

b tunnel to a c tunnel are rectangular planes having shortest K–O distances of 2.58, 2.52, and 2.69 Å, respectively, as shown in Fig. 2. Here we would expect the K^+ ions to transport readily along both the b and c axes.

The same criterion can be applied to all tunnel structures. For instance, in the cubic perovskite structure, the bottle-neck is a square along the tunnels parallel to the principal axes. The alkali–oxygen distance in this square is half of the axis, or about 1.9 Å, which is just big enough for H–O bonding or Li–O bonding. This may explain why Vannice, Boudart & Fripiat (1970) reported that the protons in high-surface-area H_xWO_3 were mobile at liquid-nitrogen temperature and why Whittingham & Huggins (1972) found that Li_xWO_3 can be used as a lithium-ion reversible electrode, whereas Smith & Danielson (1954) found an extremely low diffusion coefficient for cubic Na_xWO_3 even at elevated temperatures. Tetragonal K_xWO_3 (Magnéli, 1949) has two kinds of tunnels running along the c axis; one has a square bottle-neck similar in size to the cubic perovskite; another is a pentagon bottle-neck with a K–O distance of 2.17 Å. It is obvious that K^+ ions cannot move easily along these tunnels. Even a Na^+ ion is too big to pass through the bottle-neck without some activation energy. Nevertheless, Whittingham & Huggins (1971) report that tetragonal Na_xWO_3 can be used as a reversible electrode. On the other hand, the hexagonal K_xWO_3 , with a six-sided bottle-neck having a shortest K–O distance of 2.87 Å, is a good K^+ -ion conductor along the c axis (Whittingham & Clark, 1970). In the hollandite structure, $Ba_xTi_{8-x}Mg_xO_{16}$, the bottle-neck is a square having a shortest Ba–O distance of 2.60 Å, which is big enough for a Ba^{2+} ion to transport (Dryden & Wads-

ley, 1953). The $Im3-NaSbO_3$ structure has a three-sided bottle-neck along the diagonal tunnel with a shortest Na–O distance of 2.40 Å, and the Na^+ ion is mobile (Hong *et al.*, 1973).

Whereas one-dimensional tunnels are probably not practical for polycrystalline membranes, because of interruption at grain boundaries, structures having two-dimensional and three-dimensional tunnel networks could be suitable.

The author is grateful to Dr J. B. Goodenough for helpful discussions, and to C. H. Anderson Jr for chemical preparations, data collections and technical assistance.

References

- AURIVILLIUS, B. (1966). *Ark. Kem.* **25**, 505–514.
 DRYDEN, J. S. & WADSLEY, A. D. (1953). *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1574–1580.
 GOODENOUGH, J. B. & KAFALAS, J. A. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 493–501.
 HONG, H. Y.-P., KAFALAS, J. A. & GOODENOUGH, J. B. (1973). *J. Solid State Chem.* In the press.
 MAGNÉLI, A. (1949). *Ark. Kem.* **1**, 213–221.
 SMITH, J. F. & DANIELSON, G. E. (1954). *J. Chem. Phys.* **22**, 266.
 SPIEGELBERG, P. (1940). *Ark. Kem.* **14A**, 1–12.
 VANNICE, M. A., BOUDART, M. & FRIPIAT, J. J. (1970). *J. Catal.* **17**, 359.
 WHITTINGHAM, M. S. & CLARK, L. D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 4114–4115.
 WHITTINGHAM, M. S. & HUGGINS, R. A. (1971). *J. Chem. Phys.* **54**, 414–416.
 WHITTINGHAM, M. S. & HUGGINS, R. A. (1972). *Solid State Chemistry, Proceedings of 5th Materials Research Symposium*. Edited by R. S. ROTH & S. J. SCHNEIDER. NBS Special Publication 364, pp. 139–154.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 952

Structure Cristalline du Sulfure de Néodyme et d'Ytterbium, $NdYbS_3$

PAR DANIEL CARRÉ ET PIERRE LARUELLE

Laboratoires de Physique et de Chimie Minérale (équipe associée au CNRS),
 Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris–Luxembourg, 4 Avenue de l'Observatoire,
 75270 Paris Cedex 06, France

(Reçu le 6 novembre 1973, accepté le 23 novembre 1973)

Crystals of neodymium ytterbium sulphide, $NdYbS_3$, belong to the orthorhombic system, $a=12.545$, $b=9.438$, $c=3.853$ Å, space group $B22_12$, $Z=4$. The structure was solved from the Patterson function and refined to $R=0.047$. The ytterbium atoms are six-coordinated and the neodymium atoms eight-coordinated. The structure exhibits coordination polyhedra very similar to those in the yttrium sulphide, Y_3S_7 , structure described by Adolphe [*Ann. Chim.* (1965). **10**, 271–275].

Introduction

L'étude systématique des sulfures doubles de terres rares a conduit Khodadad & Vo Van Tien (1969) à isoler une phase nouvelle à partir d'un mélange en

quantité équimoléculaire de Yb_2S_3 et de Nd_2S_3 . Ce mélange est chauffé en tube scellé à 1000°C pendant deux jours. Des cristaux suffisamment gros s'obtiennent en laissant pendant un mois, à 850°C, de la poudre cristalline dans du bromure de potassium fondu.

Dans ce type de sulfure se trouvent à la fois un élément 'léger' des terres rares et un élément de la fin de la série. L'élément léger peut être le cérium, le praséodyme ou le néodyme; l'élément lourd l'ytterbium ou le lutécium. Il existe donc six sulfures qui donnent cette même phase. La formule élémentaire de ce nouveau composé est NdYbS₃.

Données expérimentales

Les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles noires. Un monocristal de dimensions 30 × 30 × 150 μm est isolé en vue de l'étude cristallographique. Le réseau est orthorhombique, de paramètres:

$$\begin{aligned} a &= 12,545 \text{ \AA} \\ b &= 9,438 \\ c &= 3,853 . \end{aligned}$$

Les extinctions systématiques définissent un seul groupe d'espace B22₁2. Dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1965), ce groupe porte le symbole C222₁, et nous avons préféré décrire cette structure en prenant le petit paramètre suivant Oz.

Les mesures de densité montrent qu'il y a 4 masses formulaires NdYbS₃ par maille. Les atomes de néodyme et d'ytterbium se trouvent donc obligatoirement dans des positions particulières du groupe spatial B22₁2.

Détermination de la structure

940 réflexions sont mesurées à l'aide d'un diffractomètre General Electric XRD6, en utilisant la radiation Kα du molybdène. Ces réflexions sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation puis mises en échelle absolue par la méthode de Wilson.

Tous les pics de la fonction de Patterson $P(u, v, w)$ sont localisés dans les sections de cote $w=0$ et $w=\frac{1}{2}$. Toutes les autres sections sont vides. Les seules positions possibles pour les atomes lourds sont donc les deux positions particulières 4(a) et 4(b).

La maille orthorhombique qui nous intéresse mesure 12,545 × 9,438 Å dans le plan xy0 et 3,853 Å suivant l'axe Oz. Compte tenu des distances entre atomes de terres rares généralement observées dans cette sorte de composé (3,8 à 4,5 Å), on remarque alors qu'il n'est pas possible de placer les deux sortes d'atomes de terres rares dans la même position particulière, c'est-à-dire tous les deux en position spéciale 4(a) ou tous les deux en position spéciale 4(b), si l'on tient à conserver entre les différents atomes de terres rares qui composent la maille cristalline des distances interatomiques vraisemblables.

Il ne nous reste donc que la possibilité de placer un atome de terre rare en position 4(a), et l'autre en position 4(b). L'atome en position 4(a) est obligatoirement aux cotes $z=0$ et $z=\frac{1}{2}$. L'absence de pics dans la fonction de Patterson à des cotes autres que 0 et $\frac{1}{2}$ impose donc à l'atome en position 4(b) de se trouver à une cote z nulle, ou très proche de zéro.

Les pics de la section $w=0$ montrent que l'une des terres rares est en $(x, 0, 0)$ avec x voisin de 0,25 et l'autre en $(0, \frac{1}{4}, z)$ avec $z \neq 0$. Avec un atome de terre rare moyen $\frac{1}{2}(f_{Nd} + f_{Yb})$ (Cromer & Waber, 1965) l'indice initial $R = \sum |F_{obs} - F_{calc}| / \sum F_{obs}$ est égal à 0,28 et s'abaisse en trois cycles d'affinement à 0,19.

Les deux atomes se différencient par leur facteur d'agitation thermique et les sites 4(a) peuvent être attribués au néodyme, de nombre atomique 60 plutôt qu'à l'ytterbium ($Z=70$).

Une série de Fourier tridimensionnelle nous permet alors de placer les atomes de soufre, soit un atome en position générale 8(c) et un atome en position particulière 4(a). Ceci nous donne effectivement les 12 atomes prévus dans la maille.

Une très nette détérioration du facteur R , pour les faibles valeurs des facteurs de structure observés, nous conduit à pondérer fortement (par un facteur 10) tous ceux tels que: $F_{obs} < \frac{1}{15} F_{obs} \max$ soit 190 réflexions.

Tous les atomes sont affectés d'un coefficient d'agitation thermique anisotrope. Deux derniers cycles d'affinement permettent d'obtenir un facteur R final de 0,047.*

Le Tableau 1 donne les coordonnées des différents atomes ainsi que leurs facteurs d'agitation thermique et les distances interatomiques atome lourd-soufre.

Tableau 1. Paramètres atomiques, avec écarts-types calculés par le programme d'affinement (Busing, Martin & Levy, 1962), et distances interatomiques

Coordonnées						
	Position	x	y	z		
Yb	4(b)	0,000	0,25	0,0093 (5)		
Nd	4(a)	0,2526 (1)	0,00	0,00		
S(1)	8(c)	0,3568 (2)	0,3146 (3)	0,0016 (11)		
S(2)	4(a)	0,9108 (3)	0,00	0,00		
Facteurs d'agitation thermique (× 10 ³)						
	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Yb	0,7 (1)	1,6 (1)	8,9 (4)	0,1 (1)	0,0	0,0
Nd	0,9 (1)	2,6 (1)	11,2 (4)	0,0	0,0	0,2 (7)
S(1)	0,9 (1)	2,6 (2)	13,2 (1,3)	0,3 (1)	0,9 (1,4)	1,1 (1,8)
S(2)	1,0 (1)	1,5 (3)	19,0 (2,3)	0,0	0,0	3,2 (2,3)
Distances interatomiques (Å)						
	Yb-S(1), S(1 ⁱ)	2,682				
	Yb-S(1 ⁱⁱ), S(1 ⁱⁱⁱ)	2,725				
	Yb-S(2), S(2 ⁱ)	2,612				
	Nd-S(1), S(1 ⁱ)	2,947				
	Nd-S(1 ⁱⁱ), S(1 ⁱⁱⁱ)	2,939				
	Nd-S(1 ^{iv}), S(1 ^v)	3,244				
	Nd-S(2), S(2 ⁱ)	2,766				

Description de la structure

La Fig. 1 montre une vue en projection de cette structure. L'atome d'ytterbium présente la coordonnée 6

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30297, 15 pp., 1 microfiche). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

qui est, dans les sulfures, souvent rencontrée avec les terres rares de la fin de la série. En position spéciale sur un axe binaire parallèle au côté *c* de la maille, il se trouve pratiquement au centre d'un octaèdre non régulier formé par les six atomes de soufre qui l'entourent. L'atome de néodyme a la coordinence 8. Egalement en position particulière sur un axe binaire parallèle au côté *a* de la maille, il se trouve au centre d'un prisme à base triangulaire formé par six atomes de soufre. Les deux autres atomes de soufre se trouvent dans le même plan que l'atome de néodyme. Les distances de ces deux atomes de soufre à l'atome de néodyme sont très nettement plus longues que les six autres. Le neuvième atome de soufre voisin, S(2), à une distance de 4,5 Å, n'est pas lié au néodyme.

L'atome de soufre S(1) a la coordinence 5. Il est approximativement au centre d'une pyramide à base carrée dont les sommets sont occupés par trois atomes de néodyme et deux atomes d'ytterbium. L'atome de soufre S(2), placé sur le même axe binaire que l'atome de néodyme, se trouve au centre d'un tétraèdre constitué par deux atomes de néodyme et deux atomes d'ytterbium.

La comparaison de cette structure avec celle du sulfure d'yttrium Y_5S_7 monoclinique (*B2/m*) (Adolphe, 1965) met en évidence une certaine analogie dans l'organisation des polyèdres de coordination. On constate,

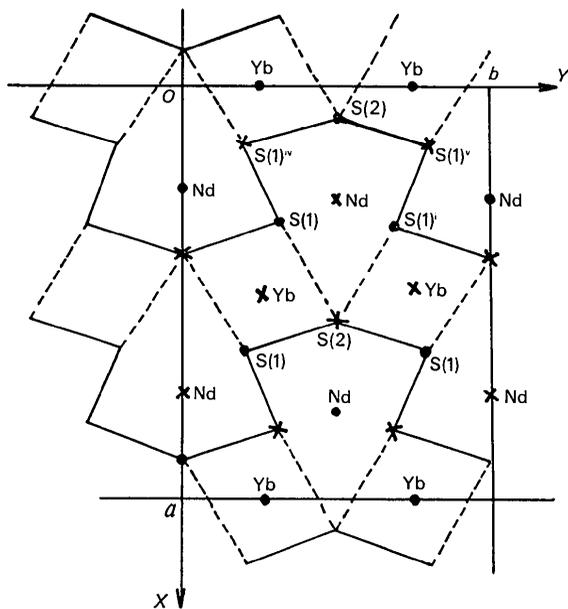


Fig. 1. Vue schématique de la structure de $NdYbS_3$ en projection. Les atomes au niveau 0 sont représentés par un point, les atomes au niveau $\frac{1}{2}$ par une croix.

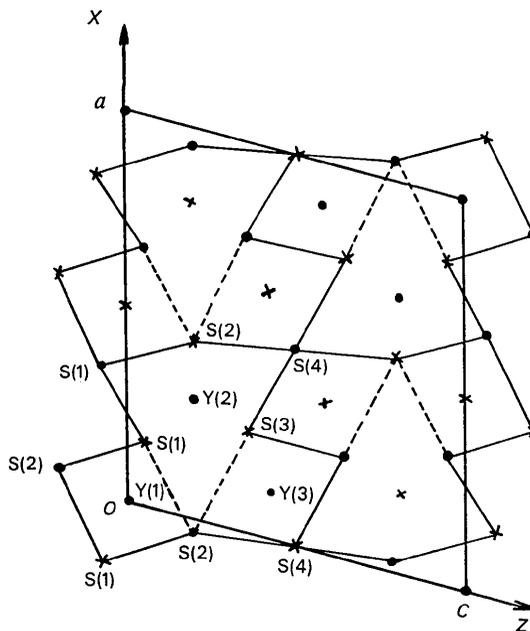


Fig. 2. Vue schématique de la structure de Y_5S_7 . Les atomes au niveau 0 sont représentés par un point, ceux au niveau $\frac{1}{2}$ par une croix.

en effet, que l'on trouve dans ces deux structures un même motif commun, comme le montrent les Figs. 1 et 2.

L'atome d'ytterbium (coordinence 6) occupe la place des atomes d'yttrium de coordinence 6 [Y(1) et Y(3)]. L'atome de néodyme (coordinence 8) occupe celle de l'atome d'yttrium de coordinence 7 [Y(2)]. Le motif de base est constitué par deux octaèdres de soufre entourant deux atomes d'ytterbium et les huit atomes de soufre entourant l'atome de néodyme. Ce motif se retrouve 4 fois dans la maille de Y_5S_7 .

Dans $NdYbS_3$, on a également 4 fois le même motif; mais au lieu de se juxtaposer les uns à côté des autres, comme dans Y_5S_7 , ces motifs, inversés deux à deux, se superposent en mettant en commun un même octaèdre de soufre.

Références

- ADOLPHE, C. (1965). *Ann. Chim.* **10**, 271-275.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
International Tables for X-ray Crystallography (1965). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
 KHODADAD, P. & VO VAN TIEN (1969). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 30-39.