

Structure cristalline de CoAs_2

PAR R. DARMON ET M^{me} M. WINTENBERGER,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Sorbonne, associé au C. N. R. S.

Résumé. — Groupe d'espace : $P 2_1/c$. $a = 6,03 \text{ \AA}$; $b = 5,86 \text{ \AA}$; $c = 5,92 \text{ \AA}$; $\beta = 117^\circ$; $Z = 4$.

Chaque cobalt est entouré d'un octaèdre irrégulier d'atomes d'arsenic, et a un voisin cobalt à $2,77 \text{ \AA}$. Chaque arsenic a un voisin arsenic à $2,45 \text{ \AA}$ et trois voisins cobalt. Ces quatre voisins forment un tétraèdre irrégulier.

Le composé CoAs_2 , auquel correspond le minéral naturel safflorite $(\text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2$, qui contient de 4 à 16 % de fer, fait partie du groupe lœllingite-arsénopyrite-marcassite. La structure de la lœllingite est liée à un nombre total d'électrons de valence par groupement MX_2 égal à 18, celle de l'arsénopyrite à 19 et celle de la marcassite à 20 et plus. Avec 19 électrons de valence, CoAs_2 obéit à la règle générale et sa maille est monoclinique (type arsénopyrite) comme l'ont montré les travaux de Peacock (1944) sur la safflorite et ceux de Quesnel et Heyding (1962) sur CoAs_2 artificiel en poudre.

Nous avons obtenu des monocristaux de CoAs_2 à partir des éléments par transport chimique avec de l'iode.

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES ET MORPHOLOGIE.

L'étude des diagrammes de Weissenberg confirme la symétrie monoclinique. On trouve :

$$\begin{aligned} a &= 6,03 \text{ \AA} \\ b &= 5,86 \text{ \AA} \\ c &= 5,92 \text{ \AA} \\ \beta &= 117^\circ. \end{aligned}$$

Les extinctions systématiques se présentent pour :

$$\begin{aligned} l &= 2n + 1 \text{ sur } hol \\ k &= 2n + 1 \text{ sur } oko \end{aligned}$$

ce qui détermine sans ambiguïté le groupe $P 2_1/c$. D'après la densité de la safflorite ($7,2 \pm 0,25$) $Z = 4$. La densité calculée est 7,5.

La transformation

$$\begin{aligned} \vec{a}_B &= \vec{c} - \vec{a} \\ \vec{b}_B &= \vec{b} \\ \vec{c}_B &= \vec{c} + \vec{a} \end{aligned}$$

donne une maille double pseudo-orthorhombique, analogue à celle qu'a utilisée Buerger pour décrire l'arsénopyrite :

$$\begin{aligned} a_B &= 10,12 \text{ \AA} \\ b_B &= 5,86 \text{ \AA} \\ c_B &= 6,24 \text{ \AA} \\ \beta_B &= 90^\circ 36'. \end{aligned}$$

Les cristaux se présentent en prismes parallèles à c_B avec les faces $\{130\}_B$ $\{230\}_B$ $\{320\}_B$. Il n'a pas été possible de déterminer les notations des faces terminales trop peu développées.

On n'observe qu'exceptionnellement la macle $\{100\}_B$ très fréquente dans FeAsS .

RECHERCHE DE LA STRUCTURE.

La position générale a une multiplicité 4 dans le groupe $P 2_1/c$. Il y a donc deux types d'atomes As.

On a utilisé les taches $h_B 0 l_B$, $h_B 1 l_B$, $h_B 2 l_B$ et $h_B k_B 0$ des clichés de Weissenberg intégrés obtenus avec le rayonnement $\text{MoK}\alpha$. Les taches devenaient très faibles pour $\theta > 40^\circ$ environ. Les intensités ont été déterminées au microdensitomètre Nonius et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Le cristal étudié avait des dimensions de

l'ordre de 0,1 mm d'où un facteur d'absorption moyen

$$\mu R = 4,6.$$

Aussi avons-nous fait pour $h_B k_B o$ une correction d'absorption utilisant le programme ESAF de Hamilton (1960). Ce programme permet le calcul pour une strate équatoriale de l'intégrale

$$T = \frac{I}{V} \int e^{-\mu(t_1 + t_2)} dV$$

V volume du cristal

t_1 chemin parcouru par le rayon incident

t_2 chemin parcouru par le rayon diffracté

à condition de pouvoir décrire d'une manière analytique la section droite du cristal.

A ce stade, un essai de détermination du coefficient d'agitation thermique et du facteur d'échelle par la méthode de Wilson a été infructueux en raison du petit nombre d'informations.

Pour la même raison, les projections de Patterson $h_B o l_B$ et $h_B k_B o$ faites au photosommateur n'étaient pas bien résolues. Elles permettraient cependant de trouver une hypothèse de structure voisine de celle de FeAsS (tableau 1).

TABLEAU 1.

Hypothèse de structure.

	x_B	y_B	z_B
Co.....	0,500	0	0,250
As _I	0,594	0,632	0,237
As _{II}	0,405	0,364	0,250

Nous avons ensuite fait varier légèrement les coordonnées atomiques de manière à réduire les écarts $F_o - |F_c|$ les plus grands, puis fait une première série de cycles d'affinement par les moindres carrés en utilisant le programme de Busing et Levy (1959), avec toutes les intensités mesurées. Cet affinement a conduit à un facteur

$$R = \frac{\sum [F_o - |F_c|]}{\sum F_o} = 0,25$$

avec une précision médiocre sur certaines coordonnées et un facteur de température faible qui n'expliquait pas le petit nombre de réflexions obtenu aux grands angles.

Nous avons alors porté sur un diagramme, en fonction de $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$, les valeurs de $\log \frac{F_o}{|F_c|}$ pour chaque tache des strates équatoriales (fig. 1). La courbe moyenne passe par un maximum, puis les valeurs décroissent en même temps que l'angle θ , ce qui semble indiquer un effet d'extinction primaire.

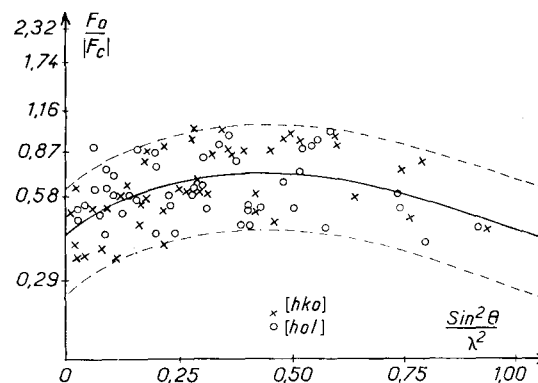


FIG. 1. — Comparaison des F_o et des F_c avant correction d'extinction primaire.

La correction d'extinction primaire s'exprime par la relation

$$\frac{F \text{ corrigé}}{F \text{ non corrigé}} = \frac{th tq}{tq}$$

où t est l'épaisseur moyenne d'un grain et q un facteur proportionnel à $\frac{F}{\sin \theta}$.

Des essais avec diverses valeurs de t ont permis de choisir celle qui donnait une courbe moyenne sensiblement rectiligne. On a pris

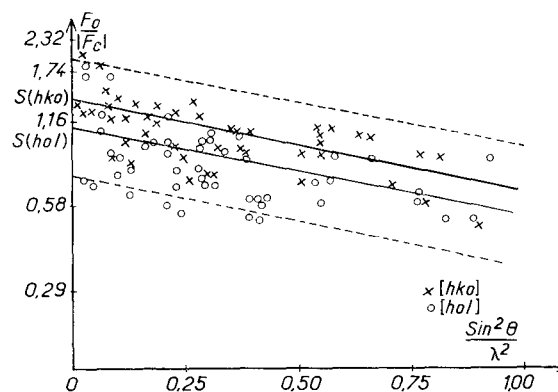


FIG. 2. — Comparaison des F_o et des F_c après correction d'extinction primaire.

$t = 0,3 \mu$, ce qui conduit à une valeur B de l'ordre de 1 pour le facteur d'agitation thermique (fig. 2).

Les intensités h_B ou l_B et $h_B k_B$ ou ainsi corrigées ont été utilisées pour une seconde série de cycles d'affinement qui a donné les résultats du tableau 2 exprimés dans la maille double.

TABLEAU 2.

Coordonnées atomiques après affinement.

	x_B	y_B	z_B
Co.....	0,495	-0,011	0,222
As _I	0,584	0,631	0,240
As _{II}	0,396	0,365	0,241

En tenant compte des réflexions non observées

$$R = \frac{\sum [F_o - |F_c|]}{\sum F_o} = 0,21$$

Les écarts σ sur les coordonnées atomiques, déterminés par le programme de Busing et Levy, sont en moyenne de l'ordre de 0,003.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE.

La figure 3 représente la structure en projection sur le plan a, c . On a figuré l'octaèdre (6 As) entourant Co et le tétraèdre (3 Co + 1 As)

entourant As, ainsi que la plus courte distance Co-Co. Les distances interatomiques en angströms sont données dans le tableau 3.

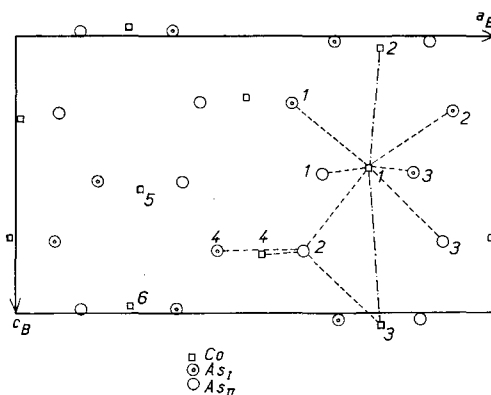


FIG. 3. — Projection de la structure perpendiculairement à l'axe binaire.

On retrouve des distances métal-métal alternativement longues (3,47 Å) et courtes (2,77 Å) le long des lignes d'atomes de cobalt parallèles à c_B , comme dans les diantimoniures de Co, Rh, Ir étudiés par Zhdanov et Kuzmin (1962).

Ce nouvel exemple confirme l'idée, appuyée par les propriétés magnétiques des composés du type arsénopyrite, que la distorsion monoclinique est en relation avec la formation de liaisons chimiques entre paires d'atomes de métal.

TABLEAU 3.

Distances interatomiques en Å.

Co (1)-As _I (1)	2,29	As _I (4)-As _{II} (2)	2,45	As _I (1)-As _I (2)	3,71
— As _I (2)	2,33	— Co (4)	2,29	— As _{II} (1)	3,36
— As _I (3)	2,29	— Co (5)	2,29	— As _I (3)	3,28
— As _{II} (1)	2,42	— Co (6)	2,33	— As _{II} (2)	3,25
— As _{II} (2)	2,40	As _{II} (2)-As _I (4)	2,45	As _{II} (3)-As _I (2)	3,00
— As _{II} (3)	2,42	— Co (1)	2,40	— As _{II} (1)	3,10
— Co (2)	2,77	— Co (3)	2,42	— As _I (3)	3,40
— Co (3)	3,47	— Co (4)	2,42	— As _{II} (2)	3,35
				As _I (2)-As _{II} (1)	3,38
				— As _I (3)	3,37
				As _{II} (2)-As _{II} (1)	3,40
				— As _I (3)	3,17

BIBLIOGRAPHIE

- BUSING, W. R. et LÉVY, H. A. (1959). — *Oak Ridge national laboratory*.
 HAMILTON, W. C. (1960). — *Brookhaven national laboratory*.
 PEACOCK, M. A. (1944). — *R. Soc. Canada Proc.*, 38, 155.
 QUESNEL, J. C. et HEYDING, R. D. (1962). — *Canada. J. Chem.*, 40, 814.
 ZHDANOV, G. S. et KUZMIN, R. N. (1962). — *Soviet Phys. Cryst.*, 6, 704.