

ribbons are ladder-like and consist of two parallel $K-H_2O-K-H_2O$ chains which are cross-linked by an additional water molecule. Due to the smaller size of the ribbons the structure of the potassium salt is more compressed in the (001) plane and appears like an imploded version of that of the sodium salt.

The chain-like arrangement of the $[Co(NCS)_4]^{2-}$ groups occurs also in $Hg[Co(NCS)_4]$ (space group $I4$, $a = 11.109$, $c = 4.379$ Å, $Z = 2$) (Jeffery & Rose, 1968) and, moreover, seems to be present in $Ba[Co(NCS)_4] \cdot 8H_2O$ (Cuvelier, 1933; *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 1961) which we recently found to crystallize with an I -centered tetragonal unit cell, $a = 18.95$, $c = 10.36$ Å and $Z = 8$. Reasons why the $[Co(NCS)_4]^{2-}$ groups apparently prefer this chain-like arrangement could be that the bulky groups are packed very efficiently (see Fig. 2), and that this arrangement permits some weak interactions between consecutive $[Co(NCS)_4]^{2-}$ groups of the chain.

This work was supported by the Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (projects 2178 and 3743). Computing time was provided by the Interuniversitäres Rechenzentrum Wien.

References

- CUVELIER, V. (1933). *Natuurwet. Tijdschr. (Ghent)*, **15**, 177–180.
- DREW, M. G. B. & HAMID BIN OTHMAN, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 613–614.
- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie* (1961). Kobalt, Teil A. Weinheim/Bergstrasse: Verlag Chemie.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*, pp. 14–16. New York: Benjamin.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- JEFFERY, J. W. & ROSE, K. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 653–662.
- MEREITER, K., PREISINGER, A. & GUTH, H. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 19–25.
- MEREITER, K., PREISINGER, A., GUTH, H., HEGER, G., HIEBL, K. & MIKENDA, W. (1979). *Z. Kristallogr.* **150**, 215–229.
- PREISINGER, A. (1953). *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **3**, 376–380.
- SCHOEP, A. & BILLIET, V. (1935). *Z. Kristallogr.* **91**, 229–234.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- TAZZOLI, V., RIGANTI, V., GIUSEPPE, G. & CODA, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1032–1037.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 1088–1093

Structure Cristalline de l'Oxynitrofluorure d'Indium $In_{32}ON_{17}F_{43}$

PAR N. ABRIAT, J. P. LAVAL ET B. FRIT*

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

ET G. ROULT

Laboratoire de Diffraction Neutronique, Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 38041 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 9 mars 1981, accepté le 25 septembre 1981)

Abstract

$In_{32}ON_{17}F_{43}$ crystallizes in the cubic space group $Ia\bar{3}$ with $a = 10.536$ (4) Å, $Z = 1$, $d_{exp} = 6.80 \pm 0.10$, $d_{calc} = 6.73$ g cm⁻³, $\mu(Mo K\alpha) = 151$ cm⁻¹. Its structure has been solved by single-crystal X-ray analysis and refined to a conventional $R = 0.051$ for 327 independent reflexions. Time-of-flight neutron diffraction experiments on powdered samples ($R_{profile} = 0.028$) confirmed these results and revealed an ordered distribution of N and (O,F) anions. This fluorite-related

structure is built with infinite strings of corner-sharing $In(O,F)_6N_2$ distorted cubes, lying along all four $\langle 111 \rangle$ directions. Its relationship to the In_2O_3 bixbyite structure is discussed.

L'étude du système $In-F_3-In_2O_3$ nous a permis d'isoler et de caractériser parmi d'autres phases solides, un composé cristallisé, apparemment nitrofluoré, puisque préparé par action en tube de nickel scellé du nitrure InN sur le fluorure InF_3 dans les proportions 1,175 InN, InF_3 , mais contenant en fait une faible quantité d'oxygène et de composition probable $In_{32}ON_{17}F_{43}$ (Abriat, Laval, Gaudreau & Frit, 1981).

* Auteur auquel toute correspondance doit être adressée.

Les nitrofluorures actuellement connus sont relativement rares et très peu d'entre eux sont structurellement bien caractérisés. Nous avons donc entrepris l'étude radiocristallographique approfondie de cette phase originale. De manière à préciser le rôle cristallochimique des différents anions, cette étude a été conduite non seulement par diffraction X classique sur monocristal, mais également par diffraction neutronique sur poudre par la méthode particulièrement fructueuse du temps de vol.

Etude sur monocristal par diffraction X

De nombreux cristaux de couleur verdâtre, bien formés mais de petite taille, ont été obtenus par fusion à 820 K en tube de nickel scellé du mélange 1,175 InN, InF₃. Le cristal retenu était un cube quasi parfait d'arête $a \approx 66 \mu\text{m}$.

Les règles d'observation des réflexions [$h + k + l = 2n$ et $0kl \wedge k, l = 2n$] conduisent sans ambiguïté au groupe spatial $Ia3$.

La mesure des intensités diffractées a été effectuée sur un diffractomètre automatique Nonius CAD-3 pour un huitième de l'espace réciproque et selon un balayage en $\theta-2\theta$ avec la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène.

Après avoir effectué la moyenne des taches équivalentes nous disposons de 540 réflexions indépendantes qui ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Compte-tenu de la valeur peu élevée du coefficient d'absorption linéaire, de la forme régulière du cristal et de sa petite taille ($\mu R_{\text{moy}} \approx 0,5$), nous n'avons pas effectué de correction d'absorption.

Les calculs ont été conduits sur ordinateur IRIS 80 à l'aide des programmes *SHELX 76* (Sheldrick, 1976). Les facteurs de diffusion atomique étaient ceux portés sur les *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Ils ont été pris identiques pour les trois anions N^{3-} , O^{2-} et F^- .

Après résolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle nous avons pu localiser les atomes d'indium en position 8(b) et 24(d). Un premier affinement portant sur les positions de ces atomes conduit à une valeur du coefficient R classique $R = 0,20$. La fonction de Fourier calculée sur ces bases a permis de placer les anions sur deux types de sites: 16(c) et 48(e). Après plusieurs cycles d'affinement conduits en tenant compte des coordonnées de l'ensemble des atomes, de leurs facteurs d'agitation thermique et des taux d'occupation des différents sites, le facteur R se stabilise à la valeur 0,16 et ce en dépit de résultats apparemment très cohérents.

L'examen attentif de la liste des facteurs de structure observés ainsi que des divers clichés de diffraction, révèle alors une symétrie beaucoup plus proche de la classe de Laue $m3m$ que de la classe $m3$ à laquelle

appartient le groupe $Ia3$. Aucun groupe I appartenant à la classe $m3m$ ne pouvant justifier les règles d'existence des diverses taches de diffraction observées [$hkl: h + k + l = 2n, 0kl \wedge k, l = 2n$], nous avons été amenés à envisager l'existence d'une macule polysynthétique, indiscernable sur les clichés de diffraction puisque pour un cristal cubique les réseaux relatifs aux divers individus de la macule, qui se correspondent par rotation autour des éléments de symétrie, sont confondus.

De manière générale, dans le système cubique 24 rotations peuvent être réalisées; elles n'engendrent cependant dans le cas du groupe $Ia3$ que deux types de domaines se correspondant par exemple par rotation de 90° autour de l'axe $Oz = x, y, z \leftrightarrow \bar{y}, x, z$. Chaque réflexion observée est en fait la somme de deux réflexions non équivalentes telles que hkl et $\bar{k}hl$ (équivalente à khl) selon:

$$I_{ohkl} = aI_{hkl} + bI_{khl}$$

$$I_{okhl} = aI_{khl} + bI_{hkl}$$

a et b sont des coefficients proportionnels à l'importance de chaque domaine et tels que $a + b = 1$. Leurs valeurs ont été calculées en supposant notre hypothèse de structure correcte, à partir du système d'équations suivant:

$$|F_{ohkl}|^2 = a|F_{hkl}|^2 + b|F_{khl}|^2$$

$$|F_{okhl}|^2 = a|F_{khl}|^2 + b|F_{hkl}|^2$$

$$a + b = 1.$$

Ces valeurs nous ont permis une première correction du fichier des facteurs de structure observés; les coefficients a et b ont été ensuite affinés par approximations successives, les valeurs retenues ($a = 0,565$, $b = 0,435$) correspondant au minimum du coefficient R

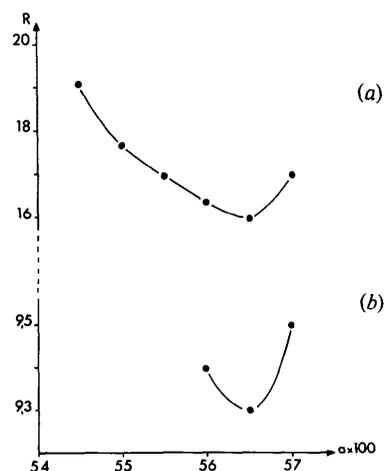


Fig. 1. Variation du coefficient R en fonction des taux a et b de chaque individu dans la macule ($a + b = 1$). (a) Affinement des coordonnées des seuls atomes lourds. (b) Affinement des coordonnées de l'ensemble des atomes.

Tableau 1. *Coordonnées réduites, facteurs d'agitation thermique isotrope et taux d'occupation (τ) des différents sites pour la structure de $\text{In}_{32}\text{ON}_{17}\text{F}_{43}$ (diffraction X; échantillon monocristallin)*

	Position	τ	x	y	z	B_{eq} (Å^2)
In(1)	8(b)	1	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	1.46 (4)
In(2)	24(d)	1	0,5355 (2)	0	$\frac{1}{4}$	0,97 (4)
(N, F, O)	16(c)	0,95 (9)	0,1326 (12)	0,1326 (12)	0,1326 (12)	2.1 (3)
(N, F, O)	48(e)	0,89 (5)	0,3598 (15)	0,0797 (15)	0,3604 (16)	3.0 (5)

(Fig. 1). Ce minimum, après plusieurs cycles d'affinement portant sur les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotrope de l'ensemble des atomes ainsi que les taux d'occupation des divers sites cristallographiques, est de $R = 0,093$. L'introduction des termes anisotropes d'agitation thermique pour l'ensemble des atomes et d'un coefficient $g = 2,48 \times 10^{-6}$ d'extinction secondaire permet de l'abaisser à la valeur $R = 0,051$. La fonction de Fourier-différence, bien qu'encore quelque peu perturbée, ne présente cependant pas de pics résiduels significatifs. Les diverses variables affinées sont portées au Tableau 1.*

Etude sur poudre par diffraction neutronique en temps de vol

Cette étude complémentaire s'imposait pour deux raisons essentielles:

– Effectuée sur un échantillon polycristallin elle ne nécessitait plus la prise en compte ni de l'effet de macle (les raies hkl et khl sont confondues sur les spectres) ni du phénomène d'extinction secondaire.

– Les longueurs de diffusion très différentes de l'azote ($b_N = 9,4$ fm) et du fluor ($b_F = 5,7$ fm) devaient permettre de distinguer deux atomes indiscernables par diffraction X et par conséquent de mettre en évidence un éventuel ordre anionique dans la maille ($b_{\text{in}} = 3,9$ fm).

Les mesures ont été effectuées sur le réacteur M'lusine du CEN de Grenoble à l'aide d'un spectromètre à temps de vol muni d'un obturateur statistique. Les principes d'application de cette technique ont été antérieurement décrits (Roult & Buevoz, 1977; Buevoz & Roult, 1977). L'échantillon, placé dans un tube de vanadium, reçoit des 'bouffées' de neutrons envoyées par l'intermédiaire d'un obturateur statistique ou 'chopper' (vitesse de rotation: $12\,000$ tours min^{-1}), ce qui diminue sensiblement le bruit de fond. Les signaux de neutrons codés sont accumulés dans la mémoire d'un analyseur à multicanaux. L'angle fixe de détection utilisé est de 90° . A chaque longueur d'onde diffractée

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. 36601: 4 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.

λ correspond une vitesse v des neutrons, telle que $\lambda = h/mv$. La mesure du temps de vol entre la source et les détecteurs permet d'accéder à la longueur d'onde λ . Le spectre obtenu est dépouillé à l'aide d'un programme d'analyse de profil portant sur l'ensemble des raies selon la technique de Worlton (Decker, Beyerlein, Roult & Worlton, 1974; Worlton, Jorgensen & Beyerlein, 1976). La validité de l'affinement et par conséquent du modèle de structure proposé est représentée par un facteur de confiance

$$R_{\text{profil}} = \frac{\sum_i |y_i - y(\lambda_i)|}{\sum_i y_i}$$

où y_i désigne la valeur observée au canal i et $y(\lambda_i)$ la valeur calculée pour ce même canal de la fonction d'ajustage.

Ce facteur R_{profil} n'est pas directement comparable au facteur R obtenu par diffraction X.

La région du spectre explorée ($0,58 \leq d_{hkl} \leq 5,26$ Å) comprend 300 raies. Nous avons affiné successivement les paramètres relatifs au bruit de fond et à la dimension de la maille cristalline, puis le facteur d'échelle, les coordonnées de positions atomiques, les taux d'occupation des sites cristallographiques et enfin les coefficients d'agitation thermique isotrope. Plusieurs hypothèses concernant la position relative de l'azote et du fluor ont été envisagées. Le meilleur résultat est obtenu sans ambiguïté en plaçant 16 des 17 atomes supposés d'azote en site 16(c) et le reste des anions, c'est-à-dire pour l'essentiel les atomes de fluor, en site 48(e). Azote et oxygène n'ont pu être distingués

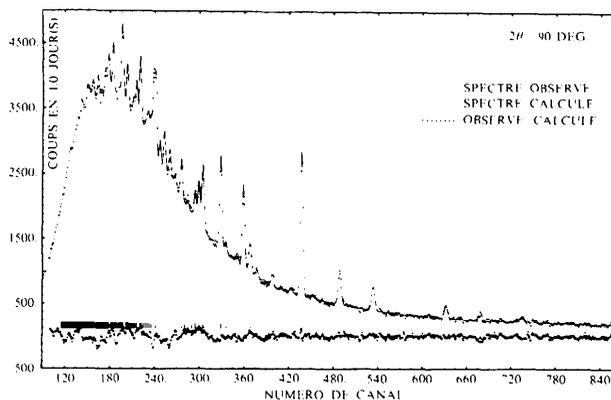


Fig. 2. Spectres de diffraction neutronique observé et calculé.

Dans le plus symétrique, c'est-à-dire celui de l'atome In(1), les deux atomes d'azote sont situés sur des sommets diagonalement opposés d'un cube aplati suivant cette diagonale. Les deux distances In(1)-N et les six distances In(1)-F sont respectivement égales à 2,14 et 2,43 Å. Les distances F-F sont toutes égales à 2,49 Å. Les distances N-F, égales entre elles, sont beaucoup plus grandes (3,03 Å).

Dans le second polyèdre, celui de l'atome In(2), les atomes d'azote sont situés aux deux sommets diagonalement opposés d'une même face du cube originel. Cette face est de ce fait beaucoup plus développée que la face opposée dont les quatre sommets sont occupés par des atomes de fluor. Les distances N-F (2,93 et 3,03 Å) sont en moyenne toujours plus longues que les distances F-F (2,40 et 2,49 Å). Ce second polyèdre est donc beaucoup moins régulier que le premier et si les distances In(2)-N, toutes deux égales à 2,13 Å, sont du même ordre de grandeur que dans le polyèdre précédent, on distingue cependant trois liaisons In(2)-F différentes de longueur moyenne 2,38 Å.

Bien que dérivant nettement d'un type structural classique, le type fluorine, la structure de l'oxynitrofluorure d'indium se révèle néanmoins fort originale à plusieurs titres.

Tout d'abord elle constitue un des rares exemples connus de coordination [8] pour l'indium trivalent, qui en milieu fluoré ou oxygéné présente le plus souvent une coordination [6] octaédrique et exceptionnellement, comme l'ont montré Champarnaud-Mesjard, Frit & Gaudreau (1978), une coordination [7] (bipyramide pentagonale). Certes, en raison du déficit observé sur les sites anioniques 48(e) un certain nombre de polyèdres à sept ou même six anions doivent statistiquement être présents dans la maille, mais la majorité doit être de type cubique.

Ensuite il est curieux de constater que malgré cette coordination [8] de l'indium, la liaison In-N est du même ordre de grandeur que dans le nitrure InN (In-N = 2,13 Å) (Juza & Hahn, 1938). Dans ce composé de structure wurtzite, l'indium est en coordination [4] tétraédrique et la liaison In-N a un caractère covalent partiel. Il semble donc qu'en dépit de distances F-F et N-F respectivement voisines de 2,50 et 3 Å et donc caractéristiques au sein d'une structure relativement compacte (volume moyen disponible par anion = 19,17 Å³) d'interactions de nature ionique, la liaison In-N garde un caractère covalent non négligeable comme dans le nitrure. Il serait alors un peu hasardeux de vouloir déduire des distances moyennes In-F \approx 2,40 Å très supérieures aux valeurs 2,08 et 2,13 Å habituellement observées pour l'indium respectivement en coordination [6] et en coordination [7] (Champarnaud-Mesjard, 1978), un rayon $r_{\text{In}^{3+}} \approx$ 1,07 Å pour l'indium en coordination [8]. Rappelons que dans ce dernier cas Shannon (1976) propose la valeur 0,92 Å.

Enfin, en dernier lieu, il est intéressant de noter que cette structure constitue le seul exemple signalé à ce jour d'un ordre parfait entre azote et fluor dans un nitrofluorure. Le phénomène, supposé dans de nombreux composés connus comme le nitrofluorure de thorium (Juza & Sievers, 1968) ou le nitrofluorure de magnésium (Andersson, 1970) n'avait jamais été mis nettement en évidence.

Relation avec la structure type bixbyite de l'oxyde In_2O_3

L'oxyde In_2O_3 est isotype de la bixbyite ou encore de la variété dite C des sesquioxydes de terres rares (Marezio, 1966). Cette structure dont la projection est représentée à la Fig. 5 est souvent décrite comme dérivant de la fluorine par création ordonnée de lacunes dans le réseau anionique, un anion sur quatre étant absent. Elle est ainsi caractérisée par l'existence de chaînes infinies de polyèdres InO_6O_2 se développant selon les quatre directions $\langle 111 \rangle$ de la fluorine et disposées de telle manière qu'il apparaisse deux lacunes diagonalement opposées sur une face de chaque cube extérieur à ces chaînes (Fig. 6). Chaque cation se trouve ainsi en coordination [6]: un quart dans un octaèdre presque régulier (deux lacunes aux sommets d'une grande diagonale du cube), trois quarts dans un polyèdre beaucoup moins régulier (deux lacunes aux sommets diagonalement opposés d'une face du cube). D'une manière plus générale ce principe de localisation des lacunes anioniques le long d'un axe ternaire du réseau fluorine a permis de justifier l'existence des séries de microphases ordonnées de formule $M_n\text{O}_{2n-2}$ observées en particulier avec les oxydes de lanthanides (Bevan, 1973).

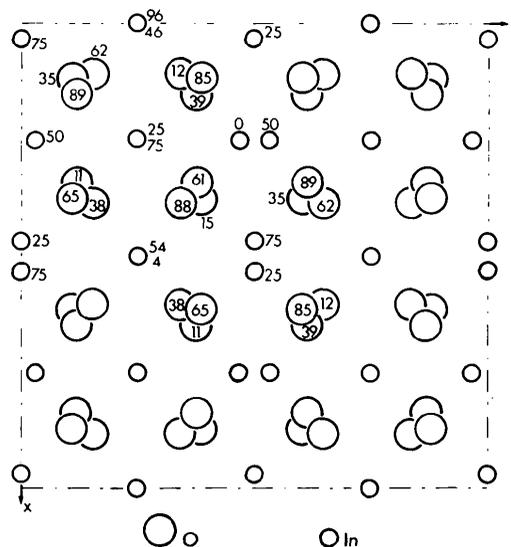
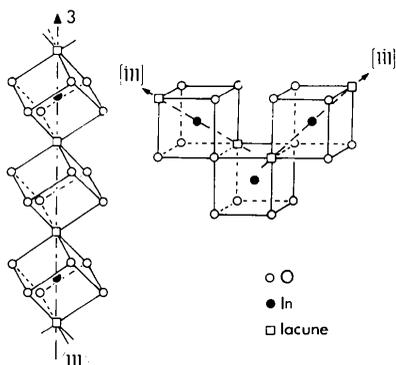
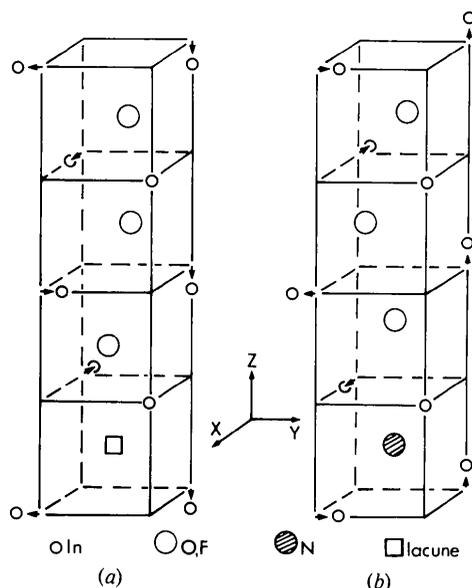


Fig. 5. Projection cotée sur le plan xOy de la structure de In_2O_3 .

Fig. 6. Enchaînement des lacunes anioniques dans In_2O_3 .Fig. 7. Comparaison des sites anioniques dans (a) In_2O_3 et (b) $\text{In}_{32}\text{ON}_{17}\text{F}_{43}$.

Dans le même esprit la structure 'idéale' de l'oxynitrofluorure $\text{In}_{32}\text{ON}_{17}\text{F}_{43}$ peut être décrite d'une façon absolument homologue, comme dérivant de la fluorine par substitution ordonnée d'atomes d'azote aux atomes de fluor contribuant à la formation de chaînes infinies de polyèdres $\text{In}(\text{O},\text{F})_6\text{N}_2$ se développant selon les directions $\langle 111 \rangle$ de la fluorine. Autrement dit, les atomes d'azote jouent structurellement le même rôle dans l'oxynitrofluorure que les lacunes dans In_2O_3 . Dans In_2O_3 comme dans toutes les structures connues de la série homologue $M_n\text{O}_{2n-2}$ (Thorner & Bevan, 1970) les phénomènes de relaxation autour de la lacune

anionique entraînent un raccourcissement des distances $M-O$ et un allongement des distances $M-M$, autrement dit une expansion du tétraèdre cationique M_4 correspondant. Dans le cas de l'oxynitrofluorure on aboutit au contraire au phénomène inverse, c'est-à-dire au rétrécissement du tétraèdre cationique In_4 qui est alors occupé par un atome d'azote (rappelons les faibles valeurs des distances $\text{In}-\text{N}$). La Fig. 7 illustre parfaitement bien ce phénomène en montrant que les déplacements des trois quarts des cations [atomes $\text{In}(2)$ en position $24(d)$] par rapport aux positions idéales de la fluorine se font dans les deux structures selon des vecteurs de même direction (Ox, Oy, Oz) de même module ($\frac{4}{100}$ ème de maille) mais de sens opposé. Ainsi se trouve justifiée, en dépit de la disposition anti-symétrique des sites anioniques (un grand site et trois petits dans In_2O_3 , un petit et trois grands dans l'oxynitrofluorure) la grande analogie des spectres X de poudre des deux produits.

Références

- ABRIAT, N., LAVAL, J. P., GAUDREAU, B. & FRIT, B. (1981). *Ann. Chim. (Paris)*. En préparation.
- ANDERSSON, S. (1970). *J. Solid State Chem.* **1**, 306-309.
- BEVAN, D. J. M. (1973). *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Tome IV, pp. 520-529. Oxford: Pergamon Press.
- BUEVOZ, J. L. & ROULT, G. (1977). *Rev. Phys. Appl.* **12**, 591-596.
- CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C. (1978). Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Univ. de Limoges.
- CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C., FRIT, B. & GAUDREAU, B. (1978). *Rev. Chim. Minér.* **15**, (4), 328-329.
- DECKER, D. L., BEYERLEIN, R. A., ROULT, G. & WORLTON, T. G. (1974). *Phys. Rev. B*, **10**, 3584.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 99-149. Birmingham: Kynoch Press.
- JUZA, R. & HAHN, H. (1938). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **239**, 282-287.
- JUZA, R. & SIEVERS, R. (1968). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **363**, 258-269.
- MAREZIO, M. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 721-728.
- ROULT, G. & BUEVOZ, J. L. (1977). *Rev. Phys. Appl.* **12**, 581-590.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 751-767.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Programme pour la détermination des structures cristallines, Univ. de Cambridge, Angleterre.
- THORNER, M. R. & BEVAN, D. J. M. (1970). *J. Solid State Chem.* **1**, 536-544.
- WORLTON, T. J., JORGENSEN, J. D. & BEYERLEIN, D. L. (1976). *Nucl. Instrum. Methods*, **137**, 331-337.