

ledges a grant from the Commonwealth Scholarship Commission. We are indebted to R. Clarke for useful discussion.

### References

- ABRAHAMS, S. C., KURTZ, S. K. & JAMIESON, P. B. (1968). *Phys. Rev.* **172**, 551–553.
- BURNS, G. & SCOTT, B. A. (1973). *Phys. Rev. B*, **7**, 3088–3101.
- DOSHI, P., GLASS, J. & NOVOTNY, M. (1973). *Phys. Rev. B*, **7**, 4260–4263.
- GAVRILYACHENKO, V. G., SPINKO, R. O., MARTYNYENKO, M. A. & FESENKO, E. G. (1970). *Sov. Phys. Solid State*, **12**, 1203–1204.
- GLAZER, A. M., MABUD, S. A. & CLARKE, R. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1060–1065.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
- IKEGAMI, S., UEDA, I. & MIYAZAWA, T. (1969). *J. Phys. Soc. Jpn*, **26**, 1324.
- KOBAYASHI, J., OKAMOTO, S. & UEDA, R. (1956). *Phys. Rev.* **103**, 830.
- KOBAYASHI, J. & UEDA, R. (1955). *Phys. Rev.* **99**, 1900–1901.
- MEGAW, H. D. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 187–194.
- NOMURA, S. & KOBAYASHI, J. (1958). *J. Phys. Soc. Jpn*, **13**, 114–115.
- REMEIKA, J. P. & GLASS, A. M. (1970). *Mater. Res. Bull.* **5**, 37–46.
- RIETVELD, H. M. (1969). *J. Appl. Cryst.* **2**, 65–71.
- SHIRANE, G., AXE, J. D., HARADA, J. & REMEIKA, J. P. (1970). *Phys. Rev. B*, **2**, 155–159.
- SHIRANE, G., PEPINSKY, R. & FRAZER, B. C. (1955). *Phys. Rev.* **97**, 1179–1180.
- SHIRANE, G., PEPINSKY, R. & FRAZER, B. C. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 131–140.
- SMOLENSKII, G. A. (1951). *Zh. Tekh. Fiz.* **21**, 1045–1049.

*Acta Cryst.* (1978). **B34**, 1070–1074

## BaZrF<sub>6</sub> α: Une Structure à Anion Complexe [Zr<sub>2</sub>F<sub>12</sub>]<sup>4-</sup>

PAR JEAN-PAUL LAVAL, RENÉE PAPIERNIK ET BERNARD FRIT

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

(Reçu le 28 septembre 1977, accepté le 26 octobre 1977)

α-BaZrF<sub>6</sub> is monoclinic, with  $a = 6.493$  (2),  $b = 9.530$  (3),  $c = 9.203$  (3) Å,  $\beta = 127.09$  (7)°, space group  $P2_1/c$ . The structure was solved by three-dimensional Patterson and Fourier techniques and refined by least-squares procedures to a conventional  $R = 0.028$ , for 1021 independent reflexions recorded on an automatic diffractometer. The structure is built up of unique [Zr<sub>2</sub>F<sub>12</sub>]<sup>4-</sup> complex anions resulting from the association of two monocapped trigonal prisms sharing an edge, linked by Ba<sup>2+</sup> cations.

Dans une publication antérieure (Laval, Mercurio-Lavaud & Gaudreau, 1974) nous annonçons la préparation et l'étude structurale de quatre fluorozirconates de formule générale  $M^{II}ZrF_6$  ( $M = Sr, Ba, Pb$  et  $Eu$ ), les deux derniers étant inédits. Trois d'entre eux, les fluorozirconates de strontium(II), baryum(II) et europium(II) se révélaient dimorphes et nous montrions que le fluorozirconate de plomb ainsi que les variétés basse température de  $SrZrF_6$  et  $EuZrF_6$  et haute température de  $BaZrF_6$  étaient isotopes, cristallisant dans le système orthorhombique avec pour groupe d'espace  $Cmma$  ou  $Abm2$ . L'étude structurale complète, sur monocristal de  $PbZrF_6$ , permettait de montrer que leur structure cristalline était du type  $RbPaF_6$ . Ces résultats ont été récemment confirmés pour l'essentiel par Mehlhorn & Hoppe (1976) qui, s'ils vérifient bien

l'isotypie et le type structural des quatre composés cités, ne signalent par contre pas l'existence du polymorphisme de  $SrZrF_6$ ,  $BaZrF_6$  et  $EuZrF_6$ .

### Etude préliminaire; constantes radiocristallographiques de BaZrF<sub>6</sub> α

Par ATD, la transition réversible  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  a pu être située à  $544 \pm 5^\circ\text{C}$ , la fusion congruente intervenant à  $574 \pm 5^\circ\text{C}$ .

Un monocristal de forme quasi-sphérique et de rayon  $R \simeq 0,08$  mm a été isolé d'une préparation de composition  $ZrF_4 \cdot BaF_2$ , portée à fusion et refroidie lentement jusqu'à  $450^\circ\text{C}$ , puis maintenue quatre jours à cette température. Le spectre X de poudre de cette

préparation est bien celui de la variété  $\alpha$  basse température. L'examen des divers clichés de Laue, Weissenberg et Buerger, obtenus à partir du cristal monté le long de l'axe  $Oy$ , a permis de déterminer pour  $BaZrF_6$   $\alpha$  une maille monoclinique de paramètres affinés,  $a = 6,493$  (2),  $b = 9,530$  (3),  $c = 9,203$  (3) Å,  $\beta = 127,09$  (7)°. Les conditions d'existence des diverses taches de diffraction ( $h0l$ ,  $l = 2n$ ;  $0k0$ ,  $k = 2n$ ) conduisent au groupe spatial  $P2_1/c$ . La densité mesurée par pycnométrie dans le bromobenzène ( $D_{\text{exp}} = 4,95 \pm 0,10$  g cm $^{-3}$ ) est en bon accord avec la densité théorique ( $D_{\text{théor}} = 5,04$  g cm $^{-3}$ ) pour  $Z = 4$  motifs  $BaZrF_6$  par maille. La compacité apparaît donc plus grande que pour la variété  $\beta$  haute température ( $D_{\text{théor}} = 4,77$  g cm $^{-3}$ ).

### Détermination de la structure

Les intensités des taches diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-4. Les caractéristiques d'enregistrement étaient les suivantes: radiation Mo  $K\alpha$ ; monochromateur à lame de graphite; balayage en  $\omega - 2\theta$ , angle de balayage en degrés  $1,50 + 0,45 \text{ tg } \theta$ ; ouverture du compteur en mm  $3 + \text{tg } \theta$ . Trois réflexions standards ont été mesurées avec une périodicité de 100 réflexions. L'espace réciproque exploré était défini par  $0 \leq \theta \leq 30^\circ$ ,  $-9 \leq h \leq +9$ ,  $0 \leq k \leq +13$ ,  $-12 \leq l \leq +12$ , ce qui correspondait à 2523 réflexions. Seules ont été conservées les intensités vérifiant le critère  $I \geq 3\sigma(I)$ , avec  $\sigma(I) = [I_{\text{brut}} + 4(iF_D + iF_G)]^{1/2}/NPI$ . Restaient alors 1021 réflexions indépendantes qui ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Les corrections d'absorption n'ont pas été effectuées ( $\mu R \approx 0,94$ ).

Tous les calculs ont été menés sur ordinateur IRIS 80 à l'aide de programmes mis au point ou adaptés par M. Saux au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de Bordeaux. Les facteurs de diffusion atomique sont ceux de McMaster, Kerr del Grande, Mallet & Hubbel (1969). Les corrections de dispersion anormale ont été effectuées pour les atomes métalliques Ba et Zr par application des coefficients  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  obtenus par interpolation des valeurs portées sur *International Tables for X-ray Crystallography* (1968).

Tableau 1. Coordonnées atomiques

	x	y	z
Ba	0,41039 (9)	0,18070 (6)	0,13823 (7)
Zr	0,12090 (14)	0,96380 (8)	0,36460 (11)
F(1)	0,0166 (10)	0,6217 (6)	0,0288 (7)
F(2)	0,3202 (10)	0,7808 (6)	0,4699 (8)
F(3)	0,1627 (10)	0,1535 (6)	0,2897 (7)
F(4)	0,2719 (9)	0,4594 (7)	0,3210 (7)
F(5)	0,0775 (10)	0,8957 (7)	0,1421 (8)
F(6)	0,4524 (10)	0,4697 (6)	0,1127 (7)

Après déconvolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle, nous avons localisé les atomes lourds Ba et Zr. Un premier calcul d'affinement par la méthode des blocs diagonaux révèle en effet une valeur relativement satisfaisante (0,19) du coefficient  $R$  classique. La synthèse de Fourier tridimensionnelle calculée sur ces bases a permis de déterminer les positions de cinq atomes de fluor. Leur affinement conduit rapidement à une valeur faible (0,07) du coefficient  $R$ . La fonction différence révèle alors sans ambiguïté la position du sixième atome de fluor. L'affinement a été ensuite poursuivi en utilisant la matrice complète de l'algorithme et en introduisant pour le baryum et le zirconium les facteurs d'agitation thermique anisotrope. Le coefficient  $R$  classique (le facteur de pondération  $\omega$  a été pris systématiquement égal à l'unité) se stabilise rapidement à la valeur  $R = 0,028$ . Les déviations enregistrées ne sont plus alors au maximum que le  $\frac{1}{100}$  de l'écart-type correspondant. Une dernière synthèse de Fourier différence permet de vérifier l'absence de tout pic résiduel significatif.

Les coordonnées réduites sont consignées au Tableau 1.\*

### Description de la structure

La Fig. 1 représente le contenu atomique de la maille élémentaire, projeté sur le plan  $xOz$ .

Chaque atome de zirconium est lié à sept atomes de fluor constituant un polyèdre  $[ZrF_7]^{3-}$ . Ces polyèdres sont associés deux à deux par l'intermédiaire d'une arête commune telle que F(11)–F(12), formant ainsi un anion complexe  $[Zr_2F_{12}]^{4-}$  (Fig. 2). Cette association

\* 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 33196: 9 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.

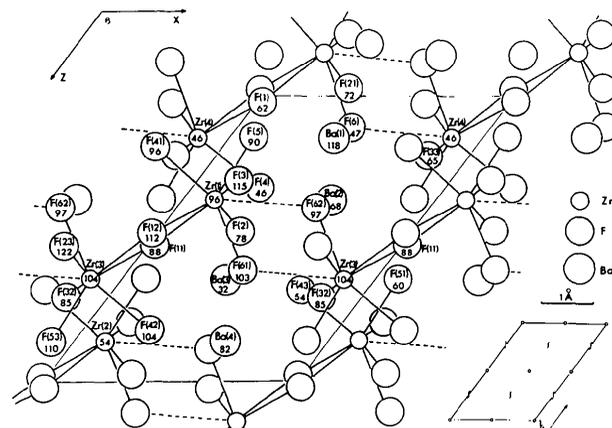


Fig. 1. Projection sur le plan  $xOz$  de la structure de  $BaZrF_6$   $\alpha$ .

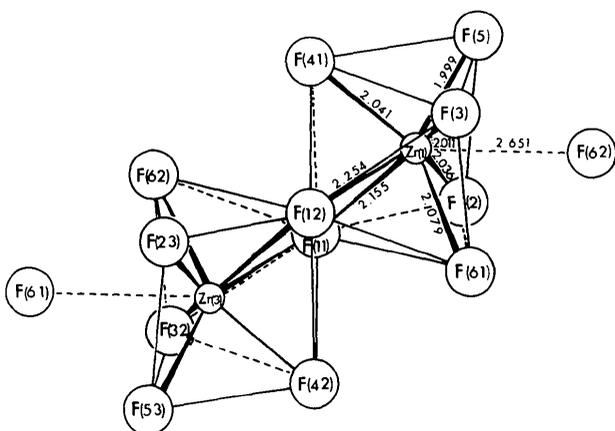


Fig. 2. Environnement fluoré des atomes de zirconium. Structure de l'ion complexe [Zr<sub>2</sub>F<sub>12</sub>]<sup>4-</sup>.

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

Les écarts-type sont donnés entre parenthèses.

(a) Autour du zirconium. Les distances Zr—F sont portées à la Fig. 2.

<Zr—F>	2,082	F(11)—Zr(1)—F(2)	73,75 (24)
F(11)—F(12)	2,360 (9)	F(11)—Zr(1)—F(61)	84,24 (24)
F(11)—F(61)	2,840 (9)	F(11)—Zr(1)—F(5)	133,32 (29)
F(11)—F(2)	2,516 (9)	F(11)—Zr(1)—F(3)	138,16 (27)
F(11)—F(41)	2,683 (9)	F(12)—Zr(1)—F(41)	75,83 (24)
F(12)—F(41)	2,645 (9)	F(12)—Zr(1)—F(3)	73,72 (24)
F(12)—F(3)	2,566 (9)	F(12)—Zr(1)—F(61)	74,79 (23)
F(12)—F(61)	2,635 (9)	F(12)—Zr(1)—F(5)	144,55 (29)
F(2)—F(5)	2,655 (9)	F(12)—Zr(1)—F(2)	132,02 (26)
F(2)—F(61)	2,600 (9)	F(41)—Zr(1)—F(5)	78,67 (26)
F(3)—F(5)	2,698 (9)	F(41)—Zr(1)—F(3)	95,21 (25)
F(3)—F(61)	2,647 (9)	F(41)—Zr(1)—F(2)	119,71 (26)
F(41)—F(5)	2,561 (9)	F(41)—Zr(1)—F(61)	150,30 (27)
F(41)—F(3)	2,992 (9)	F(5)—Zr(1)—F(3)	84,60 (26)
<F—F>	2,65	F(5)—Zr(1)—F(2)	82,30 (26)
F(11)—Zr(1)—F(12)	64,69 (22)	F(5)—Zr(1)—F(61)	129,56 (27)
F(11)—Zr(1)—F(41)	79,44 (24)	F(3)—Zr(1)—F(61)	80,66 (24)
		F(3)—Zr(1)—F(2)	139,03 (27)
		F(2)—Zr(1)—F(61)	78,35 (24)

(b) Autour du baryum. Les distances Ba—F les plus courtes sont portées à la Fig. 3.

<Ba—F> 2,841

s'effectue autour des centres de symétrie du groupe de recouvrement, chaque centre étant d'ailleurs l'unique élément de symétrie de l'anion [Zr<sub>2</sub>F<sub>12</sub>]<sup>4-</sup>. Les principales distances Zr—F sont portées au Tableau 2.

On constate l'existence de deux types légèrement différents de distances Zr—F: cinq distances courtes variant de 1,999 à 2,079 Å et deux relativement plus longues [Zr(1)—F(11) = 2,155 et Zr(1)—F(12) = 2,254 Å]. Ces dernières distances correspondent aux atomes de fluor faisant pont entre deux atomes de zirconium et

traduisent la répulsion électrostatique de ces deux atomes. La tension existant au niveau de ce pont se manifeste également par la distance anormalement courte entre les atomes de fluor communs aux deux polyèdres {F(11)—F(12) = 2,360 Å, au lieu d'une valeur moyenne de 2,66 Å pour les autres distances F—F de l'anion [Zr<sub>2</sub>F<sub>12</sub>]<sup>4-</sup>. La valeur de l'angle F(11)—Zr(1)—F(12) est de même significativement plus faible (64,7°) que la valeur moyenne des angles homologues Zr—Zr—F (80,1°).

Ces anions complexes [Zr<sub>2</sub>F<sub>12</sub>]<sup>4-</sup> s'allongent parallèlement les uns aux autres le long de l'axe Oz, les axes Zr—Zr étant quasi-parallèles à Oz et en cotes y alternativement voisines de 0 et ½. Ils constituent ainsi des sortes de feuillets étroitement imbriqués, parallèles au plan yOz et séparés par les atomes de baryum.

L'environnement de ces derniers atomes semble complexe et irrégulier (Fig. 3). De l'examen des distances Ba—F les plus courtes, il ressort l'existence d'un groupe de sept distances inférieures à 2,82 Å, puis d'un groupe de trois distances comprises entre 2,82 et 3,03 Å et enfin, d'une onzième, plus longue, égale à 3,130 Å. On peut donc admettre une coordination de [10] ou à la rigueur de [10 + 1], mais aucun polyèdre régulier ne semble en permettre la description correcte. Quoiqu'il en soit, chaque atome de baryum est ainsi relié par l'intermédiaire des onze atomes de fluor à sept polyèdres [ZrF<sub>7</sub>]<sup>3-</sup> appartenant à cinq polyèdres complexes [Zr<sub>2</sub>F<sub>12</sub>]<sup>4-</sup> différents (trois d'un feuillet et deux du feuillet opposé).

La géométrie du polyèdre [ZrF<sub>7</sub>]<sup>3-</sup> considéré isolément peut donner lieu à plusieurs interprétations.

Plusieurs polyèdres de coordination 7 sont connus mais l'existence de deux types structuraux surtout a été bien établie, en particulier dans les complexes fluorés des actinides souvent comparables aux fluoro-zirconates (Penneman, Ryan & Rosenzweig, 1973). Ce sont, d'une part la bipyramide pentagonale, d'autre part le prisme trigonal à une face centrée. Ce dernier peut

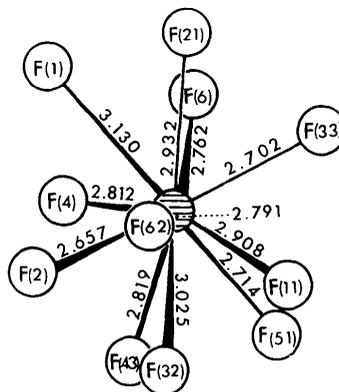
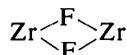


Fig. 3. Environnement fluoré des atomes de baryum [atomes Ba(2)].

d'ailleurs, par un léger déplacement des anions, conduire à l'octaèdre à une face centrée.

L'association de deux bipyramides pentagonales par une arête équatoriale pour former l'ion complexe  $[Zr_2F_{12}]^{4-}$  se rencontre dans le composé  $K_2Cu(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$  (Fischer & Weiss, 1973). La comparaison des distances Zr-F et des angles F-Zr-F dans ce composé et dans  $BaZrF_6 \alpha$  montre certaines analogies:

- les distances Zr-F les plus courtes sont du même ordre [1,967 à 2,064 Å dans  $K_2Cu(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$ , 1,999 à 2,079 dans  $BaZrF_6 \alpha$ ];
- la déformation de l'ensemble au niveau du pont

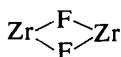


est également comparable: étirement des distances Zr-F [2,156 et 2,164 Å pour une valeur moyenne de 2,050 Å des distances homologues du plan équatorial dans  $K_2Cu(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$ , 2,155 et 2,254 Å pour une valeur moyenne de 2,015 Å dans  $BaZrF_6 \alpha$ ]; raccourcissement des distances F-F de l'arête commune [2,327 Å pour une valeur moyenne de 2,50 Å dans  $K_2Cu(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$ , 2,360 Å pour une valeur moyenne de 2,611 Å dans  $BaZrF_6 \alpha$ ]; diminution de l'angle F-Zr-F (65,23° et 64,7° pour des valeurs moyennes des angles dans le plan équatorial respectivement de 74,04 et 78,6° dans  $K_2Cu(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$  et dans  $BaZrF_6 \alpha$ ).

Toutefois, l'ion  $[Zr_2F_{12}]^{4-}$  apparaît nettement plus irrégulier dans  $BaZrF_6 \alpha$ . Une des distances Zr-F du pont est nettement plus grande que l'autre et surtout les angles internes F-Zr-F s'écartent beaucoup plus des valeurs caractéristiques d'une bipyramide pentagonale régulière. En particulier, les deux atomes de fluor constituant les sommets de la bipyramide forment avec le zirconium un angle de 150,30° contre 174,97° pour  $K_2Cu(ZrF_6)_2 \cdot 6H_2O$ , et 180° pour une bipyramide pentagonale idéale.

Dans ces conditions, il semble plus plausible (Fig. 2) de décrire l'ion complexe  $[Zr_2F_{12}]^{4-}$  de  $BaZrF_6 \alpha$  comme l'association par une arête de deux prismes trigonaux à une face latérale centrée, l'arête commune étant constituée par les deux atomes situés respectivement à l'aplomb d'une face de chaque prisme [atomes F(11) et F(12) des Figs. 1 et 2].

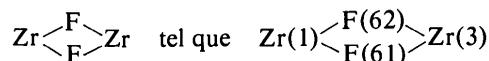
La déformation du polyèdre au niveau du pont



se traduit ici essentiellement par un déplacement non négligeable des atomes F(11) et F(12). Dans un tel modèle, on peut alors constater que la distance Zr-F la plus longue (2,254 Å) correspond au fluor situé à l'aplomb d'une face latérale. C'est à notre connaissance le premier exemple d'association par une arête de deux prismes trigonaux à une face centrée conduisant à un

complexe binucléaire  $[Zr_2F_{12}]^{4-}$  (McDermott, 1973). On peut toutefois comparer cet assemblage à celui constitué dans  $Na_3Zr_2F_{13}$  par l'association également de deux prismes trigonaux à une face centrée (Herak, Malčić & Manojlović, 1965), mais dans ce dernier cas la jonction s'effectue par mise en commun d'un sommet, en l'occurrence l'atome de fluor situé à l'aplomb d'une face latérale des deux prismes, et conduit à la formation de l'ion complexe  $[Zr_2F_{13}]^{5-}$ . Elle n'engendre pas par conséquent la déformation des polyèdres de base constatée pour  $BaZrF_6 \alpha$ .

En dernier lieu, on peut remarquer l'existence autour de chaque atome de zirconium d'un atome de fluor supplémentaire tel que F(62), situé à l'aplomb du centre d'une deuxième face latérale du prisme trigonal, à une distance 2,651 Å, nettement supérieure, mais suffisamment courte cependant, pour être prise en considération. La prise en compte de ces distances Zr-F représentées en traits discontinus sur la Fig. 1 conduit à considérer le polyèdre de coordination autour du zirconium (coordinaence [7 + 1]), soit comme un prisme trigonal à deux faces latérales centrées, soit comme un antiprisme d'Archimède fortement déformé, du type de celui plus régulier signalé dans la structure cristalline de  $Cu_3Zr_2F_{14} \cdot 16H_2O$  ou de  $Cu_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$  (Fischer & Weiss, 1973). L'existence dans ces conditions d'un pont faible



entre les nouveaux polyèdres  $[Zr_2F_{14}]^{6-}$  de deux feuillets adjacents permettrait alors de décrire à la limite l'agencement de ces ions comme une succession de chaînes infinies en zig-zag, s'étendant dans la direction Ox alternativement aux cotes y et z = 0 ou ½ et liées par les atomes de baryum (Fig. 4).

Cette vision de la structure de la variété α de  $BaZrF_6$ , bien qu'un peu formelle, permet cependant de révéler les liens peu évidents, quoiqu'étroits, l'unissant à celle de la variété β haute température. Cette dernière, comme nous l'avons montré (Laval, Mercurio-Lavaud

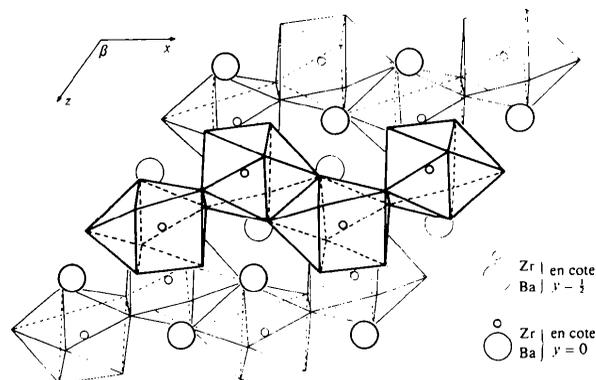


Fig. 4. Répartition des pseudo-chaînes  $[ZrF_6]_n^{2n-}$ .

& Gaudreau, 1974), est en effet constituée de chaînes cette fois linéaires et parallèles de dodécaèdres [ZrF<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> reliés par des arêtes successivement verticales et horizontales.

### Conclusion

La détermination de la structure de la variété α de BaZrF<sub>6</sub> nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un ion complexe dinucléaire [Zr<sub>2</sub>F<sub>12</sub>]<sup>4-</sup>, d'un type inédit à notre connaissance, mais que nous avons pu comparer aux polyèdres [Zr<sub>2</sub>F<sub>12</sub>]<sup>4-</sup> de K<sub>2</sub>Cu(ZrF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O et [Zr<sub>2</sub>F<sub>14</sub>]<sup>6-</sup> de Cu<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>F<sub>14</sub>·16H<sub>2</sub>O d'une part, et au polyèdre [Zr<sub>2</sub>F<sub>13</sub>]<sup>5-</sup> de Na<sub>5</sub>Zr<sub>2</sub>F<sub>13</sub> d'autre part.

Cette structure, comme celle de PbZrF<sub>6</sub> déjà déterminée, s'inscrit parfaitement bien dans le cadre général des composés fluorés déjà connus du zirconium. Elles illustrent une fois de plus le caractère cristallographique particulier du zirconium. Cet élément, combiné en particulier avec le fluor et les éléments alcalins ou alcalino-terreux de taille élevée, tend à former des composés définis de type ionique où il s'associe au fluor de manière très souple en polyèdres de coordinence variée (6, 7 ou 8). Ces polyèdres ont fortement tendance à s'associer entre eux par des ponts

fluorés pour donner, soit des ions polynucléaires comme [Zr<sub>2</sub>F<sub>12</sub>]<sup>4-</sup> dans BaZrF<sub>6</sub> α, ou encore [Zr<sub>2</sub>F<sub>13</sub>]<sup>5-</sup>, [Zr<sub>2</sub>F<sub>14</sub>]<sup>6-</sup> et [Zr<sub>6</sub>F<sub>31</sub>]<sup>7-</sup> (Burns, Ellison & Levy, 1968), soit des chaînes infinies comme dans PbZrF<sub>6</sub> et BaZrF<sub>6</sub> β. Les ions alcalins ou alcalino-terreux s'intercalent entre les ions complexes ou les chaînes, assurant la stabilité de l'ensemble.

### Références

- BURNS, J. H., ELLISON, R. D. & LEVY, H. A. (1968). *Acta Cryst.* B24, 230–237.  
 FISCHER, J. & WEISS, R. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1958–1962.  
 HERAK, R. M., MALČIĆ, S. S. & MANOJLOVIĆ, LJ. M. (1965). *Acta Cryst.* 18, 520–522.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III, 2<sup>e</sup> éd., pp. 215–216. Birmingham: Kynoch Press.  
 LAVAL, J. P., MERCURIO-LAVAUD, D. & GAUDREAU, B. (1974). *Rev. Chim. Minér.* 11, 742–750.  
 McDERMOTT, T. E. (1973). *Coord. Chem. Rev.* 11, 1–20.  
 McMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLETT, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). *Compilation of X-ray Cross Sections*, Natl Bur. Stand. UCRL-50174, Sec. II, Rev. 1.  
 MEHLHORN, B. & HOPPE, R. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 425, 180–188.  
 PENNEMAN, R. A., RYAN, R. R. & ROSENZWEIG, A. (1973). *Struct. Bonding (Berlin)*, 13, 1–52.

*Acta Cryst.* (1978). B34, 1074–1079

## The Crystal Structures of the ThSiO<sub>4</sub> Polymorphs: Huttonite and Thorite

BY MARK TAYLOR

*Department of Geology, Stanford University, Stanford, CA 94305, USA*

AND R. C. EWING

*Department of Geology, University of New Mexico, Albuquerque, NM 87131, USA*

(Received 22 December 1976; accepted 19 October 1977)

The structures of the ThSiO<sub>4</sub> polymorphs, huttonite and thorite, have been redetermined by single-crystal X-ray diffraction techniques. Huttonite is monoclinic, space group *P*2<sub>1</sub>/*n*, with *a* = 6.784 ± 0.002, *b* = 6.974 ± 0.003, *c* = 6.500 ± 0.003 Å, β = 104.92 ± 0.03°, and *Z* = 4. Thorite is tetragonal, space group *I*4<sub>1</sub>/*amd*, with *a* = *b* = 7.1328 ± 0.0002, *c* = 6.3188 ± 0.0002 Å, and *Z* = 4. Both structures were solved by the heavy-atom method and refined by full-matrix least squares to weighted residuals of 0.056 and 0.062 respectively. Huttonite is confirmed to be isostructural with monazite, consisting of SiO<sub>4</sub> monomers and a compact arrangement of edge-sharing ThO<sub>9</sub> polyhedra. Thorite is isostructural with zircon, consisting of SiO<sub>4</sub> monomers and a relatively open arrangement of edge-sharing ThO<sub>8</sub> polyhedra. Structural features which might contribute to the difference in radiation-damage susceptibility between these two phases are discussed.

### Introduction

Thorite and huttonite are the two known phases of ThSiO<sub>4</sub>. Both phases occur naturally, but show

markedly different behavior toward metamictization – the process of a solid changing from the crystalline to amorphous state in the presence of fissionable nuclides (Graham & Thornber, 1974; Ewing, 1975). Thorite is