause de la macle. La Fig. 2 représente la coupe de ce réseau par le plan  $xOy$ ; la rangée  $[610]$  est quasi perpendiculaire à  $Oy$ , trace du plan (100). La rangée  $[610]$  et le plan (100) sont donc les éléments de pseudosymétrie de la macle. Il s'agit d'une macle par pseudoméridie réticulaire. L'obliquité de cette macle est très faible (0,25°); ceci explique que nous n'ayons pas observé de dédoublements, même pour des réflexions d'indices élevés.

La structure de NdSBr et des quatre autres sulfobromures isotopes doit donc être décrite dans une maille de paramètre  $a$  3 fois plus petit que celui qui avait d'abord été proposé (Dagron & Thevet, 1971).

Les nouveaux paramètres des cinq composés sont groupés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Nouveaux paramètres des 5 sulfobromures isotopes

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\gamma$
PrSBr ( $\beta$ )	6,98	6,93	7,09	99,30°
NdSBr	6,94	6,91	7,05	99,28°
SmSBr	6,86	6,86	7,01	99,32°
GdSBr	6,80	6,81	6,96	99,23°
TbSBr	6,75	6,77	6,89	99,33°

Dans la maille trois fois plus petite le groupe spatial reste  $P2_1/b$ ; elle ne contient plus que 4 masses formulaires.

Nous reprenons alors complètement la détermination de la structure sur le même cristal de NdSBr. Les intensités des réflexions sont mesurées à nouveau, cette fois-ci sur un diffractomètre Picker FACS-1 (raie  $K\alpha$  du molybdène). Nous ne mesurons que les réflexions dues à la diffraction d'un seul des individus de la macle, c'est-à-dire celles dont l'indice  $k$  est  $\neq 3n$  (344 réflexions indépendantes). Les mesures sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous ajoutons une correction d'absorption réalisée en supposant le cristal sphérique (le coefficient d'absorption linéaire  $\mu$  pour  $Mo K\alpha$  vaut  $286 \text{ cm}^{-1}$  et le  $\mu R$  estimé pour notre cristal est de l'ordre de 1,70).

La structure précédemment envisagée avait une pseudo-période  $t = a/3$  parallèlement à  $Ox$ . L'hypothèse dont nous partons maintenant est celle du motif de période  $t$ . L'affinement de cette nouvelle hypothèse est réalisé sur CDC 6600 par un programme des moindres carrés à matrice complète. Les facteurs de diffusion utilisés pour les atomes neutres sont ceux de Cromer & Waber (1965); les effets de la dispersion anormale sont inclus en utilisant les  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  donnés par Cromer (1965). L'affinement converge très bien, et après quelques cycles nous atteignons un facteur  $R$  de 6,2% portant sur l'ensemble des réflexions mesurées.\* Au cours du dernier cycle, aucun paramètre ne varie de plus de 0,0004 fois sa déviation standard. Les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique anisotropes des atomes, obtenus à la fin de l'affinement sont groupés dans les Tableaux 2 et 3.

Tableau 2. Coordonnées ( $\times 10^4$ ) des atomes

Les déviations standards ( $\times 10^4$ ) sont données entre parenthèses.

	$x$	$y$	$z$
Nd	3177 (1)	2106 (1)	4647 (1)
S	5543 (7)	83 (7)	2396 (6)
Br	847 (3)	2872 (3)	1160 (3)

### Description de la structure

Le Tableau 4 donne la liste des distances interatomiques inférieures à 4 Å calculées à la fin de l'affinement.

\* La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à la National Lending Library, Angleterre (Publication Supplémentaire No SUP 30101). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

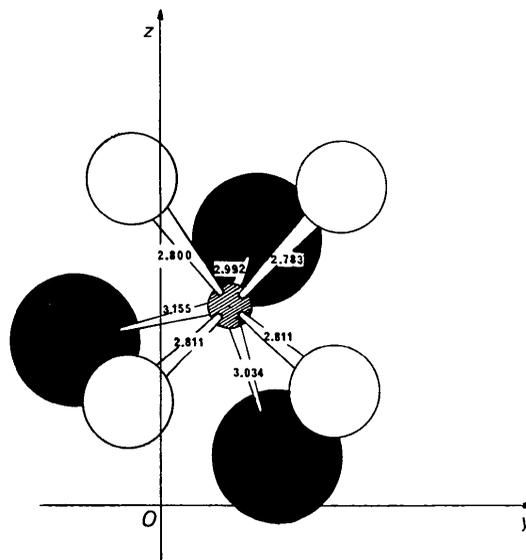


Fig. 3. Environnement de l'atome de néodyme vu selon une direction perpendiculaire au plan (100).

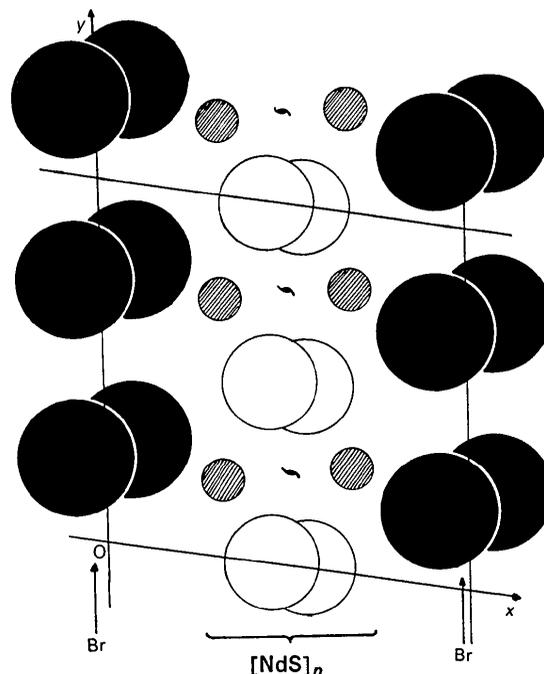


Fig. 4. Projection de la structure sur le plan (001).

Tableau 3. Paramètres d'agitation thermique anisotropes des atomes

Les déviations standards ( $\times 10^2$ ) sont données entre parenthèses. Les coefficients  $\beta_{ij}$  (exprimés en  $\text{Å}^2$ ) sont définis par l'expression:

$$T = \exp \left[ -\frac{1}{4}(\beta_{11}h^2a^{*2} + \beta_{22}k^2b^{*2} + \beta_{33}l^2c^{*2} + 2\beta_{12}hka^*b^* + 2\beta_{13}hla^*c^* + 2\beta_{23}klb^*c^*) \right].$$

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Nd	2,17 (7)	1,80 (7)	1,44 (7)	0,61 (4)	-0,03 (3)	-0,03 (3)
S	2,25 (20)	1,83 (27)	0,92 (17)	0,55 (15)	-0,13 (14)	-0,11 (13)
Br	2,28 (10)	2,59 (10)	2,05 (10)	0,40 (7)	-0,41 (7)	0,59 (6)

Tableau 4. Distances interatomiques (inférieures à 4 Å)

Les déviations standards ( $\times 10^3$ ) sont données entre parenthèses.

Nd-S	Nd-Br	S-Br	S-S	Br-Br
2,811 (6)	3,034 (3)	3,966 (8)	3,457 (9)	2 $\times$ 3,722 (3)
2,783 (5)	2,992 (4)	3,763 (6)	3,743 (9)	3,714 (5)
2,800 (5)	3,155 (4)	3,519 (7)	2 $\times$ 3,454 (3)	2 $\times$ 3,933 (3)
2,811 (5)				

L'atome de néodyme a la coordinence 7 (Fig. 3). Il est entouré d'un côté par 4 atomes de soufre et de l'autre côté par 3 atomes de brome. La distance moyenne Nd-S est 2,80 Å. La distance moyenne Nd-Br est 3,06 Å.

Une projection de la structure sur le plan  $xOy$  est donnée Fig. 4. Nous retrouvons la structure en couches des dérivés de terre rare à deux anions. Nous avons en effet une alternance de 2 sortes de feuillets parallèles au

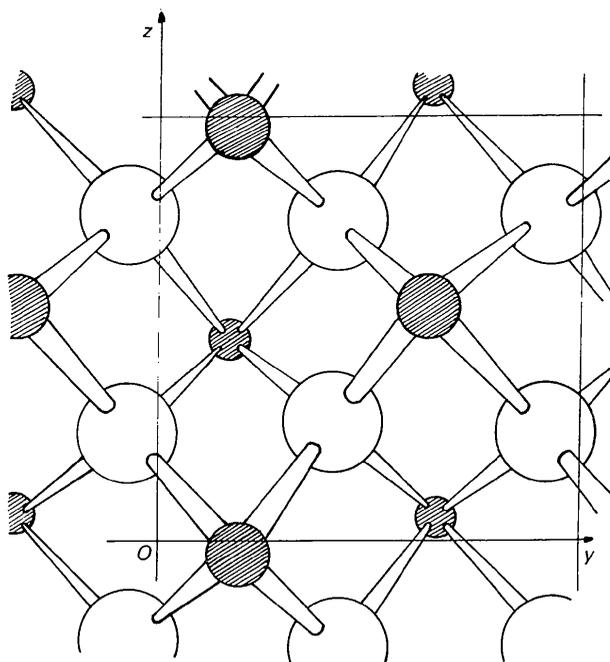


Fig. 5. Feuillet de tétraèdres  $Nd_4S$  vus selon une direction perpendiculaire au plan (100).

plan  $yOz$ : feuillets constitués par une couche double d'atomes de brome; feuillets contenant les atomes de soufre et de néodyme.

Dans la couche double de brome chaque anion est entouré par 6 atomes de brome proches voisins à une distance moyenne de 3,91 Å.

Les feuillets de sulfure de néodyme sont formés par l'assemblage de tétraèdres  $Nd_4S$  presque réguliers centrés sur S (Fig. 5). Deux tétraèdres voisins mettent en commun une arête; chaque atome de néodyme appartient donc simultanément à 4 tétraèdres contigus, de sorte que la composition moyenne du feuillet est bien  $[NdS]_n$ .

La structure de  $NdSBr$  est très proche de celle de la forme monoclinique de  $EuI_2$  (Bärnighausen & Schultz, 1969). On y trouve le même polyèdre à 7 sommets autour de la terre rare et les mêmes sortes de feuillets.

Si on replace ces 5 composés isotopes dans le cadre des sulfobromures de terre rare, on trouve une grande parenté entre leur structure et celle, orthorhombique, type  $CeSI$  (Etienne, 1969) des sulfobromures des terres rares plus légères. Les 2 structures résultent de la superposition de groupements analogues: feuillets de tétraèdres distordus  $[LS]_n$  alternant avec des couches doubles d'halogène. Mais alors qu'il n'existe qu'un feuillet de chaque sorte dans la maille  $NdSBr$ , cet arrangement se trouve répété deux fois dans la maille  $CeSI$  dont la hauteur est voisine de 14 Å.

#### Références

- BÄRNIGHAUSEN, H. & SCHULTZ, N. (1969). *Acta Cryst.* B25, 1104-1110.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* 18, 17-23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* 18, 104-109.
- DAGRON, C., ETIENNE, J. & LARUELLE, P. (1967). Second International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Enschede (Pays-Bas).
- DAGRON, C. & THEVET, F. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 271, 677-678.
- DAGRON, C. & THEVET, F. (1971). *Ann. Chim.* 6, 67-81.
- ETIENNE, J. (1969). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* 92, 134-140.