

Lorentz and polarization corrections were applied to intensity data. Patterson methods were used to solve the structure. Calculations were performed using *SHELX* software (Sheldrick, 1976, 1985) on an Alliant VFX/80. Distances were calculated using *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964); molecular graphics were obtained using *ORTEPII* (Johnson, 1976).

We thank CNRS and Region Midi-Pyrénées for their support.

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters and complete geometry have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 71519 (17 pp.). Copies may be obtained through The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF reference: DU1054]

## References

- Busing, W. R., Martin, K. O. & Levy, H. A. (1964). *ORFFE*. Report ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Casalot, A. & Pouchard, M. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3817–3820.
- Galy, J., Darriet, J., Casalot, A. & Goodenough, J. B. (1970). *J. Solid State Chem.* 1, 339–348.
- Galy, J., Darriet, J. & Hagemuller, P. (1971). *Rev. Chim. Miner.* 8, 509–522.
- Galy, J. & Hardy, A. (1964). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2808–2811.
- Ha-Eierdanz, M. & Müller, U. (1993). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 619, 287–292.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Permer, L. & Ferey, G. (1993). *Z. Kristallogr.* In the press.
- Savariault, J. M., Déramond, E. & Galy, J. (1993). *Z. Kristallogr.* In the press.
- Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. of Cambridge, England.
- Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Crystallographic Computing 3*, edited by G. M. Sheldrick, C. Krüger & R. Goddard, pp. 175–179. Oxford Univ. Press.
- Wadsley, A. D. (1955). *Acta Cryst.* 8, 695–701.
- Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Acta Cryst.* A39, 158–166.
- Wells, A. F. (1975). *Structural Inorganic Chemistry*, p. 878. Oxford: Clarendon Press.

*Acta Cryst.* (1994). C50, 166–168

## Structure du Sulfure d'Ytterbium, Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Z. EL FADLI, P. LEMOINE, M. GUITTARD ET A. TOMAS

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

(Reçu le 9 mars 1992, accepté le 28 juin 1993)

## Abstract

The Yb atoms occupy independent, slightly distorted octahedral sites. All the metal sites are fully occupied. The structure consists of pairs of [YbS<sub>6</sub>] octahedra forming chains parallel to the  $\langle 111 \rangle$  axis. In this direction, between two pairs of octahedra, there is an empty octahedral site. The compound may also be described as a layered structure; each layer is alternately composed of Yb and S atoms.

## Commentaire

Le présent travail fait partie d'une étude systématique des sulfures de terres rares effectuée au laboratoire. Rappelons que l'ytterbium présente la particularité de pouvoir prendre deux états de valence (2<sup>+</sup> et 3<sup>+</sup>).

L'étude du binaire Yb–S révèle en particulier, l'existence du sulfure d'ytterbium trivalent Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, rhomboédrique dont la structure de type Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est à rapprocher de celle de Lu<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Range & Leeb, 1975). La structure cristalline de ce composé a été entreprise à partir de clichés de poudre (Flahaut, Domange & Pardo, 1964; Sleight & Prewitt, 1968). Il nous a semblé donc indispensable de reprendre cette étude sur monocristal.

Le sulfure d'ytterbium utilisé, de couleur jaune, est préparé par action de sulfure d'hydrogène sur l'oxyde Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans une nacelle en graphite, chauffée dans un four à induction à 1373 K. Les monocristaux sont obtenus par chauffage à 1273 K pendant huit jours du mélange 10KBr + Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en ampoule de silice scellée sous vide. Le refroidissement est lent. KBr est éliminé par lavage à l'eau froide.

La Fig. 1 présente la structure en volume ainsi que l'enchaînement des octaèdres. Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents sont donnés dans le Tableau 1, les principales distances interatomiques et les angles entre les liaisons Yb–S dans le Tableau 2.

L'atome d'ytterbium présente un environnement octaédrique légèrement déformé. Chaque octaèdre présente trois liaisons égales à 2,65 (5) Å et trois autres à 2,72 (3) Å (Tableau 2). Ces distances sont en bon accord avec celle obtenue en effectuant la somme des rayons ioniques:  $Yb^{3+}-S^{2-} = 2,71$  Å (Shannon, 1976). Cet environnement octaédrique se rencontre habituellement pour  $Yb^{3+}$  dans ses sulfures avec des longueurs de liaisons du même ordre: 2,684 Å dans  $CdYb_2S_4$  (Tomas, Vovan, Guittard, Flahaut & Guymont, 1985) et 2,789 Å dans  $Mn_{2/3}Yb_{7/3}S_4$  (Lemoine, Tomas & Guittard, 1992).

Les octaèdres  $[YbS_6]$  sont groupés deux à deux par mise en commun d'une face. Chaque paire d'octaèdres est entourée de quatre autres auxquelles elle est liée par une arête ou un sommet. L'ensemble forme des chaînes infinies dirigées selon l'axe  $\langle 111 \rangle$ . Cet enchaînement laisse un octaèdre vide entre deux paires d'octaèdres  $[YbS_6]$ . La distance du centre de cet octaèdre vide à ses sommets vaut 2,809 Å; elle est donc comparable à celles rencontrées dans les octaèdres occupés par l'Yb.

On observe par ailleurs une structure en couches formée par l'alternance de plans d'atomes métalliques (Yb) et de plans d'atomes de S perpendiculairement à l'axe  $\langle 111 \rangle$ . Le long de cette direction, la

distance entre un atome d'Yb et les plans adjacents d'atomes de S vaut alternativement 1,21 et 1,82 Å.

## Partie expérimentale

### Données cristallines

$Yb_2S_3$   
 $M_r = 442,26$   
 Rhomboédrique  
 $R\bar{3}c$  (rhomboédrique axes)  
 $a = 7,193$  (3) Å  
 $\alpha = 55,88$  (3)°  
 $V = 238,1$  (6,5) Å<sup>3</sup>  
 $Z = 2$   
 $D_x = 6,17$  (2) Mg m<sup>-3</sup>  
 $D_m = 6,1$  (1) Mg m<sup>-3</sup>  
 $D_m$  mesurées par pycnométrie

Mo  $K\alpha$  radiation

$\lambda = 0,71069$  Å

Paramètres de la maille à

l'aide de 16 réflexions

$\theta = 4,14-10,56^\circ$

$\mu = 42,1$  mm<sup>-1</sup>

$T = 293$  K

Triangulaire

0,015 × 0,010 × 0,008 mm

Jaune

### Collection des données

Diffractomètre Syntex 4 cercles automatique

Balayage  $\omega-2\theta$ ,  $2\theta$  variant de  $2\theta_1 - 0,7$  à  $2\theta_2 + 0,7^\circ$

Correction d'absorption:

programme d'Ibers

d'après méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965)

$T_{min} = 0,06$ ,  $T_{max} = 0,15$

133 réflexions mesurées

133 réflexions indépendantes

133 réflexions observées

$\theta_{max} = 35,05^\circ$

$h = 0 \rightarrow 9$

$k = 0 \rightarrow 11$

$l = 0 \rightarrow 11$

3 réflexions de référence

mesurées toutes les 50

réflexions

variation d'intensité:

0,01 écart-type

### Affinement

Affinement basé sur les  $F$

$R = 0,029$

$wR = 0,034$

$S = 0,29$

133 réflexions

Maximum 2 paramètres

$w = 1$

$(\Delta/\sigma)_{max} = 0,003$

$\Delta\rho_{max} = 1,95$  e Å<sup>-3</sup>

$\Delta\rho_{min} = -1,99$  e Å<sup>-3</sup>

Correction d'extinction:

type I Becker & Coppens

(1975)

Coefficient d'extinction:

0,0765

Facteurs de diffusion de

International Tables for

X-ray Crystallography

(1974, Tome IV)

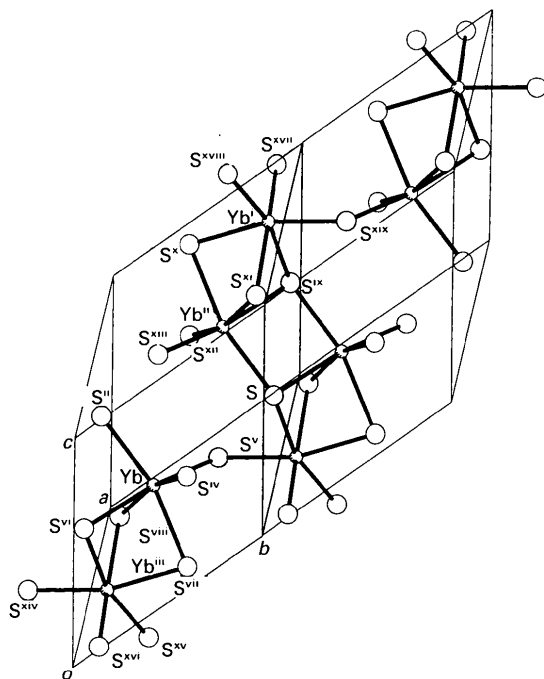


Fig. 1. Structure de  $Yb_2S_3$  et enchaînement [code de symétrie: (i)  $\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z$ ; (ii)  $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ; (iii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$ ; (iv)  $1 - z, 1 - x, 1 - y$ ; (v)  $1 - y, 1 - z, 1 - x$ ; (vi)  $x, y - 1, z$ ; (vii)  $z, x, y - 1$ ; (viii)  $y - 1, z, x$ ; (ix)  $1 - x, 2 - y, 1 - z$ ; (x)  $1 - z, 1 - x, 2 - y$ ; (xi)  $2 - y, 1 - z, 1 - x$ ; (xii)  $z, x, y$ ; (xiii)  $y, z, x$ ; (xiv)  $1 - x, 1 - y, -z$ ; (xv)  $-z, 1 - x, 1 - y$ ; (xvi)  $1 - y, -z, 1 - x$ ; (xvii)  $x, y, 1 + z$ ; (xviii)  $1 + z, x, y$ ; (xix)  $y, 1 + z, x$ ].

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents (Å<sup>2</sup>)

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

	x	y	z	$U_{eq}$
Yb	0,34975 (3)	0,34975 (3)	0,34975 (3)	0,0068 (3)
S	0,552 (1)	0,948 (2)	1/4	0,02 (1)

Tableau 2. Paramètres géométriques (Å, °)

Yb—S <sup>i</sup>	2,65 (5) × 3	Yb—S <sup>vi</sup>	2,72 (3) × 3
S <sup>ii</sup> —Yb—S <sup>iv</sup>	101 (1) × 3	S <sup>ii</sup> —Yb—S <sup>viii</sup>	91 (1) × 3
S <sup>ii</sup> —Yb—S <sup>vi</sup>	86 (2) × 3	S <sup>vi</sup> —Yb—S <sup>vii</sup>	81 (2) × 3
S <sup>ii</sup> —Yb—S <sup>vii</sup>	165,2 (2) × 3		
Centre de l'octaèdre vide—S	2,809 × 6		

Code de symétrie: dans la Fig. 1.

Résolution de la structure effectuée à partir des données précédemment obtenues sur clichés de poudre (Flahaut, Domange & Pardo, 1964). Utilisation du programme *ORXFLS* de Busing (1971). En raison de la forte corrélation existant, d'une part entre les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique d'un même atome et d'autre part entre les deux sites, les paramètres atomiques évoluent dans des cycles différents.

---

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 71456: 3 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: DU1006]

---

## Références

- Becker, P. J. & Coppens, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.  
Busing, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.  
Flahaut, J., Domange, L. & Pardo, M. P. (1964). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **258**, 594–596.  
Lemoine, P., Tomas, A. & Guittard, M. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 774–776.  
Meulenaer, J. de & Tompa, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.  
Range, K.-J. & Leeb, R. (1975). *Z. Naturforsch. Teil B*, **30**, 637–638.  
Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.  
Sleight, W. & Prewitt, C. T. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 2282–2288.  
Tomas, A., Vovan, T., Guittard, M., Flahaut, J. & Guymont, M. (1985). *Mater. Res. Bull.* **20**, 1027–1030.