

Fig. 1. The environment around the Mo atom omitting the Mo—Be bonds and showing the direction of the fourfold axis.

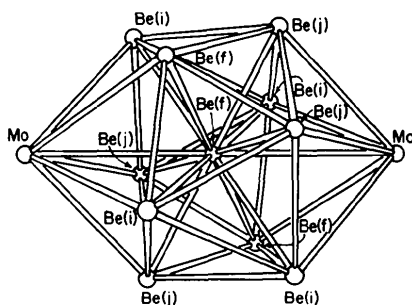


Fig. 2. The 12-neighbor environment of the Be(*f*) atom.

MoBe₁₂ as reported by Raeuchle & von Batchelder is of the ThMn₁₂-type structure (Florio, Rundle & Snow, 1952). Fig. 1 shows the environment around the Mo atom omitting bonds to the Mo for clarity. Fig. 2 shows the nearly regular icosahedral environment around the Be(*f*) atom. Be(*j*) is at the center of an irregular icosahedron. Be(*i*) has 14 nearest neighbors which are at the apices of a bicapped hexagonal antiprism, the caps lying outside the hexagonal faces. This structure description confirms every principal finding of the earlier report with a precision an order of magnitude greater. The present report also confirms by precise determination of anisotropic thermal parameters that they are near zero as was originally assumed.

This work has been supported in part by the Robert A. Welch Foundation through grant A-742 and by the Research Corporation through a Cottrell Research Grant.

References

- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* A31, 417–425.
 Enraf–Nonius (1979). *Structure Determination Package*, Enraf–Nonius, Delft.
 FLORIO, J. V., RUNDLE, R. E. & SNOW, A. I. (1952). *Acta Cryst.* 5, 449–457.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 351–359.
 RAEUCHLE, R. F. & VON BATCHELDER, F. W. (1955). *Acta Cryst.* 8, 691–694.

Acta Cryst. (1984). C40, 915–917

Wolframtetrabromidoxid, WBr₄

VON ULRICH MÜLLER

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 28. Dezember 1983; angenommen am 3. Februar 1984)

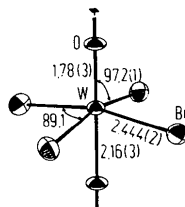
Abstract. $M_r = 519.5$, tetragonal, $I4$, $a = 9.002(5)$, $c = 3.935(1) \text{ \AA}$, $V = 318.9(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_x = 2.70 \text{ Mg m}^{-3}$, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$, $\mu = 41.9 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 444$, $T = 293 \text{ K}$, $R = 0.0495$ for 269 reflexions. WBr₄ is isostructural with WOCl₄, consisting of square-pyramidal WBr₄ units that are associated *via* the O atoms forming linear $\dots\text{W}=\text{O}-\text{W}=\text{O}\dots$ chains; the WO distances are 1.78(3) and 2.16(3) Å, respectively. This represents a slight lengthening of the W=O bond compared with monomers in the gas phase (1.70 Å).

Einleitung. Hess & Hartung (1966) haben zusammen mit der Strukturbestimmung von WOCl₄ auch Angaben zur Struktur des isotypen WBr₄ gemacht, sie haben jedoch keine Strukturverfeinerung durchgeführt und konnten insbesondere keine Aussagen über die Lage des O-Atoms machen. Mit neuen Messdaten konnte jetzt eine genauere Strukturanalyse durchgeführt werden.

Experimentelles. Einkristalle von WBr₄ wurden als Nebenprodukt bei der Synthese von WBr₅ aus WBr₃ und Al in einem abgeschmolzenen Glasrohr im

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren $\exp(-B\sin^2\theta/\lambda^2)$ für WBr_4

	W	O	Br
Wyckoff-Lage	2(a)	2(a)	8(c)
x	0	0	0,2603 (2)
y	0	0	0,0693 (2)
z	0,0779 (6)	0,529 (7)	0
$B(\text{Å}^2)$	1,09	1,47	1,81

Fig. 1. Ausschnitt aus der Struktur von WBr_4 mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (68% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 293 K). Abstandsangaben in Å, Winkel in Grad, Standardabweichungen in Klammern.

Temperaturgefälle erhalten (McCarley & Brown, 1964). WBr_5 befand sich in einer Zone des Glasrohrs bei 748 K, Al in einer Zone bei 513 K; WBr_4 -Kristalle schieden sich hauptsächlich im mittleren Teil des Rohrs ab, in einer Zone, deren Temperatur bei etwa 603 K lag. Der Sauerstoff entstammt vermutlich dem Glas oder von Wasserresten im Glas. Die schwarzen Kristallnadeln haben einen tetragonalen Habitus mit den Begrenzungsflächen $\{110\}$ und $\{111\}$; bei mechanischer Beanspruchung zerfasern sie der Länge nach. Der untersuchte Kristall war 0,375 mm lang und mass 0,10 mm in den Richtungen $[110]$ und $[\bar{1}10]$; er befand sich in einer Kapillare aus Quarzglas. Kristallqualität, Gitterkonstanten, Laue-Symmetrie und Auslöschungsgesetze aus Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen. Die Gitterkonstanten wurden aus den Beugungswinkeln von 15 Reflexen mit $18 < \theta < 29^\circ$ berechnet; Enraf-Nonius Vierkreisdiffraktometer, $\sin\theta/\lambda < 0,70 \text{ Å}^{-1}$, ω scan, Messgeschwindigkeit jeweils auf einen statistischen Messfehler von 1,5% abgestimmt (jedoch maximal 45 s pro Reflex). Korrekturen: Lorentz- und Polarisationsfaktor, Absorption (numerische Integration mit 2304 Stützstellen, Transmissionsfaktoren zwischen 0,076 und 0,022). Bis $\sin\theta/\lambda = 0,36 \text{ Å}^{-1}$ wurden je vier symmetrieäquivalente Reflexe gemessen und nach der Absorptionskorrektur gemittelt [interner Übereinstimmungsindex $\sum(I - \langle I \rangle) / \sum I = 0,08$]. $h \pm 8$, k 0–12, l 0–5. Zahl der unabhängigen Reflexe: 269, davon 7 unbeobachtet [$I < \sigma(I)$], die mit $I = \frac{1}{2}\sigma(I)$ in die Rechnung eingingen. Strukturmodell nach Hess & Hartung (1966), verfeinert (Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren) durch Minimalisieren von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 1/\sigma^2(F)$ bis die Parameterverschiebungen $< 0,1\sigma$ waren. Atomformfaktoren nach Cromer & Mann (1968), f' und f'' nach Cromer & Liberman (1970). Verwendete Rechenprogramme: CADLP (Müller, 1971) und SHELX (Sheldrick, 1976). $R = 0,0495$, $wR = 0,0536$ für alle 269 Reflexe. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.*

* Die Liste der anisotropen Temperaturfaktoren und der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren ist bei der British Library Lending Division hinterlegt (Supplementary Publication No. SUP 39245: 4 pp.). Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Diskussion. Wie von Hess & Hartung (1966) festgestellt, kristallisiert WBr_4 isotyp zum WOCl_4 . Die Wolfram- und Sauerstoffatome befinden sich abwechselnd auf der vierzähligen Drehachse unter Ausbildung zweier verschiedener W–O-Abstände, die als W=O-Doppel und W–O-Einfachbindung aufgefasst werden können (Fig. 1). Die Struktur kann man sich entstanden denken durch Assoziation von monomeren, quadratisch-pyramidalen Molekülen. Durch die Assoziation wird der W=O-Abstand von 1,70 auf 1,78 Å verlängert, verglichen zur Struktur des Monomeren in der Gasphase (Shishkin, Zharskii & Novikov, 1981); gleichzeitig verkleinert sich der O=W–Br-Winkel von $103,0^\circ$ auf $97,2(1)^\circ$, im Einklang mit den Vorstellungen einer geringeren Abstoßung zwischen Elektronen der W–Br und der W=O-Bindung, bedingt durch eine verringerte π -Elektronendichte der W=O-Bindung. Weitere vergleichbare Winkel in monomeren Einheiten sind: MoNBr_4^- $103,0(1)^\circ$ (Dehnicke, Krüger, Kujanek & Weller, 1980) und ReNBr_4^- $103,0(1)^\circ$ (Kafitz, Weller & Dehnicke, 1982).

Die Packung im Kristall ist ähnlich zu der im $\alpha\text{-UF}_6$, bei dem jedoch die verbrückenden U–F-Abstände alle gleich sind und die terminalen F-Atome mit dem U-Atom koplanner sind, womit gleichzeitig die höhersymmetrische Raumgruppe $I4/m$ realisiert ist (Eller, Larson, Peterson, Ensor & Young, 1979; Zachariasen, 1949). Weitere Betrachtungen zu den Packungsverhältnissen siehe bei Hess & Hartung (1966).

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn T. Wünsch danke ich für die Präparation der Substanz.

Literatur

- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 DEHNICKE, K., KRÜGER, N., KUJANEK, R. & WELLER, F. (1980). *Z. Kristallogr.* **153**, 181–187.
 ELLER, P. G., LARSON, A. C., PETERSON, J. R., ENSOR, D. D. & YOUNG, Y. P. (1979). *Inorg. Chim. Acta*, **37**, 129–133.
 HESS, H. & HARTUNG, H. (1966). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **344**, 157–166.
 KAFITZ, W., WELLER, F. & DEHNICKE, K. (1982). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **490**, 175–181.

MCCARLEY, R. E. & BROWN, T. M. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 1232–1236.
 MÜLLER, U. (1971). *CADLP. Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten*. Univ. Marburg, Bundesrepublik Deutschland.

SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX*. Programm zur Kristallstrukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.
 SHISHKIN, N. YA., ZHARSKII, I. M. & NOVIKOV, G. I. (1981). *J. Mol. Struct.* **73**, 249–252.
 ZACHARIASEN, W. H. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 296–298.

Acta Cryst. (1984). **C40**, 917–919

Structure de l'Heptasulfure de Pentaindium et d'Hémiétain, $\text{In}_5\text{Sn}_{0.5}\text{S}_7$

PAR A. LIKFORMAN, M. GUITTARD ET S. JAULMES

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 26 octobre 1983, accepté le 27 janvier 1984)

Abstract. $M_r = 857.6$, monoclinic, $P2_1/m$, $a = 9.047$ (2), $b = 17.013$ (2), $c = 3.873$ (1) Å, $\gamma = 101.72$ (5)°, $V = 583.7$ Å³, $Z = 2$, $D_m = 4.89$, $D_x = 4.88$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 12.7$ mm⁻¹, $F(000) = 764$, $T = 293$ K, $R = 0.065$ for 1657 independent reflexions. $\text{In}_5\text{Sn}_{0.5}\text{S}_7$ has the same structure as In_6S_7 , in which the In^+ is substituted by $\frac{1}{2}$ Sn^{2+} . The three trivalent In atoms have an octahedral environment. The two atoms of the In–In pair have a fourfold coordination. The Sn atom lies inside a monocapped trigonal prism of S atoms.

Introduction. La possibilité de faire cristalliser des sulfures d'indium (et en particulier le nouveau sulfure In_5S_4) en présence d'un large excès d'étain fondu (Wadsten, Arnberg & Berg, 1980) nous a conduit à entreprendre l'étude du ternaire In–Sn–S et à rechercher la formation éventuelle de nouvelles espèces cristallines. Au cours de ce travail, nous avons montré tout d'abord l'existence d'une nouvelle phase de composition proche de In_6S_7 , et à laquelle la structure conduit à attribuer la formule $\text{In}_5\text{Sn}_{0.5}\text{S}_7$.

Cette phase possède le type structural de In_6S_7 : soit trois atomes d'indium trivalent, une paire indium–indium et un atome d'indium monovalent; un domaine d'homogénéité existe de l'une à l'autre de ces deux compositions par substitution de l'indium monovalent de In_6S_7 par $\frac{1}{2}$ étain divalent. Tout indium monovalent de In_6S_7 disparaît à ce moment, et la phase $\text{In}_5\text{Sn}_{0.5}\text{S}_7$ représente nécessairement la composition extrême du domaine.

Partie expérimentale. Les monocristaux sont extraits d'une masse polycristalline de ce composé, préparé par union des trois éléments en ampoule scellée sous vide. La température est portée lentement à 1173 K et maintenue 24 h. Ce chauffage est suivi d'un refroidisse-

ment lent. Les cristaux sont noirs d'aspect brillant et se présentent sous forme de parallélépipèdes. Cristal utilisé: $500 \times 30 \times 25$ µm. Nonius CAD-4 diffractomètre automatique. Les paramètres cristallins affinés à l'aide de 15 réflexions indépendantes ($7^\circ < \theta < 22^\circ$). La masse volumique mesurée par pycnométrie à 293 K. Les conditions d'extinctions relevées sur les clichés de Weissenberg ($00l: l = 2n$) conduisent au groupe spatial $P2_1$ ou $P2_1/m$; la répartition statistique des facteurs de structure normalisés en fonction de leur intensité nous a fait opter pour le groupe centrosymétrique $P2_1/m$. Enregistrement de 2280 réflexions indépendantes par symétrie effectué à la température ambiante (293 K), Mo $K\alpha$. Stabilité des mesures contrôlée par la mesure périodique de trois réflexions choisies comme référence ($231, 2\bar{3}1, 002$); intensité de chaque réflexion de référence mesurée 39 fois; écart-type relatif sur l'instabilité des mesures d'intensité: $\sigma_i = 0,037$. 1657 réflexions d'intensités $I > 3\sigma(I)$ conservées; $\sin \theta/\lambda < 0,746$ Å⁻¹ ($0 < h < 13$; $0 < k < 24$; $0 < l < 5$). Intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Une correction d'absorption effectuée au moyen du programme de J. A. Ibers, d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965). Les facteurs de structure normalisés calculés en utilisant comme facteur d'agitation thermique celui qui est obtenu par la méthode statistique de Wilson (1942), soit $B = 1,15$ Å². Les 477 facteurs de structure normalisés de valeur supérieure à 1,20 sont introduits dans *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980), pour calculer leurs phases. Une série de Fourier, calculée à partir des phases de la solution qui a la figure de mérite la plus élevée, fait apparaître, dans l'unité asymétrique, cinq pics de poids élevé qui ont été attribués à l'indium et trois pics de moindre poids, considérés comme du soufre. Une série de Fourier des différences effectuée à