

Synthese et structure cristalline de $Ba_{1.14}K_{0.72}VS_4$

H. VINCENT ET M. ANNE

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 166 X, 38042 Grenoble Cédex, France

ET A CHANG,* ET J. MARCUS

Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides, Centre National de la Recherche Scientifique, 166 X, 38042 Grenoble Cédex, France

Received December 12, 1984; in revised form May 22, 1985

Single crystals of a new compound, $Ba_{1.14}K_{0.72}VS_4$ have been obtained from a flux of KCl at 950°C. This is the first quaternary sulfide in the Ba-K-V-S system and it is a diamagnetic insulator at room temperature. The compound has orthorhombic symmetry, $Pna2_1$, with unit cell dimensions $a = 9.158(2)$ Å, $b = 12.144(3)$ Å, $c = 6.729(1)$ Å, $Z = 4$. Its structure was determined using heavy-atom methods and refined to an R value of 0.031 ($wR = 0.022$); 5654 intensities were measured, using $AgK\alpha$ radiation. The structure is related to $K_2SO_4\cdot\beta$ but is not centrosymmetric and the surroundings of the potassium atoms are different. Barium and potassium atoms are coordinated, respectively, to 9 and 11 sulfur atoms, forming polyhedrons which can be described as capped trigonal prisms. The vanadium cations, V^{5+} , are tetrahedrally coordinated to sulfur atoms. The 0.72 potassium and 0.14 barium atoms share the same crystallographic site, explaining the relative high value of the thermal parameters.

© 1986 Academic Press, Inc.

Introduction

Les sulfures binaires de barium, de potassium ou de vanadium sont nombreux. On connaît: BaS , Ba_2S_3 , BaS_2 , BaS_3 , K_2S , K_2S_3 , K_2S_4 , K_2S_5 , V_3S , VS , V_7S_8 , V_3S_4 , V_2S_3 , V_5S_8 , VS_4 . Des sulfures ternaires tels que: $BaVS_3$, K_3VS_4 sont également bien connus. Plus récemment, de nouveaux composés $K_{0.5}V_5S_8$ et $K_{0.7}V_5S_8$ ont été préparés et caractérisés (1). A notre connaissance, aucun sulfure quaternaire du système Ba-K-V-S n'a été jusqu'à présent

signalé. En essayant de préparer des monocristaux de $BaVS_3$ dans un flux de KCl, un composé de formule proche de $BaKVS_4$ a été obtenu.

Préparation

Des monocristaux de ce composé peuvent être préparés à partir d'un mélange de poudres $0,3 BaVS_3 + 0,7 KCl$. Ce mélange est placé dans un creuset de carbone qui, lui-même, est enfermé dans une ampoule de silice scellée sous vide. Le tout est porté lentement à 950°C, maintenu à cette température pendant quelques heures, puis re-

* Adresse permanente: I.B.M., 353 Boulevard du Président Wilson 33200 Bordeaux, France.

froidi lentement (3°C/hr) jusqu'à 600°C. Après ce traitement thermique, on observe dans le magma du flux, des cristaux. Ces derniers se présentent sous la forme d'aiguilles prismatiques de 2 à 5 mm de longueur possédant l'éclat jaune pâle du laiton.

On peut également préparer directement ce composé à partir d'un mélange stoechiométrique de poudres: BaVS₃ + 0,5 K₂S + 0,5 S. La méthode et le traitement thermique sont analogues aux précédents.

Caractérisations

Selon une analyse chimique rapide effectuée à la microsonde de Castaing, la composition de ces cristaux est voisine de BaKVS₄. Les mesures de conductivité électrique par la méthode des quatre pointes montrent que ce composé est un isolant à la température ordinaire. L'étude de la susceptibilité magnétique effectuée au magnétomètre, révèle que BaKVS₄ est diamagnétique et donc que le vanadium est à l'état V^V.

L'étude, par diffraction X, d'un monocristal à la chambre de précession, montre que la symétrie est orthorhombique; que les paramètres de maille sont:

$$a = 9,158(2) \text{ \AA}, \quad b = 12,144(3) \text{ \AA}, \\ c = 6,729(1) \text{ \AA}$$

et que le groupe d'espace est: *Pnam* ou *Pna2₁*.

Détermination de la structure

Une sphère de 0,16 mm de diamètre a été tournée dans un monocristal et placée sur un diffractomètre à quatre cercles du laboratoire. 5817 réflexions, soit une demi-sphère d'Ewald avec $\theta < 30^\circ$, ont été enregistrées. La radiation X utilisée était AgK α . Après le calcul de moyenne des réflexions équivalentes, 1616 réflexions dont $F/\sigma(F) > 2$ ont été obtenues. σ est défini comme: $\sigma = (N + N_1 + N_2 + (0.02 I)^2)^{1/2}$ où N, N_1, N_2 représentent respectivement les com-

ptages de la réflexion et du fond continu à gauche et à droite et I l'intensité nette. Le poids de chaque réflexion est égal à $1/\sigma^2$. Nous avons ensuite effectué une correction d'absorption ($\mu R = 0,33$).

La structure cristalline du composé a été déterminée par la méthode de l'atome lourd. En examinant les sections de Patterson, nous avons pu localiser les atomes de barium. Des synthèses de Fourier nous ont permis ensuite de localiser successivement tous les atomes. L'étude statistique de Wilson et la distribution des facteurs de structure normalisés favorisant sans ambiguïté le groupe d'espace non centro-symétrique, nous avons alors procédé à l'affinement de la structure dans le groupe *Pna2₁*.

L'affinement a convergé rapidement et s'est stabilisé à une valeur de résidu cristallographique $R = 0,036$ ($wR = 0,035$). Un certain désaccord, entre les valeurs F_0 et F_c , subsistant chez certaines réflexions fortes aux petits angles, nous avons libéré le taux d'occupation des sites du potassium et du barium. Ces derniers sont alors passés immédiatement de 1 à 1,16(1) et à 0,98(1) respectivement, tandis que le résidu cristallographique descendait à $R = 0,032$ ($wR = 0,023$), et que le désaccord observé sur les réflexions citées plus haut, diminuait pour devenir comparable à celui des autres réflexions. La présence d'atomes de barium sur le site du potassium étant manifeste, nous avons repris l'affinement en plaçant sur ce site, un atome de barium et un atome de postassium dont on laissait varier les populations respectives. L'affinement s'est alors stabilisé à des valeurs du résidu $R = 0,031$, $wR = 0,022$. Le taux de population de chaque atome est alors 0,72(6) et 0,14(2) respectivement pour le potassium et le barium. Ces valeurs sont tout à fait vraisemblables. Si l'on considère en effet la charge électrique moyenne du site, on trouve: $0,72 + (0,14 \times 2) = 1$, comme si le site était entièrement occupé par du potassium. Les Tableaux I et II précisent la structure cristalline obtenue. Le tableau

TABLEAU I
PARAMÈTRES DE POSITION ATOMIQUE ET D'AGITATION THERMIQUE ($T = \exp -2\pi^2 \left(\sum_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^* U_{ij} \right)$)

Atome	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	B_{eq}
Ba	0,02618(3)	0,33022(2)	$\frac{1}{2}$	0,0163(1)	0,0158(1)	0,0255(1)	0,0015(1)	0,0055(5)	0,0065(4)	1,51(1)
K-Ba(1)	0,3585(1)	0,5954(1)	0,2560(6)	0,0257(5)	0,0553(7)	0,0314(8)	-0,0078(4)	0,0015(17)	0,0032(20)	2,95(5)
V	0,76319(7)	0,57831(6)	0,2548(4)	0,0127(3)	0,0145(3)	0,0157(5)	0,0009(2)	0,0042(1)	0,0033(1)	1,13(3)
S(1)	-0,0016(1)	0,5950(1)	0,2468(7)	0,0144(4)	0,0219(5)	0,0322(7)	-0,0029(4)	0,0013(20)	0,0065(20)	1,80(4)
S(2)	0,1971(1)	0,0921(1)	0,2458(7)	0,0196(5)	0,0170(5)	0,0313(10)	0,0039(4)	-0,0008(19)	0,0111(20)	1,79(5)
S(3)	0,3291(5)	0,3439(5)	0,0053(7)	0,0148(12)	0,0344(25)	0,0255(20)	0,0080(15)	0,0006(13)	0,0126(17)	1,96(15)
S(4)	0,1758(6)	0,8431(6)	-0,0014(7)	0,0436(19)	0,0457(30)	0,0216(20)	-0,0116(21)	-0,0002(19)	-0,0136(19)	2,92(18)

TABLEAU II
DISTANCES INTERATOMIQUES EN ÅNGSTROMS

Tétraèdre VS ₄			
V-S(1)	2,164(2)		
V-S(2)	2,157(2)		
V-S(3)	2,109(4)		
V-S(4)	2,127(4)		
S(1)-S(2)	3,574(2)	S(1)-V-S(2)	111,6(1)°
S(1)-S(3)	3,545(6)	S(1)-V-S(3)	112,1(2)°
S(1)-S(4)	3,476(6)	S(1)-V-S(4)	108,2(2)°
S(2)-S(3)	3,492(7)	S(2)-V-S(3)	109,9(2)°
S(2)-S(4)	3,456(7)	S(2)-V-S(4)	107,6(2)°
S(3)-S(4)	3,410(7)	S(3)-V-S(4)	107,2(2)°
Polyèdre BaS ₆			
Ba-S(1)	3,225(2)	3,472(4)	3,513(4)
Ba-S(2)	3,158(2)	3,288(2)	
Ba-S(3)	3,230(3)	3,231(4)	
Ba-S(4)	3,205(4)	3,264(4)	
S(1)-S(1)	4,079(7) × 2		
S(1)-S(2)	3,574(2)	4,365(7)	4,375(7)
S(1)-S(3)	3,545(6)	3,829(7)	4,594(6)
S(1)-S(4)	3,476(6)	3,809(7)	4,596(6)
S(2)-S(3)	3,664(6) × 2	3,818(6)	
S(2)-S(4)	3,680(7) × 2	3,895(6)	
S(3)-S(4)	3,321(7) × 2		
Polyèdre (K-Ba)S ₁₁			
K-S(1)	3,299(2)	3,973(2)	
K-S(2)	3,335(6)	3,471(6)	3,848(2)
K-S(3)	3,397(4)	3,500(4)	3,856(4)
K-S(4)	3,464(4)	3,485(5)	3,854(4)
S(1)-S(2)	4,365(7)	4,375(7)	
S(1)-S(3)	3,545(6)	3,829(7) × 2	4,594(6)
S(1)-S(4)	3,476(6)	3,809(7) × 2	4,596(6)
S(2)-S(3)	3,492(7) × 2	3,664(6)	3,818(6) × 2
S(2)-S(4)	3,456(7) × 2	3,680(7)	3,895(6) × 2
S(3)-S(4)	3,321(7)	3,410(7) × 2	

des facteurs de structure observés et calculés peut être obtenu, auprès des auteurs, sur simple demande.

Description de la structure

Le modèle structural obtenu n'est pas vraiment nouveau. Si l'on ajoute un centre de symétrie à l'origine, c'est-à-dire si l'on considère que tous les atomes, à l'exception de S(3) et de S(4), sont en première approximation dans des plans miroirs perpendiculaires à c , à la cote $z = \frac{1}{4}$, et si l'on considère que les atomes S(3) et S(4) se correspondent par ce centre de symétrie, alors la structure ainsi simplifiée est isotype de la structure $K_2SO_4\text{-}\beta$. Pour retrouver la description traditionnelle de cette structure, plus récemment affinée par McGinnety (2), il convient: (1) de permuter les axes b et c ; (2) de translater l'origine de [101]; (3) de considérer que les paramètres des atomes S(1) et S(2) d'une part, et de S(3) d'autre part, sont ceux des positions $\frac{1}{2} + x$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2} - z$, et \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} de la description habituelle. Ceci dit, la non centro-symétrie de la structure est patente; les atomes K et V, par exemple, s'écartent des plans miroirs suivant Oz de plus de 10 fois l'écart type. L'environnement des atomes de potassium est également différent de celui observé dans $K_2SO_4\text{-}\beta$.

Afin de bien vérifier la non centro-symétrie de la structure de ce composé, nous avons procédé à son affinement dans le

groupe centro-symétrique *Pnam* et appliqué le test de Hamilton (13). Les valeurs du résidu pondéré en considérant l'agitation thermique isotrope, puis anisotrope, sont respectivement dans ce groupe:

$$wR = 0,068 \text{ et } wR = 0,037.$$

La fonction $\mathcal{R}(b, n-m, \alpha)$ vaut: (1) cas d'une agitation thermique isotrope: $\mathcal{R}(8, 1618-20, 5 \times 10^{-3}) = 1,0069$. (2) Cas d'une agitation thermique anisotrope: $\mathcal{R}(22, 1618-41, 5 \times 10^{-3}) = 1,0132$.

Ces valeurs sont nettement inférieures au rapport \mathcal{R} des résidus pondérés qui valent respectivement dans ces deux cas:

$$\mathcal{R} = 1,062 \text{ et } \mathcal{R} = 1,057.$$

On peut donc dire que *Pna2*₁ est le bon groupe d'espace avec une probabilité de 99,5%.

Les atomes de vanadium sont situés approximativement au centre de tétraèdres isolés d'atomes de soufre. Les atomes de barium sont à l'intérieur de polyèdres constitués de 9 atomes de soufre; 7 d'entre eux, relativement proches, sont situés à une distance voisine de 3,2 Å et les 2 autres à environ 3,5 Å. Ces polyèdres peuvent être considérés comme des prismes droits triangulaires dont les 3 faces rectangulaires sont coiffées. Les atomes de potassium se trouvent à l'intérieur de polyèdres de

11 atomes de soufre; 7 d'entre eux sont situés à une distance d'environ 3,4 Å, tandis que les 4 autres, un peu plus éloignés sont à une distance voisine de 3,9 Å. Ce polyèdre peut être décrit également comme un prisme droit triangulaire dont les 5 faces sont coiffées. Tous les polyèdres de coordination sont donc constitués de faces triangulaires.

Les polyèdres de barium, comme ceux de potassium constituent des chaînes brisées, Ba-Ba-Ba ou K-K-K, infinies suivant Ox. Chaque polyèdre est relié aux deux autres par une face. Suivant Oy, on rencontre alternativement une chaîne de barium, une chaîne de potassium, une chaîne de barium, etc. Les polyèdres d'une chaîne d'atomes Ba sont reliés aux polyèdres des deux chaînes K par des faces ou des sommets. Suivant la direction Oz, les polyèdres de potassium, reliés par une face, constituent également des chaînes brisées infinies K-K-K. Les polyèdres de barium, reliés par une arête, constituent aussi, suivant Oz, des chaînes infinies Ba-Ba-Ba. Les chaînes de polyèdres K et les chaînes de polyèdres Ba sont également imbriquées et constituent, toujours suivant Oz, des chaînes brisées mixtes -Ba-K-Ba-K-; chaque polyèdre étant relié avec deux autres par une face. C'est l'ensemble de ces chaînes imbriquées qui constituent la char-

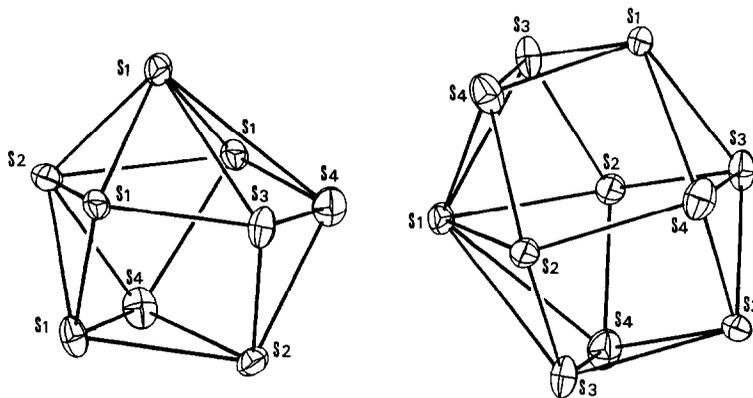


FIG. 1. Environnement des atomes Ba et K.

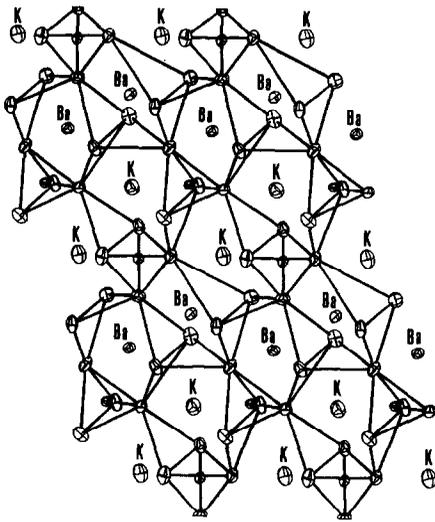


FIG. 2. Vue en perspective d'une couche de polyèdres $(x, y, \frac{1}{2})$ et d'épaisseur $C/2$. Les atomes S(1) et S(2) situés de part et d'autre de la couche en $z \approx -\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$, au-dessus et au-dessous des atomes Ba et K, ont été omis pour la clarté du dessin.

pente de la structure. Les tétraèdres de vanadium s'intercalent, de façon isolée, entre les chaînes d'atomes de barium et les chaînes d'atomes de potassium. Voir Figs. 1 et 2.

Pour être plus précis, nous dirons:

—Un polyèdre de potassium est entouré par 6 polyèdres de barium, 4 polyèdres de potassium et 2 tétraèdres de vanadium avec lesquels il partage une face. Il est également entouré par 2 tétraèdres de vanadium avec lesquels il partage une arête, par un autre tétraèdre de vanadium et un autre polyèdre de barium avec lesquels il échange un sommet.

—Un polyèdre de barium est entouré par 6 polyèdres de potassium et 2 polyèdres de barium avec lesquels il partage une face. Il est aussi entouré par 2 polyèdres de barium et 3 tétraèdres de vanadium, avec lesquels il partage une arête. Enfin, il partage encore un sommet avec 2 tétraèdres de vanadium.

—Un tétraèdre de vanadium partage une face avec 2 polyèdres de potassium; il partage une arête avec 3 polyèdres de barium et 2 de potassium.

Discussion

Environnement des cations

L'environnement de l'atome de barium, observé dans $Ba_{1,14}K_{0,72}VS_4$, est relativement fréquent. On rencontre des prismes droits trigonaux à trois faces rectangulaires coiffées dans de nombreux composés du système Ba-Fe-S, tels que: Ba_3FeS_5 (3), $Ba_5Fe_4S_{11}$ (4), β - $Ba_9Fe_4S_{15}$ (5), et $Ba_{15}Fe_7S_{25}$ (3), ou encore dans $BaSb_2S_4$ (6). On observe même dans $Ba_5Fe_4S_{11}$ des chaînes brisées infinies de polyèdres BaS_9 , reliés entre eux par une face, analogues à celles décrites plus haut. Les distances Ba-S calculées sont voisines de celles observées dans tous ces composés. Dans $BaSb_2S_4$, en particulier, on trouve même 7 distances courtes voisines de 3,3 Å et 2 distances, plus longues, voisines de 3,5 Å, comme dans $Ba_{1,14}K_{0,72}VS_4$.

L'environnement de l'atome de potassium est plus original. Les coordinances VI, VII, VIII, IX, X, et XII de K^+ sont bien connues dans les oxydes et les fluorures

TABEAU III

PARAMÈTRES DE POSITION ATOMIQUE ET D'AGITATION THERMIQUE, APRÈS DÉDOUBLEMENT DE SITES

Atome	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
0,72 K	0,3616(11)	0,5864(4)	0,2402(13)	0,026(1)	0,039(2)	0,030(3)	-0,004(2)	-0,001(4)	-0,016(4)
0,14 Ba(1)	0,3543(17)	0,6086(6)	0,2517(19)	0,022(1)	0,031(2)	0,027(6)	-0,000(2)	0,006(4)	0,007(4)
0,3 S(31)	0,325(2)	0,332(1)	-0,017(2)	0,024(3)	0,026(4)	0,019(4)	0,016(3)	-0,003(3)	0,005(3)
0,7 S(32)	0,333(1)	0,355(1)	0,009(1)	0,014(1)	0,027(3)	0,014(2)	0,005(2)	-0,000(2)	0,004(2)
S(42)	0,1768(7)	0,8411(4)	-0,0073(9)	0,033(2)	0,029(3)	0,021(2)	-0,003(2)	-0,000(2)	-0,008(2)

(6). Dans les sulfures, on rencontre également le cation potassium en coordinance VI: K₂PtS₂ (8), VII: K₃VS₄ (9), VIII: K₃SbS₄ (10), IX: K₃VS₄ (9), X: K₂PtS₁₅ (11); à notre connaissance, la coordinance XI observée dans Ba_{1,14}K_{0,72}VS₄ n'a jamais été rapportée. Les distances K-S observées sont comparables à celles relevées dans K₂PtS₁₅, où pour le site de coordinance X, elles sont comprises entre 3,22 et 3,97 Å (11).

L'environnement tétraédrique du cation V⁵⁺ est classique, aussi bien dans les oxydes: KTh₂V₃O₁₂ (12) que dans les sulfures: K₃VS₄ (9) où les distances V-S (2,05–2,13 Å) observées sont à peu près comparables aux nôtres.

Agitation thermique

L'agitation thermique de tous les atomes est relativement élevée. Elle est cependant comparable à celle observée par McGinnety dans K₂SO₄β de structure voisine où les amplitudes de vibrations anisotropes sont comprises entre 0,12 et 0,20 Å (2). Elle est également comparable à l'agitation thermique observée par Steifink et coll. dans de nombreux sulfures de barium et fer, tels que Ba₉Fe₄S₁₅-α et-β (5), où des amplitudes de vibration anisotropes dépassent 0,2 Å chez certains atomes de soufre.

Cependant, dans Ba_{1,14}K_{0,72}VS₄, l'agitation thermique apparente très élevée des sites K, S(3) et S(4) exprime en fait un désordre dû à l'occupation du site K, tantôt par un atome de potassium, tantôt par un atome de barium, tantôt par une lacune. Chacun de ces éléments n'est pas situé exactement à la même place, pas plus que, dans ce cas, les atomes de soufre environnant cet élément. Nous avons alors essayé de préciser la position respective des atomes Ba et K occupant le site K en dédoublant ce site. Nous avons également dédoublé les sites S(3) et S(4) et laissé varier le taux d'occupation de tous ces nouveaux sites. L'affinement converge; 0,14

Ba et 0,72 K se placent de part et d'autre de la position moyenne du site K précédent, 0,7 S(31) et 0,3 S(32) également, par rapport à la position moyenne de S(3); quant à S(41), il disparaît pour ne laisser que S(42) sensiblement à la même place que S(4). Les résidus s'améliorent légèrement: $R = 0,030$, $wR = 0,022$, et surtout, les amplitudes de vibration thermique diminuent. Le Tableau III précise tous ces nouveaux paramètres. Compte tenu des corrélations très importantes qui existent entre tous ces sites dédoublés, la précision concernant ces nouveaux paramètres est évidemment assez médiocre. Néanmoins, l'on peut considérer que notre hypothèse d'agitation thermique apparente élevée, due au désordre Ba-K sur le site K, est vérifiée. Les cartes de densité électronique obtenues après ce dernier affinement ne révèlent aucune densité électronique résiduelle significative.

Références

1. K. D. BRONSEMA, R. JANSEN, ET G. A. WIEGERS, *Mater. Res. Bull.* **19**, 555 (1984).
2. J. A. MCGINNETY, *Acta Crystallogr. Sect. B* **28**, 2845 (1972).
3. J. T. LEMLEY, J. M. JENKS, J. T. HOGGINS, Z. ELIEZER, ET H. STEINFINK, *J. Solid State Chem.* **16**, 117 (1976).
4. S. COHEN, N. KIMIZUKA, ET H. STEINFINK, *J. Solid State Chem.* **35**, 181 (1980).
5. S. COHEN, L. E. RENDON-DIAZMIRON, ET H. STEINFINK, *J. Solid State Chem.* **25**, 179 (1978).
6. G. CORDIER, CH. SCHWIDETZKY, ET H. SCHÄFER, *J. Solid State Chem.* **54**, 84 (1984).
7. R. D. SHANNON, ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 925 (1969).
8. W. BRONGER ET O. GÜNTHER, *J. Less Common Met.* **27**, 73 (1972).
9. J. M. VANDENBERG ET R. DE VRIES, *Proc. Ned. Akad. Wet. Ser. B: Phys. Sci.* **67**, 178 (1964).
10. H. A. GRAF ET H. SCHÄFER, *Z. Anorg. Chem.* **425**, 67 (1976).
11. M. SPANGENBERG ET W. BRONGER, *Z. Naturforsch. B* **33**, 482 (1978).
12. M. QUARTON ET A. KAHN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35**, 2529 (1979).
13. W. C. HAMILTON, "International Tables X-Ray Crystallography," Vol. IV, p. 285, Kynoch Press, Birmingham, England (1974).