

Références

- FRANK, F. C. & KASPER, J. S. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 184–190.
 FRANK, F. C. & KASPER, J. S. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 483–499.
 KITAIGORODSKY, A. I. (1961). *Organic Chemical Crystallography*. New York: Consultants Bureau.
 O'KEEFFE, M. & ANDERSSON, S. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 914–923.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 727–729

Structure Cristalline du Sulfure d'Europium et de Bismuth Eu_2BiS_4

PAR P. LEMOINE, D. CARRÉ ET M. GUITTARD

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS n° 200 (Laboratoire de Physique),
 Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques Paris–Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire,
 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 26 mars 1981, accepté le 10 septembre 1981)

Abstract

Eu_2BiS_4 crystallizes in the orthorhombic system, space group $Pnam$, with $a = 11.579$ (9), $b = 14.523$ (8), $c = 4.089$ (1) Å, $Z = 4$. The crystal structure has been determined from four-circle diffractometer data by direct methods and Fourier syntheses, and refined by a least-squares method. The final R value is 0.05 for 795 reflexions. Eu has two oxidation states. Eu^{II} and Eu^{III} are respectively in eightfold and sevenfold coordination. The Bi atom has an octahedral environment.

Introduction

Au cours de l'étude du système $\text{Eu}_3\text{S}_4\text{--Bi}_2\text{S}_3$, des monocristaux d'une phase nouvelle ont été isolés à partir d'une préparation obtenue par mélange de Bi_2S_3 et Eu_3S_4 (et non 3 EuS + S) en quantités stoechiométriques, en ampoule de silice scellée sous vide, chauffée à 1223 K et refroidie lentement. La composition de la phase obtenue étant difficilement définie par voie chimique, l'étude structurale qui suit a été entreprise. Au cours de ce travail, il s'est avéré que la formule est Eu_2BiS_4 et fait intervenir un atome trivalent et un atome divalent d'europium; il en résulte que cette phase n'est pas située dans le système $\text{Eu}_3\text{S}_4\text{--Bi}_2\text{S}_3$ mais dans son voisinage, à l'intérieur du ternaire $\text{Eu}_3\text{S}_4\text{--EuS--Bi}_2\text{S}_3$.

Données cristallographiques

L'étude structurale a été effectuée sur un monocristal de couleur grise, ayant la forme d'une aiguille allongée parallèlement à la direction \mathbf{c} , de dimensions $6 \times 25 \times 44$ μm . Les extinctions systématiques correspondent aux deux groupes d'espace $Pna2_1$ et $Pnam$.

0567-7408/82/030727-03\$01.00

La densité obtenue expérimentalement est égale à $5,9$ (3) Mg m^{-3} . Ce résultat implique l'existence de quatre groupements formulaires Eu_2BiS_4 par maille et une masse volumique calculée de $6,19$ Mg m^{-3} . Le coefficient linéaire d'absorption est égal à $43,4$ mm^{-1} .

Les intensités des facteurs de structure sont collectées à l'aide d'une diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex $P2_1$, en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène (monochromateur à lame de graphite) jusqu'à l'angle 2θ de 65° . Nous avons utilisé pour la mesure de chaque réflexion, un balayage $\omega\text{--}2\theta$ dans l'intervalle des angles $-0,7^\circ + 2\theta_1$ et $0,7^\circ + 2\theta_2$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondants respectivement aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Nous conservons les 795 réflexions indépendantes dont les intensités I sont telles que $I > 3\sigma(I)$, 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: $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$. L'écart-type relatif sur l'instabilité σ_i , égal à 0,036, a été déterminé à partir de l'intensité des réflexions d'indices 002 et 320, choisies comme réflexions de référence et vérifiées toutes les 50 mesures.

Ces intensités sont corrigées des facteurs de Lorentz–polarisation et mises en échelle absolue par la méthode statistique de Wilson. L'absorption est importante dans ce cristal et il a été indispensable d'en assurer la correction. Celle-ci a été réalisée au moyen du programme de Ibers, d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965).

Nous remarquons alors que les intensités I_{hkl} et $I_{h'k'l'}$ sont semblables lorsque l et l' sont de même parité. Tous les atomes sont donc situés dans des plans de symétrie perpendiculaires à l'axe c . Le groupe le plus vraisemblable est donc le groupe spatial $Pnam$ qui possède des miroirs ($z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$). Dans *International*
 © 1982 International Union of Crystallography

Tables for X-ray Crystallography (1974), ce groupe porte le symbole $Pnma$, mais nous avons préféré décrire cette structure en prenant le petit paramètre suivant OZ .

Détermination de la structure

La résolution de la structure est effectuée en deux étapes: localisation des atomes d'euporium et de bismuth, par les méthodes directes, puis recherche de la position des atomes de soufre par analyse des densités électroniques tridimensionnelles.

Les facteurs de structure normalisés E ont été calculés pour toutes les réflexions, en prenant comme facteur d'agitation thermique, celui obtenu par la méthode statistique de Wilson, soit $B = 1,87 \text{ \AA}^2$. La méthode utilisée est alors celle de l'addition symbolique (Germain & Woolfson, 1968). Celle-ci est appliquée aux 100 E supérieurs à 1,88 (la plus forte valeur étant 3,32) à l'aide du programme *LSAM*. Les trois réflexions choisies pour fixer l'origine et les trois phases symboliques utilisées pour le départ, sont les suivantes:

h	k	l	E	
2	6	1	2,98 +	} Origine
3	2	0	1,97 +	
2	5	1	1,91 +	
4	4	1	2,16 A	
0	4	0	2,92 B	
2	10	3	3,04 C .	

Parmi les huit solutions possibles, nous calculons à partir des 100 facteurs de structure sélectionnés précédemment, la densité de Fourier correspondant à la solution ayant la meilleure figure de mérite. Cette densité électronique fait apparaître dans l'unité asymétrique trois pics de poids à peu près équivalents et répartis dans la section $z = \frac{1}{4}$. Un premier affinement des positions atomiques, effectué avec le programme *ORFLS* de Busing (1971), en utilisant une table de diffusion moyenne entre celles de l'euporium et du bismuth (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974), et en prenant un facteur d'agitation thermique global, converge à $R = 0,25$ pour les 197 plus fortes réflexions. Une série de densités électroniques permet de localiser les quatre atomes de soufre. Les atomes d'euporium et de bismuth sont alors différenciés par le facteur d'agitation thermique de l'atome moyen. Deux positions pour lesquelles le facteur d'agitation thermique est supérieur à $2,5 \text{ \AA}^2$ sont attribuées à l'euporium et une position pour laquelle le facteur d'agitation thermique est inférieur à $0,4 \text{ \AA}^2$ est attribuée au bismuth.

Les facteurs de structure observés sont alors corrigés du phénomène de l'extinction secondaire, sensiblement

Tableau 1. Positions atomiques et facteurs moyens d'agitation thermique (\AA^2), avec leurs écarts-type entre parenthèses

$$B_{\text{éq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{\text{éq}}$ (\AA^2)
Bi	0,0651 (1)	0,3903 (1)	$\frac{1}{4}$	1,2 (1)
Eu(1)	0,2702 (2)	0,6537 (1)	$\frac{1}{4}$	1,3 (1)
Eu(2)	0,1117 (2)	0,9048 (1)	$\frac{1}{4}$	0,9 (1)
S(1)	0,0129 (8)	0,7144 (6)	$\frac{1}{4}$	1,4 (2)
S(2)	0,2635 (8)	0,3044 (5)	$\frac{1}{4}$	1,0 (2)
S(3)	0,0518 (7)	0,0902 (5)	$\frac{1}{4}$	1,0 (2)
S(4)	0,3244 (9)	0,0111 (6)	$\frac{1}{4}$	1,4 (2)

isotrope pour le cristal choisi, et du type I défini par Becker & Coppens (1974) (cristal mosaïque). La distribution angulaire est gaussienne, autour de la valeur moyenne ($0,55 \times 10^3$). Quelques cycles d'affinement, portant sur les paramètres de position de tous les atomes et sur leurs facteurs d'agitation thermique anisotrope, aboutissent à un facteur R de 0,05 pour l'ensemble des 795 réflexions.*

Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique isotrope obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

Description de la structure

La Fig. 1 donne une projection de la structure parallèlement à l'axe c .

* 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 36406: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

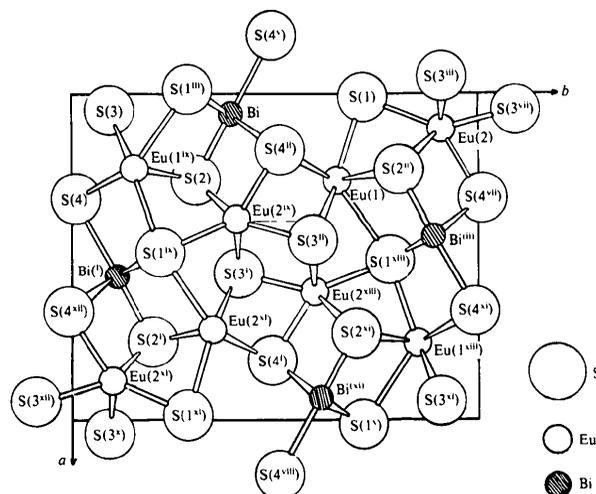


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à l'axe c .

L'atome de bismuth est entouré de six atomes de soufre, formant un octaèdre déformé. Les distances Bi—S sont comprises entre 2,61 et 3,13 Å. Un tel environnement a été observé dans $Tl_4Bi_2S_5$ (Julien-Pouzol, Jaulmes & Laruelle, 1979) avec des longueurs de liaison Bi—S comprises entre 2,64 et 3,05 Å.

L'atome d'euporium Eu(1) a une coordination égale à huit. Son environnement est un prisme à base triangulaire, constitué par trois atomes de soufre ($z = \frac{3}{4}$) et leurs trois homologues ($z = -\frac{1}{4}$). Les distances Eu(1)—S sont comprises entre 3,02 et 3,11 Å. Dans le plan équatorial des prismes contenant l'euporium ($z = \frac{1}{4}$), se trouvent deux atomes de soufre qui forment avec lui des liaisons approximativement normales aux faces latérales du prisme. L'une de ces liaisons est anormalement élevée (3,40 Å). Eu(1) a donc une coordination proche de 7.

L'euporium Eu(2) a réellement une coordination égale à sept. Son environnement se décrit à partir d'un octaèdre dont un sommet est dédoublé en deux atomes de soufre. Ceux-ci sont alors assez proches l'un de l'autre, ce que l'on vérifie ici puisque S(3)—S(4) = 3,36 Å est la distance S—S la plus courte de ce polyèdre. En effet, les autres distances S—S sont comprises entre 3,51 et 5,62 Å.

Dans le Tableau 2, ont été relevées toutes les distances soufre—métal.

La distance Eu—S moyenne autour de l'atome Eu(1) est de 3,07 Å. Cette valeur est normale pour un Eu^{II} , car elle est voisine de la somme des longueurs admises

pour les rayons des ions Eu^{2+} et S^{2-} , soit 3,09 Å (Shannon, 1976). Pour l'atome Eu(2), la distance moyenne Eu—S est plus courte (2,86 Å) et proche de la somme des rayons ioniques de Eu^{3+} et S^{2-} , soit 2,85 Å. Tandis que l'environnement prismatique mono- ou dicappé est observé indifféremment pour les deux valences de l'euporium et ne permet pas de caractériser l'état de valence, l'environnement 7-octaédrique ci-dessus n'est observé jusqu'ici que pour l'état trivalent des terres rares intermédiaires, et peut donc être considéré comme une caractéristique de cet état. Il est, par exemple, observé pour l'un des deux atomes d'euporium trivalent de $Eu_3Sn_3S_{12}$ (Jaulmes & Julien-Pouzol, 1977).

Notons également que les atomes de bismuth se regroupent deux à deux par l'intermédiaire d'une arête de leur octaèdre. Cet ensemble Bi_2S_{10} est entouré de huit atomes d'euporium.

Conclusion

Cette structure présente la particularité de contenir de l'euporium ayant simultanément deux états d'oxydation que l'on peut différencier par un environnement caractéristique. En effet, les distances Eu—S observées correspondent aux distances interatomiques attendues pour chacun des deux types d'ions Eu^{2+} et Eu^{3+} . La formule de ce composé est donc $Eu^{2+}Eu^{3+}BiS_4$. Cette structure peut être rapprochée de celle de $Eu_3Sn_3S_{12}$ (Jaulmes & Julien-Pouzol, 1977) où l'on observe également cette propriété.

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71–78. Birmingham: Kynoch Press.
 JAULMES, S. & JULIEN-POUZOL, M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1191–1193.
 JULIEN-POUZOL, M., JAULMES, S. & LARUELLE, P. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1313–1315.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et écarts-type

Bi—S(2)	2,615 (9)	Bi—S(4 ^{iv})	2,982 (7) × 2
Bi—S(1 ⁱⁱⁱ)	2,704 (6) × 2	Bi—S(4 ^v)	3,133 (10)
Eu(1)—S(2 ^{iv})	3,020 (6) × 2	Eu(2)—S(3 ^{vii})	2,780 (8)
Eu(1)—S(3 ^{iv})	3,046 (6) × 2	Eu(2)—S(3 ⁱⁱⁱ)	2,788 (6) × 2
Eu(1)—S(1)	3,107 (10)	Eu(2)—S(2 ^{iv})	2,897 (6) × 2
Eu(1)—S(4 ^{iv})	3,109 (7) × 2	Eu(2)—S(4 ^{vii})	2,907 (10)
Eu(1)—S(1 ^{vi})	3,400 (10)	Eu(2)—S(1)	2,992 (8)

Code de symétrie

Nul	x, y, z	(vii)	$x, 1 + y, z$
(i)	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$	(viii)	$\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} + y, -z$
(ii)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, -z$	(ix)	$\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, -z$
(iii)	$-x, 1 - y, z + \frac{1}{2}$	(x)	$x + 1, y, z$
(iv)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, -z$	(xi)	$1 - x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$
(v)	$x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$	(xii)	$1 - x, -y, \frac{1}{2} + z$
(vi)	$\frac{1}{2} + x, -y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$	(xiii)	$\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, \frac{1}{2} - z$