

- Sabrowsky, H., Hippler, K., Sitta, S., Vogt, P. & Walz, L. (1990). *Acta Cryst.* C46, 368–369.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- Simon, A., Köhler, J., Borrmann, H., Gegenheimer, B. & Kremer, R. (1988). *J. Solid State Chem.* 77, 200–203.

*Acta Cryst.* (1993). C49, 1270–1271

## Structure Cristalline du Sulfure d'Ytterbium et d'Indium: $\text{Yb}_{4/3}\text{In}_{4/3}\text{S}_4$

A. LIKFORMAN ET M. GUITTARD

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Unité Associée au CNRS n° 200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris V, 4 Avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Recy le 5 mai 1992, accepté le 14 décembre 1992)

### Abstract

The title compound was prepared as part of a study of the Yb–In–S system. It belongs to a cubic solid solution with formula  $\text{In}[\text{tetra } 8(a)]_{1-x}(\text{In}, \text{Yb})[\text{octa } 16(d)]_{2-y}\text{Yb}[\text{octa } 16(c)]_{1-z}\text{S}_4$  ( $0.23 \leq x \leq 0.50$ ) ( $0 \leq y \leq 2$ ) ( $0 \leq z \leq 0.666$ ). Tetrahedral sites are occupied by  $\text{In}^{3+}$  ions and octahedral sites  $16(d)$  by  $\text{In}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  ions with statistically incomplete occupancy. The structure is intermediate between the spinel and NaCl type.

### Commentaire

Poursuivant nos recherches concernant les sulfures mixtes formés par l'indium et les terres rares (Guittard, Carré & Kabré, 1978), nous avons étudié le ternaire Yb–In–S. Sur la ligne  $\text{Yb}_2\text{S}_3$ – $\text{In}_2\text{S}_3$ , nous n'observons qu'une solution solide cubique à faces centrées qui s'appuie sur le sulfure  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Le composé de formule  $\text{YbInS}_3$  orthorhombique décrit par Karaev, Kejserukhskaia, Alieva & Gadymov (1966) correspond en réalité non à un composé situé sur la ligne  $\text{Yb}_2\text{S}_3$ – $\text{In}_2\text{S}_3$ , mais au composé  $\text{Yb}_{18}\text{In}_{7,33}\text{S}_{36}$  dont nous venons de décrire la structure cristalline (Lemoine, Tomas, Carré, Guittard & Likforman, 1989). Abdullaev, Ivanovemin & Karaev (1968) font mention de l'existence d'un composé  $\text{YbInS}_3$  de type spinelle ce qui nous a conduit à préparer des échantillons correspondant à cette composition. Nous avons déterminé sur monocristal la structure du composé obtenu et nous en donnons ici la description.

Ce composé a été préparé à partir d'un mélange à parties égales de  $\text{In}_2\text{S}_3$  et  $\text{Yb}_2\text{S}_3$ , chauffé en ampoule de silice scellée sous vide une heure à 1473 K, ce chauffage est suivi d'un recuit de deux jours à 1073 K puis d'un refroidissement lent.

Le sulfure d'indium est obtenu par action du sulfure d'hydrogène sur l'oxyde  $\text{In}_2\text{O}_3$  vers 873 K, son diffractogramme de poudre s'interprète dans une maille cubique de type spinelle, mais il existe des raies faibles supplémentaires correspondant à une surstructure. Ce sulfure est de couleur rouge. Le sulfure d'ytterbium  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  de couleur jaune est obtenu par action du sulfure d'hydrogène sur  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  à 1373 K. Ce sulfure est rhomboédrique.

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.

L'indium occupe partiellement le site 8(a) tétraédrique avec des distances In–S de 2,47 Å correspondant à la somme des rayons ioniques (Shannon, 1976)  $\text{In}^{3+}(\text{VI})$ – $\text{S}^{2-}$ : 2,46 Å. Cet environnement de l'indium est classique dans les sulfures. L'indium occupe également partiellement le site 16(d) comme dans plusieurs autres composés spinelles  $\text{In}_2\text{S}_3\beta$  et  $\text{InS}_{1,44}$  (Likforman, Guittard, Tomas & Flahaut, 1980).

L'ytterbium se répartit sur deux sites octaédriques, le site 16(c) et le site 16(d) qu'il partage en désordre statistique avec l'indium. Du fait des valeurs relativement proches de leurs rayons ioniques l'ytterbium et l'indium trivalents peuvent partager les mêmes sites octaédriques. La distance  $M^{3+}(\text{Yb/In})$ – $\text{S}^{2-}$  de 2,72 Å en moyenne correspond bien à la somme des rayons ioniques donnée par Shannon (1976), soit  $\text{Yb}^{3+}(\text{VI})$ – $\text{S}^{2-}$ : 2,71 Å et  $\text{In}^{3+}(\text{VI})$ – $\text{S}^{2-}$ : 2,64 Å. On retrouve cet environnement pour l'ytterbium avec des distances comparables dans  $\text{FeYb}_2\text{S}_4$  (Tomas, Brossard & Guittard, 1980).

Ces deux sites octaédriques ne sont que partiellement occupés; il y a ainsi une répartition homogène des lacunes dans la structure.

Les octaèdres centrés sur les atomes d'indium et d'ytterbium partagent avec les tétraèdres centrés sur les atomes d'indium des sommets communs.

En l'absence de traînées de diffusion sur les clichés de Weissenberg, nous concluons que nous sommes en présence d'une maille dans laquelle la répartition des cations est intermédiaire entre la structure spinelle [sites occupés 8(a) et 16(d)] et la structure de type NaCl [sites occupés 16(c)].

### Partie expérimentale

#### Données cristallines

$\text{Yb}_{4/3}\text{In}_{4/3}\text{S}_4$   
 $M_r = 512,05$

Mo  $K\alpha$  radiation  
 $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$

Cubique  
 $Fd\bar{3}m$   
 $a = 10,873$  (5) Å  
 $b = 10,873$  (5) Å  
 $c = 10,873$  (5) Å  
 $\beta = 90,^\circ$   
 $V = 1285$  (2) Å<sup>3</sup>  
 $Z = 8$   
 $D_x = 5,29$  (2) Mg m<sup>-3</sup>  
 $D_m = 5,4$  (1) Mg m<sup>-3</sup>  
 $D_m$  mesurée par pyc-  
 nométrie

#### Collection des données

Diffractomètre quatre cercles  
 Synthex  
 Balayage  $\omega$ -2 $\theta$   
 Correction d'absorption:  
 Méthode analytique (de  
 Meulenaer & Tompa,  
 1965)  
 $T_{\min} = 0,129$ ,  $T_{\max} =$   
 $0,259$   
 97 réflexions mesurées  
 97 réflexions indépendantes

#### Affinement

Affinement basé sur les  $F$   
 (ORXFLS; Busing, 1971)  
 $R = 0,047$   
 $wR = 0,051$   
 $S = 1,81$   
 68 réflexions  
 10 paramètres par cycle  
 $w = 1,0$   
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,0007$   
 $\Delta\rho_{\max} = 1,39$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\min} = -1,40$  e Å<sup>-3</sup>

Paramètres de la maille à  
 l'aide de 15 réflexions  
 $\theta = 6,23$ - $10,65^\circ$   
 $\mu = 26,1$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 293$  K  
 Plaquette triangulaire  
 $0,3 \times 0,24 \times 0,04$  mm  
 Noire

68 réflexions observées  
 $[I > 2\sigma(I)]$   
 $\theta_{\max} = 31,54^\circ$   
 $h = 0 \rightarrow 9$   
 $k = 0 \rightarrow 11$   
 $l = 0 \rightarrow 16$   
 3 réflexions de référence  
 mesurées tout les 50  
 réflexions  
 variation d'intensité:  
 $0,0022\%$

Correction d'extinction:  
 Becker & Coppens (1975)  
 type I  
 Coefficient d'extinction:  
 $0,66 \times 10^2$   
 Facteurs de diffusion de  
*International Tables for*  
*X-ray Crystallography*  
 (1974, Tome IV, Tableaux  
 2,2A et 2,3,1)

affinements ont conduit à considérer le site spinelle 16(c) occupé uniquement par de l'ytterbium et le site 16(d), par l'indium et l'ytterbium en désordre statistique. Détermination des facteurs d'occupation de chacun des sites métalliques par variation dans des cycles séparés. La proportion d'indium et d'ytterbium sur le site 16(d) tient compte du nombre d'électrons présents sur ce site et de l'équilibre des charges (somme des coefficients d'occupation contrainte à 1,833). En raison des fortes corrélations existantes, les paramètres variables sont affinés simultanément mais avec un facteur de variation limité à 0,2.

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 55934: 2 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre. [Référence de CIF: DU1005]

#### References

- Abdullaev, M. Ju., Ivanovemin, B. N. & Karaev, Z. Sh. (1968). *Azerb. Khim. Zh.* **2**, 138-140.  
 Becker, P. & Coppens, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417-425.  
 Busing, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683-684.  
 Guittard, M., Carré, D. & Kabré, T. S. (1978). *Mater. Res. Bull.* **13**, 279-286.  
 Karaev, Z. Sh., Kejserukhsaya, L. G., Alieva, Sh. A. & Gady-mov, A. M. (1966). *Azerb. Khim. Zh.* **1**, 112-115.  
 Lemoine, P., Tomas, A., Carré, D., Guittard, M. & Likforman, A. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 1858-1861.  
 Likforman, A., Guittard, M., Tomas, A. & Flahaut, J. (1980). *J. Solid State Chem.* **35**, 353-359.  
 Meulenaer, J. de & Tompa, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014-1018.  
 Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751-767.  
 Tomas, A., Brossard, L. & Guittard, M. (1980). *J. Solid State Chem.* **34**, 11-16.

*Acta Cryst.* (1993). **C49**, 1271-1275

## Structure of Hexaaquacobalt(II) Perbromate

ANTHONY C. BLACKBURN AND ROGER E. GERKIN\*

*Department of Chemistry, The Ohio State University,  
 Columbus, OH 43210, USA*

(Received 21 July 1992; accepted 22 December 1992)

#### Abstract

The structure of [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](BrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> consists of stacks of water-oxygen octahedra, alternate ones of which contain a central Co<sup>II</sup> ion, each surrounded by six stacks of perbromate ions. The water O atoms form a virtually regular octahedron about Co, while the perbromate geometry is nearly regular tetrahedral. The structure is compared with those of [Hg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [Cd(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](BrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Although the structures of the perchlorates cited

Tableau 1. *Coordonnées atomiques, taux d'occupation, facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å<sup>2</sup>) avec écarts-type entre parenthèses*

$$U_{eq} = (1/3)\sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

| Site           | $x = y = z$ | Multiplicateur | $U_{eq}$   |
|----------------|-------------|----------------|------------|
| Site 8(a)(In)  | 0,125       | 0,5            | 0,017 (3)  |
| Site 16(c)(Yb) | 0           | 0,333          | 0,022 (1)  |
| Site 16(d)(Yb) | 0,5         | 1,0            | 0,0213 (4) |
| Site 16(d)(In) | 0,5         | 0,833          | 0,0213 (4) |
| Site 32(e)(S)  | 0,2559 (7)  | 4,0            | 0,0215 (3) |

Tableau 2. *Distances interatomiques exprimées (Å) avec écarts-type entre parenthèses*

|            |         |           |
|------------|---------|-----------|
| Site 8(a)  | In-S    | 2,465 (5) |
| Site 16(c) | Yb-S    | 2,784 (5) |
| Site 16(d) | Yb/In-S | 2,656 (5) |

La résolution de cette structure a été simplifiée par le fait que les atomes lourds ne peuvent occuper, de par leur nombre que les positions particulières du groupe. L'indium est seul susceptible d'occuper les sites tétraédriques [8(a)], les sites octaédriques [16(c) et 16(d)] peuvent accepter indifféremment l'ytterbium et l'indium. Les atomes de soufre remplissent le site 32(e). Les