

Fig. 3. The crystal structure viewed along the *a* axis.

The authors are grateful to Dr M. Satô of Tokyo Metropolitan University for supplying the sample and to Professor Y. Sasada of Tokyo Institute of Technology for his valuable suggestions and discussions.

References

DEAN, F. M. (1963). *Naturally Occurring Oxygen Ring Compounds*, pp. 177–189. London: Butterworths.

GAVUZZO, E., MAZZA, F. & GIGLIO, E. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1351–1357.

International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, pp. 201–207. Birmingham: Kynoch Press.

KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849–859.

KATO, K. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 2022–2029.

LAI, T. F. & MARSH, R. E. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1570–1575.

SATÔ, M. & HASEGAWA, M. (1971). *Phytochemistry*, **10**, 2367–2372.

SATÔ, M. & HASEGAWA, M. (1972). *Phytochemistry*, **11**, 657–662.

SHIMIZU, S., KASHINO, S. & HAISA, M. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1287–1292.

STEMPLE, N. R. & WATSON, W. H. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2485–2489.

UENO, K. & SAITO, N. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 946–948.

YAKATAN, G. J., JUNEAU, R. J. & SCHULMAN, S. G. (1972). *Anal. Chem.* **44**, 1044–1046.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 285–287

L'orthothiophosphate de Chrome

PAR PATRICK TOFFOLI, PARVIZ KHODADAD ET NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Générale et Minérale, Faculté de Pharmacie,
rue J. B. Clément, 92290 Chatenay-Malabry, France

(Reçu le 26 mai 1976, accepté le 15 septembre 1976)

Abstract. CrPS₄, monoclinic, space group *B2/m*; *a* = 10.859 (5), *b* = 6.128 (3), *c* = 7.244 (4) Å, *γ* = 91.90 (5)°; *Z* = 4. The structure was refined by least squares from single-crystal diffractometer data (656 independent reflexions) to a final *R* value of 0.036. The layered structure is developed parallel to the (010) plane and consists of octahedral units of CrS₆ connected to slightly distorted tetrahedral PS₄ units. The mean bond lengths are Cr–S 2.42 and P–S 2.05 Å.

Introduction. CrPS₄ a été préparé à partir des éléments. Dans la méthode utilisée, chrome, phosphore et soufre, pris en proportions calculées, sont placés dans une am-

poule de silice scellée sous vide; on maintient la température vers 400°C jusqu'à absorption complète du soufre, puis on porte à 700°C pendant deux semaines et on refroidit lentement jusqu'à la température ambiante. Le produit ainsi obtenu contient des cristaux noirs de forme lamellaire qui se clivent très facilement en de nombreux feuillets. Nous avons d'abord vérifié, par analyse à la microsonde électronique, que le cristal étudié contient bien les éléments chrome, phosphore et soufre, dans des proportions compatibles, aux erreurs d'expériences près, avec la formule CrPS₄.

Le cristal utilisé mesure approximativement 160 × 120 × 25 μm. Les diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg, réalisés en l'irradiant avec le rayonne-

ment $K\alpha$ du cuivre, révèlent un réseau de symétrie monoclinique. En admettant que la maille contienne quatre unités formulaires, la masse volumique calculée ($\mu = 2,91 \text{ g cm}^{-3}$) est en bon accord avec la masse volumique déterminée expérimentalement à partir de monocristaux ($\mu = 2,99 \text{ g cm}^{-3}$).

Une seule condition limitant l'existence des réflexions a été observée; elle est relative aux réflexions hkl qui vérifient la relation $h + l = 2n$, laquelle est compatible avec les trois groupes spatiaux $B2$, Bm et $B2/m$. L'étude statistique des facteurs de structure normalisés, donne les résultats rapportés dans le Tableau 1. Ces résultats sont favorables à l'hypothèse d'une structure centrosymétrique; autrement dit, le groupe spatial le plus probable est le groupe $B2/m$, ce qui sera confirmé par la détermination des positions atomiques.

Les intensités de 813 réflexions, obtenues en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du molybdène isolé par un monochromateur à lame de graphite, ont été mesurées avec un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD 4 dans les conditions suivantes:

— Balayage $\omega/2\theta$ d'amplitude $s(\text{degré}) = 0,80 + 0,50 \text{ tg } \theta$.

— Domaine exploré: $0 \leq \theta \leq 30^\circ$, $-14 \leq h \leq 14$, $0 \leq k \leq 8$ et $0 \leq l \leq 9$.

— Indices des réflexions choisies pour contrôler la stabilité des mesures: 240, 612 et 004. Chacune de ces réflexions a été testée neuf fois au cours de l'enregistrement. L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure correspondants est égal à $6,5 \times 10^{-3}$.

Les 656 réflexions indépendantes qui ont été conservées pour la résolution de la structure ont des intensités vérifiant l'inégalité $I \geq 2\sigma(I)$; elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Les positions approchées des atomes ont été déterminées, d'une part par l'étude de la fonction de Patter-

son, d'autre part à l'aide des séries de Fourier des différences ($F_o - |F_c|$) calculées avec les phases des atomes déjà connus. Elles ont été affinées par la méthode des moindres carrés avec le programme de Busing, Martin & Levy (1962). Les tables de diffusion utilisées au cours de l'affinement, tables corrigées de la diffusion anormale, sont celles que Cromer & Waber (1974) ont établies pour les atomes neutres.

Les numéros atomiques du phosphore et du soufre sont trop voisins pour qu'il soit possible de discerner avec certitude ces deux éléments à partir de la densité électronique. Toutefois, l'étude de l'environnement des sites occupés par les non-métaux permet, comme on le verra ci-après, d'identifier sans ambiguïté l'atome de phosphore.

En tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes, le facteur $R = \Sigma |F_o - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ s'abaisse jusqu'à 0,036.* Les valeurs des coordonnées atomiques relatives et des facteurs de température obtenues au terme du dernier affinement réalisé, sont indiquées dans le Tableau 2. La Fig. 1 représente la projection de la structure sur la face (001). Les

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32129: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Résultats de l'étude statistique des facteurs de structure normalisés

	Résultats obtenus	Résultats théoriques	
		Structure centrée	Structure non-centrée
Moyenne des E	0,795	0,798	0,886
Moyenne de $E^2 - 1$	0,966	0,968	0,736
Pourcentage de E :			
supérieurs à 1	32,83	32,0	37,0
supérieurs à 2	4,83	5,0	2,0
supérieurs à 3	0,26	0,3	0,1

Tableau 2. Coordonnées atomiques relatives et facteurs de température ($\times 10^4$)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cr	0,0	0,0	0,2549 (1)	4 (1)	71 (3)	21 (2)	3 (1)	0	0
P	0,2974 (2)	0,1654 (3)	0,0	3 (1)	67 (4)	27 (3)	-1 (2)	0	0
S(1)	0,3659 (1)	0,3001 (2)	0,2333 (2)	13 (1)	83 (3)	40 (2)	7 (1)	-7 (1)	-17 (2)
S(2)	0,1060 (1)	0,1936 (3)	0,0	3 (1)	77 (4)	26 (2)	1 (1)	0	0
S(3)	0,6305 (1)	0,1453 (3)	0,0	7 (1)	63 (4)	29 (3)	0 (1)	0	0

Tableau 3. Distances interatomiques (Å), angles S—P—S ($^\circ$) et angles S—Cr—S ($^\circ$)

P—S(1)	2,033 (2)	(2)*	Cr—S(1)	2,309 (2)	(2)
P—S(2)	2,080 (2)		Cr—S(2)	2,497 (2)	(2)
P—S(3)	2,035 (3)		Cr—S(3)	2,457 (2)	(2)
Moyenne	2,045		Moyenne	2,421	
S(1)—P—S(1)	112,5 (1)				
S(1)—P—S(2)	110,14 (6)	(2)			
S(1)—P—S(3)	104,21 (7)	(2)			
S(2)—P—S(3)	115,5 (1)				
S(1)—Cr—S(2)	96,73 (6)	(2)			
S(1)—Cr—S(2')	86,42 (6)	(2)			
S(1)—Cr—S(3)	84,60 (6)	(2)			
S(1')—Cr—S(3')	92,33 (6)	(2)			
S(2)—Cr—S(2')	84,60 (7)				
S(2)—Cr—S(3)	94,68 (5)	(2)			
S(3)—Cr—S(3')	87,45 (7)				

* Le chiffre (2) indique que la distance ou l'angle auprès duquel il est placé intervient deux fois.

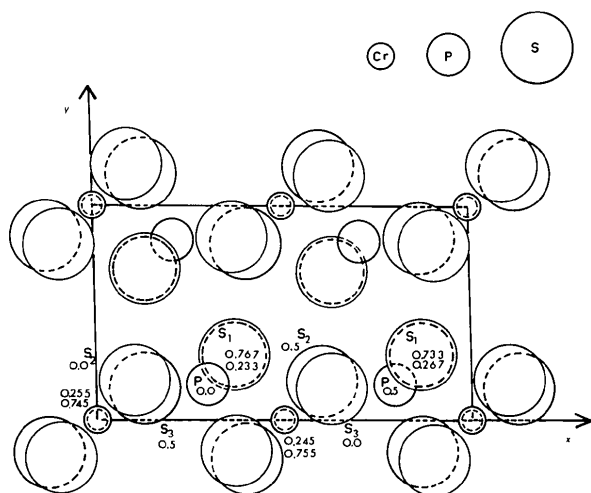


Fig. 1. Projection de la structure sur la face (001).

atomes de soufre S(1) dont les projections se superposent sont signalés par deux cercles concentriques.

Discussion. L'atome de chrome est entouré de six atomes de soufre formant un octaèdre légèrement déformé. Les distances Cr-S varient de 2,309 à 2,497 et admettent pour moyenne 2,421 Å. L'atome de phosphore et les atomes de soufre placés dans son voisinage immédiat, réalisent un tétraèdre PS₄, analogue aux groupements PO₄ rencontrés dans les orthophosphates. Les distances P-S, très homogènes, ont pour longueur moyenne 2,045 Å, en bon accord avec celles trouvées pour P₄S₁₀ (2,097 Å) par Vos, Olthof, van Bolhuis & Botterweg (1965). Les angles S-P-S ont des valeurs voisines de la distance angulaire de deux liaisons dans un groupement tétraédrique régulier (Tableau 3). Les atomes de soufre S(1), S(2) et S(3) ont tous pour proches voisins un atome de phosphore et un atome de chrome.

La Fig. 1 montre que la structure de CrPS₄ peut être considérée comme formée de feuillets dont l'orientation générale est celle de la face (010); ceci explique le clivage facile des cristaux. La Fig. 2 représente l'agencement des groupements octaédriques CrS₆ et tétraédriques PS₄ dans l'organisation de ces feuillets.

Il est maintenant possible de montrer qu'aucun des trois sites attribués à des atomes de soufre ne convient au phosphore.

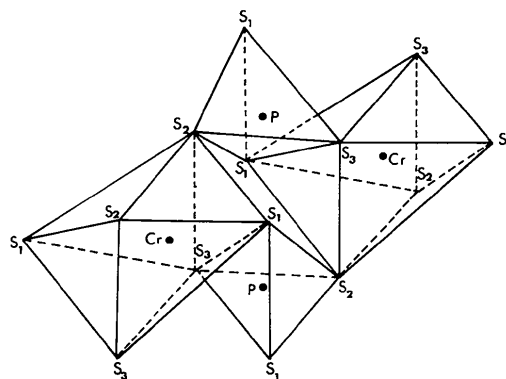


Fig. 2. Agencement des groupements octaédriques CrS₆ et tétraédriques PS₄.

La composition chimique de la combinaison ne permet pas au phosphore d'occuper le site S(1). En effet, la maille contiendrait alors huit atomes de phosphore et la formule du composé serait CrP₂S₃, en contradiction avec les résultats de l'analyse chimique.

Les sites S(2) et S(3) sont possibles pour le phosphore si l'on considère seulement la formule chimique. Mais, si le phosphore était présent sur l'un d'eux, il serait remplacé au centre des tétraèdres PS₄ par un atome de soufre. Ce dernier se trouverait à 2 Å environ des atomes de soufre restant sur les sommets du tétraèdre, ce qui est peu vraisemblable. En outre, dans cette hypothèse, l'atome de phosphore aurait pour proche voisin un atome de chrome situé à 2,5 Å environ et quatre atomes de soufre distants approximativement, l'un de 2 Å et les trois autres de 3,3 Å, l'ensemble réalisant un polyèdre fort éloigné du tétraèdre régulier.

En définitive, cette structure possède un seul site dont l'environnement convienne parfaitement au phosphore; c'est donc la proposition que nous avons retenue.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*. Vol. IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press.
- VOSS, A., OLTHOF, R., VAN BOLHUIS, F. & BOTTERWEG, R. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 864-867.