

BRIEF COMMUNICATIONS

Crystal Structure Refinement of Manganese Thiogermanate Mn_2GeS_4

M. JULIEN-POUZOL, S. JAULMES, AND S. BARNIER

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS UA 200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de PARIS V, 4, Avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France

Received January 29, 1986

The crystal structure of Mn_2GeS_4 was solved by X-ray diffraction, on a single crystal. It has the olivine type, orthorhombic $Pnma$, with $a = 12.776$, $b = 7.441$, $c = 6.033$ Å; $R = 0.038$ for 956 independent reflections. © 1986 Academic Press, Inc.

La structure cristalline de Mn_2GeS_4 a été résolue par diffraction de rayons X, à l'aide d'un monocristal. Elle est de type olivine, orthorhombique $Pnma$, avec $a = 12,776$, $b = 7,441$ et $c = 6,033$ Å; $R = 0,038$ pour 956 réflexions indépendantes. © 1986 Academic Press, Inc.

Introduction

La structure cristalline de Mn_2GeS_4 a été antérieurement décrite par Hardy *et al.* (1), par diffraction de rayons X, à l'aide d'un monocristal, avec un facteur R égal à 0,26. Puis Tranqui Duc *et al.* (2), à partir de la diffraction des neutrons par une poudre, ont obtenu un facteur R de 0,06. Leur description différait de la précédente par la position des atomes de germanium. Nous avons donc été amenés à affiner à nouveau cette structure à l'aide d'un monocristal de Mn_2GeS_4 .

Ce composé a été obtenu sous forme pure, exempte en particulier de MnS , par combinaison directe de GeS_2 sous sa forme vitreuse et de MnS , en ampoule scellée sous vide. Le chauffage a été réalisé dans un four programmé de telle façon que la température atteigne progressivement 1470 K en 24 heures, et revienne à 290 K de

façon également progressive en 7 jours. Rappelons que ce composé présente une décomposition péritectique à 1418 K (Barnier *et al.* (3)). On obtient ainsi une masse polycristalline à partir de laquelle on peut extraire des monocristaux.

Etude expérimentale

Le cristal utilisé se présente sous la forme d'une petite sphère de 100 μm de diamètre, pour laquelle les corrections d'absorption n'ont pas été nécessaires ($\mu R < 1$).

1113 réflexions indépendantes ont été enregistrées à la température ordinaire à l'aide d'un diffractomètre à 4 cercles Syntex, avec $\sin \theta/\lambda \max = 0,758$ Å⁻¹. Le balayage a été réalisé en $\omega - 2\theta$, 2θ variant de $2\theta_1 - 0,7^\circ$ à $2\theta_2 + 0,7^\circ$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant respectivement aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$

TABLEAU I
COORDONNÉES ATOMIQUES RELATIVES ET FACTEURS
DE TEMPÉRATURE ÉQUIVALENTS ISOTROPES β_{eq}^a

	x	y	z	β_{eq}
Mn(1)	0	0	0	1,36
Mn(2)	0,22893(6)	$\frac{1}{4}$	0,5069(1)	1,26
Ge	0,40999(4)	$\frac{1}{4}$	0,08628(8)	0,86
S(1)	0,4069(1)	$\frac{1}{4}$	0,7247(2)	1,04
S(2)	0,56824(9)	$\frac{1}{4}$	0,2417(2)	1,07
S(3)	0,33203(7)	0,0179(1)	0,2502(1)	1,05

^a $\beta_{eq} = \frac{1}{3} \pi^2 \sum U_{ij}$. Les écarts-types sont entre parenthèses.

du molybdène. La stabilité des mesures a été contrôlée à l'aide des réflexions $\bar{3}11$ et 112, vérifiées toutes les cinquante mesures, la valeur de l'écart-type relatif à l'instabilité étant $\sigma_i = 0,03$. Les intensités mesurées ont été corrigées du facteur géométrique de Lorentz et du facteur de polarisation.

Les positions atomiques décrites par Tranqui Duc *et al.* (2) ont été introduites dans l'affinement. Celui-ci a été réalisé à l'aide du programme ORXFLS de Busing (4), les facteurs de structure étant calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par les "International Tables for X-ray Crystallography" (5). On a obtenu un indice résiduel $R = 0,038$ pour les 956 réflexions dont l'intensité était telle que $I > \sigma(I)$, 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 la variation des réflexions de référence par la relation $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$. La correction d'extinction secondaire a été faite à l'aide du programme de Becker et Coppens (6) pour un cristal mosaïque: la distribution est gaussienne, avec un écart-type de 17. Sur la dernière carte de Fourier des différences, les fluctuations de la densité électroniques vont de 1,2 à $-1,1 \text{ e\AA}^{-3}$.

TABLEAU 2
DISTANCES ET ANGLES INTERATOMIQUES^a

Tétraèdres	Mn ₂ GeS ₄	Octaèdres (1)	Mn ₂ GeS ₄	Octaèdres (2)	Mn ₂ GeS ₄
Ge-S(1)	2,182(1)	M(1)-S(1) × 2	2,591(1)	M(2)-S(2)	2,542(2)
Ge-S(2)	2,229(2)	M(1)-S(2) × 2	2,578(1)	M(2)-S(3) × 2	2,595(1)
Ge-S(3) × 2	2,225(2)	M(1)-S(3) × 2	2,626(1)	M(2)-S(1)	2,626(2)
S(1)-Ge-S(3) × 2	115,86(4)	S(1)-M(1)-S(2) × 2	87,33(4)	M(2)-S(3) × 2	2,667(1)
S(1)-Ge-S(2)	115,92(6)	S(1)-M(1)-S(2) × 2	92,67(4)	S(2)-M(2)-S(3) × 2	95,24(4)
S(3)-Ge-S(3)	101,79(6)	S(1)-M(1)-S(3) × 2	83,61(4)	S(2)-M(2)-S(3) × 2	93,23(4)
S(3)-Ge-S(2) × 2	102,65(4)	S(1)-M(1)-S(3) × 2	96,39(4)	S(3)-M(2)-S(3)	100,37(6)
S(1)-S(2)	3,739(2)	S(2)-M(1)-S(3) × 2	83,85(4)	S(3)-M(2)-S(1) × 2	88,66(4)
S(1)-S(3) × 2	3,735(2)	S(2)-M(1)-S(3) × 2	96,15(4)	S(3)-M(2)-S(3) × 2	88,81(4)
S(2)-S(3) × 2	3,477(2)	S(1)-S(2) × 2	3,569(2)	S(1)-M(2)-S(3) × 2	82,13(4)
S(3)-S(3)	3,454(3)	S(1)-S(2) × 2	3,740(2)	S(3)-M(2)-S(3)	80,69(5)
		S(1)-S(3) × 2	3,477(2)	S(2)-M(2)-S(1)	173,88(5)
		S(1)-S(3) × 2	3,735(2)	S(2)-M(2)-S(3) × 2	166,86(4)
		S(2)-S(3) × 2	3,477(2)	S(2)-S(3) × 2	3,787(2)
		S(2)-S(3) × 2	3,796(2)	S(2)-S(3) × 2	3,796(2)
				S(3)-S(3)	3,987(2)
				S(3)-S(1) × 2	3,649(2)
				S(3)-S(3) × 2	3,683(1)
				S(1)-S(3) × 2	3,477(2)
				S(3)-S(3)	3,454(3)

^a Les notations sont identiques à celles utilisées pour Fe₂GeS₄ par Vincent *et al.* (8).

TABLEAU 3

	Distances moyennes (Å)		
	Ge-S	Mn(Fe)I-S	Mn(Fe)II-S
Mn ₂ GeS ₄	2,215	2,517	2,536
Fe ₂ GeS ₄	2,219	2,598	2,615
Longueurs moyennes des arêtes S-S des polyèdres partagées (*) et non partagées (Å)			
	Ge	Mn(Fe)I	Mn(Fe)II
Mn ₂ GeS ₄	3,469*	3,508	3,469*
	3,736	3,757	3,757
Fe ₂ GeS ₄	3,463*	3,418	3,388*
	3,753	3,694	3,635
Déformations des polyèdres DI (XX) ^a			
	Ge	Mn(Fe)I	Mn(Fe)II
Mn ₂ GeS ₄	37	34	33
Fe ₂ GeS ₄	41	39	29

^a La signification de DI(XX) est donnée dans les références (7) et (9).

Discussion

Les valeurs des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes se sont stabilisées après plusieurs cycles d'affinement (Tableau I). Les atomes de soufre, disposés approximativement suivant un empilement hexagonal, laissent des cavités tétraédriques dont un huitième est occupé par les atomes de germanium, et des cavités octaédriques dont la moitié est occupée par les atomes de manganèse. Cette structure appartient au type de l'olivine. Les positions atomiques observées sont en bon accord avec celles décrites par Tranqui Duc *et al.* (2). Cependant le tétraèdre formé par les atomes de soufre autour du germanium, et les octaèdres formés autour du manganèse (Tableau II) présentent dans notre description des distorsions beaucoup moins importantes que celles observées par les auteurs précédents.

La comparaison de cette structure avec celle du seul autre thiogermanate à posséder le type olivine, Fe₂GeS₄ (Vincent et

Bertaut (8)), est présentée Tableau III. L'environnement tétraédrique formé par le soufre autour du germanium y est très semblable, quoique un peu plus déformé dans Mn₂GeS₄. Les octaèdres formés par le soufre autour du manganèse sont un peu moins volumineux que ceux formés autour du fer, et sont également un peu plus déformés.

La comparaison des divers composés de type olivine peut être faite en évaluant les distorsions des deux séries de polyèdres, à l'aide de la notation de Baur (9), ainsi que l'ont déjà envisagé Vincent *et al.* (7). Si, de façon constante pour les dérivés oxygénés, les distorsions des tétraèdres d'oxygène sont peu marquées, alors que celles des octaèdres d'oxygène sont très importantes, on observe dans les thiogermanates, des déformations beaucoup plus faibles de tous les polyèdres (Tableau III) et il devient difficile de faire figurer dans un même diagramme de déformations (7), les dérivés oxygénés et les thiogermanates de type olivine.

References Bibliographiques

1. A. HARDY, G. PEREZ, ET J. SERMENT, *Bull. Soc. Chim. France*, 2638 (1965).
2. TRANQUI DUC, H. VINCENT, E. F. BERTAUT, ET VU VAN QUI, *Solid State Commun.* **7**, 641 (1969).
3. S. BARNIER, M. GUITTARD, ET J. FLAHAUT, *Mat. Res. Bull.* **19**, 837 (1984).
4. W. R. BUSING, *Acta Crystallogr. Sect. A* **27**, 683 (1971).
5. "International Tables for X-ray Crystallography," Tome IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974.
6. P. BECKER ET P. COPPENS, *Acta Crystallogr. Sect. A* **31**, 417 (1975).
7. H. VINCENT, E. F. BERTAUT, W. H. BAUR, ET R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 1749 (1976).
8. H. VINCENT ET E. F. BERTAUT, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 151 (1973).
9. W. H. BAUR, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30**, 1195 (1974).