

Structure Cristalline du Sulfure de Bismuth et Thallium $Tl_4Bi_2S_5$

PAR M. JULIEN-POUZOL, S. JAULMES ET P. LARUELLE*

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

(Reçu le 31 octobre 1978, accepté le 19 février 1979)

Abstract

$Tl_4Bi_2S_5$ crystallizes in the orthorhombic system, space group $Pnam$, with $a = 16.760$ (7), $b = 17.396$ (6), $c = 4.09$ (1) Å, $Z = 4$, $d_x = 7.77$ Mg m⁻³. The structure has been solved by direct methods and refined by a least-squares procedure to a final R value of 0.068 for 1140 reflexions collected with an automatic four-circle diffractometer (Mo $K\alpha$). Bi atoms are hexacoordinated and Tl atoms are tetra- or pentacoordinated.

Introduction

Au cours de l'étude du système Tl_2S – Bi_2S_3 , Julien-Pouzol & Guittard (1975) ont isolé deux phases. L'une, $TlBiS_2$, est hexagonale de type $NaFeO_2$ (Gitsu, Kantser, Kretsu & Chumak, 1970). L'autre, $Tl_4Bi_2S_5$, est l'objet de cette étude.

Ce composé est obtenu par mélange des deux sulfures Tl_2S et Bi_2S_3 en proportions stoechiométriques, mélange introduit dans de petites ampoules de silice scellées sous vide et chauffé jusqu'à 1073 K pendant 24 h. Le refroidissement est effectué lentement jusqu'à la température ambiante.

Données expérimentales

Un cristal de $Tl_4Bi_2S_5$ de couleur noire a été isolé de la préparation. Il se présente sous la forme d'une aiguille allongée parallèlement à la direction c , de dimensions: $90 \times 37 \times 160$ μm ($\mu = 83.0$ mm⁻¹ pour $K\alpha$ du Mo). La maille est orthorhombique

Les extinctions systématiques, $k + l = 2n + 1$ pour les réflexions $0kl$ et $h = 2n + 1$ pour les réflexions $h0l$, conduisent à deux groupes spatiaux possibles: $Pna2_1$ non centrosymétrique et $Pnam$ centrosymétrique.

L'observation des clichés de Weissenberg montre que les intensités I_{hkl} et $I_{hkl'}$ sont semblables lorsque l et l' sont de même parité. C'est la preuve que tous les

atomes sont 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 plans de symétrie normaux à c .

Les intensités de 1140 réflexions, non nulles, indépendantes par symétrie, ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles Syntex. On utilise un balayage sur $\omega - 2\theta$, 2θ variant de $2\theta_1 - 0,70^\circ$ à $2\theta_2 + 0,7^\circ$, θ_1 et θ_2 étant respectivement les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

L'absorption est très importante dans ce cristal et il a été indispensable d'en assurer la correction. Celle-ci a été faite (programme du laboratoire de J. A. Ibers) d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965).

Détermination de la structure

Les facteurs de structure normalisés ont été calculés en utilisant les valeurs du coefficient global de température ($B = 1,25$ Å²) et du facteur d'échelle déterminé par la méthode de Wilson. 134 valeurs de E supérieurs à 1,5 ont été retenus pour la méthode d'addition symbolique suivant le programme $LSAM$ de Germain & Woolfson (1968).

Les réflexions suivantes, qui présentent un groupe de relations \sum_2 de plus haut poids, ont été choisies comme ensemble de départ:

h	k	l	E		
4	6	1	4,07	+	} origine
4	3	2	3,14	+	
1	20	1	1,80	+	
4	6	3	4,58	A	
4	12	1	3,79	B .	

C'est à partir de ces cinq réflexions que les phases ont été calculées. Parmi quatre solutions possibles, les trois premières dont les figures de mérite sont les plus élevées, donnent la même série de Fourier. On peut

* Avec la collaboration technique de A. Mazurier.

identifier tous les atomes lourds du cristal: le bismuth et le thallium. A ce stade de la résolution, il est naturellement impossible de différencier ces deux éléments l'un de l'autre car leurs numéros atomiques sont trop proches (83 et 81).

La densité électronique, calculées avec les phases déterminées par ces atomes, donne les positions des atomes de soufre. Les affinements ont été réalisés par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme *ORXFLS* de Busing (1971), où l'on introduit une correction de l'extinction secondaire selon une méthode simplifiée qui dérive de la formulation de Zachariasen (Coppens & Hamilton, 1970). Les facteurs de structure sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Après plusieurs cycles d'affinement, les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont introduits pour tous les atomes. Le facteur R atteint la valeur de 0,068 pour 1140 réflexions indépendantes compte tenu de la dispersion et de la diffusion anormale.* Un meilleur

* 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 34298: 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.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques réduites et écarts-type*

	x	y	z
Bi(1)	0,0589 (1)	0,0891 (2)	0,25
Tl(1)	0,3147 (2)	0,0652 (1)	0,25
Tl(2)	0,3152 (2)	0,7691 (1)	0,25
Tl(3)	0,0753 (1)	0,4173 (2)	0,25
Tl(4)	0,3044 (1)	0,4186 (2)	0,25
Bi(2)	0,0715 (2)	0,7409 (1)	0,25
S(1)	0,049 (1)	0,243 (1)	0,25
S(2)	0,316 (1)	0,230 (1)	0,25
S(3)	0,047 (1)	0,591 (1)	0,25
S(4)	0,334 (1)	0,599 (1)	0,25
S(5)	0,070 (1)	0,916 (1)	0,25

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

Bi(1)—S(1)	2,68 (2)	Tl(2)—S(4)	2,98 (2)
Bi(1)—S(4)	2,73 (1) \times 2	Tl(2)—S(2)	3,08 (1) \times 2
Bi(1)—S(5)	2,98 (1) \times 2	Tl(2)—S(1)	3,09 (1) \times 2
Bi(1)—S(5)	3,01 (2)		
Bi(2)—S(3)	2,64 (2)	Tl(3)—S(3)	2,90 (1) \times 2
Bi(2)—S(2)	2,79 (1) \times 2	Tl(3)—S(3)	3,06 (2)
Bi(2)—S(1)	2,89 (1) \times 2	Tl(3)—S(1)	3,06 (2)
Bi(2)—S(5)	3,05 (2)		
Tl(1)—S(2)	2,88 (2)	Tl(4)—S(5)	2,93 (1) \times 2
Tl(1)—S(3)	3,12 (1) \times 2	Tl(4)—S(4)	3,18 (2)
Tl(1)—S(4)	3,27 (1) \times 2	Tl(4)—S(2)	3,28 (2)
		Tl(1)—Tl(3)	3,769 (5) \times 2
		Tl(1)—Tl(4)	3,830 (4) \times 2
		Tl(2)—Tl(3)	3,767 (5) \times 2
		Tl(2)—Tl(4)	3,869 (4) \times 4

accord n'a pu être obtenu en raison de l'imprécision des corrections d'absorption qui sont ici essentielles. En effet, il s'est révélé impossible d'affiner la structure à moins de $R = 0,25$ en l'absence de ces corrections. Cet effet inhabituel est dû à la morphologie du cristal très absorbant ($\mu = 83,0 \text{ mm}^{-1}$).

Description de la structure

Les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau 1 et les distances interatomiques sont dans le Tableau 2. La Fig. 1 montre une projection de la structure parallèlement à la direction c .

D'après la composition chimique il y a deux atomes de bismuth et quatre atomes de thallium dans l'unité asymétrique. Des considérations géométriques nous ont permis de différencier les atomes lourds Tl (81) et Bi (83) les uns des autres. En effet, deux atomes lourds ont un environnement octaédrique assez déformé (coordination 6), tandis que les quatre autres atomes lourds ont des environnements différents et très dissymétriques. Deux d'entre eux sont liés à cinq atomes de soufre disposés en pyramide à base carrée, mais ils sont situés au dessous de cette base. Les deux autres sont liés à quatre atomes de soufre disposés suivant un tétraèdre déformé, mais sont également situés en dehors de ce tétraèdre, en avant de l'une des arêtes.

Les deux atomes hexacoordinés ont des longueurs de liaisons avec le soufre de 2,85 Å en moyenne. Les quatre atomes penta- et tétracoordinés ont des longueurs de liaisons $M-S$ de 3,06 Å en moyenne. Cette différence notable des longueurs de liaison, ainsi d'ailleurs que de la géométrie des coordinences, indique clairement que les atomes de bismuth occupent les octaèdres et que les atomes de thallium sont situés dans les sites dissymétriques penta- et tétracoordinés.

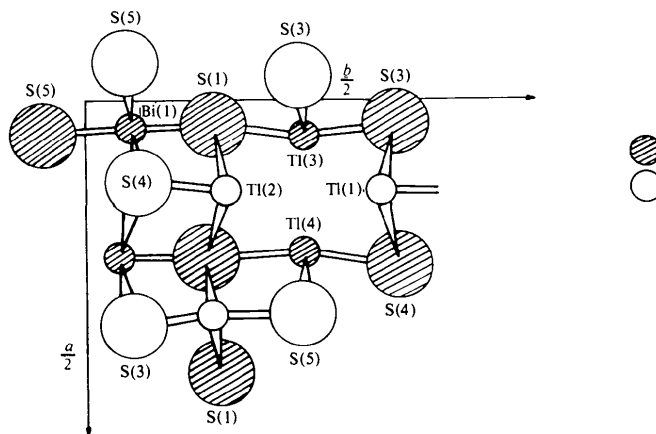


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à la direction c . Les atomes de cote $z = \frac{1}{4}$ sont en gris, ceux de cote $z = \frac{3}{4}$ sont en blanc.

Les atomes lourds forment deux quadrillages dont les longueurs des côtés sont égales à $a/4$ dans la direction [100] et $b/3$ dans la direction [010]. Le premier est situé à la cote $z = \frac{1}{4}$ et le deuxième à la cote $z = \frac{3}{4}$, et ils sont décalés l'un de l'autre dans la direction [430] de $a/8 + b/6$. A ce quadrillage correspond une règle de renforcement des réflexions dans le réseau réciproque: les clichés de Weissenberg montrent que les réflexions hkl dont $h = 4n$ et $k = 3n'$ sont toujours très intenses.

Dans cette structure apparaissent des cavités octaédriques vides formées par les atomes de thallium. Les cavités mettent en commun des arêtes horizontales et forment ainsi des canaux parallèles à la direction c .

Conclusion

Tous les atomes métalliques de ce composé possèdent dans leur configuration électronique un doublet $6s^2$ non partagé. Pour le bismuth, ce doublet n'a pas ici d'action stéréochimique. Pour le thallium, au contraire, le doublet a une action stéréochimique évidente: il occupe pour les atomes Tl(1) et Tl(2) le sixième sommet d'un octaèdre dont les atomes de soufre forment les cinq autres sommets. Pour les atomes Tl(3) et Tl(4), le doublet occupe le cinquième sommet d'une bipyramide à base triangulaire dont les atomes de soufre forment les quatre autres sommets. De tels arrangements ont été observés dans Tl_4S_3 (Leclerc & Bailly, 1973).

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1315–1318

Nd₅Ir₃: a New Tetragonal Phase with Ir-Centred Square Antiprisms of Nd Atoms

BY DOMINIQUE PACCARD, JOËL LE ROY AND JEAN-MICHEL MOREAU

Laboratoire de Structure de la Matière, Université de Savoie, Chemin du Bray, Annecy-le-Vieux 74019, France

(Received 6 November 1978; accepted 5 March 1979)

Abstract

Nd₅Ir₃ crystallizes with a new structure type [tetragonal, space group $P4/ncc$, $a = 11.157$ (6), $c = 6.432$ (5) Å, $Z = 4$, $D_x = 10.76$ Mg m⁻³, $F(000) = 2058$, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 84.4$ mm⁻¹; single-crystal diffraction, spherical-absorption correction, least-squares refinement, $R = 0.11$ for 355 independent reflexions]. The structure is characterized by square antiprisms of Nd atoms centred by Ir atoms. Comparison of Nd₅Ir₃ with the tetragonal W₅Si₃ type shows similar infinite columns of square antiprisms but in a different arrange-

ment. Shifting some atomic planes of Nd₅Ir₃ along the c direction leads to an atomic arrangement identical to the W₅Si₃ type. R₅Ir₃ compounds ($R = \text{La, Pr, Sm, Gd}$) are isostructural with Nd₅Ir₃.

Introduction

A survey of the crystal structures of rare-earth-transition-metal compounds R_xT with $x \geq 1$ ($T = \text{Co, Rh, Ni, Pd}$) has been made (Parthé & Moreau, 1977). These structures may be grouped into those where all T

De plus, suivant une règle fréquemment vérifiée, les doublets des quatre atomes de thallium sont localisés au voisinage les uns des autres, puisque les quatre atomes de thallium sont premiers voisins, et que leurs polyèdres de coordination sont au contact les uns des autres.

Dans TlBiS₂ où le thallium est relativement dilué dans la structure, l'activité stéréochimique des doublets n'intervient plus. Dans Tl₂S, elle est au contraire extrêmement marquée. Dans Tl₄Bi₂S₅, la proportion de thallium est suffisante pour qu'elle se manifeste.

Le cristal utilisé, lors de cette étude, a été préparé par Mlle M. Guittard, que nous remercions très vivement.

Références

- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
 GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.
 GITSU, D. V., KANTSER, C. T., KRETSU, J. V. & CHUMAK, G. D. (1970). *Nizkotemp. Termoelek. Mater.* 17–21.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.
 JULIEN-POUZOL, M. & GUITTARD, M. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1037–1039.
 LECLERC, B. & BAILLY, M. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2334–2336.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.