

Fig. 1. Projection along the *a* axis of the atomic arrangement of $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. The H atoms have been omitted.

ring and one water molecule. The Li—O distances vary from 1.934 to 1.961 Å, while the O—Li—O angles range from 105.0 to 113.2°.

The Mn atom has six neighbours, three external O atoms of the ring anion and three water molecules. The octahedron formed by these six neighbours is slightly distorted with Mn—O distances varying from 2.164 to 2.191 Å and O—Mn—O angles in the range 86.0 to 89.0°.

It is worth noticing that these two coordination polyhedra do not share any O atoms. Li—O and Mn—O distances are reported in Table 2.

The water molecules. Four of the five independent water molecules belong to the associated cation coordinations. One of them [O(W2)] can be considered as zeolitic in nature since it is bound to the

atomic framework by hydrogen bonds only. In spite of this character the thermal factor of this molecule is not significantly different ($B_{\text{eq}} = 3.43 \text{ \AA}^2$) from those observed for the four other molecules (Table 1).

The hydrogen-bond scheme. Geometrical details of the three-dimensional network of hydrogen bonds are given in Table 2. It is worth noticing that the non-bonded water molecule, O(W2), acts twice as an acceptor.

Fig. 1 depicts the atomic arrangement of $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{P}_6\text{O}_{18}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ as a projection along the *a* axis. The drawing was obtained using the STRUPLO program (Fischer, 1985).

References

- AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1989a). *Z. Kristallogr.* Accepted.
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1989b). *Z. Anorg. Allg. Chem.* Accepted.
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1989c). *Acta Cryst.* C45, 539–540.
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1989d). *Acta Cryst.* C45, 1273–1275.
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1989e). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 570, 138–144.
 AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1989f). *Acta Cryst.* C45, 1275–1277.
 Enraf–Nonius (1977). *Structure Determination Package*. Version RSX11M. Enraf–Nonius, Delft, The Netherlands.
 FISCHER, R. X. (1985). *J. Appl. Cryst.* 18, 258–262.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, Table 2.2B. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1977). *MULTAN77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.

Acta Cryst. (1989). C45, 1858–1861

Structure du Sulfure d'Ytterbium et d'Indium $\text{Yb}_{18}\text{In}_{7,33}\text{S}_{36}$

PAR P. LEMOINE, A. TOMAS, D. CARRÉ, M. GUITTARD ET A. LIKFORMAN

Laboratoire de Chimie Structurale associé au CNRS n° 200 (Laboratoire de Physique), Faculté de Sciences Pharmaceutiques et Biologiques Paris-Luxembourg, 4 Avenue de l'observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 28 juillet 1988, accepté le 7 mars 1989)

Abstract. $M_r = 5110.65$, hexagonal, $P6_3/m$, $a = 20.688$ (3), $c = 3.861$ (2) Å, $V = 1431$ (1) Å³, $Z = 1$, D_m (293 K) = 5.8 (1), $D_x = 5.93$ (2) g cm⁻³, $\text{Mo } K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 347$ cm⁻¹, $F(000) = 2195$, $T = 293$ K, $R = 0.053$ for 895 independent observed reflections. The Yb^{III} atoms have two types of environment: sevenfold prismatic coordination (Yb—S: 2.80 to 3.11 Å) and sixfold octahedral coordination (Yb—S: 2.57 to 2.81 Å). However, the

second sites are also occupied by In^{III} . Large channels around the threefold and sixfold axes are occupied by In^{I} and are empty, respectively.

Introduction. Une précédente étude du système $\text{EuS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$, nous a conduit à déterminer la structure du sulfure ternaire $\text{Eu}_{1,1}\text{Bi}_2\text{S}_4$ (Lemoine, Carré & Guittard, 1986) dont la particularité est de posséder de larges canaux autour de l'axe 6, partiellement

occupés par de l'europium divalent. Dans le but de savoir si cette répartition originale se rencontrait pour d'autres combinaisons de terres rares et d'éléments trivalents, nous avons, en substituant l'ytterbium à l'europium et l'indium au bismuth, obtenu le composé $\text{Yb}_{18}\text{In}_{7,33}\text{S}_{36}$, de formule proche de Yb_3InS_6 et dont nous présentons la résolution de la structure. Celle-ci, par ses paramètres et la présence de canaux parallèles à l'axe sénaire, peut s'apparenter à la structure du composé $\text{Eu}_{1,1}\text{Bi}_2\text{S}_4$.

Partie expérimentale. Préparation. Le mélange $\text{YbS} + \text{In}_2\text{S}_3$ est placé dans une ampoule scellée sous vide, à 1273 K pendant une semaine, puis refroidi lentement durant 9 h. Un examen minutieux de la préparation révèle deux types de monocristaux différenciables par leur forme et leur cliché de diffraction de rayons X: les uns se présentent sous forme d'octaèdres réguliers et correspondent au type spinelle (groupe spatial $Fd3m$); les autres, en forme d'aiguilles, ont pour groupe spatial $P6_3/m$. Nous nous proposons de décrire la structure de ces dernières. Une étude à la microsonde de Castaing, effectuée en 12 points de l'échantillon, révèle que cette phase a une formule proche de $\text{Yb}_{18}\text{In}_7\text{S}_{36}$.

Monocristal utilisé: aiguille grise allongée selon l'axe c , $70 \times 40 \times 35 \mu\text{m}$, masse volumique D_m mesurée par pycnométrie; 15 réflexions utilisées pour affiner les paramètres de la maille ($11,27 \leq \theta \leq 24,36^\circ$). 2268 réflexions indépendantes enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex; $\sin\theta/\lambda < 0,65 \text{ \AA}^{-1}$; $0 < h < 22$, $0 < k < 28$, $0 < l < 6$; balayage $\omega-2\theta$, 2θ variant de $2\theta_1 - 0,7^\circ$ à $2\theta_2 + 0,7^\circ$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant respectivement aux longueurs d'ondes $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. 895 réflexions telles que $I > 3\sigma(I)$ et $F_{\text{obs}} > 1,2$ sont conservées; 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 σ_i sur la variation des réflexions de références par la relation $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$; réflexions de contrôle (002, 900) vérifiées toutes les 50 mesures, $\sigma_i = 0,025$. Intensités corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation et mises à l'échelle absolue par la méthode statistique de Wilson; faciès du cristal obtenu à l'aide du programme *FACIES* (Rigault, Tomas & Guidi-Morosini, 1979); correction d'absorption réalisée au moyen du programme de Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965), max. et min. du facteur de transmission respectivement de 0,43 et 0,24. Résolution à partir de la structure de $\text{K}_2\text{Tm}_{23,33}\text{S}_{36}$ (Lemoine, Tomas, Carré, Vovan & Guittard, 1989) suggérée par l'analogie des paramètres, du groupe d'espace et des intensités correspondantes des réflexions de Bragg. Affinement des positions atomiques et des paramètres d'agitation thermique à l'aide du programme

ORXFLS de Busing (1971) (affinements basés sur F). Facteurs de diffusion des atomes donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Par suite de la similitude existant entre la structure de ce composé et celle de $\text{K}_2\text{Tm}_{23,33}\text{S}_{36}$ et au vue de la formule déterminée à la microsonde de Castaing, nous avons disposé un atome d'ytterbium sur le seul site prismatique (site 1 de l'unité asymétrique) et sur les sites octaédriques 2, 3 et 4, un atome mixte correspondant à la table de diffusion $(2 \text{ Yb} + \text{In})/3$. (La numérotation des sites est identique à celle utilisée dans la description de la structure de $\text{K}_2\text{Tm}_{23,33}\text{S}_{36}$.) Une série d'affinements portant sur les coordonnées, les facteurs d'échelle et d'agitation thermique isotrope, conduit à une R de 0,07.

A ce stade, les facteurs d'agitation thermique correspondant aux sites 3 et 4 sont homogènes ($1,30 \text{ \AA}^2$) alors que celui correspondant au site 2 est significativement supérieur ($1,50 \text{ \AA}^2$). Nous avons donc repris l'affinement en faisant varier, en plus des paramètres précédents, les facteurs d'occupation des sites cationiques 2, 3 et 4, ces derniers ne variant pas simultanément avec les facteurs d'agitation thermique correspondants. Les facteurs d'occupation des sites 3 et 4 ne s'écartent pas significativement de la valeur 1 alors que celui du site 2 se stabilise à une valeur inférieure à 1, ce qui conduit à envisager la présence de lacunes. Par ailleurs, une série de Fourier-différence révèle la présence sur le site 5 ($\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$) d'un pic que nous avons attribué essentiellement en raison de son environnement, à de l'indium monovalent (*cf. Discussion*). Pour déterminer la proportion d'ytterbium et d'indium répartis sur le site 2, nous avons tenu compte à la fois de l'équilibre des charges et du nombre d'électrons présents sur ce site, en plaçant sur cette position des atomes d'ytterbium et d'indium dont les coefficients d'occupation varient librement mais dont la somme est contrainte, dans un premier temps, à rester égale à 0,889 (équilibre des charges). Les coordonnées x , y , z et les coefficients de température de ces deux atomes 'fictifs' sont corrélés.

En respectant cette disposition et en introduisant dans l'affinement le site 5 occupé par de l'indium monovalent, nous obtenons un facteur R de 0,062. Les facteurs d'occupation des atomes d'ytterbium et d'indium du site 2 deviennent respectivement égaux à 0,667 et 0,222; leurs coefficients d'agitation thermique se stabilisant à la valeur de $1,30 \text{ \AA}^2$, similaire à celles correspondant aux positions 3 et 4 (Tableau 2). La libre variation de ces deux facteurs d'occupation ne montre pas d'écart significatif par rapport à ces valeurs.

Un affinement général faisant intervenir les facteurs d'agitation thermique anisotrope aboutit, après correction du phénomène d'extinction secondaire d'après la méthode de Becker & Coppens (1974), à

un facteur R de 0,053 pour 895 réflexions indépendantes, $wR = 0,067$, $w = 1$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,0013$, $\Delta\rho_{\max} = (3,96; -2,19) \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

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

Le site 1 de l'ytterbium est prismatique à base triangulaire avec une septième liaison équatoriale. Comme habituellement, cette dernière liaison (Yb—S: 3,11 Å) est sensiblement plus longue que les six autres liaisons internes au prisme (Yb—S: 2,80 à 2,87 Å). La moyenne de ces six liaisons (2,83 Å) est en bon accord avec celle obtenue en effectuant la somme des rayons ioniques (d'après Shannon, 1976) [Yb³⁺(VII)—S²⁻: 2,77 Å]. Cet environnement exceptionnel pour Yb³⁺ qui, dans ses sulfures, possède plus souvent un environnement octaédrique, se retrouve toutefois dans CeYb₃S₆ (Rodier & Laruelle, 1973) avec des distances Yb—S du même ordre de grandeur (Yb—S: 2,67 à 2,88 Å).

Les sites octaédriques 3 et 4 sont occupés par 0,667 atome d'ytterbium et 0,333 atome d'indium et le site

octaédrique 2, partiellement lacunaire, par 0,667 ytterbium et 0,222 indium. Les moyennes des distances Yb³⁺—S (In³⁺—S) pour chacun des sites 2, 3, 4, indiquées dans le Tableau 2 (respectivement: 2,66, 2,65, 2,66 Å) correspondent bien à la somme des rayons ioniques (Shannon, 1976): Yb³⁺(VI)—S²⁻: 2,71 Å et In³⁺(VI)—S²⁻: 2,64 Å. Du fait des valeurs relativement proches de leurs rayons ioniques l'ytterbium et l'indium trivalents peuvent partager le même site octaédrique, vraisemblablement en désordre statistique du fait de l'absence de taches supplémentaires et de diffusion observées en dehors des réflexions de Bragg dans le réseau réciproque. Par ailleurs, ces environnements

Tableau 1. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope équivalent (Å²) avec leurs écarts-type entre parenthèses

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

		x	y	z	B_{eq}
Site 1	Yb(1)	0,3453 (1)	0,0165 (1)	0,25	1,24 (4)
	{M(1)Yb	0,1078 (1)	0,2336 (1)	0,25	1,30 (5)
Site 2	{M(1)In	0,1078	0,2336	0,25	1,30
	M(2)	0,4495 (1)	0,9010 (1)	0,25	1,31 (5)
Site 3	M(3)	0,4351 (1)	0,2259 (1)	0,25	1,29 (5)
	In(1)	0,6667	0,3333	0,25	6,00 (39)
Site 5	S(1)	0,5812 (6)	0,0234 (6)	0,25	1,04 (18)
	S(2)	0,2356 (5)	0,3546 (6)	0,25	1,32 (21)
	S(3)	0,2052 (6)	0,5169 (6)	0,25	1,35 (18)
	S(4)	0,3137 (6)	0,2361 (6)	0,25	1,45 (20)
	S(5)	0,5071 (7)	0,1514 (7)	0,25	1,56 (20)
	S(6)	0,169 (1)	0,0332 (7)	0,25	2,76 (30)

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52105: 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.

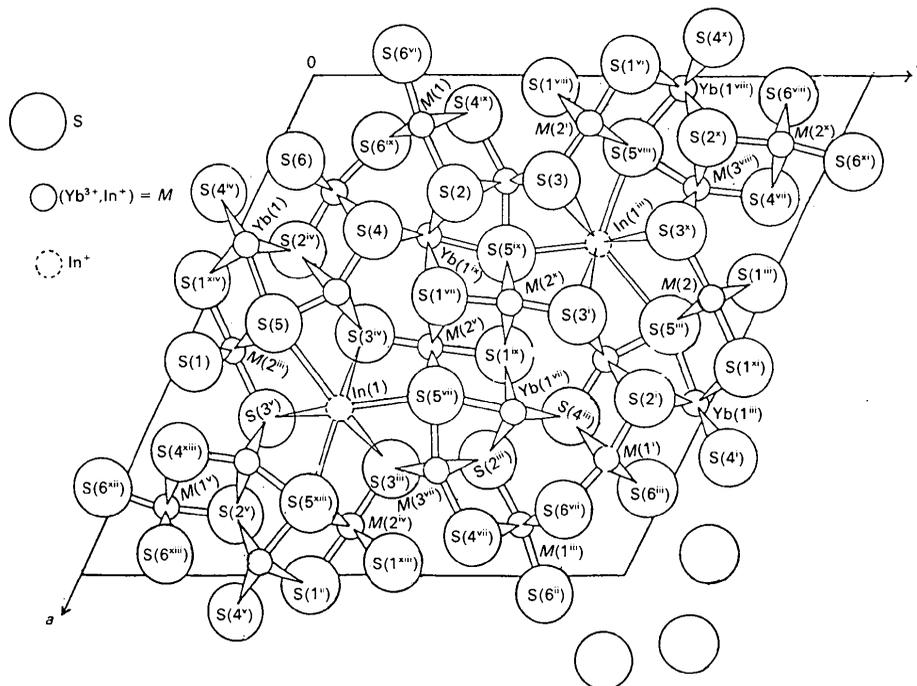


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à l'axe c .

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

Site 1		
Yb(1)—S(2 ^{iv})	2,803 (7) × 2	} (Yb(1)—S) 2,870 (9)
Yb(1)—S(1 ⁱⁱⁱ)	2,824 (8) × 2	
Yb(1)—S(4 ^{iv})	2,867 (8) × 2	
Yb(1)—S(5)	3,106 (13)	
Site 2 (Yb, In)		
M(1)—S(6 ^{iv})	2,575 (9) × 2	} (M(1)—S) 2,656 (10)
M(1)—S(2)	2,577 (11)	
M(1)—S(6 ^{iv})	2,590 (13)	
M(1)—S(4 ^{iv})	2,810 (8) × 2	
Site 3 (Yb, In)		
M(2)—S(5 ⁱⁱⁱ)	2,585 (7) × 2	} (M(2)—S) 2,640 (9)
M(2)—S(3 ⁱ)	2,587 (11)	
M(2)—S(1 ⁱⁱⁱ)	2,632 (11)	
M(2)—S(1 ⁱⁱⁱ)	2,751 (8) × 2	
Site 4 (Yb, In)		
M(3)—S(3 ^{iv})	2,596 (7) × 2	} (M(3)—S) 2,665 (9)
M(3)—S(5)	2,624 (11)	
M(3)—S(4)	2,624 (12)	
M(3)—S(2 ^{iv})	2,775 (8) × 2	
Site 5		
In(1)—S(3 ^{iv})	3,484 (10) × 6	
In(1)—S(5)	3,555 (13) × 3	

Code de symétrie: (nul) x, y, z ; (i) $1-y, 1+x-y, z$; (ii) $1+y, 1+y-x, z+\frac{1}{2}$; (iii) $1-x, 1-y, z+\frac{1}{2}$; (iv) $y, y-x, z+\frac{1}{2}$; (v) $1+x-y, x, z+\frac{1}{2}$; (vi) $-y, x-y, z$; (vii) $1+y-x, 1-x, z$; (viii) $y, 1+y-x, z+\frac{1}{2}$; (ix) $x-y, x, z+\frac{1}{2}$; (x) $y-x, 1-x, z$; (xi) $x, 1+y, z$; (xii) $1+x-y, 1+x, z+\frac{1}{2}$; (xiii) $1-y, x-y, z$; (xiv) $1-x, -y, z+\frac{1}{2}$.

octaédriques tant pour l'ytterbium que pour l'indium sont habituels pour ces éléments dans leurs sulfures avec des longueurs de liaisons du même ordre de grandeur: par exemple, on retrouve dans Yb_3S_4 (Chevalier, Laruelle & Flahaut, 1967): $\text{Yb}^{3+}(\text{VI})-\text{S}^{2-} = 2,68 \text{ \AA}$ ainsi que dans CdYb_2S_4 (Tomas, Vovan, Guittard, Flahaut & Guymont, 1986); de même dans KIn_5S_8 (Carré & Pardo, 1983) $\text{In}^{3+}(\text{VI})-\text{S}^{2-} = 2,62 \text{ \AA}$.

Le site 5 prismatique de coordinence 9, est occupé par de l'indium monovalent dont la présence est

compensée du point de vue de l'équilibre des charges par la présence de lacunes sur le site 2. Les distances correspondantes, comprises entre 3,48 et 3,55 Å, sont cohérentes avec l'ensemble des longueurs de liaisons $\text{In}^+-\text{S}^{2-}$ (2,524 à 4,151 Å) existant dans le composé In_6S_7 (Hogg & Duffin, 1967) qui présente cependant une distribution de distances plus dispersée. La valeur élevée du facteur de température ($B_{\text{eq}} = 6 \text{ \AA}^2$) est vraisemblablement liée à des longueurs de liaisons relativement grandes.

Nous remarquons enfin que la répartition atomique que nous obtenons est globalement semblable à celle observée lors de la résolution de la structure de $\text{K}_2\text{Tm}_{23,33}\text{S}_{36}$. Toutefois, dans ce dernier composé les sites cationiques, octaédriques et prismatiques, sont occupés uniquement par du thulium trivalent, le site 5 par du potassium monovalent, le site 1 étant lacunaire.

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 CARRÉ, D. & PARDO, M. P. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 822–824.
 CHEVALIER, R., LARUELLE, P. & FLAHAUT, J. (1967). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **90**, 564–574.
 HOGG, J. & DUFFIN, W. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 111–115.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
 LEMOINE, P., CARRÉ, D. & GUITTARD, M. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 259–261.
 LEMOINE, P., TOMAS, A., CARRÉ, D., VOVAN, T. & GUITTARD, M. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 350–353.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 RIGOULT, J., TOMAS, A. & GUIDI-MOROSINI, C. (1979). *Acta Cryst.* **B36**, 1987–1989.
 RODIER, N. & LARUELLE, P. (1973). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **96**, 30–36.
 SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
 TOMAS, A., VOVAN, T., GUITTARD, M., FLAHAUT, J. & GUYMONT, M. (1985). *Mater. Res. Bull.* **20**, 1027–1030.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 1861–1863

Structure of Calcium Fluoroborate, $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$

BY LEI SHIRONG,* HUANG QINGZHEN, ZHENG YIFAN, JIANG AIDONG AND CHEN CHUANGTIAN

Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, Fujian 350002, People's Republic of China

(Received 12 February 1989; accepted 4 April 1989)

Abstract. $M_r = 395.83$, monoclinic, Cm , $a = 100.94 (6)^\circ$, $V = 453.4 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_x = 2.899$, $D_m = 8.129 (3)$, $b = 16.051 (5)$, $c = 3.5390 (4) \text{ \AA}$, $\beta = 2.897 \text{ g cm}^{-3}$, $\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $\mu = 29.4 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 392$, $T = 296 \text{ K}$, $R = 0.038$ for 776 unique reflections with $I > 3\sigma(I)$. The structure

* To whom correspondence should be addressed.