

SHELDRIK, G. M. (1980). Editor, *Nicolet SHELXTL Structure Determination Manual*. Nicolet XRD Corporation Cupertino, CA.

SUDARSANAN, K. (1975). *Acta Cryst.* B31, 2720–2721.

VERBIST, J. J., HAMILTON, W. C., KOETZLE, T. F. & LEHMANN, M. S. (1972). *J. Chem. Phys.* 56, 3257–3264.

*Acta Cryst.* (1985). C41, 1286–1287

## Structure du Pentabromure et Disulfure de Trinéodyme, $\text{Nd}_3\text{Br}_5\text{S}_2$

PAR M. JULIEN-POUZOL, S. JAULMES, P. LARUELLE ET C. DAGRON

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

(Reçu le 10 décembre 1984, accepté le 28 mai 1985)

**Abstract.**  $M_r = 896.36$ , orthorhombic,  $Pnma$ ,  $a = 7.186$  (1),  $b = 22.39$  (1),  $c = 6.814$  (4) Å,  $V = 1096$  (1) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m(293 \text{ K}) = 5.39$  (4),  $D_x = 5.43$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 337$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1548$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.044$  for 1372 independent observed reflections. This structure is built up of  $[\text{Nd}_4\text{S}]$  tetrahedra. These tetrahedra are linked in ribbons which are parallel to the  $a$  axis and surrounded by Br atoms. The Nd atoms found in the middle of the ribbon are bonded to four S and four Br atoms, while those at the edge are surrounded by two S and five Br atoms.

**Introduction.** Le composé  $\text{Nd}_3\text{Br}_5\text{S}_2$  a été mis en évidence, comme le composé  $\text{Nd}_4\text{Br}_6\text{S}_3$  (Rysanek, Mazurier, Laruelle & Dagron, 1980), au cours de la cristallisation de  $\text{NdBrS}$  au sein d'un bain fondu de  $\text{NdBr}_3$  vers 950 K par Dagron & Thévet (1980).

**Partie expérimentale.** Les cristaux s'altèrent facilement à l'air et nous avons dû placer le monocristal dans un capillaire scellé pour mesurer les intensités des réflexions. Le cristal utilisé se présente sous la forme d'une aiguille transparente mauve de dimensions  $30 \times 30 \times 260$  µm. Les corrections d'absorption n'ont pas été faites car l'absorption du cristal, dans les deux directions de faible épaisseur, est du même ordre de grandeur que celle produite par le tube de verre protecteur.  $D_m$  mesurée par la méthode de la balance hydrostatique en atmosphère inerte. 15 réflexions utilisées pour affiner les paramètres de la maille ( $5,7 \leq \theta \leq 11,8^\circ$ ). 2039 réflexions indépendantes enregistrées à la température ambiante (293 K) à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex,  $\sin\theta/\lambda_{\text{max}} = 0,758$  Å<sup>-1</sup> ( $10 \geq h \geq 0$ ,  $33 \geq k \geq 0$ ,  $10 \geq l \geq 0$ ). Balayage  $\omega - 2\theta$  ( $2\theta$  variant de  $2\theta_1 - 0,7^\circ$  à  $2\theta_2 + 0,7^\circ$ ,  $\theta_1$  et  $\theta_2$  étant respectivement les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du molybdène), réflexions de contrôle: 207 et 026 vérifiées toutes les cinquante

mesures, valeur de l'écart-type relatif sur l'instabilité  $\sigma_i = 0,025$ . Intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Résolution de la structure par la méthode d'addition symbolique suivant le programme de *LSAM* de Germain & Woolfson (1968) (268 valeurs de  $E$  supérieures à 1,5 retenues).

Parmi 16 solutions possibles, celle dont les figures de mérite sont les plus élevées, donne une série de Fourier où on peut identifier deux atomes lourds qui sont les atomes de néodyme. Un atome de brome, puis un de soufre et finalement deux atomes de brome ont été trouvés à partir de la densité électronique calculée avec les phases déterminées par les deux premiers atomes. Affinements réalisés à l'aide du programme *ORXFLS* de Busing (1971), facteurs de structure calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Indice résiduel  $R = 0,059$  pour les 1706 réflexions\* telles que  $I > \sigma(I)$ , l'écart-type  $\sigma(I)$  sur la mesure de l'intensité  $I$  est déduit de l'écart-type  $\sigma_c$  sur le taux de comptage et de l'écart-type relatif  $\sigma_i$  sur la variation des réflexions de référence par la relation:  $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$ .  $wR = 0,042$  avec  $w = 1/\sigma^2(F)$ ,  $S = 2,27$ ;  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,018$ . Correction de l'extinction secondaire faite à l'aide du programme de Becker & Coppens (1975) (cristal mosaïque): la distribution angulaire est gaussienne, valeur moyenne 66''. Fluctuations de la densité électronique sur la dernière carte de Fourier des différences varient de 1,9 à  $-1,6$  e Å<sup>-3</sup>.

**Discussion.** Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique équivalents isotropes des atomes.

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42254: 12 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 1. Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes

$$B_{\text{eq}} = \frac{8}{3}\pi^2 \sum U_{ij}$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Nd(1)	0,9534 (1)	$\frac{1}{4}$	0,0563 (1)	0,90 (3)
Nd(2)	0,37999 (8)	0,10300 (3)	0,05417 (9)	0,99 (2)
S	0,6663 (4)	0,1741 (1)	0,1954 (4)	0,93 (9)
Br(1)	0,6808 (2)	0,02001 (5)	0,1653 (2)	1,46 (5)
Br(2)	0,1701 (2)	$\frac{3}{4}$	0,3665 (2)	1,62 (6)
Br(3)	0,4797 (2)	0,61919 (6)	0,3512 (2)	1,50 (5)

Tableau 2. Distances interatomiques (en Å) avec écarts-type, compte tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille

Nd(1)–S	2,836 (3) × 2	Nd(2)–S	2,774 (3)
Nd(1)–Br	2,844 (3) × 2	Nd(2)–Br	2,794 (3)
Nd(1)–Br(2)	2,998 (2)	Nd(2)–Br(1)	2,950 (1)
Nd(1)–Br(3)	3,015 (2)	Nd(2)–Br(3)	2,954 (1)
Nd(1)–Br(3)	3,280 (2) × 2	Nd(2)–Br(3)	2,963 (2)
		Nd(2)–Br(1)	3,026 (2)
		Nd(2)–Br(1)	3,164 (2)

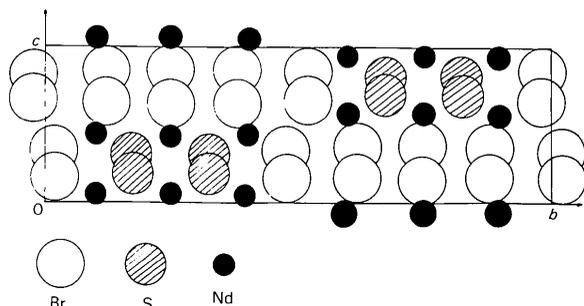
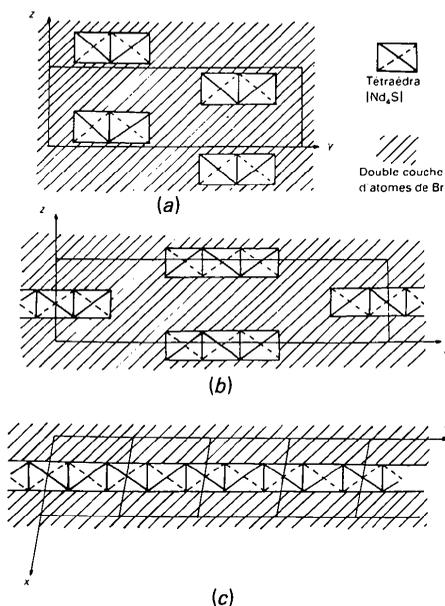


Fig. 1. Projection parallèle à [100].

Fig. 2. Comparaison schématique des structures (a)  $\text{Nd}_3\text{Br}_5\text{S}_2$ , (b)  $\text{Nd}_4\text{Br}_6\text{S}_3$  et (c)  $\text{NdBrS}$ .

La structure examinée parallèlement à  $yOz$  est formée de rubans  $[\text{Nd}_6\text{S}_2]_n$  allongés parallèlement à  $a$  et noyés dans une matrice dense d'atomes de brome (Fig. 1). Les rubans sont formés par l'assemblage de tétraèdres  $[\text{Nd}_4\text{S}]$  accolés, parallèlement à  $c$ , par une arête, et enchaînés en rubans dans la direction parallèle à  $[100]$ . Le soufre est pratiquement au centre de ces tétraèdres (Tableau 2). On retrouve des tétraèdres semblables dans la structure de  $\text{NdBrS}$  (Savigny, Adolphe, Zalkin & Templeton, 1973) où ils sont organisés en couches planes et dans la structure de  $\text{Nd}_4\text{Br}_6\text{S}_3$  (Rysanek *et al.*, 1980) où ils sont groupés en rubans triples (Fig. 2).

Ici les rubans sont doubles et on distingue aussi deux environnements différents pour les atomes de néodyme, selon qu'ils se trouvent au milieu ou à la lisière du ruban. Les atomes de néodyme  $\text{Nd}(1)$  qui sont au milieu sont liés à quatre atomes de soufre et à quatre atomes de brome.

Les atomes de néodyme  $\text{Nd}(2)$  sont à la lisière du ruban et sont entourés par deux atomes de soufre et cinq atomes de brome comme pour le  $\text{Nd}(1)$  de  $\text{Nd}_4\text{Br}_6\text{S}_3$ .

Les environnements des deux atomes de néodyme sont donc différents; l'un est un polyèdre à huit sommets, l'autre à sept sommets. Les distances  $\text{Nd}-\text{S}$  et  $\text{Nd}-\text{Br}$  sont semblables à celles qui ont été trouvées dans  $\text{NdBrS}$  et dans  $\text{Nd}_4\text{Br}_6\text{S}_3$ .

L'atome de soufre a une coordinence tétraédrique. Les atomes de brome ont une coordinence de trois ou quatre.

Les rubans contenant les atomes de soufre et de néodyme sont décalés de  $(b+c)/2$  les uns par rapport aux autres et sont séparés entre eux dans la direction  $[001]$  par une double couche d'atomes de brome semblable à celle que l'on retrouve dans les structures de  $\text{NdBrS}$  et  $\text{Nd}_4\text{Br}_6\text{S}_3$ .

La structure  $\text{Nd}_3\text{Br}_5\text{S}_2$  porte le même trait que celle de  $\text{Nd}_4\text{Br}_6\text{S}_3$ , dérivée de  $\text{NdBrS}$ , qui est un cisaillement périodique perpendiculaire au plan des feuillet. Ce cisaillement se produit tous les deux tétraèdres  $[\text{Nd}_4\text{S}]$ .

#### Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* A31, 417–425.  
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* A27, 683–684.  
 DAGRON, C. & THÉVET, F. (1980). *Ann. Chim. Fr. (Sci. Matér.)*, 5, 585–588.  
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* B24, 91–96.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 72–98. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)  
 RYSANEK, N., MAZURIER, A., LARUELLE, P. & DAGRON, C. (1980). *Acta Cryst.* B36, 2930–2932.  
 SAVIGNY, N., ADOLPHE, C., ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1532–1535.