

## Structure Cristalline du Sulfure Mixte de Cérium et de Bismuth $Ce_{1,25}Bi_{3,78}S_8$

PAR RENÉ CÉOLIN

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Pharmacie, 2bis boulevard Tonnelé, 37032 Tours, France

ET PATRICK TOFFOLI, PARVIZ KHODADAD ET NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques, rue Jean-Baptiste Clément, 92290 Chatenay-Malabry, France

(Reçu le 21 janvier 1977, accepté le 28 janvier 1977)

The title compound crystallizes in the orthorhombic system, space group  $Pnma$ , with  $a = 16.55$  (1),  $b = 4.053$  (2),  $c = 21.52$  (1) Å. The atomic positions have been determined from a single-crystal analysis and refined by least-squares calculations.  $R = 0.047$ . There are four formula units of  $\{Ce(Ce_{0,25}\square_{0,75})Bi_3(Bi_{0,78}\square_{0,22})\}S_8$  per unit cell.

### Partie expérimentale

Le cristal étudié, de forme parallélépipédique, mesure approximativement  $100 \times 100 \times 200 \mu m$ . Il a été prélevé dans une préparation, de composition globale  $CeBiS_3$ , maintenue pendant 15 jours dans un bain de chlorure et d'iodure de potassium fondus vers  $750^\circ C$ .

### Données cristallographiques

Les diagrammes d'oscillation et de Weissenberg, réalisés avec le rayonnement  $X K\alpha$  du cuivre, montrent un réseau de symétrie orthorhombique. Les conditions qui limitent l'existence des réflexions s'écrivent:  $Ok_l: k + l = 2n$  et  $hk0: h = 2n$ . Elles correspondent à l'un ou l'autre des deux groupes spatiaux  $Pn2_1a$  (symbole standard  $Pna2_1$ ) et  $Pnma$  qui portent respectivement les numéros 33 et 62 dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1969). Les réflexions homologues (même  $h$  et même  $l$ ) appartenant à des strates de même parité ( $k = 0$  et  $2$  ou  $k = 1$  et  $3$ ) ayant des intensités semblables, les positions les plus vraisemblables sont les positions 4(c) du groupe  $Pnma$ . Cette présomption, admise comme hypothèse de travail, a été confirmée par la résolution de la structure.

Les paramètres de la maille élémentaire, mesurés avec un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4, sont:  $a = 16.55$  (1),  $b = 4.053$  (2) et  $c = 21.52$  (1) Å.

### Mesure de l'intensité des réflexions

La mesure a été réalisée avec le diffractomètre déjà cité dans les conditions suivantes:

- Rayonnement utilisé: rayonnement  $X K\alpha$  du molybdène isolé par un monochromateur.
- Balayage  $\omega/2\theta$  d'amplitude  $s(^\circ) = 0,80 + 0,70 \text{ tg } \theta$ .

– Domaine exploré:  $0 \leq \theta \leq 30$ .  $0 \leq h \leq 23$ ,  $0 \leq k \leq 5$ ,  $0 \leq l \leq 30$ .

– Nombre de réflexions mesurées: 2375.

– Nombre de réflexions nulles: 501.

– Nombre de réflexions conservées pour la résolution de la structure: 1874.

Si  $I$  désigne l'intensité d'une réflexion et  $\sigma(I)$  l'écart-type correspondant, calculé à partir des écarts-type sur le comptage et sur l'instabilité de l'appareil, le critère de sélection utilisé s'écrit:  $I > 2\sigma(I)$ .

Les réflexions 503, 2,2,12, 12,1,3, choisies pour contrôler la stabilité des conditions d'enregistrement, ont été testées toutes les 140 réflexions. L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure correspondant à ces trois réflexions est égal à 0,007.

### Détermination de la structure

L'étude, par analyse thermique différentielle, du système  $Ce_2S_3-Bi_2S_3$  (Céolin, 1974) révèle un palier invariant pouvant être rattaché à la fusion incongruente d'une espèce chimique nouvelle dont la composition paraît voisine de  $Ce_{2,1}Bi_{3,2}S_8$ . Le calcul de la fonction de Patterson tridimensionnelle a été effectué en admettant la présence, dans la maille, de quatre unités formulaires de ce type.

Les positions approchées de cinq sites métalliques ont été déterminées par la 'fonction minimale' au sens de Buerger (1967), à partir d'un pic de la fonction de Patterson, de coordonnées  $u = 0,15$ ,  $v = 0,5$  et  $w = 0,14$ , susceptible de correspondre à l'interaction de deux atomes de bismuth se déduisant l'un de l'autre par centrosymétrie. Les autres atomes ont été localisés en calculant la densité électronique dans le plan  $y = \frac{1}{4}$ . Quatre sites métalliques, sur les six que comporte la structure, ont été attribués sans difficulté, trois au bismuth et un au cérium, grâce à la carte de la série de

Fourier des différences ( $F_o - F_c$ ) pour  $y = \frac{1}{4}$  et aux valeurs calculées pour leurs facteurs d'agitation thermique, selon qu'ils sont associés à la table de diffusion de l'un ou de l'autre des deux métaux. La nature des atomes qui occupent les deux autres sites métalliques, désignés ci-après par  $M1$  et  $M2$ , a d'abord paru beaucoup plus incertaine. Aussi avons-nous déterminé le nombre d'électrons présents, en moyenne, sur chacun d'eux. Dans le programme des moindres carrés de Busing, Martin & Levy (1962), ceci peut être réalisé en soumettant à l'affinement un coefficient associé à chaque site et appelé multiplicateur. Les valeurs obtenues conduisent à attribuer 61,7 e à  $M1$  et 14,4 e à  $M2$ . On peut donc envisager, pour le site  $M1$ , les deux cas suivants, notés  $a_1$  et  $b_1$ :

$a_1$ : les deux métaux sont présents sur le site en désordre statistique.  $M1$  est occupé, en moyenne, par 0,19 atome de bismuth et 0,81 atome de cérium.

$b_1$ : le bismuth est seul présent sur  $M1$ ; celui-ci est alors un site partiellement lacunaire contenant 0,78 atome de bismuth.

En ce qui concerne  $M2$ , on peut envisager trois cas, désignés respectivement par  $a_2$ ,  $b_2$  et  $c_2$ :

$a_2$ :  $M2$  contient 0,25 atome de cérium.

$b_2$ :  $M2$  contient 0,18 atome de bismuth.

$c_2$ : Les deux métaux sont présents en désordre statistique.

Dans tous les cas,  $M2$  est un site fortement lacunaire. Les six combinaisons envisageables en associant ces cinq cas conduisent aux résultats rassemblés dans le Tableau 1, dans lequel  $n_{Bi}$  et  $n_{Ce}$  désignent respectivement les nombres d'atomes de bismuth et de cérium contenus dans l'unité asymétrique.

Afin de choisir entre ces différentes éventualités, le monocristal a été analysé à l'aide d'une microsonde électronique. Le rapport expérimental  $n_{Bi}/n_{Ce}$  obtenu est égal à 3,0 et ne vérifie bien que la quatrième possibilité. On peut donc admettre que la formule chimique du composé étudié est  $Ce_{1,25}Bi_{3,78}S_8$  et que la formule cristallographique de la maille élémentaire est  $[Ce_4(Ce_{0,25}\square_{0,75})_4Bi_{12}(Bi_{0,78}\square_{0,22})_4]S_{32}$ .

L'affinement réalisé en tenant compte de ces résultats et de l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes attribue au facteur  $R = \Sigma|F_o - |F_c||/\Sigma F_o$  la valeur 0,047. Les coordonnées atomiques relatives sont rassemblées dans le Tableau 2. Le Tableau 3 contient les valeurs des distances séparant les atomes métalliques

des atomes de soufre qui sont leurs proches voisins. Dans ces tableaux, les atomes qui se déduisent les uns des autres par les opérations de symétrie du groupe sont désignés par le même symbole suivi du même chiffre; ils se différencient par la présence, en indice, des lettres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$ , qui correspondent aux positions 4(c) du groupe  $Pnma$ , dans l'ordre où elles figurent dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1969)\*

### Description de la structure

La Fig. 1 représente les atomes des plans  $y = \frac{1}{4}$  et  $y = -\frac{1}{4}$  en projection sur la face (010).

Les trois sites, Bi(1), Bi(2) et Bi(3), totalement occupés par le bismuth ont tous un environnement

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32576: 18 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

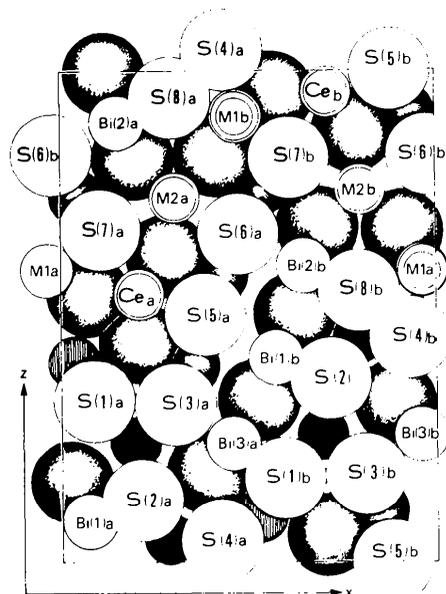


Fig. 1. Projection des atomes des plans  $y = \frac{1}{4}$  et  $y = -\frac{1}{4}$  sur la face (010) de la maille.

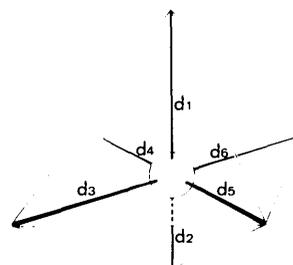


Fig. 2. Octaèdre de coordination des atomes de bismuth.

Tableau 1. Les valeurs possibles de  $n_{Bi}$  et de  $n_{Ce}$

Combinaisons	$n_{Bi}$	$n_{Ce}$	$n_{Bi}/n_{Ce}$
$a_1, a_2$	3,19	2,06	1,55
$a_1, c_2$	3,19 à 3,37	2,06 à 1,81	1,55 à 1,86
$a_1, b_2$	3,37	1,81	1,86
$b_1, a_2$	3,78	1,25	3,02
$b_1, c_2$	3,78 à 3,96	1,25 à 1,00	3,02 à 3,96
$b_1, b_2$	3,96	1,00	3,96

Tableau 2. *Coordonnées atomiques relatives*

Les écarts-type sont donnés entre parenthèses.

	x	y	z
M1	0,96504 (7)	0,25	0,59154 (6)
M2	0,3007 (4)	0,25	0,7416 (3)
Ce	0,20851 (9)	0,25	0,54492 (7)
Bi(1)	0,07246 (5)	0,25	0,08436 (4)
Bi(2)	0,15064 (5)	0,25	0,89686 (4)
Bi(3)	0,45701 (6)	0,25	0,24156 (4)
S(1)	0,0899 (3)	0,25	0,3285 (3)
S(2)	0,2174 (3)	0,25	0,1238 (3)
S(3)	0,3121 (4)	0,25	0,3208 (3)
S(4)	0,4273 (3)	0,25	0,0438 (3)
S(5)	0,3826 (4)	0,25	0,4983 (3)
S(6)	0,4739 (4)	0,25	0,6693 (3)
S(7)	0,1071 (3)	0,25	0,6747 (3)
S(8)	0,2910 (3)	0,25	0,9477 (3)

octaédrique irrégulier, rappelant celui observé dans  $CeBiOS_2$  (Céolin & Rodier, 1976). Il est illustré par la Fig. 2 dans laquelle les symboles  $d_1, d_2, \dots, d_6$  représentent les distances Bi-S dont les valeurs sont indiquées dans le Tableau 3. On observe que l'écart entre  $d_1$  et  $d_2$  diminue de Bi(1) à Bi(3) tandis qu'il augmente entre  $d_3 = d_4$  et  $d_5 = d_6$ .

M1, lacunaire en bismuth, est entouré par sept atomes de soufre réalisant un polyèdre que l'on peut faire dériver de l'octaèdre par dédoublement de l'un des sommets (coordination 7-octaédrique) et que l'on rencontre pour l'un des deux atomes de bismuth de  $Bi_2S_3$ .

Les sites Ce et M2 possèdent la coordinence 8-prismatique. Les valeurs moyennes des distances métal-soufre, relatives à ces deux sites, sont égales respectivement à 3,002 et 3,310 Å. La différence entre ces longueurs est vraisemblablement liée au caractère fortement lacunaire du site M2.

Les atomes de soufre, notés S(1), S(2), S(3), S(4), S(5), sont pentacoordinés; chacun d'eux est à l'intérieur d'une pyramide à base plane presque carrée, formée par cinq atomes métalliques. Autour de l'atome de soufre S(6), on observe cinq atomes de bismuth et le site M2 fortement lacunaire en cérium, l'ensemble réalisant une figure octaédrique.

L'atome de soufre S(7) est pentacoordiné; il est à l'intérieur d'une bipyramide à base triangulaire. L'atome de soufre S(8) a pour proches voisins deux atomes de cérium, un atome de bismuth, le site lacunaire M2 et l'atome de soufre S(4). Les quatre premiers forment un tétraèdre irrégulier. La distance S(4)-S(8) est égale à 3,061 (8) Å. Elle est anormale-

Tableau 3. *Distances interatomiques et écarts-type correspondants*

Le chiffre entre crochets indique que la distance intervient deux fois.

M1a-S(1)c		2,810 (4)  2
M1a-S(4)d		2,887 (5)  2
M1a-S(8)b		3,002 (6)
M1a-S(4)b		2,979 (6)
M1a-S(7)a		2,955 (6)
M2a-S(1)d		3,298 (6)  2
M2a-S(2)d		3,260 (6)  2
M2a-S(3)d		3,239 (6)  2
M2a-S(7)a		3,513 (8)
M2a-S(6)a		3,262 (9)
Ce a-S(2)d		2,914 (4)  2
Ce a-S(4)d		3,027 (4)  2
Ce a-S(5)a		3,051 (7)
Ce a-S(7)a		3,260 (6)
Ce a-S(8)d		2,912 (4)  2
Bi(1)a-S(5)b	$d_1$	3,611 (6)
Bi(1)a-S(2)a	$d_2$	2,545 (6)
Bi(1)a-S(6)d	$d_3 = d_4$	2,835 (5)  2
Bi(1)a-S(5)c	$d_5 = d_6$	2,844 (4)  2
Bi(2)a-S(6)b	$d_1$	3,253 (6)
Bi(2)a-S(8)a	$d_2$	2,568 (6)
Bi(2)a-S(3)d	$d_3 = d_4$	2,676 (4)  2
Bi(2)a-S(5)d	$d_5 = d_6$	3,030 (5)  2
Bi(3)a-S(3)a	$d_1$	2,944 (6)
Bi(3)a-S(1)b	$d_2$	2,667 (6)
Bi(3)a-S(7)d	$d_3 = d_4$	2,701 (4)  2
Bi(3)a-S(6)c	$d_5 = d_6$	3,016 (5)  2

ment courte par rapport à celle que l'on observe, en moyenne, dans les sulfures de terres rares, entre deux atomes de soufre voisins. Ce fait, déjà observé par Prewitt & Sleight (1968) pour  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et par Besançon (1971) pour  $\alpha$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, s'explique, ici encore, par la forte densité des métaux au voisinage de ces deux atomes.

## Références

- BESANÇON, P. (1971). Thèse, Paris.  
 BUERGER, M. J. (1967). *Vector Space*, 2e éd., p. 239. New York: John Wiley.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 CÉOLIN, R. (1974). Thèse, Paris.  
 CÉOLIN, R. & RODIER, N. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1476-1479.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1969). Vol. I, 3e éd. Birmingham: Kynoch Press.  
 PREWITT, C. T. & SLEIGHT, J. B. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1090.