

opposés mais voisins dans le plan équatorial; comme les liaisons hydrogène de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ perturbées par le départ de $\text{O}(10)\text{H}_2$ sont celles des molécules $\text{O}(5)\text{H}_2$ et $\text{O}(6)\text{H}_2$ (Fig. 3); et que l'oxygène $\text{O}(5)$ est 'diamétralement' opposé à l'oxygène $\text{O}(3)$ (Fig. 2) qui fait partie d'un groupement SO_4 , le départ de la molécule $\text{O}(6)\text{H}_2$ paraît donc plus probable. Enfin, l'environnement du vanadium n'étant plus satisfait, on peut imaginer que la place de l'atome d'oxygène $\text{O}(6)$ est occupée par l'atome d'oxygène d'un sulfate le plus proche, à savoir l'atome d'oxygène $\text{O}(8)$ (Fig. 4).

Références

- BALLHAUSEN, C. J., DJURINSKIJ, B. F. & WATSON, K. J. (1968). *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3305–3309.
- BAUR, W. H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 909–916.
- FALK, M. & KNOP, O. (1973). *Water – A Comprehensive Treatise*, Tome II, édité par F. FRANKS, pp. 80–88. New York: Plenum.
- IMMIRZI, A. (1973). *J. Appl. Cryst.* **6**, 246–249.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome III. Birmingham: Kynoch Press.
- PALMA-VITTORELLI, M. B., PALMA, M. V., PALUMBO, D. & SGARLATA, F. (1956). *Nuovo Cimento*, **10**(3), 718–730.
- SOMMER, H. A. (1958). Dissertation, Hamburg.
- TACHEZ, M. & THÉOBALD, F. (1976). *Rev. Chim. Minér.* **13**, 530–539.
- THÉOBALD, F. & GALY, J. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2732–2736.
- TUDO, J. (1965). *Rev. Chim. Minér.* **2**, 53–117.
- WYCKOFF, R. W. (1965). *Crystal Structures*, Tome III, p. 782. New York: Wiley–Interscience.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 1550–1554

Etude Structurale des Oxysulfures de Cérium(III) et Cérium(IV). II. Structure Cristalline de l'Oxysulfure de Cérium $\text{Ce}_6\text{O}_6\text{S}_4$

PAR JÉRÔME DUGUÉ, DANIEL CARRÉ ET MICHELINE GUITTARD

*Laboratoire de Physique et Laboratoire de Chimie Minérale Structurale (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 5 septembre 1978, accepté le 5 mars 1979)

Abstract

Hexacerium hexaoxide tetrasulphide is orthorhombic, space group $Pnam$, with unit-cell constants $a = 6.856$ (1), $b = 21.491$ (5), $c = 3.971$ (1) Å and $Z = 2$, $D_m = 5.9$ (1), $D_x = 6.05$ Mg m⁻³. The crystal structure has been solved from automatic diffractometer data, using Patterson and Fourier syntheses, and refined by the least-squares method to a final R value of 0.055 for 927 observed structure factors. The structure, closely related to the $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ type, is built from $(\text{Ce}_6\text{O}_6\text{S}_4)_n$ triple layers, parallel to (010); these triple layers are related to each other by the crystallographic a glide planes, normal to the [010] axis, which act as shear planes in the $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ structure. The two ' $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ ' blocks edging the shear planes simultaneously contain both Ce^{III} and Ce^{IV} atoms (mean interatomic distance $\text{Ce}^{\text{IV}}-\text{O}$ 2.24 Å), in eight- and sevenfold coordination, respectively, while the middle one contains only Ce^{III} atoms in sevenfold coordination. $\text{Ce}_6\text{O}_6\text{S}_4$ oxysulphide belongs to the general formula $\text{Ce}_{2n-2}^{\text{III}}\text{Ce}_{2n}^{\text{IV}}\text{O}_{2n}\text{S}_{n+1}$, with $n = 3$, as does the $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$ oxysulphide, previously described, for which $n = 2$.

En étudiant les oxysulfures des terres rares, nous avons montré le comportement différent du cérium dû à l'existence des valences (III) et (IV) de ce métal (Guittard & Dugué, 1978). Nous avons ainsi mis en évidence des oxysulfures mixtes de cérium(III) et cérium(IV) et, dans une note précédente, nous avons décrit la structure cristalline du composé $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$ (Dugué, Carré & Guittard, 1978). Dans le présent article nous décrivons la structure cristalline de l'oxysulfure $\text{Ce}_6\text{O}_6\text{S}_4$.

Préparation

Nous préparons cet oxysulfure par combinaison, en quantité stoechiométrique, d'oxysulfure $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ et de soufre, à 873 K en ampoule de silice scellée sous vide. L'existence d'une nouvelle phase est mise en évidence par son diagramme de Debye–Scherrer qui présente, avec des raies supplémentaires, une grande analogie avec ceux des oxysulfures $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ (Zachariasen, 1949) et $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$. Nous obtenons des cristaux en chauffant, à 1273 K pendant dix jours, toujours en ampoule de silice, un mélange formé d'une partie de la poudre

cristalline avec dix parties environ de bromure de potassium; après lavage à l'eau froide, on recueille de nombreux cristaux de forme parallélépipédique et de couleur noire.

Données cristallographiques

Nous avons choisi un cristal de dimensions $20 \times 40 \times 300 \mu\text{m}$ dont l'axe d'allongement correspond à la rangée [001]; le coefficient d'absorption linéaire étant égal à $23,9 \text{ mm}^{-1}$, nous pouvons négliger le phénomène d'absorption. Le réseau est orthorhombique; les valeurs des paramètres ont été affinées par la méthode des moindres carrés sur quatorze réflexions intenses mesurées à l'aide d'un diffractomètre. Les réflexions observées sur les clichés de Weissenberg vérifient les conditions suivantes: $Ok\bar{l}: k + l = 2n$ et $h0l: h = 2n$, qui sont caractéristiques des deux groupes spatiaux $Pnam$ (n° 62) et $Pna2_1$ (n° 33). La masse volumique expérimentale a été déterminée par la méthode d'immersion dans le tétrachlorure de carbone.

Détermination de la structure

Les intensités des réflexions ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex, utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène et possédant un monochromateur à lame de graphite; avec un balayage en $\omega - 2\theta$ 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 correspondant respectivement aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène), nous avons collecté, jusqu'à l'angle $2\theta = 66^\circ$, 1302 réflexions indépendantes. Nous ne conservons que les 927 réflexions dont les intensités mesurées sont supérieures à $3\sigma(I)$; 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 l'instabilité par la relation: $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$. L'écart-type σ_i , égal à 0,023, est déterminé à partir des intensités des réflexions de référence (131 et 260) vérifiées toutes les cinquante mesures. Les intensités sont alors corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Les intensités des réflexions hkl de même parité en l étant semblables, tous les atomes ont des cotes z différant de $\frac{1}{2}$, ce qui nous permet d'exclure le groupe $Pna2_1$; d'autre part, les réflexions hkl , telles que $h + k = 2n$, n'étant pas en général de forte intensité, les atomes de cérium ne peuvent se placer que dans la position $4(c)$ du groupe $Pnam$. Le calcul de la fonction de Patterson $P(u,v,w)$ confirme ces hypothèses: on n'observe aucun pic en dehors des sections $w = 0$ et $w = \frac{1}{2}$.

De l'étude de cette fonction, nous déduisons les positions des trois atomes de cérium. Après affinement

Tableau 1. Coordonnées atomiques

	x	y	z
Ce(1)	0,2265 (1)	0,02658 (5)	$\frac{1}{4}$
Ce(2)	0,2945 (2)	0,36670 (5)	$\frac{1}{4}$
Ce(3)	0,2810 (2)	0,69148 (5)	$\frac{1}{4}$
S(1)	0,0147 (7)	0,2724 (2)	$\frac{1}{4}$
S(2)	0,4987 (6)	0,9191 (2)	$\frac{1}{4}$
O(1)	0,133 (2)	0,1304 (6)	$\frac{1}{4}$
O(2)	0,366 (2)	0,4711 (7)	$\frac{1}{4}$
O(3)	0,131 (2)	0,8341 (7)	$\frac{1}{4}$

des coordonnées x et y de ces atomes, nous déterminons les positions des deux atomes de soufre et des trois atomes d'oxygène, présents dans l'unité asymétrique, d'une carte de densité électronique obtenue à partir du calcul d'une série de Fourier tridimensionnelle. Après quelques cycles d'affinement, tous les atomes étant affectés d'un coefficient d'agitation thermique isotrope, le facteur R s'abaisse à la valeur 0,06.

Nous appliquons alors la pondération: $w_F = 1/\sigma_F^2 = 4Lp[I/\sigma^2(I)]$ et attribuons à tous les atomes des facteurs d'agitation thermique anisotrope. Au terme de deux cycles d'affinement effectués avec les 927 réflexions conservées, le résidu R prend une valeur finale égale à 0,055.*

L'affinement de la structure a été effectué par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme *ORXFLS 3* (Busing *et al.*, 1971). Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux qui sont publiés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); les calculs tiennent compte de la diffusion anormale.

Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées des atomes.

Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan (001); les distances interatomiques, calculées à

* 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 34318: 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.

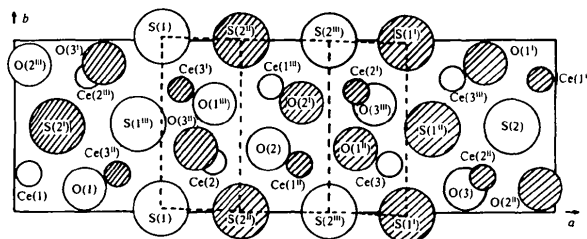


Fig. 1. $\text{Ce}_6\text{O}_6\text{S}_4$: projection de la structure sur le plan (001). Les atomes de cote $z = \frac{1}{2}$ sont laissés en blanc, ceux de cote $z = \frac{1}{4}$ sont hachurés; ---- motif $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$. Code des opérations de symétrie: nul x, y, z ; (i) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; (ii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$; (iii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$.

l'aide du programme *ORFFE 3* (Busing, Martin, Levy, Brown, Johnson & Thiessen, 1971), sont rassemblées dans le Tableau 2.

Pour déterminer la coordinence de chacun des atomes de cérium, nous avons appliqué une méthode décrite par Besançon (1979); à partir du polyèdre de coordinence de Voronoj modifié (Carter, 1972), nous cherchons à estimer les angles solides ω sous lesquels l'ion cérium voit les ions environnants; les faces du polyèdre sont définies perpendiculairement aux vecteurs interatomiques et les partagent dans le rapport des rayons ioniques; la contribution d'un ion à la coordinence est mesurée par le rapport $\omega/4\pi$ et les angles solides sont exprimés en pourcentage de la sphère de coordination. Nous n'avons pris en considération que les ions situés à une distance inférieure à 5 Å; les valeurs des rayons ioniques utilisés sont: Ce^{3+} 1,03; Ce^{4+} 0,92; O^{2-} 1,32; S^{2-} 1,84 Å. Besançon (1979) a d'ailleurs montré que les coordinences ainsi calculées ne varient que très peu lorsqu'on change les valeurs des rayons.

Dans le Tableau 3 nous avons rassemblé les valeurs des angles solides sous lesquels chacun des trois atomes de cérium voit les atomes qui l'entourent.

L'atome de cérium $\text{Ce}(1)$ est en contact avec quatre atomes d'oxygène et trois atomes de soufre. Les distances $\text{Ce}(1)\text{—O}$ (longueur moyenne égale à 2,40 Å) sont caractéristiques du cérium(III) (Zachariasen, 1949; Céolin & Rodier, 1976). La Fig. 2 représente le polyèdre de coordination de cet atome.

L'environnement de l'atome de cérium $\text{Ce}(2)$ est constitué par quatre atomes d'oxygène et quatre atomes

de soufre. Les distances $\text{Ce}(2)\text{—O}$, comprises entre 2,17 et 2,32 Å, ont une longueur moyenne égale à 2,24 Å; elles sont caractéristiques du cérium(IV) (Lindgren, 1976; Dugué *et al.*, 1978). Les trois atomes de soufre les plus proches de l'atome $\text{Ce}(2)$ sont à des distances de 2,790 et 3,042 Å tandis que le quatrième atome de soufre $\text{S}(1)$ est éloigné de 3,349 Å; le calcul des angles solides, sous lesquels l'ion Ce^{4+} voit les ions environnants (Tableau 3), montre que la contribution de ce dernier atome de soufre est nettement inférieure aux contributions des trois autres atomes de soufre: cette observation nous permet de considérer, en négligeant l'atome de soufre le plus éloigné, que la coordinence de l'atome $\text{Ce}(2)$ doit être prise égale à sept. Le polyèdre de coordination de l'atome $\text{Ce}(2)$ est analogue à celui de l'atome $\text{Ce}(1)$.

L'atome de cérium $\text{Ce}(3)$, lié à trois atomes d'oxygène et cinq atomes de soufre, possède la coordinence huit. Les longueurs des liaisons $\text{Ce}(3)\text{—O}$ sont caractéristiques du cérium trivalent. Deux des

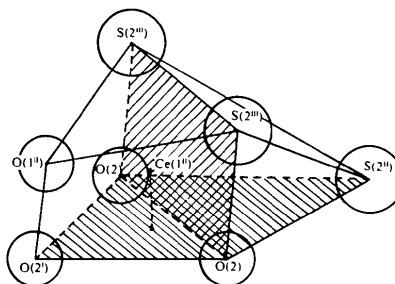


Fig. 2. Environnement de l'atome $\text{Ce}(1)$.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et leurs écarts types

Environnement de l'atome $\text{Ce}^{\text{III}}(1)$		Environnement de l'atome $\text{Ce}^{\text{IV}}(2)$		Environnement de l'atome $\text{Ce}^{\text{III}}(3)$	
$\text{Ce}(1)\text{—O}(1)$	2,31 (1)	$\text{Ce}(2)\text{—O}(3)$	2,166 (6) × 2	$\text{Ce}(3)\text{—O}(1)$	2,452 (8) × 2
$\text{Ce}(1)\text{—O}(2)$	2,402 (8) × 2	$\text{Ce}(2)\text{—O}(2)$	2,30 (1)	$\text{Ce}(3)\text{—O}(3)$	2,46 (2)
$\text{Ce}(1)\text{—O}(2)$	2,47 (1)	$\text{Ce}(2)\text{—O}(1)$	2,32 (1)	$\text{Ce}(3)\text{—S}(1)$	2,942 (4) × 2
$\text{Ce}(1)\text{—S}(2)$	2,970 (5)	$\text{Ce}(2)\text{—S}(1)$	2,790 (5)	$\text{Ce}(3)\text{—S}(1)$	2,988 (4) × 2
$\text{Ce}(1)\text{—S}(2)$	2,976 (4) × 2	$\text{Ce}(2)\text{—S}(2)$	3,042 (4) × 2	$\text{Ce}(3)\text{—S}(2)$	3,065 (5)
		$\text{Ce}(2)\text{—S}(1)$	3,349 (5)		

Tableau 3. Fractions d'angle solide ($\omega/4\pi$ en %) sous lequel l'ion central (X) voit la face du polyèdre de Voronoj normale à la liaison ($X\text{—}Y$)

V est le volume du polyèdre.

$\text{Ce}(1)\text{—O}(1)$	16,0	$\text{Ce}(2)\text{—O}(3)$	16,2 × 2	$\text{Ce}(3)\text{—O}(1)$	12,1 × 2
$\text{Ce}(1)\text{—O}(2)$	15,2 × 2	$\text{Ce}(2)\text{—O}(2)$	15,5	$\text{Ce}(3)\text{—O}(3)$	10,9
$\text{Ce}(1)\text{—O}(2)$	12,6	$\text{Ce}(2)\text{—O}(1)$	12,4	$\text{Ce}(3)\text{—S}(1)$	13,3 × 2
$\text{Ce}(1)\text{—S}(2)$	13,7	$\text{Ce}(2)\text{—S}(1)$	14,7	$\text{Ce}(3)\text{—S}(1)$	11,9 × 2
$\text{Ce}(1)\text{—S}(2)$	13,6 × 2	$\text{Ce}(2)\text{—S}(2)$	10,4 × 2	$\text{Ce}(3)\text{—S}(2)$	11,5
		$\text{Ce}(2)\text{—S}(1)$	4,3	$\text{Ce}(3)\text{—autres}$	3,1
				atomes	

$$V[\text{Ce}^{\text{III}}(1)] = 9,1 \text{ \AA}^3$$

Coordinence: 7

$$V[\text{Ce}^{\text{IV}}(2)] = 6,3 \text{ \AA}^3$$

Coordinence: 7

$$V[\text{Ce}^{\text{III}}(3)] = 8,7 \text{ \AA}^3$$

Coordinence: 8

atomes d'oxygène et quatre des atomes de soufre forment, autour de cet atome de cérium, un prisme droit à bases triangulaires parallèles au plan (001); les deux autres atomes d'oxygène et de soufre sont situés, dans le même plan de cote $z = \frac{1}{4}$ que l'atome de cérium, en avant des faces latérales de ce prisme; chacune de ces deux liaisons Ce(3)—O et Ce(3)—S est sensiblement perpendiculaire à l'une des faces formées par deux atomes d'oxygène et deux atomes de soufre.

Les environnements de chacun des atomes d'oxygène O(1) et O(2) sont constitués par quatre atomes de cérium placés aux sommets d'un tétraèdre; les longueurs moyennes des distances O(1)—Ce et O(2)—Ce sont toutes deux égales à 2,39 Å.

Lié à trois atomes de cérium, l'atome d'oxygène O(3) est très proche du plan (170) défini par ces trois atomes; les distances O(3)—Ce sont comprises entre 2,17 et 2,46 Å. Cette coordination triangulaire plane permet d'expliquer les valeurs élevées des composantes U_{11} , U_{22} et U_{12} de cet atome par rapport à celles des atomes O(1) et O(2).

Cinq atomes de cérium disposés aux sommets d'une pyramide, dont la base est perpendiculaire au plan (001), forment l'environnement de l'atome de soufre S(1); deux pyramides voisines ont une arête commune parallèle à l'axe [001] et forment un enchaînement parallèlement au plan (010). Les distances S(1)—Ce ont une longueur moyenne égale à 2,930 Å.

Quant à l'atome de soufre S(2), hexacoordiné, il est situé au centre d'un octaèdre déformé dont les sommets sont occupés par six atomes de cérium, la longueur moyenne des liaisons S(2)—Ce étant égale à 3,012 Å.

Relations avec la structure de Ce₂O₂S

La structure du composé Ce₆O₆S₄ est en étroite relation avec celle de l'oxysulfure Ce₂O₂S (Fig. 3). En effet, les paramètres des mailles cristallines des deux composés (Tableau 4) ont une grande similitude: $a_o \simeq c_h$ et $c_o \simeq a_h$. Ils conduisent à identifier deux motifs type 'Ce₂O₂S' dans la maille de notre composé (Fig. 1): l'un ne contient que du cérium trivalent, tandis que l'autre contient à la fois du cérium trivalent et du cérium tétravalent. Comme le montrent les paramètres calculés des mailles théoriques obtenues par découpage selon le

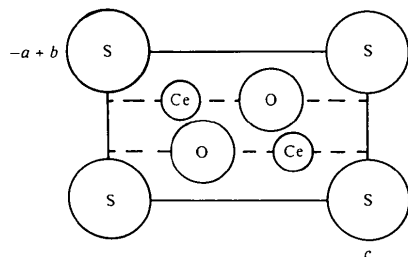


Fig. 3. Ce₂O₂S: plan diagonal (110).

motif 'Ce₂O₂S' de la structure du composé Ce₆O₆S₄ (Tableau 5), les déformations de ces deux motifs, par rapport à la maille hexagonale de l'oxysulfure Ce₂O₂S, sont peu importantes.

Le motif 'Ce^{III}O₂S' occupe le même volume (95 Å³) que l'oxysulfure Ce₂O₂S, tandis que le motif 'Ce^{III}Ce^{IV}O₂S' présente un volume plus faible (86 Å³); cette contraction de volume peut être attribuée au remplacement de l'un des deux atomes de cérium Ce^{III} par un atome de cérium Ce^{IV}.

On peut décrire la structure de l'oxysulfure Ce₂O₂S comme formée de couches infinies (Ce₂O₂S)_n parallèles à l'axe ternaire [001], dues à la périodicité du réseau; on peut alors considérer que, dans l'oxysulfure Ce₆O₆S₄, les motifs élémentaires s'associent trois à trois suivant la direction (010) en une triple couche infinie

Tableau 4. Mailles cristallines des oxysulfures de cérium Ce₂O₂S, Ce₄O₄S₃ et Ce₆O₆S₄

Ce ₂ O ₂ S Trigonal <i>P</i> 3 <i>m</i> 1	Ce ₄ O ₄ S ₃ Orthorhombique <i>Pbam</i>	Ce ₆ O ₆ S ₄ Orthorhombique <i>Pnam</i>
$a_h = 4,01 \pm 0,01$ Å	$a_o = 6,851$ (1) Å	$a_o = 6,856$ (1) Å
$c_h = 6,83 \pm 0,03$	$b_o = 14,529$ (4)	$b_o = 21,491$ (5)
	$c_o = 3,958$ (1)	$c_o = 3,971$ (1)

Tableau 5. Paramètres de la maille de Ce₂O₂S et des mailles théoriques des motifs 'Ce^{III}O₂S' et 'Ce^{III}Ce^{IV}O₂S' dans Ce₆O₆S₄

	Ce ₂ O ₂ S	'Ce ^{III} O ₂ S'	'Ce ^{III} Ce ^{IV} O ₂ S'
<i>a</i>	4,01 Å	4,004 Å	3,727 Å
<i>b</i>	4,01	3,971	3,971
<i>c</i>	6,83	6,856	6,856
α	90°	90°	90°
β	90	90,2	91,4
γ	120	119,7	122,2
<i>V</i>	95 Å ³	95 Å ³	86 Å ³

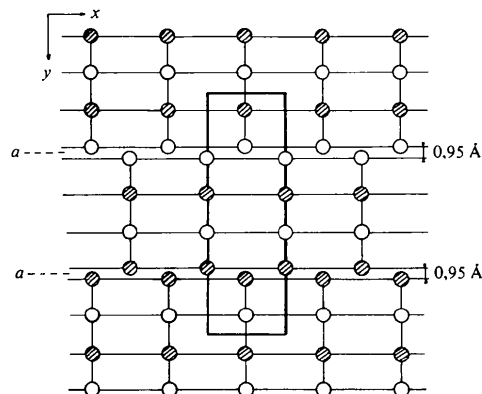


Fig. 4. Ce₆O₆S₄: projection des triples couches (Ce₆O₆S₄)_n sur le plan (001). Les cercles donnent la position des atomes de soufre; ○ $z = \frac{1}{4}$, ⊗ $z = \frac{3}{4}$.

qui traverse la structure suivant l'axe **a** (Fig. 4); la formule chimique d'une triple couche peut donc s'écrire: $(\text{Ce}_4^{\text{III}}\text{Ce}_2^{\text{IV}}\text{O}_6\text{S}_4)_n$.

Deux couches triples se déduisent l'une de l'autre par la symétrie due au plan de glissement *a*, normal à l'axe [010] de cote $y = \pm \frac{1}{4}$; elles ne possèdent aucun atome commun et sont distantes de $\Delta y = 0,95 \text{ \AA}$. Le plan de glissement agit donc comme un plan de cisaillement dans la structure de l'oxysulfure $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, et chacun des atomes de soufre situés le long de ce plan se dédouble en deux atomes distants de $a/2 + \Delta y$. Ceci explique la formule chimique de notre oxysulfure, la composition passant de $\text{Ce}_6\text{O}_6\text{S}_3$ à $\text{Ce}_6\text{O}_6\text{S}_4$. Dans une triple couche, les motifs contenant du cérium tétravalent bordent les plans de cisaillement, encadrant ainsi le motif ne contenant que du cérium trivalent.

Conclusion

L'oxysulfure $\text{Ce}_6\text{O}_6\text{S}_4$ et celui de formule $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$, précédemment décrit (Dugué *et al.*, 1978), dont les paramètres *a* d'une part et *c* d'autre part (Tableau 4) sont sensiblement égaux, possèdent des structures dérivant de celle de l'oxysulfure de cérium trivalent. En effet, ces structures résultent de dislocations périodi-

ques dans le réseau de $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, parallèlement au plan (010), toutes les deux mailles pour $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$ et toutes les trois mailles pour $\text{Ce}_6\text{O}_6\text{S}_4$. Il apparaît ainsi que ces deux composés appartiennent à une famille de formule générale $\text{Ce}_{2n-2}^{\text{III}}\text{Ce}_2^{\text{IV}}\text{O}_{2n}\text{S}_{n+1}$, et n'en constituent que les deux premiers termes correspondants respectivement à $n = 2$ et $n = 3$.

Références

- BESANÇON, P. (1979). *J. Solid State Chem.* A paraître.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1971). *ORFFE* 3. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., ELLISON, R. D., HAMILTON, W. C., IBERS, J. A., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1971). *ORXFLS* 3. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CARTER, F. L. (1972). *J. Solid State Chem.* 5, 300–313.
 CÉOLIN, R. & RODIER, N. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1476–1479.
 DUGUÉ, J., CARRÉ, D. & GUITTARD, M. (1978). *Acta Cryst.* B34, 3564–3568.
 GUITTARD, M. & DUGUÉ, J. (1978). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, 287, 173–174.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 71–98, 148–151. Birmingham: Kynoch Press.
 LINDGREN, O. (1976). *Acta Cryst.* B32, 3347–3348.
 ZACHARIASEN, W. H. (1949). *Acta Cryst.* 2, 60–62.

Acta Cryst. (1979). B35, 1554–1557

Structure Cristalline de CsCrI_3

PAR L. GUEN, R. MARCHAND, N. JOUINI ET A. VERBAERE

Laboratoire de Chimie des Solides,* UER de Chimie, 2 rue de la Houssinière, 44072 Nantes CEDEX, France

(Reçu le 13 juillet 1978, accepté le 12 mars 1979)

Abstract

CsCrI_3 crystallizes in space group $P6_3mc$ with $a = 8.132(5)$, $c = 6.946(5) \text{ \AA}$, $Z = 2$. The crystal structure was refined from 217 independent reflexions by the full-matrix least-squares method to a final *R* index on *F* of 0.044 and a weighted R_w index of 0.050. CsCrI_3 is isostructural with CsCrCl_3 and CsCrBr_3 . These compounds do not show any evidence of a cooperative static Jahn–Teller effect.

Introduction

Un grand nombre de composés ABX_3 (où *A* et *B* sont respectivement des cations monovalents et divalents)

appartiennent au type structural CsNiCl_3 (Achiwa, 1969; Melamud, Pinto, Makovsky & Shaked, 1974) de groupe spatial $P6_3/mmc$ avec $Z = 2$. McPherson, Stucky & Li (1973) ont proposé pour CsCrI_3 une maille hexagonale de paramètres: $a = 8,12$, $c = 6,85 \text{ \AA}$. Cette phase serait isotype de CsCrCl_3 (McPherson, Kistenmacher, Forkers & Stucky, 1972) et CsCrBr_3 (Li & Stucky, 1973) qui ont fait l'objet d'une étude structurale complète concluant à l'appartenance au groupe spatial $P6_3mc$. Pour ces deux phases l'écart à la centrosymétrie, qui correspond au groupe $P6_3/mmc$, est très faible. Dans les deux groupes $P6_3/mmc$ et $P6_3mc$ la symétrie de site du chrome(II) est respectivement D_{3d} et C_{3v} . Le passage d'une symétrie D_{3d} à une symétrie C_{3v} ne conduit pas à une levée de dégénérescence de l'état fondamental qui serait 5E_g dans un environnement octaédrique idéal. Une étude

* Laboratoire associé au CNRS n° 279.