

Structure Cristalline du Sulfure Mixte d'Europium et d'Etain $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$

PAR S. JAULMES ET M. JULIEN-POUZOL

Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale associé au CNRS n° 200 (Laboratoire de Physique), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris–Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cédex 06, France

(Reçu le 21 septembre 1976, accepté le 1 octobre 1976)

$\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ crystallizes in the orthorhombic system, space group $Pm2_1b$, with $a = 3.924$ (1), $b = 11.509$ (1), $c = 20.219$ (1) Å; $Z = 2$, $d_{\text{calc}} = 5.4$, $d_{\text{exp}} = 5.2$ g cm⁻³. The structure has been solved by the heavy-atom method and refined by a least-squares procedure to a final R value of 0.048 for 1332 reflexions collected with an automatic four-circle diffractometer (Mo $K\alpha$). Eu has two oxidation states and the structure determination has given the formula $\text{Eu}_2^{\text{III}}\text{Eu}_3^{\text{II}}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

Introduction

Au cours de l'étude du système Eu–Sn–S, Guittard (1977) a isolé deux phases sur la ligne EuS–SnS₂ de formule probable Eu_2SnS_4 , ainsi qu'une troisième phase dont la composition était difficile à définir et pour laquelle l'étude structurale qui suit a été entreprise. Au cours de ce travail, il s'est avéré que la formule de cette phase est $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ et fait intervenir deux atomes d'europium trivalents pour trois atomes divalents. Il en résulte qu'elle n'est pas située sur la droite du binaire EuS–SnS₂, mais dans son voisinage; elle se trouve à l'intérieur du triangle EuS–Eu₃S₄–SnS₂ (le sulfure Eu_2S_3 n'existant pas).

Ce composé est facilement obtenu en ampoule scellée par union directe de EuS et de SnS₂ à 900 °C en raison de phénomènes d'oxydo-réduction dont les atomes métalliques sont l'un et l'autre le siège. Pour obtenir des cristaux de bonne qualité il faut utiliser un excès de SnS₂.

Après l'étude structurale, le composé $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ a été obtenu par union directe de EuS, SnS₂ et de soufre en quantité stoechiométrique et chauffage en ampoule scellée vers 900 °C.

Données expérimentales

Un monocristal de $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ de couleur brun noir, de forme grossièrement tétraédrique, allongée, a été isolé de la préparation.

La maille est orthorhombique de paramètres: $a = 3,924$ (1), $b = 11,509$ (1), $c = 20,219$ (1) Å; $Z = 2$, $d_{\text{calc}} = 5,4$, $d_{\text{exp}} = 5,2$ g cm⁻³.

Les extinctions systématiques conduisent à trois groupes spatiaux possibles: $Pmmb$ centrosymétrique, et $P2mb$ et $Pm2_1b$ non-centrosymétriques.

La statistique de Wilson montre que le groupe est noncentrosymétrique.

D'autre part, les strates hkl avec h pairs des diagrammes de Weissenberg sont toutes équivalentes entre elles et la même observation est valable pour les strates avec les h impairs. C'est la preuve que tous les atomes sont placés dans des plans perpendiculaires à l'axe de rotation distants de $a/2$. Cette considération nous a amenées à choisir le groupe $Pm2_1b$ pour les affinements car il possède un plan de symétrie normal à a , ce qui n'est pas le cas du groupe $P2mb$.

Les dimensions extrêmes du cristal sont $40 \times 150 \times 150$ μm mais sa forme ne peut être approchée par un polyèdre convexe et nous n'avons pu faire des corrections d'absorption. Les intensités de 1332 réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre Nonius CAD 4 avec la radiation $K\alpha$ du molybdène. Un balayage sur $\omega - 2\theta$ a été utilisé pour les mesures.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Détermination de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'interprétation de la fonction de Patterson donne les coordonnées x, y, z de deux atomes d'europium et de deux atomes d'étain. La densité électronique calculée avec les phases des premiers atomes permet de déterminer progressivement la position des autres atomes lourds (Eu et Sn) et finalement celles de tous les atomes de soufre. Les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de structure y sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par Cromer & Waber (1965) pour l'europium, l'étain et le soufre. Après quelques cycles d'affinement, le facteur R a pour valeur

0,085. En introduisant les facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes métalliques, plusieurs cycles d'affinement donnent au facteur R la valeur 0,048 pour 1332 réflexions indépendantes.*

Description de la structure

La Fig. 1 donne une projection de la structure parallèle à la direction a .

Avec l'origine choisie, les atomes d'étain sont tous situés dans les plans $x = \frac{1}{2}$ [positions 2(b)] et les atomes d'euporium dans les plans $x = 0$ [positions 2(a)]. Dans le Tableau 1 sont notées les coordonnées x, y, z des atomes et les coefficients β d'agitation thermique.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32175: 24 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.

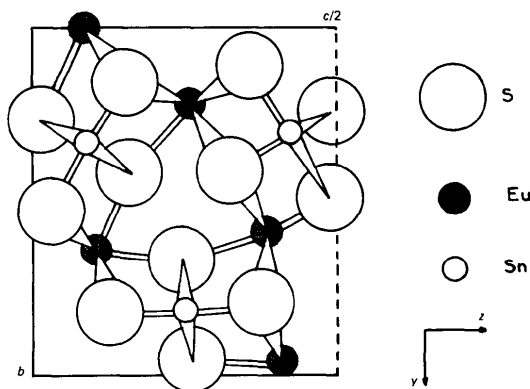


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à la direction a .

Environnements des atomes d'étain

Les atomes d'étain Sn(1) et Sn(2) sont entourés de six atomes de soufre formant un octaèdre et les distances Sn-S sont comprises entre 2,48 et 2,61 Å. Le troisième atome d'étain Sn(3) a une coordinence égale à cinq avec des distances Sn-S voisines comprises entre 2,41 et 2,54 Å.

Environnements des atomes d'euporium

Les atomes d'euporium Eu(1), Eu(2) et Eu(3) ont une coordinence égale à huit. Leur environnement de soufre est un prisme à base triangulaire constitué par trois atomes de soufre ($x = \frac{1}{2}$) et leurs trois homologues ($x = -\frac{1}{2}$). Dans le plan équatorial des prismes contenant l'euporium se trouvent deux atomes de soufre qui forment avec lui des liaisons approximativement normales aux faces latérales du prisme. Ces liaisons sont généralement plus longues que les six autres.

Pour Eu(4) l'une d'elle est anormalement élevée (3,413 Å); Eu(4) a donc une coordinence proche de sept.

L'euporium Eu(5) a réellement une coordinence égale à sept. Son polyèdre de coordination est assez voisin d'un prisme à base triangulaire avec un atome de soufre dans le plan équatorial. Cet environnement est habituel pour les terres rares du dysprosium au thulium, est plus inhabituel pour les lanthanides plus légers. Cet environnement se décrit à partir d'un octaèdre dont un sommet est dédoublé en deux atomes de soufre. Ceux-ci sont alors assez proches l'un de l'autre; ce que l'on vérifie ici puisque S(2)-S(3) = 3,335 Å, qui est la distance S-S la plus courte dans ce polyèdre.

Dans le Tableau 2 ont été relevées toutes les distances soufre-métal.

Tableau 1. Coordonnées des atomes et facteurs d'agitation thermique anisotrope et isotrope avec leurs écarts types entre parenthèses

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Sn(1)	0,5	0,8111 (3)	0,2505 (1)	0,017 (1)	0,0019 (2)	0,00001 (4)	0	0	-0,00004 (4)
Sn(2)	0,5	0,3277 (3)	0,0887 (1)	0,019 (1)	0,0014 (1)	0,00015 (4)	0	0	0,00004 (6)
Sn(3)	0,5	0,2983 (2)	0,4256 (1)	0,016 (1)	0,0015 (1)	0,00007 (4)	0	0	-0,00002 (7)
Eu(1)	0	0,5840 (2)	0,38383 (8)	0,020 (1)	0,0020 (1)	0,00033 (3)	0	0	0,00017 (5)
Eu(2)	0	0,9582 (2)	0,41108 (8)	0,015 (1)	0,0019 (1)	0,00014 (3)	0	0	-0,00000 (5)
Eu(3)	0	0,2206 (2)	0,25954 (8)	0,019 (1)	0,0022 (1)	0,00019 (3)	0	0	0,00013 (5)
Eu(4)	0	0	0,08403 (8)	0,016 (1)	0,0021 (1)	0,00026 (3)	0	0	0,00005 (5)
Eu(5)	0	0,6362 (2)	0,10598 (8)	0,015 (1)	0,0015 (1)	0,00003 (3)	0	0	-0,00004 (5)

	x	y	z	B		x	y	z	B
S(1)	0	0,2591 (8)	0,0147 (4)	0,8 (1)	S(7)	0,5	0,8110 (8)	0,1255 (4)	0,8 (1)
S(2)	0	0,4109 (8)	0,1596 (4)	0,7 (1)	S(8)	0,5	0,1487 (7)	0,1562 (4)	0,7 (1)
S(3)	0	0,6599 (8)	0,2447 (4)	0,7 (1)	S(9)	0,5	0,4049 (8)	0,3232 (4)	0,8 (1)
S(4)	0	0,9551 (9)	0,2593 (4)	0,9 (1)	S(10)	0,5	0,1144 (7)	0,3583 (4)	0,7 (1)
S(5)	0	0,2408 (8)	0,4911 (4)	1,0 (1)	S(11)	0,5	0,7873 (7)	0,3740 (4)	0,7 (1)
S(6)	0,5	0,5236 (7)	0,0299 (4)	0,6 (1)	S(12)	0,5	0,4912 (7)	0,4865 (4)	0,7 (1)

Tableau 2. Distances interatomiques avec leurs écarts types entre parenthèses compte tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille (en Å)

Un astérisque indique que la liaison concernée est répétée deux fois par le plan de symétrie.

Sn(1) à	S(7) 2,522 (8)	S(11) 2,510 (8)	S(3)* 2,628 (6)	S(4)* 2,575 (6)
Sn(2) à	S(6) 2,546	S(8) 2,476 (8)	S(1)* 2,590 (5)	S(2)* 2,613 (6)
Sn(3) à	S(9) 2,407 (9)	S(10) 2,520 (8)	S(12) 2,540 (9)	S(5)* 2,457 (5)
Eu(1) à	S(3) 2,945 (8) S(11)* 3,060 (6)	S(5) 3,108 (9) S(12)* 3,409 (6)	S(9)* 3,095 (7)	
Eu(2) à	S(4) 3,065 (8) S(11)* 2,879 (6)	S(5) 3,19 (1) S(12)* 2,878 (5)	S(10)* 2,870 (6)	
Eu(3) à	S(2) 2,979 (8) S(9)* 3,166 (7)	S(4) 3,056 (9) S(10)* 3,050 (6)	S(8)* 2,983 (6)	
Eu(4) à	S(1) 3,299 (9) S(8)* 2,983 (6)	S(6)* 3,039 (6) S(1) 3,413 (9)	S(7)* 3,051 (7)	
Eu(5) à	S(1) 2,823 (8) S(6)* 2,811 (6)	S(2) 2,809 (9) S(7)* 2,836 (7)	S(3) 2,816 (7)	

On constate que Eu(1), Eu(3) et Eu(4) ont des distances Eu—S moyennes égales respectivement à 3,06,

3,05 et 3,06 Å; par contre Eu(2) et Eu(5) ont des distances moyennes plus courtes, respectivement 2,94 et 2,82 Å. Ces dernières valeurs peuvent être qualifiées de normales pour des Eu^{III} car elles sont voisines de la somme des longueurs admises pour les rayons des ions Eu³⁺ et S²⁻.

Les trois autres atomes d'euporium pour lesquels les longueurs Eu—S sont nettement plus élevées (3,06 Å en moyenne) sont certainement des europium(II).

Conclusion

Cette structure présente la particularité d'avoir de l'euporium ayant simultanément deux états d'oxydation: 2Eu^{III} et 3Eu^{II} d'où la formule Eu₂^{III}Eu₃^{II}Sn₃^{IV}S₁₂.

Cette composition L₂^{III}M₃^{II}Sn₃^{IV}S₁₂ a été le point de départ de la préparation de combinaisons quaternaires SnS₂—MS—L₂S₃, où L est une terre rare trivalente (de La à Yb) et M un élément métallique bivalent (Sr, Pb, Eu).

Quelques-uns de ces composés sont actuellement à l'étude.

Nous remercions Monsieur le Professeur N. Rodier, qui a bien voulu nous apporter son aimable collaboration lors des mesures expérimentales.

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. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 GUITTARD, M. (1977). *C.R. Acad. Sci. Paris*. A paraître.