

- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III, 2nd ed. Birmingham: Kynoch Press.
- LEVER, A. B. P. & MANTOVANI, E. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 817–826.
- LEVER, A. B. P., MANTOVANI, E. & DONINI, J. C. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 2424–2427.
- LUUKKONEN, E., PAJUNEN, A. & LEHTONEN, M. (1970). *Suom. Kemistil.* **B43**, 160–165.
- NASAMEN, R., VIRTANO, I. & MYLLYMAKI, H. (1966). *Suom. Kemistil.* **B39**, 200–201.
- PAJUNEN, A. (1967). *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A2*, **138**, 1–28.
- PAJUNEN, A. (1969). *Suom. Kemistil.* **B42**, 261–266.
- PAJUNEN, A. & LUUKKONEN, E. (1969). *Suom. Kemistil.* **B42**, 348–353.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., p. 260. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PFEIFFER, P. & GLASER, H. (1938). *J. prakt. Chem. Ser. 2*, **151**, 134.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- YOKOI, H., SAI, M. & ISOBE, T. (1969). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2232–2238.

*Acta Cryst.* (1976). **B32**, 3190

## La Structure Cristalline de $\text{Cs}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$

PAR G. COURBION, C. JACOBONI ET R. DE PAPE

*Laboratoire des Fluorures et Oxy-fluorures Ioniques,*

*Equipe de Recherche associée au CNRS n° 609, Faculté des Sciences, 72017 Le Mans Cédex, France*

(Reçu le 16 avril 1976, accepté le 4 mai 1976)

$\text{Cs}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$  is rhombohedral, space group  $R\bar{3}m$ , with  $a = 7.310$  (5) Å,  $\alpha = 57.45$  (0.10)°,  $Z = 1$ . Single-crystal diffraction data collected on an automatic four-circle diffractometer have been refined by full-matrix least-squares calculations to a weighted  $R'$  value of 0.036 (unweighted  $R = 0.028$ ) for 305 observed reflexions. The structure consists of trigonal  $(\text{AlF}_4)_n$  layers linked by  $\text{NaF}_6$  octahedra; it can also be considered as a pyrochlore-type structure with a  $\frac{1}{3}$  order between 16(c) cationic sites.

Depuis les travaux sur les pyrochlores fluorés du type  $\text{RbNiCrF}_6$  (Babel, Pausewang & Viebahn, 1967; Babel, 1972), l'étude des composés isotypes a été largement développée par différents auteurs (Jacoboni, 1970, 1975; Banks, Berkooz & de Luca, 1971). Pour notre part, nous avons étudié une possibilité de substitution des ions de transition qui se répartissent dans les sites 16(c) du groupe spatial  $Fd\bar{3}m$  (Courbion, Jacoboni & de Pape, 1971). Ainsi, en effectuant la substitution cationique  $2\text{M}^{\text{II}} \rightarrow \text{M}^{\text{I}} + \text{M}^{\text{III}}$ , nous obtenons des composés du type  $\text{AM}_{0,5}^{\text{I}}\text{M}_{1,5}^{\text{III}}\text{F}_6$  ou  $\text{A}_2\text{M}^{\text{I}}\text{M}_3^{\text{III}}\text{F}_{12}$ . Une telle formulation met en évidence une possibilité d'ordre cationique 1–3 dans les sites 16(c).

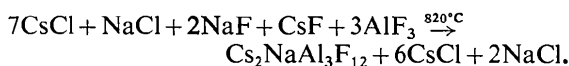
Le composé  $\text{Cs}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$  présente une symétrie rhomboédrique; une étude précédente, réalisée sur le composé pulvérulent nous a permis de mettre en évidence la répartition ordonnée du sodium et de l'aluminium, la symétrie étant de ce fait abaissée au groupe spatial  $R\bar{3}m$  (Courbion, Jacoboni & de Pape, 1974).

Le présent travail a pour but de préciser la structure du composé  $\text{Cs}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$  par une étude cristallographique réalisée sur monocristal.

### Préparation et enregistrement

La synthèse des monocristaux de  $\text{Cs}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$  a été réalisée par la méthode du flux (Jacoboni 1970, 1975; Nouet, Jacoboni, Ferey, Gérard & de Pape, 1971) dans un bain de chlorures de composition  $(\text{NaCl} + 3\text{CsCl})$

voisine d'un eutectique fondant vers 490°C. La réaction utilisée pour la synthèse est



Après refroidissement lent à 5°C h<sup>-1</sup>, nous avons isolé du bain des cristaux transparents dont la forme générale est le rhomboèdre tronqué suivant l'axe [111].

Les clichés de Laue ainsi que l'étude optique au goniomètre à deux cercles, conduisent sans ambiguïté à la classe de symétrie  $\bar{3}m$ . La maille hexagonale de

Tableau 1. *Données cristallographiques de  $\text{Cs}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$*

Maille rhomboédrique	Maille hexagonale
$a_R = 7,310 \pm 0,003 \text{ \AA}$	$a_H = 7,026 \pm 0,003 \text{ \AA}$
$\alpha_R = 57,45 \pm 0,10^\circ$	$c_H = 18,244 \pm 0,005 \text{ \AA}$
$Z = 1$	$Z = 3$
$\rho_{\text{exp}} = 3.7(1) \text{ g.cm}^{-3}$	$\rho_{\text{cal}} = 3.82 \text{ g.cm}^{-3}$
Groupe de Laue : $3m$	
conditions d'existence	conditions d'existence
	$-h + k + l = 3n$
	$h + 2k + l = 3n$
aucunes	$h + k + l = 3n$

volume triple, obtenue à partir du rhomboèdre, a été étudiée par les méthodes de Weissenberg et de Buerger, respectivement sur anticathode de Cu et de Mo. Le relevé des tâches de diffraction donne la condition d'existence:  $-h+k+l=3n$ , compatible avec les groupes spatiaux  $R\bar{3}m$ ,  $R3m$  et  $R32$ . Le Tableau 1 rassemble les caractéristiques cristallographiques de  $Cs_2NaAl_3F_{12}$ .

Un cristal taillé en sphère de rayon  $r=220 \mu\text{m}$  a été étudié sur diffractomètre automatique quatre cercles Nonius CAD-4. Les caractéristiques de l'enregistrement sont les suivantes: monochromateur à lame de graphite  $\lambda(\text{Mo } K\alpha)=0,711 \text{ \AA}$ ,  $3^\circ < \theta < 30^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 10$ ,  $0 \leq k \leq 10$ ,  $-10 \leq l \leq +10$ , balayage  $\omega-2\theta$ , angle de balayage  $S=120+50 \text{ tg } 2\theta$  (en degrés  $\times 10^{-2}$ ), ouverture du compteur à scintillations  $D=20+2 \text{ tg } \theta$  (en mm  $\times 10^{-1}$ ), vitesse de balayage  $v=20,1166/NV^\circ \text{ min}^{-1}$  avec  $NV$  entier, enregistrement dans la maille rhomboédrique sans conditions particulières.

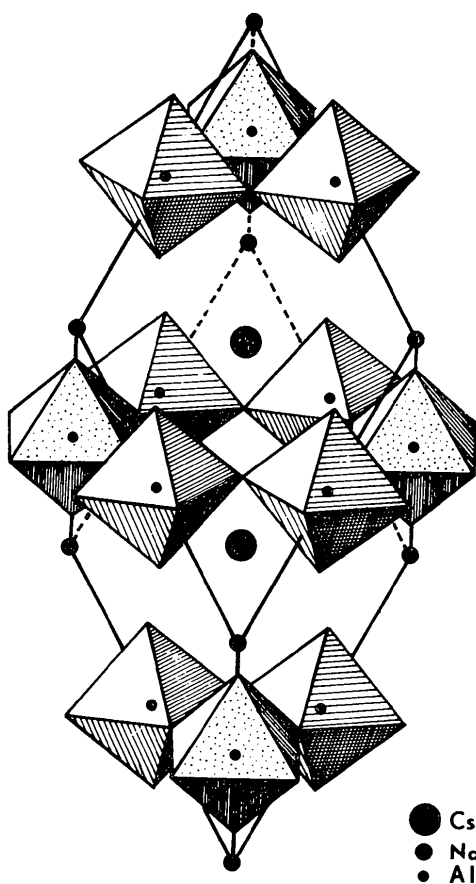


Fig. 1. Arrangement des octaèdres d'aluminium dans la maille rhomboédrique.

Le traitement des intensités a été fait en utilisant le programme *MAXE* réalisé par Le Marouille (1972). Les plans conservés satisfont au critère  $\sigma(I)/I > 0,5$  avec  $\sigma(I)/I = \{[I_M + 4(F_1 + F_2)]/NV\}^{1/2}$  où  $F_1$  et  $F_2$  représentent le fond continu avant et arrière et  $I_M$  l'intensité de la réflexion. Après moyenne des intensités ( $I_{hkl} = I_{khl} = I_{lkh} = I_{hkl} = I_{hkl} = I_{hkl}$ ) des réflexions équivalentes, il reste 314 réflexions indépendantes. Les corrections d'absorption n'ont pas été réalisées ( $\mu R = 1,74$ ).

### Résolution et affinement de la structure

La structure de  $Cs_2NaAl_3F_{12}$  a été étudiée dans le groupe spatial  $R\bar{3}m$  (maille rhomboédrique). Le positionnement des atomes à l'intérieur de ce groupe a été réalisé à l'aide de considérations cristalochimiques. En effet, le spectre de poudre de notre composé présente une grande parenté avec celui d'un pyrochlore fluoré comme  $RbCoCrF_6$ . Une matrice de changement d'axes permet de passer de la maille cubique à huit motifs  $AB_2X_6$  du pyrochlore à une maille rhomboédrique élémentaire à un motif  $A_2B_4X_{12}$ .

Il est donc possible de prévoir les positions atomiques occupées dans la maille rhomboédrique en appliquant une matrice de changement de coordonnées aux positions  $8(b)$ ,  $16(c)$  et  $48(f)$  du groupe spatial  $Fd\bar{3}m$ . Les positions obtenues sont alors compatibles avec un ordre entre les ions sodium et aluminium grâce à l'éclatement des sites  $16(c)$  en deux sites  $1(a)$  et  $3(d)$  (Courbion, Jacoboni & de Pape, 1974).

L'affinement par moindres carrés à matrice complète a été réalisé à l'aide d'un programme *SFLS-5* modifié (Prewitt, 1966) en partant des positions suivantes du groupe  $R\bar{3}m$ :

$$\begin{aligned} \text{Cs}[2(c)] & \pm x, x, x & \text{avec } x \simeq 0,375 \\ \text{Na}[1(a)] & 0,0,0 \\ \text{Al}[3(d)] & \frac{1}{2}, 0,0 \\ \text{F}(1)[6(h)] & \pm (x_1, x_1, z_1) & \text{avec } x_1 \simeq 0,3125 \\ & & z_1 \simeq -0,0625 \\ \text{F}(2)[6(h)] & \pm (x_2, x_2, z_2) & \text{avec } x_2 \simeq -0,0625 \\ & & z_2 \simeq 0,3125. \end{aligned}$$

Dans cet affinement, la fonction minimisée est  $\sum w(|F_o| - Z_k|F_c|)^2$  où  $F_o$  et  $F_c$  sont les facteurs de structure observés et calculés,  $Z_k$  la constante d'échelle définie par  $Z_k = \sum F_o / \sum F_c$  et  $w$  la pondération. Le schéma de pondération dit de Ibers décrit par Stout & Jensen (1968) puis par Grant, Killeen & Lawrence (1969) a été utilisé avec  $p=0,04$  pour  $1/w = \sigma^2(F_o) = k\sigma(I)^2/4LpI + p^2I$ .

Les facteurs de diffusion atomiques ont été calculés

Tableau 2. Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique anisotrope ( $\times 10^4$ ) avec leurs écarts-type

	Site	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Cs	2(c)	0,37877 (6)	0,37877 (6)	0,37877 (6)	123 (1)	123 (1)	123 (1)	-49 (1)	-49 (1)	-49 (1)
Na	1(a)	0	0	0	71 (5)	71 (5)	71 (5)	-25 (3)	-25 (3)	-25 (3)
Al	3(d)	$\frac{1}{2}$	0	0	16 (3)	26 (3)	26 (3)	-3 (1)	-3 (1)	-9 (2)
F(1)	6(h)	0,2968 (4)	0,2968 (4)	-0,0768 (4)	38 (4)	38 (4)	73 (6)	13 (4)	-7 (2)	-7 (2)
F(2)	6(h)	-0,0847 (4)	-0,0847 (4)	0,3828 (4)	146 (5)	146 (5)	65 (6)	-101 (6)	-26 (3)	-26 (3)

par la relation de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) modifiée par Forsyth & Wells (1959):

$$f_i = A_i \exp \left\{ -a_i [(\sin \theta)/\lambda]^2 \right\} + B_i \exp \left\{ -b_i [(\sin \theta)/\lambda]^2 \right\} + C_i,$$

dont les constantes  $A, a, B, b, C$  ont été tabulées par Moore (1963). Les corrections de dispersion anormale  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  sont extraites de *International Tables for X-ray Crystallography* (1967).

Un affinement portant sur tous les atomes soumis à une agitation thermique isotrope nous conduit à  $R = \sum(|F_o| - Z_k|F_c|) / \sum|F_o| = 0,066$ . En conservant le même schéma de pondération et en affinant les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique anisotrope, nous obtenons avec un seuil de rejet  $(F_o - F_c)/\sigma < 7$  et en conservant 305 plans indépendants, les valeurs suivantes:  $R = 0,028$  et  $R_H = 0,036$  avec  $R_H = [\sum w(|F_o| - Z_k|F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ . A ce stade de l'affinement, nous avons néanmoins effectué des essais dans les groupes non-centrosymétriques  $R3m$  et  $R32$  bien que les résultats des tests physiques de piézoélectricité et d'optique non linéaire (réalisés au CNET de Lannion) soient négatifs. L'affinement conduit dans ces groupes n'apporte aucun résultat significatif par rapport à ceux obtenus dans le groupe centrosymétrique  $R\bar{3}m$ . Le Tableau 2 regroupe les coordonnées réduites et les coeffi-

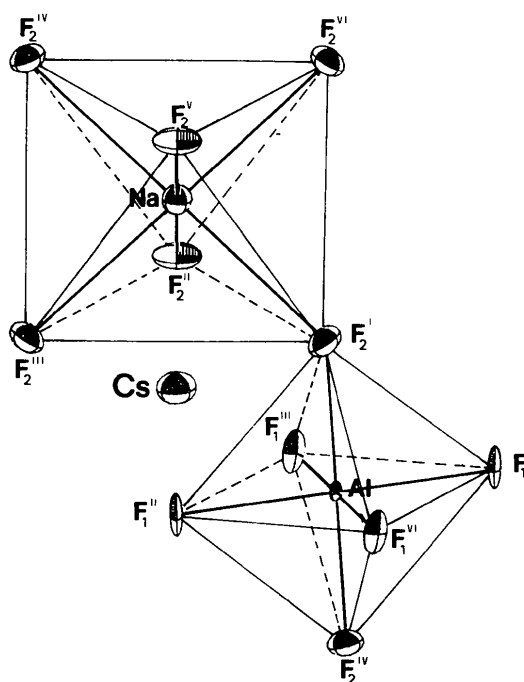


Fig. 2. Entourage anionique du sodium et de l'aluminium.

Tableau 3. Distances ( $\text{\AA}$ ) et angles ( $^\circ$ ) interatomiques avec leurs écarts-type

Les chiffres romains correspondent aux positions équivalentes suivantes

I	x x z	II	x z x	III	z x x
IV	$\bar{x} \bar{z} \bar{x}$	V	$\bar{x} \bar{z} \bar{x}$	VI	$\bar{z} \bar{x} \bar{x}$

Description de l'octaèdre de sodium ( $\bar{3}m$ )

Na-F <sub>2</sub>	2.302(3)	F <sub>2</sub> <sup>IV</sup> -F <sub>2</sub> <sup>VI</sup> = F <sub>2</sub> <sup>III</sup> -F <sub>2</sub> <sup>I</sup>	3.294(4)	F <sub>2</sub> <sup>IV</sup> -F <sub>2</sub> <sup>III</sup> = F <sub>2</sub> <sup>I</sup> -F <sub>2</sub> <sup>VI</sup>	3.218(4)
F <sub>2</sub> <sup>IV</sup> -Na-F <sub>2</sub> <sup>I</sup>	180	F <sub>2</sub> <sup>IV</sup> -Na-F <sub>2</sub> <sup>VI</sup> = F <sub>2</sub> <sup>IV</sup> -Na-F <sub>2</sub> <sup>V</sup> = F <sub>2</sub> <sup>V</sup> -Na-F <sub>2</sub> <sup>VI</sup>		91.35(0.22)	

Description de l'octaèdre d'aluminium (2/m)

Al-F <sub>1</sub>	1.828(1)	Al-F <sub>2</sub>	1.748(6)		
F <sub>1</sub> <sup>II</sup> -F <sub>1</sub> <sup>VI</sup> = F <sub>1</sub> <sup>III</sup> -F <sub>1</sub> <sup>V</sup>	2.553(4)	F <sub>1</sub> <sup>II</sup> -F <sub>1</sub> <sup>III</sup> = F <sub>1</sub> <sup>V</sup> -F <sub>1</sub> <sup>VI</sup>	2.617(4)		
F <sub>1</sub> <sup>II</sup> -F <sub>2</sub> <sup>I</sup> = F <sub>1</sub> <sup>III</sup> -F <sub>2</sub> <sup>I</sup> = F <sub>1</sub> <sup>V</sup> -F <sub>2</sub> <sup>IV</sup> = F <sub>1</sub> <sup>VI</sup> -F <sub>2</sub> <sup>IV</sup>	2.538(4)	F <sub>1</sub> <sup>VI</sup> -F <sub>2</sub> <sup>I</sup> = F <sub>1</sub> <sup>V</sup> -F <sub>2</sub> <sup>I</sup> = F <sub>1</sub> <sup>II</sup> -F <sub>2</sub> <sup>IV</sup> = F <sub>1</sub> <sup>III</sup> -F <sub>2</sub> <sup>IV</sup>	2.521(4)		
F <sub>1</sub> <sup>II</sup> -Al-F <sub>1</sub> <sup>III</sup>	91.43(0.32)	F <sub>1</sub> <sup>II</sup> -Al-F <sub>1</sub> <sup>VI</sup>	88.57(0.32)	F <sub>1</sub> <sup>III</sup> -Al-F <sub>2</sub> <sup>I</sup> = F <sub>1</sub> <sup>II</sup> -Al-F <sub>2</sub> <sup>I</sup>	90.40(0.31)
		Na-F <sub>2</sub> <sup>I</sup> -Al	128.43(0.22)		

Environnement du césium ( $\bar{3}m$ )

3 Cs-F <sub>1</sub>	3.303(4)	3 Cs-F <sub>1</sub>	3.441(6)	3 Cs-F <sub>1</sub>	4.057(5)
		6 Cs-F <sub>2</sub>	3.027(5)	3 Cs-F <sub>2</sub>	3.545(6)

Distances intercationiques

Na-Na	7.310(1)	3 Cs-Cs	4.381(1)	3 Cs-Na	4.139(1)	6 Na-Al	3.650(1)
Al-Al	3.512(1)	1 Cs-Cs	4.423(1)	6 Cs-Al	4.150(1)		
				3 Cs-Al	4.369(1)		

cients d'agitation thermique anisotrope  $\beta_{ij}$  de chaque position indépendante  $\{\beta_{ij}$  étant défini par :  $\exp [ - (\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl) ]\}$ .\*

### Description de la structure

La Fig. 1 représente l'arrangement des octaèdres d'aluminium dans la maille rhomboédrique et met en évidence l'ordre cationique entre les ions aluminium et sodium. Les octaèdres  $\text{AlF}_6^{3-}$  partagent entre eux quatre de leurs sommets constituant des couches de symétrie trigonale et de composition  $[\text{AlF}_4^-]_n$ ; le pontage de ces couches, distantes de  $c_H/3$ , s'effectue par les ions  $\text{Na}^+$  entourés octaédriquement d'atomes F(2); les ions  $\text{Cs}^+$  se trouvent alors au centre de grandes lacunes délimitées par 18 fluors. La Fig. 2 représente un octaèdre d'aluminium et un octaèdre de sodium avec les ellipsoïdes d'agitation thermique anisotrope; les principaux angles et distances interatomiques sont rassemblés dans le Tableau 3. On constate que l'octaèdre de sodium est presque idéal, la distance Na-F(2) est en bon accord avec la somme des rayons ioniques pris dans l'échelle de Shannon & Prewitt (1969); l'octaèdre d'aluminium ne présente pas la même régularité puisqu'il se trouve légèrement aplati suivant une direction voisine de [111]. Néanmoins, on remarque qu'à l'intérieur des couches  $[\text{AlF}_4^-]_n$ , la distance Al-F(1) est aussi très proche de la somme des rayons ioniques de l'aluminium et du fluor (0,53 et 1,285 Å). La Fig. 2 permet aussi de noter la faible agitation thermique de l'aluminium et des fluors F(1) dans le plan de la couche  $[\text{AlF}_4^-]_n$ .

Si on se réfère aux classifications structurales des composés à groupements octaédriques (Pabst, 1950; Portier, Tressaud, de Pape & Hagenmuller, 1968; Wells, 1973) nous remarquons que le composé

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31874: 3 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

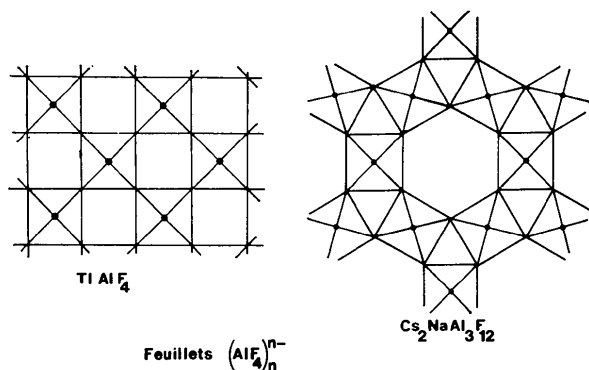


Fig. 3. Différents types de couches  $[\text{AlF}_4^-]_n$ .

$\text{Cs}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$  présente un nouveau type de réticulation d'octaèdres conduisant à des couches  $[\text{MF}_4^-]_n$  dans lesquelles les atomes de métal forment des anneaux triangulaires ou hexagonaux. La Fig. 3 compare les couches  $[\text{MF}_4^-]_n$  dans notre composé et dans d'autres composés bidimensionnels qui, comme  $\text{TlAlF}_4$  (Brosset, 1937),  $\text{KFeF}_4$  (Heger, Geller & Babel, 1971), et  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (Rudorff & Babel, 1962) présentent une symétrie quadratique ou pseudo-quadratique.

Il faut noter également la parenté structurale avec le bronze hexagonal de tungstène  $\text{Rb}_{0,27}\text{WO}_3$  (Magnéli, 1953) dont le squelette  $(\text{WO}_3)_n$  est constitué par des couches de symétrie voisine mais réticulées entre elles suivant l'axe hexagonal.

Nous remercions MM J. Y. Le Marouille, M. Poulain et D. Grandjean, du Service de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Rennes pour leur contribution à l'enregistrement des intensités du cristal.

### Références

- BABEL, D. (1972). *Z. anorg. allgem. Chem.* **387**, 161–178.  
 BABEL, D., PAUSEWANG, G. & VIEBAHN, W. (1967). *Z. Naturforsch.* **22b**, 1219–1220.  
 BANKS, E., BERKOOZ, O. & DE LUCA, J. A. (1971). *Mater. Res. Bull.* **6**, 659–668.  
 BROSSET, C. (1937). *Z. anorg. allgem. Chem.* **235**, 139–147.  
 COURBION, G., JACOBONI, C. & DE PAPE, R. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **273**, 809–812.  
 COURBION, G., JACOBONI, C. & DE PAPE, R. (1974). *Mater. Res. Bull.* **9**, 425–434.  
 FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412–415.  
 GRANT, D. F., KILLEAN, R. C. G. & LAWRENCE, J. L. (1969). *Acta Cryst.* **25**, 374–376.  
 HEGER, G., GELLER, R. & BABEL, D. (1971). *Solid State Commun.* **9**, 335–340.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1967). Vol. II. Birmingham: Kynoch Press.  
 JACOBONI, C. (1970). Thèse de Doctorat de 3e Cycle, Caen.  
 JACOBONI, C. (1975). Thèse de Doctorat d'Etat, Paris VI.  
 LE MAROUILLE, J. Y. (1972). Thèse de Doctorat de 3e Cycle, Rennes.  
 MAGNÉLI, A. (1953). *Acta Chem. Scand.* **7**, 315.  
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.  
 NOUET, J., JACOBONI, C., FERREY, G., GÉRARD, J. Y. & DE PAPE, R. (1971). *J. Cryst. Growth*, **8**, 94–98.  
 PABST, A. (1950). *Amer. Min.* **35**, 149–165.  
 PORTIER, J., TRESSAUD, A., DE PAPE, R. & HAGENMULLER, P. (1968). *Mater. Res. Bull.* **3**, 433–436.  
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-matrix Crystallographic Least-squares Program*.  
 RUDORFF, W. & BABEL, D. (1962). *Z. anorg. allgem. Chem.* **317**, 261–269.  
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–945.  
 STOUT, G. H. & JENSEN, L. N. (1968). *X-ray Structure Determination*. New York: Macmillan.  
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.  
 WELLS, A. F. (1973). *J. Solid State Chem.* **6**, 469–478.