

Structure du Sulfure de Manganèse et d'Ytterbium $Mn_{2/3}Yb_{7/3}S_4$

PAR P. LEMOINE, A. TOMAS ET M. GUITTARD

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Unité Associée 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 20 avril 1991, accepté le 18 octobre 1991)

Abstract. Manganese ytterbium sulfide, $M_r = 568.55$, orthorhombic, $Bb2_1m$, $a = 12.55$ (1), $b = 12.74$ (1), $c = 3.756$ (1) Å, $V = 600.5$ (1.2) Å³, $Z = 4$, D_m (293 K) = 6.1 (1), $D_x = 6.27$ (2) Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 40.5$ mm⁻¹, $F(000) = 244$, $T = 293$ K, $R = 0.05$ for 421 observed reflections. The octahedral positions are occupied in statistical disorder by ions of divalent Mn, and divalent and trivalent Yb. Only trivalent Yb ions occupy the prismatic sites.

Introduction. Les sulfures mixtes de métaux de transition du groupe $3d$ et de terres rares sont à l'origine de nombreuses études structurales tant par diffraction des rayons X sur monocristal que par microscopie électronique. Une systématique de ces structures a été établie pour les systèmes Mn–Yb(Y)–S par Bakker & Hyde (1978) et pour le système Cr–Er–S par Tomas & Guittard (1980). Ces travaux montrent que ces composés se différencient par l'agencement des séquences 'O–P' et 'O–O–P' (O = octaèdre, P = prisme). Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'organisation de ces séquences dans le composé $MnYb_2S_4$. Les nombreux essais de cristallisation se sont révélés négatifs et nous avons alors obtenu le composé non-stoechiométrique $Mn_{2/3}Yb_{7/3}S_4$, proche de $MnYb_2S_4$, dont nous présentons ici la structure.

Partie expérimentale. Dans un four à induction et dans un courant de sulfure d'hydrogène, nous avons chauffé à 1373 K, le mélange $MnS + Yb_2S_3$. Aucune perte de poids n'est constatée. Les cristaux se sont formés au cours du chauffage de ce composé en présence de traces d'iode à 1273 K avec un gradient de 323 K, pendant 1 mois, suivi d'un refroidissement lent. Une étude à la microsonde de Castaing, réalisée sur les monocristaux obtenus, révèle l'absence d'iode et conduit à la formule $Mn_{2/3}Yb_{7/3}S_4$. Nous avons vérifié que le produit pulvérulent peut être obtenu en chauffant le mélange ($\frac{2}{3}MnS + \frac{10}{9}Yb_2S_3$) dans un four à induction, jusqu'à 1373 K, puis en ajoutant à la préparation obtenue $\frac{1}{3}Yb$ et enfin en portant l'ensemble, mis en ampoule de silice scellée sous vide,

à 1473 K; une trempe faisant suite. Les diffractogrammes de poudre expérimental et synthétique sont identiques.

Monocristal utilisé: couleur grise, ayant la forme d'une plaquette triangulaire, de dimensions $10 \times 70 \times 130 \times 140$ µm. Masse volumique D_m mesurée par pycnométrie. 15 réflexions utilisées pour affiner les paramètres de la maille ($11,61 \leq 2\theta \leq 24,76^\circ$). 645 réflexions indépendantes enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex; $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 0,757$ Å⁻¹; $0 \leq h \leq 19$, $0 \leq k \leq 19$, $0 \leq l \leq 6$; balayage $\omega - 2\theta$, 2θ variant de $2\theta_1 - 0,7$ à $2\theta_2 + 0,7^\circ$, 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. 421 réflexions telles que $I > 3\sigma(I)$ sont conservées; 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 σ_i sur la variation des réflexions de référence par la relation $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$; réflexions de contrôle (600, 040, 002) vérifiées toutes les 50 mesures, $\sigma_i = 0,021$. Intensités corrigées des facteurs de Lorentz–polarisation et mises à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson; faciès du cristal affiné à l'aide du programme *FACIES* (Rigoult, Tomas & Guidi-Morosini, 1979), correction d'absorption réalisée au moyen du programme de Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965), valeur maximale et minimale du facteur de transmission respectivement égales à 0,326 et 0,162. Résolution de la structure effectuée à partir du modèle de MnY_2S_4 (Chevalier, 1968), ce qui est suggéré par l'analogie des paramètres et l'identité du groupe d'espace; ces positions atomiques sont introduites dans le programme *ORXFLS* de Busing (1971) (ordinateur utilisé: Sperry 1100). Facteurs de structure calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV). Détermination des facteurs d'occupation des deux sites octaédriques mixtes en laissant évoluer librement mais dans des cycles séparés, les multiplicateurs de chacun des atomes; leur somme, correspondant à une position totalement occupée, reste constante. Ces deux sites

présentent la même répartition atomique [$\frac{1}{3}\text{Mn}^{2+}$, $\frac{1}{6}\text{Yb}^{2+}$, $\frac{1}{2}\text{Yb}^{3+}$], qui vérifie l'équilibre des charges. Les affinements sont basés sur F ; les multiplicateurs sont fixés aux valeurs précédemment déterminées. En raison de la forte corrélation existant entre les deux sites octaédriques mixtes, leurs paramètres atomiques évoluent dans des cycles différents. Les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont introduits pour tous les atomes. L'extinction secondaire est corrigée, elle est sensiblement isotrope, de type I défini par Becker & Coppens (1975): cristal mosaïque, avec distribution angulaire gaussienne autour de la valeur moyenne ($0,79 \times 10^1$). $R = 0,051$ pour les 421 réflexions indépendantes conservées, $wR = 0,062$, $w = 1$, $S = 0,45$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,056$, $\Delta\rho_{\max} = (-2,25, 2,16) \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

Discussion. La Fig. 1 représente une projection de la structure parallèlement à la direction c . Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents sont donnés dans le Tableau 1, les distances métal—soufre dans le Tableau 2.*

Nous remarquons l'existence de deux types de polyèdres de coordination pour les cations d'ytterbium et de manganèse:

(1) Les sites octaédriques $M(1)$ et $M(2)$ sont respectivement occupés par $\frac{1}{3}\text{Mn}^{2+} + \frac{1}{6}\text{Yb}^{2+} + \frac{1}{2}\text{Yb}^{3+}$. La moyenne des distances métal—soufre pour chacun de ces sites (2,66 Å) est en bon accord avec celle obtenue en effectuant la somme des rayons ioniques (Shannon, 1976): $\text{Mn}^{2+}(\text{VI})\text{—S}^{2-}$ 2,67,

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 54793: 5 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

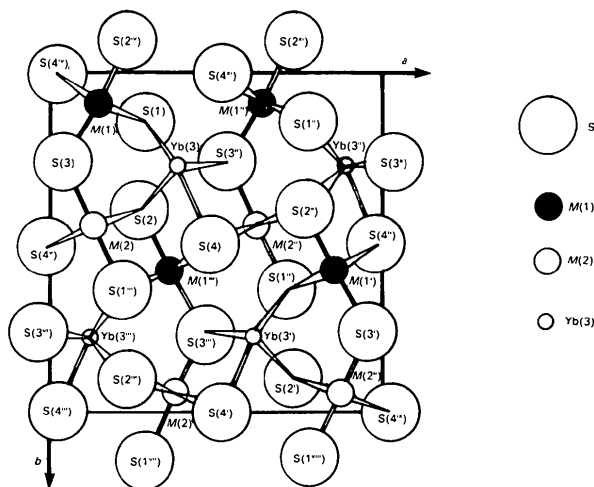


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à l'axe c .

Tableau 1. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalent (Å^2) avec leurs écarts-type entre parenthèses

$$B_{\text{eq}} = (8\pi^2/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j.$$

	x	y	z	B_{eq}
Mn(1)	0,1418 (2)	0,0841 (3)	0,0	0,78 (9)
Yb(1) ³⁺	0,1418 (2)	0,0841 (3)	0,0	0,78 (9)
Yb(1) ²⁺	0,1418 (2)	0,0841 (3)	0,0	0,78 (9)
Mn(2)	0,1250 (3)	0,4459 (3)	0,0	0,82 (9)
Yb(2) ³⁺	0,1250 (3)	0,4459 (3)	0,0	0,82 (9)
Yb(2) ²⁺	0,1250 (3)	0,4459 (3)	0,0	0,82 (9)
Yb(3)	0,3844 (2)	0,2783 (3)	0,0	0,87 (7)
S(1)	0,284 (1)	0,138 (1)	0,5	1,0 (4)
S(2)	0,269 (1)	0,398 (1)	0,5	1,0 (4)
S(3)	0,037 (1)	0,263 (1)	0,0	1,3 (4)
S(4)	0,485 (1)	0,501 (1)	0,0	1,2 (4)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) avec leurs écarts-type entre parenthèses

Site 1: $M(1) = [\frac{1}{3}\text{Mn}^{2+} + \frac{1}{6}\text{Yb}^{2+} + \frac{1}{2}\text{Yb}^{3+}]$

$M(1)\text{—S}(2'')$	2,625 (15)
$M(1)\text{—S}(3)$	2,628 (16)
$M(1)\text{—S}(4'')$	2,676 (9) \times 2
$M(1)\text{—S}(1)$	2,678 (11) \times 2

Site 2: $M(2) = [\frac{1}{3}\text{Mn}^{2+} + \frac{1}{6}\text{Yb}^{2+} + \frac{1}{2}\text{Yb}^{3+}]$

$M(2)\text{—S}(3)$	2,578 (16)
$M(2)\text{—S}(4')$	2,669 (9) \times 2
$M(2)\text{—S}(2)$	2,674 (12) \times 2
$M(2)\text{—S}(1''')$	2,698 (15)

Site 3: Yb(3)

Yb(3)—S(3 ^{iv})	2,693 (10) \times 2
Yb(3)—S(2)	2,820 (12) \times 2
Yb(3)—S(1)	2,885 (11) \times 2
Yb(3)—S(4)	3,108 (16)

Code de symétrie: (nul) x, y, z ; (i) $1 - x, \frac{1}{2} + y, z$; (ii) $x + \frac{1}{2}, y, z + \frac{1}{2}$; (iii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$; (iv) $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$; (v) $-\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$; (vi) $-x, \frac{1}{2} + y, z$; (vii) $x, 1 + y, z$; (viii) $x + \frac{1}{2}, 1 + y, z + \frac{1}{2}$; (ix) $\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$; (x) $1 + x, y, z$; (xi) $1 - x, y - \frac{1}{2}, z$.

$\text{Yb}^{3+}(\text{VI})\text{—S}^{2-}$ 2,71 et $\text{Yb}^{2+}(\text{VI})\text{—S}^{2-}$ 2,86 Å. Du fait des valeurs relativement proches de leurs rayons ioniques, les cations Yb^{3+} et Yb^{2+} partagent le site octaédrique du cation Mn^{2+} vraisemblablement en désordre statistique du fait de l'absence de taches supplémentaires et de diffusion observées en dehors des réflexions de Bragg dans le réseau réciproque.

Ces environnements octaédriques se rencontrent habituellement pour ces éléments dans leurs sulfures avec des longueurs de liaison du même ordre. On retrouve ainsi dans CdYb_2S_4 (Tomas, Vovan, Guittard, Flahaut & Guymont, 1985): $\text{Yb}^{3+}(\text{VI})\text{—S}^{2-}$ 2,68 Å et dans $\text{Yb}_{18}\text{In}_{7,33}\text{S}_{36}$ (Lemoine, Tomas, Carré, Guittard & Likforman, 1989): $\text{Yb}^{3+}(\text{VI})\text{—S}^{2-}$ 2,65 Å.

(2) Le site $M(3)$ occupé par le cation Yb^{3+} est prismatique à base triangulaire avec une septième liaison équatoriale. La moyenne des longueurs des six liaisons reliant le cation Yb^{3+} aux sommets du prisme (2,80 Å) correspond sensiblement à la somme

des rayons ioniques (Shannon, 1976): Yb³⁺(VII)—S²⁻ 2,76 Å. Comme habituellement, la septième liaison Yb—S 3,11 Å est significativement plus longue. Bien que ce type de configuration se retrouve aussi dans le composé CeYb₃S₆ (Rodier & Laruelle, 1973) avec des distances du même ordre de grandeur (2,67 à 2,88 Å), il est relativement peu répandu dans les sulfures où l'ytterbium possède de préférence un environnement octaédrique.

Cette structure peut donc être considérée comme constituée de colonnes de prismes à section triangulaire, perpendiculaires au plan *ab* et reliées entre elles par des rubans plans d'octaèdres. Si les symboles 'O' et 'P' représentent respectivement un octaèdre et un prisme, cet enchaînement correspond au motif O—O—P (Fig. 1). En désignant les atomes de manganèse et d'ytterbium par le symbole *M*, on peut faire correspondre au motif O—O—P, la formule chimique M₃S₄.

Cette structure présente donc des caractères analogues à celles des sulfures ternaires de terres

rars (Er, Yb) et de métaux de transition du groupe 3d (Cr, Mn) précédemment étudiées.

Références

- BAKKER, H. & HYDE, B. G. (1978). *Philos. Mag. A*, **38**, 615–628.
 BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 CHEVALIER, R. (1968). Thèse de troisième cycle. Université Paris VI, France.
 LEMOINE, P., TOMAS, A., CARRÉ, D., GUITTARD, M. & LIKFORMAN, A. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 1858–1861.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 RIGOLI, J., TOMAS, A. & GUIDI-MOROSINI, C. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 587–590.
 RODIER, N. & LARUELLE, P. (1973). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **96**, 30–36.
 SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
 TOMAS, A. & GUITTARD, M. (1980). *Mater. Res. Bull.* **15**, 1547–1556.
 TOMAS, A., VOVAN, T., GUITTARD, M., FLAHAUT, J. & GUYMONT, M. (1985). *Mater. Res. Bull.* **20**, 1027–1030.

Acta Cryst. (1992). **C48**, 776–779

Structure of Cobalt Sulfate Tetrahydrate

BY THOMAS KELLERSOHN*

Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, University of Uppsala, PO Box 531, S-75121 Uppsala, Sweden

(Received 20 September 1991; accepted 11 October 1991)

Abstract. Cobalt(II) sulfate tetrahydrate-*d*₈, CoSO₄·4D₂O, mineralogical name apowite, *M_r* = 235.10, monoclinic, *P*2₁/*n*, *a* = 5.952 (1), *b* = 13.576 (2), *c* = 7.908 (1) Å, β = 90.53 (1)°, *V* = 638.90 Å³, *Z* = 4, *D_x* = 2.444 Mg m⁻³, λ(Mo Kα) = 0.71073 Å, μ = 2.990 mm⁻¹, *F*(000) = 460, *T* = 295 K, *R*(*F*) = 0.0217 for 2637 unique observed reflections. The title compound belongs to the rozenite group of minerals. The characteristic structural units are [Co₂(SO₄)₂(D₂O)₈] heteropolyhedral clusters which are linked by hydrogen bonds of medium strength. One of the water molecules is very asymmetrically bonded, with one H (D) atom being involved in a long bifurcated hydrogen bond.

Introduction. The hydrates of many sulfates of divalent metal ions have been well known and com-

prehensively characterized for a long time. However, this is not fully true for the corresponding cobalt compounds, possibly owing to the limited stability of almost all these hydrates. The structure of the hexahydrate has been solved and refined by single-crystal X-ray methods (Zalkin, Ruben & Templeton, 1962; Elerman, 1988). Very recently, the structure of the heptahydrate has been reported (Kellersohn, Delaplane & Olovsson, 1991). The monohydrate has so far only been characterized by powder methods (Boyat & Bassi, 1963; Le Fur, Boyat & Bassi, 1966; Oswald, 1965).

Our knowledge of the tetrahydrate has until now been very limited: CoSO₄·4H₂O has been reported to be a metastable phase in the CoSO₄/H₂SO₄/H₂O system (Rohmer, 1939), but it occurs during the dehydration of the hepta- and hexahydrates (Guenot, Manoli & Bregeault, 1969). It was prepared by Hammel (1939), who also described a powder photograph and reported approximate lattice param-

* Permanent address: Anorganische Chemie I, Universität GH Siegen, PO Box 101240, D-5900 Siegen, Germany.