

- Hawthorne, F. C. & Grundy, H. D. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1882–1884.
 Ohashi, H., Fujita, T. & Osawa, T. (1982). *J. Jpn. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.* **77**, 305–309.
 Ohashi, H., Fujita, T. & Osawa, T. (1983). *J. Jpn. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.* **78**, 159–163.
 Ohashi, H., Osawa, T. & Sato, A. (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 742–747.
 Ohashi, H., Osawa, T. & Sato, A. (1994). *Acta Cryst.* **C50**, 838–840.
 Ohashi, H., Osawa, T. & Tsukimura, K. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 605–607.

Acta Cryst. (1994). **C50**, 1655–1657

l'Undecasulfure de Difer et d'Hexaytterbium, Fe₂Yb₆S₁₁

S. M. CHAQUOR, A. TOMAS ET P. LEMOINE

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

M. PALAZZI ET M. GUITTARD

Laboratoire de Chimie Minérale II, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris XI, 5 rue Jean Baptiste Clément, 92290 Châtenay Malabry, France

(Reçu le 17 juin 1993; accepté le 26 janvier 1994)

Abstract

Two types of coordination polyhedra are present. The prismatic positions are occupied by Yb atoms. Yb and Fe atoms lie on octahedral sites with the same occupancy factor, and without any tendency to statistical disorder. Fe is divalent and Yb trivalent. The structure consists of prismatic rows along the *a* axis linked by ribbons of octahedral sites.

Commentaire

Ce travail s'inscrit dans l'étude des sulfures mixtes de métaux de transition du groupe 3d et de terres rares effectuée dans notre laboratoire tant par diffraction des rayons X sur monocristal que par microscopie électronique.

Une systématique des structures appartenant aux systèmes Mn–Yb–S (Bakker & Hyde, 1978) et Cr–Er–S (Tomas & Guittard, 1980) montre qu'elles se différencient par l'agencement de séquences 'O–P' et 'O–O–P' (O = octaèdre, P = prisme). Il nous a paru intéressant de généraliser ces résultats au

système FeS–Yb₂S₃ afin de comparer l'environnement des cations Fe²⁺, Mn²⁺ et Cr²⁺.

Le composé Fe₂Yb₆S₁₁ est obtenu à partir du mélange 0,25FeS + 0,75Yb₂S₃, chauffé à 1473 K durant trois heures dans un four à induction sous un courant de H₂S. Dans le but d'améliorer la qualité des cristaux, l'échantillon, disposé dans une ampoule scellée sous vide, est soumis à un recuit effectué à 1323 K durant 15 jours en présence de traces d'iode. Les cristaux utilisés pour la détermination structurale ont été extraits de cette préparation.

Les atomes d'Yb présentent deux types de polyèdres de coordination:

(1) Les sites Yb(1) et Yb(2) sont prismatiques à base triangulaire avec une septième liaison équatoriale légèrement plus longue que les précédentes. Dans ces deux sites, les distances moyennes du cation Yb³⁺ aux six atomes de S constituant le prisme valent 2,77 Å et correspondent sensiblement à la somme des rayons ioniques (Shannon, 1976): Yb³⁺(VII)—S² 2,76 Å. Relativement peu répandu dans les sulfures où l'Yb possède de préférence un environnement octaédrique, ce type de configuration se retrouve dans les composés CeYb₃S₆ (Rodier & Laruelle, 1973) et Mn_{2/3}Yb_{7/3}S₄ (Lemoine, Tomoas & Guittard, 1992) avec des distances du même ordre de grandeur (3,67–2,88 Å).

(2) Les atomes d'Yb partagent avec les atomes de Fe les sites octaédriques met(3), met(4) et met(5) avec le même taux d'occupation (0,6Yb³⁺ + 0,4Fe²⁺). La moyenne des distances métal–soufre (2,63 Å) est en bon accord avec celle obtenue en effectuant la somme des rayons ioniques. Ce type d'environnement mixte est habituellement rencontré pour ces éléments dans leurs sulfures avec des liaisons du même ordre: 2,612 Å dans Fe_{0,61}Yb_{0,26}S (Tomas, Palazzi, Chaqour, Guittard & Guymont, 1992), 2,707 Å dans FeYb₂S₄ (Tomas, Guittard & Brossard, 1980).

Cette structure peut être décrite comme constituée de colonnes de prismes à base triangulaire disposées parallèlement à l'axe *a* et reliées entre elles par des rubans plans d'octaèdres. Si les symboles 'O' et 'P' représentent respectivement un octaèdre et un prisme et *M* un atome de Fe ou d'Yb, cet enchaînement correspond au motif (O–P–P)₂–(O–P) et à la formule chimique M₈S₁₁. Nous retrouvons les caractéristiques des structures rencontrées lors de l'étude des systèmes MnS–Yb₂S₃ (Bakker & Hyde, 1978) et CrS–Er₂S₃ (Tomas & Guittard, 1980). Les cations Fe²⁺ jouent le même rôle que ceux de Mn²⁺ et partagent le site octaédrique régulier du cation trivalent de terre rare. Ils se différencient donc de Cr²⁺ qui, dans le composé CrEr₂S₄ (Tomas, Chevalier, Laruelle & Bachet, 1976), occupe des sites octaédriques propres dont la déformation est attribuée à l'effet Jahn–Teller que présente le Cr divalent en

champ faible. Cette déformation n'est pas observée de façon aussi nette dans le composé Cr₂Er₆S₁₁ où le cation Cr²⁺, en proportion plus faible, partage le site octaédrique de l'atome de terre rare (Tomas, Rigoult, Guittard & Laruelle, 1980).

$S = 1,77$
609 réflexions
62 paramètres
 $w = 1/\sigma^2(F)$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,005$
 $\Delta\rho_{\max} = 0,99 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -0,87 \text{ e } \text{Å}^{-3}$

Coefficient d'extinction:
0,41 (2)
Facteurs de diffusion des
International Tables for
X-ray Crystallography
(1974, Tome IV)

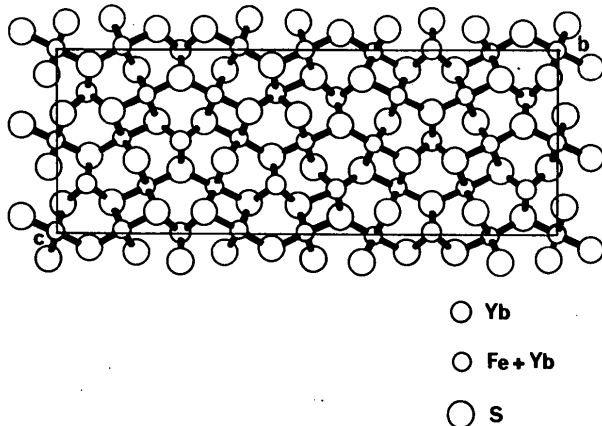


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à l'axe *a*.

Partie expérimentale

Données cristallines

Fe₂Yb₆S₁₁

$M_r = 1502,594$

Orthorhombique

Cmcm

$a = 3,719 (1) \text{ Å}$

$b = 12,395 (2) \text{ Å}$

$c = 34,147 (5) \text{ Å}$

$V = 1574,5 \text{ Å}^3$

$Z = 4$

$D_x = 6,34 (3) \text{ Mg m}^{-3}$

$D_m = 6,3 (1) \text{ Mg m}^{-3}$

D_m mesurée par pycnométrie

Collection des données

Diffractomètre Enraf-Nonius

CAD-4

Balayage ω

Correction d'absorption:

empirique (DIFABS;
Walker & Stuart, 1983)

$T_{\min} = 0,859$, $T_{\max} = 1,355$

827 réflexions mesurées

827 réflexions indépendantes

609 réflexions observées

$[I > 4\sigma(I)]$

Affinement

Affinement basé sur les F

$R = 0,0534$

$wR = 0,0532$

Mo $K\alpha$ radiation

$\lambda = 0,71069 \text{ Å}$

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

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

$\mu = 38,36 \text{ mm}^{-1}$

$T = 293 \text{ K}$

Parallélépipède

$0,20 \times 0,15 \times 0,10 \text{ mm}$

Métallique

$\theta_{\max} = 24,5^\circ$

$h = 0 \rightarrow 4$

$k = 0 \rightarrow 14$

$l = 0 \rightarrow 40$

3 réflexions de référence

mesurées toutes les 50

réflexions

variation d'intensité: <1%

Correction d'extinction:

Becker, type 1 (Becker
& Coppens, 1975)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å^2)

Met(3) = 0,6Yb + 0,4Fe, Met(4) = 0,6Yb + 0,4Fe and Met(5) = 0,6Yb + 0,4Fe. $B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq}
Yb(1)	0	0,2407 (1)	0,43905 (4)	0,0138 (8)
Yb(2)	1/2	0,5046 (2)	1/4	0,021 (1)
Met(3)	0	0,4852 (2)	0,36618 (6)	0,013 (1)
Met(4)	1/2	0	1/2	0,007 (1)
Met(5)	1/2	0,2491 (2)	0,31736 (7)	0,011 (1)
S(1)	1/2	0,0861 (7)	0,0681 (3)	0,015 (4)
S(2)	1/2	0,3400 (7)	0,1127 (3)	0,016 (4)
S(3)	1/2	0,3537 (7)	0,0156 (2)	0,011 (4)
S(4)	0	0,3940 (7)	0,2023 (2)	0,012 (4)
S(5)	1/2	0,159 (1)	1/4	0,023 (7)
S(6)	0	0,1126 (7)	0,1624 (3)	0,020 (5)

Tableau 2. Paramètres géométriques ($\text{Å}, ^\circ$)

Yb(1)—S(1 ⁱ) × 2	2,681 (7)	S(1 ⁱ)—Yb(1)—S(1 ^{xi})	87,8 (3)
Yb(1)—S(3 ⁱ) × 2	2,796 (6)	S(2 ⁱ)—Yb(1)—S(2 ^{xi})	81,6 (2)
Yb(1)—S(2 ⁱ) × 2	2,845 (7)	S(3 ⁱ)—Yb(1)—S(3 ^{xi})	83,4 (2)
Yb(1)—S(3 ⁱⁱ)	2,864 (8)	S(1 ⁱ)—Yb(1)—S(3 ⁱ) × 2	87,0 (2)
		S(1 ⁱ)—Yb(1)—S(2 ⁱ) × 2	78,4 (2)
		S(3 ⁱ)—Yb(1)—S(2 ⁱ) × 2	72,1 (2)
Yb(2)—S(5 ⁱⁱⁱ) × 2	2,67 (1)	S(5 ⁱⁱⁱ)—Yb(2)—S(5 ^{viii})	88,3 (4)
Yb(2)—S(4 ⁱ) × 4	2,827 (6)	S(4 ^{ix})—Yb(2)—S(4 ^{ix}) × 2	82,3 (2)
Yb(2)—S(6 ^{iv}) × 2	3,28 (1)	S(5 ⁱⁱⁱ)—Yb(2)—S(4 ^{ix}) × 4	83,7 (2)
		S(4 ⁱ)—Yb(2)—S(4 ⁱ) × 2	70,4 (3)
Yb(3)—S(1 ^{vi})	2,57 (1)	S(1 ^{vi})—Met(3)—S(6 ^{vi}) × 2	91,8 (3)
Met(3)—S(4 ⁱ)	2,598 (9)	S(1 ^{vi})—Met(3)—S(2 ⁱ) × 2	95,3 (2)
Met(3)—S(6 ^{iv}) × 2	2,627 (7)	S(4 ⁱ)—Met(3)—S(6 ^{iv}) × 2	85,8 (3)
Met(3)—S(2 ⁱ) × 2	2,686 (7)	S(4 ⁱ)—Met(3)—S(2 ⁱ) × 2	87,2 (2)
		S(6 ^{iv})—Met(3)—S(2 ^{xi}) × 2	90,7 (2)
		S(2 ⁱ)—Met(3)—S(2 ^{xi})	87,6 (3)
		S(6 ^{iv})—Met(3)—S(6 ^{vi})	90,1 (3)
Met(4)—S(1 ⁱ) × 2	2,56 (1)	S(1 ⁱ)—Met(4)—S(3 ^v) × 4	95,9 (2)
Met(4)—S(3 ⁱⁱ) × 4	2,651 (6)	S(1 ⁱ)—Met(4)—S(3 ⁱⁱ) × 4	84,1 (2)
		S(3 ^v)—Met(4)—S(3 ^{viii}) × 2	89,1 (2)
		S(3 ^{viii})—Met(4)—S(3 ⁱⁱ) × 2	90,9 (2)
Met(5)—S(5)	2,556 (7)	S(5)—Met(5)—S(6 ⁱ) × 2	87,5 (3)
Met(5)—S(6 ⁱ) × 2	2,608 (7)	S(5)—Met(5)—S(4 ⁱ) × 2	93,8 (3)
Met(5)—S(2 ⁱ)	2,641 (9)	S(6 ⁱ)—Met(5)—S(6 ⁱ)	91,0 (3)
Met(5)—S(4 ⁱ) × 2	2,671 (6)	S(6 ⁱ)—Met(5)—S(2 ⁱ) × 2	92,1 (3)
		S(6 ⁱ)—Met(5)—S(4 ⁱ) × 2	90,4 (2)
		S(2 ⁱ)—Met(5)—S(4 ⁱ) × 2	86,6 (2)
		S(4 ⁱ)—Met(5)—S(4 ⁱ)	88,2 (3)

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

La structure a été résolue à l'aide des méthodes directes (MULTAN88; Debaerdemaker *et al.*, 1988). L'affinement des paramètres x, y, z , des facteurs d'occupation des sites métalliques, et des β_{ij} basé sur les F , a été effectué à l'aide du programme 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: DU1060). 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

- Bakker, H. & Hyde, B. G. (1978). *Philos. Mag.* **A38**, 615–628.
 Becker, P. J. & Coppens, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
 Busing, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 Debaerdemaeker, T., Germain, G., Main, P., Refaat, L. S., Tate, C. & Woolfson, M. M. (1988). *MULTAN88. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
 Lemoine, P., Tomas, A. & Guittard, M. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 774–776.
 Rodier, N & Laruelle, P. (1973). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **96**, 30–36.
 Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
 Tomas, A., Chevalier, R., Laruelle, P. & Bachet, B. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3287–3289.
 Tomas, A. & Guittard, M. (1980). *Mater. Res. Bull.* **15**, 1547–1556.
 Tomas, A., Guittard, M. & Brossard, L. (1980). *J. Solid State Chem.* **34**, 11–16.
 Tomas, A., Palazzi, M., Chaqour, S. M., Guittard, M. & Guymont, M. (1992). *Mater. Res. Bull.* **27**, 1083–1089.
 Tomas, A., Rigoult, J., Guittard, M. & Laruelle, P. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1987–1989.
 Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Cryst.* **A39**, 158–166.

Acta Cryst. (1994). **C50**, 1657–1659

Dipotassium Hexahydrogen- α -hexamolybdoplatinate(IV) Pentahydrate, $K_2[H_6\alpha\text{-PtMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 5H_2O$

UK LEE

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, National Fisheries University of Pusan, Nam-ku, Pusan 608-737, Korea

(Received 5 August 1993; accepted 2 February 1994)

Abstract

The structure of the fully protonated hexamolybdoplatinate polyanion salt $K_2[H_6\alpha\text{-PtMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 5H_2O$ has been determined from X-ray diffraction data. This polyanion has a center of symmetry and protonation of the O atoms is different from that of heteropolyanions having the so-called Anderson structure, $[X^{n+}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{(6-n)-}$ (X is a hetero atom), where all the O atoms in the central XO_6 octahedron are protonated. In the present compound, four central (Pt—Oc—Mo2) and two bridging (Mo—Ob—Mo) O atoms are protonated.

Comment

The heteropolymolybdate structure containing platinum(IV) exhibits an $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ geometrical isomerism when gradually protonated. The structures of $[H_{3.5}\alpha\text{-PtMo}_6\text{O}_{24}]^{4.5-}$ (Lee, 1988), $[H_4\beta\text{-PtMo}_6\text{O}_{24}]^{4-}$ and $[H_{4.5}\alpha\text{-PtMo}_6\text{O}_{24}]^{3.5-}$ (Lee & Sasaki, 1984) have been determined previously.

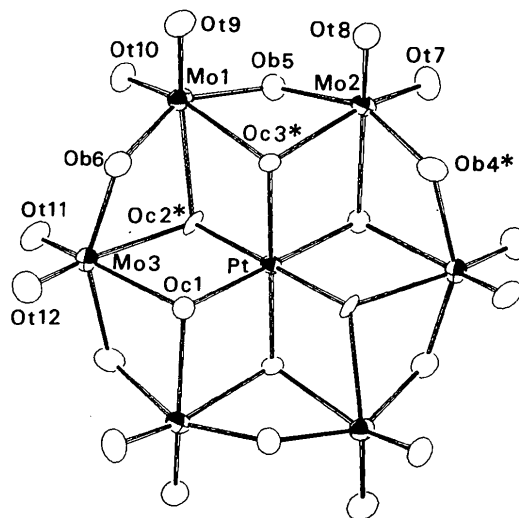


Fig. 1. The structure of the $[H_6\alpha\text{-PtMo}_6\text{O}_{24}]^{2-}$ polyanion (H atoms are not shown; starred O atoms are protonated).

The O atoms in the α polyanion are classified as either Ot, Ob or Oc atoms, where Ot is a terminal O atom, Ob is bridging between two Mo atoms and Oc is coordinated to one Pt and two Mo atoms (Fig. 1). The ranges of Mo—O distances are Mo—Ot = 1.66–1.75, Mo—Ob = 1.89–2.08 and Mo—Oc = 2.12–2.37 Å.

An important result of this study is the location of the H atoms. Their positions could not be observed in the $\Delta\rho$ maps. Instead, the protonated O atoms were identified from unusually long Mo—O bond distances and short O...O contact distances between two polyanions, which suggested hydrogen bonds (Fig. 2). The long Mo1—Oc2, Mo1—Oc3, Mo2—Oc3, Mo2—Ob4, Mo3—Oc2 and Mo3—Ob4 bond distances (Table 2) indicate that the H atoms are bonded to Oc2, Oc3 and Ob4. The average bond-distance elongations of Mo—Oc and Mo—Ob caused by protonation are about 0.19 and 0.16 Å, respectively, suggesting that the Mo—O bond orders are reduced. These values agree well with those of the $[H_{3.5}\alpha\text{-PtMo}_6\text{O}_{24}]^{4.5-}$ and $[H_{4.5}\alpha\text{-PtMo}_6\text{O}_{24}]^{3.5-}$ polyanions. The H atom of Oc3 does not contribute to the interanion hydrogen bonding.

In the B series of polyanions having the so-called Anderson structure, $[H_6X^{3+}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{3-}$ [X is Cr^{3+} (Perloff, 1970), Co^{3+} (Nagano, Lee, Ichida & Sasaki, 1990), Rh^{3+} (Ozawa, Hayashi & Isobe, 1991) or Al^{3+} (Lee, Park & Lee, 1991)], each O atom of the central XO_6 octahedron