

Structure de l'Oxysulfure de Lanthane et de Vanadium, $\text{La}_5\text{V}_3\text{O}_7\text{S}_6$

PAR JÉRÔME DUGUÉ, TIEN VOVAN ET PIERRE LARUELLE

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

(Reçu le 4 octobre 1984, accepté le 2 avril 1985)

Abstract. $M_r = 1151.76$, orthorhombic, $Pmnm$, $a = 18.004$ (7), $b = 10.270$ (3), $c = 3.814$ (2) Å, $V = 705.2$ (8) Å³, $Z = 2$, $D_x = 5.42$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 17.6$ mm⁻¹, $F(000) = 1012$, $T = 293$ K, $R = 0.030$ for 1283 observed independent reflections. The La atoms are nine-coordinated in tricapped trigonal prisms containing four O and five S atoms for La(1) and La(3), five O and four S atoms for La(2). Both V atoms are in sixfold octahedral coordination with two O and four S atoms. Vanadium valencies are discussed.

Introduction. Dans une note antérieure (Vovan, Dugué & Guittard, 1978) nous avons relaté l'existence d'une famille d'oxysulfures mixtes de chrome et de lanthanides de formule générale LCrOS_2 ($L = \text{La}$ à Sm) qui appartiennent à deux types structuraux décrits pour LaCrOS_2 et pour CeCrOS_2 (Dugué, Vovan & Villers, 1980*a,b*). Dans ces composés, le chrome est présent à l'état trivalent.

La recherche d'oxysulfures mixtes formés par d'autres éléments de transition $3d$ nous a conduits, dans le cas du vanadium, à l'isolement d'une famille de composés isotypes, observée du lanthane au néodyme dont la formule chimique $\text{L}_5\text{V}_3\text{O}_7\text{S}_6$ n'a pu être établie que par l'étude structurale (Vovan, Dugué & Guittard, 1981).

Partie expérimentale. Par analogie avec les composés du chrome, nous avons tenté de préparer un dérivé du vanadium trivalent dont la formule chimique aurait été LVOS_2 . Dans le cas du lanthane, nous avons utilisé deux méthodes de préparation: l'une partant d'un mélange d'oxyde La_2O_3 et de sulfures La_2S_3 et V_2S_3 , l'autre d'oxysulfure $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et de sulfure V_2S_3 . Ces mélanges sont chauffés à 1223 K pendant une journée en ampoule de silice vide d'air. On obtient ensuite des monocristaux en chauffant, toujours en ampoule de silice, à 1123 K pendant trois semaines, un mélange formé d'une partie de la poudre cristalline et de deux parties de bromure de potassium. Les cristaux du composé étudié sont séparés par lavage à l'eau froide; ils sont de couleur noire et se présentent sous la forme d'aiguilles allongées selon l'axe [001].

Cristal parallélépipédique, $25 \times 40 \times 300$ µm; dimensions de la maille déterminées lors de la mesure des intensités avec 14 réflexions telles que $6,86 \leq \theta \leq 14,14^\circ$; diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4; mesure des intensités: $0 < \sin\theta/\lambda < 0,787$ Å⁻¹, $0 \leq h \leq 28$, $0 \leq k \leq 16$, $0 \leq l \leq 5$; balayage $\theta/2\theta$; réflexions de contrôle des intensités: 430, 631 et 002, $\sigma(I)/I$ moyen = 0,034; nombre de réflexions indépendantes mesurées: 1588; nombre de réflexions inobservées [$I < 3\sigma(I)$]: 305; correction d'absorption avec le programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965) (facteur de transmission: 0,44 à 0,53). Choix du groupe spatial $Pmnm$: les réflexions homologues des strates d'indice l pair d'une part et des strates d'indice l impair d'autre part ayant des intensités semblables, les atomes sont localisés dans des plans parallèles, normaux à l'axe [001] et distants de $c/2$, ce qui permet d'exclure le groupe $Pmn2_1$. Localisation des atomes de lanthane par la méthode de l'addition symbolique (Germain & Woolfson, 1968) à l'aide du programme $LSAM$ (Germain, Main & Woolfson, 1971). La densité électronique obtenue à partir de l'ensemble de phases présentant la meilleure figure de mérite présente, dans l'unité asymétrique, deux pics de poids à peu près équivalents, identifiés à des atomes de lanthane. Une série d'affinements effectués en utilisant les facteurs de structure F [facteurs de diffusion atomiques corrigés de la diffusion anormale (f' et f'') publiés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); programme $ORXFLS$ (Busing, 1971)], suivis de calculs de densité électronique font apparaître successivement un troisième atome de lanthane, deux atomes de vanadium et quatre atomes de soufre. Les positions de quatre atomes d'oxygène sont déterminées sur les séries de Fourier des différences $F_o - F_c$. Affinement des paramètres de position de tous les atomes et de leurs facteurs d'agitation thermique anisotrope: $R = 0,030$, $S = 3,01$; * valeur maximale du rapport $\Delta/\sigma = 0,002$; sur

* Les listes des facteurs de structure observés et calculés et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42180: 9 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.

la dernière carte de série de Fourier des différences, la densité électronique fluctue entre $-1,1$ et $1,4 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Calcul des distances interatomiques à l'aide du programme ORFFE3 (Busing, Martin, Levy, Brown, Johnson & Thiessen, 1971).

Discussion. Les coordonnées des atomes et leurs facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1, les principales distances interatomiques dans le Tableau 2. Nous avons représenté sur la Fig. 1 la projection de la structure sur le plan (001).

Les trois atomes de lanthane possèdent des environnements neuf-prismatiques d'atomes d'oxygène et d'atomes de soufre:

	prisme	plan équatorial
La(1) et La(3)	4 S et 2 O	1 S et 2 O
La(2)	2 S et 4 O	2 S et 1 O

Les bases des prismes droits sont parallèles au plan (001). Les distances moyennes La—O d'une part et La—S d'autre part sont bien homogènes: 2,487 et 3,120 Å respectivement pour La(1), 2,508 et 3,077 Å pour La(2), et 2,448 et 3,140 Å pour La(3). Si les distances La—S correspondent à celles que nous avons observées dans LaCrO_2 (Dugué *et al.*, 1980a), les distances La—O sont par contre légèrement plus longues.

Les environnements octaédriques des atomes de vanadium V(1) et V(2) sont formés par deux atomes d'oxygène et quatre atomes de soufre. Les longueurs des liaisons V—O (1,808 à 1,884 Å) d'une part, et V—S (2,448 à 2,577 Å) d'autre part sont homogènes.

Les atomes d'oxygène ont tous des environnements tétraédriques, constitués par un atome de vanadium et trois atomes de lanthane pour O(1), O(2) et O(4), celui de O(3) n'étant formé que d'atomes de la terre rare. Quant aux polyèdres de coordination des atomes de soufre, ils sont plus divers: six-prismatiques (2V et 4La) pour S(1) et S(3), octaédrique (2V et 4La) pour S(2) et bipyramidal à base triangulaire (2V et 3La) pour S(4).

Le vanadium présentant dans ce composé la valence apparente de 3,66, nous avons cherché à définir la valence attribuable à chacun des atomes répartis sur les sites V(1) et V(2). Compte tenu des valences usuelles du vanadium et des multiplicités respectives des deux sites, l'électronneutralité du composé ne peut être réalisée que de deux façons (Tableau 3). L'étude de la longueur des liaisons ne permet pas de choisir sans ambiguïté entre ces deux possibilités. Les environnements des deux sites ont en effet une assez bonne homogénéité qui se traduit par des volumes sensiblement égaux des octaèdres de coordination: $14,8 \text{ Å}^3$ pour V(1) et $13,8 \text{ Å}^3$ pour V(2). Si l'on se fonde sur les valeurs des distances V—O calculées à partir des rayons ioniques publiés par Shannon & Prewitt (1969), dont Waltersson, Forslund, Wilhelmi, Andersson & Galy (1974) ont d'ailleurs

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives et facteurs d'agitation thermique équivalents (écart types indiqués entre parenthèses)

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i^* a_j^*$$

Site	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
La(1)	4(f)	0,13425 (3)	0,02927 (6)	0,37 (2)
La(2)	4(f)	0,08672 (3)	0,41441 (6)	0,37 (2)
La(3)	2(b)	$\frac{1}{2}$	0,76779 (8)	0,34 (2)
V(1)	2(a)	$\frac{1}{2}$	0,3120 (2)	0,45 (7)
V(2)	4(f)	0,0559 (1)	0,7527 (2)	0,48 (7)
S(1)	4(f)	0,1304 (1)	0,6459 (2)	0,6 (1)
S(2)	4(f)	0,0141 (1)	0,1475 (3)	0,5 (1)
S(3)	2(b)	$\frac{1}{2}$	0,1425 (3)	0,5 (1)
S(4)	2(b)	$\frac{1}{2}$	0,4614 (3)	0,4 (1)
O(1)	4(f)	0,1504 (4)	0,2894 (7)	0,7 (3)
O(2)	4(f)	0,0028 (4)	0,3970 (8)	0,6 (3)
O(3)	2(a)	$\frac{1}{2}$	0,904 (1)	0,6 (3)
O(4)	4(f)	0,1271 (4)	0,8870 (8)	0,6 (3)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

Environnement de La(1)		Environnement de V(1)	
La(1)—O(4 ^{ii,iii})	2,406 (5) × 2	V(1)—O(1 ^{i,x})	1,808 (8) × 2
—O(3 ⁱⁱ)	2,448 (6)	—S(4 ^{iv})	2,448 (3) × 2
—O(1 ⁱ)	2,688 (8)	—S(3 ^{i,iv})	2,582 (3) × 2
—S(3 ^{i,iv})	3,055 (2) × 2		
—S(2 ^{iv})	3,129 (2) × 2		
—S(2 ^v)	3,230 (3)		
Environnement de La(2)		Environnement de V(2)	
La(2)—O(2 ^{vi})	2,440 (5) × 2	V(2)—O(2 ^{vii})	1,865 (8)
—O(2 ^{vii})	2,520 (8)	—O(4 ^{iv})	1,884 (8)
—O(1 ^{i,vi})	2,569 (5) × 2	—S(2 ^{vii,ix})	2,505 (2) × 2
—S(4)	2,979 (1)	—S(1 ^{i,vi})	2,577 (2) × 2
—S(2 ^v)	3,036 (3)		
—S(1 ^{i,vi})	3,147 (2) × 2		
Environnement de La(3)			
La(3)—O(3 ^{i,vi})	2,366 (7) × 2		
—O(4 ^{iv,x})	2,529 (8) × 2		
—S(1 ^{i,vi,viii,x})	3,138 (2) × 4		
—S(4 ^{iv})	3,146 (4)		

Code de symétrie: (i) x, y, z; (ii) x, -1 + y, z; (iii) x, -1 + y, -1 + z; (iv) x, y, -1 + z; (v) -x, -y, 1 - z; (vi) x, y, 1 + z; (vii) x, 1 - y, 1 - z; (viii) $\frac{1}{2} - x, y, 1 + z$; (ix) -x, 1 - y, 2 - z; (x) $\frac{1}{2} - x, y, z$.

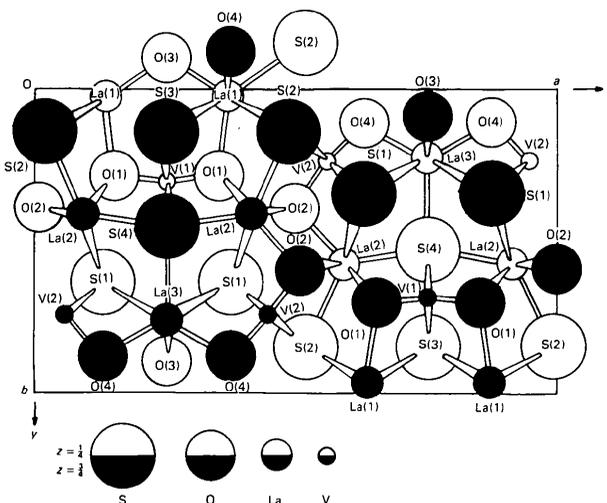


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (001).

montré qu'elles étaient en accord avec les distances observées dans divers oxydes de vanadium et vanadates, les longueurs des liaisons V—O devraient être les suivantes:

V—O (Å)	V ^{III}	V ^{IV}	V ^V
	2,02	1,97	1,92.

Or dans notre composé toutes les distances V—O sont inférieures à 1,89 Å.

Des mesures magnétiques effectuées sur des monocristaux montrent que $\text{La}_3\text{V}_3\text{O}_6\text{S}_7$ possède, entre 30 et 800 K, un comportement paramagnétique correspondant à un moment $\mu = 4,0 \mu_B$ ($1 \mu_B = 1$ Bohr magneton $\equiv 9,274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$). Si cette valeur semble en faveur de la première possibilité (Tableau 3), les deux moments magnétiques calculés nous semblent trop proches pour que l'on puisse en tirer une conclusion. De plus si la présence dans un même composé de vanadium(III) et de vanadium(IV) est bien connue (tels les oxydes $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$), nous n'avons trouvé aucun dérivé décrit qui contienne à la fois V^{III} et V^V.

Ainsi la deuxième hypothèse qui donne deux états d'oxydation proches l'un de l'autre paraît-elle plus vraisemblable. Mais d'autres méthodes d'investigation sont nécessaires pour trancher ce point.

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

Tableau 3. *Valences possibles du vanadium et moments magnétiques correspondants*

Site	Multiplcité	1ère possibilité	2ème possibilité
V(1)	2	V ^V	V ^{III}
V(2)	4	V ^{III}	V ^{IV}
Moment magnétique calculé (μ_B)		4,04	3,74

Références

- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* A27, 683–684.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1971). *ORFFE3*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 DUGUÉ, J., VOVAN, T. & VILLERS, J. (1980a). *Acta Cryst.* B36, 1291–1294.
 DUGUÉ, J., VOVAN, T. & VILLERS, J. (1980b). *Acta Cryst.* B36, 1294–1297.
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* B24, 91–96.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71–98, 148–151. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1014–1018.
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* B25, 925–946.
 VOVAN, T., DUGUÉ, J. & GUITTARD, M. (1978). *Mater. Res. Bull.* 13, 1163–1166.
 VOVAN, T., DUGUÉ, J. & GUITTARD, M. (1981). *C. R. Acad. Sci. Sér. 2*, 292, 957–959.
 WALTERSSON, K., FORSLUND, B., WILHELMI, K. A., ANDERSSON, S. & GALY, J. (1974). *Acta Cryst.* B30, 2644–2652.

Acta Cryst. (1985). C41, 1148–1152

Hf₂Ru₃Si₄ and Zr₂Ru₃Si₄ with Infinite Si-Centered Square Antiprism Columns and Infinite Ru-Centered Octahedron Columns

BY B. CHABOT AND E. PARTHÉ

Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X, Université de Genève, 24 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4, Switzerland

AND H. F. BRAUN

Département de Physique de la Matière Condensée, Université de Genève, 24 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4, Switzerland

(Received 19 February 1985; accepted 10 April 1985)

Abstract. Hf₂Ru₃Si₄: $M_r = 772.5$, monoclinic, $mC72$, $C2/c$, $a = 18.949$ (5), $b = 5.3252$ (8), $c = 13.227$ (5) Å, $\beta = 127.61$ (2)°, $V = 1057.3$ (5) Å³, $Z = 8$, $D_x = 9.705$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 501$ cm⁻¹, $F(000) = 2656$, $T = 293$ K, $wR = 0.053$ for 2915 contributing independent reflections.

Zr₂Ru₃Si₄ is isotypic: $M_r = 597.99$, $a = 18.992$ (3), $b = 5.3476$ (8), $c = 13.289$ (3) Å, $\beta = 127.73$ (1)°, $V = 1067.4$ (4) Å³, $D_x = 7.441$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha)$, $\mu = 127$ cm⁻¹, $F(000) = 2144$, $T = 293$ K, $R = 0.056$ for 1444 contributing independent reflections. The structure is characterized by infinite columns of face-joined