

qui traverse la structure suivant l'axe **a** (Fig. 4); la formule chimique d'une triple couche peut donc s'écrire: $(\text{Ce}_4^{\text{III}}\text{Ce}_2^{\text{IV}}\text{O}_6\text{S}_4)_n$.

Deux couches triples se déduisent l'une de l'autre par la symétrie due au plan de glissement *a*, normal à l'axe [010] de cote $y = \pm \frac{1}{4}$; elles ne possèdent aucun atome commun et sont distantes de $\Delta y = 0,95 \text{ \AA}$. Le plan de glissement agit donc comme un plan de cisaillement dans la structure de l'oxysulfure $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, et chacun des atomes de soufre situés le long de ce plan se dédouble en deux atomes distants de $a/2 + \Delta y$. Ceci explique la formule chimique de notre oxysulfure, la composition passant de $\text{Ce}_6\text{O}_6\text{S}_3$ à $\text{Ce}_6\text{O}_6\text{S}_4$. Dans une triple couche, les motifs contenant du cérium tétravalent bordent les plans de cisaillement, encadrant ainsi le motif ne contenant que du cérium trivalent.

Conclusion

L'oxysulfure $\text{Ce}_6\text{O}_6\text{S}_4$ et celui de formule $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$, précédemment décrit (Dugué *et al.*, 1978), dont les paramètres *a* d'une part et *c* d'autre part (Tableau 4) sont sensiblement égaux, possèdent des structures dérivant de celle de l'oxysulfure de cérium trivalent. En effet, ces structures résultent de dislocations périodi-

ques dans le réseau de $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, parallèlement au plan (010), toutes les deux mailles pour $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$ et toutes les trois mailles pour $\text{Ce}_6\text{O}_6\text{S}_4$. Il apparaît ainsi que ces deux composés appartiennent à une famille de formule générale $\text{Ce}_{2n-2}^{\text{III}}\text{Ce}_2^{\text{IV}}\text{O}_{2n}\text{S}_{n+1}$, et n'en constituent que les deux premiers termes correspondants respectivement à $n = 2$ et $n = 3$.

Références

- BESANÇON, P. (1979). *J. Solid State Chem.* A paraître.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1971). *ORFFE* 3. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1971). *ORXFLS* 3. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CARTER, F. L. (1972). *J. Solid State Chem.* 5, 300–313.
 CÉOLIN, R. & RODIER, N. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1476–1479.
 DUGUÉ, J., CARRÉ, D. & GUITTARD, M. (1978). *Acta Cryst.* B34, 3564–3568.
 GUITTARD, M. & DUGUÉ, J. (1978). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, 287, 173–174.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 71–98, 148–151. Birmingham: Kynoch Press.
 LINDGREN, O. (1976). *Acta Cryst.* B32, 3347–3348.
 ZACHARIASEN, W. H. (1949). *Acta Cryst.* 2, 60–62.

Acta Cryst. (1979). B35, 1554–1557

Structure Cristalline de CsCrI_3

PAR L. GUEN, R. MARCHAND, N. JOUINI ET A. VERBAERE

Laboratoire de Chimie des Solides,* UER de Chimie, 2 rue de la Houssinière, 44072 Nantes CEDEX, France

(Reçu le 13 juillet 1978, accepté le 12 mars 1979)

Abstract

CsCrI_3 crystallizes in space group $P6_3mc$ with $a = 8.132(5)$, $c = 6.946(5) \text{ \AA}$, $Z = 2$. The crystal structure was refined from 217 independent reflexions by the full-matrix least-squares method to a final *R* index on *F* of 0.044 and a weighted R_w index of 0.050. CsCrI_3 is isostructural with CsCrCl_3 and CsCrBr_3 . These compounds do not show any evidence of a cooperative static Jahn–Teller effect.

Introduction

Un grand nombre de composés ABX_3 (où *A* et *B* sont respectivement des cations monovalents et divalents)

appartiennent au type structural CsNiCl_3 (Achiwa, 1969; Melamud, Pinto, Makovsky & Shaked, 1974) de groupe spatial $P6_3/mmc$ avec $Z = 2$. McPherson, Stucky & Li (1973) ont proposé pour CsCrI_3 une maille hexagonale de paramètres: $a = 8,12$, $c = 6,85 \text{ \AA}$. Cette phase serait isotype de CsCrCl_3 (McPherson, Kistenmacher, Forkers & Stucky, 1972) et CsCrBr_3 (Li & Stucky, 1973) qui ont fait l'objet d'une étude structurale complète concluant à l'appartenance au groupe spatial $P6_3mc$. Pour ces deux phases l'écart à la centrosymétrie, qui correspond au groupe $P6_3/mmc$, est très faible. Dans les deux groupes $P6_3/mmc$ et $P6_3mc$ la symétrie de site du chrome(II) est respectivement D_{3d} et C_{3v} . Le passage d'une symétrie D_{3d} à une symétrie C_{3v} ne conduit pas à une levée de dégénérescence de l'état fondamental qui serait 5E_g dans un environnement octaédrique idéal. Une étude

* Laboratoire associé au CNRS n° 279.

par spectroscopie Mössbauer de ^{129}I (Djermouni, 1976) conclut à la présence de deux types d'iode dans CsCrI_3 , et à la vraisemblance d'une structure analogue à celle CsCuCl_3 basse température (Wells, 1947; Schlueter, Jacobson & Rundle, 1966). Nous avons entrepris la détermination de la structure de CsCrI_3 afin d'interpréter ultérieurement les propriétés physiques de ce matériau.

Partie expérimentale

Des monocristaux de CsCrI_3 sont obtenus par chauffage en tube scellé de silice à 873 K d'un mélange équimoléculaire de CsI et CrI_2 . Ils ont la forme de prismes droits à section hexagonale. Ils sont de couleur rouge foncé et très hygroscopiques. Un monocristal, de 270 μm de hauteur et de section en forme d'hexagone régulier de 73 μm de côté, a été retenu pour la détermination de la structure.

Une étude préliminaire permet de confirmer la symétrie hexagonale. Les groupes spatiaux possibles sont $P6_3/mmc$, $P6_3mc$ et $P62c$. Les paramètres affinés à partir du diagramme du poudre sont: $a = 8,132$ (5), $c = 6,946$ (5) Å avec $Z = 2$. Ces valeurs diffèrent de façon significative de ceux antérieurement publiés (McPherson, Stucky & Li, 1973).

L'enregistrement des réflexions a été effectué à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-3 (rayonnement $\text{Mo K}\alpha$, monochromateur en graphite) avec un balayage $\theta-2\theta$. L'exploration du demi-espace réciproque entre $\theta = 4^\circ$ et $\theta = 35^\circ$ permet de mesurer 3450 intensités diffractées d'indices hkl avec $l \geq 0$. Ceci conduit, le groupe de Laue étant $6/mmm$, à 217 réflexions indépendantes qui satisfont au test $\sigma(I)/I \leq 0,30$ avec $\sigma(I)/I = [T + \tau^2(F'_1 + F'_2)]^{1/2}/[T - \tau(F'_1 + F'_2)]$ où τ est le rapport du temps de comptage de la

réflexion T sur le temps de comptage du fond continu ($F'_1 + F'_2$); dans le cas présent $\tau = 0,5$. Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Les corrections d'absorption ($\mu = 18,0 \text{ mm}^{-1}$) ont été effectuées à l'aide du programme de calcul *DATAPH* (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965). Le facteur de transmission demeure compris entre 0,139 et 0,183. Les facteurs de diffusion atomique sont calculés selon la méthode de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) modifiée par Forsyth & Wells (1959); les valeurs utilisées sont celles de Moore (1963). Les corrections de diffusion anormale ont été effectuées selon les valeurs de Cromer (1965).

Détermination de la structure

L'affinement a été effectué avec le programme *SFSL-5* (Prewitt, 1962); la fonction minimisée est $\sum w(|F_o| - K|F_c|)^2$ où K est le facteur d'échelle. Nous avons utilisé le schéma de pondération de Hughes (1941) avec les bornes suivantes: $F_1 = 4$, $F_2 = 12$, $F_3 = 400$, $F_4 = 500$. Des affinements ont été effectués dans les trois groupes possibles: $P6_3/mmc$, $P6_3mc$ et $P62c$ à partir des positions atomiques obtenues dans ces groupes pour CsCrCl_3 (McPherson, Kistenmacher, Forkers & Stucky, 1972). L'affinement portait dans les trois cas sur les paramètres de position d'agitation thermique anisotrope, sur le coefficient d'extinction secondaire [valeur finale $1,14$ (5) $\times 10^{-6}$] et le facteur d'échelle.

Le Tableau 1 rassemble les résultats obtenus. Les valeurs des paramètres affinés diffèrent peu d'un groupe à l'autre. Les résultats concernant les groupes $P62c$ et $P6_3mc$ ne correspondent qu'à un très faible écart à la centrosymétrie. Il en résulte au cours des affinements dans ces deux groupes de très fortes corrélations entre certains paramètres qui nécessitent la mise en œuvre

Tableau 1. Comparaison des coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique dans les différents groupes spatiaux possibles

L'expression du facteur d'agitation thermique est: $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$. Les quantités β_{ij} du tenseur ont été multipliées par 10^4 . Les restrictions sur ce tenseur pour Cr et Cs sont toujours: $\beta_{11} - \beta_{22} - 2\beta_{12}$; $\beta_{13} = \beta_{23} = 0$.

Pour I $\begin{cases} \text{en } P6_3/mmc \text{ et } P6_3mc: \beta_{11} = \beta_{22}; \beta_{13} = -\beta_{23} \\ \text{en } P6_3/mmc \text{ et } P62c: \beta_{13} = \beta_{23} = 0. \end{cases}$

L'écart type sur le dernier chiffre est éventuellement indiqué entre parenthèses.

Groupe d'espace		Position	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}
$P6_3/mmc$	Cs	2(d)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	178 (4)	178	273 (8)	89	0
	Cr	2(a)	0	0	0	145 (7)	145	123 (10)	73	0
	I	6(h)	0,1629 (1)	-0,1629	$\frac{1}{4}$	157 (3)	157	329 (5)	91 (3)	0
$P62c$	Cs	2(d)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	178 (4)	178	274 (8)	89	0
	Cr	2(a)	0	0	0	146 (7)	146	125 (10)	73	0
	I	6(h)	0,1634 (8)	-0,1629 (7)	$\frac{1}{4}$	194 (7)	128 (5)	329 (5)	91 (3)	0
$P6_3mc$	Cs	2(b)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	182 (4)	182	283 (12)	91	0
	Cr	2(a)	0	0	-0,009 (3)	146 (6)	146	124 (10)	73	0
	I	6(c)	0,1634 (1)	-0,1634	0,253 (3)	160 (3)	160	334 (7)	91 (3)	31 (3)

Tableau 2. Facteurs de confiance obtenus en fin d'affinement

	$P6_3/mmc$	$P\bar{6}2c$	$P6_3mc$
R	0,060	0,057	0,050
R_w	0,050	0,048	0,044

d'une méthode d'essai-erreur afin de tester toutes les déformations *a priori* possibles du modèle centrosymétrique obtenu en $P6_3/mmc$.*

Le Tableau 2 rassemble les indices résiduels $R = \frac{\sum |F_o| - K|F_c|}{\sum |F_o|}$ et $R_w = \frac{[\sum w(|F_o| - K|F_c|)^2]}{[\sum w|F_o|^2]^{1/2}}$ obtenus en fin d'affinement dans les divers groupes. Les rapports entre facteurs de confiance pondérés pour les groupes $P6_3/mmc$ et $P6_3mc$ d'une part, $P\bar{6}2c$ et $P6_3mc$ d'autre part sont respectivement égaux à 1,132 et 1,085 quel que soit l'énantiomorphe envisagé dans chaque groupe noncentrosymétrique. L'utilisation du test de Hamilton (1965) permet de conclure à l'appartenance de CsCrI₃ au groupe $P6_3mc$. Le caractère significatif de cette conclusion est supérieur à 99,5%. La très faible différence entre les affinements des deux énantiomorphes de ce groupe n'est pas significative. Ceci était prévisible étant donné le très faible écart à la noncentrosymétrie. Il convient de noter qu'un test de piézoélectricité effectué sur les très petits cristaux obtenus s'est avéré négatif et que la très forte absorption de CsCrI₃, de couleur rouge foncé, n'a pas permis d'effectuer dans de bonnes conditions un test de génération de second harmonique.

Description de la structure et discussion

Les principaux angles et distances interatomiques sont rassemblés dans le Tableau 3. La structure de CsCrI₃ se distingue du modèle idéal CsNiCl₃ par une légère distorsion des octaédres BX_6 constitutifs des chaînes

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34346: 2 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 3. Distances (Å) et angles (°) dans une chaîne CrI₃⁻

	Angles I—Cr—I	
Cr—I	2,834 (10) ³	85,6 (2)
	2,934 (11) ³	89,4 (2)
I—I	3,987 (2) ²	92,5 (2)
	4,167 (2) ⁴	

L'indice supérieur précise le nombre de fois qu'intervient une distance interatomique.

BX_3 parallèles à *c*. Leur symétrie C_{3v} correspond à un allongement de l'octaèdre selon *c* et à un déplacement du chrome(II) sur l'axe 6_3 de 0,09 Å, par rapport au barycentre de cet octaèdre. Cette distorsion se traduit en particulier par la réduction de la dimension des faces mises en commun par les octaédres et augmente ainsi l'effet d'écran entre Cr^{II} adjacents.

Dans chaque chaîne CrI₃⁻ il y a deux types de distances chrome—iode; leur valeur moyenne 2,88 Å est très voisine de celle observée (2,90 Å) dans les deux variétés de CrI₂ (Tracy, Gregory, Stewart & Lingafelter, 1962; Besrest & Jaulmes, 1973) et dans les phases (Mn,Cr)I₂β et (Fe,Cr)I₂β (Guen & Nguyen-Huy-Dung, 1976; Guen, Nguyen-Huy-Dung, Eholie & Flahaut, 1975) pour lesquelles une déformation Jahn-Teller statique est observée. Les atomes d'iode et de césium forment un empilement hexagonal compact presque parfait. Le césium *a* dans une couche six atomes d'iode voisins qui bien que non équivalents (3 + 3) sont à la même distance 4,066 (1) Å. Les six autres voisins, trois à 4,198 (26) Å et trois à 4,237 (27) Å, appartiennent aux deux couches compactes adjacentes.

Cette étude structurale permet de conclure à l'isotypie de CsCrI₃ avec CsCrCl₃ et CsCrBr₃. La comparaison des distances Cr—X, X—X et Cs—X dans ces phases CsCrX₃ montre que la distorsion diminue lorsque la taille de X augmente. Une discussion plus approfondie de la stéréochimie du chrome(II) requiert l'examen des ellipsoïdes de vibration de Cr^{II} et de X.

Les Tableaux 4 et 5 permettent de comparer les valeurs des amplitudes quadratiques moyennes selon

Tableau 4. Ellipsoïdes relatifs à X en position $x\bar{x}z$

Amplitude quadratique moyenne (Å ² × 10 ⁻³)		Cosinus directeurs des demi-axes selon		
		$A_0 \parallel a^*$	$B_0 \parallel b$	$C_0 \parallel c$
u_1^2	(X = Cl) 63	0,185	-0,320	0,929
	(X = Br) 59	0,129	-0,223	0,966
	(X = I) 86	0,141	-0,244	0,959
u_2^2	(X = Cl) 32	$\sqrt{3}/2$	$\frac{1}{2}$	0
	(X = Br) 31	$\sqrt{3}/2$	$\frac{1}{2}$	0
	(X = I) 42	$\sqrt{3}/2$	$\frac{1}{2}$	0
u_3^2	(X = Cl) 26	0,465	-0,805	-0,369
	(X = Br) 22	0,483	-0,837	-0,258
	(X = I) 30	0,480	-0,831	-0,282

Tableau 5. Ellipsoïdes relatifs à Cr^{II} en position 00z

Amplitude quadratique moyenne (Å² × 10⁻³) selon les demi-axes.

	$u_1^2 = u_2^2$ perpendiculairement à <i>c</i>		u_3^2 selon <i>c</i>
(X = Cl)	29	24	
(X = Br)	18	11	
(X = I)	37	30	

les demi-axes ainsi que leurs cosinus directeurs. Dans les trois cas les ellipsoïdes relatifs au chrome(II) sont légèrement aplatis selon *c*. Ceux relatifs à *X* ont sensiblement tous la même orientation. La forte agitation thermique anisotrope selon une direction proche de *c* semble être une caractéristique importante de ces composés du chrome(II); en effet l'halogène ne manifeste pas un tel comportement dans CsMgCl₃ (McPherson, Kistenmacher & Stucky, 1970) et CsNiCl₃ (Tishchenko, 1955).

Le comportement particulier de l'halogène dans les composés du chrome(II) peut être dû soit à un effet Jahn–Teller dynamique, soit à un effet Jahn–Teller statique désordonné. Seule la mise en œuvre de techniques spectroscopiques permettra de trancher entre ces deux hypothèses déjà émises lors de la détermination des structures de CsCrCl₃ et CsCrBr₃.

Références

- ACHIWA, N. (1969). *J. Phys. Soc. Jpn.* **27**, 561–574.
 BESREST, F. & JAULMES, S. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1560–1563.
 COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
 DJERMOUNI, B. (1976). Thèse 3ème cycle. Univ. de Strasbourg.
- FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412–415.
 GUEN, L. & NGUYEN-HUY-DUNG (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 311–312.
 GUEN, L., NGUYEN-HUY-DUNG, EHOUE, R. & FLAHAUT, J. (1975). *Ann. Chim. (Paris)*, **10**, 11–16.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1737–1752.
 LI, T. I. & STUCKY, G. D. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1529–1532.
 MCPHERSON, G. L., KISTENMACHER, T. J., FORKERS, J. B. & STUCKY, G. D. (1972). *J. Chem. Phys.* **57**, 3771–3779.
 MCPHERSON, G. L., KISTENMACHER, T. J. & STUCKY, G. D. (1970). *J. Chem. Phys.* **52**, 815–824.
 MCPHERSON, G. L., STUCKY, G. D. & LI, T. I. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1330–1335.
 MELAMUD, M., PINTO, H., MAKOVSKY, J. & SHAKED, H. (1974). *Phys. Status Solidi B*, **63**, 699–707.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
 PREWITT, C. T. (1962). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 SCHLUETER, A. W., JACOBSON, R. A. & RUNDLE, R. E. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 277–280.
 TISHCHENKO, G. N. (1955). *Tr. Inst. Kristallogr. Akad. Nauk SSSR*, **11**, 93.
 TRACY, J. W., GREGORY, N. W., STEWART, J. M. & LINGAFELTER, E. C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 460–463.
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.
 WELLS, A. F. (1947). *J. Chem. Soc.* p. 1662.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1557–1564

Etude Comparative des Structures $M_x\text{WO}_3$ de Type Bronze Hexagonal. II. Evolution Structurale dans la Série des Bronzes In_xWO_3 ($0,12 < x < 0,33$)

PAR PH. LABBÉ, M. GOREAUD, B. RAVEAU ET J. C. MONIER

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, LA 251, UER des Sciences, Université de Caen, Esplanade de la Paix, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 7 novembre 1978, accepté le 12 mars 1979)

Abstract

The behaviour of W and In atoms has been studied in a series of phases In_xWO_3 ($0.12 < x < 0.33$) with a hexagonal tungsten bronze structure. Structural analyses have been made with ten single crystals of different compositions by diffractometric techniques. Least-squares refinement (space group $P6_3/mcm$) led to *R* and *R_w* factors ranging from 0.021 to 0.054. The coordination of the off-centre W atoms tends towards a regular octahedron as the amount of In increases; this trend is in agreement with the decrease of the mean

oxidation number of W. The distribution of the In⁺ ions in the hexagonal tunnels behaves as a function of composition which can be interpreted as an ordering effect in agreement with the observation of satellite reflections.

Introduction

La récente étude comparative des oxydes de type bronze hexagonal $\text{Rb}_{0,30}\text{WO}_3$, $\text{Tl}_{0,30}\text{WO}_3$, $\text{In}_{0,30}\text{WO}_3$ (Labbé, Goreaud, Raveau & Monier, 1978) a permis