

polyhedron can be visualized as a strongly distorted Archimedean cuboctahedron, which is the coordination polyhedron of an anion with respect to its nearest-neighbour anions in ideal cubic close packing. The pseudo-hexagon with six oxygen atoms, asterisked in Table 2, is nearly parallel to (001). A projection of the HT $Zr(MoO_4)_2$ structure along the c axis is given in Fig. 1.

The outstanding feature of this structure is the oxygen O(4) bonded only to molybdenum. As a result, the Mo—O(4) bond strength (Zachariassen, 1978) has a much higher value than that of the other three (Table 2) and the O(4) average quadratic vibration is 1.5 times lower along the z axis than in the (001) plane. According to Schröder (1975) this structural deformation goes along with a modification of the π -bond distribution around the Mo atom, which gives to the Mo—O(4) bond a pronounced covalent character (Table 2). This structure, common to $Hf(MoO_4)_2$ and HT $Zr(MoO_4)_2$, is unique since, to our knowledge, there is no other isostructural $A(XO_4)_2$ compound. However, the structural unit made up of ZrO_6 octahedra surrounded by six monodentate MoO_4 tetrahedra, alternately pointing up and down, is very similar in configuration to several structures that have tetrahedral anions, such as the glaserite $K_3Na(SO_4)_2$ structure (Moore, 1973).

The differences between the structure reported by Rimsky, Thoret & Freundlich (1968) and ours lie in the Wyckoff position of the $M^{IV}(1)$ cation [2(a) instead of 2(b)] and in the orientation of the MoO_4 tetrahedra, which led them to a three-dimensional network and a twelvefold-coordinated $M^{IV}(1)$ cation.

References

- AHMED, F. R. (1974). *Crystallographic Computing Methods*. Copenhagen: Munksgaard.
 BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* A31, 417–425.
 FREUNDLICH, W. & THORET, J. (1967). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 265, 96–98.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* 18, 505–510.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1014–1018.
 MOORE, P. B. (1973). *Am. Mineral.* 58, 32–42.
 RIMSKY, A., THORET, J. & FREUNDLICH, W. (1968). *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 267, 1468–1470.
 SCHRÖDER, F. A. (1975). *Acta Cryst.* B31, 2294–2309.
 SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* A32, 751–767.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
 TARTE, P. & AURAY, M. (1982). *Proceedings of 2nd European Conference on Solid State Chemistry*, Eindhoven, The Netherlands, pp. 631–634.
 TOKONAMI, M. (1965). *Acta Cryst.* 19, 486.
 ZACHARIASEN, W. H. (1978). *J. Less. Common Met.* 62, 1–7.

Acta Cryst. (1986). C42, 259–261

Structure du Sulfure d'Europium et de Bismuth $Eu_{1,1}Bi_2S_4$

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 14 juin 1985, accepté le 9 octobre 1985)

Abstract. $M_r = 698.18$, hexagonal, $P6_3/m$, $a = 24.820(8)$, $c = 4.080(1)$ Å, $V = 2176.7(1.9)$ Å³, $Z = 12$, $D_m = 6.2(1)$, $D_x = 6.39(1)$ Mg m⁻³, $\lambda(Mo K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 55.5$ mm⁻¹, $F(000) = 3516$, $T = 293$ K, $R = 0.053$ for 1216 independent observed reflections. The Eu atoms have eightfold prismatic coordination [trigonal prism (Eu—S: 3.02 to 3.17 Å) with Eu contacts to two other S atoms in the equatorial plane of the prism (Eu—S: 3.10 to 3.26 Å)] and the Bi atoms have sixfold octahedral coordination (Bi—S: 2.52 to 3.63 Å). There are large channels around the sixfold axes, which are not completely empty and contain two six-coordinated sites partially occupied by europium.

Introduction. L'étude du système $Eu_{1,1}Bi_2S_4$ nous a permis de décrire le composé Eu_2BiS_4 où l'euporium présente deux états de valence (Lemoine, Carré & Guittard, 1982). L'étude du système EuS – Bi_2S_3 nous conduit au composé $Eu_{1,1}Bi_2S_4$ dans lequel l'euporium possède la valence 2 et qui présente un caractère semi-métallique. Des monocristaux de cette nouvelle phase ont été isolés dans une préparation obtenue par mélange de Bi_2S_3 + EuS , en ampoule de silice scellée sous vide, chauffée à 1073 K et refroidie lentement. On peut également l'obtenir à partir du mélange EuS + 2 Bi (en poudre) + 3 S, en ampoule de silice scellée sous vide et chauffée lentement à 1073 K ou encore par sulfuration dans un courant de sulfure d'hydrogène du

mélange EuS + 2 Bi, chauffé dans un premier temps à 873 K puis recuit à 973 K.

Partie expérimentale. Monocristal de couleur grise, éclat métallique, ayant la forme d'une aiguille allongée parallèlement à l'axe c , de dimensions $20 \times 30 \times 110 \mu\text{m}$; masse volumique mesurée par pycnométrie à 293 K; 15 réflexions utilisées pour affiner les paramètres de la maille, θ variant de $11,55$ à $20,04^\circ$; 1598 réflexions indépendantes; $(\sin\theta/\lambda) \leq 0,75 \text{ \AA}^{-1}$, h : 0 à 30, k : 0 à 30, l : 0 à 6; diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex, balayage $\omega-2\theta$, angles $-0,7^\circ + 2\theta_1$ à $0,7^\circ + 2\theta_2$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant respectivement aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène; 1216 réflexions telles que $I > 3\sigma(I)$; l'écart-type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I est 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: $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$; écart-type relatif sur l'instabilité égal à 0,026 déterminé avec l'intensité des réflexions de référence 002 et 370 vérifiées toutes les 50 mesures; I corrigé des facteurs de Lorentz-polarisation; mise à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson; correction d'absorption réalisée au moyen du programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965); max. et min. du facteur de transmission 0,39 et 0,18; résolution de la structure effectuée en deux étapes: localisation des atomes d'europium et de bismuth par les méthodes directes, puis recherche de la position des atomes de soufre par analyse des densités électroniques tridimensionnelles; facteurs de structure normalisés E calculés pour toutes les réflexions en prenant comme facteur d'agitation thermique celui obtenu par la méthode statistique de Wilson, soit $B = 0,69 \text{ \AA}^2$. La méthode utilisée est celle de l'addition symbolique (Germain & Woolfson, 1968) appliquée aux 100 E supérieurs à 1,98 (plus forte valeur: 3,60) à l'aide du programme *LSAM*; un calcul des cartes de Fourier de E à partir de la solution ayant la figure de mérite la plus élevée fait apparaître dans l'unité asymétrique quatre pics de même poids que l'on attribue au bismuth et deux pics plus faibles que l'on attribue à l'europium; quelques autres séries de Fourier des différences effectuées à partir des phases calculées avec ces atomes permet de placer les huit atomes de soufre. Un dernier pic de poids correspondant à un $\frac{1}{2}$ europium apparaît alors nettement sur la densité de Fourier des différences, en $00\frac{1}{2}$. Ce pic est interprété comme correspondant à un atome d'europium en position statistique 0,5. Ces positions atomiques sont introduites dans *ORXFLS* de Busing (1971); facteurs de structure calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); après plusieurs cycles d'affinement basé sur F , les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont introduits pour tous les

atomes; correction de l'extinction secondaire faite à l'aide du programme de Becker & Coppens (1975); $R = 0,053$ pour les 1216 réflexions indépendantes, $wR = 0,065$, $w = 1$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,16$, $\Delta\rho_{\text{max}} = (2,75; -2,31) \text{ e \AA}^{-3}$.

Tableau 1. Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij}$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Bi(1)	0,3328 (1)	0,0586 (1)	$\frac{1}{4}$	1,34 (3)
Bi(2)	0,1569 (1)	0,1776 (1)	$\frac{1}{4}$	2,10 (4)
Bi(3)	0,0534 (1)	0,4625 (1)	$\frac{1}{4}$	1,29 (3)
Bi(4)	0,3467 (1)	0,4954 (1)	$\frac{1}{4}$	1,16 (3)
Eu(1)	0,7679 (1)	0,1232 (1)	$\frac{1}{4}$	1,27 (4)
Eu(2)	0,6765 (1)	0,2337 (1)	$\frac{1}{4}$	1,26 (4)
S(1)	0,5481 (7)	0,0993 (6)	$\frac{1}{4}$	1,54 (22)
S(2)	0,4511 (6)	0,1858 (7)	$\frac{1}{4}$	1,67 (23)
S(3)	0,3679 (6)	0,3652 (7)	$\frac{1}{4}$	1,46 (22)
S(4)	0,1523 (6)	0,4562 (6)	$\frac{1}{4}$	1,22 (20)
S(5)	0,3430 (6)	0,5952 (6)	$\frac{1}{4}$	0,93 (18)
S(6)	0,1344 (15)	0,0590 (9)	$\frac{1}{4}$	5,45 (59)
S(7)	0,0358 (6)	0,2553 (7)	$\frac{1}{4}$	1,56 (22)
S(8)	0,1885 (7)	0,3082 (7)	$\frac{1}{4}$	1,49 (10)
Eu	0	0	$\frac{1}{4}$	3,17 (26)

Tableau 2. Distances interatomiques (\AA) et écarts-type

Bi(1)-S(7)	2,611 (14)	Bi(2)-S(6)	2,689 (14) $\times 2$
Bi(1)-S(8)	2,784 (9) $\times 2$	Bi(2)-S(6)	2,707 (15)
Bi(1)-S(3)	2,890 (9) $\times 2$	Bi(2)-S(8)	2,930 (14)
Bi(1)-S(2)	3,052 (14)	Bi(2)-S(7)	2,944 (11) $\times 2$
Bi(3)-S(4)	2,537 (12)	Bi(4)-S(5)	2,525 (12)
Bi(3)-S(1)	2,793 (9) $\times 2$	Bi(4)-S(2)	2,689 (8) $\times 2$
Bi(3)-S(3)	2,881 (9) $\times 2$	Bi(4)-S(1)	2,996 (9) $\times 2$
Bi(3)-S(1)	3,630 (15)	Bi(4)-S(3)	3,523 (14)
Eu(1)-S(4)	3,025 (10) $\times 2$	Eu(2)-S(5)	3,061 (9) $\times 2$
Eu(1)-S(7)	3,104 (11) $\times 2$	Eu(2)-S(4)	3,076 (10) $\times 2$
Eu(1)-S(2)	3,116 (13)	Eu(2)-S(2)	3,101 (15)
Eu(1)-S(3)	3,158 (15)	Eu(2)-S(5)	3,139 (10) $\times 2$
Eu(1)-S(8)	3,170 (10) $\times 2$	Eu(2)-S(1)	3,264 (15)
Eu-S(6)	2,896 (31) $\times 3$		
Eu-S(6)	3,543 (26) $\times 6$		

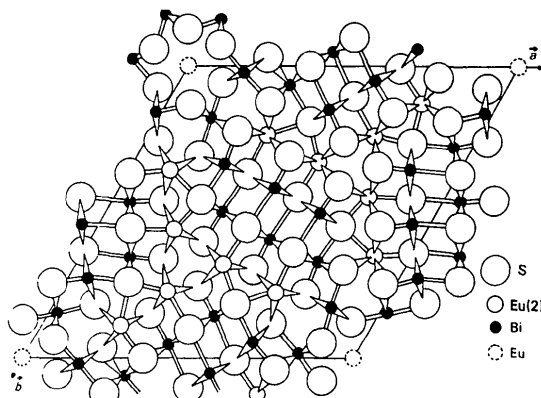


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à l'axe c .

Discussion. La Fig. 1 donne une projection de la structure parallèlement à l'axe c . Le Tableau 1* donne les valeurs des coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents des atomes. Dans le Tableau 2 ont été relevées toutes les distances soufre-métal.

Les quatre atomes de bismuth de l'unité asymétrique sont entourés chacun de six atomes soufre formant des octaèdres très déformés. Les distances Bi-S sont comprises entre 2,53 et 3,63 Å. Cet environnement est habituel pour les dérivés du bismuth. Les deux atomes d'euporium de l'unité asymétrique possèdent une coordinence huit. Leur environnement est un prisme à base triangulaire, constitué par trois atomes de soufre ($z = \frac{3}{4}$) et leurs trois homologues ($z = -\frac{1}{4}$). Dans le plan équatorial du prisme 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. Les distances Eu-S sont comprises entre 3,02 et 3,26 Å. Cet environnement prismatique triangulaire est habituel pour les dérivés de l'euporium. Les distances mesurées sont caractéristiques de l'euporium divalent. Les octaèdres BiS₆ forment un arrangement compact, entourant les six prismes EuS₈ disposés autour de l'axe 3. Cet arrangement laisse apparaître de larges tunnels autour de l'axe 6. Ces tunnels sont à moitié occupés par des atomes d'euporium en position statistique $\frac{1}{2}$. Dans un même tunnel, la distance de 2,04 Å qui sépare deux sites contigus entraîne un arrangement ordonné des atomes

d'euporium le long d'un même axe c . Ainsi suivant l'axe considéré, les atomes d'euporium seront tous soit à la cote $00\frac{1}{4}$, soit à la cote $00\frac{3}{4}$. Ceci est d'ailleurs confirmé par l'observation de traînées de diffusion dans les plans perpendiculaires à l'axe c . Le fait de placer un demi atome d'euporium sur le site 2(a) conduit à la formule Eu_{1,1}Bi₂S₄ en parfait accord avec l'analyse du composé faite par la microsonde de Castaing. Cet excès d'euporium introduit un supplément de charges positives à l'intérieur d'un squelette neutre de formule EuBi₂S₄. Cet exemple de tunnel semi-métallique à l'intérieur d'un réseau tridimensionnel peu conducteur est confirmé par des mesures de conductibilité électrique qui indiquent une conductivité monodimensionnelle très marquée dans la direction de l'axe c . Ce résultat semblerait différent de celui trouvé dans la structure de BaBi₂S₄ (Bengt, 1983) dont les positions atomiques sont similaires à celles de Eu_{1,1}Bi₂S₄ mais où les auteurs pensent que le composé est neutre électriquement, la compensation des charges se faisant par un déficit sur les atomes de bismuth.

Nous remercions vivement Mme C. Ecrepont qui a effectué les préparations correspondant à ce travail.

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* A31, 417-425.
 BENGT, A. (1983). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 37, 399-407.
 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. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 LEMOINE, P., CARRÉ, D. & GUITTARD, M. (1982). *Acta Cryst.* B38, 727-729.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1014-1018.

* 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 42571: 9 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.

Acta Cryst. (1986). C42, 261-266

Zr₂₁Re₂₅, a New Rhombohedral Structure Type Containing 12 Å-Thick Infinite MgZn₂(Laves)-Type Columns

BY K. CENZUAL AND E. PARTHÉ

Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X, Université de Genève, 24 quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4, Switzerland

AND R. M. WATERSTRAT

American Dental Association, National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD 20899, USA

(Received 12 September 1985; accepted 23 October 1985)

Abstract. Zr₂₁Re₂₅, $M_r = 6570.6$, $hR\bar{2}76$, $R\bar{3}c$, $a = 100.0$ mm⁻¹, $F(000) = 16\ 290$, $T = 293$ K, $wR = 25.847$ (1), $c = 8.771$ (1) Å, $V = 5074.7$ (6) Å³, $Z = 6$, $D_x = 12.9$ Mg m⁻³, $Mo K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 0.068$ for 1045 independent reflections. Hf₂₁Re₂₅ [$a = 25.773$ (4), $c = 8.760$ (2) Å] and Ti₂₁Mn₂₅ [a

0108-2701/86/030261-06\$01.50

© 1986 International Union of Crystallography