

- DONNAY, G. & ALLMANN, R. (1970). *Amer. Min.* **55**, 1003–1015.
- EDWARDS, A. J. & HEWAIDY, F. I. (1968). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 2977–2980.
- EDWARDS, A. J. & MOUTY, M. A. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 703–706.
- EINSTEIN, F., TROTTER, J. & WILLISTON, C. (1967). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 2018–2023.
- EWING, V. G. & SUTTON, L. E. (1963). *Trans. Faraday Soc.* **59**, 1241–1247.
- FOSS, O., KJØGE, H. M. & MARØY, K. (1965). *Acta Chem. Scand.* **19**, 2349–2360.
- GILLESPIE, R. J. (1963). *J. Chem. Soc.* S. 4672–4685.
- GILLESPIE, R. J. (1970). *J. Chem. Educ.* **47**, 18–23.
- GILLESPIE, R. J. & NYHOLM, R. S. (1957). *Quart. Rev.* **11**, 339–380.
- GUTBIER, A. & FLURY, F. (1902). *Z. anorg. Chem.* **32**, 108–114.
- HAZELL, A. C. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 165–169.
- HOPE, H., KNOBLER, C. & MCCULLOUGH, J. D. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 2665–2669.
- IBERS, J. A. (1963). *Nature, Lond.* **197**, 686–687.
- JAEGER, F. M. & MENKE, J. B. (1912). *Z. anorg. Chem.* **75**, 241–260.
- KIMURA, K. & BAUER, S. H. (1963). *J. Chem. Phys.* **39**, 3172–3178.
- KITAIGORODSKII, A. J., KHOTSYANOVA, T. L. & STRUCHKOV, YU. T. (1953). *Zh. Fiz. Khim.* **27**, 780–781.
- KNIEP, R., MOOTZ, D. & RABENAU, A. (1973). *Angew. Chem.* **85**, 504–505; *Angew. Chem. Int. Ed.* **12**, 499.
- KNIEP, R., MOOTZ, D. & RABENAU, A. (1974). *Angew. Chem.* **86**, 411–412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **13**, 403.
- KNIEP, R., RABENAU, A. & RAU, H. (1974). *J. Less-Common Met.* **35**, 325–329.
- KNOBLER, C., MCCULLOUGH, J. D. & HOPE, H. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 797–804.
- KREBS, B., BUSS, B. & ALTENA, D. (1971). *Z. anorg. allgem. Chem.* **386**, 257–269.
- KREBS, B., BUSS, B. & BERGER, W. (1973). *Z. anorg. allgem. Chem.* **397**, 1–15.
- KREBS, B. & HEIN, M. (1976). In Vorbereitung.
- KREBS, B. & PAULAT, V. (1973). *Angew. Chem.* **85**, 662–663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **12**, 666.
- KREBS, B. & PAULAT, V. (1974). 2nd European Crystallographic Meeting, Keszthely. Collected Abstracts, S. 238.
- KREBS, B. & PAULAT, V. (1976). In Vorbereitung.
- KREBS, H. (1968). *Grundzüge der anorganischen Kristallchemie*, S. 131 ff., 147 f. Stuttgart: Enke-Verlag.
- MCCULLOUGH, J. D. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 2669–2673.
- MCCULLOUGH, J. D. (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 1142–1146.
- MASTIN, S. H., RYAN, R. R. & ASPREY, L. B. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 2100–2103.
- PAULAT, V. & KREBS, B. (1976a). *Angew. Chem.* **88**, 28; *Angew. Chem. Int. Ed.* Im Druck.
- PAULAT, V. & KREBS, B. (1976b). *Z. anorg. allgem. Chem.* Im Druck.
- PAULAT, V. & KREBS, B. (1976c). In Vorbereitung.
- PAULING, L. (1947). *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 542–553.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- STEVENSON, D. P. & SCHOMAKER, V. (1940). *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 1267–1270.
- SOYAMA, S., OSAKI, K. & KUSANAGI, S. (1972). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8**, 181–184.
- TOLLES, W. M. & GWINN, W. D. (1962). *J. Chem. Phys.* **36**, 1119–1121.
- WEBSTER, M. & COLLINS, P. H. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton*, S. 588–594.
- WITTERS, R. D. & CAUGHLAN, C. N. (1965). *Nature, Lond.* **205**, 1312.
- WRIGHT, D. A. & WILLIAMS, D. A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1107.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 1476

Structure Cristalline de l'Oxysulfure de Cérium et de Bismuth CeBiOS₂

PAR RENÉ CÉOLIN ET NÖEL RODIER

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

(Reçu le 8 septembre 1975, accepté le 14 novembre 1975)

Bismuth cerium oxysulphide crystallizes in the tetragonal system. The space group is $P4/nmm$ and there are two formula units in the unit cell, with dimensions $a = 4.008 \pm 0.004$ and $c = 13.50 \pm 0.01$ Å. The atomic positions have been determined from single-crystal X-ray diffraction data. The final R value for 181 observed structure factors is 0.055. Cerium is coordinated to four oxygen atoms and four sulphur atoms. The Ce–O and Ce–S distances are 2.37 and 3.10 Å respectively. Bismuth is coordinated to six sulphur atoms which form an irregular square-based bipyramidal octahedron.

Partie expérimentale

Des cristaux d'oxysulfure de cérium et de bismuth CeBiOS₂ ont été obtenus fortuitement en maintenant, vers 800 °C pendant 15 jours, dans un bain de chlorure et d'iodure de potassium fondus, une poudre de composition globale CeBiS₃.

Le cristal étudié est une plaquette ayant approximativement pour dimensions $15 \times 15 \times 4$ µm. Les diagrammes de Weissenberg et de précession montrent une maille quadratique dont les paramètres, confirmés et précisés à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4, sont: $a = 4,008 \pm 0,004$ et $c = 13,50 \pm 0,01$ Å. La formule CeBiS₂, déterminée par ana-

lyse à la microsonde électronique, a été retenue comme hypothèse de travail après avoir vérifié sa compatibilité avec les dimensions de la maille. On peut obtenir un ordre de grandeur de la masse volumique de la combinaison en calculant la masse volumique du mélange Bi et CeS_2 à partir de celles des constituants: $Q_{\text{BiCeS}_2} = \text{masse du mélange} / [(\text{Bi}/Q_{\text{Bi}}) + (\text{CeS}_2/Q_{\text{CeS}_2})] = 6,61 \text{ g cm}^{-3}$. Ce résultat conduit à $n = 2,08$ unités formulaires par maille, valeur pouvant correspondre à $n = 2$.

Une seule condition limitant l'existence des réflexions a été observée; elle concerne les réflexions de la strate $hk0$ qui vérifient la relation $h + k = 2n$. Cette condition est compatible avec les deux groupes spatiaux $P4/nmm$ et $P4/n$ qui portent respectivement les numéros 129 et 85 dans les *International Tables for X-ray Crystallography* (1969). Le diagramme de Laue, obtenu en plaçant l'axe quaternaire parallèlement au faisceau de rayons X, montre l'existence de deux plans de symétrie contenant cet axe. Le groupe de Laue est donc $4/mmm$ et le groupe spatial $P4/nmm$.

Les intensités des réflexions obtenues avec le rayonnement X $K\alpha$ du molybdène, isolé par un monochromateur à lame de graphite, ont été mesurées dans les conditions suivantes:

- balayage $\omega/2\theta$ d'amplitude $s(\text{degrés}) = 1 + 0,5 \text{ tg } \theta$;
- ouverture du compteur: $D(\text{mm}) = 2,7 + 0,5 \text{ tg } \theta$;
- $0,5^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$;

- vitesse de balayage: $v = \frac{V_{\text{max}}}{N} = \frac{20,1166}{N} \text{ degré min}^{-1}$.

N est un entier dont la valeur est fonction de l'intensité nette de la réflexion mesurée. Un premier balayage au cours duquel $N = 1$ permet de distinguer trois cas selon la valeur n du nombre de 'coups' représentant l'intensité de la réflexion proprement dite:

- si $n < n_1$ ($n_1 = 6$) la réflexion est considérée comme nulle;
- si $n > n_2$ ($n_2 = 3000$) la réflexion n'est pas remarquée;
- si $n_1 \leq n < n_2$, l'appareil effectue un deuxième balayage dont la vitesse est choisie selon deux critères: nN doit tendre vers n_2 et la durée totale du balayage ne peut excéder une valeur fixée initialement (60 secondes).

Les valeurs des intensités de 210 réflexions indépendantes 'non nulles' ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. 181 facteurs de structure, dont la valeur en échelle absolue est supérieure à 41, ont été utilisés pour la résolution de la structure. On constate de plus que les F des réflexions éliminées vérifient l'inégalité $F < 0,6\sigma(F)$. $\sigma(F)$, écart-type sur F , est déduit de l'écart-type σ_c sur le comptage et de l'écart-type relatif $\sigma_{i(\text{relatif})}$ sur l'instabilité par les relations:

$$\sigma(I) = [\sigma_c^2 + (\sigma_{i(\text{relatif})}^2 \times I_{(\text{nette})}^2)]^{1/2}$$

$$\sigma(F) = 1/(2F)\sigma(F^2) = 1/(2F) \times \sigma(I) \times (LP)^{-1},$$

dans lesquelles L et P représentent respectivement les facteurs de Lorentz et de polarisation. $\sigma_{i(\text{relatif})}$, égal

à 0,015, a été déterminé à partir des intensités des réflexions d'indices $1\bar{1}0$, $2\bar{1}2$ et $\bar{1}14$, choisies pour contrôler la stabilité.

Détermination de la structure

La maille contenant deux atomes de bismuth et deux atomes de cérium, les seules positions possibles pour les métaux sont les positions $2(c)$. L'origine étant prise au centre de symétrie, leurs coordonnées sont de la forme: $\text{Bi}(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z_1)$ et $\text{Bi}'(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \bar{z}_1)$; $\text{Ce}(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z_2)$ et $\text{Ce}'(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \bar{z}_2)$. On en déduit que les pics de la fonction de Patterson, $P(u, v, w)$, dus à leurs interactions, ont des coordonnées de la forme $0, 0, w$ et $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, w$.

En raison du recouvrement partiel des maximums de la fonction de Patterson, aucun des pics de coordonnées $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, w$, n'a le poids prévu. Aussi, plusieurs hypothèses ont été envisagées successivement quant à la nature des interactions qui les ont formés. Finalement, les pics de coordonnées $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0,269$ et $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0,191$ ont été considérés comme des pics Bi-Bi' et Ce-Ce'. Les coordonnées relatives des métaux sont alors respectivement: Bi: $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0,134$; Ce: $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0,595$.

L'introduction de ces deux atomes dans l'affinement (Busing, Martin & Levy, 1962) permet d'obtenir pour le facteur $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum F_o$ la valeur 0,29. Les atomes de soufre ont été localisés sur la carte de la série de Fourier des différences ($F_o - F_c$) calculée dans le plan $u = 0,25$. L'affinement réalisé à partir de ces données abaisse le facteur R jusqu'à 0,10.

On observe en $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}$, la présence d'un pic de faible intensité qui a d'abord été rattaché à un troisième atome de soufre. Un nouvel affinement attribue au facteur d'agitation thermique de ce dernier une valeur anormalement élevée (4,8 Å). Cette valeur permet de penser que le site correspondant n'est pas occupé par du soufre mais par un atome contenant moins d'électrons. Le calcul de la densité électronique montre qu'en ce point on a sensiblement l'équivalent d'un 'demi-atome' de soufre.

Compte tenu de la présence autour de ce site de quatre atomes de cérium formant un tétraèdre analogue à ceux que l'on observe dans la structure de plusieurs oxychalcogénures (ThOS , UOS , ...) du type PbFCl (Flahaut, 1974); compte tenu, par ailleurs, du fait que l'impureté la plus probable est l'oxygène, nous avons été amenés à remplacer le troisième atome de soufre par un atome d'oxygène, autrement dit, à admettre que la formule de la combinaison est CeBiOS_2 .

L'attribution de facteurs d'agitation thermique anisotrope, d'abord aux métaux, puis aux non-métaux, permet d'abaisser le facteur R jusqu'à 0,055.* Les coordonnées atomiques et les facteurs de température,

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31519: 5 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.

obtenus au terme du dernier affinement, sont rassemblés dans le Tableau 1.

Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection des atomes sur la face (010): on observe successivement, de part et

Tableau 1. CeBiOS_2 : paramètres atomiques

Les écarts types sont donnés entre parenthèses et, pour chaque atome, les composantes $\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$ sont égales à zéro.

	Cérium	Bismuth	Soufre(1)	Soufre(2)	Oxygène
X	0,25	0,25	0,25	0,25	0,75
Y	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Z	0,5936 (3)	0,1263 (2)	0,313 (1)	0,879 (2)	0,50
β_{11}	0,000 (5)	0,025 (5)	0,01 (2)	0,02 (1)	0,08 (4)
β_{22}	0,000 (5)	0,025 (5)	0,01 (2)	0,02 (1)	0,08 (4)
β_{33}	0,0021 (1)	0,0010 (1)	0,0012 (4)	0,004 (1)	0,001 (1)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

Ce-S(1)	3,80 (1)	Bi-S(1)	2,52 (1)
Ce-S(2)	3,85 (1)	Bi-S(2)	3,34 (1)
Ce-S(1')	3,10 (1)	Bi-S(2')	2,84 (2)
Ce-O	2,370 (5)	O-O'	2,830 (5)
Ce-O'	2,370 (5)	O-S(1)	3,23 (1)
Ce-Ce'	3,80 (1)	O-S(1')	3,23 (2)
		S(1)-S(2')	3,84 (2)

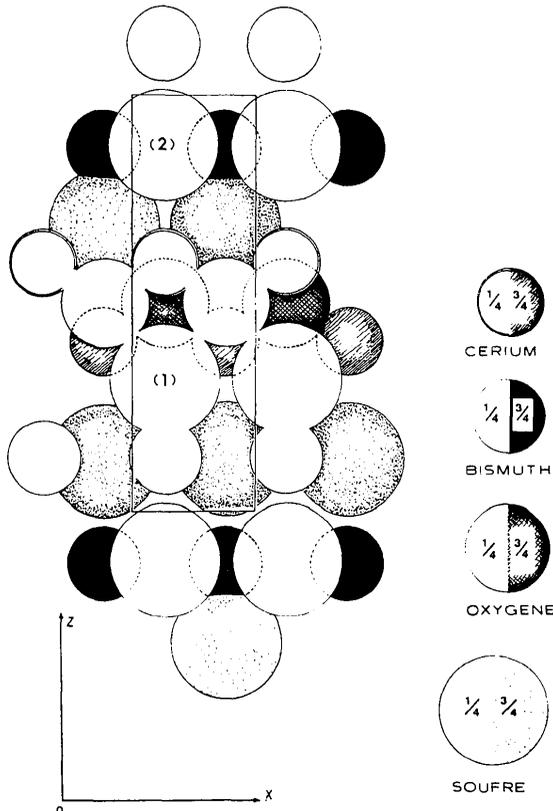


Fig. 1. CeBiOS_2 : projection des atomes sur la face (010).

d'autre d'un plan central d'atomes d'oxygène, un plan d'atomes de cérium, un plan d'atomes de soufre et un double feuillet bismuth-soufre.

L'atome de cérium présente la coordination 8 (Fig. 2). Il est entouré de quatre atomes de soufre, disposés aux

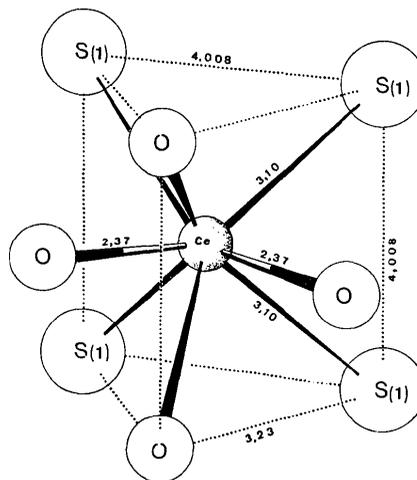


Fig. 2. Environnement du cérium.

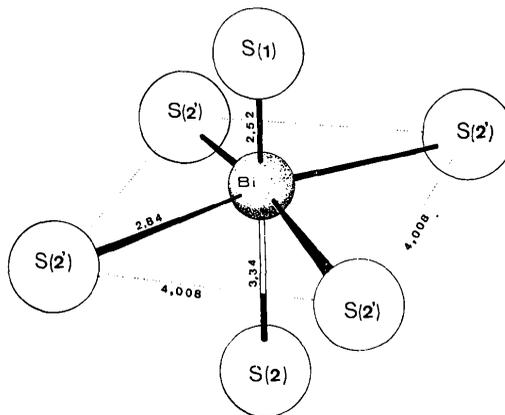


Fig. 3. Environnement du bismuth.

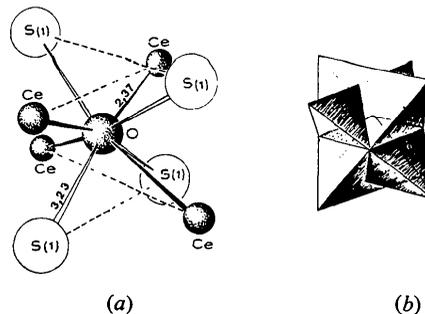


Fig. 4. (a) Environnement de l'oxygène; (b) disposition relative des tétraèdres de soufre et de cérium autour de l'atome d'oxygène.

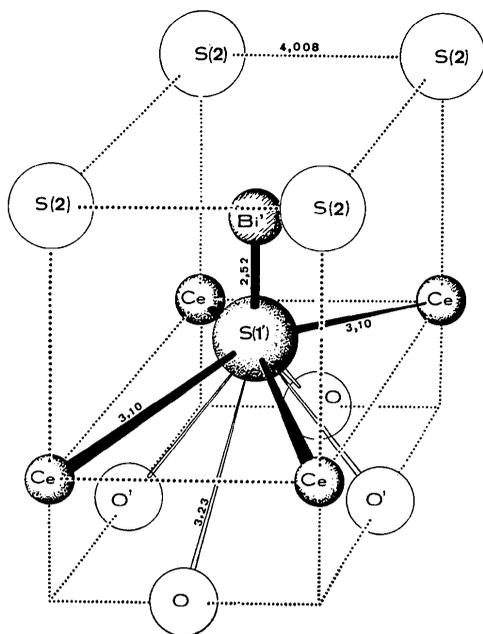


Fig. 5. Environnement du soufre S(1).

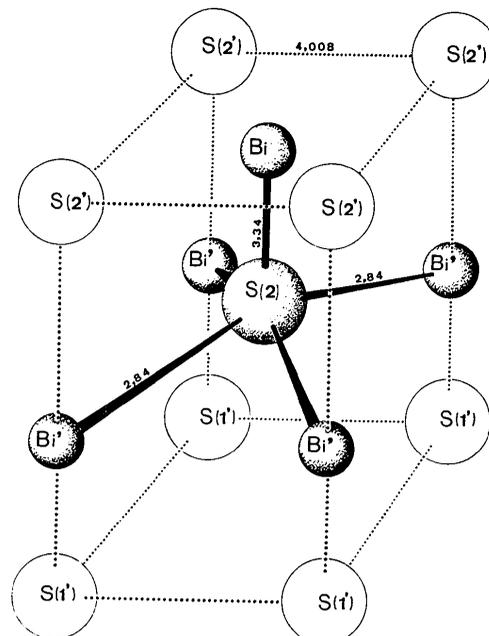


Fig. 6. Environnement du soufre S(2).

sommets d'un carré de 4,008 Å de côté, et de deux atomes d'oxygène, l'ensemble formant un prisme droit à bases triangulaires; les deux autres atomes d'oxygène sont situés devant les faces latérales de ce polyèdre dans le plan médian parallèle aux bases. Les distances Ce-S et Ce-O sont respectivement de 3,10 et de 2,37 Å.

L'atome de bismuth est hexacoordiné (Fig. 3). Il est à l'intérieur d'un octaèdre irrégulier d'atomes de soufre. Quatre distances Bi-S sont égales à 2,84 Å; les deux autres, très inégales, mesurent respectivement 3,34 et 2,52 Å, celle-ci représentant sensiblement la somme des rayons covalents des deux atomes.

L'atome d'oxygène [Fig. 4(a)] est au centre de deux tétraèdres de dimensions inégales. Les sommets du plus petit sont occupés par quatre atomes de cérium, ceux du plus grand, par quatre atomes de soufre. La disposition relative des deux tétraèdres [Fig. 4(b)] rappelle l'environnement de l'arsenic dans le sulfoarséniure de cérium CeAsS (Sfez & Adolphe, 1972).

Les atomes de soufre S(1) et S(2) sont pentacoordinés. Autour de S(1), on trouve quatre atomes de cérium formant la base d'une pyramide dont le cinquième

sommet est occupé par un atome de bismuth. La Fig. 5 montre l'environnement de l'atome S(1) qui évoque celui de l'atome de soufre dans CeAsS (Sfez & Adolphe, 1972). L'atome S(2) est entouré par cinq atomes de bismuth (Fig. 6).

Outre les parentés avec CeAsS mentionnées plus haut, on observe que cette structure s'organise autour d'un feuillet $(\text{CeO})_n$, d'épaisseur 2,54 Å, constitué de tétraèdres Ce_4O qui rappellent ceux des composés du type PbFCI (Flahaut, 1974; Caro, 1973).

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CARO, P. E. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 396-401.
- FLAHAUT, J. (1974). *J. Solid State Chem.* **9**, 124-131.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1969). Vol. I, 3e éd., pp. 175, 223-224. Birmingham: Kynoch Press.
- SFEZ, G. & ADOLPHE, C. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **95**, 553-557.