

Structure de l'Undecasulfure de Dichrome et d'Hexaerbium

PAR ALAIN TOMAS

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

JOËL RIGOULT

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie de Paris VI, Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

ET MICHELINE GUITTARD ET PIERRE LARUELLE

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

(Reçu le 11 juin 1979, accepté le 7 mars 1980)

Abstract

The crystal structure of $\text{Cr}_2\text{Er}_6\text{S}_{11}$ has been determined by three-dimensional X-ray diffraction. The crystals are orthorhombic, space group $Bb2_1m$, with four formula units per cell and the unit-cell dimensions $a = 12.471$ (4), $b = 34.156$ (6), $c = 3.751$ (2) Å. The structure has been refined by least-squares methods to a final R value of 0.065 for 1076 reflexions [$I > 3\sigma(I)$]. The Er atoms have an octahedral or a sevenfold prismatic coordination. The atoms of divalent chromium and trivalent erbium are distributed in statistical disorder over the octahedral sites.

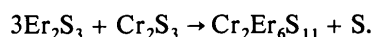
Introduction

La détermination de la structure du composé CrEr_2S_4 [$a = 12,555$ (6), $b = 12,481$ (6), $c = 7,536$ (4) Å, $Z = 8$, $Pb2_1a$] a montré que les atomes d'erbium occupent des sites réguliers à coordinence octaédrique ou des sites prismatiques à coordinence sept. Les atomes de chrome sont situés aux centres d'octaèdres d'atomes de soufre dont la déformation doit sans doute être attribuée à l'effet Jahn–Teller que présente le chrome divalent en champ faible (Tomas, Chevalier, Laruelle & Bachet, 1976). Cette étude a d'autre part montré que la structure de CrEr_2S_4 est une surstructure de MnY_2S_4 ($a = 12,75$, $b = 12,62$, $c = 3,78$ Å, $Z = 4$, $Bb2_1m$), composé dans lequel un atome d'yttrium occupe un site prismatique, tandis que le second partage un site octaédrique régulier avec l'atome de manganèse (Chevalier, 1968). L'existence d'une maille deux fois plus grande est attribuée au comportement différent des atomes de manganèse et de chrome. Il nous a paru

intéressant d'examiner l'influence de l'effet Jahn–Teller sur la répartition des atomes de chrome dans le composé $\text{Cr}_2\text{Er}_6\text{S}_{11}$ où la proportion des atomes d'erbium, cation inactif de ce point de vue, est supérieure à celle du composé CrEr_2S_4 (Tomas, 1979).

Préparation

Le composé $\text{Cr}_2\text{Er}_6\text{S}_{11}$ est obtenu à partir du mélange $3\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Cr}_2\text{S}_3$, chauffé dans un creuset en carbone vitreux à 1723 K pendant une heure sous atmosphère d' H_2S . La perte de poids constatée correspond à l'équation



Données cristallographiques

Nous isolons de cette préparation un cristal gris métallique se présentant sous la forme d'une plaquette de dimensions $0,08 \times 0,08 \times 0,03$ mm.

Les clichés de précession mettent en évidence une maille de symétrie orthorhombique. Les conditions d'existence des réflexions [hkl : $h + l = 2n$; $0kl$: $k = 2n$ ($l = 2n$); $h0l$: $(h + l = 2n)$; $hk0$: $(h = 2n)$] sont compatibles avec les groupes $Bbmm$, $Bbm2$ et $Bb2_1m$, permutations respectives des groupes $Cmcm$ (n° 63), $Ama2$ (n° 40) et $Cmc2_1$ (n° 36) des *International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Un test d'optique linéaire positif élimine le groupe $Bbmm$. Le groupe $Bb2_1m$ seul est confirmé par l'affinement. Les intensités de 1897 réflexions ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Enraf–Nonius CAD-4, muni d'un monochromateur de graphite avec la

radiation $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) jusqu'à un angle θ maximum de 35° . Les intensités des réflexions ont été mesurées en effectuant un balayage en $\omega - 2\theta$. L'angle de balayage est donné par la formule $(0,5 + 0,3 \text{ tg } \theta)^\circ$. La vitesse de balayage varie entre $1^\circ 54'$ et 5° min^{-1} en fonction de l'intensité à mesurer. Les intensités de trois réflexions de contrôle ont été vérifiées toutes les 100 mesures. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et de l'absorption (Rigault, Tomas & Guidi Morosini, 1979). Le coefficient d'absorption linéaire est de $35,0 \text{ mm}^{-1}$. Les facteurs de diffusion corrigés de la diffusion anormale sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Sur 1897 réflexions mesurées, 821 sont faibles ou nulles [$I < 3\sigma(I)$].

Détermination de la structure

Au cours des premières étapes de notre travail nous conservons les 1076 réflexions telles que $I > 3\sigma(I)$.

Avant d'entamer la résolution de la structure il importe de faire quelques remarques:

(1) Un examen des facteurs de structure obtenus au diffractomètre automatique révèle que la répartition des intensités des strates est identique. Ceci impose que les cotes z des atomes soient ou égales à 0 et $\frac{1}{2}$ si le groupe est $Bb2_1m$ ou voisines de ces deux valeurs si le groupe est $Bbm2$.

(2) La fonction de Patterson tridimensionnelle montre que les atomes d'erbium et de chrome en projection dans le plan ab sont disposés sur un quadrillage assez régulier. Ainsi à cause de la superposition des pics due à la répartition particulière des atomes, il est difficile d'attribuer un site au chrome ou à l'erbium.

(3) La difficulté vient maintenant de savoir si la cote d'un atome est 0 ou $\frac{1}{2}$. Pour éluder momentanément cette question nous travaillerons en projection dans le plan ab en utilisant 654 réflexions avec l pair.

Nous avons adopté dans un premier temps le groupe $Bbm2$. L'examen de la fonction de Patterson révèle cinq sites auxquels nous attribuons dans un premier temps le facteur de diffusion $(1\text{Cr}^{2+} + 3\text{Er}^{3+})/4$. L'affinement est effectué avec le programme *ORXFLS* (Busing, 1971). Un résidu R de 0,20 est obtenu au bout de quatre cycles. L'évolution des facteurs d'occupation montre que les sites 1 et 4 sont occupés par de l'erbium pur. Une série de Fourier est obtenue en utilisant les phases des facteurs de structure ainsi calculés. Six pics attribués à des atomes de soufre apparaissent. Nous les introduisons dans l'affinement; un résidu R de 0,11 est obtenu. Les facteurs d'occupation des sites 2, 3 et 5 indiquent que ces derniers sont occupés par des atomes de chrome et d'erbium en désordre statistique. Aucun pic supplémentaire n'apparaît sur la carte de densité électronique.

Par l'étude des distances interatomiques nous pouvons maintenant définir sans ambiguïté les cotes des atomes que nous supposons, en première approximation, valoir 0 ou $\frac{1}{2}$. Nous faisons intervenir 1076 réflexions d'indices l pair et impair. Un résidu R de 0,10 obtenu au bout de deux cycles confirme cette répartition. Il reste maintenant à déterminer de façon précise les coordonnées z . Une série d'affinements est alors effectuée en faisant varier la cote z des atomes. Le facteur R garde pour valeur 0,10, le degré de liberté supplémentaire ainsi introduit laisse la cote z des atomes pratiquement inchangée.

Nous passons dans le groupe $Bb2_1m$ où les atomes conservent par le miroir m les cotes 0 ou $\frac{1}{2}$. Un résidu R de 0,08 est obtenu au bout de deux cycles.

A partir de ce stade, nous nous sommes attachés à déterminer le facteur d'occupation des sites 2, 3 et 5. On peut remarquer la forte corrélation existant entre les paramètres d'un atome de coordonnées x, y, z noté (i) et de son homologue par le pseudo miroir en $y = \frac{1}{4}$ (ou $\frac{3}{4}$) noté (i') et de coordonnées x', y', z' voisines respectivement de $x, \frac{1}{2} - y, z$. Ceci nous a contraints à faire évoluer dans des cycles séparés les atomes (i) et les atomes (i'). Il apparaît au cours de l'affinement que la somme des multiplicateurs des sites 2, 3 et 5 qui évoluent librement conserve un sens chimique cohérent. Les sites mixtes sont occupés selon différentes proportions par des atomes de chrome et d'erbium.

Pour éclaircir définitivement ce dernier point, nous avons introduit les 1897 réflexions mesurées. Pour tous les paramètres, l'erreur statistique calculée est supérieure à la variation; cette dernière n'est donc pas significative. Le résidu R obtenu est de 0,13. Nous estimons maintenant connaître sans ambiguïté la structure.

On reprend pour l'affinement les 1076 réflexions avec $I > 3\sigma(I)$. Après introduction de facteurs

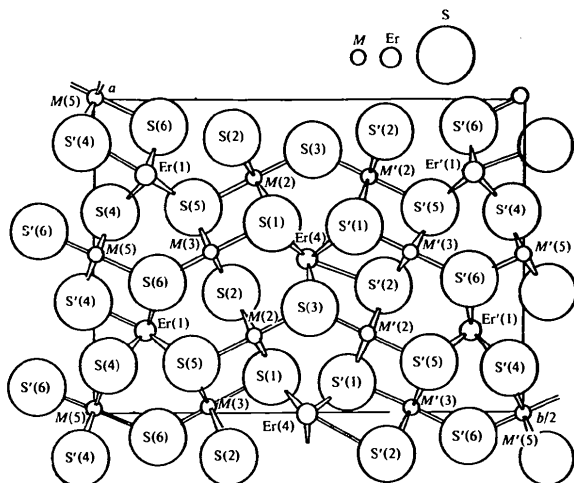
Tableau 1. Taux d'occupation, coordonnées et B_{eq} de $\text{Cr}_2\text{Er}_6\text{S}_{11}$

	Er	Cr	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
Er(4)			-0,0090 (2)	0,2528 (3)	0,5	1,6 (4)
Er(1)			0,2571 (2)	0,0630 (2)	0	1,8 (4)
Er'(1)			0,2614 (2)	0,4395 (1)	0	1,2 (3)
M(2)	0,47 (3)	0,53 (3)	0,2471 (5)	0,1869 (2)	0,5	1,4 (4)
M'(2)	0,64 (3)	0,36 (3)	0,2493 (3)	0,3211 (1)	0,5	1,9 (4)
M(3)	0,52 (3)	0,48 (3)	0,0125 (6)	0,1369 (2)	0	1,5 (4)
M'(3)	0,61 (3)	0,39 (3)	0,0139 (5)	0,3693 (2)	0	1,8 (4)
M(5)	0,76 (3)	0,24 (3)	0,0008 (7)	0,0018 (3)	0	1,7 (4)
S(6)			0,412 (1)	0,0717 (5)	0,5	2,9 (5)
S(2)			0,380 (2)	0,1618 (7)	0	1,1 (3)
S(4)			0,147 (1)	0,0174 (4)	0,5	1,0 (3)
S(5)			0,157 (1)	0,1148 (4)	0,5	2,1 (5)
S(1)			0,105 (1)	0,2048 (4)	0	2,0 (5)
S(3)			0,337 (1)	0,2503 (8)	0	2,2 (5)
S'(1)			0,102 (1)	0,3003 (8)	0	2,4 (5)
S'(2)			0,392 (1)	0,3350 (8)	0	2,6 (5)
S'(5)			0,157 (1)	0,3888 (7)	0,5	2,8 (5)
S'(6)			0,415 (1)	0,4338 (6)	0,5	1,8 (4)
S'(4)			0,146 (1)	0,4856 (6)	0,5	2,1 (5)

Tableau 2. Distances métal-soufre (Å) dans $\text{Cr}_2\text{Er}_6\text{S}_{11}$

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

Er'(1)–S(6)	2,68 (1)	Er(4)–S(1)	2,86 (1)
Er'(1)–S'(4)	2,83 (1)	Er(4)–S'(1)	2,81 (1)
Er'(1)–S'(5)	2,87 (1)	Er(4)–S(3)	2,68 (1)
Er'(1)–S(4)	2,88 (1)	Er(4)–S'(2)	2,86 (1)
Er(1)–S(6)	2,71 (1)	M(2)–S(3)	2,44 (1)
Er(1)–S(4)	2,79 (1)	M(2)–S(2)	2,62 (1)
Er(1)–S(5)	2,86 (1)	M(2)–S(1)	2,65 (1)
Er(1)–S'(4)	2,93 (1)	M(2)–S(5)	2,70 (1)
M(5)–S'(6)	2,53 (1)	M'(2)–S'(5)	2,55 (1)
M(5)–S(6)	2,65 (1)	M'(2)–S(3)	2,63 (1)
M(5)–S'(4)	2,67 (1)	M'(2)–S'(2)	2,64 (1)
M(5)–S(4)	2,68 (1)	M'(2)–S'(1)	2,73 (1)
M'(3)–S'(6)	2,53 (1)	M(3)–S(6)	2,54 (1)
M'(3)–S'(1)	2,65 (1)	M(3)–S(1)	2,58 (1)
M'(3)–S'(2)	2,66 (1)	M(3)–S(2)	2,65 (1)
M'(3)–S'(5)	2,67 (1)	M(3)–S(5)	2,71 (1)

Fig. 1. Projection de la structure de $\text{Cr}_2\text{Er}_6\text{S}_{11}$ dans le plan (001).

d'agitation thermique anisotrope le résidu R a pour valeur 0,06.* Les résultats finals sont indiqués dans les Tableaux 1 et 2. La Fig. 1 donne une projection de la structure dans le plan (001).

Description de la structure

Nous remarquons l'existence de deux types de configuration pour les atomes d'erbium:

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35260: 8 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.

(1) Les atomes Er(1), Er'(1) et Er(4) de coordinence sept sont liés à six atomes de soufre situés aux sommets d'un prisme et à un septième atome de soufre de même cote z , mais situé à une distance légèrement supérieure.

Les distances moyennes de l'atome d'erbium aux six atomes de soufre constituant le prisme sont $\langle \text{Er}(1)\text{--S} \rangle = 2,79$, $\langle \text{Er}'(1)\text{--S} \rangle = 2,79$ et $\langle \text{Er}(4)\text{--S} \rangle = 2,78$ Å donc du même ordre que les distances $\langle \text{Er--S} \rangle$ correspondantes de CrEr_2S_4 (2,77 Å) (Tomas *et al.*, 1976).

(2) Les autres atomes d'erbium partagent avec les atomes de chrome les sites octaédriques. L'examen du Tableau 2 montre pour chacun des sites mixtes que l'on ne retrouve pas la déformation observée dans les sites de CrEr_2S_4 occupés par un atome de chrome à savoir: quatre liaisons courtes et deux liaisons longues valant en moyenne respectivement 2,50 et 2,82 Å (Tomas *et al.*, 1976).

On peut signaler que dans ce dernier composé le rapport des distances chrome-soufre longues et courtes (1,13) est inférieur à celui que l'on observe dans des composés comme CrS (1,18) où l'effet Jahn-Teller se manifeste pleinement (Jelinek, 1957). Cette diminution avait été attribuée à la présence du second cation Er^{3+} dans la structure en proportion suffisante pour que le rapport n'atteigne pas sa valeur normale.

Dans le composé $\text{Cr}_2\text{Er}_6\text{S}_{11}$ les atomes d'erbium en proportion plus importante établissent des contraintes encore plus fortes qui empêchent les atomes de chrome d'occuper des sites propres. Ainsi l'effet Jahn-Teller du chrome divalent ne s'exprime pas ici comme dans CrEr_2S_4 , sans doute à cause du partage du site par l'atome de terre rare.

La distance moyenne entre les atomes de soufre est de 3,65 Å, l'écart maximal par rapport à cette valeur étant de 0,30 Å.

Références

- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* A27, 683–684.
 CHEVALIER, R. (1968). Thèse de 3ème cycle, Faculté des Sciences, Paris.
International Tables for X-ray Crystallography (1952). Tome I. Birmingham: Kynoch Press.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JELINEK, F. (1957). *Acta Cryst.* 10, 620–628.
 RIGOULT, J., TOMAS, A. & GUIDI MOROSINI, C. (1979). *Acta Cryst.* A35, 587–590.
 TOMAS, A. (1979). Thèse d'Etat, Univ. de Paris VI.
 TOMAS, A., CHEVALIER, R., LARUELLE, P. & BACHET, B. (1976). *Acta Cryst.* B32, 3287–3289.