

Structure Cristalline du Fluoroindate de Rubidium $\text{Rb}_2\text{In}_3\text{F}_{11}$

PAR JEAN-CLAUDE CHAMPARNAUD-MESJARD ET BERNARD FRIT

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, UER des Sciences Exactes et Naturelles, 123 rue Albert Thomas, 87060 Limoges, France

(Reçu le 19 septembre 1977, accepté le 19 octobre 1977)

$\text{Rb}_2\text{In}_3\text{F}_{11}$ is monoclinic with cell parameters: $a = 18.838$, $b = 8.106$, $c = 6.633$ Å, $\beta = 90.44^\circ$, space group $P2_1/m$. The structure was solved by three-dimensional Patterson and Fourier techniques and refined by a full-matrix least-squares procedure to a conventional $R = 0.030$ for 670 independent reflexions recorded on an automatic four-circle diffractometer. The idealized structure is formed when parallel sheets of edge- and corner-sharing regular pentagonal bipyramids, like those of $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$, are joined together by infinite and parallel chains of corner-sharing octahedra. A three-dimensional network is then produced, in the large tunnels of which Rb atoms are located. Structural relations with ReO_3 , $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ and KIn_2F_7 structures are discussed.

L'étude des systèmes $\text{InF}_3\text{-MF}$ ($M = \text{alcalins, NH}_4, \text{Ti}$) a permis de mettre en évidence plusieurs phases nouvelles appartenant à la série $M_x\text{InF}_{3+x}$ (Grannec, Champarnaud-Mesjard & Portier, 1970; Grannec, Champarnaud-Mesjard, Costy, Cousseins & Gaudreau, 1972; Champarnaud-Mesjard, Grannec & Gaudreau, 1974).

Les résultats des études structurales relatives aux deux premiers membres de la série ($x = 0,33$ et $x = 0,5$) ont fait l'objet récemment de deux publications (Champarnaud-Mesjard, Mercurio & Frit, 1977; Champarnaud-Mesjard & Frit, 1977). Ils montrent que ces phases appartiennent à une nouvelle famille de structures à tunnel.

Le présent travail a pour but de déterminer la structure des composés $M_2\text{In}_3\text{F}_{11}$ et de préciser les liens structuraux étroits existant entre ces phases et les deux autres termes de la série précédemment décrits.

Obtention d'un monocristal – données radiocristallographiques de $\text{Rb}_2\text{In}_3\text{F}_{11}$

Le refroidissement lent en tube de platine scellé d'un mélange de composition $2(\text{RbF}), 3(\text{InF}_3)$ porté à 810°C , conduit à l'obtention de monocristaux prismatiques de la phase $\text{Rb}_2\text{In}_3\text{F}_{11}$. La valeur élevée du coefficient d'absorption linéaire ($\mu = 167,5 \text{ cm}^{-1}$) nous a conduit à choisir un monocristal de petites dimensions ($0,08 \times 0,10 \times 0,17 \text{ mm}$).

L'étude radiocristallographique effectuée à l'aide des techniques de Laue, Bragg, Buerger et Weissenberg a montré que $\text{Rb}_2\text{In}_3\text{F}_{11}$ cristallise dans le système monoclinique (pseudo-orthorhombique). Les paramètres cristallins affinés par la méthode des moindres carrés à partir du spectre de poudre sont: $a = 18,838 \pm 0,003$, $b = 8,106 \pm 0,002$, $c = 6,633 \pm 0,002$ Å et $\beta = 90,44 \pm 0,05^\circ$.

dres carrés à partir du spectre de poudre sont: $a = 18,838 \pm 0,003$, $b = 8,106 \pm 0,002$, $c = 6,633 \pm 0,002$ Å et $\beta = 90,44 \pm 0,05^\circ$.

La règle d'existence relevée pour l'ensemble des taches hkl de diffraction ($0k0$, $k = 2n$) est compatible avec les seuls groupes $P2_1$ et $P2_1/m$. Cependant, comme dans le cas de $\text{RbIn}_3\text{F}_{10}$ et KIn_2F_7 , elle pourrait fort bien n'être qu'une conséquence de la quasi-extinction générale constatée pour les strates $[(010)]_n$, d'ordre n impair, aussi nous n'avons pas exclu *a priori* les groupes $P2$ et $P2/m$.

La pseudo-extinction (hkl , $h + k + l \neq 2n$) permet de penser que, comme pour le fluoroindate de potassium KIn_2F_7 , les atomes lourds se situent aux noeuds d'un réseau pseudo-orthorhombique de mode I.

La densité mesurée ($D_m = 4,60 \pm 0,05 \text{ g cm}^{-3}$) par pycnométrie sur poudre dans le bromobenzène implique quatre motifs $\text{Rb}_2\text{In}_3\text{F}_{11}$ par maille ($D_c = 4,68 \text{ g cm}^{-3}$).

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4. Les caractéristiques d'enregistrement étaient les suivantes: radiation $\text{Mo K}\alpha$, monochromateur à lame de graphite; balayage en 2θ ; angle de balayage en degré ($1 + 0,45 \text{ tg } \theta$); ouverture en mm ($3 + \text{tg } \theta$). Trois réflexions standard ont été mesurées périodiquement toutes les 100 réflexions. L'espace réciproque exploré était défini par: $2^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ et $-26 \leq h \leq +26$, $0 \leq k \leq +11$, $-9 \leq l \leq +9$.

Après avoir éliminé les réflexions d'intensité nulle et avoir moyenné les intensités des réflexions équivalentes nous disposons de 1352 réflexions indépendantes. Elles ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Les corrections d'absorption n'ont par contre pas été réalisées en raison de la valeur faible du produit μR (0,75) et de la forme assez régulière du cristal.

Détermination et affinement de la structure

Les affinements par la méthode des moindres carrés ont été effectués sur calculatrice Iris 80 à l'aide de programmes mis au point ou adaptés au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de l'Université de Bordeaux I par M. Saux. Les facteurs de diffusion atomique du rubidium, de l'indium et du fluor ont été extraits des tables de McMaster, Kerr del Grande, Mallet & Hubbel (1969). Les deux premiers seulement ont été corrigés des effets de dispersion anormale à l'aide des coefficients Af' et Af'' relevés sur les *International Tables for X-ray Crystallography* (1968).

L'étude des diverses sections de Patterson, ainsi que des considérations cristallographiques (disposition des atomes métalliques aux noeuds d'un réseau pseudo-orthorhombique de mode I) nous ont permis de déterminer les coordonnées réduites des atomes de rubidium et d'indium.

Les tests statistiques de Wilson (1949), de Howells, Phillips & Rogers (1950) et de Srinivasan (1960) semblent indiquer une structure centrosymétrique; un premier calcul d'affinement par la méthode des blocs diagonaux a donc été effectué dans le cadre du groupe spatial $P2_1/m$. Il a conduit à une valeur relativement satisfaisante (0,23) du facteur R classique (le facteur de pondération w a été pris égal à un pour toutes les réflexions).

Une synthèse de Fourier a permis alors de déterminer les positions des 44 atomes de fluor; l'affinement en blocs diagonaux de l'ensemble des coordonnées atomiques fait effectivement converger le coefficient R vers la valeur 0,12. A ce stade des calculs, nous avons

poursuivi l'affinement sur 670 réflexions satisfaisant au critère $I > 3\sigma(I)$ avec $\sigma(I) = [I(\text{brute}) + 4(iFd + iFg)]^{1/2}/NPI$ et en utilisant la matrice complète de l'algorithme.

L'existence de corrélations dues vraisemblablement à la symétrie pseudo-orthorhombique nous a conduit comme dans le cas de KIn_2F_7 , à affiner séparément chaque série d'atomes In(1), Rb(1), Rb(2), F(1), F(2), F(7), F(9), F(10) et In(3), Rb(3), Rb(4), F(5), F(6), F(8), F(13), F(14).

Après quelques cycles d'affinement portant sur les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope de chaque série d'atomes, le coefficient R se stabilise à la valeur 0,030. La fonction différence se révèle alors monotone.*

Un calcul tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes de rubidium et d'indium n'apporte aucune amélioration ni au facteur R ni à la fonction différence.

Bien que conduisant à une valeur du coefficient R légèrement inférieure (0,029) les résultats des calculs effectués dans le cadre du groupe non centré $P2_1$ n'ont pas été retenus. Ils se traduisent en effet par l'existence, d'une part de facteurs d'agitation thermique isotrope négatifs pour six atomes de fluor, d'autre part de deux distances F-F bien trop courtes (environ 2 Å).

D'autres essais d'affinement à l'aide des deux derniers groupes envisageables ($P2$ et $P2/m$) se sont

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33147:6 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.

Tableau 1. Coordonnées réduites des atomes et paramètres d'agitation thermique isotrope

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

	$x(\sigma_x)$	$y(\sigma_y)$	$z(\sigma_z)$	$B(\text{Å}^2)(\sigma)$	Positions
Rb(1)	0,15351 (61)	$\frac{1}{4}$	0,2815 (15)	1,22 (14)	2(e)
Rb(2)	0,15579 (45)	$\frac{3}{4}$	0,2775 (13)	2,96 (15)	2(e)
Rb(3)	0,34797 (29)	$\frac{1}{4}$	0,29352 (90)	2,05 (08)	2(e)
Rb(4)	0,34669 (31)	$\frac{3}{4}$	0,2607 (10)	0,80 (10)	2(e)
In(1)	0,02941 (07)	0,00283 (94)	0,74470 (20)	0,52 (02)	4(f)
In(2)	0,24764 (24)	0,00782 (44)	0,74199 (67)	0,56 (02)	4(f)
In(3)	0,46425 (07)	-0,00209 (88)	0,74468 (21)	0,59 (02)	4(f)
F(1)	0,0147 (13)	$\frac{1}{4}$	0,7777 (40)	0,21 (38)	2(e)
F(2)	0,0055 (13)	$\frac{3}{4}$	0,7230 (41)	0,41 (40)	2(e)
F(3)	0,2717 (15)	$\frac{1}{4}$	0,6846 (42)	1,49 (45)	2(e)
F(4)	0,2289 (14)	$\frac{3}{4}$	0,6699 (39)	1,16 (40)	2(e)
F(5)	0,4518 (16)	$\frac{1}{4}$	0,7207 (45)	1,01 (47)	2(e)
F(6)	0,4587 (19)	$\frac{3}{4}$	0,7885 (53)	1,87 (59)	2(e)
F(7)	0,1410 (10)	0,0720 (25)	0,7386 (29)	1,80 (30)	4(f)
F(8)	0,35620 (90)	0,0493 (19)	0,74356 (26)	0,90 (24)	4(f)
F(9)	0,06357 (67)	-0,0157 (31)	0,4410 (19)	0,79 (25)	4(f)
F(10)	0,06356 (59)	-0,0150 (28)	0,0617 (16)	0,27 (21)	4(f)
F(11)	0,2529 (12)	0,0367 (25)	0,4533 (32)	0,56 (41)	4(f)
F(12)	0,2555 (11)	-0,0577 (25)	0,0482 (32)	2,99 (42)	4(f)
F(13)	0,44322 (84)	0,0392 (19)	0,4446 (23)	0,97 (28)	4(f)
F(14)	0,44278 (73)	0,0322 (17)	0,0602 (21)	0,51 (24)	4(f)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et principaux angles de liaisons (°)

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

(a) Dans le groupement $[In(1)F_7]^{4-}$

Les distances sont portées à la Fig. 2(a).

F(1)—In(1)—F(7)	83,1 (7)	F(1)—In(1)—F(2)	159,7 (7)
F(1)—In(1)—F(9)	102,3 (6)		
F(1)—In(1)—F(9)*	84,3 (6)	F(7)—In(1)—F(9)	72,6 (6)
F(1)—In(1)—F(10')	77,4 (5)	F(9)—In(1)—F(9')	73,1 (6)
F(1)—In(1)—F(10)	90,0 (5)	F(9')—In(1)—F(10')	71,1 (6)
F(2)—In(1)—F(7)	117,1 (7)	F(10')—In(1)—F(10)	70,8 (5)
F(2)—In(1)—F(9)	86,1 (6)	F(10)—In(1)—F(7)	70,4 (7)
F(2)—In(1)—F(9')	80,4 (6)	$\langle F-In-F \rangle$	71,6
F(2)—In(1)—F(10')	84,9 (5)		
F(2)—In(1)—F(10)	93,5 (5)		
$\langle F-In-F \rangle$	89,9		

(b) Dans le groupement $[In(2)F_6]^{3-}$

Les distances sont portées à la Fig. 2(b).

F(3)—In(2)—F(7)	88,4 (7)	F(3)—In(2)—F(4)	156,3 (7)
F(3)—In(2)—F(11)	71,7 (8)		
F(3)—In(2)—F(8)	68,0 (5)	F(7)—In(2)—F(11)	70,3 (7)
F(3)—In(2)—F(12)	114 (1)	F(11)—In(2)—F(8)	71,9 (7)
F(4)—In(2)—F(7)	94,7 (7)	F(8)—In(2)—F(12)	85,8 (7)
F(4)—In(2)—F(11)	84,7 (8)	F(12)—In(2)—F(7)	97,7 (9)
F(4)—In(2)—F(8)	108,4 (5)	$\langle F-In-F \rangle$	81,4
F(4)—In(2)—F(12)	89 (1)		
$\langle F-In-F \rangle$	89,9		

(c) Dans le groupement $[In(3)F_7]^{4-}$

Les distances sont portées à la Fig. 2(c).

F(5)—In(3)—F(8)	71,9 (5)	F(5)—In(3)—F(6)	169 (1)
F(5)—In(3)—F(13)	75,1 (6)		
F(5)—In(3)—F(13')	100,5 (6)	F(8)—In(3)—F(13)	77,4 (5)
F(5)—In(3)—F(14')	104,2 (6)	F(13)—In(3)—F(13')	67,2 (6)
F(5)—In(3)—F(14)	85,7 (6)	F(13')—In(3)—F(14')	71,3 (5)
F(6)—In(3)—F(8)	98,5 (6)	F(14')—In(3)—F(14)	66,0 (5)
F(6)—In(3)—F(13)	106,8 (7)	F(14)—In(3)—F(8)	77,7 (5)
F(6)—In(3)—F(13')	89,3 (6)	$\langle F-In-F \rangle$	71,9
F(6)—In(3)—F(14')	81,1 (6)		
F(6)—In(3)—F(14)	88,7 (6)		
$\langle F-In-F \rangle$	90,2		

(d) Autour du rubidium (seulement distances)

Autour de Rb(1)

Rb(1)—F(2')	2,99 (1)
2 × Rb(1)—F(9)	2,94 (2)
2 × Rb(1)—F(10)	3,09 (1)
2 × Rb(1)—F(11)	2,78 (2)
Rb(1)—F(3)	3,46 (2)
2 × Rb(1)—F(7)	3,36 (2)
2 × Rb(1)—F(12)	3,51 (3)

Autour de Rb(3)

Rb(3)—F(3)	2,97 (2)
2 × Rb(3)—F(11)	2,71 (2)
2 × Rb(3)—F(13)	2,67 (1)
2 × Rb(3)—F(14)	2,96 (1)
2 × Rb(3)—F(8)	3,40 (1)
2 × Rb(3)—F(12)	3,44 (3)
Rb(3)—F(5)	3,43 (2)

Autour de Rb(2)

Les distances du polyèdre de base sont portées à la Fig. 4.	
Rb(2)—F(4)	2,93 (2)
Rb(2)—F(1')	3,23 (2)

Autour de Rb(4)

2 × Rb(4)—F(11)	3,19 (2)
2 × Rb(4)—F(12)	2,71 (3)
2 × Rb(4)—F(13)	3,20 (3)
2 × Rb(4)—F(14)	3,21 (3)
Rb(4)—F(4)	3,51

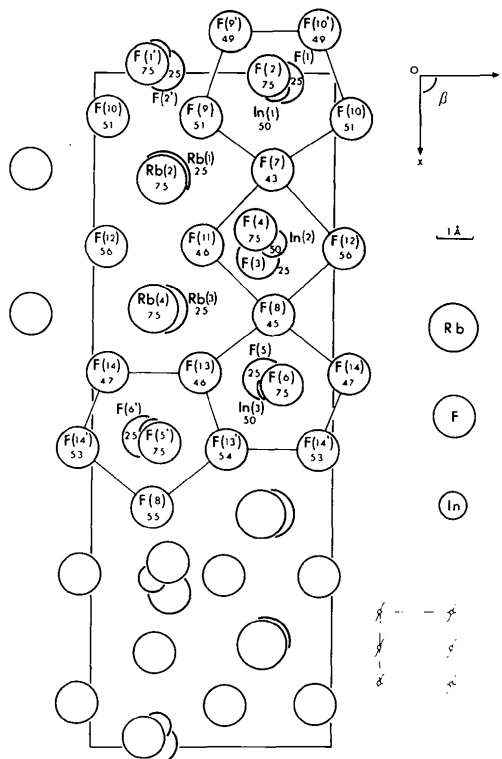
avérés peu concluants, conduisant à des valeurs de R bien supérieures sans apporter de modifications intéressantes des positions atomiques.

Les coordonnées réduites et les paramètres d'agitation thermique isotrope des divers atomes sont portés au Tableau 1, les principales distances interatomiques et angles de liaisons au Tableau 2, avec leurs écarts types.

Description de la structure

Une projection de la structure sur le plan xOz est représentée à la Fig. 1. L'indium présente dans cette structure deux types d'environnement différents. (i) Les atomes In(1) et In(3) sont au centre de bipyramides à base pentagonale quasi régulières d'atomes de fluor (Fig. 2a,c). La valeur moyenne des distances In—F varie très peu d'une bipyramide à l'autre [In(1)—F (moy.) = 2,13; In(3)—F (moy.) = 2,10 Å]; elle est égale ou voisine des valeurs moyennes trouvées pour la coordinence [7] de l'indium dans les structures $RbIn_3F_{10}$ (2,13; 2,10 Å), $N_2H_5(InF_4 \cdot H_2O)$ (2,12 Å) (Bukovec & Golič, 1976) et KIn_2F_7 (2,12 et 2,13 Å).

(ii) L'atome In(2) est entouré par six atomes de fluor formant un octaèdre assez déformé (Fig. 2b); les angles interatomiques diffèrent en effet sensiblement de ceux observés pour une configuration octaédrique idéale:

Fig. 1. Projection de la structure de $Rb_2In_3F_{11}$ sur le plan xOz .

* Les coordonnées des atomes marqués du signe (') se déduisent de celles du Tableau 1 par le centre de symétrie.

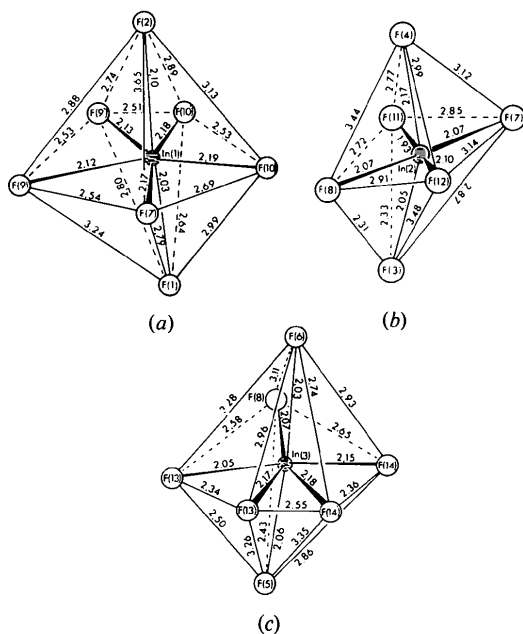


Fig. 2. Environnement fluoré: (a) de l'atome In(1), (b) de l'atome In(2), (c) de l'atome In(3).

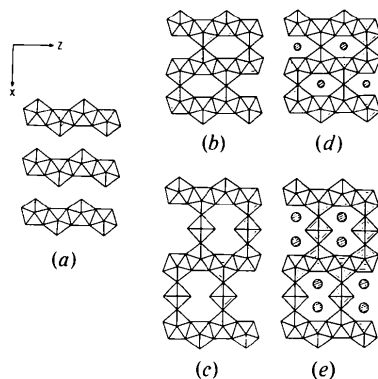


Fig. 3. Représentation schématique: (a) du feuillet (MX_4), (b) du réseau tridimensionnel (M_2X_7), (c) du réseau tridimensionnel (M_3X_{11}), (d) de la structure KIn_2F_7 , (e) de la structure $Rb_2In_3F_{11}$.

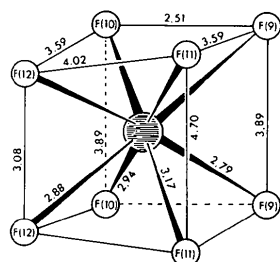


Fig. 4. Environnement fluoré de base de l'atome Rb(2).

156 au lieu de 180° et 81 au lieu de 90° ; la distance moyenne In—F est égale à la distance observée (2,06 Å) dans $RbIn_3F_{10}$ pour un environnement identique.

Les bipyramides $(InF_7)^{4-}$ s'associent dans la direction Oz par mise en commun d'arêtes. Les chaînes $(InF_5)^{2-}$ (Fig. 3a) ainsi formées sont liées par l'intermédiaire des sommets des bipyramides et constituent des feuillettes $(InF_4)^-$ parallèles au plan yOz . Ces feuillettes sont liés entre eux par des chaînes d'octaèdres unis par leurs sommets et se développant parallèlement à Oy . Le réseau tridimensionnel $(In_3F_{11})^{2-}$ ainsi formé (Fig. 3c) ménage des tunnels hexagonaux doubles où sont insérés les atomes de rubidium.

La coordination des atomes alcalins varie de [7 + 5] pour Rb(1) et Rb(3) à [9 + 1] pour Rb(2) et [8 + 1] pour Rb(4). Les distances Rb—F moyennes calculées ($2 \times 2,94$; 2,81; 3,07 Å) en considérant seulement les distances les plus courtes, sont en bon accord avec celles indiquées dans la littérature. Dans chaque cas cependant, l'environnement de base des atomes de rubidium est constitué par un parallélépipède déformé d'atomes de fluor dérivant d'un cube, tel que celui représenté à la Fig. 4. Les huit distances Rb—F, quasi égales pour les atomes Rb(2) et Rb(4), sont beaucoup plus variées pour l'atome Rb(1) (six liaisons voisines d'une valeur moyenne 2,94 Å, et deux de 3,51 Å) et pour l'atome Rb(3) (six liaisons voisines d'une distance moyenne 2,78 Å, et deux égales à 3,44 Å). Les atomes de fluor supplémentaires se situent en nombre variable soit à l'aplomb du milieu des faces [F(1'), F(2'), F(7), F(8)], soit à l'aplomb du milieu des arêtes [F(3), F(4), F(5)].

Relations structurales

La structure cristalline de $Rb_2In_3F_{11}$ peut être schématiquement déduite de celle de ReO_3 (Fig. 5a) par un processus cristallographique du même type, quoique plus complexe, que ceux proposés pour les structures de $RbIn_3F_{10}$ (Champarnaud-Mesjard, Mercurio & Frit, 1977) et KIn_2F_7 (Champarnaud-Mesjard & Frit, 1977).

(1) Glissement de période $\frac{1}{2}[\bar{1}10]$ suivant (110) une fois sur deux de trois octaèdres comme dans le cas de $RbIn_3F_{10}$ (Fig. 5a–b). Ce glissement ne modifie pas la composition MX_3 puisque sa direction est parallèle au plan de cisaillement, mais il entraîne la formation de

Tableau 3. Données cristallographiques relatives à KIn_2F_7 et $Rb_2In_3F_{11}$

	KIn_2F_7	$Rb_2In_3F_{11}$
Symétrie	Monoclinique	Monoclinique
a (Å)	10,753	18,838
b (Å)	8,131	8,106
c (Å)	6,609	6,633
β ($^\circ$)	90,71	90,44
Z	4	4

lacunes doubles correspondant à la juxtaposition de deux lacunes carrées.

(2) Cisaillement périodique parallèlement aux plans cristallographiques (510) par glissement des octaédres d'une période [010] le long de (100) (Fig. 5b-c). Il en résulte la formation d'un réseau $(\text{In}_3\text{F}_{10})^-$ caractérisé par la présence de larges tunnels parallèles à Oz et constitués par quatre lacunes carrées accolées en S .

(3) Insertion dans une lacune carrée sur quatre et de manière ordonnée d'atomes de fluor (Fig. 5c) entraînant une nouvelle augmentation du rapport F/In et la formation du réseau $(\text{In}_3\text{F}_{11})^{2-}$ (Fig. 5d).

(4) Insertion des atomes de rubidium dans les lacunes doubles et régularisation des environnements anioniques du réseau fluoré $(\text{In}_3\text{F}_{11})^{2-}$ (Fig. 5e).

Les schémas de la Fig. 3 mettent en évidence les liens étroits existant entre cette structure et celle de KIn_2F_7 . Toutes les deux sont en effet caractérisées par la présence de feuillets plissés (MX_4) (Fig. 3a) de bipyramides pentagonales. Mais alors que dans KIn_2F_7 , comme dans la variété $\text{U}_3\text{O}_8 \alpha$ décrite par Andresen (1958) ces feuillets sont associés directement par mise en commun des sommets équatoriaux libres des

bipyramides pentagonales, constituant ainsi un réseau tridimensionnel (M_2X_7) (Fig. 3b), dans la structure de $\text{Rb}_2\text{In}_3\text{F}_{11}$ ils sont associés par l'intermédiaire de files infinies d'octaédres (MX_6) et constituent un réseau plus complexe (M_3X_{11}) (Fig. 3c). Les tunnels hexagonaux simples abritant les atomes de potassium dans KIn_2F_7 (Fig. 3d) sont ici doubles et occupés par les atomes de rubidium (Fig. 3e).

De telles relations sont évidemment parfaitement traduites par les valeurs des paramètres cristallins des deux composés. Nous pouvons en effet constater au Tableau 3 l'analogie des paramètres b et c , caractéristiques respectivement de deux fois la hauteur des polyèdres de base (octaèdre ou bipyramide pentagonale) et du maillon de la chaîne de bipyramides, alors que les paramètres a ne se différencient que par la valeur $18,838 \text{ \AA} - 10,753 \text{ \AA} = 8,085 \text{ \AA} \simeq b$ qui est deux fois la hauteur d'un octaèdre. Dans chaque cas le doublement de la maille suivant Oy résulte simplement d'un léger déplacement des atomes alcalins et de fluor, ce qui justifie pour les deux phases l'intensité systématiquement faible des taches de diffraction hkl d'indice k impair.

On peut remarquer de plus que dans ces deux structures les cations se répartissent de manière parfaitement ordonnée suivant la direction Ox ; la succession de ces cations illustre ainsi la stoechiométrie de chacune de ces phases: ...In-In-K-In-In-K... pour KIn_2F_7 , ...In-In-In-Rb-Rb-In-In-In... pour $\text{Rb}_2\text{In}_3\text{F}_{11}$.

Par ailleurs l'examen des clichés de Weissenberg révèle l'existence sur la strate d'ordre 0, comme dans le cas de $\text{RbIn}_3\text{F}_{10}$ (Champarnaud-Mesjard, Mercurio & Frit, 1977), d'une pseudo-symétrie hexagonale. Un tel phénomène est parfaitement justifié par la répartition des cations dont la projection sur le plan (010), représentée à la Fig. 6, se fait suivant un réseau plan pseudo-hexagonal de paramètres $a = 6,63$, $a' = 6,96 \text{ \AA}$, $\beta = 120,6^\circ$.

Les structures inédites de $\text{RbIn}_3\text{F}_{10}$, KIn_2F_7 et $\text{Rb}_2\text{In}_3\text{F}_{11}$ se révèlent particulièrement intéressantes non seulement en raison de leur originalité fondamentale et des relations qui les lient à ReO_3 et $\text{U}_3\text{O}_8 \alpha$, mais aussi en raison du comportement cristallographique particulier de l'indium qui y présente, outre la coordinence [6] octaédrique classique, une coordinence [7] (bipyramide à base pentagonale) beaucoup plus rare.

Cette série $M_x\text{InF}_{3+x}$ ($x = 0,33; 0,5; 0,66$) peut être considérée comme étant une nouvelle famille de composés à structure tunnel.

Références

- ANDRESEN, A. F. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 612-614.
 BUKOVEC, P. & GOLIČ, L. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 948-950.
 CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C. & FRIT, B. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3722-3726.

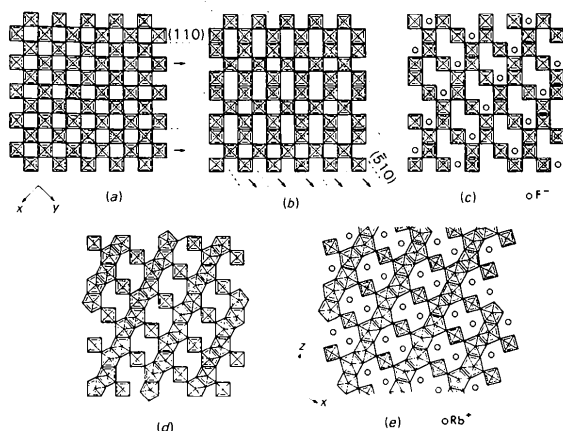


Fig. 5. Relations entre les structures ReO_3 (a) et $\text{Rb}_2\text{In}_3\text{F}_{11}$ (e).

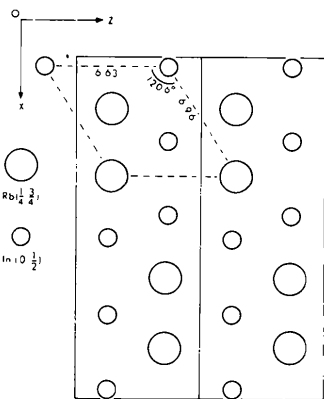


Fig. 6. Représentation de la pseudo-maille hexagonale associée à la maille monoclinique de $\text{Rb}_2\text{In}_3\text{F}_{11}$.

- CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C., GRANNEC, J. & GAUDREAU, B. (1974). *C. R. Acad. Sci.* **278**, 171–173.
- CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C., MERCURIO, D. & FRIT, B. (1977). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 947–951.
- GRANNEC, J., CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C., COSTY, J. P., COUSSEINS, J. C. & GAUDREAU, B. (1972). *Rev. Chim. Minér.* **9**, 569–580.
- GRANNEC, J., CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C. & PORTIER, J. (1970). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3862–3864.
- HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210–214.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III, 2nd ed., pp. 215–216. Birmingham: Kynoch Press.
- MCMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). *Compilation of X-ray Cross Sections*. Natl Bur. Stand. UCRL-50174, Sec. II, Rev. 1.
- SRINIVASAN, R. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 388–394.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318–321.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 741–745

Structure Cristalline du Gallate de Lithium Hexahydraté, $\text{LiGaO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

PAR C. CARANONI,* G. PÈPE† ET L. CAPELLA*

Laboratoire de Physique Cristalline, ERA n° 545 et Centre des Mécanismes de la Croissance Cristalline, Faculté des Sciences et Techniques, 13397 Marseille CEDEX 4, France

(Reçu le 19 juillet 1977, accepté le 26 octobre 1977)

The crystals of $\text{LiGaO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are monoclinic (C_2) with $a = 17.38$ (2), $b = 6.394$ (6), $c = 7.534$ (7) Å, $\beta = 92.8$ (1)° and $Z = 4$. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by means of full-matrix least-squares calculations. The final R value is 0.053 for the 855 observed reflexions. Each molecule of water is distributed on two equiprobable positions. According to the crystal structure the complex is better formulated as $[\text{GaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^- [\text{Li} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^+$ rather than $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^- [\text{Li} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^+$.

Introduction

La détermination de la structure du gallate de lithium hexahydraté, $\text{LiGaO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, s'insère dans l'étude de diagramme de phases du mélange binaire H_2O – LiGaO_2 .

$\text{LiGaO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est la phase stable entre 28,5 et 52,5°C (Caranoni & Carbonnel, 1976). Les cristaux utilisés pour les mesures radiocristallographiques sont obtenus à partir d'une solution saturée en LiGaO_2 , conservée à l'abri de CO_2 et dont la température est progressivement abaissée durant plusieurs jours de 36 à 31°C. Le gallate de lithium anhydre, LiGaO_2 , est obtenu en chauffant pendant 4 h environ à 850°C un mélange équimoléculaire et homogène d'hydroxyde de lithium, LiOH , et de galline, $\text{GaO}(\text{OH})$.

La résolution de cette structure permet entre autres de savoir si $\text{LiGaO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est le sel complexe $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^- [\text{Li} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^+$ ou $[\text{GaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^- [\text{Li} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^+$.

Données expérimentales

Les études radiocristallographiques préliminaires effectuées sur chambre de précession ont permis de déterminer la maille cristalline $a = 17,38$ (2), $b = 6,394$ (6), $c = 7,534$ (7) Å et $\beta = 92,8$ (1)°. Sur les plans (hkl), l'absence systématique des réflexions du type $h + k \neq 2n$ a conduit au réseau C . L'axe binaire a été déduit ultérieurement de l'analyse de la fonction de Patterson, ce qui confirme l'appartenance de ce sel au groupe d'espace C_2 (Caranoni, Barres & Capella, 1971).

Les mesures d'intensité des réflexions ont été effectuées sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4 à l'aide de la radiation $\text{Mo } K\alpha$. Le cristal utilisé avait approximativement la forme d'un cube de 0,1 mm d'arête. Pour résoudre la structure nous avons utilisé 855 réflexions indépendantes [$I > 3\sigma(I)$] corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation.

Le coefficient d'absorption pour la radiation $\text{Mo } K\alpha$ est $35,0 \text{ cm}^{-1}$. Aucune correction d'absorption n'a été faite, les dimensions du cristal étant inférieures à l'épaisseur critique pour la longueur d'onde $\text{Mo } K\alpha$.

* Laboratoire de Physique Cristalline.

† Centre des Mécanismes de la Croissance Cristalline.