

- KHITROVA, V. I. & PINSKER, Z. G. (1962). *Sov. Phys. Crystallogr.* **6**, 712–719.
- MERLO, F. (1976). *J. Less-Common Met.* **50**, 275–278.
- PARTHÉ, E. & MOREAU, J. M. (1977). *J. Less-Common Met.* **53**, 1–24.
- PEARSON, W. B. (1972). *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. New York: Wiley-Interscience.
- SCHOB, O. & PARTHÉ, E. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 214–224.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 1291–1294

Etude Structurale des Oxysulfures de Chrome(III) et de Terres Rares.

I. Structure de l'Oxysulfure LaCrOS₂

PAR JÉRÔME DUGUÉ, TIEN VOVAN ET JACQUES VILLERS

Laboratoire de Physique et Laboratoire de Chimie Minérale Structurale (Laboratoire 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 10 juillet 1979, accepté le 21 janvier 1980)

Abstract

LaCrOS₂ is orthorhombic, space group *Pbnm*, with unit-cell constants $a = 11.193$ (6), $b = 8.398$ (2), $c = 3.704$ (3) Å, $Z = 4$, $D_m = 5.2$ (1), $D_x = 5.16$ Mg m⁻³. The crystal structure has been solved from four-circle diffractometer data by Patterson and Fourier syntheses, and refined by the least-squares method to a final *R* value of 0.024 for 961 observed structure factors. The La is nine-coordinated in tricapped trigonal prisms containing three O and six S atoms; the Cr is six-coordinated in octahedra formed by one O and five S atoms. The structure has a three-dimensional arrangement and can be regarded as being built up from layers of [LaO₃S₆] polyhedra alternating with layers of [CrOS₅] octahedra. In the [CrOS₅] layers, two octahedra are bonded sharing an S–S edge.

Introduction

Dans une note antérieure (Vovan, Dugué & Guittard, 1978) nous avons relaté l'existence d'une famille d'oxysulfures mixtes de formule générale $L\text{CrOS}_2$ ($L = \text{La à Sm}$). Ces composés appartiennent à deux types cristallins différents: l'un est propre au lanthane, l'autre ne s'observe qu'avec les autres lanthanides, du cérium au samarium. Dans le présent article nous décrivons la structure cristalline de l'oxysulfure LaCrOS₂.

Préparation

Nous préparons cet oxysulfure à partir d'un mélange d'oxyde La₂O₃ et des sulfures La₂S₃ et Cr₂S₃, en

proportion correspondant à la formule LaCrOS₂, chauffé pendant une journée à 1223 K en ampoule de silice vidée d'air et scellée, puis recuit vers 1000 K pendant une semaine.

Des monocristaux ont été obtenus en chauffant la poudre cristalline avec du bromure de potassium, toujours en ampoule de silice, à la température de 1123 K pendant un mois. Après lavage à l'eau froide on recueille des cristaux dont le diagramme de Debye et Scherrer est identique à celui de la poudre initiale.

Données cristallographiques

Ces cristaux se présentent sous la forme de petites plaquettes transparentes, de couleur rouge sombre, allongées suivant la direction [001]. Les clichés d'oscillation et de Weissenberg révèlent une symétrie orthorhombique; les valeurs des paramètres du réseau ont été affinées par la méthode des moindres carrés sur 24 réflexions intenses mesurées à l'aide d'un diffractomètre.

Les extinctions systématiques sont caractéristiques des deux groupes spatiaux *Pbnm* et *Pbn2₁*, permutations respectives des groupes *Pnma* et *Pna2₁* de *International Tables for X-ray Crystallography* (1969).

Détermination de la structure

Nous avons choisi un cristal de forme sensiblement aciculaire (30 × 35 × 200 μm) pour réduire les effets de l'absorption ($\mu = 16$ mm⁻¹ pour la radiation Mo K α).

Les intensités de 1304 réflexions indépendantes sont enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique à © 1980 International Union of Crystallography

quatre cercles Nonius CAD-4 (monochromateur à lame de graphite) avec un balayage en $\omega-2\theta$ d'amplitude $s = 0,8^\circ + 0,35^\circ \text{tg } \theta$ ($1^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$). Nous ne conservons que les 961 réflexions dont les intensités mesurées I sont telles que $I > 3\sigma(I)$, l'écart type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I étant déduit de l'écart type σ_c sur le taux de comptage et de l'écart type relatif σ_i sur l'instabilité, égal à 0,039, par la relation: $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$. Ces intensités sont alors corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

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 situés dans des plans distants de $c/2$. Le groupe spatial $Pbnm$ possédant seul de tels miroirs nous pouvons exclure le groupe $Pbn2_1$. De plus les indices des réflexions intenses ne vérifiant pas en général la relation $h + k = 2n$, seule convient pour la terre rare la position 4(c) du groupe choisi. Le calcul de la fonction de Patterson $P(u,v,w)$ confirme ces hypothèses: on n'observe aucun pic en dehors des sections $w = 0$ et $w = \frac{1}{2}$.

De l'étude de cette fonction nous déduisons la position de l'atome de lanthane. Après affinement des coordonnées x et y de cet atome, nous calculons la carte de densité électronique de la section $z = \frac{1}{4}$ sur laquelle nous localisons quatre pics dont les poids correspondent respectivement à un atome de chrome, deux atomes de soufre et un atome d'oxygène. L'affinement des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique isotrope B des cinq atomes, effectué à l'aide du programme ORXFLS 3 (Busing, Martin, Levy, Ellison, Hamilton, Ibers, Johnson & Thiessen, 1971) utilisant les facteurs de diffusion atomique publiés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) (les calculs tenant compte de la diffusion anormale), en quelques cycles le résidu R prend la valeur 0,026.

En remplaçant alors les scalaires B de tous les atomes par les composantes tensorielles U_{ij} des facteurs d'agitation thermique anisotrope, deux cycles d'affinement permettent d'aboutir à une valeur finale du résidu R égale à 0,024 pour 961 réflexions.* Le Tableau 1

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35106: 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 atomiques (avec leurs écarts types) et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å^2)

	x	y	z	B_{eq}
La	0,15002 (3)	0,04599 (4)	$\frac{1}{4}$	0,35
Cr	0,4725 (1)	0,1690 (1)	$\frac{3}{4}$	0,36
S(1)	0,1018 (1)	0,4027 (2)	$\frac{1}{4}$	0,46
S(2)	0,8319 (1)	0,2594 (2)	$\frac{1}{4}$	0,49
O	0,5346 (4)	0,3848 (6)	$\frac{1}{4}$	0,40

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) avec leurs écarts types

Environnement de l'atome de lanthane			
La-O(^{i,ii})	2,330 (6) $\times 2$	La-S(1)	3,042 (5)
La-O(ⁱⁱⁱ)	2,47 (1)	La-S(2 ^{iv,v})	3,168 (4) $\times 2$
La-S(1 ⁱⁱⁱ)	3,025 (5)	La-S(2 ^{i,ii})	3,203 (4) $\times 2$
Environnement de l'atome de chrome			
Cr-O	1,94 (1)	Cr-S(1 ^{vi,vii})	2,427 (3) $\times 2$
Cr-S(1 ⁱⁱⁱ)	2,388 (5)	Cr-S(2 ^{i,ii})	2,503 (3) $\times 2$
Code de symétrie			
Nul	x, y, z	(iv)	$1-x, -y, \frac{1}{2}+z$
(i)	$-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 1-z$	(v)	$1-x, -y, -\frac{1}{2}-z$
(ii)	$-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$	(vi)	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 1-z$
(iii)	$\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$	(vii)	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$

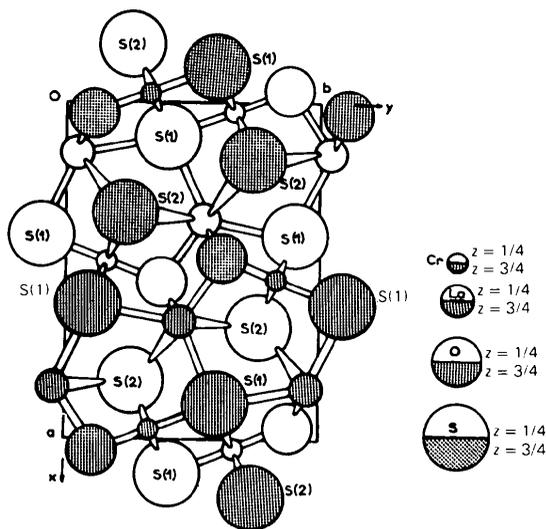


Fig. 1. LaCrOS₂: projection de la structure sur le plan (001).

donne les valeurs des coordonnées des cinq atomes et des facteurs de température B_{eq} (Hamilton, 1959).

Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan (001). Les distances interatomiques, calculées à l'aide du programme ORFFE 3 (Busing, Martin, Levy, Brown, Johnson & Thiessen, 1971) sont rassemblées dans le Tableau 2.

L'atome de lanthane possède la coordinence neuf puisqu'il est lié à trois atomes d'oxygène et six atomes de soufre. Les longueurs des liaisons La-O (moyenne: 2,38 Å) correspondent à celles que l'on observe dans l'oxysulfure de lanthane La₂O₂S (Morosin, 1973); par contre les distances La-S (moyenne: 3,135 Å) sont légèrement plus longues que dans ce composé, ce qui peut s'expliquer par la coordinence plus élevée de la terre rare.

Les quatre atomes de soufre S(2) et deux des atomes d'oxygène forment, autour de l'atome de lanthane, un prisme droit dont les bases triangulaires sont parallèles au plan (001). Le troisième atome d'oxygène et les deux atomes de soufre S(1) sont situés dans le même plan de cote $z = \frac{1}{4}$ que l'atome de lanthane, en avant de chacune des trois faces latérales du prisme; on observe, comme il est habituel dans la coordination prismatique (Carré, Flahaut, Khodadad, Laruelle, Rodier & Vovan, 1973), que ces liaisons équatoriales sont plus lâches que celles qui unissent la terre rare aux atomes situés aux sommets du prisme.

L'atome de chrome est situé au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par un atome d'oxygène et cinq atomes de soufre. La longueur de la liaison Cr—O (1,94 Å) est celle que l'on rencontre habituellement dans les composés oxygénés du chrome trivalent tels Cr_2O_3 (Wyckoff, 1964) et LaCrO_3 (Geller, 1957). Les liaisons Cr—S ont une longueur moyenne égale à 2,450 Å, légèrement supérieure à celle (2,42 Å) qu'a observée Jellinek (1957) dans les deux variétés (trigonale et rhomboédrique) du sulfure Cr_2S_3 ; elle est analogue aux distances calculées dans le sulfure mixte CrEr_2S_4 (Tomas, Chevalier, Laruelle & Bachet, 1976). Nous pouvons également remarquer la distance relativement courte entre deux atomes de chrome (3,544 Å).

On peut considérer que les polyèdres de coordination de la terre rare sont groupés en couches $(\text{LaO}_3\text{S}_6)_n$, perpendiculaires à l'axe [100]. Dans ces couches les polyèdres sont unis les uns aux autres par des faces, chaque polyèdre étant ainsi lié à quatre voisins (deux de même cote et deux de cote $z \pm 1$). Les polyèdres de deux couches consécutives, décalés de $z = \frac{1}{2}$, sont réunis par mise en commun d'arêtes O—O.

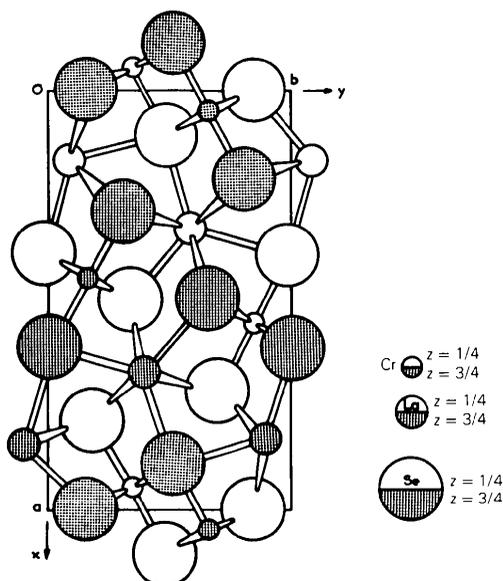


Fig. 2. LaCrSe_3 : projection de la structure sur le plan (001).

Entre les couches ainsi formées, se placent des paires d'octaèdres $[\text{CrOS}_5]$ liés par une arête S—S commune et dont les plans équatoriaux sont parallèles. Chaque octaèdre partage, d'autre part, deux faces avec deux polyèdres $[\text{LaO}_3\text{S}_6]$ d'une couche et une arête O—S avec un polyèdre de l'autre couche.

Relations avec la structure des sélénures LCrSe_3

Les sélénures mixtes de formule générale LCrSe_3 ($L = \text{La à Nd}$) ont un réseau de symétrie orthorhombique (groupe spatial $Pbnm$) dont les paramètres ont pour valeur $a = 13,79$, $b = 8,11$, $c = 3,96$ Å (Nguyen-Huy-Dung, Etienne & Laruelle, 1971).

Bien qu'il possède des paramètres voisins et qu'il cristallise dans le même groupe spatial, l'oxysulfure LaCrOS_2 n'est cependant pas isostructural de ces sélénures (Fig. 2): si dans les deux structures, on observe en effet le même enchaînement de polyèdres $[\text{LaO}_3\text{S}_6]$ ou $[\text{LaSe}_6]$ dans lesquels la terre rare est nonacoordinée, et des paires d'octaèdres $[\text{CrOS}_5]$ ou $[\text{CrSe}_6]$, les liaisons entre polyèdres et octaèdres se font de façon légèrement différente.

Ce changement est probablement en rapport avec les volumes respectifs des atomes d'oxygène et de sélénium. Les atomes d'oxygène et de chrome d'un octaèdre de LaCrOS_2 peuvent ainsi se placer à la même cote z , tandis que les atomes de sélénium et de chrome d'un octaèdre de LaCrSe_3 sont à des cotes z qui diffèrent de $\frac{1}{2}$. On peut ainsi expliquer que le paramètre b de LaCrOS_2 soit supérieur à celui de LaCrSe_3 (8,40 au lieu de 8,11 Å), alors que l'on devrait observer une contraction comme pour les paramètres a et c .

Nous remercions Monsieur le Professeur R. Chevalier qui a bien voulu nous apporter son aimable collaboration lors des mesures expérimentales.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1971). *ORFFE* 3. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1971). *ORXFLS* 3. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CARRÉ, D., FLAHAUT, J., KHODADAD, P., LARUELLE, P., RODIER, N. & VOVAN, T. (1973). *J. Solid State Chem.* 7, 321–336.
- GELLER, S. (1957). *Acta Cryst.* 10, 243–248.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* 12, 609–610.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1969). Tome I. Birmingham: Kynoch Press.

- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 71–98, 148–151. Birmingham: Kynoch Press.
- JELLINEK, F. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 620–628.
- MOROSIN, B. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2647–2648.
- NGUYEN-HUY-DUNG, ETIENNE, J. & LARUELLE, P. (1971). *Bull. Soc. Chim. Fr.* (7), pp. 2433–2437.
- TOMAS, A., CHEVALIER, R., LARUELLE, P. & BACHET, B. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3287–3289.
- VOVAN, T., DUGUÉ, J. & GUITTARD, M. (1978). *Mater. Res. Bull.* **12**, 1163–1166.
- WYCKOFF, R. W. G. (1964). *Crystal Structures*, Tome II, p. 6. New York: John Wiley.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 1294–1297

Etude Structurale des Oxysulfures de Chrome(III) et de Terres Rares.

II. Structure de l'Oxysulfure CeCrOS₂

PAR JÉRÔME DUGUÉ, TIEN VOVAN ET JACQUES VILLERS

Laboratoire de Physique et Laboratoire de Chimie Minérale Structurale (Laboratoire 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 10 juillet 1979, accepté le 21 janvier 1980)

Abstract

CeCrOS₂ is monoclinic, space group *B2/m*, with unit-cell constants $a = 11.518$ (6), $b = 7.951$ (4), $c = 3.703$ (4) Å, $\gamma = 90.07$ (6)°, $Z = 4$, $D_m = 5.4$ (1), $D_x = 5.33$ Mg m⁻³. The crystal structure has been determined from four-circle diffractometer data using Patterson and Fourier syntheses and refined by the least-squares method to a final *R* value of 0.025 for 778 observed structure factors. The Ce atom is nine-coordinated in tricapped trigonal prisms containing three O and six S atoms; the Cr atom is six-coordinated in two types of octahedra: [CrS₆] and [CrO₂S₄]. The structure shows a three-dimensional arrangement and can be regarded as being built up from layers of [CeO₃S₆] polyhedra alternating with layers of [CrOS₅] octahedra.

Introduction

En étudiant les oxysulfures mixtes de chrome(III) et de terres rares LCrOS₂ ($L = \text{La, Ce, Pr, Nd et Sm}$) (Vovan, Dugué & Guittard, 1978) nous avons montré que ces composés appartiennent à deux types cristallins différents: le premier est propre au lanthane et sa structure a été décrite dans un article antérieur (Dugué, Vovan & Villers, 1980); le second ne s'observe qu'avec les autres terres rares (du cérium au samarium) et nous décrivons, dans le présent article, la structure résolue sur le composé formé par le cérium.

Préparation

Nous préparons l'oxysulfure CeCrOS₂ à partir d'un mélange d'oxysulfure de cérium Ce₂O₂S et de sulfure de chrome Cr₂S₃ chauffé pendant une journée à 1223 K en ampoule de silice vidée d'air et scellée, puis recuit vers 1000 K pendant une semaine.

Nous obtenons des cristaux en chauffant, à 1123 K pendant un mois, toujours en ampoule de silice, un mélange formé d'une partie de la poudre cristalline avec dix parties environ de bromure de potassium. Les cristaux d'oxysulfure CeCrOS₂ sont séparés par lavage à l'eau froide, et nous vérifions que leur diagramme de Debye et Scherrer est identique à celui de la poudre initiale.

Données cristallographiques

Les cristaux, de couleur noire, ont la forme de petites plaquettes très allongées suivant la direction [001]. L'étude de la structure a été effectuée sur un monocristal de dimensions: 15 × 40 × 125 μm.

Les clichés d'oscillation et de Weissenberg révèlent une symétrie monoclinique; les valeurs des constantes de la maille ont été affinées par la méthode des moindres carrés sur 25 réflexions intenses mesurées à l'aide d'un diffractomètre.

Les réflexions observées obéissent à la seule condition $hkl: h + l = 2n$, caractéristique des trois groupes spatiaux *B2/m*, *Bm* et *B2*. Les conditions d'extinction