

## Structure du Bromure Sulfure de Néodyme $\text{Nd}_4\text{Br}_6\text{S}_3$

PAR N. RYSANEK, A. MAZURIER, P. LARUELLE ET C. DAGRON

Laboratoire de Physique et Laboratoire de Chimie Minérale Structurale (associé au CNRS n° 200),  
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris–Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire,  
75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 4 décembre 1979, accepté le 29 juillet 1980)

### Abstract

The structure of  $\text{Nd}_4\text{Br}_6\text{S}_3$  ( $M_r = 1088.48$ ) has been determined from single-crystal X-ray data. The cell is monoclinic,  $a = 29.346(5)$ ,  $b = 7.156(4)$ ,  $c = 6.837(1)$  Å,  $\gamma = 94.65(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ , space group  $B2/b$ ,  $V = 1431$  Å<sup>3</sup>,  $D_x(293\text{ K}) = 5.35(5)$ ,  $D_c = 5.31$  Mg m<sup>-3</sup>. The structure was refined to a final  $R$  of 0.090. The Nd atoms are in sevenfold, the Br atoms in fivefold and the S atoms in fourfold coordination. This structure is essentially built up of  $[\text{Nd}_4\text{S}]$  tetrahedra. These tetrahedra are linked in ribbons which are parallel to the  $b$  axis and surrounded by Br atoms.

Les intensités de 560 réflexions non nulles sont collectées jusqu'à l'angle  $2\theta = 66^\circ$ , par la méthode du cristal et du compteur stationnaire sur un diffractomètre General Electric XRD-6 (Tulinsky, Worthington & Pignataro, 1959) (radiation  $K\alpha$  du molybdène) puis corrigée de facteurs de Lorentz et de polarisation et mises en échelle absolue par la méthode statistique de Wilson. Nous en tirons un facteur de température moyen qui sert à calculer les valeurs des facteurs de structure normalisés  $E$ ; les tests statistiques sur ces facteurs de structure normalisés nous permettent de choisir comme première hypothèse le groupe centrosymétrique  $B2/b$ .

### Techniques expérimentales

Le composé  $\text{Nd}_4\text{Br}_6\text{S}_3$  a été mis en évidence au cours de la cristallisation de  $\text{NdBrS}$  au sein d'un bain fondu de  $\text{NdBr}_3$ , vers 700 K par Dagron & Thevet (1979).

Les cristaux sont rouges. Ils s'altèrent facilement à l'air et nous avons dû placer le monocristal dans un capillaire scellé pour mesurer les intensités des réflexions.

Une dizaine de cristaux ont été étudiés par la méthode de Weissenberg. Alors que le réseau est monoclinique, les diagrammes obtenus correspondent à un réseau orthorhombique mais avec des extinctions systématiques qui ne peuvent être rapportées à aucun groupe spatial. Il s'agit d'une macle, qui a été ultérieurement confirmée par l'étude de quelques cristaux non maclés. La macle s'explique par le fait que la rangée  $[310]$  et le plan  $(100)$  étant les éléments de pseudo-symétrie de la macle, l'obliquité de cette macle est de  $0,30^\circ$ .

La plupart des cristaux de  $\text{Nd}_4\text{Br}_6\text{S}_3$  présentent cette macle; nous avons cependant obtenu un monocristal non maclé, de forme parallélépipédique ( $60 \times 60 \times 180$  µm), sur lequel a porté l'étude de la structure. Le coefficient d'absorption linéaire pour la radiation  $K\alpha$  du molybdène est  $\mu = 32,2$  mm<sup>-1</sup>.

Les réflexions  $hkl$  sont telles que  $h + l = 2n$ ; d'autre part, les réflexions  $hk0$  n'existent que pour  $k = 2n$  ce qui conduit aux groupes spatiaux  $B2/b$  ou  $Bb$ .

### Détermination de la structure

La méthode d'addition symbolique, suivant le programme *LSAM* de Germain & Woolfson (1968), est appliquée à 184 facteurs de structure normalisés de module supérieur à 1,50.

Les réflexions suivantes, qui présentent un groupe de relations  $\Sigma_2$  de plus haut poids, ont été choisies comme ensemble de départ:

$h$	$k$	$l$	$E$	
9	0	-5	3,88	} origine
5	-1	-3	2,91	
5	-1	-7	4,04	$A$
-1	2	-5	2,97	$B$
-1	3	-1	2,73	$C$ .

Parmi les solutions proposées à l'issue de ce calcul, deux présentent des figures de mérite élevées et une bonne cohérence interne nous donnant le même tableau de signes. Avec l'une de ces solutions, un calcul de densité de Fourier fait apparaître des pics de poids différents. Les positions atomiques sont alors obtenues par la méthode des moindres carrés, suivant le programme *ORXFLS 3* (Busing *et al.*, 1971). Après quelques cycles d'affinement faisant intervenir les facteurs d'agitation thermique anisotrope, le facteur  $R$

Tableau 1. *Coordonnées atomiques* ( $\times 10^4$ ) *et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents*  $B_{\text{eq}}$  ( $\text{Å}^2$ )

Position	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{eq}}$	
Nd(1)	8( $f$ )	1715 (1)	943 (5)	6945 (6)	1,7 (1)
Nd(2)	8( $f$ )	9428 (1)	162 (5)	6904 (6)	1,7 (1)
Br(1)	8( $f$ )	3436 (3)	5542 (10)	5958 (10)	2,1 (2)
Br(2)	8( $f$ )	5518 (3)	6098 (12)	6081 (11)	2,6 (2)
Br(3)	8( $f$ )	7644 (3)	6863 (10)	5831 (13)	2,6 (2)
S(1)	8( $f$ )	8840 (6)	7086 (30)	5522 (23)	1,6 (4)
S(2)	4( $e$ )	0	$\frac{1}{2}$	5483 (1)	2,2 (6)

atteint 12%, en utilisant les 560 réflexions mesurées non nulles.

Une correction d'absorption à partir d'un modèle cristallin parallélépipédique de dimension  $60 \times 60 \times 180 \mu\text{m}$ , a été effectuée à l'aide du programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965).

Après trois cycles d'affinement, le facteur  $R$  atteint la valeur de 9,04% avec toutes les réflexions.

Dans cet affinement, nous avons tenu compte de la diffusion anormale. Des tentatives de corrections d'extinction secondaire sont restées vaines, la valeur du facteur  $R$  diminuant de moins de 0,001%.

Les facteurs de diffusion ainsi que les corrections de dispersion utilisés sont ceux donnés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Les résultats obtenus avec le diffractomètre utilisé n'ont pas permis de procéder à un calcul de pondération.

La valeur élevée du facteur  $R$  peut s'expliquer par la médiocre qualité du cristal, qui présentait surtout à nos yeux le grand avantage de ne pas être maclé, et, par le fait que le cristal se trouvait dans un capillaire de silice qui rend imprécise toute correction d'absorption.

Le Tableau 1 donne les coordonnées des atomes et les facteurs  $B$  d'agitation thermiques équivalents.\* Les listes des facteurs de structures et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées.

### Description de la structure

La structure examinée parallèlement à  $Oz$  est formée de rubans  $[\text{Nd}_4\text{S}_3]_n$  allongés parallèlement à  $\mathbf{b}$  et noyés dans une matrice dense d'atomes de brome.

Les rubans sont formés par l'assemblage de tétraèdres  $[\text{Nd}_4\text{S}]$  accolés par une arête; le soufre est

\* 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 35563: 5 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 2. *Distances interatomiques* ( $\text{Å}$ )

La numérotation des atomes générés à partir d'une position initiale répond aux conventions suivantes: le premier nombre indique le numéro de l'opération de symétrie appliquée et le second, la translation effectuée à partir de l'atome de l'unité asymétrique.

Code des opérations de symétrie: (0)  $x, y, z$ ; (I)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ; (II)  $\bar{x}, \frac{1}{2} - y, z$ ; (III)  $x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$ ; (IV)  $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} + z$ ; (V)  $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z$ ; (VI)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ; (VII)  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ .

Code des translations: (0) position initiale; (1) 100; (2) 010; (3) 011; (4) 011; (5) 110; (6) 111; (7) 111; (8) 001; (9) 010; (10) 101; (11) 110; (12) 021; (13) 110; (14) 111.

(a) Environnement de Nd(1)	(e) Distances S—S inférieures à 4,00 Å
Nd(1)—S(1)(II,1) 2,78 (2)	S(1)—S(1)(III,8) 3,65 (1)
Nd(1)—S(1)(I,7) 2,80 (2)	S(1)—S(1)(III,4) 3,65 (1)
Nd(1)—Br(1)(V,3) 2,96 (1)	S(1)—S(2)(0,1) 3,39 (2)
Nd(1)—Br(1)(VI,0) 2,96 (1)	S(2)—S(2)(I,12) 3,64 (1)
Nd(1)—Br(3)(II,1) 2,96 (1)	S(2)—S(2)(I,3) 3,64 (1)
Nd(1)—Br(3)(I,7) 3,02 (1)	
Nd(1)—Br(3)(VII,6) 3,15 (1)	(f) Distances Br—Br inférieures à 4,00 Å
(b) Environnement de Nd(2)	Br(1)—Br(1)(I,8) 3,81 (1)
Nd(2)—S(1)(III,4) 2,83 (2)	Br(1)—Br(1)(II,4) 3,81 (1)
Nd(2)—S(1)(0,2) 2,84 (2)	Br(1)—Br(2)(I,7) 3,65 (1)
Nd(2)—S(2)(I,7) 2,80 (2)	Br(1)—Br(2)(II,13) 3,74 (1)
Nd(2)—S(2)(0,5) 2,81 (1)	Br(1)—Br(3)(I,7) 3,69 (1)
Nd(2)—Br(2)(VI,1) 3,00 (1)	Br(1)—Br(3)(II,13) 3,80 (1)
Nd(2)—Br(2)(V,7) 3,00 (1)	Br(2)—Br(2)(I,7) 3,62 (2)
Nd(2)—Br(1)(VII,4) 3,29 (1)	Br(2)—Br(2)(II,13) 3,78 (2)
(c) Tétraèdres $\text{Nd}_4\text{S}$ correspondant à S(1)	Br(2)—Br(2)(III,8) 3,87 (1)
S(1)—Nd(1)(II,1) 2,78 (2)	Br(2)—Br(2)(III,4) 3,87 (1)
S(1)—Nd(1)(I,7) 2,80 (2)	Br(3)—Br(3)(IV,7) 3,56 (1)
S(1)—Nd(2)(III,8) 2,83 (2)	Br(3)—Br(3)(VI,13) 3,66 (1)
S(1)—Nd(2)(0,9) 2,84 (2)	Br(3)—Br(3)(VI,14) 3,66 (1)
(d) Tétraèdres $\text{Nd}_4\text{S}$ correspondant à S(2)	Br(3)—Br(3)(III,8) 3,75 (1)
S(2)—Nd(2)(I,7) 2,80 (2)	Br(3)—Br(3)(III,4) 3,75 (1)
S(2)—Nd(2)(III,10) 2,80 (2)	
S(2)—Nd(2)(0,11) 2,81 (1)	
S(2)—Nd(2)(II,1) 2,81 (1)	

pratiquement au centre de ces tétraèdres. On retrouve de semblables tétraèdres dans la structure de  $\text{NdBrS}$  (Savigny, Adolphe, Zalkin & Templeton, 1973), mais ils y sont organisés en couches planes continues. Ce que nous entendons, ici, par 'ruban' à l'épaisseur de la couche plane de  $\text{NdBrS}$ , la largeur de trois tétraèdres  $[\text{Nd}_4\text{S}]$  et une longueur infinie parallèle à la direction  $Oy$ . Tout se passe comme si la couche plane de  $[\text{Nd}_4\text{S}]_n$  de  $\text{NdBrS}$  avait été rompue en fragments dont la largeur est de trois atomes de soufre.

On distingue par conséquent deux environnements différents pour les atomes de néodyme, selon qu'ils se trouvent sur la surface d'un ruban ou à sa lisière. Les atomes de néodyme notés Nd(2), sur la surface du ruban, sont entourés par quatre atomes de soufre et trois atomes de brome; leur environnement est identique à celui des atomes de néodyme dans la structure

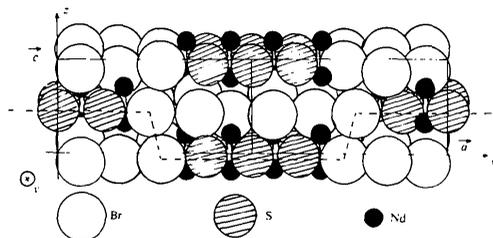
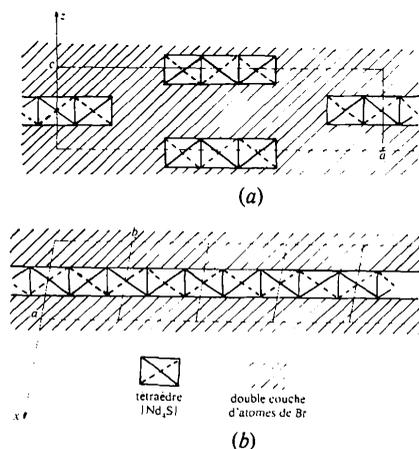


Fig. 1. Projection parallèle à (010).

Fig. 2. Comparaison schématique des structures (a)  $\text{Nd}_4\text{Br}_6\text{S}_3$  et (b)  $\text{NdBrS}$ .

$\text{NdBrS}$ . Les atomes de néodyme notés Nd(1), sur la lisière du ruban, sont entourés par deux atomes de soufre et cinq atomes de brome. Dans les deux cas, on retrouve un polyèdre à sept sommets autour de la terre rare: les atomes de néodyme présentent donc la coordinence sept. Les atomes de soufre ont la coor-

dinance quatre alors que les atomes de brome ont des coordinences plus variables, égales à quatre, cinq ou six.

Les distances néodyme-soufre et néodyme-brome sont semblables à celles qui ont été trouvées dans  $\text{NdBrS}$  (Tableau 2).

Les rubans contenant les atomes de soufre et de néodyme sont décalés de  $(a + c)/2$  les uns par rapport aux autres (Fig. 1) et sont séparés entre eux, dans la direction  $Oz$ , par une double couche d'atomes de brome semblable à celle que l'on retrouve dans la structure  $\text{NdBrS}$ .

Dans la structure  $\text{NdBrS}$  alternent les feuillets formés de tétraèdres  $[\text{Nd}_4\text{S}]$  et les feuillets formés par la double couche d'atomes de brome. La structure de  $\text{Nd}_4\text{Br}_6\text{S}_3$  paraît donc dérivée de la précédente par un cisaillement périodique perpendiculaire au plan des feuillets, qui se produit tous les trois tétraèdres  $[\text{Nd}_4\text{S}]$  et introduit une translation du réseau de  $c/2$  le long de  $Oz$  (Fig. 2).

### Références

- 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. Report ORNL-TM-271. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DAGRON, C. & THEVET, F. (1979). *C. R. Acad. Sci. A* paraître.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* B24, 91-96.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 72-98. Birmingham: Kynoch Press.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1014-1018.
- SAVIGNY, N., ADOLPHE, C., ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1532-1535.
- TULINSKY, A., WORTHINGTON, C. R. & PIGNATARO, E. (1959). *Acta Cryst.* 12, 623-626.

*Acta Cryst.* (1980). B36, 2932-2935

## Structure du Tétrachloroaurate(III) de Potassium Dihydraté

PAR FRANÇOIS THÉOBALD ET HÉDI OMRANI

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Besançon, 25030 Besançon, France

(Reçu le 3 janvier 1980, accepté le 29 juillet 1980)

### Abstract

The crystal structure of potassium tetrachloroaurate(III) dihydrate,  $\text{K}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , has been established. [Orthorhombic,  $a = 11.639$  (4),  $b = 10.012$  (3),  $c = 7.548$  (2) Å,  $Z = 4$ ,  $V = 879.6$  Å<sup>3</sup>,  $d_x = 3.126$  Mg

$\text{m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 17.6$  mm<sup>-1</sup>, space group  $Pbcn$ .] The chloroaurate(III) ion, although situated on a twofold axis, has almost square-planar symmetry. The Cl atoms are linked to K atoms that are bonded to O atoms. K and O atoms build infinite chains along the  $c$  axis. Thus the water molecule plays an important role with regard

0567-7408/80/122932-04\$01.00

© 1980 International Union of Crystallography