

Etude Structurale de l'Oxyfluorure d'Indium

PAR MARCUS VLASSE, JEAN-CLAUDE MASSIES ET BERT L. CHAMBERLAND*

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S.,
351 cours de la Libération, 33405-Talence, France

(Reçu le 16 Novembre 1972, accepté le 24 Novembre 1972)

The structure of indium oxyfluoride InOF has been determined by single-crystal diffraction methods. The orthorhombic unit cell with $a = 8.356 \pm 0.005$, $b = 10.186 \pm 0.005$, $c = 7.039 \pm 0.005$ Å, contains sixteen formula units of InOF in space group *Fddd*. The structure was solved by Patterson and Fourier techniques and refined by full-matrix least-squares analysis to an *R* value of 0.059. The indium atom is found to be in a distorted octahedral coordination with an ordered arrangement of oxygen and fluorine atoms. The In-(O,F) octahedra are joined together by edges and corners to form a loose three-dimensional network structure.

Introduction

L'intérêt porté aux propriétés des oxyfluorures de type MOF, dans lesquels M est un élément 3*d*, 4*d*, 5*d* ou des terres rares, nous a amené à entreprendre l'étude structurale de ceux de ces composés dont la structure n'était pas connue.

Les oxyfluorures MOF décrits jusqu'ici dérivent de manière simple ou complexe des types rutile ou fluorine. C'est ainsi que les oxyfluorures de terres rares possèdent à haute température une structure fluorine dans laquelle les atomes d'oxygène et de fluor sont distribués de façon statistique dans les sites anioniques (Zachariasen, 1951). A basse température, ils cristallisent dans une forme rhomboédrique qui est une distorsion de la structure fluorine, correspondant à une distribution ordonnée des oxygènes et des fluors (Mann & Bevan, 1970). Les oxyfluorures TiOF, VOF, FeOF comportent une structure rutile (Hagenmuller, Portier, Cadiou & de Pape, 1965), (Chamberland, Sleight & Cloud, 1970), tandis que ScOF possède une structure de type baddeleyite (Holmberg, 1966).

Plus récemment, une étude effectuée au laboratoire a montré que la structure de TlOF est apparentée à celle de la fluorine mais avec une maille double due à la distorsion des polyèdres de coordination des atomes de thallium (Vlasse, Grannec & Portier, 1972).

La détermination de la structure de InOF était une étape logique dans l'étude comparative des composés de type MOF, vu la taille de l'indium intermédiaire entre celle des ions trivalents 3*d* et terres rares. Chamberland & Babcock (1967) ainsi que Grannec, Portier, de Pape & Hagenmuller (1967), qui ont préparé InOF et étudié ses propriétés, n'en avaient pas proposé de structure.

Partie expérimentale

Les monocristaux d'oxyfluorure d'indium InOF ont été obtenus par interaction de In₂O₃ et InF₃ en proport-

ions stoechiométriques à 1000°C en tube de platine sous pression de 65 kb environ (Chamberland & Babcock, 1967).

Une étude préliminaire indiquait une symétrie de Laue *mmm*. Les conditions d'existence déterminées à partir de clichés relatifs aux plans zéro, un et deux, obtenus par les méthodes de Weissenberg et de Buerger, sont pour *hkl*: $h+k$, $k+l$, $l+h=2n$, *Ok*l: $k+l=4n$, *h*0l: $h+l=4n$, *hk*0: $h+k=4n$. Ces conditions sont compatibles avec le groupe spatial *Fddd*.

Les paramètres de la maille ont été obtenus sur clichés de Guinier et de précession, ainsi qu'à l'aide d'un diffractomètre automatique. Un calcul d'affinement par une méthode des moindres carrés donne les résultats suivants:

$$a = 8,356 \pm 0,005; \quad b = 10,186 \pm 0,005; \quad c = 7,039 \pm$$

0,005 Å. La masse volumique mesurée ($d_{\text{exp}} = 6,60 \pm 0,01$ g cm⁻³) est en accord avec la masse volumique calculée ($d_{\text{calc}} = 6,64$ g cm⁻³) pour un nombre de motifs par maille $Z = 16$. La déviation moyenne sur les valeurs observées des paramètres de la maille a été prise comme écart-type.

Un petit cristal en forme d'octaèdre irrégulier, de dimension moyenne 0,1 mm, a été retenu pour l'enregistrement des données de diffraction. Il était réglé selon l'axe *b* et les intensités ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius trois-cercles opérant avec la radiation monochromatique Mo *K*α ($\lambda = 0,7107$ Å) jusqu'à $\theta = 60^\circ$ (balayage $\theta - 2\theta$). L'intensité du fond continu a été mesurée de part et d'autre des réflexions observées durant la moitié du temps de balayage. Une réflexion était considérée comme observée si le comptage net était deux fois plus intense que la déviation standard. Au total 822 réflexions ayant une intensité significative supérieure à zéro ont été mesurées. Ces enregistrements ont été corrigés des effets de Lorentz-polarisation, mais non d'absorption ($\mu t = 1,1$). Du fait de cette absorption, certaines réflexions sont entachées d'une erreur que nous estimons à 5%.

* Adresse actuelle: Chemistry Department, University of Connecticut, Storrs, Connecticut, U.S.A.

Détermination et affinement de la structure

Le groupe $Fddd$ possède cinq sites à 16 positions équivalentes $16(g)$, $16(f)$, $16(e)$, $16(d)$, $16(c)$ dont deux sont identiques au choix de l'origine près [$16(d)$, $16(c)$]. De ce fait, il reste 4 sites à 16 positions et 2 sites à 8 positions possibles pour les atomes d'indium, de fluor et d'oxygène.

L'occupation exclusive des positions $16(g)$, $16(f)$, $16(e)$, $8(b)$ et $8(a)$ entraîne l'apparition d'une condition spéciale pour les réflexions hkl : $h+k+l=2n+1$ ou $4n$. En fait, un certain nombre de réflexions observées ne respecte pas cette règle. Cependant, leur petit nombre et leur intensité indiquent que les positions $16(d)$ ou $16(c)$ sont occupées par des atomes d'oxygène ou de fluor.

Les positions de l'indium, de l'oxygène et du fluor ont été déterminées à partir d'un calcul tridimensionnel de la fonction de Patterson. A ce stade de la détermination de la structure aucune distinction n'a été faite entre atomes d'oxygène et de fluor. Les vecteurs In-In et In-(O, F) indiquent que les atomes d'indium occupent les sites $16(e)$, $(x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ et les atomes (O, F) les sites $16(f)$, $(\frac{1}{8}, y, \frac{1}{8})$ et $16(d)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Un calcul de facteurs de structure effectué avec $x \approx 0,325$ et $y \approx 0,255$ donne une valeur du facteur de reliabilité R :

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 0,085.$$

Plusieurs cycles d'affinement isotrope aboutissent à une valeur de R égale à 0,077. Une synthèse de Fourier ne

Tableau 1. Valeurs finales des paramètres positionnels et thermiques pour InOF

Les écarts-type portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses, le facteur d'agitation thermique est égal à :

$$\exp[-10^{-4}(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$$

et les contraintes imposées au β_{ij} sont: $\beta_{12}(\text{In}) = \beta_{13}(\text{In}) = 0$, $\beta_{12}(\text{O}) = \beta_{23}(\text{O}) = 0$.

	Position	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
In	$16(e)$	0,3258 (1)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	4 (0)	5 (0)	11 (0)	0	0	3 (0)
O	$16(f)$	$\frac{1}{8}$	0,2618 (6)	$\frac{1}{8}$	13 (4)	9 (3)	13 (5)	0	2 (0)	0
F	$16(d)$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	53 (9)	29 (6)	80 (13)	28 (6)	14 (9)	-19 (7)

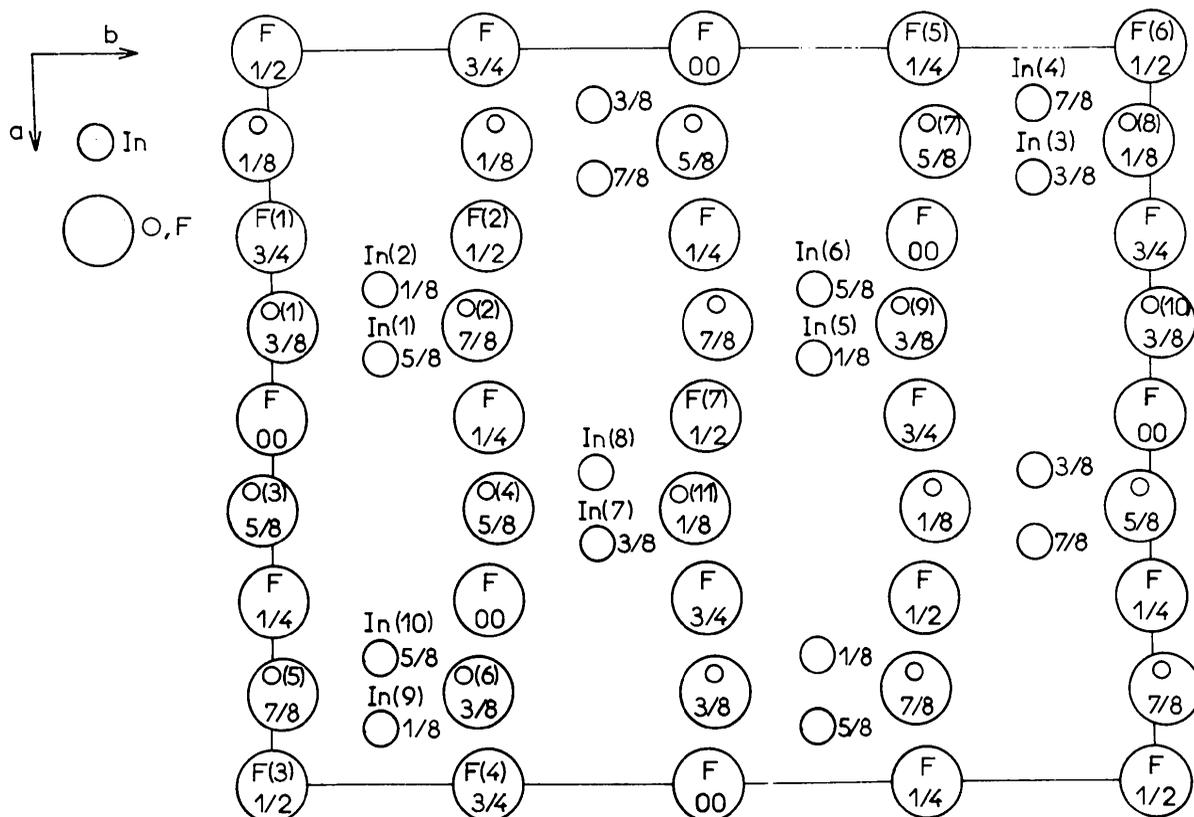


Fig. 1. Projection de la structure de InOF sur le plan (001).

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés de InOF

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	
4	0	0	1419	1243	9	1	13	410	394	17	1	3	802	815	2	2	12	1311	1332	3	3	5	1754	1664	
8	0	0	1478	1665	13	1	13	522	565	19	1	3	876	991	4	2	12	1410	1423	5	5	5	1951	1801	
12	0	0	1671	1670	1	1	11	965	478	1	1	1	1088	969	10	2	12	1749	1367	7	3	5	1754	1636	
14	0	0	1710	910	3	1	11	1000	910	3	1	1	1761	1776	14	2	12	1418	417	9	3	5	431	351	
20	0	0	1172	1286	5	1	11	1240	1224	7	1	1	1646	7	1	1	1332	1362	11	1	1	1332	289		
2	0	2	2790	2872	7	1	11	882	846	9	1	1	747	622	4	2	14	402	413	13	3	5	1001	941	
2	0	2	1377	1196	9	1	11	476	442	11	1	1	809	521	0	2	14	933	958	15	3	5	993	987	
10	0	2	2376	2676	11	1	11	235	266	13	1	1	994	2	2	16	865	926	17	3	5	875	994		
14	0	2	806	797	13	1	11	1205	654	15	1	1	1205	1215	6	2	16	246	279	19	3	5	302	312	
18	0	2	924	939	15	1	11	816	862	17	1	1	849	875	1	3	17	230	196	1	3	3	312	243	
4	0	4	1846	1753	1	1	9	522	464	19	1	1	425	422	1	3	15	221	183	3	3	3	1927	2020	
8	0	4	1927	1896	3	1	9	1110	1036	2	2	2	3569	3811	3	1	15	748	776	9	3	3	2052	2164	
12	0	4	1427	1364	5	1	9	1601	1522	6	2	0	1029	855	5	3	15	733	764	7	3	3	1898	1849	
16	0	4	1411	1411	7	1	9	1132	1043	8	2	0	2196	2302	7	3	15	674	693	9	3	3	490	420	
2	0	6	1961	2063	9	1	9	650	525	9	1	9	650	525	9	1	9	650	525	9	1	9	650	525	
6	0	6	1050	902	11	1	9	410	362	18	2	0	1010	1052	1	3	13	244	241	13	3	3	1102	1041	
10	0	6	2058	2098	13	1	9	709	701	0	2	2	3810	4328	3	3	13	861	852	15	3	3	1022	1036	
14	0	6	795	1228	15	1	9	941	956	2	2	2	888	709	5	3	13	941	945	17	3	3	935	941	
18	0	6	830	859	17	1	9	650	685	4	2	2	1347	1163	7	3	13	909	868	19	3	3	341	319	
0	0	8	2534	2728	1	1	7	663	561	6	2	2	468	308	13	3	13	588	639	1	3	1	1078	954	
4	0	8	887	771	3	1	11	1007	1192	8	2	2	2066	2192	8	2	13	2066	2192	1	3	1	2803	2938	
8	0	8	1292	1233	5	1	7	1875	1815	10	2	2	174	144	3	3	11	1057	1036	5	3	1	1745	1696	
12	0	8	1291	1276	7	1	7	1392	1247	12	2	2	1738	1701	5	3	11	1145	1107	7	3	1	1745	1696	
16	0	8	434	434	9	1	7	591	511	16	2	2	378	335	7	3	11	1057	1015	9	3	1	1692	1570	
2	0	10	1440	1397	11	1	7	471	414	20	2	2	2108	2108	9	1	11	340	310	1	3	1	1265	1264	
6	0	10	699	627	13	1	7	805	789	2	2	2	2760	2933	13	3	11	703	725	13	3	1	1165	1129	
10	0	10	1613	1677	15	1	7	1042	1036	4	2	2	925	754	15	3	11	668	740	15	3	1	1165	1129	
14	0	10	562	577	17	1	7	734	747	10	2	2	208	2024	15	3	11	668	740	15	3	1	1165	1129	
0	0	12	1898	1714	1	1	5	1193	1055	14	2	2	4	676	629	3	3	9	1384	1293	19	3	1	271	304
4	0	12	767	705	3	1	5	1755	1755	18	2	2	996	1012	5	3	9	1309	1217	0	4	0	2545	2928	
8	0	12	1046	1043	5	1	5	1913	1913	2	2	2	2737	2737	8	4	9	1170	1170	6	4	0	444	429	
12	0	12	849	923	7	1	5	1404	1259	2	2	2	962	292	9	3	9	435	364	8	4	0	2245	2555	
2	0	14	933	948	9	1	5	854	705	4	2	2	1062	117	11	3	9	210	157	12	4	0	1732	1716	
6	0	14	458	422	11	1	5	488	388	11	2	2	179	158	13	3	9	900	869	16	4	0	244	203	
10	0	14	1141	1226	13	1	5	979	921	8	2	2	1818	1706	15	3	9	860	860	20	4	0	1024	1137	
0	0	16	1207	1253	15	1	5	1174	1160	12	2	2	1554	1510	17	3	9	663	724	2	4	2	3363	3613	
4	0	16	363	328	17	1	5	719	777	16	2	2	30	30	1	3	7	551	472	6	4	2	710	566	
1	1	15	345	313	19	1	5	367	377	2	2	2	1840	1805	3	3	7	207	201	10	2	2	1207	1162	
3	1	15	607	623	1	1	3	1529	1500	6	2	8	630	536	5	3	7	1517	1432	14	4	2	573	506	
5	1	15	845	844	3	1	3	2035	2194	10	2	8	1744	1733	7	3	7	1390	1246	18	4	2	1059	1105	
7	1	15	335	364	5	1	3	1565	1565	14	2	2	325	282	2	2	7	497	432	10	4	2	3025	3456	
9	1	15	339	360	7	1	3	1916	1381	0	2	10	1838	1893	11	3	7	261	266	2	4	4	140	150	
1	1	13	430	391	9	1	3	904	768	4	2	10	634	592	13	3	7	965	925	4	4	4	517	353	
3	1	13	794	794	11	1	3	1364	1364	6	2	10	1364	1364	15	3	7	904	965	8	4	4	1914	1868	
5	1	13	1025	1034	13	1	3	1064	974	12	2	10	1166	1264	17	3	7	803	828	12	4	4	178	178	
7	1	13	717	726	15	1	3	1255	1231	16	2	10	217	247	1	3	5	393	314	16	4	4	243	272	
15	5	9	819	857	4	6	2	1332	1122	7	7	11	745	723	13	7	1	860	845	1	9	11	498	454	
3	5	7	673	598	6	2	2	360	237	9	7	11	518	471	15	7	1	1118	1136	3	9	11	895	844	
5	5	7	1524	1433	8	2	2	1843	1769	11	7	11	518	471	15	7	1	1118	1136	3	9	11	895	844	
7	5	7	1513	1403	10	2	2	186	126	13	7	11	510	546	19	7	1	429	427	7	11	11	848	827	
9	5	7	1364	1188	12	2	2	1562	1530	1	7	11	583	513	4	8	0	1040	844	9	11	11	340	315	
11	5	7	647	637	14	2	2	437	386	3	7	11	932	822	11	11	1	1211	1111	11	11	11	340	315	
13	5	7	224	203	16	2	2	2090	2258	5	7	9	1472	1423	12	8	0	1523	1506	13	9	11	617	666	
15	5	7	951	918	18	2	2	890	738	7	7	9	1064	985	16	8	0	489	456	1	9	9	330	295	
17	5	7	2083	2097	19	2	2	2083	2097	9	7	9	352	331	6	8	2	1015	840	3	9	9	1083	1094	
19	5	7	709	752	21	2	2	662	632	11	7	9	843	663	10	8	2	2021	2118	7	9	9	949	899	
1	5	5	443	363	10	6	4	844	899	13	7	9	843	663	10	8	2	2021	2118	7	9	9	949	899	
3	5	5	1645	1548	12	6	4	622	2605	15	7	9	843	663	10	8	2	2021	2118	7	9	9	949	899	
5	5	5	1926	1848	14	6	4	22	2	17	7	1494	1494	13	8	2	174	174	13	9	9	483	401		
7	5	5	1562	1427	16	6	4	1043	891	3	7	7	1165	1058	0	8	4	2479	2622	15	9	9	795	845	
9	5	5	476	416	18	6	4	233	198	5	7	7	1697	1599	4	8	4	1393	1264	1	9	7	524	436	
11	5	5	328	328	20	6	4	1007	1024	7	7	7	1204	1067	8	4	4	1151	1024	12	10	2	1494	1495	
13	5	5	918	882	22	6	4	1366	1338	9	7	7	62	576	12	8	4	1207	1266	5	9	7	1532	1454	
15	5	5	1032	1020	24	6	4	342	338	11	7	7	520	461	16	8	4	397	356	7	9	7	1267	1140	
17	5	5	965	945	26	6	4	1666	1666	13	7	7	73	62	18	8	4	136	1109	9	9	7	1151	1024	
19	5	5	277	298	28	6	4	707	624	15	7	7	963	985	6	8	6	856	728	11	9	7	306		

règle pas d'autres pics de densité électronique que ceux des atomes placés ci-dessus.

A ce stade, on note que certaines réflexions intenses d'indices faibles sont très affectées par l'extinction. Une correction d'extinction secondaire a été effectuée utilisant la formule de Zachariasen (1963): $I_{\text{corr}} \approx I_o(1 + gI_c)$ où I_{corr} est l'intensité corrigée de l'extinction, I_o et I_c les intensités respectivement observée et calculée et g est une constante déterminée empiriquement; sa valeur est choisie égale à $3,08 \times 10^{-6}$.

Ultérieurement, un affinement de paramètres, avec des facteurs d'agitation thermique anisotropes, a été effectué jusqu'à une valeur finale de R égale à 0,059. La délimitation des positions des atomes d'oxygène et de fluor a été réalisée en considérant les réflexions de type $h, k, l = 4n + 2$ pour lesquelles les atomes en position $16(d)$ sont seuls à apporter une contribution.

Les facteurs de structure de ces réflexions (au nombre de 18), calculés en plaçant tour à tour les atomes d'oxygène et de fluor en position $16(d)$, ont été comparés. Le calcul d'un facteur de reliabilité partiel pour ces 18 réflexions conduit aux valeurs $R_F = 0,05$ lorsque le site $16(d)$ est occupé par les atomes de fluor et $R_O = 0,16$ lorsqu'il est occupé par les atomes d'oxygène. Ce résultat était corroboré par les distances In-F trouvées pour l'octaèdre In-(O,F)₆, distances inférieures aux distances In-O.

L'affinement a été accompli grâce à un algorithme de moindres carrés utilisant une matrice complète (Busing, Martin & Levy, 1962) modifié pour permettre une correction de dispersion anormale. Les facteurs de diffusion atomique pour l'oxygène, le fluor et l'indium sont ceux de Cromer & Waber (1965). Les paramètres nécessaires à la correction de dispersion anormale sont ceux donnés par Dauben & Templeton (1962).

Nous avons minimisé la fonction $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ où F_o et F_c sont les amplitudes des facteurs de structure observés et calculés et w la pondération, égale à 1 pour toutes les réflexions. Un facteur d'échelle général a été utilisé pendant tout l'affinement. Les valeurs finales des paramètres positionnels et thermiques sont données au Tableau 1. Les valeurs finales des facteurs de structure pour les réflexions observées sont reportées au Tableau 2. Les réflexions trop faibles pour être observées ont des facteurs de structure dont l'amplitude n'excède pas la valeur minimale observable dans la région avoisinante de l'espace réciproque.

Résultats et discussion

La structure déduite de l'analyse effectuée est représentée aux Figs. 1 et 2. Les distances interatomiques et les angles sont donnés au Tableau 3. On peut constater que la structure de InOF est très différente de celles des oxyfluorures de formulation analogue étudiés jusqu'ici, ou des autres oxyhalogénures connus, InOCl et InOBr (Forsberg, 1956; Grannec, 1965). Il semble correspondre au contraire à un nouveau type structural. Figs. 1, 2.

Tableau 3. Distances et angles interatomiques dans InOF

Les écarts-type portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses.

In(3)-In(4)	3,614 (2) Å	O(7)-In(3)-O(9)	78,69 (0,10)°
In(3)-F(5)	2,125 (3)	O(8)-In(3)-O(9)	119,42 (0,10)
In(3)-O(7)	2,144 (3)	O(7)-In(3)-O(8)	157,89 (0,10)
In(3)-O(9)	2,181 (3)	O(9)-In(3)-O(10)	79,56 (0,10)
O(7)-O(9)	2,742 (5)	F(5)-In(3)-O(8)	81,43 (0,10)
O(8)-O(9)	3,734 (5)	F(5)-In(3)-O(9)	98,29 (0,10)
O(9)-O(10)	2,787 (5)	F(5)-In(3)-O(10)	155,49 (0,10)
F(5)-O(9)	3,257 (5)	F(6)-In(3)-O(8)	83,47 (0,10)
F(6)-O(7)	2,784 (5)	F(6)-In(3)-F(5)	93,51 (0,10)
F(5)-O(7)	2,841 (5)		
F(5)-F(6)	3,095 (5)		

En termes d'arrangement atomique, la structure de InOF comporte des rangées ordonnées d'atomes d'oxygène et de fluor, parallèles au plan (010). Les atomes d'indium sont placés exactement au milieu d'intervalles séparant ces rangées O-F (Fig. 1).

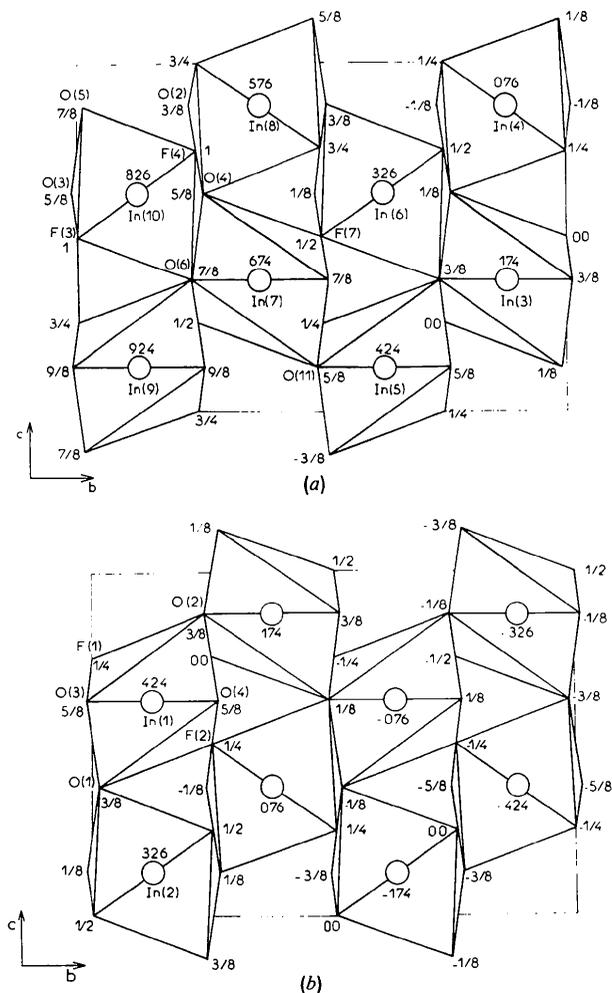


Fig. 2. Enchaînement des polyèdres de coordination de l'indium (a) et (b); couches d'octaèdres parallèles au plan (110) et projetés selon l'axe a .

L'ordre entre oxygènes et fluors se déduit de la comparaison des facteurs de structure observés et calculés pour certaines réflexions, comme nous en avons discuté précédemment. Il est confirmé par le fait que la distance cation-anion la plus courte est la distance In-F (Tableau 3).

En terme des polyèdres, la structure est constituée d'octaèdres très déformés (Fig. 3) partageant sommets et arêtes en donnant naissance à un réseau tridimensionnel assez lâche. Bien que les longueurs des liaisons dans l'octaèdre In-(O,F)₆ soient normales, l'arrangement spatial de ces liaisons est distordu (Tableau 3). Dans l'octaèdre de coordinence les longueurs des liaisons In-F sont de 2,125 (3) Å, celles des liaisons In-O étant de 2,144 (3) Å et de 2,181 (3) Å.

Les longueurs de ces liaisons sont en bon accord avec la somme des rayons ioniques effectifs des atomes mis en jeu ($r_{\text{In}^{3+}}=0,80$ Å, $r_{\text{O}^{2-}}=1,38$ Å, $r_{\text{F}^-}=1,29$ Å, selon Shannon & Prewitt, 1969): In-F=2,09 Å et In-O=2,18 Å. Des distances comparables sont observées dans In₂O₃ (In-O=2,18 à 2,23 Å, Marezio, 1966) et InOOH (In-O=2,14 à 2,22 Å, Lehmann, Larsen, Poulsen, Christensen & Rasmussen, 1970).

Les angles interatomiques diffèrent beaucoup de ceux observés pour une conformation octaédrique idéale: 155,49 (0,10)° à 157,89 (0,10)° au lieu de 180°, et 78,69 (0,10)° à 119,42 (0,10)° au lieu de 90°. La Fig. 2(a) et (b) montre ces octaèdres projetés selon l'axe *a*, formant des rangées parallèles au plan (110). Au sein d'une même couche, chaque octaèdre partage une arête et quatre sommets avec six autres octaèdres. Par exemple, si nous considérons l'octaèdre In(7), il partage l'arête O(6)-O(4) avec l'octaèdre In(10), les som-

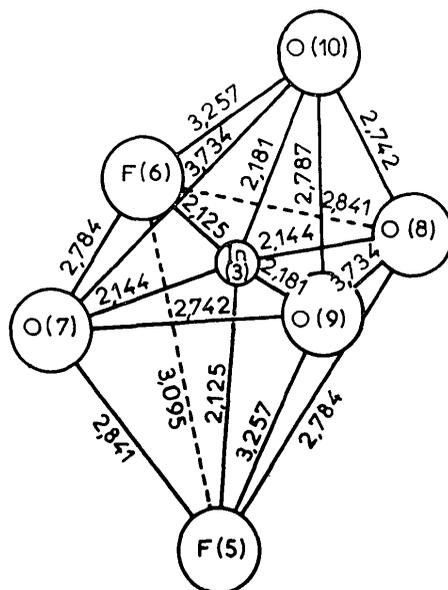


Fig. 3. Environnement de l'indium.

mets O(6) et O(4) avec les octaèdres In(9) et In(8), le sommet F(7) avec l'octaèdre In(6) et le sommet O(11) avec les octaèdres In(5) et In(8') [Fig. 2(a)]. Entre couches voisines, chaque octaèdre partage deux arêtes et deux sommets avec ses voisins. Par exemple, l'octaèdre In(1) partage l'arête O(3)-O(4) avec l'octaèdre In(10), l'arête O(2)-O(4) avec l'octaèdre In(8), et les sommets O(4) et F(1) avec les octaèdres In(7) et In(4') [Fig. 2(a) et (b)]. Les couches parallèles sont ainsi reliées les unes aux autres et forment un réseau très lâche d'octaèdres In-(O,F)₆.

Les distances O-O [2,742 (5) à 3,734 (5) Å], O-F [2,784 (5) à 3,257 (5) Å] et F-F [3,095 (5) Å] semblent avoir des valeurs minimales approximativement égales à la somme de leurs rayons ioniques et sont comparables avec les distances trouvées dans d'autres composés de l'indium comme In₂O₃ (O-O=2,80 Å) et InOCl (O-O=2,74 Å).

Ainsi qu'il est naturel, les distances In-In de 3,614 (2) Å, observées dans InOF, sont plus longues que la somme des rayons atomiques $r_{\text{In}}=1,66$ (Å). De longues distances interatomiques In-In sont signalées également dans In₂O₃ (3,34 à 3,84 Å, Marezio, 1966) et dans InOCl (3,35 Å, Forsberg, 1956). Ces distances In-In, particulièrement longues, excluent une quelconque interaction métal-métal au sein du réseau.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CHAMBERLAND, B. L. & BABCOCK, K. R. (1967). *Mater. Res. Bull.* **2**, 481-486.
- CHAMBERLAND, B. L., SLEIGHT, A. W. & CLOUD, W. H. (1970). *J. Solid. State Chem.* **2**, 49-54.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- DAUBEN, C. H. & TEMPLETON, D. H. (1962). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. III, p. 214. Birmingham: Kynoch Press.
- FORSBERG, H. E. (1956). *Acta Chem. Scand.* **10**, 1287-1297.
- GRANNEC, J. (1965). Thèse de Doctorat de 3 cycle, Univ. de Bordeaux.
- GRANNEC, J., PORTIER, J., DE PAPE, R. & HAGENMULLER, P. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 4281-4283.
- HAGENMULLER, P., PORTIER, J., CADIOU, J. & DE PAPE, R. (1965). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **260**, 4768-4770.
- HOLMBERG, B. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 1082-1088.
- LEHMAN, M. S., LARSEN, F. K., POULSEN, F. R., CHRISTENSEN, A. N. & RASMUSSEN, S. E. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 1662-1670.
- MANN, A. W. & BEVAN, D. J. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 2129-2131.
- MAREZIO, M. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 723-728.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925-946.
- VLASSE, M., GRANNEC, J. & PORTIER, J. (1972). *Acta Cryst.*, **B28**, 3426-3428.
- ZACHARIASEN, W. H., (1951). *Acta Cryst.* **4**, 231-236.
- ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139-1144.