

- 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 CeCrOS<sub>2</sub>

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

CeCrOS<sub>2</sub> 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<sup>-3</sup>. 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: [CrS<sub>6</sub>] and [CrO<sub>2</sub>S<sub>4</sub>]. The structure shows a three-dimensional arrangement and can be regarded as being built up from layers of [CeO<sub>3</sub>S<sub>6</sub>] polyhedra alternating with layers of [CrOS<sub>5</sub>] octahedra.

#### Introduction

En étudiant les oxysulfures mixtes de chrome(III) et de terres rares LCrOS<sub>2</sub> ( $L = \text{La, Ce, Pr, Nd et Sm}$ ) (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 CeCrOS<sub>2</sub> à partir d'un mélange d'oxysulfure de cérium Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et de sulfure de chrome Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 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 CeCrOS<sub>2</sub> 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

(correspondant au groupe spatial  $P2_1/a$ ) que nous avons précédemment indiquées (Vovan *et al.*, 1978) tenaient compte de quelques réflexions de faible intensité dont la présence provenait de la mauvaise qualité du premier cristal utilisé.

### Détermination de la structure

Nous avons mesuré les intensités de 881 réflexions indépendantes à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Nonius CAD-4 (monochromateur de graphite) avec un balayage en  $\omega-2\theta$  d'amplitude  $s = 0,8^\circ + 0,35^\circ \text{tg } \theta$  ( $1^\circ \leq \theta \leq 35^\circ$ ). La stabilité des mesures est contrôlée à l'aide de trois réflexions de référence (400, 040 et 002) dont les intensités ont été mesurées 15 fois chacune; on en déduit la valeur de l'écart type relatif sur l'instabilité  $\sigma_i = 0,014$ . Pour la résolution de la structure nous ne conservons que les 778 réflexions dont les intensités mesurées  $I$  sont supérieures à  $3\sigma(I)$ , l'écart type sur la mesure de l'intensité  $I$  étant déduit des taux de comptage effectué par l'appareil. Ces intensités sont alors corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Nous remarquons que les réflexions homologues des strates de même parité en  $l$  ont des intensités semblables; les atomes sont donc localisés dans des plans parallèles, normaux à l'axe  $c$  et distants de  $c/2$ . Nous pouvons donc exclure le groupe spatial  $B2$ . Pour lever l'ambiguïté entre les deux autres groupes possibles ( $B2/m$  et  $Bm$ ), nous avons appliqué la méthode de Howells, Phillips & Rogers (1950); la répartition statistique des facteurs de structure normalisés de la strate  $hk0$  est en effet sensible à la présence d'un centre de symétrie (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1967). Les résultats obtenus avec les 186 réflexions de cette strate n'étant pas probants, nous avons adopté provisoirement le groupe spatial  $B2/m$ . La résolution de la structure dans ce groupe établira l'exactitude de ce choix.

L'étude des sections de la fonction de Patterson nous permet de localiser un atome de cérium en position  $4(i)$  et deux atomes de chrome en positions  $2(a)$  et  $2(d)$ . Deux cycles d'affinement des coordonnées de ces trois atomes conduisent à une valeur du résidu  $R$  égale à 0,157 (161 réflexions). Le calcul d'une série de Fourier des différences nous permet alors de déterminer les positions de deux atomes de soufre. Nous affinons les positions de ces cinq atomes ainsi que leurs facteurs d'agitation thermique isotrope; avec 524 réflexions, le résidu  $R$  prend la valeur 0,064, et il apparaît sur la carte de densité électronique un pic dont le poids correspond à celui d'un atome d'oxygène. En deux cycles d'affinement nous obtenons une valeur de l'indice  $R$  égale à 0,036 (699 réflexions).

Tableau 1. Coordonnées atomiques (avec leurs écarts types) et facteurs d'agitation thermique isotrope  $B_{eq}$  ( $\text{\AA}^2$ )

Site	$x$	$y$	$z$	$B_{eq}$	
Ce	4( <i>i</i> )	0,23445 (3)	0,20797 (5)	$\frac{1}{2}$	0,32
Cr(1)	2( <i>a</i> )	0	0	0	0,31
Cr(2)	2( <i>d</i> )	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0,34
S(1)	4( <i>i</i> )	0,4574 (1)	0,1981 (2)	0	0,40
S(2)	4( <i>i</i> )	0,1350 (1)	0,4701 (2)	0	0,40
O	4( <i>i</i> )	0,1652 (4)	0,0596 (6)	0	0,40

L'observation des différences  $F_o - F_c$  montre alors que les mesures sont entachées d'une légère absorption. En utilisant un modèle cristallin de forme parallélépipédique nous effectuons une correction d'absorption ( $\mu = 17,7 \text{ mm}^{-1}$ ) à l'aide du programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965). A l'issue de deux cycles d'affinement effectué avec les 778 réflexions observées, tous les atomes étant affectés de facteurs d'agitation thermique anisotrope, le résidu  $R$  prend la valeur finale 0,025.\* On n'observe plus, sur la carte de la série de Fourier des différences, que des ondulations résiduelles inférieures à  $0,6 \text{ e \AA}^{-3}$ . Les affinements ont été effectués 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.

Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées des différents atomes et de leurs facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents.

### Description de la structure

Nous avons représenté sur la Fig. 1 la projection de la structure sur le plan (001). Les principales 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 cérium présente un environnement neuf-prismatique analogue à celui du lanthane dans la structure de l'oxysulfure  $\text{LaCrO}_2$  (Dugué *et al.*, 1980). Il est situé au centre d'un prisme droit, à bases triangulaires parallèles au plan (001), et dont les sommets sont occupés par deux atomes d'oxygène et quatre atomes de soufre; les trois autres atomes (un

\* 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 35107: 7 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.

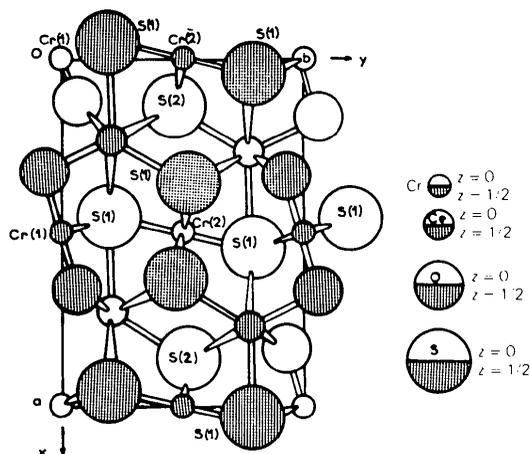
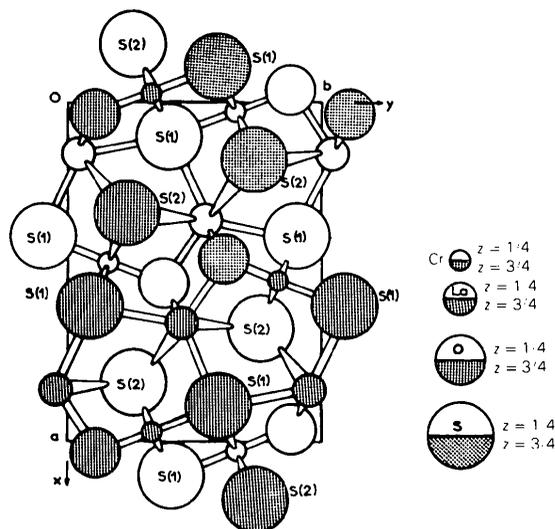
Fig. 1. CeCrOS<sub>2</sub>: projection de la structure sur le plan (001).Fig. 2. LaCrOS<sub>2</sub>: projection de la structure sur le plan (001).

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

Environnement de l'atome de cérium		Environnement de l'atome de chrome Cr(1)	
Ce—O	2,335 (9) × 2	Cr(1)—O	1,96 (1) × 2
Ce—O	2,42 (2)	Cr(1)—S(1)	2,480 (6) × 4
Ce—S(2)	2,97 (3)	Environnement de l'atome de chrome Cr(2)	
Ce—S(2)	3,01 (2) × 2	Cr(2)—S(2)	2,430 (3) × 4
Ce—S(1)	3,167 (2) × 2	Cr(2)—S(1)	2,45 (1) × 2
Ce—S(1)	3,192 (3)		

atome d'oxygène et deux atomes de soufre) sont disposés, dans le même plan de cote  $z = \frac{1}{2}$  que la terre rare, en avant de chacune des faces latérales du prisme; les trois liaisons sont sensiblement perpendiculaires à ces faces du prisme.

La longueur moyenne des liaisons Ce—O (2,37 Å) correspond à celles que l'on observe dans les composés oxygénés du cérium trivalent tels les oxysulfures Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (Zachariasen, 1949) et CeBiOS<sub>2</sub> (Céolin & Rodier, 1976). La moyenne des distances Ce—S, égale à 3,09 Å, est analogue aux distances calculées dans ces mêmes composés (3,04 et 3,10 Å respectivement).

Les atomes de chrome Cr(1) et Cr(2) possèdent tous les deux la coordinence six. L'atome Cr(1) est au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par deux atomes d'oxygène et quatre atomes de soufre, tandis que l'atome Cr(2) est uniquement lié à des atomes de soufre. Les distances Cr—O (1,96 Å) correspondent à celles que nous avons observées dans l'oxysulfure LaCrOS<sub>2</sub>, et les longueurs des liaisons Cr—S (moyenne: 2,45 Å) sont semblables à celles du sulfure Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Jellinek, 1957).

La Fig. 1 montre que cette structure très compacte ne laisse aucun espace entre les polyèdres de coor-

dination des atomes métalliques. On peut cependant considérer qu'elle est constituée de couches de polyèdres [CeO<sub>3</sub>S<sub>6</sub>] alternant avec des couches d'octaèdres [CrOS<sub>5</sub>], sensiblement parallèles au plan (100).

Chaque polyèdre [CeO<sub>3</sub>S<sub>6</sub>] est lié à six voisins:

- par des faces, à deux polyèdres de cote  $z = \pm 1$ ,
- par des arêtes (S—S d'une part, O—O d'autre part), à deux autres polyèdres identiques de cote  $z = \pm \frac{1}{2}$ ,
- par des sommets, à deux polyèdres, décalés de  $c/2$ , de deux autres couches.

Entre deux couches ainsi formées, s'intercale une couche constituée d'octaèdres [CrS<sub>6</sub>] alternant avec des octaèdres [CrO<sub>2</sub>S<sub>4</sub>]. Chaque octaèdre partage une arête et une face avec deux polyèdres [CeO<sub>3</sub>S<sub>6</sub>] de chacune des deux couches qui l'enserrent, et un sommet (atome de soufre) avec chacun des deux octaèdres contigus. Selon la direction [100], ces octaèdres forment des 'murs' qui laissent, de temps en temps, deux polyèdres [CeO<sub>3</sub>S<sub>6</sub>] se lier par une arête.

### Relations avec la structure de l'oxysulfure LaCrOS<sub>2</sub>

Dans les deux structures, la terre rare, nonacoordinée, possède le même environnement, les polyèdres s'y associant en couches plus ou moins planes.

La différence essentielle réside au niveau des octaèdres formés autour de chrome. Il n'en existe qu'un type dans LaCrOS<sub>2</sub> (Fig. 2), alors que l'on en observe deux dans CeCrOS<sub>2</sub>. La composition reste cependant la même, deux octaèdres [CrOS<sub>5</sub>] équivalant à un octaèdre [CrS<sub>6</sub>] et un octaèdre [CrO<sub>2</sub>S<sub>4</sub>]. L'association de ces octaèdres se fait également de manière différente dans les deux structures: par paires, dont les plans équatoriaux sont parallèles, dans LaCrOS<sub>2</sub>, en

chaîne infinie dans  $\text{CeCrOS}_2$ , deux octaèdres contigus ayant leurs plans équatoriaux orthogonaux.

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.
- CÉOLIN, R. & RODIER, N. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1476–1479.
- DUGUÉ, J., VOVAN, T. & VILLERS, J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1291–1294.
- HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210–214.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1967). Tome II, p. 355. 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.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- VOVAN, T., DUGUÉ, J. & GUITTARD, M. (1978). *Mater. Res. Bull.* **12**, 1163–1166.
- ZACHARIASEN, W. H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 60–62.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 1297–1300

## Structure Cristalline du Sulfite de Fer(II) Anhydre $\text{FeSO}_3$

PAR GUY BUGLI

*Laboratoire de Cinétique Chimique, Université Pierre et Marie Curie, 1 rue Guy de la Brosse, 75005 Paris, France*

ET DANIEL CARRÉ

*Laboratoire de Physique (Laboratoire de Chimie Structurale 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 19 juillet 1979, accepté le 21 janvier 1980)

#### Abstract

$\text{FeSO}_3$  crystallizes in the trigonal system, space group  $R\bar{3}$  with  $a = 12.748$  (4),  $c = 7.841$  (4) Å and  $Z = 18$  for the hexagonal cell.  $d_m = 3.63$ ,  $d_x = 3.68$  Mg m<sup>-3</sup>. The structure has been refined to a final  $R_w$  of 0.046 for 674 independent reflections collected with an automatic four-circle diffractometer (Mo  $K\alpha$ ). The  $\text{Fe}^{2+}$  ion has a distorted octahedral coordination involving oxygen atoms which belong to six different sulphite groups. The Fe–O distances range from 2.094 (5) to 2.240 (5) Å. For the sulphite ion, which has point-group symmetry  $C_{1v}$ , the average dimensions are S–O 1.543 Å, O–O 2.415 Å and O–S–O angle 103.04°.

#### Introduction

Une étude systématique sur les divers états d'hydratation du sulfite de fer(II) nous avait permis de synthétiser le sulfite ferreux anhydre (Bugli & Pan-

netier, 1977). Il était apparu à la suite d'une investigation cristallographique préliminaire que la structure de ce composé devait comporter des aspects inhabituels en regard de ceux présentés par les sulfites cristallisant dans le système trigonal. En effet, il ne semblait pas possible, *a priori*, que dans  $\text{FeSO}_3$ , les ions sulfites soient situés en des sites cristallographiques compatibles avec la symétrie  $C_{3v}$ , que possède le plus souvent cet anion lorsqu'il est inclus dans un réseau trigonal.

C'est afin de préciser la géométrie et la disposition relative des anions dans le sulfite ferreux  $\text{FeSO}_3$  que nous avons entrepris de déterminer la structure de ce composé.

#### Données cristallographiques et expérimentales

Le sulfite ferreux anhydre a été préparé selon une méthode décrite dans un précédent article (Bugli & Pannetier, 1977).