

deux cas, chaque prisme est lié à cinq octaèdres différents: dans le cas du lanthane les liaisons octaèdres–prismes se font par l'intermédiaire de quatre arêtes et un sommet, dans le cas du samarium par deux arêtes et trois sommets.

Les composés ternaires  $\text{Ln}_2\text{SnS}_5$  existent avec les terres rares, du lanthane au dysprosium. Contrairement à nos suppositions, qui reposaient sur l'observation d'une discontinuité entre le néodyme et le samarium, la structure de  $\text{Sm}_2\text{SnS}_5$  s'est révélée peu différente de celle de  $\text{La}_2\text{SnS}_5$ . En effet, dans les deux cas, tous les atomes occupent les mêmes sites. La seule différence porte sur la coordinence de la terre rare, qui passe de neuf pour le lanthane à huit pour le samarium, à la suite de l'allongement de l'une des distances Ln–S.

Une semblable évolution de la coordinence d'un atome, au sein d'une famille structurale par ailleurs homogène, est relativement exceptionnelle. Elle a déjà été signalée dans la famille des composés hexagonaux  $\text{Ln}_6\text{B}_2\text{C}_2\text{X}_{14}$  (Flahaut & Laruelle, 1970; Collin, 1971; Collin, Étienne, Flahaut, Guittard & Laruelle, 1973). Elle se fait d'ailleurs suivant le même processus, par allongement de l'une des distances Ln–S équatoriales que forme le soufre dans les coordinences huit-prismatiques, ou neuf-prismatiques de la terre rare.

Mais, tandis que dans ce dernier cas le changement de structure paraît s'établir progressivement, il semble au contraire discontinu dans la famille des composés  $\text{Ln}_2\text{SnS}_5$ .

Le cristal utilisé pour cette étude a été préparé au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris, par Mlle M. Guittard, avec la collaboration technique de Mlle C. Lavenant, que nous remercions.

#### Références

- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 129–148.  
 Busing, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.  
 COLLIN, G. (1971). Thèse Doctorat ès-Sciences, Paris.  
 COLLIN, G., ETIENNE, J., FLAHAUT, J., GUITTARD, M. & LARUELLE, P. (1973). *Rev. Chim. Minér.* **10**, 225–238.  
 FLAHAUT, J. & LARUELLE, P. (1970). *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, pp. 109–123. Amsterdam: North-Holland.  
 GUITTARD, M., JULIEN-POUZOL, M., JAULMES, S. & LAVENANT, C. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 1073–1080.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.  
 JAULMES, S. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2283–2285.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 2674–2676

## Fluorure Complexe de Thorium, Sodium et Zinc

PAR ALAIN COUSSON, ALAIN TABUTEAU ET MONIQUE PAGÈS

*Laboratoire Curie, associé au CNRS, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris CEDEX 05, France*

ET MADELEINE GASPERIN

*Laboratoire de Minéralogie Cristallographie, associé au CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France*

(Reçu le 29 juin 1979, accepté le 25 juillet 1979)

**Abstract.**  $\text{Na}_3\text{ZnTh}_6\text{F}_{29}$ , hexagonal,  $P321$ ,  $a = 10.116$  (2),  $c = 13.255$  (2) Å,  $Z = 2$ . The structure was refined to  $R = 0.052$  for 1790 independent reflexions. Intensities were measured diffractometrically. The initial aim was to prepare  $\alpha\text{-NaThF}_5$ ; the presence of two Zn ions in the asymmetric unit resulted from the method of preparation of single crystals. This structure contains four rings of Th polyhedra. Na and Zn are located between the Th rings along the ternary axis.

**Introduction.** Dans le but de comparer le comportement des actinides, nous avons synthétisé la série de composés isostructuraux  $\text{Na}_7\text{A}_6\text{F}_{31}$  ( $\text{A}^{\text{IV}} = \text{Th, U, Np, Pu}$ ).

Nous avons alors constaté que le thorium présentait un comportement différent de celui des autres cations. Par réaction dans l'état solide de  $\text{NaF}$  et  $\text{ThF}_4$  nous n'avons jamais obtenu  $\text{Na}_7\text{Th}_6\text{F}_{31}$  mais un composé noté  $\alpha\text{-NaThF}_5$  dans la littérature (Thoma, Insley, Landau, Friedman & Grimes, 1959). Nous avons entrepris de préparer des monocristaux de cette phase, car étant donné le rayon ionique du thorium tétravalent,  $\alpha\text{-NaThF}_5$  est susceptible d'être utilisée comme matrice pour l'étude de propriétés physico-chimiques des éléments de structure électronique  $5f^n$ .

Les monocristaux sont préparés en utilisant la méthode des flux de chlorures. Notre choix s'est porté

0567-7408/79/112674-03\$01.00

© 1979 International Union of Crystallography

sur le mélange eutectique  $\text{NaCl-ZnCl}_2$ . Plusieurs essais ont été effectués et c'est l'équation réactionnelle  $\text{NaF} + \text{ThF}_4 + 2(\text{NaCl-ZnCl}_2)$  qui conduit aux meilleurs résultats. Le mélange des constituants, longuement dégazé sous vide secondaire, est chauffé à 1023 K en atmosphère d'argon. Un refroidissement lent ( $5 \text{ K h}^{-1}$ ) suivi d'une trempe à 823 K ( $\text{NaThF}_5$ ,  $\alpha = \text{NaThF}_5\beta$ ; 813 K; Thoma *et al.*, 1959) permet d'obtenir de nombreux monocristaux incolores en forme de prismes allongés. Bien qu'une étude préalable ait montré qu'il ne se formait aucun composé par réaction dans l'état solide dans le système  $\text{ZnF}_2\text{-ThF}_4$ , les dosages effectués et l'étude structurale concluent à la présence d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans la structure.

Le monocristal étudié est un prisme à base hexagonale de dimensions  $0,134 \times 0,156 \times 0,166 \text{ mm}$ . Aucune condition d'extinction n'a été relevée sur les clichés de Weissenberg ou de précession. Les paramètres ont été affinés par moindres carrés dans le système hexagonal.

L'étude a été conduite à partir de données recueillies sur un diffractomètre Philips PW 1100 muni d'un monochromateur en graphite. Les mesures ont été faites avec la radiation  $\text{Mo K}\alpha$  par la méthode d'intégration  $\omega/2\theta$  ( $\theta$  variant de  $2$  à  $40^\circ$ ), avec une vitesse de balayage de  $0,04^\circ \text{ s}^{-1}$ . Trois raies de référence étaient remesurées toutes les heures. 2764 réflexions indépendantes furent enregistrées dans ces conditions et corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation. Des corrections d'absorption ont été effectuées en utilisant la méthode analytique de de Meulenaer & Tompa (1965), à l'aide du programme *AGNOST* (Ahmed, 1974):  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 43,8 \text{ mm}^{-1}$ .

L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle nous a permis de localiser les atomes de thorium dans le groupe  $P321$  et de prévoir la position des atomes de fluor et de sodium.

Une première série d'affinements par moindres carrés a été effectuée en ne mettant que les atomes lourds; elle a permis de corriger successivement le facteur d'échelle, les coordonnées puis les facteurs d'agitation thermique isotrope de ces atomes. Une synthèse de Fourier différence permet ensuite de placer dix  $\text{F}^-$  et cinq  $\text{Na}^+$  indépendants. Les positions et les facteurs d'agitation thermique de ces atomes affinés ont permis de constater les faits suivants: les  $\text{Na}^+$  situés en  $(0,0,0)$  et  $(0,0,\frac{1}{2})$  ont un facteur d'agitation thermique isotrope fortement négatif; par contre l'atome noté F(2) possède un facteur d'agitation thermique isotrope fortement positif. Une série différence confirme cette constatation: on note la présence de 'résidus' importants en  $(0,0,0)$  et en  $(0,0,\frac{1}{2})$ . Le mode de préparation des monocristaux nous a suggéré l'hypothèse d'un remplacement partiel de  $\text{Na}^+$  par  $\text{Zn}^{2+}$ .

Un grand nombre de monocristaux, broyés et pastillés, ont été analysés à l'aide de la microsonde de Castaing. La présence de  $\text{Zn}^{2+}$  a été confirmée et la quantité présente dans l'échantillon moyen préparé est

en bon accord avec les résultats radiocristallographiques.

Nous avons donc placé deux atomes  $\text{Zn}(1)$  et  $\text{Zn}(2)$  respectivement en  $1(a)$  et  $1(b)$ , et attribué un poids statistique [ $\frac{2}{3}$  d'occupation du site  $6(g)$  à F(2)].

Après une série d'affinements [programme *AFFINE*: modification du Busing, Martin & Levy (1962)], puis en éliminant les réflexions pour lesquelles  $I < 3\sigma(I)$ , nous obtenons  $R = 0,052$  et  $R_w = 0,061$  pour les 1790 réflexions restantes [ $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ,  $\sigma(F_o) = \sigma(F_o^2)/2F_o$ ].\* Les facteurs de diffusion atomique sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); nous avons pris en compte la dispersion anormale des atomes lourds.

**Discussion.** Les paramètres atomiques sont consignés dans le Tableau 1 et les principales distances inter-

\* 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 34638: 10 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. Paramètres de position atomique ( $\times 10^4$ ) et facteurs de température isotropes ( $B$  équivalent isotrope pour les atomes de thorium)

Position	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )	
Th(1)	6(g)	4028 (1)	794 (2)	1491 (1)	0,7
Th(2)	6(g)	4007 (1)	3235 (2)	6484 (1)	0,6
Zn(1)	1(a)	0	0	0	2,3 (2)
Zn(2)	1(b)	0	0	$\frac{1}{2}$	2,2 (2)
Na(1)	2(c)	0	0	2624 (15)	2,8 (2)
Na(2)	2(d)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	893 (15)	1,0 (3)
Na(3)	2(d)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	6012 (16)	1,2 (3)
F(1)	6(g)	1315 (27)	4369 (24)	348 (14)	1,1 (3)
0,66 F(2)	6(g)	2040 (26)	898 (29)	927 (17)	0,9 (3)
F(3)	6(g)	5228 (18)	3404 (18)	1178 (12)	1,4 (2)
F(4)	6(g)	1195 (23)	5861 (21)	2005 (13)	1,5 (3)
F(5)	6(g)	1229 (22)	3166 (23)	2231 (12)	1,2 (2)
F(6)	6(g)	5244 (22)	1111 (22)	3086 (13)	1,4 (3)
F(7)	6(g)	3142 (24)	1933 (23)	2652 (12)	1,4 (3)
F(8)	6(g)	1510 (16)	4948 (17)	3989 (11)	1,1 (2)
F(9)	6(g)	840 (20)	8949 (22)	4104 (12)	1,0 (2)
F(10)	6(g)	4433 (24)	3134 (22)	4661 (14)	1,2 (3)

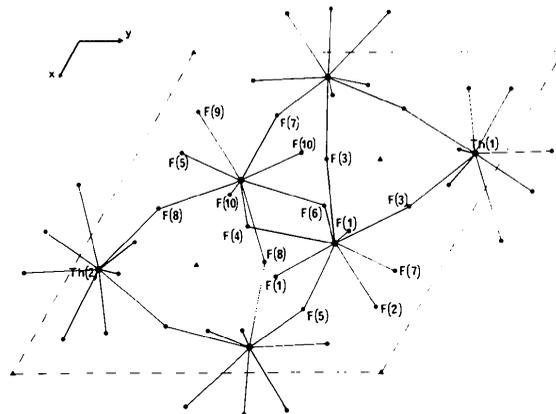


Fig. 1. Projection partielle dans le plan  $xyO$ .

Tableau 2. *Entourage des cations*

Dans le calcul il a été tenu compte de la précision sur les paramètres de la maille.

Th(1)—F(2)	2,20 (3) Å × 0,66	Th(2)—F(9)	2,31 (2) Å
Th(1)—F(5)	2,30 (2)	Th(2)—F(4)	2,33 (2)
Th(1)—F(3)	2,30 (1)	Th(2)—F(7)	2,35 (2)
Th(1)—F(3)	2,33 (2)	Th(2)—F(10)	2,37 (3)
Th(1)—F(7)	2,35 (2)	Th(2)—F(8)	2,39 (2)
Th(1)—F(6)	2,39 (2)	Th(2)—F(6)	2,44 (3)
Th(1)—F(1)	2,39 (2)	Th(2)—F(8)	2,45 (2)
Th(1)—F(1)	2,48 (2)	Th(2)—F(5)	2,45 (2)
Th(1)—F(4)	2,50 (2)	Th(2)—F(10)	2,47 (2)
⟨Th(1)—F⟩	2,36	⟨Th(2)—F⟩	2,39
Zn(1)—F(2)	2,17 (2) 6 ×	Na(2)—F(1)	2,26 (2)
Zn(2)—F(9)	2,04 (2) 6 ×	Na(2)—F(1)	2,32 (2)
Na(1)—F(9)	2,57 (3) 3 ×	Na(2)—F(1)	2,36 (2)
Na(1)—F(7)	2,78 (2) 3 ×	Na(2)—F(4)	2,37 (2)
Na(1)—F(5)	2,85 (2) 3 ×	Na(2)—F(4)	2,38 (2)
Na(1)—F(2)	2,88 (3) 3 × 0,66	Na(2)—F(4)	2,44 (2)
⟨Na(1)—F⟩	2,76	⟨Na(2)—F⟩	2,355
Na(3)—F(6)	2,28 (2)	Zn(1)—Na(1)	3,48 (2) 2 ×
Na(3)—F(6)	2,29 (2)	Zn(2)—Na(1)	3,15 (2) 2 ×
Na(3)—F(10)	2,29 (3)		
Na(3)—F(10)	2,35 (3)		
Na(3)—F(6)	2,36 (2)		
Na(3)—F(10)	2,39 (3)		
⟨Na(3)—F⟩	2,33		

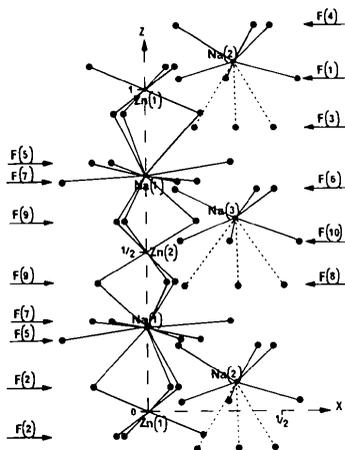


Fig. 2. Arrangement cationique le long des axes ternaires.

atomiques dans le Tableau 2. La Fig. 1 est une projection partielle sur le plan  $xyO$  de deux anneaux de thorium entourés de leur cortège de fluor [Th(1),  $z \simeq 0,85$  et Th(2),  $z \simeq 0,65$ ]. La Fig. 2 montre l'empilement des cations (Zn et Na) le long des axes ternaires.

Les deux atomes de thorium indépendants sont entourés de neuf atomes de fluor à des distances moyennes de 2,36 et 2,39 Å [en toute rigueur en raison des lacunes existant sur le site F(2), l'atome de thorium Th(1) n'est entouré statistiquement que de 8,66 atomes de fluor]. Na(2) et Na(3) sont entourés de six atomes de fluor à des distances comprises entre 2,26 et 2,44 Å. Na(1) est statistiquement entouré de 11 atomes à une distance moyenne Na—F = 2,76 Å.

Les atomes de zinc sont au centre d'un octaèdre d'atomes de fluor, mais dans le cas de Zn(1), cet octaèdre est constitué par les atomes F(2), présents seulement aux  $\frac{2}{3}$ . Toutes les distances F—F ont été calculées: la plus courte d'entre elles [F(10)—F(10) = 2,45 Å] est en bon accord avec la valeur du rayon ionique admise pour l'ion  $F^-$ .

Ce travail est à rapprocher de celui de Brunton & Sears (1969) sur le composé  $Na_7Li_7Th_{12}F_{62}$ . Ces auteurs proposaient un schéma de structure pour le composé  $NaThF_5\alpha$  par suppression d'un atome de fluor et remplacement d'une partie du lithium par le sodium.

De même, on peut voir sur la Fig. 2 que le remplacement de  $Zn^{2+}$  par  $Na^+$  et le glissement de Na(2) et Na(3) en  $z = 0$  et  $z = \frac{1}{2}$  permet l'introduction de quatre atomes de sodium supplémentaires en  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  et conduit à la formule  $Na_{12}Th_{12}F_{60}$  sans site lacunaire. En ce qui concerne le composé étudié,  $Na_3ZnTh_6F_{29}$ , le site lacunaire F(2) correspond à une réalité complexe de structure en domaines.

Nous remercions M. C. Desnoyers pour les analyses à la microsonde électronique Cameca MS 46.

### Références

- AHMED, F. R. (1974). *Crystallographic Computing Methods*. Copenhagen: Munksgaard.
- BRUNTON, G. & SEARS, D. R. (1969). *Acta Cryst.* B25, 2519–2527.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* 19, 1014–1018.
- THOMA, R. E., INSLEY, H., LANDAU, B. S., FRIEDMAN, H. A. & GRIMES, W. R. (1959). *J. Phys. Chem.* 63, 1269.