

- BROEKEMA, J., HAVINGA, E. E. & WIEBENGA, E. H. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 596.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., BROWN, G. M., JOHNSON, C. K. & THIESSEN, W. E. (1977). *ORFFE4*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CHADWICK, B. M., FAWCETT, V., LONG, D. A. & QURESHI, S. U. (1980). *J. Raman Spectrosc.* **9**, 209–213.
- CHADWICK, B. M., LONG, D. A. & QURESHI, S. U. (1980). *J. Raman Spectrosc.* **9**, 1–4.
- DEHNICKE, K. (1979). *Angew. Chem.* **91**, 527–534.
- DEKOCK, R. L. & CASWELL, D. S. (1979). *Inorg. Chim. Acta*, **37**, L469–L470.
- DVORKIN, A. A., SIMONOV, Y. A., MALINOWSKI, T. I., BULGAK, I. I. & BATYR, D. G. (1977). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **234**, 1372–1375.
- GOLUB, A. M. & KÖHLER, H. (1979). In *Chimie der Pseudohalogenide*. Heidelberg: Hüthig.
- HARTL, H. & STEIDL, S. (1977). *Z. Naturforsch. Teil B*, **32**, 6–10.
- HAUGE, S. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 3103–3110.
- HAUGE, S. (1975). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **29**, 163–169.
- HAUGE, S. & SLETTEN, J. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 3094–3102.
- HAVINGA, E. E., BOSWIJK, K. H. & WIEBENGA, E. H. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 487–490.
- HEIART, R. B. & CARPENTER, G. B. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 889–895.
- HERBSTEIN, F. H. & KAPON, M. (1979). *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A*, **291**, 199–218.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JANDER, J., PRITZKOW, H. & TROMMSDORFF, K.-U. (1975). *Z. Naturforsch. Teil B*, **30**, 720–723.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP II*. Report ORNL 5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KARLE, I. L. (1955). *J. Chem. Phys.* **23**, 1739.
- KETELAAR, J. A. A. & ZWARTSENBERG, J. W. (1939). *Recl Trav. Chim. Pays-Bas*, **58**, 448–452.
- KRAMER, J. A., HERBSTEIN, F. H. & HENDRICKSON, D. N. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2293–2301.
- MATHEWSON, C. H. & WELLS, H. L. (1903). *J. Am. Chem. Soc.* **30**, 430–432.
- MÜLLER, U., DÜBGEN, R. & DEHNICKE, K. (1980). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **463**, 7–13.
- NOLTEMAYER, M. & SAENGER, W. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2710–2722.
- PARLOW, H. & HARTL, H. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1930–1933.
- RASTON, C. L., WHITE, A. H., PETRIDIS, D. & TAYLOR, D. (1980). *J. Chem. Soc. Dalton Trans. S*, 1928–1931.
- RYMER, T. B. & HAMBLING, P. G. (1951). *Acta Cryst.* **4**, 565.
- SEEL, F. & MÜLLER, E. (1955). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **88**, 1747–1755.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX 76*. A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- TEBBE, K.-F. (1977). *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, herausgegeben von A. L. RHEINGOLD, S. 551–606. Amsterdam: Elsevier.
- TEBBE, K.-F. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, S149.
- TEBBE, K.-F. (1980). *Z. Kristallogr.* **153**, 297–306.
- WIEBENGA, E. H. & KRACHT, D. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 738–746.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 75–79

## Structure Cristalline du Composé $\beta$ -RbLu<sub>3</sub>F<sub>10</sub>

PAR A. ARBUS, M. T. FOURNIER, J. C. COUSSEINS, A. VÉDRINE ET R. CHEVALIER

Groupe de Cristallographie et de Chimie des Solides, ERA n° 897, Université de Clermont-Ferrand II, BP 45, 63170 Aubière, France

(Reçu le 11 juillet 1980, accepté le 6 juin 1981)

### Abstract

Rubidium lutetium fluoride,  $\beta$ -RbLu<sub>3</sub>F<sub>10</sub>, crystallizes in the orthorhombic system with space group *Acam*,  $a = 16.013$  (4),  $b = 13.182$  (2),  $c = 8.435$  (3) Å,  $Z = 8$ ,  $V = 1780.5$  (1.1) Å<sup>3</sup>,  $d_m = 5.92$  (6),  $d_x = 5.97$  Mg m<sup>-3</sup>. The crystal structure was determined from single-crystal diffractometer measurements and refined by the least-squares method. The final *R* value is 0.078 for 1326 observed reflections. The structure can be

0567-7408/82/010075-05\$01.00

described as sheets of pentagonal fluoride bipyramids perpendicular to the *c* axis, in which the two independent Lu atoms are seven-coordinated. Rb atoms are found in vertical tunnels delimited by the bipyramids.

### Introduction

Dans le cadre de l'étude structurale et optique des fluorures  $MLn_3F_{10}$  ( $M =$  alcalin,  $Ln = Y$  ou

© 1982 International Union of Crystallography

lanthanide) menée au laboratoire (Védrine, Boutonnet & Cousseins, 1973; Védrine, Boutonnet, Sabatier & Cousseins, 1975; Arbus, Fournier, Picaud, Boulon & Védrine, 1980), nous avons préparé le composé RbLu<sub>3</sub>F<sub>10</sub> qui présente deux variétés polymorphiques. La phase basse température  $\alpha$ -RbLu<sub>3</sub>F<sub>10</sub> est hexagonale, isotype de  $\beta$ -KYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> dont la structure a été décrite par Aléonard, Guitel, Le Fur & Roux (1976). La variété haute température  $\beta$ -RbLu<sub>3</sub>F<sub>10</sub> ne présente par contre aucune isotopie avec les phases MLn<sub>3</sub>F<sub>10</sub> connues et la détermination de sa structure fait l'objet du présent article.

### Partie expérimentale

Le monocristal étudié a été obtenu par frittage à 1323 K pendant 360 h d'un mélange 1RbF, 3LuF<sub>3</sub> placé en tube de Pt scellé. Le cristal se présente sous forme d'une aiguille transparente à section parallélépipédique de dimensions 27 × 28 × 344  $\mu$ m.

L'étude de ce monocristal par les méthodes de Weissenberg et de précession permet d'établir que la maille est de symétrie orthorhombique.

Les conditions d'existence:  $k + l = 2n$  pour les réflexions  $hkl$ ,  $k = 2n$ ,  $l = 2n$  pour  $Okh$ ,  $h = 2n$ ,  $l = 2n$  pour  $h0l$ , conduisent aux groupes d'espace *Acam* et *Aba2*, décrits respectivement avec les notations standard *Cmca* et *Aba2* dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1965).

Un test d'optique non-linéaire négatif, effectué sur poudre, permet *a priori* d'éliminer le groupe *Aba2*.

Le choix de ce groupe d'espace (*Acam* non standard) est justifié par les raisons suivantes:

- il facilite la comparaison avec la structure de RbIn<sub>3</sub>F<sub>10</sub> (Champarnaud-Mesjard, Mercurio & Frit, 1977);

- il débouche sur la description d'une structure en couches parallèles au plan (001).

La densité a été mesurée sur poudre par pycnométrie dans le *m*-xylène. Elle est de 5,92 Mg m<sup>-3</sup> à 298 K (densité théorique = 5,97 Mg m<sup>-3</sup>).

Cette maille présente des surstructures d'ordre 2 suivant les axes *b* et *c*, les réflexions avec  $k = 2n + 1$  ou  $l = 2n + 1$  ayant des intensités de 50 à 100 fois plus faibles que les réflexions fondamentales avec  $k$  ou  $l = 2n$ .

### Détermination et affinement de la structure. Etude dans la sous-maille

Dans un premier temps, nous avons travaillé dans une sous-maille d'ordre 4 ( $a' = a$ ;  $b' = b/2$ ;  $c' = c/2$ ). Les conditions d'existence des réflexions dans la strate  $h0l$  ( $h = 2n$ ) sont compatibles avec les groupes d'espace *Pmam*, *P2<sub>1</sub>am* et *Pma2* décrits respectivement avec les notations standard *Pmma*, *Pmc2<sub>1</sub>*, *Pma2* dans

*International Tables for X-ray Crystallography* (1965).

L'enregistrement des intensités de rayons X diffractés a été effectué sur diffractomètre automatique Nonius - CAD 4, pourvu d'une anticathode de molybdène et d'un monochromateur constitué par une lame de graphite. Les paramètres cristallins ont été affinés par moindres carrés à partir de 16 réflexions.

Trois réflexions standard permettant de vérifier la stabilité et l'orientation du cristal ont été mesurées avec une périodicité de 2 h. 2165 réflexions indépendantes ont été enregistrées avec un balayage angulaire de  $\omega - 2\theta$ ,  $\theta_{\max} = 35^\circ$ .

Après correction des facteurs de Lorentz et polarisation, nous avons effectué une correction d'absorption ( $\mu = 38,474 \text{ mm}^{-1}$ ) grâce au programme *AGNOSTC* (de Meulenaer & Tompa, 1965).

L'examen de la fonction de Patterson nous a permis de positionner les atomes de rubidium dans les sites 2(*a*) et les atomes de lutecium dans les sites 2(*f*) et 4(*j*) du groupe d'espace *Pmam*. L'étude des sections de la fonction Fourier-différence nous a ensuite permis de placer les atomes de fluor dans les sites 2(*e*), 2(*f*), 4(*i*) et 4(*j*).

Une série d'affinements des positions atomiques et des coefficients de température isotropes a conduit à une valeur de l'indice résiduel *R* égale à 0,067 pour 1000 réflexions de  $F_{\text{obs}} \geq 5\% F_{\text{max obs}}$ .

Dans la sous-maille, la structure peut être décrite comme un empilement suivant l'axe *c* de bipyramides pentagonales constituées d'atomes de fluor et reliées entre elles par leurs sommets. Un atome de lutecium occupe le centre de chacun de ces volumes. Suivant le plan équatorial *xOy*, ces bipyramides forment une couche en s'assemblant soit par une arête, soit par un sommet. La superposition des couches fait apparaître parallèlement à l'axe *c* des tunnels de deux types, les uns inoccupés de section triangulaire, les autres de section hexagonale, dans lesquels se placent les atomes de rubidium.

### Etude de la maille réelle

Partant des positions obtenues dans le groupe *Pmam*, nous avons pu placer les atomes de rubidium Rb(1) et Rb(2) respectivement dans les sites 4(*a*) et 4(*b*) du groupe *Acam*, les atomes de lutecium Lu(1) dans les sites 8(*e*) et Lu(2) dans les sites 16(*g*). Les atomes de fluor se placent de la façon suivante: F(1), F(2), F(3) en positions générales 16(*g*), F(4) dans les sites 8(*e*), F(5), F(6) et F(7) dans les sites 8(*f*).

Des cycles d'affinement sur les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes se traduisent par une valeur de l'indice *R* égale à 0,11 pour 1399 réflexions de  $F_{\text{obs}} \geq 1,5\% F_{\text{max obs}}$ .

N'ayant pas à notre disposition un programme de correction d'extinction primaire et secondaire, nous

avons limité la valeur du facteur de structure observé à 70% du facteur de structure maximum, obtenant ainsi un indice résiduel égal à 0,09 pour 1326 réflexions de  $F_{\text{obs}} \geq 2,15\% F_{\text{max}}$ . Cette valeur s'est abaissée à 0,078 après introduction des coefficients thermiques anisotropes sur les atomes de rubidium et de lutecium.\*

Le Tableau 1 regroupe les paramètres atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotropes et équivalents.

Les réflexions de surstructure proviennent essentiellement de l'écart des atomes de fluor au plan des couches de bipyramides pentagonales [en particulier la cote

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36182: 11 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs de température équivalents ou isotropes ( $\text{\AA}^2$ )*

Les écarts-type figurent entre parenthèses.  
 $B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$

Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}$ ou $B_{\text{iso}}$
Rb(1)	4( <i>a</i> )	0	0	1,4 (4)
Rb(2)	4( <i>b</i> )	0	$\frac{1}{2}$	3,6 (8)
Lu(1)	8( <i>e</i> )	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{4}$	0,3 (1)
Lu(2)	16( <i>g</i> )	0,1133 (1)	0,2458 (2)	0,3 (1)
F(1)	16( <i>g</i> )	-0,0122 (10)	0,226 (2)	1,0 (0,2)
F(2)	16( <i>g</i> )	0,1262 (14)	0,223 (5)	2,2 (0,4)
F(3)	16( <i>g</i> )	0,1735 (11)	0,308 (2)	1,3 (0,2)
F(4)	8( <i>e</i> )	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	1,4 (0,3)
F(5)	8( <i>f</i> )	0,2730 (19)	0,005 (2)	1,2 (0,4)
F(6)	8( <i>f</i> )	0,106 (3)	0	1,4 (0,6)
F(7)	8( <i>f</i> )	0,391 (4)	0	2,2 (1,0)

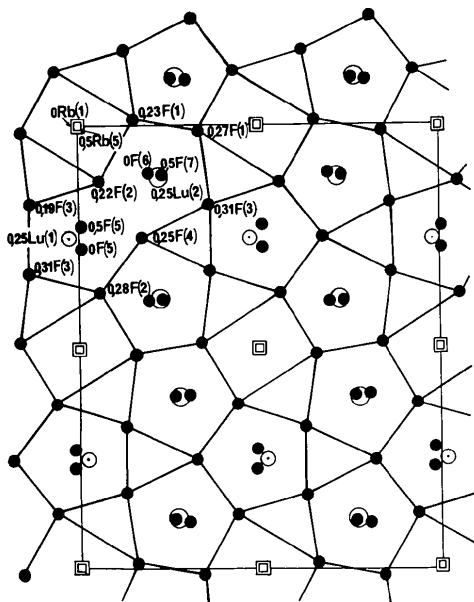


Fig. 1. Projection sur le plan *xOy* de l'assemblage en couches des bipyramides pentagonales. Les écarts-type sont 0,01  $\text{\AA}$ .

$z = 0,308 (2)$  de l'atome F(3)]. En effet, la contribution des atomes de fluor aux réflexions de surstructure est prépondérante alors que celle des atomes lourds l'est pour les réflexions fondamentales.

La Fig. 1 représente l'assemblage en couches de bipyramides pentagonales en projection sur le plan *xOy*. Il est constitué à partir de deux atomes de lutecium indépendants.

Les atomes Lu(1) et Lu(2) situés dans les sites 8(*e*) et les sites de position générale 16(*g*) sont liés les uns et les autres à sept atomes de fluor: avec des distances Lu—F comprises entre 2,14 (1) et 2,38 (2)  $\text{\AA}$  pour les premiers et 2,11 (1) et 2,28 (1)  $\text{\AA}$  pour les seconds. Les polyèdres de coordination sont des bipyramides pentagonales qui, dans le cas particulier des atomes de lutecium (I), présentent un axe binaire parallèle à l'axe *b*.

Les distances interatomiques et les écarts-type notés entre parenthèses sont rassemblés dans le Tableau 2.

Tableau 2. *Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) avec les écarts-type entre parenthèses*

Rb(1)—F(1)	2,84 (2)	Rb(2)—F(1)	3,13 (2)
Rb(1)—F(1 <sup>i</sup> )	2,84 (2)	Rb(2)—F(1 <sup>i</sup> )	3,13 (2)
Rb(1)—F(1 <sup>ii</sup> )	2,84 (2)	Rb(2)—F(1 <sup>ii</sup> ) <sup>i</sup>	3,13 (2)
Rb(1)—F(1 <sup>iii</sup> )	2,84 (2)	Rb(2)—F(1 <sup>iii</sup> ) <sup>i</sup>	3,13 (2)
Rb(1)—F(2)	2,88 (3)	Rb(2)—F(2)	3,20 (3)
Rb(1)—F(2 <sup>i</sup> )	2,88 (3)	Rb(2)—F(2 <sup>i</sup> )	3,20 (3)
Rb(1)—F(2 <sup>ii</sup> )	2,88 (3)	Rb(2)—F(2 <sup>ii</sup> ) <sup>i</sup>	3,20 (3)
Rb(1)—F(2 <sup>iii</sup> )	2,88 (3)	Rb(2)—F(2 <sup>iii</sup> ) <sup>i</sup>	3,20 (3)
Rb(1)—F(6)	3,11 (4)		
Rb(1)—F(6 <sup>i</sup> )	3,11 (4)		
Lu(1)—F(5) <sup>i</sup>	2,14 (1)	Lu(2)—F(6)	2,11 (1)
Lu(1)—F(5 <sup>xi</sup> )	2,14 (1)	Lu(2)—F(7 <sup>vi</sup> )	2,15 (1)
Lu(1)—F(3 <sup>vi</sup> ) <sup>vi</sup>	2,15 (2)	Lu(2)—F(3)	2,16 (2)
Lu(1)—F(3 <sup>viii</sup> ) <sup>iii</sup>	2,15 (2)	Lu(2)—F(2)	2,19 (2)
Lu(1)—F(2 <sup>iii</sup> ) <sup>iv</sup>	2,17 (2)	Lu(2)—F(1)	2,21 (2)
Lu(1)—F(2 <sup>xi</sup> )	2,17 (2)	Lu(2)—F(1 <sup>ix</sup> )	2,21 (2)
Lu(1)—F(4 <sup>iii</sup> ) <sup>iv</sup>	2,38 (2)	Lu(2)—F(4)	2,28 (1)
F(1)—F(1 <sup>ix</sup> )	2,46 (3)	F(5)—F(3 <sup>viii</sup> ) <sup>vii</sup>	2,90 (3)
F(1)—F(2)	2,56 (3)	F(5)—F(4)	3,14 (3)
F(1)—F(3 <sup>ix</sup> )	2,63 (2)	F(5)—F(2)	3,11 (4)
F(1)—F(6)	2,73 (3)	F(5)—F(3 <sup>vi</sup> ) <sup>iii</sup>	3,27 (3)
F(1)—F(7 <sup>iv</sup> ) <sup>i</sup>	2,84 (5)	F(6)—F(4)	3,14 (3)
F(2)—F(4)	2,51 (3)	F(6)—F(1 <sup>ix</sup> )	3,34 (3)
F(2)—F(6)	2,61 (4)	F(6)—F(3)	3,60 (3)
F(2)—F(3 <sup>vi</sup> ) <sup>iii</sup>	2,68 (3)	F(7)—F(4)	3,17 (5)
F(2)—F(5 <sup>xi</sup> )	2,94 (4)	F(7)—F(1 <sup>xiii</sup> )	3,18 (4)
F(3)—F(7)	2,61 (5)	F(7)—F(2 <sup>xii</sup> )	3,26 (5)
F(3)—F(3 <sup>xiii</sup> )	2,64 (3)		
F(3)—F(4)	2,83 (3)		

#### Code de symétrie

(i) $\bar{x}, \bar{y}, z$	(viii) $x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$	(I) $-a$
(ii) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(ix) $\bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$	(II) $+b$
(iii) $x, y, \bar{z}$	(x) $x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$	(III) $-b$
(iv) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$	(xi) $\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z$	(IV) $+c$
(v) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$	(xii) $\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} - z$	(VI) $-b - c$
(vi) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$	(xiii) $\frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z$	(VII) $-b - c$
(vii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$		

Le Tableau 3 regroupe les valeurs des angles F—Lu—F concernant les bipyramides pentagonales. Notons que l'écart à 90° pour les dix angles de valence F—Lu—F, où l'un des ions fluor est un sommet d'une bipyramide et l'autre appartient à la base de la bipyramide, est plus grand lorsqu'intervient l'ion fluor F(3). De même les valeurs des angles F—Lu—F du pentagone de base s'écartent de la valeur théorique de 72° et sont compris entre 66,8 (6) et 76,6 (8)° pour le cation Lu(1) et 67,5 (7) et 79,1 (7)° pour le cation Lu(2).

D'autre part, les angles Lu—F—Lu correspondant à deux bipyramides appartenant à deux couches successives selon l'axe *c*, c'est-à-dire ayant un sommet en commun, sont respectivement égaux à 160 (2)° lorsqu'il s'agit des atomes de lutecium Lu(1) et 157 (2) et 175 (3)° lorsqu'il s'agit des atomes Lu(2).

Les tunnels formés par l'assemblage des bipyramides sont occupés par deux atomes de rubidium indépendants. L'atome de rubidium Rb(2) est lié à huit atomes de fluor avec quatre distances Rb—F égales à 3,13 (2) Å et quatre distances égales à 3,20 (3) Å. Le polyèdre de coordination est un parallélépipède rectangle légèrement déformé. L'atome de rubidium Rb(1) est lié à dix atomes de fluor avec quatre distances Rb—F égales à 2,84 (2) Å, quatre égales à 2,88 (3) Å et deux égales à 3,11 (4) Å. Le polyèdre de coordination est également un parallélépipède rectangle déformé mais de dimensions plus petites et qui, en outre, est chapeauté sur deux de ses faces. Les polyèdres de coordination sont liés par une face rectangulaire et déterminent des files parallèles à l'axe *c* selon une séquence [Rb(1)—F<sub>10</sub>] [Rb(2)—F<sub>8</sub>]. La Fig. 2 représente le mode d'empilement des cavités occupées par les atomes de rubidium.

Le composé  $\beta$ -RbLu<sub>3</sub>F<sub>10</sub> représente un type structural nouveau, très différent de ceux connus jusqu'alors pour les phases  $M\text{Ln}_3\text{F}_{10}$  (Ln = Y ou lanthanide): KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> cubique (Pierce & Hong, 1973),  $\beta$ -KYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> hexagonal (Aléonard, Guitel, Le Fur & Roux, 1976),  $\beta$ -KEr<sub>3</sub>F<sub>10</sub> monoclinique (Aléonard, Guitel & Roux, 1978) mais à rapprocher par contre de celui de RbIn<sub>3</sub>F<sub>10</sub> (Champarnaud-Mesjard, Mercurio & Frit, 1977). Dans ce dernier on observe également des tunnels de section hexagonale, mais délimités par deux types de polyèdres de l'indium, des octaèdres et des bipyramides pentagonales.

Il faut remarquer la coordinence 7 du lutecium, inhabituelle pour une terre rare, seulement rencontrée jusqu'alors pour le samarium dans K<sub>2</sub>SmF<sub>5</sub> (Bochkova, Saf'yanov, Kuz'min & Belov, 1973) et l'euporium dans K<sub>2</sub>EuF<sub>5</sub> (Arbus, Picard, Fournier & Cousseins, 1977), encore que le polyèdre de coordination ait une géométrie différente (octaèdre chapeauté). Ce type structural nouveau est également caractérisé par une coordinence particulière des atomes alcalins (8 et 10) par rapport aux autres phases  $M\text{Ln}_3\text{F}_{10}$  connues (15 ou 16). L'étude de la

Tableau 3. Angles interatomiques avec les écarts-type entre parenthèses (°)

F(3 <sup>vi</sup> ) <sup>vi</sup> —Lu(1)—F(3 <sup>viii</sup> ) <sup>iii</sup>	75,5 (0,9)
F(3 <sup>vi</sup> ) <sup>vi</sup> —Lu(1)—F(2 <sup>xi</sup> )	76,6 (0,8)
F(3 <sup>viii</sup> ) <sup>iii</sup> —Lu(1)—F(2 <sup>iii</sup> ) <sup>iv</sup>	76,6 (0,8)
F(2 <sup>iii</sup> ) <sup>iv</sup> —Lu(1)—F(4 <sup>iii</sup> ) <sup>iv</sup>	66,8 (0,6)
F(2 <sup>xi</sup> )—Lu(1)—F(4 <sup>iii</sup> ) <sup>iv</sup>	66,8 (0,6)
F(5 <sup>iv</sup> ) <sup>iv</sup> —Lu(1)—F(3 <sup>viii</sup> ) <sup>iii</sup>	84,8 (0,9)
F(5 <sup>iv</sup> ) <sup>iv</sup> —Lu(1)—F(2 <sup>iii</sup> ) <sup>iv</sup>	92,2 (1,3)
F(5 <sup>iv</sup> ) <sup>iv</sup> —Lu(1)—F(2 <sup>xi</sup> )	85,8 (1,3)
F(5 <sup>iv</sup> ) <sup>iv</sup> —Lu(1)—F(4 <sup>iii</sup> ) <sup>iv</sup>	87,5 (0,8)
F(5 <sup>iv</sup> ) <sup>iv</sup> —Lu(1)—F(3 <sup>vi</sup> ) <sup>vi</sup>	99,1 (0,9)
F(3)—Lu(2)—F(1 <sup>ix</sup> )	73,8 (0,6)
F(3)—Lu(2)—F(4)	79,1 (0,7)
F(2)—Lu(2)—F(1)	71,0 (0,7)
F(2)—Lu(2)—F(4)	68,3 (0,8)
F(1)—Lu(2)—F(1 <sup>ix</sup> )	67,5 (0,7)
F(6)—Lu(2)—F(1)	78,4 (1,2)
F(6)—Lu(2)—F(1 <sup>ix</sup> )	100,9 (1,2)
F(6)—Lu(2)—F(3)	115,0 (1,2)
F(6)—Lu(2)—F(4)	91,0 (1,1)
F(6)—Lu(2)—F(2)	97,3 (1,8)
F(7)—Lu(2)—F(1)	93,7 (1,6)
F(7)—Lu(2)—F(1 <sup>ix</sup> )	81,2 (1,6)
F(7)—Lu(2)—F(3)	74,8 (1,6)
F(7)—Lu(2)—F(4)	91,3 (1,6)
F(7)—Lu(2)—F(2)	97,3 (1,8)

Même code de symétrie que le Tableau 2.

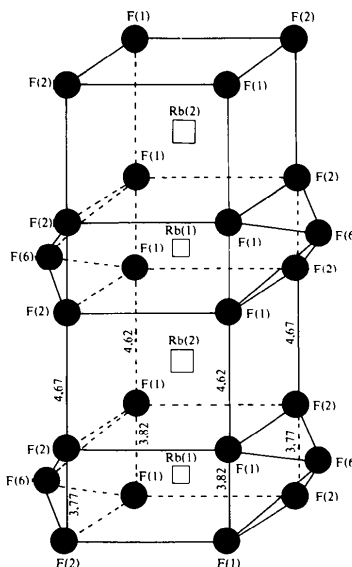


Fig. 2. Mode d'empilement des cavités occupées par les atomes de rubidium. (Distances en Å.)

fluorescence de l'euporium divalent dans les phases de cette stoechiométrie montre que des propriétés de luminescence très particulières sont attachées à la faible coordinence du rubidium dans le composé  $\beta$ -RbLu<sub>3</sub>F<sub>10</sub>. Ce travail fera l'objet d'une publication ultérieure.

## Références

- ALÉONARD, S., GUITEL, J. C., LE FUR, Y. & ROUX, M. T. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3227–3235.
- ALÉONARD, S., GUITEL, J. C. & ROUX, M. T. (1978). *J. Solid State Chem.* **24**, 331–344.
- ARBUS, A., FOURNIER, M. T., PICAUD, B., BOULON, G. & VÉDRINE, A. (1980). *J. Solid State Chem.* **31**, 11–21.
- ARBUS, A., PICAUD, B., FOURNIER, M. T. & COUSSEINS, J. C. (1977). *C. R. Acad. Sci.* **284**, 129–132.
- BOCHKOVA, R. I., SAF'YANOV, YU.N., KUZ'MIN, E. A. & BELOV, N. V. (1973). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **212**, 2, 357.
- CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C., MERCURIO, D. & FRIT, B. (1977). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 947.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1965). Tome I. Birmingham: Kynoch Press.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- PIERCE, J. N. & HONG, H. Y. P. (1973). Proc. Rare Earth Conference, Carefree, Arizona, p. 527.
- VÉDRINE, A., BOUTONNET, R. & COUSSEINS, J. C. (1973). *C. R. Acad. Sci.* **227**, 1129–1132.
- VÉDRINE, A., BOUTONNET, R., SABATIER, R. & COUSSEINS, J. C. (1975). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 445–448.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 79–82

Structure du Pentasulfure d'Europium et d'Etain  $\text{Eu}_2\text{SnS}_5$ 

PAR S. JAULMES, M. JULIEN-POUZOL, P. LARUELLE ET M. GUITTARD

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS n° 200 (Laboratoire de Physique), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris–Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 29 septembre 1980, accepté le 15 juin 1981)

## Abstract

$\text{Eu}_2\text{SnS}_5$  crystallizes in the orthorhombic system, space group  $Pmcb$  with  $a = 4.100$  (1),  $b = 15.621$  (3),  $c = 11.507$  (2) Å,  $Z = 4$ ,  $d_m = 5.15$ ,  $d_x = 5.11$  Mg m<sup>-3</sup>. The structure has been solved by direct methods and refined by a least-squares procedure to a final  $R$  value of 0.051 for 1086 reflexions collected on an automatic four-circle diffractometer (Mo  $K\alpha$ ). The Sn atoms are located in sulphur tetrahedra, and the Eu<sup>II</sup> atoms are nine-coordinated. Three S atoms form a polysulphide anion,  $\text{S}_3^{2-}$ .

## Introduction

Au cours de l'étude du système Eu–Sn–S, Flahaut, Laruelle, Guittard, Jaulmes, Julien-Pouzol & Lavenant (1979) ont isolé quatre phases ternaires nouvelles. Deux d'entre elles appartiennent au système EuS–SnS<sub>2</sub> et ont pour formule  $\text{Eu}_2\text{SnS}_4$  et  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ . Ce sont des dérivés de l'euporium divalent, ainsi que le prouvent les résultats concordants fournis par l'étude de la structure de  $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$  (Jaulmes & Julien-Pouzol, 1977b) et par l'isotypie des dérivés correspondants obtenus en remplaçant l'euporium par le strontium (Guittard, Lavenant & Palazzi, 1978). Deux autres phases ont été

obtenues qui correspondent à des teneurs en soufre plus élevées que celles du système EuS–SnS<sub>2</sub>: elles se trouvent à l'intérieur du triangle EuS–S–SnS<sub>2</sub>. Dans ces conditions, il est possible que l'euporium y présente les valences II et III. Leur composition n'a pu être établie que par l'étude complète de la structure. La première de ces phases, de formule  $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ , fait intervenir deux atomes Eu<sup>III</sup> et trois atomes Eu<sup>II</sup> situés sur des sites bien différenciés de la structure (Jaulmes & Julien-Pouzol, 1977a). La seconde phase ternaire est décrite ici: elle a pour composition  $\text{Eu}_2\text{SnS}_5$ . Elle peut être préparée par union directe de EuS, S et SnS<sub>2</sub> en proportions convenables, en ampoule scellée, sous vide à 1173 K. Une phase isotype a été obtenue en remplaçant EuS par SrS.

## Données expérimentales

Un monocristal de  $\text{Eu}_2\text{SnS}_5$  de couleur brun-noir de forme allongée a été isolé de la préparation.

Les extinctions systématiques:  $k = 2n + 1$  pour les réflexions  $hk0$ ;  $l = 2n + 1$  pour les réflexions  $h0l$ , conduisent à deux groupes spatiaux:  $Pmcb$  et  $P2cb$ . La répartition statistique des facteurs de structure normalisés, en fonction de leur intensité est cohérente avec le groupe centrosymétrique.