

## Structure des Phases de Type $\alpha$ -KEr<sub>2</sub>F<sub>7</sub>

PAR Y. LE FUR, S. ALÉONARD, M. F. GORIUS ET M. TH. ROUX

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 166 X, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 4 février 1981, accepté le 4 janvier 1982)

### Abstract

KHo<sub>2</sub>F<sub>7</sub> is an isotype of  $\alpha$ -KEr<sub>2</sub>F<sub>7</sub>, monoclinic, *Cm*,  $Z = 8$ ,  $a = 14.287$  (6),  $b = 8.004$  (3),  $c = 11.950$  (4) Å,  $\beta = 125.33$  (3)°; 979 independent reflexions;  $R = 0.033$ . Holmium atoms, eight-coordinated, present two different kinds of environment:  $\frac{1}{4}$  are surrounded by cubes,  $\frac{3}{4}$  by quadratic antiprisms of fluorine atoms. Three antiprisms share two of their edges to form two-dimensionally linked (Ho<sub>3</sub>F<sub>18</sub>) groups. Infinite chains of edge-sharing cubes join two (Ho<sub>3</sub>F<sub>18</sub>) planes. This structure is characterized by (Ho<sub>8</sub>F<sub>42</sub>) blocks, formed by two (Ho<sub>3</sub>F<sub>18</sub>) groups and two (HoF<sub>8</sub>) cubes. These blocks (Ho<sub>8</sub>F<sub>42</sub>) are two-dimensionally linked to form layers. The two species of potassium atoms are surrounded by ten and 14 atoms respectively. The binding between antiprisms, cubes and K polyhedra is discussed as well as analogies between structures of KHo<sub>2</sub>F<sub>7</sub>, KLn<sub>3</sub>F<sub>10</sub> phases and fluorite.

### Introduction

L'étude du système KF–ErF<sub>3</sub> (Aléonard, Labeau, Le Fur & Gorius, 1973) a conduit à l'identification de plusieurs phases appartenant à la série K<sub>x</sub>ErF<sub>(3+x)</sub> (avec  $x = 0,33, 0,50, 1, 2, 3$ ). Le composé de formule KEr<sub>2</sub>F<sub>7</sub> ( $x = 0,5$ ) présente deux variétés structurales:

– Une forme obtenue à haute température ( $T > 1053$  K) ou  $\beta$ -KEr<sub>2</sub>F<sub>7</sub> (système orthorhombique, *Pna2*<sub>1</sub>,  $Z = 8$ ,  $a = 11,770$ ,  $b = 13,29$ ,  $c = 7,78$  Å) dont la structure a été déterminée récemment (Aléonard, Le Fur, Gorius & Roux, 1980).

– Une forme obtenue à basse température ou  $\alpha$ -KEr<sub>2</sub>F<sub>7</sub> [système monoclinique, groupe spatial *C2*, *Cm* ou *C2/m*,  $Z = 8$ ,  $a = 14,275$  (2),  $b = 7,991$  (1),  $c = 11,923$  (2) Å,  $\beta = 125,15$  (6)°].

Les phases  $\alpha$ -KY<sub>2</sub>F<sub>7</sub> et KLn<sub>2</sub>F<sub>7</sub> avec Ln = Ho, Dy et Tb cristallisent dans ce même système monoclinique et peuvent être considérées comme isotypes.

N'ayant pu obtenir des monocristaux non maclés de la phase  $\alpha$ -KEr<sub>2</sub>F<sub>7</sub> (Labeau, Le Fur & Aléonard, 1974), la détermination de ce type de structure a été réalisée sur le sel d'holmium dont nous avons réussi à isoler de bons monocristaux.

### Etude cristallographique

Le monocristal de KHo<sub>2</sub>F<sub>7</sub> étudié a été obtenu par refroidissement lent (4 K h<sup>-1</sup>), de 1123 à 873 K, d'un mélange KF + 2HoF<sub>3</sub>.

La valeur élevée du coefficient d'absorption linéaire ( $\mu = 15,7$  mm<sup>-1</sup>) nous a conduit à choisir un monocristal de petites dimensions (0,11 × 0,08 × 0,06 mm).

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4, dans les conditions suivantes: anticathode d'argent; monochromateur de graphite; balayage  $\omega$ - $2\theta$ ; angle de balayage: 2°; ouverture du compteur: 2,50°. Trois réflexions 'standard', mesurées avec une périodicité de 100, ont permis de vérifier la stabilité d'orientation du cristal.

4276 réflexions ont été mesurées entre 2,5 et 21° ( $\theta$ ). Aucune variation significative des intensités des réflexions de référence n'a été observée. De cet ensemble, 976 réflexions indépendantes et de  $\sigma(I)/I < 0,3$  ont été utilisées pour la détermination de la structure.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Les petites dimensions du cristal nous ont permis de négliger les effets d'absorption.

L'analyse structurale a été effectuée selon la méthode de l'atome lourd.

Des sections de Patterson, réalisées perpendiculairement à l'axe **b**, ont confirmé les positions déjà proposées pour les cations dans  $\alpha$ -KEr<sub>2</sub>F<sub>7</sub>, dans le groupe le plus symétrique *C2/m* (Labeau *et al.*, 1974).

Les facteurs de structure ont alors été calculés pour les cinq répartitions possibles des huit atomes de potassium et des 16 atomes d'holmium dans ce même groupe. Un indice résiduel minimum a été obtenu avec la répartition proposée (Labeau *et al.*, 1974). Mais des synthèses 'différences' successives alternant avec des cycles d'affinement (Prewitt, 1966) nous ont amené à décrire la totalité de l'arrangement atomique dans le groupe spatial non centrosymétrique *Cm*.

Les derniers cycles d'affinement utilisant les facteurs thermiques anisotropes conduisent à un indice résiduel de 0,033 pour les 976 réflexions conservées en fin d'affinement. Ces réflexions obéissent aux critères:  $F >$

Tableau 1. Coordonnées atomiques ( $\times 10^3$ ) et facteurs thermiques isotropes ( $\text{\AA}^2$ )
$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}$
Ho(1)	486,9 (2)	240,44 (7)	0	0,65 (8)
Ho(2)	750	0	681,4 (4)	0,81 (6)
Ho(3)	992,6 (3)	762,3 (2)	681,9 (3)	0,95 (3)
Ho(4)	487,7 (3)	263,3 (2)	318,2 (2)	0,36 (10)
Ho(5)	231,5 (1)	0	323,9 (3)	0,43 (4)
K(1)	219,5 (5)	0	655,3 (7)	0,56 (10)
K(2)	253,2 (5)	0	13,1 (9)	2,2 (3)
K(3)	253,8 (9)	500	350,7 (9)	2,90 (13)
K(4)	228,9 (9)	500	-28,8 (9)	3,6 (4)
F(1)	95 (1)	239 (2)	919 (1)	0,87 (5)
F(2)	392 (1)	270 (2)	89 (2)	1,8 (2)
F(3)	112 (1)	232 (1)	244 (1)	0,41 (6)
F(4)	391 (2)	500	253 (2)	1,1 (4)
F(5)	388 (2)	0	936 (1)	1,31 (9)
F(6)	374 (1)	500	613 (1)	0,9 (2)
F(7)	151 (2)	331 (2)	501 (2)	1,46 (12)
F(8)	377 (1)	261 (2)	774 (1)	1,57 (11)
F(9)	99 (1)	0	376 (2)	1,37 (14)
F(10)	102 (1)	500	85 (1)	0,49 (9)
F(11)	327 (1)	165 (2)	502 (2)	1,46 (8)
F(12)	169 (1)	327 (2)	739 (2)	1,55 (9)
F(13)	321 (1)	169 (2)	258 (1)	1,10 (7)
F(14)	488 (1)	0	254 (2)	1,26 (16)
F(15)	499 (1)	0	731 (1)	0,96 (8)
F(16)	489 (2)	321 (1)	498 (3)	2,33 (14)
F(17)	389 (1)	500	907 (2)	0,99 (10)
F(18)	101 (2)	0	753 (3)	2,12 (19)
F(19)	101 (1)	0	81 (2)	0,54 (6)

10 à l'échelle de nos mesures ( $0 < F < 170$ ) et  $|F_o - F_c|/\sigma < 8$ .\*

Le Tableau 1 donne les coordonnées atomiques et les facteurs thermiques  $B_{\text{eq}}$  isotropes.

### Description de la structure

Rappelons rapidement que nous avons mis en évidence une relation simple entre la maille de  $\alpha\text{-KEr}_2\text{F}_7$  et une maille type fluorine ( $a_{\text{F}} \approx 5,6 \text{ \AA}$ ): ( $a = a_{\text{F}}\sqrt{6}$ ,  $b = a_{\text{F}}\sqrt{2}$ ,  $c = 3a_{\text{F}}/\sqrt{2}$ ) et que nous proposons un modèle de structure 'idéale' obtenu à partir d'un empilement de cubes de fluorine (Labeau *et al.*, 1974).

Les Figs. 1(a) et 1(b) schématisent les positions des cations et des atomes de fluor suivant une projection [010] du modèle proposé et de la structure réelle.

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotropes et des longueurs d'axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique et leur orientation par rapport aux axes cristallographiques ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36529: 13 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.

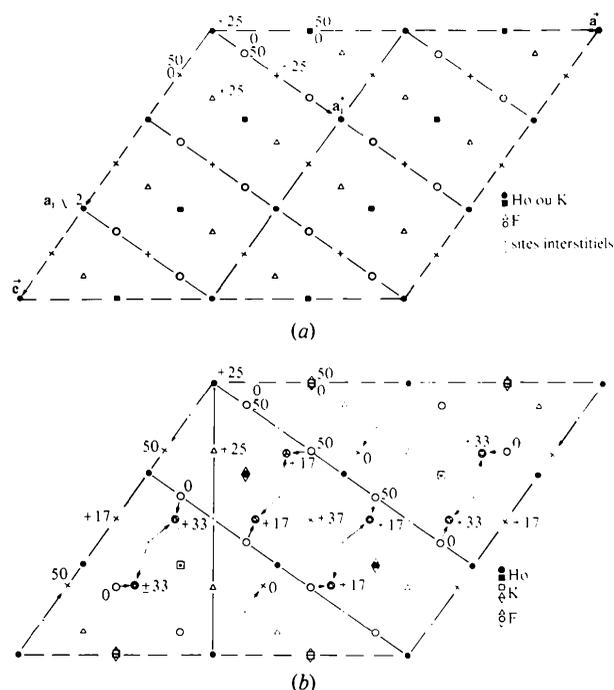


Fig. 1. Projection schématique [010] des positions des cations, atomes de fluor et sites interstitiels (a) dans le modèle proposé issu de la fluorine et (b) dans la structure réelle.

Les cations occupent bien les positions du calcium dans  $\text{CaF}_2$ . Sur les 48 fluors normaux, 32 occupent sensiblement leur position 'idéale'. Les 16 autres se sont déplacés par groupe de quatre, comme indiqué sur la Fig. 1(b): ils quittent des sites de cotes:  $y = \frac{1}{2}$  et  $\pm \frac{1}{4}$  (ou  $y = 0$  et  $\pm \frac{1}{4}$ ) pour occuper des positions de cotes  $y = \pm 0,33$  (ou  $y = \pm 0,17$ ), situées approximativement au centre du triangle formé par leurs positions initiales et le site interstitiel le plus proche, situé aux cotes  $\pm \frac{1}{4}$ .

Sur les 12 sites interstitiels, placés, dans le modèle, aux cotes 0 et  $\frac{1}{2}$ , huit seulement sont occupés par des atomes de fluor: mais quatre se sont déplacés, parallèlement à l'axe **b** aux cotes  $\pm 0,17$  et  $\pm 0,33$ ; les quatre autres conservent les cotes 0 et  $\frac{1}{2}$  mais se déplacent, parallèlement à l'axe **c**, vers les atomes d'holmium les plus proches (Fig. 1b).

Un calcul d'angle et de distances interatomiques montre que la terre rare est entourée de huit atomes de fluor à des distances comprises entre 2,15 et 2,47  $\text{\AA}$  et que les atomes de potassium ont dix ou 14 voisins à des distances comprises entre 2,54 et 3,55  $\text{\AA}$ . Les atomes Ho(1) sont au centre d'un cube de fluor (environnement normal d'un cation dans la fluorine). Les polyèdres entourant les quatre autres atomes d'holmium sont des antiprismes quadratiques dont une face est celle d'un cube fluorine normal, l'autre ayant tourné, dans son plan, de  $45^\circ$ .

Les cubes et les antiprismes sont assez déformés. Les distances fluor-fluor correspondant aux côtés des faces

carrées varient de 2,43 à 2,87 Å. Celles correspondant, dans les antiprismes, aux faces qui ont tourné sont cependant toujours supérieures aux autres. Dans le Tableau 2 sont indiquées les principales distances interatomiques.

La Fig. 2 représente la projection de la structure suivant la direction **b**. Une telle projection, perpendiculaire à la direction [110] d'un cube type fluorine ( $b = a_F\sqrt{2}$ ), met en évidence les relations existant entre cette structure et la structure fluorine.

L'enchaînement des polyèdres entourant les atomes Ho(1), Ho(3) et Ho(4) est celui des cubes de fluor dans la fluorine. Il forme des plans parallèles au plan *bc*, reliés entre eux par les antiprismes entourant les atomes Ho(2) et Ho(5) (Fig. 3).

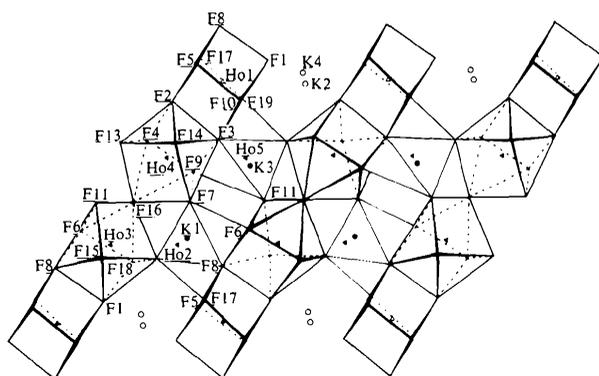


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan *ac*.

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) dans  $\text{KHo}_2\text{F}_7$

Cubes  $\text{Ho}(1)\text{F}_8$

Ho(1)—F(2)	2,16 (3)	F(2)—F(3)	2,55 (2)
—F(8)	2,21 (1)	F(2)—F(5)	2,81 (3)
—F(5)	2,24 (1)	F(2)—F(17)	2,82 (3)
—F(1)	2,26 (2)	F(8)—F(5)	2,80 (2)
—F(10)	2,35 (1)	F(8)—F(17)	2,43 (3)
—F(17)	2,390 (7)	F(8)—F(1)	2,54 (3)
—F(19)	2,465 (6)	F(1)—F(10)	2,85 (2)
—F(3)	2,40 (1)	F(1)—F(19)	2,70 (2)
⟨Ho(1)—F⟩	2,31 Å	F(19)—F(17)	2,49 (2)

Antiprismes  $\text{HoF}_8$

Ho(2)—F(12)	2,15 (2) (×2)	F(8)—F(17)	2,43 (3) (×2)
—F(7)	2,22 (2) (×2)	F(6)—F(8)	2,69 (2) (×2)
—F(17)	2,24 (2)	F(7)—F(12)	2,71 (4) (×2)
—F(6)	2,34 (2)	F(7)—F(7)	2,70 (5)
—F(8)	2,42 (2) (×2)	F(12)—F(12)	2,77 (4)
⟨Ho(2)—F⟩	2,27 Å	F(12)—F(8)	2,80 (3) (×2)
		F(12)—F(17)	2,91 (2) (×2)
		F(7)—F(6)	2,96 (3) (×2)
		F(7)—F(8)	3,03 (3) (×2)
		⟨F—F⟩	2,78 Å

Tableau 2 (suite)

Ho(3)—F(15)	2,167 (6)	F(1)—F(8)	2,54 (3)
—F(16)	2,22 (4)	F(6)—F(18)	2,65 (4)
—F(11)	2,22 (2)	F(6)—F(8)	2,69 (2)
—F(18)	2,28 (2)	F(11)—F(16)	2,66 (5)
—F(1)	2,319 (6)	F(11)—F(15)	2,74 (2)
—F(12)	2,32 (2)	F(12)—F(15)	2,75 (3)
—F(6)	2,36 (1)	F(1)—F(15)	2,78 (2)
—F(8)	2,45 (2)	F(12)—F(16)	2,78 (3)
⟨Ho(3)—F⟩	2,29 Å	F(1)—F(18)	2,79 (4)

Ho(4)—F(13)	2,18 (2)	F(4)—F(9)	2,44 (3)
—F(16)	2,19 (4)	F(3)—F(9)	2,50 (2)
—F(4)	2,20 (1)	F(2)—F(3)	2,56 (2)
—F(7)	2,22 (2)	F(7)—F(16)	2,61 (5)
—F(14)	2,245 (9)	F(2)—F(4)	2,70 (3)
—F(2)	2,25 (2)	F(2)—F(14)	2,70 (2)
—F(9)	2,31 (1)	F(13)—F(16)	2,73 (3)
—F(3)	2,39 (2)	F(13)—F(14)	2,77 (3)
⟨Ho(4)—F⟩	2,25 Å	F(4)—F(16)	2,79 (4)

Ho(5)—F(11)	2,19 (2) (×2)	F(9)—F(3)	2,50 (2) (×2)
—F(13)	2,29 (2) (×2)	F(19)—F(3)	2,63 (2) (×2)
—F(9)	2,30 (3)	F(11)—F(11)	2,64 (5)
—F(3)	2,33 (1) (×2)	F(13)—F(13)	2,71 (4)
—F(19)	2,37 (2)	F(3)—F(11)	2,88 (2) (×2)
⟨Ho(5)—F⟩	2,31 Å	F(11)—F(13)	2,87 (2) (×2)

Polyèdres  $\text{KF}_{14}$

K(1)—F(18)	2,55 (5)	K(3)—F(10)	2,61 (2)
—F(9)	2,73 (2)	—F(6)	2,56 (1)
—F(5)	2,78 (1)	—F(3)	2,71 (1) (×2)
—F(8)	2,79 (2) (×2)	—F(4)	2,81 (4)
—F(12)	3,03 (2) (×2)	—F(11)	3,06 (2) (×2)
—F(16)	3,04 (2) (×2)	—F(7)	3,19 (4) (×2)
—F(7)	3,05 (2) (×2)	—F(13)	3,22 (2) (×2)
—F(11)	3,27 (3) (×2)	—F(14)	3,27 (2)
—F(15)	3,55 (2)	—F(16)	3,10 (3) (×2)
⟨K(1)—F⟩	3,00 Å	⟨K(3)—F⟩	2,99 Å

Polyèdres  $\text{KF}_{10}$

K(2)—F(18)	2,57 (3)	K(4)—F(1)	2,65 (2) (×2)
—F(5)	2,57 (3)	—F(2)	2,65 (2) (×2)
—F(1)	2,66 (2) (×2)	—F(12)	2,76 (2) (×2)
—F(19)	2,73 (3)	—F(4)	2,77 (2)
—F(2)	2,71 (2) (×2)	—F(17)	2,80 (3)
—F(13)	2,84 (2) (×2)	—F(10)	2,83 (3)
—F(14)	2,89 (1)	—F(15)	2,84 (2)
⟨K(2)—F⟩	2,72 Å	⟨K(4)—F⟩	2,74 Å

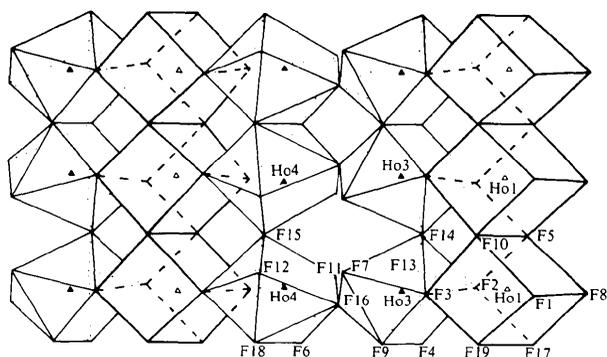
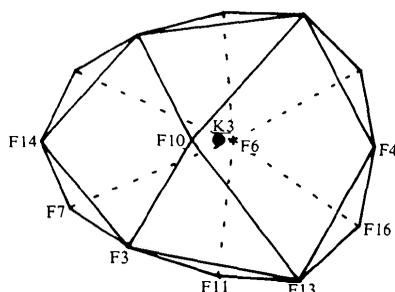
Fig. 3. Enchaînement des polyèdres  $\text{HoF}_8$  dans le plan  $bc$ .

Fig. 4. Environnement des atomes K(3).

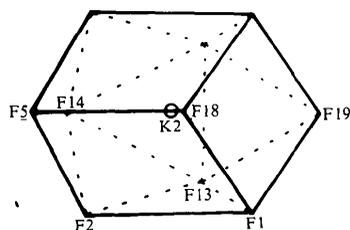


Fig. 5. Environnement des atomes K(2).

Les atomes de potassium peuvent être considérés comme localisés dans les cavités créées par l'enchaînement des polyèdres  $\text{HoF}_8$ .

Les atomes K(1) et K(3) sont entourés de 14 atomes de fluors. Leurs polyèdres de coordination sont pratiquement identiques. Celui entourant K(3) est représenté sur la Fig. 4.

Il comporte cinq fluors à des distances très courtes, comprises entre 2,54 et 2,81 Å, formant approximativement une bipyramide à base triangulaire [F(3), F(10), F(4), F(6), F(3)].

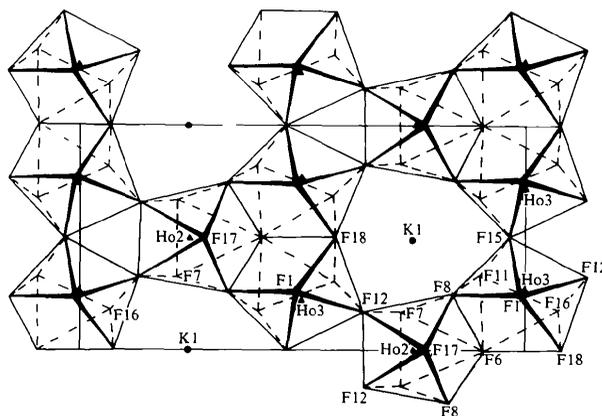
Les atomes K(2) et K(4) ont dix voisins ( $2,64 < \text{K}-\text{F} < 2,89$  Å). Ils possèdent les mêmes polyèdres de coordination. Celui entourant K(2) est représenté sur la Fig. 5. Cet environnement correspond à un cube étiré dans une direction dont un sommet a été remplacé par trois fluors appartenant respectivement aux faces tournées de trois antiprismes d'holmium.

### Caractéristiques de la structure

Tous les composés  $\text{KLn}_3\text{F}_{10}$  de type fluorine peuvent se décrire par un empilement de couches cationiques  $A$ ,  $B$  et  $C$  se succédant perpendiculairement à la direction [111] du cube fluorine, selon des séquences propres à chacun d'eux: ces couches correspondent à la liaison bidimensionnelle de groupements  $\text{Ln}_6\text{F}_{32}$  constitués par six antiprismes de fluors entourant la terre rare, greffés sur les six faces d'un cube de fluor non centré par un cation (Aléonard, Le Fur, Pontonnier, Gorius & Roux, 1978).

La structure de  $\text{KHo}_2\text{F}_7$  peut elle aussi se décrire par un empilement de plans cationiques perpendiculairement à la direction [111] indiquée sur la Fig. 1, à raison de trois plans par maille.

Ces trois plans sont représentés sur les Figs. 6, 7 et 8. L'un d'eux est de type fluorine (Fig. 6): les atomes d'holmium sont au centre d'un cube de fluor et en idéalisant l'environnement des atomes de potassium par



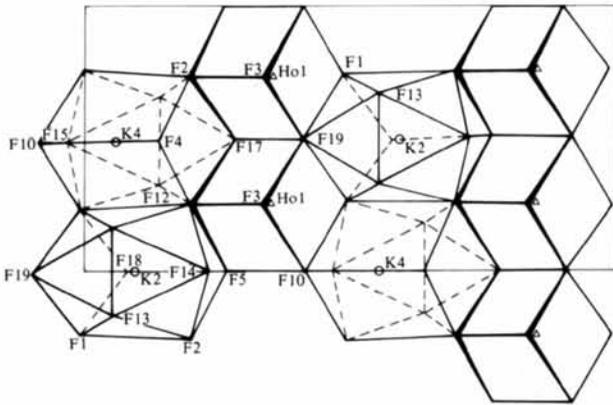


Fig. 8. Plans cationiques perpendiculaires à la direction  $[111]$  d'une maille fluorine. Ces plans sont parallèles au plan  $ab$  et ont pour cotes  $c = 0$ .

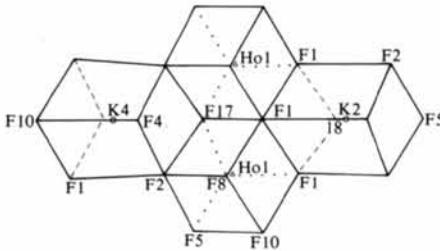


Fig. 9. Bloc 'fluorine' schématisé  $\text{Ho}_2\text{K}_2\text{F}_{24}$ .

un prisme rectangulaire à base carrée, on peut considérer qu'un tel plan correspond à l'enchaînement bidimensionnel de blocs 'fluorine'  $\text{Ho}_2\text{K}_2\text{F}_{24}$  (Fig. 9). Ces blocs sont formés par deux cubes  $\text{HoF}_8$  liés par une arête  $[\text{F}(17)\text{--}\text{F}(19)]$  créant ainsi un motif fluorine  $\text{Ho}_2\text{F}_{14}$  qui partage six de ses sommets  $\text{F}(2)$ ,  $\text{F}(17)$ ,  $\text{F}(2)$  d'une part et  $\text{F}(1)$ ,  $\text{F}(19)$ ,  $\text{F}(1)$  d'autre part avec les faces carrées de deux prismes de potassium, délimitant ainsi les trois faces adjacentes de deux cavités cubiques 'vides' situées de part et d'autre du plan fluorine.

Les deux autres plans correspondent à l'enchaînement bidimensionnel des blocs  $\text{Ho}_3\text{F}_{19}$  formés, comme dans les composés  $\text{KLn}_3\text{F}_{10}$  (Aléonard *et al.*, 1978) par trois antiprismes greffés sur trois faces adjacentes d'un cube 'vide'.

Ces deux derniers plans se disposent de part et d'autre du plan fluorine de telle sorte que dans chacun d'eux, chaque groupement  $\text{Ho}_3\text{F}_{19}$  vient compléter les deux cavités cubiques vides que présente un bloc  $\text{Ho}_2\text{F}_{14}$ .

Si l'on considère que la charpente de la structure de  $\text{KH}_2\text{F}$ , est principalement définie par l'enchaînement des polyèdres  $\text{HoF}_8$ , l'ensemble des trois plans cationiques, définis ci-dessus, peut alors être considéré comme une couche formée par l'enchaînement bidimensionnel

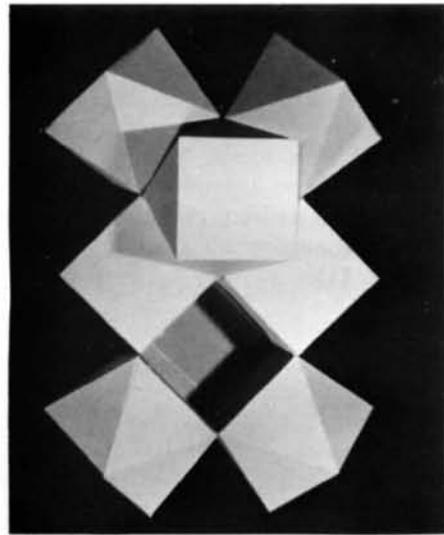


Fig. 10. Motif  $\text{Ho}_8\text{F}_{42}$ .

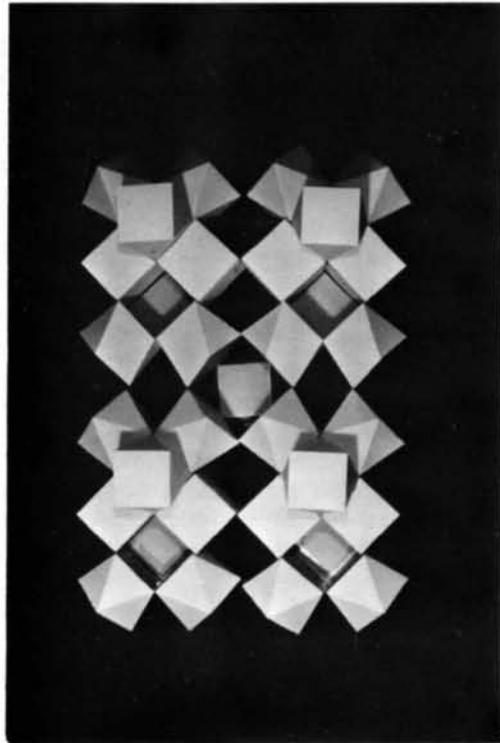


Fig. 11. Superposition, parallèlement à  $b$ , de deux couches formées par les motifs  $\text{Ho}_8\text{F}_{42}$  (au centre le cuboctaèdre de liaison des couches).

de motifs  $\text{Ho}_8\text{F}_{42}$ . Ce motif représenté sur la Fig. 10 comprend deux cubes du plan fluorine (bloc  $\text{Ho}_2\text{F}_{14}$ ) et les deux groupements  $\text{Ho}_3\text{F}_{19}$  qui lui sont associés.

L'arrangement de ces blocs laisse vides des canaux infinis parallèles à l'axe  $b$ , dans lesquels se logent les atomes  $\text{K}(2)$  et  $\text{K}(4)$ . Les atomes  $\text{K}(1)$  et  $\text{K}(3)$  se

placent dans les grandes cavités créées par la réunion des blocs  $\text{Ho}_3\text{F}_{19}$ .

L'ensemble de la structure correspond alors à l'empilement de deux couches translattées l'un par rapport à l'autre de  $\mathbf{b}/2$ , de telle sorte que trois antiprismes de trois motifs  $\text{Ho}_3\text{F}_{19}$ , différents d'une couche et de la couche suivante, se greffent sur les faces carrées d'un cuboctaèdre presque régulier dont les six faces carrées appartiennent donc à six antiprismes différents (Fig. 11).

### Composés isotypes

Dans le Tableau 3 sont indiquées les constantes de maille des composés considérés comme isotypes de  $\text{KHo}_2\text{F}_7$ . (Les variétés  $\alpha$  et  $\beta$  correspondent respectivement à des phases basse et haute température.)

### Conclusion

La phase  $\text{KHo}_2\text{F}_7$  constitue un nouvel exemple de structure ordonnée, dérivant de la fluorine, avec excès d'anions.

Comme dans les composés  $\text{ALnF}_4$  et  $\text{ALn}_3\text{F}_{10}$  (Aléonard *et al.*, 1978), la terre rare est entourée de huit atomes de fluor. Ceux-ci forment uniquement des antiprismes quadratiques dans les fluorures  $\text{ALn}_3\text{F}_{10}$  riches en fluor [ $\text{ALn}_3\text{F}_{10} = (\text{ALn})\text{F}_{2,5}$ ] et probablement uniquement des cubes plus ou moins déformés, dans les phases  $\text{ALnF}_4[(\text{ALn})\text{F}_2]$  alors que dans  $\text{KHo}_2\text{F}_7$ , [ $(\text{ALn})\text{F}_{2,33}$ ], on observe à la fois des cubes et des antiprismes.

Il ne fait donc aucun doute que dans de telles phases, l'introduction d'un excès d'anions s'accompagne de la transformation des cubes en antiprismes. Ces derniers sont toujours groupés par trois, et de telle façon que leurs trois faces carrées équivalentes délimitent une cavité cubique vide de cation.

Tableau 3. Caractéristiques cristallographiques des composés  $\text{KLnF}_7$ , isotypes de  $\text{KHo}_2\text{F}_7$

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	Références
$\alpha$ -K $\text{Er}_2\text{F}_7$	14,275 (2)	7,991 (1)	11,923 (2)	125,15 (5)	(a)
$\alpha$ -K $\text{Y}_2\text{F}_7$	14,265 (6)	7,990 (7)	11,93 (1)	125,16 (9)	(b)
K $\text{Ho}_2\text{F}_7$	14,31 (1)	8,034 (8)	11,99 (1)	125,15	(c)
	14,287 (6)	8,004 (3)	11,950 (4)	125,33 (3)	(c)
K $\text{Dy}_2\text{F}_7$	14,35 (1)	8,078 (8)	11,99 (1)	125,15	(c)
	14,430	8,071	12,077	125,53	(d)
K $\text{Tb}_2\text{F}_7$	14,432 (3)	8,062 (2)	12,091 (3)	125,63 (6)	(b)
K $\text{Gd}_2\text{F}_7$	14,414	8,123	12,142	125,65	(e)

Références: (a) Aléonard, Labeau, Le Fur & Gorius (1973); (b) ce travail; (c) Cousson (1973); (d) de Kozak & Almai (1978); (e) de Kozak & Samouël (1977).

Dans les phases  $(\text{ALn})\text{F}_{2,5}$ , deux blocs  $\text{Ln}_3\text{F}_{19}$  ainsi constitués se greffent de part et d'autre de la même cavité cubique vide pour former des groupements  $\text{Ln}_6\text{F}_{32}$ .

Dans les phases  $(\text{ALn})\text{F}_{2,33}$  deux blocs  $\text{Ln}_3\text{F}_{19}$  se greffent, séparément sur chacune des deux cavités cubiques vides que présente un bloc fluorine  $\text{Ln}_2\text{F}_{14}$ , pour former des groupements  $\text{Ln}_8\text{F}_{42}$ .

Les différents types de structure que présentent les composés  $\text{ALn}_2\text{F}_7$  et  $\text{ALn}_3\text{F}_{10}$  se décrivent alors par l'empilement, perpendiculairement à la direction [111] de la fluorine, des couches formées par l'enchaînement des blocs  $\text{Ln}_6\text{F}_{32}$  ou  $\text{Ln}_8\text{F}_{42}$ , selon des séquences propres à chacun d'eux.

Notons qu'il est intéressant de comparer la structure des composés  $\text{ALn}_2\text{F}_7$  et  $\text{ALn}_3\text{F}_{10}$  à celle des phases type fluorine  $M_nX_{2n+5}$  rencontrées dans les systèmes  $M\text{F}_2\text{-LnF}_3$  et dont deux d'entre elles, la tveitite [ $\text{Ca}_{14}\text{Y}_5\text{F}_{43}$  ou  $\text{Ca}_{13}\text{Y}_6\text{F}_{42}\text{O}$ ] et  $\text{Ca}_2\text{YbF}_7$ , présentant de fortes analogies avec  $\text{Na}_7\text{Zn}_6\text{F}_{31}$  (Burns, Ellison & Levy, 1968) ont été étudiées par Bevan, Strähle & Greis (1979). Les structures de ces composés se décrivent à partir de groupements de six antiprismes greffés sur les faces d'un cuboctaèdre.

De tels motifs sont effectivement isolés dans les phases  $\gamma$ - $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  et  $\text{ALn}_2\text{F}_7$ . Dans  $\gamma$ - $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  ils forment un réseau à trois dimensions. Dans  $\text{KHo}_2\text{F}_7$ , leur enchaînement forme des couches reliées entre elles par des chaînes de cubes  $\text{HoF}_8$ , parallèles aux couches. Mais de tels groupements n'existent pas dans  $\beta$ - $\text{KYb}_3\text{F}_{10}$  et ne constituent pas les seules unités structurales dans  $\beta$ - $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ .

### Références

- ALÉONARD, S., LABEAU, M., LE FUR, Y. & GORIUS, M. F. (1973). *Mater. Res. Bull.* **8**, 605–618.
- ALÉONARD, S., LE FUR, Y., GORIUS, M. F. & ROUX, M. TH. (1980). *J. Solid State Chem.* **34**, 79–89.
- ALÉONARD, S., LE FUR, Y., PONTONNIER, L., GORIUS, M. F. & ROUX, M. TH. (1978). *Ann. Chim. (Paris)*, **3**, 417–427.
- BEVAN, D. J. M., STRÄHLE, J. & GREIS, O. (1979). Communication Congrès ECM-5, Copenhagen, Session 0–5a.
- BURNS, J. H., ELLISON, R. D. & LEVY, H. A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 230–237.
- COUSSON, A. (1973). Thèse. Univ. de Clermont-Ferrand, France.
- KOZAK, A. DE & ALMAI, M. (1978). *Rev. Chim. Minér.* **15**, 139–146.
- KOZAK, A. DE & SAMOUËL, M. (1977). *Rev. Chim. Minér.* **14**, 93–102.
- LABEAU, M., LE FUR, Y. & ALÉONARD, S. (1974). *J. Solid State Chem.* **10**, 282–287.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.