

## Structure de l'Oxysulfure de Néodyme et de Gallium (NdO)<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>

PAR JÉRÔME DUGUÉ ET MICHELINE GUITTARD

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

(Reçu le 29 janvier 1982, accepté le 7 avril 1982)

### Abstract

(NdO)<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub> is orthorhombic, space group *Pbca*, with  $a = 18.293$  (3),  $b = 22.586$  (4),  $c = 5.737$  (2) Å, and  $Z = 8$ . The structure has been solved by direct methods and Fourier syntheses, and refined by least-squares procedures to a final  $R$  value of 0.052 for 2035 independent observed reflections collected with an automatic four-circle diffractometer. The Nd atoms are six, seven or eight coordinated in polyhedra formed from four O atoms and respectively two, three or four S atoms; the Ga atoms are in tetrahedral coordination surrounded by S atoms. Sheets of (NdO), parallel to (100), are built from [Nd<sub>4</sub>O] tetrahedra; between these layers are inserted sheets of [GaS<sub>4</sub>] tetrahedra. Thus Ga atoms are only bonded to S atoms, and O atoms only to the rare earth.

### Introduction

L'étude du système (LaO)<sub>2</sub>S–Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a permis d'isoler plusieurs phases nouvelles d'oxysulfures à deux cations (Guittard, Pardo & Loireau-Lozac'h, 1977). Des composés correspondant à la formule supposée (LO)<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ( $L = \text{La à Eu}$ ) existent avec des systèmes cristallins différents: quadratique (*P4/mmm*) pour le dérivé du lanthane, quadratique (*I4/mmm*) pour celui du cérium, orthorhombique (*Pbca*) pour les dérivés du praséodyme, du néodyme, du samarium et de l'europium. Jaulmes, Godlewski, Palazzi & Etienne (1982) ont montré que le dérivé du cérium correspond en réalité à la formule (CeO)<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>; le dérivé du néodyme qui fait l'objet de cette note possède la même composition.

Nous avons préparé cet oxysulfure de néodyme par union d'un mélange d'oxysulfure de néodyme Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S et de sulfure de gallium Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chauffé en ampoule de silice vide d'air à 1000 K pendant 72 h. Des monocristaux sont alors obtenus en portant la poudre cristalline à 1373 K et en la refroidissant jusqu'à la température ordinaire à la vitesse de 6 K h<sup>-1</sup> environ. Transparents, de couleur rose très pâle, ces cristaux ont la forme de fines plaquettes allongées suivant l'axe  $c$ .

### Données cristallographiques

L'étude cristallographique a été effectuée sur un monocristal de forme parallélépipédique de dimensions 15 × 50 × 300 μm. Les diagrammes d'oscillation et de Weissenberg révèlent une maille de symétrie orthorhombique. Les réflexions observées vérifient les conditions  $0kl: k = 2n$ ,  $h0l: l = 2n$ , et  $hk0: h = 2n$ , caractéristiques du groupe spatial *Pbca*.

Les valeurs des paramètres du réseau ont été affinées par la méthode des moindres carrés sur 18 réflexions intenses mesurées à l'aide d'un diffractomètre.

Nous avons collecté 2857 réflexions indépendantes à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Nonius CAD-4, en utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène isolée par un monochromateur à lame de graphite, et un balayage en  $\omega - 2\theta$  d'amplitude,  $s = 0,8^\circ + 0,35^\circ \text{tg } \theta$  ( $1^\circ \leq \theta \leq 28^\circ$ ). La stabilité des mesures est contrôlée par la mesure périodique des intensités de trois réflexions choisies comme références (800, 080, et 004), intensités mesurées 61 fois chacune; nous en avons déduit la valeur de l'écart type relatif sur l'instabilité  $\sigma_I = 0,038$ . Pour la résolution de la structure, nous n'avons conservé que les 2035 réflexions dont les intensités  $I$  sont supérieures à  $3\sigma(I)$ , l'écart type sur la mesure de l'intensité  $I$  étant déduit des taux de comptage effectué par l'appareil. Ces intensités sont alors corrigées du facteur géométrique de Lorentz et du facteur de polarisation.

### Détermination de la structure

Pour localiser les atomes de néodyme, nous avons utilisé la méthode de l'addition symbolique (Germain & Woolfson, 1968). Après avoir calculé les facteurs de structure normalisés  $E$  en utilisant le coefficient de température ( $B = 0,37 \text{ \AA}^2$ ) déterminé par la méthode statistique de Wilson, nous appliquons le programme *LSAM* (Germain, Main & Woolfson, 1971) aux 240  $E$  supérieurs à 2,00 (la plus forte valeur est égale à 5,57).

Parmi les solutions possibles, celle qui possède la meilleure combinaison des différentes 'figures de mérite'

permet de calculer une densité électronique qui fait apparaître, dans l'unité asymétrique, quatre pics de poids à peu près équivalents que nous identifions à des atomes de néodyme.

Nous effectuons alors une série d'affinements suivis de calculs de densités électroniques à l'aide desquels nous localisons deux atomes de gallium et cinq atomes de soufre. Une série de Fourier des différences effectuée à partir des phases de ces onze atomes permet de déterminer les positions de cinq atomes d'oxygène. Nous obtenons ainsi une composition correspondant à la formule  $(NdO)_4Ga_2S_5$ , légèrement différente de l'hypothèse initiale.

Nous corrigeons alors les valeurs expérimentales des facteurs de structure de l'absorption ( $\mu = 22,8 \text{ mm}^{-1}$ ) au moyen du programme de Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965).

Une nouvelle série d'affinements pour lesquels les atomes autres que ceux d'oxygène sont affectés de facteurs d'agitation thermique anisotrope converge vers la valeur 0,052 du résidu  $R$ .

Les affinements par la méthode des moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme *ORFLS* (Busing, 1971) dans lequel on a introduit une correction de l'extinction secondaire par la méthode de Becker & Coppens (1975). Les facteurs de diffusion atomique ont été relevés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); les calculs tiennent compte de la diffusion anormale.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1.\*

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36877: 13 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.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique*

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

$$B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \cdot a_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{eq} (\text{Å}^2)$
Nd(1)	0,05234 (7)	0,07013 (6)	-0,0155 (2)	0,47 (8)
Nd(2)	0,42732 (7)	0,05254 (6)	0,0135 (2)	0,47 (8)
Nd(3)	0,03666 (7)	0,31068 (6)	-0,0270 (2)	0,48 (8)
Nd(4)	0,41067 (7)	0,31614 (6)	0,0326 (2)	0,55 (8)
Ga(1)	0,2309 (2)	0,2010 (1)	-0,0301 (5)	0,9 (2)
Ga(2)	0,2322 (2)	0,4459 (1)	0,1372 (5)	0,7 (2)
S(1)	0,1107 (4)	0,1921 (3)	-0,045 (1)	0,8 (4)
S(2)	0,1275 (4)	0,4228 (3)	-0,031 (1)	0,9 (4)
S(3)	0,3184 (4)	0,0139 (3)	0,398 (1)	0,8 (4)
S(4)	0,2982 (4)	0,3784 (3)	0,341 (1)	0,8 (4)
S(5)	0,2698 (5)	0,2104 (3)	0,337 (1)	1,7 (5)
O(1)	0,503 (1)	0,0001 (8)	0,256 (3)	0,3 (2)
O(2)	0,472 (1)	0,1242 (8)	0,272 (3)	0,6 (3)
O(3)	0,4657 (9)	0,2504 (9)	0,280 (3)	0,6 (2)
O(4)	0,477 (1)	0,3761 (8)	0,272 (3)	0,5 (3)

**Description de la structure**

Les atomes de néodyme occupent quatre types de sites différents dont la coordinence varie de 6 à 8 (Tableau 2). Ils sont tous liés à quatre atomes d'oxygène et se différencient par leur environnement d'atomes de soufre: deux pour Nd(4), trois pour Nd(2) et quatre pour Nd(1) et Nd(3); les polyèdres de coordination présentent des formes irrégulières. Les distances Nd-O (2,29 à 2,39 Å) sont analogues, à la contraction lanthanidique près, aux distances Ce-O que l'on observe dans les oxysulfures mixtes de cérium trivalent et d'un autre métal: 2,364 Å dans  $(CeO)_4Ga_2S_5$  (Jaulmes *et al.*, 1982), 2,370 Å dans  $(CeO)BiS_2$  (Céolin & Rodier, 1976). Les longueurs des liaisons Nd-S (2,874 à 3,267 Å) correspondent à celles des liaisons Ce-S dans ces mêmes oxysulfures, respectivement 3,13 et 3,10 Å en moyenne; par contre, elles sont nettement plus élevées que dans les bromosulfures de néodyme: en moyenne 2,80 Å dans NdBrS (Savigny, Adolphe, Zalkin & Templeton, 1973) et 2,81 Å dans  $Nd_4Br_6S_3$  (Rysanek, Mazurier, Laruelle & Dagon, 1980).

Les atomes de gallium sont répartis sur deux sites dont les environnements tétraédriques sont uniquement formés d'atomes de soufre (Tableau 3). Les

Tableau 2. *Environnements des atomes de néodyme*

Les écarts types sur les distances interatomiques (Å) sont indiqués entre parenthèses, compte-tenu des erreurs sur les paramètres de la maille.

Atome Nd(1): coordinence huit		Atome Nd(2): coordinence sept	
Nd(1)—O(1 <sup>II</sup> )	2,29 (2)	Nd(2)—O(1)	2,29 (2)
—O(1 <sup>VIII</sup> )	2,35 (2)	—O(4 <sup>VII</sup> )	2,31 (2)
—O(4 <sup>I</sup> )	2,35 (2)	—O(1 <sup>III</sup> )	2,33 (2)
—O(2 <sup>VIII</sup> )	2,37 (2)	—O(2)	2,34 (2)
—S(1)	2,959 (7)	—S(4 <sup>VII</sup> )	2,999 (7)
—S(3 <sup>II</sup> )	3,072 (7)	—S(3)	3,098 (7)
—S(2 <sup>VI</sup> )	3,105 (6)	—S(2 <sup>V</sup> )	3,108 (7)
—S(2 <sup>VII</sup> )	3,265 (6)		

Atome Nd(3): coordinence huit		Atome Nd(4): coordinence six	
Nd(3)—O(4 <sup>VIII</sup> )	2,35 (2)	Nd(4)—O(4)	2,28 (2)
—O(2 <sup>I</sup> )	2,35 (2)	—O(3)	2,29 (2)
—O(3 <sup>VIII</sup> )	2,36 (2)	—O(2 <sup>VII</sup> )	2,30 (2)
—O(3 <sup>I</sup> )	2,39 (2)	—O(3 <sup>VII</sup> )	2,32 (2)
—S(1)	3,003 (7)	—S(5 <sup>VII</sup> )	2,874 (9)
—S(2)	3,029 (7)	—S(4)	3,056 (7)
—S(1 <sup>VI</sup> )	3,080 (6)		
—S(1 <sup>VII</sup> )	3,267 (6)		

Code de symétrie			
nul	$x, y, z;$	(v)	$\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$
(i)	$-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z;$	(vi)	$x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
(ii)	$\frac{1}{2} - x, -y, -\frac{1}{2} + z;$	(vii)	$x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$
(iii)	$1 - x, -y, -z;$	(viii)	$-\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$
(iv)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z;$		

moyennes des distances Ga(1)—S (2,250 Å) et Ga(2)—S (2,273 Å) sont analogues à celles que l'on observe dans EuGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (Roques, Rimet, Declercq & Germain, 1979) et dans Pb<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (Mazurier, Jaulmes & Guittard, 1980). Ces valeurs sont en bon accord avec la somme des rayons de covalence dans les structures tétraédriques (Pauling, 1960): 1,26(Ga) + 1,04(S) = 2,30 Å.

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan (001). On observe une structure stratifiée formée par l'alternance d'un feuillet (NdO) et d'un feuillet (Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>). Ces feuillets légèrement distordus sont sensiblement parallèles au plan (100). Le feuillet (NdO) a une épaisseur de 2,32 Å environ identique à celle (2,33 Å) que l'on observe dans l'oxytellurure (NdO)<sub>2</sub>Te

Tableau 3. Environnements des atomes de gallium [distances interatomiques (Å) et angles (°)]

Voir le Tableau 2 pour le code de symétrie.

Ga(1)—S(1)	2,210 (8)	S(1)—Ga(1)—S(5 <sup>vii</sup> )	112,4 (3)
—S(5)	2,233 (7)	S(5 <sup>vii</sup> )—Ga(1)—S(4 <sup>vii</sup> )	114,5 (3)
—S(5 <sup>vii</sup> )	2,257 (7)	S(4 <sup>vii</sup> )—Ga(1)—S(5)	101,9 (3)
—S(4 <sup>vii</sup> )	2,298 (7)	S(5)—Ga(1)—S(1)	111,2 (3)
		S(5)—Ga(1)—S(5 <sup>vii</sup> )	97,7 (3)
		S(1)—Ga(1)—S(4 <sup>vii</sup> )	116,7 (3)
Ga(2)—S(2)	2,207 (8)	S(2)—Ga(2)—S(3 <sup>iv</sup> )	95,3 (3)
—S(4)	2,269 (7)	S(3 <sup>iv</sup> )—Ga(2)—S(3 <sup>vii</sup> )	113,5 (2)
—S(3 <sup>vii</sup> )	2,279 (7)	S(3 <sup>vii</sup> )—Ga(2)—S(4)	102,1 (3)
—S(3 <sup>iv</sup> )	2,335 (7)	S(4)—Ga(2)—S(2)	121,9 (3)
		S(2)—Ga(2)—S(3 <sup>vii</sup> )	115,6 (3)
		S(4)—Ga(2)—S(3 <sup>iv</sup> )	108,8 (3)

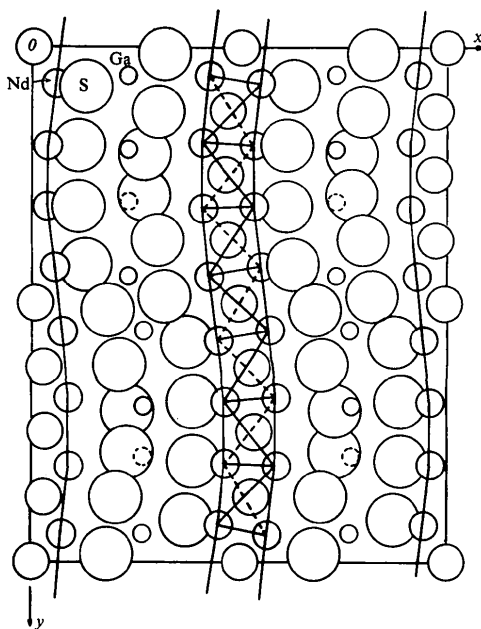


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (001).

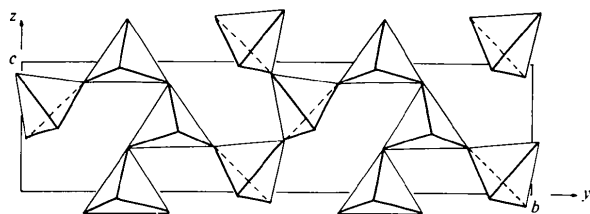


Fig. 2. Projection d'un feuillet (Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) parallèlement à l'axe *a* montrant l'enchaînement des tétraèdres (GaS<sub>4</sub>).

(Raccach, Longo & Eick, 1967). Ce feuillet est constitué par l'assemblage de tétraèdres (Nd<sub>4</sub>O) mettant en commun, deux à deux, leurs arêtes de telle façon que chaque sommet appartienne simultanément à quatre tétraèdres voisins. Dans le feuillet (Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>), trois des sommets de chaque tétraèdre (GaS<sub>4</sub>) sont partagés entre deux tétraèdres (Fig. 2). Ainsi, l'oxygène n'est lié qu'au néodyme, tandis que le gallium est exclusivement coordonné au soufre. On peut donc considérer que la structure est constituée par l'association d'un polycation plan (NdO)<sub>n</sub><sup>+</sup> avec un polyanion plan (Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)<sub>n</sub><sup>4n-</sup>.

#### Comparaison avec (CeO)<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>

La structure du composé (NdO)<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub> est en étroite relation avec celle du composé (CeO)<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, quadratique, de paramètres  $a_q = 3,986(1)$  et  $c_q = 18,331(6)$  Å (Jaulmes *et al.*, 1982). En effet, on remarque que:  $a_o \simeq c_q$ ,  $b_o \simeq a_q 4\sqrt{2}$  et  $c_o = a_q \sqrt{2}$ , soit  $V_o = 8V_q$ . Or les sites du soufre et du gallium sont lacunaires dans la structure du dérivé du cérium, et les feuillets (CeO) et (Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) normaux à l'axe [001] sont parfaitement plans. La structure du dérivé du néodyme correspond donc à la mise en ordre des atomes de gallium et de soufre dont les sites sont totalement occupés. Ce phénomène provoque un réarrangement profond des atomes de gallium et de soufre qui entraîne une distorsion du feuillet (Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>), cette déformation se répercutant sur la planéité du feuillet (NdO).

Nous remercions M le Professeur R. Chevalier qui a bien voulu nous apporter son aimable collaboration lors des mesures expérimentales.

#### Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* A31, 417–425.  
 Busing, W. R. (1971). *Acta Cryst.* A27, 683–684.  
 CÉOLIN, R. & RODIER, N. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1476–1479.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 368–376.  
 GERMAIN, G. & WOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* B24, 91–96.

- GUITTARD, M., PARDO, M.-P. & LOIREAU-LOZAC'H, A. M. (1977). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **284**, 37–39.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 71–98, 148–151. Birmingham: Kynoch Press.
- JAULMES, S., GODLEWSKI, E., PALAZZI, M. & ETIENNE, J. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1707–1710.
- MAZURIER, A., JAULMES, S. & GUITTARD, M. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1990–1993.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 246. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- RACCAH, P. M., LONGO, J. M. & EICK, H. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 1471–1473.
- ROQUES, R., RIMET, R., DECLERCQ, J.-P. & GERMAIN, G. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 555–557.
- RYSANEK, N., MAZURIER, A., LARUELLE, P. & DAGRON, C. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2930–2932.
- SAVIGNY, N., ADOLPHE, C., ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1532–1535.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 2371–2374

## A Structural Study of Cadmium Yttrium Molybdate $\text{CdY}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$

BY JEAN BERNARD BOURDET,\* RAYMOND CHEVALIER, JEAN PAUL FOURNIER,  
ROBERT KOHLMULLER AND JEAN OMALY

*UER Sciences Exactes et Naturelles, BP No. 45, 63170 Aubière, France*

(Received 27 July 1981; accepted 8 April 1982)

### Abstract

$\text{CdY}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  crystallizes in the cubic space group  $Pn\bar{3}n$  with  $a = 10.688(2) \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $d_c = 4.83$ ,  $d_m = 4.87 \text{ Mg m}^{-3}$ . The final  $R$  value is 0.04 for 173 independent reflexions.  $\text{Mo}^{6+}$  ions are in 12( $d$ ) sites;  $\text{Y}^{3+}$  is partly in pure 12( $e$ ) sites and the remainder is statistically distributed with  $\text{Cd}^{2+}$  in 8( $c$ ) sites. The  $\text{O}^{2-}$  ions are in 48( $i$ ) and 16( $f$ ) sites.

### Introduction

The study of  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6\text{--CdMoO}_4$  systems has revealed that by heating to a temperature of between 1173 and 1623 K,  $\text{CdLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  phases are obtained for  $66\% < \text{Ln}_2\text{MoO}_6 < 68\%$ . The study of these phases by crystal luminescence, IR spectroscopy and powder X-ray crystallography has shown that their structure is derived from a fluorite structure and that  $\text{CdTm}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  in particular can be described in space group  $Pn\bar{3}n$ , with an  $R$  value of 0.03 in the case of a powder sample (Faurie & Kohlmuller, 1971). Significant results, which are still being studied, relate to a double doping of the  $\text{CdY}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  phase and its properties, and these have led us to produce  $\text{CdY}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  single crystals in order to determine their structure.

\* Present address: Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene Bab Ezzouar, BP No. 9, Dar El Beida, Algeria.

### Experimental

#### (a) Crystal preparation

The synthesis of  $\text{CdLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ -phase single crystals is difficult because decomposition occurs at about 1473 K. Furthermore, in the case of  $\text{CdY}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ , differential thermal analysis has revealed the existence of a completely reversible thermal decomposition at 1315 K which is probably of structural origin.

These results led us to adopt a maximum preparation temperature of 1273 K. In order to prepare doped crystals, the melt should contain the smallest possible number of extraneous elements.

After experimentation, this led us to select a  $4\text{CdO--}8\text{CdCl}_2$  sublimable flux for 1 mol of  $\text{CdY}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ . This sublimable flux did not, however, permit formation of the molybdate without the presence of a secondary reaction. In an open tube, evaporation is too rapid to allow the formation of single crystals.

In a vacuum-sealed gold tube, slowly cooled from 1173 to 923 K ( $3 \text{ K h}^{-1}$ ) no precipitation was observed from the flux. Only under the following conditions was it possible to obtain single crystals. The mix was placed in a gold crucible, enclosed in a sealed low-vacuum quartz tube. The cadmium oxide and chloride vapour reacts with the upper part of the tube, forming friable cadmium chlorosilicate, which cracks the tube, causing elimination of the excess melt. The crucible remains, containing only crystals, which are several tenths of a millimeter in size. They show two crystallographic forms, one cubic, the other of a more complex