

Structure du Sulfure d'Europium et de Cuivre Eu_2CuS_3

PAR P. LEMOINE, D. CARRÉ ET M. GUITTARD

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

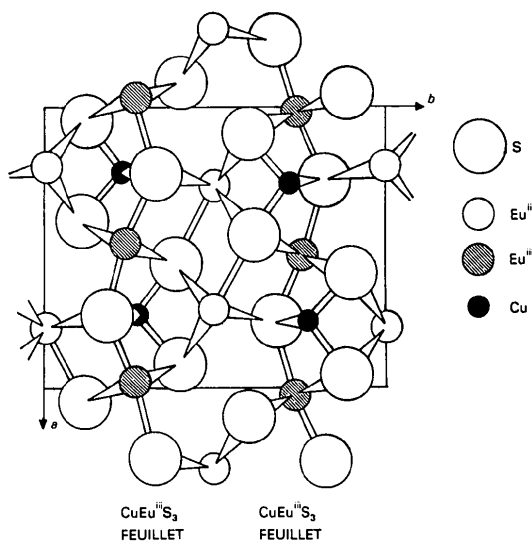
(Reçu le 21 mai 1985, accepté le 19 novembre 1985)

Abstract. $M_r = 463.65$, orthorhombic, $Pnam$, $a = 10.347$ (4), $b = 12.863$ (3), $c = 3.954$ (1) Å, $V = 526.2$ (3) Å³, $Z = 4$, $D_m = 5.7$ (1), $D_x = 5.85$ (2) Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 28.8$ mm⁻¹, $F(000) = 812$, $T = 293$ K, $R = 0.057$ for 995 independent observed reflections. Eu has two oxidation states. Eu^{II} and Eu^{III} are respectively in sevenfold and sixfold coordination. The Cu atom has a tetrahedral environment. The tetrahedra form chains parallel to the c axis. The Eu³⁺ octahedra and Cu tetrahedra are grouped to form planes perpendicular to b of general formula $\text{CuEu}^{3+}\text{S}_3$, separated by Eu^{II} atoms.

Introduction. Eu_2CuS_3 a été préparé dans le cadre de l'étude des sulfures ternaires d'europium et d'un second métal présentant une valence mixte de l'europium. Eu_2CuS_3 est obtenu par sulfuration dans un courant de sulfure d'hydrogène du mélange 4 EuS + Cu₂S en proportions stoechiométriques, à 973–1073 K. On peut également l'obtenir à partir d'une préparation obtenue par mélange de EuS, Eu₃S₄ et Cu₂S en quantités stoechiométriques, en ampoule de silice scellée sous vide chauffée à 1473 K et refroidie lentement.

Partie expérimentale. Monocristal de couleur grise, aiguille allongée parallèlement à la direction c , de dimensions $48 \times 50 \times 190$ µm, masse volumique mesurée par pycnométrie à 293 K, 15 réflexions utilisées pour affiner les paramètres de la maille, θ variant de 12,69 à 23,10°; 1309 réflexions indépendantes; $(\sin \theta)/\lambda \leq 0,80$ Å⁻¹, h 0 à 16, k 0 à 20, l 0 à 6; diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex; balayage $\omega - 2\theta$, angle $-0,7^\circ + 2\theta_1$ à $0,7^\circ + 2\theta_2$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant respectivement aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène; 995 réflexions telles que $I > 3\sigma(I)$, l'écart-type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I est déduit de l'écart-type σ_c sur le taux de comptage et de l'écart-type relatif σ_i sur la variation des réflexions de référence par la relation: $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$; écart-type relatif sur l'instabilité égal à 3,4% déterminé avec l'intensité des réflexions de référence 131 et 251 vérifiées toutes les 50 mesures; I corrigé des facteurs Lorentz–polarisation et

mise à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson; correction d'absorption réalisée au moyen du programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965), max. et min. du facteur de transmission 0,285 et 0,104; résolution de la structure effectuée en deux étapes. Localisation des atomes d'europium et de cuivre par les méthodes directes *LSAM* (Germain & Woolfson, 1968), puis recherche de la position des atomes de soufre par analyse des densités électroniques tridimensionnelles; positions atomiques introduites dans *ORXFLS* de Busing (1971); facteurs de structure calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); après plusieurs cycles d'affinement basés sur F , les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont introduits pour tous les atomes; correction de l'extinction secondaire faite à l'aide du programme de Becker & Coppens (1975); $R = 0,057$ pour les 995 réflexions indépendantes: $wR = 0,069$, $w = 1$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,52$, $\Delta\rho_{\text{max}} = (2,20, -1,70) \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à l'axe c .

Discussion. La Fig. 1 donne une projection de la structure parallèlement à l'axe *c*. Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents des atomes.* Dans le Tableau 2 ont été relevées toutes les distances interatomiques.

Cette structure contient de l'euporium ayant simultanément deux états d'oxydation que l'on peut différencier par un environnement caractéristique. En effet, l'atome d'euporium Eu(1) est entouré de six atomes de soufre, formant un octaèdre déformé. Les distances Eu(1)–S sont comprises entre 2,75 et 2,79 Å. L'euporium Eu(2) a une coordinence égale à sept. Son environnement est un prisme à base triangulaire constitué par trois atomes de soufre ($z = \frac{3}{4}$) et leurs trois homologues ($z = -\frac{1}{4}$). Dans le plan équatorial des prismes contenant l'euporium ($z = \frac{1}{2}$) se trouve un atome de soufre qui forme avec lui une liaison approximativement normale à une face latérale du prisme – les distances Eu(2)–S sont comprises entre 2,98 et 3,15 Å. L'environnement prismatique triangulaire monocapé de Eu(2) est habituel pour les dérivés de l'euporium et les distances mesurées sont caractéristiques de l'euporium divalent. La distance Eu–S moyenne autour de l'atome Eu(1) est de 2,78 Å. Cette valeur est normale pour un Eu^{3+} car elle est voisine de la longueur admise pour les rayons des ions Eu^{3+} et S^{2-} soit 2,85 Å; par contre cet environnement octaédrique est moins usuel et caractérise plutôt les derniers éléments de la famille des lanthanides soit Yb^{3+} et Lu^{3+} .

* 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 42656: 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.

Tableau 1. *Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes*

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij}$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Eu(1)	0,0171 (1)	0,7393 (1)	$\frac{1}{2}$	0,98 (2)
Eu(2)	0,7807 (1)	0,0019 (1)	$\frac{1}{2}$	1,08 (2)
Cu	0,2327 (3)	0,2228 (2)	$\frac{1}{2}$	1,14 (2)
S(1)	0,0492 (5)	0,1168 (4)	$\frac{1}{2}$	0,88 (2)
S(2)	0,4046 (5)	0,1046 (4)	$\frac{1}{2}$	0,91 (2)
S(3)	0,2628 (5)	0,8281 (4)	$\frac{1}{2}$	0,82 (2)

Tableau 2. *Distances interatomiques (Å) et écarts-type*

Eu(1)–S(2)	2,751 (4) × 2	Eu(2)–S(3)	2,982 (4) × 2
Eu(1)–S(3)	2,771 (5)	Eu(2)–S(1)	3,056 (4) × 2
Eu(1)–S(3)	2,787 (5)	Eu(2)–S(2)	3,076 (4) × 2
Eu(1)–S(1)	2,793 (4) × 2	Eu(2)–S(1)	3,147 (5)
Cu–S(1)	2,337 (6)		
Cu–S(2)	2,341 (6)		
Cu–S(3)	2,397 (4) × 2		

L'atome de cuivre présente un environnement tétraédrique; les distances Cu–S sont comprises entre 2,34 et 2,40 Å. Les tétraèdres sont liés entre eux d'une maille à l'autre, formant des chaînes parallèles à *c*. Les octaèdres de Eu^{3+} et les tétraèdres du cuivre se regroupent pour former des couches perpendiculaires à l'axe *b* de formule générale $\text{CuEu}^{3+}\text{S}_3$ et séparées entre elles par les atomes d'euporium divalent.

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* A31, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* A27, 683–684.
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* B24, 91–96.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1014–1018.

Acta Cryst. (1986). C42, 391–393

Structure de Décahydrogénéotétraarsenate de Cuivre et Isotypie dans la Série $M^{\text{II}}\text{H}_{10}(\text{AsO}_4)_4$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Cu et Zn}$)

PAR D. TRAN QUI ET M. CHIADMI

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 28 janvier 1985, accepté le 19 novembre 1985)

Abstract. $\text{CuH}_{10}(\text{AsO}_4)_4$, $M_r = 6293$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 5.392$ (3), $b = 7.632$ (4), $c = 8.298$ (5) Å, $\alpha = 105.87$ (4), $\beta = 97.63$ (3), $\gamma = 93.6$ (1)°, $V = 323.8$ Å³, $Z = 1$, $D_x = 3.23$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Ag K}\alpha) = 0.5608$ Å, $\mu = 6.62$ mm⁻¹, $F(000) = 299$, room temperature, $R = 3.9\%$ for 2158 reflections. The hydrogen