

Structure Cristalline du Sulfure de Samarium et d'Indium Sm_3InS_6

PAR DANIEL MESSAIN, DANIEL CARRÉ ET PIERRE LARUELLE

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

(Reçu le 19 janvier 1977, accepté le 7 février 1977)

Sm_3InS_6 is orthorhombic, space group $Pn\bar{m}$ with cell constants $a = 16.513$, $b = 13.632$, $c = 3.901$ Å, $Z = 4$. The crystal structure has been determined from General Electric XRD 7 diffractometer data with Patterson and Fourier syntheses and refined by a least-squares method. The final R is 0.029. The In atoms are at the centres of octahedra which form chains along c by edge-sharing. The Sm is in both seven- and eightfold coordination.

Introduction

Au cours de l'étude des systèmes L_2S_3 – In_2S_3 , des monocristaux d'une phase intermédiaire ont été isolés dans une préparation de composition SmInS_3 . Bien que cette préparation fût hétérogène et présentât deux types de cristaux, nous avons, pour commencer ce travail, attribué la formule nominale aux cristaux étudiés, c'est à dire SmInS_3 .

La préparation est obtenue par union de deux sulfures (In_2S_3 et Sm_2S_3) en ampoule de silice scellée sous vide, en montant la température jusqu'à la fusion et en refroidissant lentement. La température de fusion de ce composé n'a pu être déterminée par ATD; elle est supérieure à 1200°C et dépasse les possibilités de notre appareillage.

Données cristallographiques

Les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles de couleur noire allongées parallèlement à c . Le réseau est orthorhombique. Les valeurs des paramètres, mesurées à 25°C, ont été affinées par la méthode des moindres carrés sur 20 réflexions intenses mesurées au diffractomètre: $a = 16,513 \pm 0,002$, $b = 13,632 \pm 0,002$, $c = 3,901 \pm 0,003$ Å.

Les réflexions observées sur les clichés de Weissenberg obéissent aux conditions suivantes: $0kl: k + l = 2n$; $h0l: h + l = 2n$, qui sont caractéristiques du groupe spatial $Pn\bar{m}$. En plaçant quatre masses formulaires SmInS_3 par maille on obtient une masse volumique calculée de $5,74 \text{ g cm}^{-3}$, alors que la masse volumique obtenue expérimentalement est de $5,6 \text{ g cm}^{-3}$.

Détermination de la structure

Sur un diffractomètre manuel à trois cercles, XRD 7 General Electric, nous avons mesuré 879 réflexions

avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène par la méthode du cristal stationnaire. Ces réflexions ont été corrigées des facteurs de Lorentz–polarisation et mises en échelle absolue par la méthode de Wilson.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'examen de la fonction de Patterson nous permet de déterminer un pic d'inversion. A partir de ce pic d'inversion nous calculons la 'fonction minimum' au sens de Buerger (1959). Cette fonction présente bien les symétries du groupe spatial et l'on y retrouve, outre l'atome lourd qui a donné le pic d'inversion en position $4(g)$, deux atomes dans la même position $4(g)$ et deux atomes dans les positions respectives $2(b)$ et $2(c)$. Les deux pics représentant les atomes en position $2(b)$ et $2(c)$ sont nettement moins élevés que les autres.

La formule proposée au départ étant SmInS_3 nous avons attribué ces pics à l'indium. Les trois autres pics, en position $4(g)$ représentent donc *a priori* deux atomes de samarium et un atome d'indium. Comme ils sont tous trois de hauteur sensiblement égale nous désignons arbitrairement l'un d'eux comme étant un atome d'indium. Avec ces cinq atomes métalliques l'affinement des coordonnées x et y des trois atomes en position $4(g)$ converge rapidement en deux cycles à $R = 0,20$. Une carte de densité électronique donne la position de six atomes de soufre en position $4(g)$. Le facteur R prend la valeur 0,11.

A ce stade les facteurs d'agitation thermique des atomes lourds ne sont pas très cohérents. Nous faisons alors deux essais en déplaçant l'atome d'indium sur deux des trois sites métalliques $4(g)$. Le facteur R ne change pas et il y a toujours la même incohérence dans les facteurs d'agitation thermique. Nous avons alors reconsidéré la formule du composé. Les trois pics observés sur la carte de la fonction minimum en position $4(g)$ étant de hauteur identique nous les avons attribués à trois atomes de samarium. Le facteur R descend aussitôt à 0,09.

Les facteurs de structure observés sont alors corrigés du phénomène d'absorption à partir d'un modèle

Tableau 1. Paramètres des positions atomiques

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Sm(1)	0,22236 (4)	0,45925 (5)	0,5
Sm(2)	0,39386 (4)	0,24795 (5)	0,5
Sm(3)	0,14605 (4)	0,18809 (5)	0,0
In(1)	0,0	0	0,5
In(2)	0,5	0	0,5
S(1)	0,4160 (2)	0,0951 (2)	0
S(2)	0,2868 (2)	0,3184 (2)	0
S(3)	0,2475 (2)	0,1107 (2)	0,5
S(4)	0,1136 (2)	0,3869 (2)	0,0
S(5)	0,0196 (2)	0,1904 (2)	0,5
S(6)	0,3960 (2)	0,4785 (2)	0,5

cristallin de forme parallélépipédique et de dimensions $40 \times 80 \times 160 \mu\text{m}$ au moyen du programme de Ibers d'après la méthode analytique décrite par Tompa & de Meulenaer (1965). Le facteur *R* prend la valeur 0,035.

Les atomes d'indium et de samarium sont affectés d'un coefficient d'agitation thermique anisotrope. Un dernier cycle d'affinement permet d'obtenir un facteur *R* final de 0,029.*

La formule exacte du cristal est donc Sm_3InS_6 . Les chimistes ont alors obtenu une préparation homogène par union de deux sulfures: $\text{In}_2\text{S}_3 + 3\text{Sm}_2\text{S}_3$.

Le Tableau 1 donne les coordonnées des différents atomes.

Description de la structure

La Fig. 1 montre une vue en projection de la structure. Deux atomes d'indium de l'unité asymétrique en positions particulières, In(1) et In(2), ont la coordination six. Ils se trouvent au centre d'un octaèdre assez déformé d'atomes de soufre. Ces octaèdres, indépendants les uns des autres, forment des chaînes d'axe parallèle à *c* par mise en commun d'une arête.

Les trois atomes de samarium de l'unité asymétrique se répartissent en deux catégories:

– Deux de ces atomes, Sm(1) et Sm(2), ont la coordination huit. Leurs environnements respectifs peuvent être décrits par un prisme à base triangulaire formé par six atomes de soufre, et par deux atomes de soufre supplémentaires situés dans le même plan que le samarium, en avant de deux faces latérales du prisme; chacune de ces deux liaisons Sm–S est perpendiculaire à une des faces du prisme.

Pour Sm(2) les liaisons les plus courtes sont celles reliant l'atome de samarium aux atomes de soufre

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32512: 10 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.

situés aux sommets du prisme (moyenne de 2,88 Å) alors que les liaisons le reliant aux deux autres atomes sont plus lâches (moyenne de 3,10 Å). C'est ce que l'on observe habituellement dans ce type de coordination. Pour l'atome Sm(1) nous ne trouvons pas de disparité nette entre les distances correspondant aux atomes de soufre des sommets du prisme et celles correspondant aux atomes de soufre situés en avant des faces (Tableau 2).

– Le troisième atome de samarium, Sm(3), a la coordination sept. L'environnement de cet atome peut être considéré comme dérivant d'un octaèdre dans lequel un des sommets a été remplacé par deux atomes de soufre; le plan équatorial de cet octaèdre est parallèle

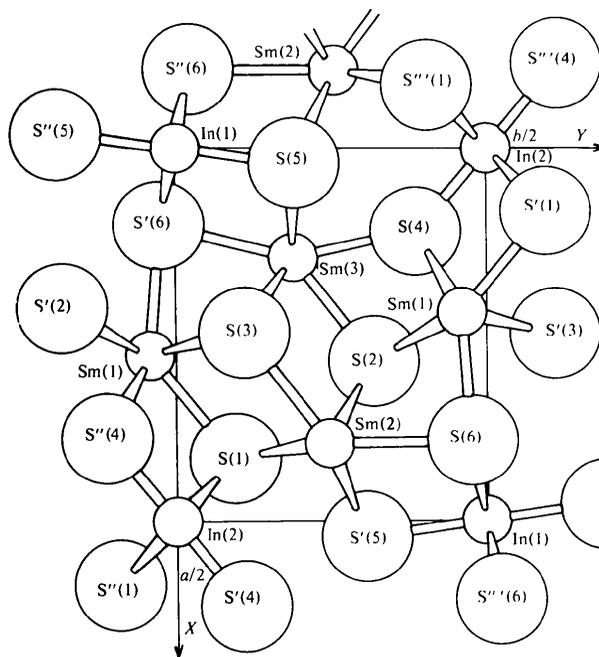


Fig. 1. Vue générale de la structure Sm_3InS_6 en perspective; seuls les atomes aux cotes 0 et $\frac{1}{2}$ sont représentés.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) dans Sm_3InS_6

In(1)–S(5)	2,62 (1) × 2	Sm(2)–S(1)	2,88 (1) × 2
In(1)–S'(6)	2,61 (1) × 4	Sm(2)–S(2)	2,80 (1) × 2
In(2)–S(1)	2,72 (1) × 4	Sm(2)–S'(5)	2,97 (1) × 2
In(2)–S'(4)	2,43 (1) × 2	Sm(2)–S(3)	3,06 (1)
		Sm(2)–S(6)	3,14 (1)
Sm(1)–S(2)	2,94 (1) × 2	Sm(3)–S(3)	2,78 (1) × 2
Sm(1)–S(4)	2,83 (1) × 2	Sm(3)–S(5)	2,86 (1) × 2
Sm(1)–S'(3)	2,88 (1) × 2	Sm(3)–S(2)	2,93 (1)
Sm(1)–S(6)	2,88 (1)	Sm(3)–S(4)	2,76 (1)
Sm(1)–S'(1)	2,94 (1)	Sm(3)–S'(6)	2,94 (1)

à *c*, orientation toujours observée dans ce type de structure ($\text{La}_{10}\text{Er}_9\text{S}_{27}$, Carré & Laruelle, 1973). On remarquera que les deux atomes de soufre [S(2) et S(4)] qui se trouvent dans le plan de l'atome de samarium sont très proches l'un de l'autre. Leur distance mutuelle est de 3,03 Å alors que les valeurs se situent usuellement autour de 3,60 Å. Mais cette distance est aussi couramment observée dans ce type de coordination. Les contacts entre atomes de soufre ont pour valeur moyenne 3,61 Å et pour valeurs extrêmes 3,03 et 3,91 Å. L'édifice structural de ces différents polyèdres se construit donc de la façon suivante:

– Deux rangées d'octaèdres (In-S_6) bien différenciées ne partageant entre elles aucun atome de soufre. Ces rangées sont dirigées parallèlement à *c* et l'empilement des octaèdres se fait par mise en commun d'une arête.

– Des empilements de prismes à base triangulaire entourant respectivement les atomes de Sm(1) et Sm(2).

– Des empilements de pseudo-octaèdres d'atomes de soufre correspondant à Sm(3). Les plans équatoriaux de ces octaèdres se placent dans le prolongement les uns des autres, parallèlement à *c*.

Conclusion

L'atome d'indium a dans cette structure l'environnement octaédrique le plus habituellement réalisé dans ses dérivés soufrés. L'atome de samarium a lui aussi les deux sortes d'environnement qu'il présente de façon usuelle et qui sont caractéristiques des terres rares intermédiaires (Sm, Gd, Tb).

On peut remarquer que les terres rares les plus lourdes (ytterbium et lutetium) acceptent presque toujours un environnement octaédrique régulier, et qu'elles pourraient éventuellement remplacer l'indium sur un site. En fait cette structure présente beaucoup d'analogies avec les structures de sulfures mixtes à deux terres rares. La ségrégation de l'indium dans des sites particuliers est très remarquable.

Références

- BUERGER, M. J. (1959). *Vector Space*, p. 239. New York: John Wiley.
 CARRÉ, D. & LARUELLE, P. (1973). *Acta Cryst.* B29, 70–73.
 TOMPA, H. & DE MEULENAER, J. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1014–1018.

Acta Cryst. (1977). B33, 2542–2546

Structure Cristalline de UO_2Br

PAR JEAN-CLAUDE LEVET ET MICHEL POTEL

Laboratoire de Chimie Minérale B associé au CNRS n° 254, Université de Rennes, avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cédex, France

ET JEAN-YVES LE MAROUILLE

Laboratoire de Cristallochimie associé au CNRS n° 254, Université de Rennes, avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cédex, France

(Reçu le 19 janvier 1977, accepté le 7 février 1977)

UO_2Br crystallizes in the orthorhombic system, space group *Cmcm* (which assumes $Z = 4$): $a = 4.106$ (1), $b = 20.200$ (5), $c = 3.980$ (1) Å, $D_x = 7.04$, $D_m = 6.97$ g cm⁻³. The structure was solved by the heavy atom method from three-dimensional diffractometer data with Patterson and Fourier syntheses and full-matrix least-squares refinement. The final *R* value is 0.057 after absorption corrections. The structure consists of $(\text{UO}_{2/2}\text{O}_{3/3}\text{Br}_{2/2})_{\infty}^2$ layers perpendicular to [010]. The coordination polyhedron around the uranium atom is a pentagonal bipyramid. Layers are connected to each other solely by van der Waals interactions involving Br. Structural relations between $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$, UO_2Br , PaOBr_3 and PaCl_5 are discussed.

On connaît actuellement deux oxybromures d'uranium pentavalent: UOBr_3 (Prigent, 1953) et UO_2Br . Le premier est isotype de PaOBr_3 dont la structure a été décrite par Brown, Petcher & Smith (1975). Nous décrivons ici la structure de UO_2Br .

Partie expérimentale

L'oxybromure d'uranium pentavalent, UO_2Br , a été préparé par action de HBr sur UO_3 (Levet, 1965) ou par décomposition thermique de UO_2Br_2 sous courant