

## Structure Cristalline du Sulfure d'Erbium et de Lanthane, $\text{Er}_9\text{La}_{10}\text{S}_{27}$

PAR DANIEL CARRÉ ET PIERRE LARUELLE

*U.E.R. de Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris V, Chaire de Physique,  
4, Avenue de l'Observatoire, Paris 6<sup>e</sup>, France*

(Reçu le 23 mars 1972, accepté le 21 septembre 1972)

From an erbium sulphide and lanthanum sulphide mixture heated to a high temperature a new phase of approximate composition ( $2\text{Er}_5\text{S}_7, 2\text{La}_5\text{S}_7$ ) has been isolated. The correct formula of the compound ( $\text{Er}_9\text{La}_{10}\text{S}_{27}$ ) has been determined from three-dimensional X-ray data. The cell is monoclinic:  $a = 29.71$ ,  $b = 21.83$ ,  $c = 3.941$  Å,  $\gamma = 122^\circ$ ,  $Z = 2$ , space group  $B2/m$ . The structure has been refined to a final  $R$  of 0.050. The erbium atoms are six- or seven-coordinated, and the lanthanum atoms are seven- or eight-coordinated.

### Introduction

Les sulfures des différentes terres rares appartiennent à six types structuraux différents; ces types sont en relation avec les coordinences de chacun de ces éléments, elles-mêmes liées aux rayons atomiques propres à chacun d'eux. Khodadad & Vo Van Tien (1969) ont commencé l'étude des phases des sulfures où plusieurs terres rares seraient présentes à la fois. Plusieurs phases nouvelles ont été découvertes et ce travail expose les propriétés de l'une d'entre elles.

L'étude de systèmes formés par les sulfures d'erbium et de lanthane ont conduit ces deux auteurs à isoler une phase nouvelle: un mélange en quantité stoechiométrique de  $(2\text{Er}_5\text{S}_3 + \text{ErS}) + (2\text{La}_2\text{S}_3 + \text{LaS})$  est chauffé dans un creuset en borure de titane, sous vide entretenu, à  $1600^\circ\text{C}$  pendant une heure. On ne décèle alors aucune perte de masse. Les diffractogrammes de poudre montrent une phase solide inconnue; toutes les raies des sulfures simples qui entrent dans la réaction ont disparu: la formule proposée pour ce composé est donc  $\text{Er}_5\text{La}_5\text{S}_{14}$ . C'est à partir d'une préparation fondue à  $1800^\circ\text{C}$  et refroidie lentement que Khodadad & Vo Van Tien ont obtenu des cristaux assez bien développés pour qu'une étude cristallographique puisse être entreprise.

### Partie expérimentale

Les cristaux monocliniques se présentent sous forme d'aiguilles de couleur noire. La mesure des paramètres a été effectuée sur des diagrammes d'oscillation et de Weissenberg obtenus avec le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène, le cristal oscillant suivant son axe d'allongement  $[001]$ , à la température de  $21^\circ\text{C}$ .

$$\begin{aligned} a &= 29,71 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 21,83 \pm 0,01 \text{ ,} \\ c &= 3,941 \pm 0,001 \text{ ,} \\ \alpha &= \beta = 90^\circ \text{ ,} \\ \gamma &= 122^\circ \pm 0,1^\circ \text{ ;} \\ Z &= 4 \text{ ,} \\ D_x &= 6,00 \text{ g cm}^{-3} \text{ ,} \\ D_m &= 5,95. \end{aligned}$$

Les extinctions systématiques correspondent aux trois groupes d'espace:  $B2$ ,  $Bm$ ,  $B2/m$ .

Les intensités de 1534 réflexions indépendantes, réparties sur les strates  $(hk0)$ ,  $(hk1)$ ,  $(hk2)$ ,  $(hk3)$  sont enregistrées selon la méthode de Weissenberg, en équinclinaison, et intégrées à l'aide du dispositif de Wiebenga; elles sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et mises en échelle absolue par la méthode statistique de Wilson.

### Recherche du groupe spatial

(1) Etant donné la valeur très petite du paramètre  $c$  ( $3,94$  Å), la détermination des coordonnées  $x$  et  $y$  des différents atomes est d'abord effectuée en projection sur le plan  $xOy$ .

(2) Dans les strates paires ( $l=0$  et  $l=2$ ) les réflexions de mêmes indices  $(h, k)$  ont des intensités semblables. Il en va de même entre réflexions homologues des strates  $l=1$  et  $l=3$ . Les atomes sont donc obligatoirement dans les miroirs  $z=0$  et  $z=\frac{1}{2}$  des groupes  $Bm$  ou  $B2/m$ . Le groupe spatial  $B2$  est ainsi éliminé.

Pour essayer de lever l'ambiguïté entre les deux groupes d'espace possibles ( $Bm$  et  $B2/m$ ), nous avons fait appel à la méthode statistique globale de Wilson, nous avons tenté d'observer des différences d'intensité dues à la diffraction anormale par les atomes de terres rares ( $\Delta f'' = 4e$ ) et nous avons étudié la répartition statistique des facteurs de structure normalisés. Les résultats obtenus sur 415 réflexions  $hk0$  sont tous concordants et nous conduisent à admettre la présence d'un centre de symétrie, ce qui exclut le groupe spatial  $Bm$ .

### Détermination de la structure

Avec les facteurs de structure obtenus précédemment, nous calculons la fonction de Patterson. On obtient une série de pics bien séparés, de poids à peu près égaux, mais résultant de la superposition d'un plus ou moins grand nombre de pics différents. Ces pics multiples proviennent d'une répartition régulière des atomes de métal dans les plans de symétrie: les vecteurs interatomiques coïncident approximativement, quel que

soit l'atome de terre rare pris comme origine. Cette relation se traduit également par le fait que, parmi les 415 réflexions  $hk0$ , il existe six réflexions particulièrement intenses, correspondant aux plans  $2\bar{6}0$ ,  $470$ ,  $610$ ,  $10\bar{1}\bar{1}0$ ,  $14\bar{4}0$ ,  $8\bar{5}0$ . On peut supposer que pour ces six réflexions, les atomes de terre rare diffractent sensiblement en phase. S'il en est bien ainsi et si nous plaçons un atome de terre rare à l'origine, nous devons retrouver tous les atomes au voisinage des plans réticulaires correspondants, en faisant passer chacun de ces plans par l'origine. On constate que les traces de ces plans ont dans la maille 38 points d'intersection d'ordre 6.

La formule proposée au départ est  $\text{Er}_5\text{La}_5\text{S}_{14}$ , ce qui représente 40 atomes de terres rares dans la maille. En supposant que notre hypothèse soit vérifiée, et en plaçant un atome de terre rare à chaque point d'intersection, nous pouvons placer 38 atomes: 9 atomes en position  $4(i)$  et 1 atome en position  $2(a)$ . Ces positions atomiques expliquent bien tous les pics élevés de la fonction de Patterson.

En prenant comme table de diffusion atomique une table de diffusion moyenne entre celle du lanthane ( $Z=57$ ) et celle de l'erbium ( $Z=68$ ) (Cromer & Waber, 1965), nous réalisons, à partir de ces coordonnées, un premier affinement, sur les réflexions  $hk0$ , qui se bloque à une valeur de l'indice d'incertitude  $R = \sum |F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}| / \sum F_{\text{obs}}$  égale à 0,35. En dépit de divers artifices de calcul et de nombreux essais, nous ne pouvons pas obtenir d'accord significativement meilleur. Nous pensons que la projection, en dépit de la concordance des tests préliminaires, n'est peut-être pas réellement centrosymétrique. Nous passons du groupe spatial  $B2/m$  au groupe  $Bm$  dont la projection n'est pas centrosymétrique.

L'affinement des 19 atomes lourds que contient maintenant l'unité asymétrique converge à  $R=0,23$ . Des cartes successives de densité électronique, effectuées après les cycles d'affinement permettent d'introduire progressivement 27 atomes de soufre. L'indice  $R$  prend la valeur  $R=0,10$ .

A partir de cette projection, sachant que les atomes sont aux cotes 0 et  $\frac{1}{2}$ , et après avoir fixé arbitrairement la cote  $z$  du premier atome lourd par  $z_1=0$ , nous pouvons déterminer, en allant de proche en proche, la cote de tous les atomes d'après des considérations simples de distances interatomiques, la distance atome lourd-soufre étant approximativement de 2,80 Å. Nous introduisons dans l'affinement les 1534 réflexions correspondant aux quatre strates mesurées avec la chambre de Weissenberg. L'indice d'incertitude ne varie pas sensiblement et prend la valeur  $R=0,095$ .

Les atomes d'erbium et de lanthane sont différenciés à l'aide d'une série de Fourier-différences: en conservant un facteur d'agitation thermique global, nous remarquons que les pics positifs et négatifs les plus importants de la série de Fourier-différences se trouvent aux niveaux des atomes de terres rares, ce qui permet de différencier partout sans ambiguïté erbium

et lanthane. L'indice d'incertitude  $R$  descend à 0,054. Nous trouvons ainsi, dans la demi-maille, dix atomes de lanthane et neuf atomes d'erbium. La formule exacte du cristal est donc  $\text{Er}_9\text{La}_{10}\text{S}_{27}$ , la maille contenant deux unités formulaires.

Il nous apparaît alors que la structure ainsi obtenue possède presque exactement un centre de symétrie, qui coïncide avec le centre de l'un des atomes d'erbium. En prenant l'origine en ce point, et en décrivant la structure dans le groupe  $B2/m$ , l'unité asymétrique contient 24 atomes. A partir de ces données, le programme d'affinement converge en quatre cycles de 0,27 à 0,051. La carte de la série de Fourier-différences obtenue à la suite de cet affinement est pratiquement identique à celle qui avait été faite après affinement dans le groupe spatial  $Bm$ . Nous prenons, pour les atomes de terres rares, des facteurs d'agitation thermique anisotropes et l'indice d'incertitude reste stable, après deux derniers cycles d'affinement, à la valeur finale de 0,050.

Le Tableau 1 donne les coordonnées des différents atomes et leurs facteurs d'agitation thermique.\*

Tableau 1. Coordonnées et facteurs d'agitation thermique ( $\times 10^4$ ) des atomes

	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$
Er(1)	0	0	0	4,1	5,4	16,6	2,5
Er(2)	0,1801	0,0759	0	1,9	3,7	8,3	1,6
La(3)	0,3199	0,1035	0,5	1,7	2,4	7,2	0,3
Er(4)	0,4736	0,1407	0	1,7	3,9	9,2	1,5
La(5)	0,1279	0,2094	0	2,2	4,5	5,5	2,1
La(6)	0,3010	0,2794	0,5	2,0	4,0	5,6	2,0
La(7)	0,4567	0,3071	0,5	1,3	5,6	9,7	1,7
La(8)	0,1160	0,3913	0	1,3	3,7	6,3	1,0
Er(9)	0,2522	0,4142	0,5	1,7	4,7	9,1	1,4
Er(10)	0,4265	0,4720	0	1,4	3,2	7,6	1,2
	$x$	$y$	$z$	$B$			
S(1)	0,2012	0,0079	0,5	0,23			0,23
S(2)	0,4237	0,0371	0,5	0,48			0,48
S(3)	0,4833	0,1031	0,5	0,73			0,73
S(4)	0,1778	0,1585	0,5	0,29			0,29
S(5)	0,2845	0,1684	0	0,36			0,36
S(6)	0,4056	0,1864	0	0,18			0,18
S(7)	0,0260	0,2351	0	0,45			0,45
S(8)	0,2465	0,3189	0	0,54			0,54
S(9)	0,3927	0,3327	0	0,30			0,30
S(10)	0,1437	0,3146	0,5	0,52			0,52
S(11)	0,0410	0,3859	0,5	0,30			0,30
S(12)	0,1985	0,4852	0,5	0,45			0,45
S(13)	0,3596	0,4470	0,5	0,32			0,32
S(14)	0,0	0,50	0	0,81			0,81

### Description de la structure

On remarque une très bonne homogénéité dans les valeurs des distances lanthane-soufre d'une part, erbium-soufre d'autre part (Tableau 2).

\* La liste des facteurs de structure observés et calculés est disponible à la National Lending Library (Publication Supplémentaire No. SUP 30021). On peut obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13, White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Les cinq atomes d'erbium de l'unité asymétrique se répartissent en deux catégories:

(1) Quatre de ces atomes [Er(1), Er(2), Er(4), Er(10)] ont la coordinence 6 et se trouvent au centre d'un octaèdre presque régulier (Fig. 1).

(2) Le cinquième atome d'erbium [Er(9)] a la coordinence 7. On notera (Fig. 2) que les atomes de soufre, S(10) et S(12), sont beaucoup plus proches l'un de l'autre qu'il n'est habituel dans ce type de structure: 3,18 Å, alors que les valeurs se situent usuellement autour de 3,60 Å.

Parmi les cinq atomes de lanthane, trois [La(3), La(5), La(7)] ont la coordinence 7 (Fig. 3). Les deux autres [La(6) et La(8)] ont la coordinence 8 (Fig. 4).

Les 14 atomes de soufre peuvent être classés en trois catégories différentes:

(1) L'atome de soufre S(14) est en position particulière sur un axe binaire et un centre de symétrie. Il a la coordinence 4 et est exactement au centre du rectangle formé par les 4 atomes d'erbium qui l'entourent.

(2) Les atomes de soufre S(2) et S(7) ont la coordinence 4. Trois atomes de terres rares sont approximativement dans le même plan vertical que l'atome de soufre. Le quatrième atome de terre rare est dans le même plan horizontal que l'atome de soufre.

(3) Tous les autres atomes de soufre [S(1), S(3), S(4), S(5), S(6), S(8), S(9), S(10), S(11), S(12), S(13)] ont la coordinence 5.

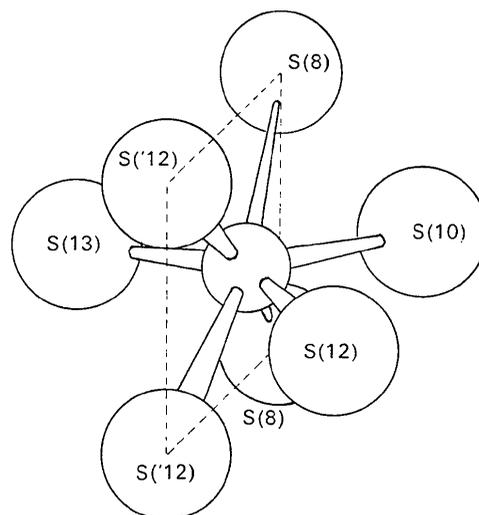


Fig. 2. Environnement de l'atome Er(9).

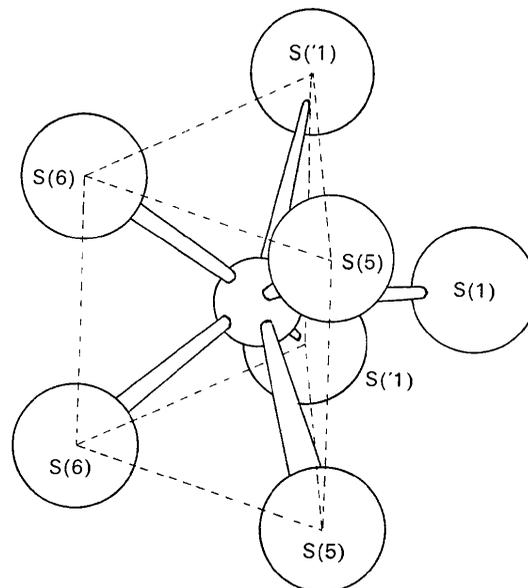


Fig. 3. Environnement de l'atome de La(3).

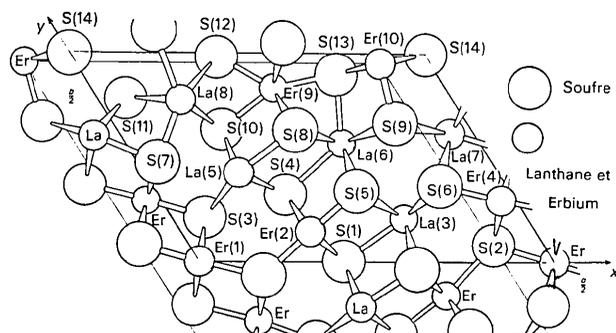


Fig. 1. Vue générale de la structure en perspective. Seuls les atomes aux cotes 0 et  $\frac{1}{2}$  sont représentés.

Tableau 2. Distances terre rare-soufre

Coordinence								Moyenne		
Er(1)	6	S(2)	2,78 Å	(2) S(3)	2,75 Å	(2) S'(3)	2,75 Å	S'(2)	2,78	2,76
Er(2)	6	S(2)	2,74	(2) S(1)	2,73	(2) S(4)	2,70	S(5)	2,66	2,71
Er(4)	6	S(3)	2,75	(2) S(2)	2,67	(2) S(7)	2,67	S(6)	2,68	2,69
Er(9)	7	S(12)	2,78	(2) S(8)	2,78	S'(12)	2,75	S(13)	2,86	2,78
		S'(12)	2,75	S(10)	2,77					
Er(10)	6	S(11)	2,72	(2) S(13)	2,64	(2) S(14)	2,76	S(9)	2,65	2,70
La(3)	7	S(1)	3,00	(2) S'(1)	2,93	(2) S(6)	2,96	(2) S(5)	2,93	2,95
La(5)	7	S(8)	3,03	(2) S(3)	3,01	(2) S(4)	3,01	(2) S(10)	2,87	2,97
La(6)	8	S(13)	3,11	(2) S(9)	3,05	(2) S(5)	2,95	(2) S(8)	2,95	3,02
		S(4)	3,18							
La(7)	7	S(7)	3,18	(2) S(6)	2,98	(2) S(9)	2,99	(2) S(11)	2,92	2,99
La(8)	8	S(7)	3,02	(2) S(12)	2,96	(2) S(10)	2,97	(2) S(11)	2,93	2,99
		S(13)	3,20							

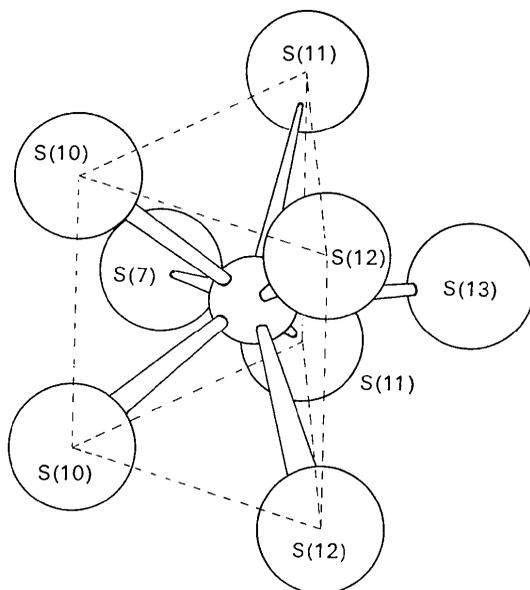


Fig. 4. Environnement de l'atome de La(8).

### Conclusion

Le caractère dominant de cette structure est certainement la grande différenciation qui s'opère entre les atomes de lanthane et les atomes d'erbium, aussi bien du point de vue de l'environnement que des distances interatomiques. La comparaison de cette maille avec celle de  $Y_5S_7$  (Adolphe, 1965) met en évidence une certaine ressemblance entre ces deux structures; dans

cette dernière, les atomes d'yttrium de coordinance 6 ont des environnements identiques aux atomes d'erbium et les atomes d'yttrium de coordinance 7 sont dans les mêmes sites que les atomes de lanthane.

Il est intéressant de se demander pourquoi l'affinement n'a pas voulu converger au départ dans le groupe  $B2/m$ . Nous avons alors comparé les coordonnées des atomes lourds adoptées au début de l'étude de cette structure avec celles trouvées à la fin de l'affinement. Les écarts sont assez importants, allant jusqu'à 0,02 sur  $x$  et sur  $y$ . Dans ces conditions l'affinement dans le groupe centrosymétrique  $B2/m$  ne converge pas.

Nous avons déjà, dans d'autres cas, constaté empiriquement que le programme d'affinement, qui est une adaptation du programme de Busing, Martin & Levy (1962) et qui utilise la matrice complète des équations normales dans la méthode des moindres carrés ne convergerait pas quand les données étaient un peu trop éloignées de la bonne valeur. Mais il n'était pas arrivé que des données exactes à 0.02 près ne conduisent pas à la solution. Cela tient sans doute, dans notre cas, au nombre élevé d'atomes lourds dans l'unité asymétrique (10) qui obligeait à prendre d'emblée 18 paramètres variables.

### References

- ADOLPHE, C. (1965). *Ann. Chim.* **10**, 271–275.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 KHODADAD, P. & VO VAN TIEN (1969). *Soc. Chim. Fr.* pp. 30–39.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 73

## The Crystal Structure of Scawtite, $Ca_7(Si_6O_{18})(CO_3) \cdot 2H_2O$

BY J. J. PLUTH AND J. V. SMITH

*Department of the Geophysical Sciences, The University of Chicago, Chicago, Illinois, 60637, U.S.A.*

(Received 20 April 1972; accepted 15 September 1972)

Scawtite contains 2 units of  $Ca_7(Si_6O_{18})(CO_3) \cdot 2H_2O$  in a monoclinic cell with  $a=10.118$  (3),  $b=15.187$  (4),  $c=6.626$  (1) Å and  $\beta=100^\circ 40$  (1)'. Structure refinement in space group  $I2/m$  was satisfactory for most of the structure, but problems with the  $CO_3$  groups require either disorder or an ordered pattern in a lower space group, perhaps  $Im$ . The scawtite structure consists of layers of octahedrally coordinated calcium atoms alternating with layers of  $Si_6O_{18}$  rings and  $CO_3$  triangles. The water molecules belong to calcium octahedra.

### Introduction

Scawtite is the third member of the calcium carbonate silicate group of minerals. The crystal structure of tilleyite,  $Ca_5(Si_2O_7)(CO_3)_2$ , was determined by Smith

(1953) and refined by Louisnathan & Smith (1970). It consists of corrugated walls of linked calcium–oxygen octahedra and  $Si_2O_7$  groups cross-linked by calcium–oxygen octahedra and  $CO_3$  triangles. The crystal structure of spurrite,  $Ca_5(SiO_4)_2CO_3$ , was deter-