

## INORGANIC COMPOUNDS

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 1373–1375

### Sulfure d'Ytterbium, de Calcium et de Potassium, $\text{CaK}_{0,5}\text{Yb}_{1,833}\text{S}_4$

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

*Laboratoire de Physique,  
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et  
Biologiques de Paris V, 4 Avenue de l'Observatoire,  
75270 Paris CEDEX 06, France*

M. GUITTARD

*Laboratoire de Chimie Minérale II,  
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et  
Biologiques de Paris XI, Rue J. B. Clément,  
92290 Chatenay-Malabry, France*

(Reçu le 15 avril 1993, accepté le 2 février 1994)

#### Abstract

The Yb and Ca atoms have slightly distorted octahedral environments and the K atom has regular sixfold prismatic coordination. The sites are completely (Yb, Ca) or partially (Yb, K) occupied. The compound crystallizes with a layer structure; each layer is made up of  $[\text{CaS}_6]$  or  $[\text{YbS}_6]$  octahedra and is perpendicular to the  $c$  axis. Groups made up of three layers,  $[\text{Yb}(1)\text{S}_6]$ ,  $[\text{CaS}_6]$  and  $[\text{Yb}(2)\text{S}_6]$ , are held together by K atoms.

#### Commentaire

L'étude du système formé entre le sulfure de calcium  $\text{CaS}$  et le sulfure d'ytterbium  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  a montré l'existence d'une phase de structure rhomboédrique dans la région de composition  $n$  variant de 0,40 à 0,65 avec  $n = \text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Yb})$ . La mise en évidence de cette phase et l'étude de sa structure cristalline ont été réalisées au laboratoire à partir de clichés de poudre (Patrie, Flahaut & Domange, 1965). Au cours de nombreux essais de cristallisation de cette phase nous avons trouvé, en utilisant  $\text{KBr}$  comme fondant, un nouveau composé de formule  $\text{CaK}_{0,5}\text{Yb}_{1,833}\text{S}_4$ . Ce dernier possédait une structure cristalline originale dont la résolution fait l'objet du présent travail.

$\text{CaK}_{0,5}\text{Yb}_{1,833}\text{S}_4$  a été obtenu à partir d'un mélange de  $\text{CaS}$  et de  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  ( $n = 0,40$ ) additionné de  $\text{KBr}$ . L'ensemble est placé dans une ampoule de silice scellée sous vide et chauffé à 1273 K pendant 24 heures. Le refroidissement est effectué soit lentement, soit par trempe. Le produit est ensuite lavé à l'eau froide.

La Fig. 1 présente la projection de la structure sur le plan (110). Les deux sites de l'ytterbium trivalent sont octaédriques et légèrement déformés. Les moyennes des longueurs des six liaisons [2,74 pour  $\text{Yb}(1)$  et 2,68 Å pour  $\text{Yb}(2)$ ] sont en bon accord avec celle obtenue en effectuant la somme des rayons ioniques:  $\text{Yb}^{3+}-\text{S}^{2-} = 2,71$  Å (Shannon, 1976).

Cet environnement octaédrique est habituel pour  $\text{Yb}^{3+}$  dans ses sulfures avec des longueurs de liaisons du même ordre de grandeur: par exemple  $\text{Yb}^{3+}(\text{VI})-\text{S}^{2-} = 2,69$  Å dans  $\text{CaYb}_2\text{S}_4$  (Carpentier & Hwu, 1992), 2,684 Å dans  $\text{CdYb}_2\text{S}_4$  (Tomas, Vovan, Guittard, Flahaut & Guymont, 1985) ou 2,789 Å dans  $\text{Mn}_{2/3}\text{Yb}_{7/3}\text{S}_4$  (Lemoine, Tomas & Guittard, 1992).

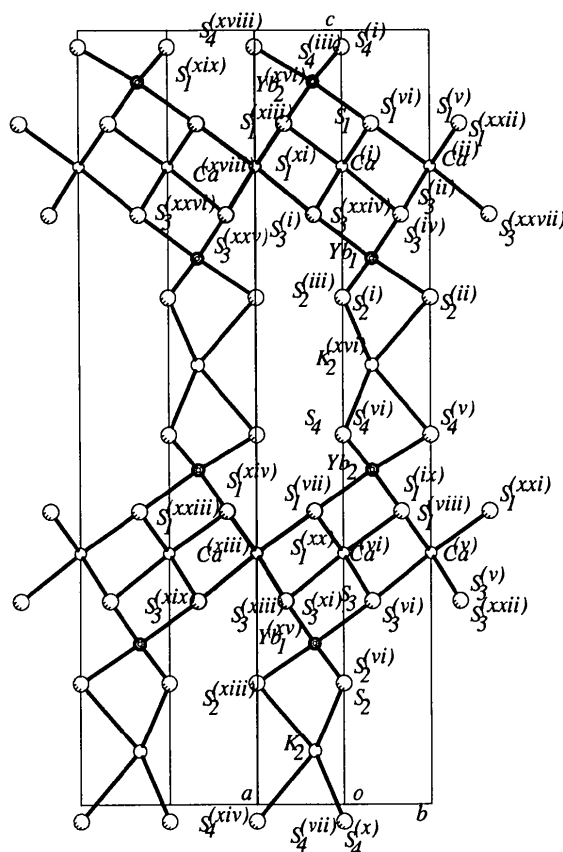


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (110) [code de symétrie: (i)  $1-x, 1-y, \frac{1}{2}+z$ ; (ii)  $-x, 1-y, \frac{1}{2}+z$ ; (iii)  $-x, -y, \frac{1}{2}+z$ ; (iv)  $1-x, 2-y, \frac{1}{2}+z$ ; (v)  $x, 1+y, z$ ; (vi)  $1+x, 1+y, z$ ; (vii)  $1-x, 1-y, z-\frac{1}{2}$ ; (viii)  $-x, 1-y, z-\frac{1}{2}$ ; (ix)  $1-x, 2-y, z-\frac{1}{2}$ ; (x)  $-x, -y, z-\frac{1}{2}$ ; (xi)  $x, y-1, z$ ; (xii)  $x-1, y-1, z$ ; (xiii)  $y, x, z-\frac{1}{2}$ ; (xiv)  $1-y, 1-x, z$ ; (xv)  $1-y, -x, z$ ; (xvi)  $-y, -x, z$ ; (xvii)  $2-y, 1-x, z$ ; (xviii)  $y, x, \frac{1}{2}+z$ ; (xix)  $y-1, x-1, \frac{1}{2}+z$ ; (xx)  $y, x, \frac{1}{2}+z$ ; (xxi)  $1+y, x, \frac{1}{2}+z$ ; (xxii)  $1+y, 1+x, \frac{1}{2}+z$ ; (xxiii)  $x-1, y, z$ ; (xxiv)  $-x, y, z-\frac{1}{2}$ ; (xxv)  $x, 1+y, \frac{1}{2}+z$ ; (xxvi)  $-x, 2-y, \frac{1}{2}+z$ ; (xxvii)  $-y, 1-x, z$ ; (xxviii)  $1-y, 2-x, z$ ].

Le site de Yb(2) présente la particularité d'être partiellement lacunaire (taux d'occupation 0,833). L'atome de calcium se trouve approximativement au centre d'un octaèdre légèrement déformé d'atomes de soufre qui présente trois liaisons égales à 2,76 (2) Å et trois autres à 2,90 (2) Å (Tableau 2). Ces distances sont en moyenne cohérentes avec la somme des rayons ioniques: Ca<sup>2+</sup>—S<sup>2-</sup> = 2,84 Å (Shannon, 1976). Ca<sup>2+</sup> possède souvent dans ses sulfures ce type d'environnement, par exemple dans Ca<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>Ga<sub>6</sub>S<sub>14</sub>, isotype de la melilite (Mazurier, Jaulmes & Guittard, 1987).

Les deux sites du potassium sont prismatiques à base triangulaire équilatérale. Les distances K—S [3,45 (7)—3,5 (2) Å] sont du même ordre de grandeur que la somme des rayons ioniques K<sup>+</sup>—S<sup>2-</sup> = 3,22 Å (Shannon, 1976) et sont comparables aux distances observées dans le composé KGaS<sub>2</sub> (3,13–3,42 Å; Lemoine, Carré & Guittard, 1984). Ces deux sites du potassium sont partiellement lacunaires (taux d'occupation 0,25).

En l'absence de tâches de diffusion en dehors des réflexions de Bragg, l'occupation partielle des sites tant de l'ytterbium que du potassium correspond à un désordre statistique.

La structure est constituée d'ensembles de trois couches d'octaèdres [Yb(1)S<sub>6</sub>], [CaS<sub>6</sub>] et [Yb(2)S<sub>6</sub>] disposés perpendiculairement à l'axe 6 et reliés entre eux par des prismes [KS<sub>6</sub>]. La couche de calcium est formée d'octaèdres complètement remplis tandis que chacune des deux couches d'ytterbium contient alternativement un octaèdre occupé et un octaèdre vide. L'enchaînement dans un même plan ou entre deux couches successives se fait par mise en commun d'une arête. Les prismes mettent en commun une face ou une arête pour former des couches infinies perpendiculaires à l'axe 6. Chaque prisme est relié par une face triangulaire aux deux octaèdres d'ytterbium adjacents.

## Partie expérimentale

### Données cristallines

CaK<sub>0,5</sub>Yb<sub>1,833</sub>S<sub>4</sub>

*M<sub>r</sub>* = 505,05

Hexagone

*P*6<sub>3</sub>*mc*

*a* = 3,901 (2) Å

*c* = 29,35 (4) Å

*V* = 386,9 (6) Å<sup>3</sup>

*Z* = 2

*D<sub>x</sub>* = 4,33 (6) Mg m<sup>-3</sup>

*D<sub>m</sub>* = 3,9 (4) Mg m<sup>-3</sup>

Mo Kα radiation

λ = 0,71069 Å

Paramètres de la maille à

l'aide de 14 réflexions

θ = 2,76–10,61°

μ = 23,84 mm<sup>-1</sup>

*T* = 293 K

Plaquette hexagonale

irrégulière

0,15 × 0,06 × 0,01 mm

Vert

### Collection des données

Diffraction automatique  
Syntax

163 réflexions observées  
[*I* ≥ 4σ(*I*)]

Balayage ω/2θ, 2θ variant de  
2θ<sub>1</sub>–0,7 à 2θ<sub>2</sub>+0,7°

Correction d'absorption:

programme de Ibers

d'après méthode analy-

tique de de Meulenaer &

Tompa (1965)

*T<sub>min</sub>* = 0,212, *T<sub>max</sub>* =

0,711

185 réflexions mesurées

185 réflexions indépendantes

θ<sub>max</sub> = 27,50°

*h* = 0 → 5

*k* = 0 → 2

*l* = 0 → 37

3 réflexions de référence

(004, 017, 210)

mesurées toutes les 50

réflexions

variation d'intensité:

0,01%

### Affinement

Affinement basé sur les *F*

*R* = 0,0427

ω*R* = 0,059

*S* = 0,32

163 réflexions

9 paramètres

ω = 1/σ<sup>2</sup>(*F*)

(Δ/σ)<sub>max</sub> = 0,0001

Δρ<sub>max</sub> = 1,47 e Å<sup>-3</sup>

Δρ<sub>min</sub> = -1,27 e Å<sup>-3</sup>

Correction d'extinction:

Becker & Coppens

(1974), Type I, distribu-

tion Gaussienne

Coefficient d'extinction:

0,0501

Facteurs de diffusion des

*International Tables for*

*X-ray Crystallography*

(1974, Tome IV)

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

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

	Occ.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
Yb(1)	1,0	1/3	2/3	0,7074 (2)	0,008 (1)
Yb(2)	0,833	1/3	2/3	0,4332 (2)	0,005 (1)
Ca	1,0	0	0	0,3252 (8)	0,022 (6)
K(1)	0,25	1/3	2/3	0,068 (3)	0,05 (5)
K(2)	0,25	2/3	1/3	0,068 (4)	0,06 (5)
S(1)	1,0	1/3	2/3	0,8799 (8)	0,016 (7)
S(2)	1,0	0	0	0,1567 (6)	0,010 (7)
S(3)	1,0	1/3	2/3	0,2630	0,013 (4)
S(4)	1,0	0	0	0,4785 (6)	0,009 (6)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

Yb(1)—S(2 <sup>1</sup> ) × 3	2,69 (1)	Ca—S(3 <sup>31</sup> ) × 3	2,90 (2)
Yb(1)—S(3 <sup>1</sup> ) × 3	2,78 (1)	K(1)—S(2 <sup>2</sup> ) × 3	3,45 (7)
Yb(2)—S(4 <sup>1</sup> ) × 3	2,62 (1)	K(1)—S(4 <sup>2</sup> ) × 3	3,46 (8)
Yb(2)—S(1 <sup>1x</sup> ) × 3	2,75 (2)	K(2)—S(2 <sup>21</sup> ) × 3	3,45 (7)
Ca—S(1 <sup>1x</sup> ) × 3	2,76 (2)	K(2)—S(4 <sup>2</sup> ) × 3	3,5 (2)

Codes de symétrie: dans la Fig. 1.

La résolution de la structure est effectuée en deux étapes: localisation des atomes d'ytterbium par les méthodes directes puis recherche de la position des atomes de soufre et de calcium par analyse des densités électroniques tridimensionnelles. Par ailleurs, une série de Fourier-différence révèle la présence sur les deux sites ( $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ , 0,06) et ( $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{3}$ , 0,06) de pics que nous avons attribués essentiellement en raison de la dimension du site, au potassium. Pour déterminer le taux d'occupation des sites lacunaires [Yb(2); K], nous avons tenu compte à la fois de l'équilibre des charges et du nombre d'électrons présents sur le site. 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 certains sites, nous avons réalisé des cycles d'affinement séparés. Toutefois un affinement général, portant sur l'ensemble des paramètres a été réalisé, il converge à *R* = 0,057. Programme utilisé: ORXFLS (Busing, 1971).

Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: DU1053). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

## Références

- Becker, P. & Coppens, P. (1974). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.  
 Busing, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.  
 Carpentier, J. D. & Hwu, S. J. (1992). *J. Solid State Chem.* **97**, 332–339.  
 Lemoine, P., Carré, D. & Guittard, M. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 910–912.  
 Lemoine, P., Tomas, A. & Guittard, M. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 774–776.  
 Mazurier, A., Jaulmes, S. & Guittard, M. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 1859–1861.  
 Meulenaer, J. de & Tompa, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.  
 Patrie, M., Flahaut, J. & Domange, L. (1965). *Rev. Hautes Temp. Refract.* **2**, 187–198.  
 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.* (1994). **C50**, 1375–1377

## BaCoS<sub>2</sub>

NORMAN C. BAENZIGER

*Department of Chemistry, University of Iowa,  
Iowa City, Iowa 52242, USA*

LARRY GROUT

*Department of Chemical and Biochemical Engineering,  
College of Engineering, University of Iowa, Iowa City,  
Iowa 52242, USA*

LEE S. MARTINSON AND JOHN W. SCHWEITZER

*Department of Physics, University of Iowa, Iowa City,  
Iowa 52242, USA*

(Received 15 November 1993; accepted 6 April 1994)

## Abstract

The structure of BaCoS<sub>2</sub> is a slightly distorted monoclinic version of the BaNiS<sub>2</sub> structure [Grey & Steinfink (1970). *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5093–5095.] The small change in the monoclinic angle from 90 to 90.43 (4)° brings the atoms closer together along the former [110] tetragonal direction and further apart along the former [110] direction.

## Comment

As the existence of a phase BaCoS<sub>2</sub> had been reported previously (Grey & Steinfink, 1970), we attempted a survey of the Ba(Ni,Co)S<sub>2</sub> system using powder diffraction methods. The cell dimensions of the tetragonal phase BaNiS<sub>2</sub> vary with composition up to roughly 80 at.% Co, at which point several of the powder diffraction lines broadened, indicating either a change in symmetry or the existence of a new phase. The determination of the single-crystal structure of pure BaCoS<sub>2</sub> described here confirms the indication from the powder diffraction studies that a new phase is present at the cobalt-rich end

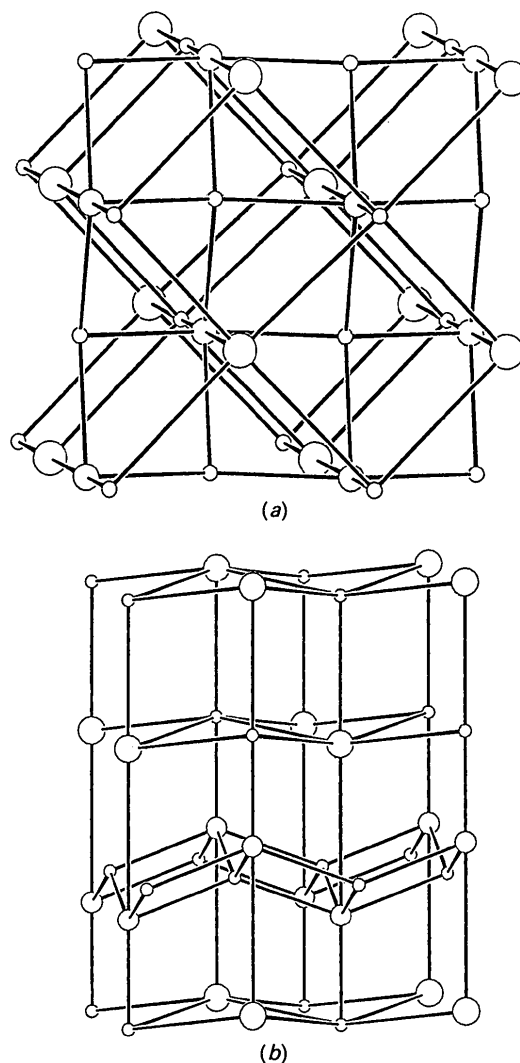


Fig. 1. The structure of BaCoS<sub>2</sub>. Four unit cells are shown. Large circles represent Ba, small circles S. (a) Near plan view along the related BaNiS<sub>2</sub> tetragonal *c* axis (monoclinic *b* axis) showing edge-sharing CoS<sub>4</sub> groups (effectively Co<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) sandwiched between the double BaS layers with the NaCl structure. (b) Near elevation view perpendicular to the BaNiS<sub>2</sub> tetragonal *c* axis showing the Co<sub>2</sub>S<sub>2</sub> layer sandwiched between BaS layers.