

Br(2), 3.23 and 3.21 Å respectively, indicate normal hydrogen bonds (Hamilton & Ibers, 1968). The distances between the water oxygen atom O(39) and the bromide ions Br(1) and Br(2¹) are close to the weighted average of 3.34 Å obtained by Clark (1963) in a review of hydrated compounds. The bromide ion Br(1) also accepts a hydrogen atom of the quaternary nitrogen atom N(38ⁱⁱⁱ), at a distance of 3.33 Å. The distance of 2.89 Å between the quaternary nitrogen N(1) and the water oxygen O(39) also indicate a hydrogen bond (Clark, 1963).

Some calculated mean planes and their relationships to one another are given in Table 9. The five-membered

ring *D* adopts the envelope conformation, atoms C(35), C(36), C(37) and N(38) are coplanar within ± 0.013 and atom C(34) is 0.635 Å out of the plane.

Among the possible four-atom planes for the five-membered ring *A*, the set N(1), C(2), C(3) and C(4) exhibits the smallest deviation from a least-squares plane, ± 0.048 Å. C(5) has a 'normal' deviation of 0.575 Å from the plane. This departure from the ordinary envelope form of the ring is presumably an effect of intermolecular contacts and, especially, of the hydrogen bond N(1)–O(39).

The authors wish to express their sincere gratitude to Professor Peder Kierkegaard for his stimulating interest in this work. Our thanks are also due to Dr Kurt Leander for the supply of crystals. Dr Don Koenig who corrected the English of this paper is cordially thanked.

The present investigation has received financial support from the Tri-Centennial Fund of the Bank of Sweden and from the Swedish Natural Science Research Council.

References

- BIRNBAUM, K. G. & FERGUSON, G. (1969). *Acta Cryst.* **25**, 720–730.
 CLARK, J. R. (1963). *Rev. Pure Appl. Chem.* **13**, 50–90.
 ELANDER, M., LEANDER, K., ROSENBLUM, J. & RUUSA, E. (1973). *Acta Chem. Scand.* In the press.
 FREEMAN, A. J. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 261–271.
 GANTZEL, P. K., SPARKS, R. A. & TRUEBLOOD, K. N. (1966). *IUCr World List of Crystallographic Computer Programs*, 2nd ed., program 384.
 HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: Benjamin.
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.
 HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737–1752.
 LIDE, D. R. (1962). *Tetrahedron*, **17**, 125–134.
 PILOTTI, A.-M. (1971). *Acta Cryst.* **27**, 887–892.
 SINGH, P. & AHMED, F. R. (1969). *Acta Cryst.* **25**, 1901–1910.

Table 9. *Least-squares planes and deviations*

The planes are described in terms of axes (*m, n, p*) having $m||a^*$, $n||b$ and $p||c$. The atoms indicated with asterisks were omitted from the calculations of the least-squares planes.

Plane <i>A</i>	$-0.1177m + 0.9876n - 0.1034p = 2.7691$
Plane <i>B</i>	$0.3065m + 0.9514n - 0.0281p = 6.8397$
Plane <i>C</i>	$0.8036m - 0.4982n - 0.3257p = 3.9546$
Plane <i>D</i>	$0.8281m + 0.0673n + 0.5565p = 8.5130$
Plane <i>E</i>	$0.7166m + 0.1471n + 0.6817p = 9.7799$
Plane <i>F</i>	$0.5897m + 0.7616n - 0.2688p = 7.3451$

Deviations from planes

Plane <i>A</i>		Plane <i>B</i>		Plane <i>C</i>	
N(1)	0.031 Å	N(1)*	-0.689 Å	C(11)	-0.012 Å
C(2)	-0.048	C(5)	0.008	C(12)	-0.009
C(3)	0.048	C(6)	-0.008	C(13)	0.019
C(4)	-0.031	C(7)*	0.645	C(14)	-0.009
C(5)*	-0.575	C(9)	0.008	C(15)	-0.013
		C(17)	-0.008	C(16)	0.023
Plane <i>D</i>		Plane <i>E</i>		Plane <i>F</i>	
C(34)*	0.635 Å	C(22)	0.000 Å	C(24)	0.045 Å
C(35)	0.009	C(23)	0.000	C(25)	-0.033
C(36)	-0.013	C(31)*	0.679	C(26)	0.002
C(37)	0.013	C(33)	0.000	C(27)	0.016
N(38)	-0.008	C(34)	0.000	C(28)	-0.002
		N(38)*	-0.684	C(29)	-0.028

Angles between normals to the planes

$\angle AB$	11.9°	$\angle BC$	76.3°
$\angle DE$	10.7	$\angle EF$	69.4

Acta Cryst. (1973). **B29**, 1567

Structure Cristalline de YSF (β)

PAR N. RYSANEK ET O. LOYE

Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Université Paris V,
4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France

(Reçu le 31 janvier 1973, accepté le 8 mars 1973)

The crystal structure of YSF(β) has been determined from three-dimensional X-ray diffractometer data and refined by least-squares methods to an *R* index of 5.1%. The compound crystallizes in the hexagonal space group $P6_3/mmc$ with $Z = 4$; lattice parameters are $a = 4.062$ and $c = 16.693$ Å. The structure of YSF(β) consists of compact layers (YF₂) and (YS₂) parallel to plane (001).

Introduction

L'étude cristallographique de YSF(β) fait partie d'une étude plus vaste portant sur les halogénosulfures de

terres rares. Dagrón & Thévet (1971) ont mis en évidence des composés de formule LSX où X = F, Cl, Br, I. Ces composés appartiennent à différents types cristallins dont les structures ont été étudiées au labora-

toire: CeSI par Etienne (1969), SmSI par Savigny, Laruelle & Flahaut (1973), NdSBr par Savigny, Zalkin, Adolphe & Templeton (1973), ErSCl par Sfez & Adolphe (1973). Dagron & Thévet (1971) ont montré sur des diagrammes de Debye et Scherrer que YSF (β) possède la même structure que certaines autres phases des fluorosulfures des terres rares lourdes: HoSF (β), ErSF (β), YbSF, LuSF. Dagron a également observé des composés de ce type parmi les fluoroséléniures des lanthanides lourds LSeF où L = Tm, Yb, Lu.

Préparation

Les cristaux de YSF (β) sont préparés suivant les techniques décrites par Dagron & Thévet (1971) par union directe du sulfure Y_2S_3 et du fluorure YF_3 . Le mélange équimoléculaire est comprimé puis chauffé dans un creuset de graphite contenu dans une ampoule de silice scellée sous vide. La réaction a lieu vers 1200°C. Par trempe, on obtient des cristaux blanc-crème, transparents, bien développés de forme allongée.

Données cristallographiques

Le cristal utilisé est un monocristal de forme parallélépipédique de 180 μm longueur, 160 μm de largeur et 70 μm d'épaisseur. L'étude par les méthodes de Weissenberg et de précession révèle un axe sénaire et une maille hexagonale dont les paramètres sont: $a = 4,602 \pm 0,002$, $c = 16,693 \pm 0,002$ Å.

Seules les réflexions $hh2hl$: $l = 2n$ sont observées, ce qui est compatible avec les groupes spatiaux $P\bar{6}2c$, $P6_3mc$ et $P6_3/mmc$ dans le groupe de Laue $6/mmm$. D'autre part, nous observons que les réflexions fortes sont toutes du type:

$$hkil \text{ avec } \begin{cases} h-k=3n \\ l=2n \end{cases}$$

ce qui montre que les atomes d'yttrium sont dans les positions spéciales $2(c)$, $2(d)$ ou $4(f)$ du groupe centrosymétrique ou dans la position $2(b)$ du groupe $P6_3mc$. En introduisant 4 masses formulaires par maille, nous sommes conduits à adopter une masse volumique calculée de 3,97 g cm^{-3} , en bon accord avec la masse volumique expérimentale: 3,93 g cm^{-3} à 20°C.

Mesures, détermination de la structure

Les mesures d'intensité sont effectuées au diffractomètre XRD-6 General Electric avec la radiation $K\alpha$ du molybdène. Les mesures sont corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et d'absorption, puis mises en échelle absolue par la méthode de Wilson.

La structure est résolue par la méthode de l'atome lourd. Les pics intenses de la fonction de Patterson permettent de déterminer les positions des atomes d'yttrium et de soufre. Un affinement par la méthode des moindres carrés est alors effectué sur UNIVAC 1108 avec le programme de Busing, Martin & Levy

(1962). Cet affinement, dans le groupe centré $P6_3/mmc$ conduit à une valeur de l'indice d'incertitude:

$$R = \frac{\sum ||F_o| - k|F_c||}{\sum |F_o|} = 0,10.$$

Une série de Fourier est calculée avec les facteurs de structure observés et les phases données par les contributions de l'yttrium et du soufre. Les atomes de fluor apparaissent. Nous introduisons les atomes de fluor dans l'affinement ce qui conduit à une valeur de l'indice d'incertitude $R = 0,07$. Nous donnons alors aux atomes des facteurs d'agitation thermique anisotrope b_{ij} intervenant dans l'expression

$$\exp [-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + 2b_{12}hk + 2b_{13}hl + 2b_{23}kl)].$$

Dans les positions particulières où se trouvent les atomes, on a:

$$b_{22} = b_{11} = 2b_{12} \text{ et } b_{13} = b_{23} = 0.$$

En donnant aux atomes des facteurs d'agitation thermique anisotrope, la valeur de l'indice R atteint 0,051 pour les 107 réflexions indépendantes mesurées. Les

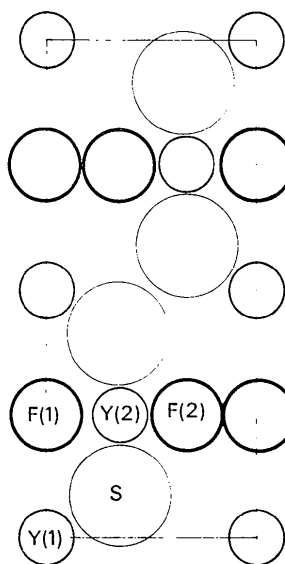


Fig. 1. Vue de la structure dans le plan diagonal (110).

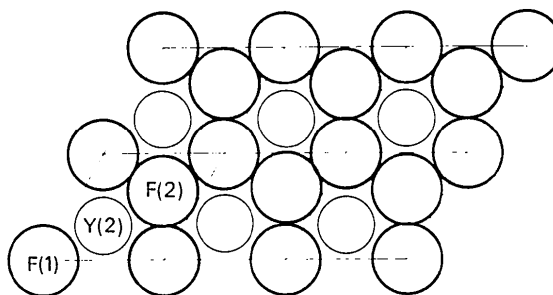


Fig. 2. Couche plane (YF₂) dans le plan $z = \frac{1}{4}$.

valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique sont groupées dans le Tableau 1, les écarts-types sur les différents paramètres sont donnés entre parenthèses.*

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope de YSF (β)*

Position		x	y	z	b_{11}	b_{33}
2(a)	Y(1)	0	0	0	0,015 (1)	0,0030 (2)
2(c)	Y(2)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0,047 (2)	0,0014 (2)
4(f)	S	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,0852 (4)	0,031 (3)	0,0015 (3)
2(b)	F(1)	0	0	$\frac{1}{3}$	0,081 (2)	0,009 (2)
2(d)	F(2)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	0,09 (3)	0,009 (2)

Description de la structure

La structure de YSF (β) est une structure en feuillets. On observe l'alternance de couches planes (YF₂) et de feuillets (YS₂). (Fig. 1.). Dans les couches planes (YF₂), Y(2) est au centre d'un hexagone régulier formé par les atomes de fluor F(1) et F(2), à une distance 2,39 Å de F(1) et 2,40 Å de F(2). Les atomes de fluor F(1) et F(2) sont au centre de triangles équilatéraux formés par les atomes d'yttrium. (Fig. 2). Dans les feuillets (YS₂), les atomes de soufre forment des arrangements du type hexagonal compact; l'atome d'yttrium Y(1) en occupe les sites octaédriques et possède donc la coordination 6; la distance Y(1)-S: 2,75 Å correspond à celle calculée à partir des rayons ioniques de l'yttrium et du soufre:

$$(0,92 + 1,84 = 2,76 \text{ \AA}).$$

Chaque atome de soufre est au centre d'un tétraèdre régulier formé par les atomes d'yttrium Y(1) et Y(2). Ces tétraèdres, dont un atome Y(2) appartient à la couche (YF₂), assurent la cohésion entre les deux types de feuillets (YF₂) et (YS₂).

* La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à la National Lending Library, Angleterre (Publication Supplémentaire No. SUP 30085. On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester-CH1 1NZ, Angleterre.

Les distances interatomiques sont données dans le Tableau 2. La structure de YSF (β) présente un caractère feuilleté que l'on retrouve dans toutes les structures connues des halogénosulfures de terres rares décrites par Dagrón & Thévet (1971). Mais, jusqu'à présent, nous avons toujours observé des groupements compacts terre rare-halogène séparés par une couche simple ou double du second métalloïde. Ici, l'yttrium appartient aux deux couches, il participe aux groupements (YF₂) et (YS₂) avec la coordination 8 pour Y(2) et la coordination 6 pour Y(1).

Tableau 2. *Distances interatomiques*

Y(2)-F(2)	2,402 Å	Y(1)-S	2,752 Å
Y(2)-F(1)	2,392	S-S	3,671
F(1)-F(2)	2,429	Y(2)-S	2,750
		F(1)-S	3,624
		F(2)-S	3,630

Lorsqu'on parcourt, du lanthane au lutétium, la série des fluorosulfures, on observe une évolution dans la disposition relative des deux métalloïdes par rapport au métal. Avec les lanthanides légers, le métal paraît s'associer principalement avec l'un des deux métalloïdes. La dissymétrie tend à disparaître dans les lanthanides lourds dont la structure est celle de YSF (β). On observait déjà cette évolution dans les bromosulfures et les iodurosulfures de terres rares, sans cependant arriver jusqu'au partage en deux fractions égales de la terre rare entre les feuillets fluorés et les feuillets de soufre.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. D. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM 305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- DAGRÓN, C. & THÉVET, F. (1971). *Ann. Chim.* **6**, 67-81.
- ETIENNE, J. (1969). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **92**, 134-140.
- SAVIGNY, N., LARUELLE, P. & FLAHAUT, J. (1973). *Acta Cryst.* **B29** 345-347.
- SAVIGNY, N., ZALKIN, A., ADOLPHE, C. & TEMPLETON, D. H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**. Sous presse.
- SFEZ, G. & ADOLPHE, C. (1973). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* A paraître.