

Fig. 7. Steric effect of the  $P_2O_7$  group (a) in the member  $n = 3$ , (b) in the member  $n = 3.5$ , (c) in the member  $n = 4$  of the series  $Rb_xP_8W_{8n}O_{24n+16}$ .

shifted each with respect to the other by the  $\mathbf{b}$  vector. Then  $Rb^+$  could be located near the  $y$  level of  $O(5)$  and should present a 7 coordination. The hypothesis where  $Rb^+$  could be located at the same  $y$  level as  $O(7)$  and  $O(13)$  is unlikely because two  $Rb-O$  distances would be too short.

### Conclusion

This structural study shows the existence of non-integral members in the series of oxides with the general formula  $Rb_xP_8W_{8n}O_{24n+16}$ . The oxides  $Rb_xP_8W_{28}O_{100}$

( $n = 3.5$ ) are not formed by the intergrowth of two integral members but by a variation in the number of  $WO_6$  octahedra (alternately three and four) which build up the perovskite slabs of the framework. The cages, the tunnels and the location of  $Rb^+$  appear to be similar to those of the integral members  $n = 3$  and  $n = 4$ . Nevertheless, the deformation of the ideal perovskite framework, due to the presence of  $P_2O_7$  groups, is localized and different from the progressive distortion by tilting which was observed in  $Rb_xP_8W_{24}O_{88}$  and  $Rb_xP_8W_{32}O_{112}$ .

### References

- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 GIROULT, J. P., GOREAUD, M., LABBÉ, PH., PROVOST, J. & RAVEAU, B. (1981). *Mater. Res. Bull.* **16**, 811–816.  
 GIROULT, J. P., GOREAUD, M., LABBÉ, PH. & RAVEAU, B. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2570–2575.  
 GIROULT, J. P., GOREAUD, M., LABBÉ, PH. & RAVEAU, B. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1163–1166.  
 MAGNÉLI, A. (1949). *Ark. Kemi*, **1**, 213–221, 269–272.  
 SUZUKI, T. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 279.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 2347–2353

## Structure du Tétrafluorure de Zirconium, $ZrF_4 \alpha$

PAR R. PAPIERNIK, D. MERCURIO ET B. FRIT\*

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Groupe de Recherches et d'Etudes Céramiques, LA CNRS n° 320, 123 rue Albert Thomas, 87060 Limoges, France

(Reçu le 3 décembre 1981, accepté le 1 avril 1982)

### Abstract

$\alpha$ - $ZrF_4$ , the high-temperature polymorph of zirconium tetrafluoride, crystallizes with tetragonal symmetry, space group  $P4_2/m$ , and  $a = 7.896$  (1),  $c = 7.724$  (1) Å,  $Z = 8$ ,  $D_m = 4.55$ ,  $D_x = 4.61$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 44$  cm<sup>-1</sup>. Its structure has been solved by single-crystal X-ray analysis and refined to a conventional  $R = 0.030$  ( $R_w = 0.031$ ) for 1335 independent reflexions recorded on a four-circle automatic diffractometer. The structure is a three-dimensional framework of triangular  $ZrF_8$  dodecahedra sharing corners along  $Ox$  and  $Oy$  axes, and edges and corners alternately along  $Oz$ . An alternative approach is to consider it as a stacking of three atomic

layers: a  $3^2.4.3.4$  planar network of Zr atoms, a  $[(3.5.4.5)^2, 3.5.3.5]$  and a distorted  $[(4.6.8)^2, 6.8^2]$  planar network of F atoms. Its relationship to the monoclinic  $\beta$ - $ZrF_4$  structure as well as to the  $ReO_3$  type is described and discussed.

### Introduction

Quatre variétés polymorphiques du tétrafluorure de zirconium  $ZrF_4$  sont connues à ce jour: une variété amorphe et trois variétés cristallines:  $\alpha$ ,  $\gamma$  et  $\beta$  (Gaudreau, 1965).

Seule la variété  $\beta$  de symétrie monoclinique, thermodynamiquement stable à température et pression ordinaires – les trois autres variétés se transforment irréversiblement en la variété  $\beta$  par chauffage plus ou

\* Auteur auquel toute correspondance doit être adressée.

moins prolongé à des températures supérieures à 780 K – a fait l'objet d'une étude structurale approfondie par diffraction X sur monocristal (Burbank & Bensey, 1956). Sa structure, constituée par l'enchaînement tridimensionnel d'antiprismes  $ZrF_8$  liés par leurs sommets, est adoptée entre autres par les fluorures  $ThF_4$ ,  $HfF_4$ ,  $UF_4$  et de nombreux tétrafluorures d'éléments transuraniens (Wells, 1975).

Les spectres X des deux autres variétés cristallisées (Gaudreau, 1965) ne permettant pas d'envisager pour chacune d'elles une analogie structurale avec la variété  $\beta$ , il nous a paru intéressant de déterminer leur structure cristalline, pensant pouvoir ainsi enrichir une famille structurale relativement pauvre, celle des macrostructures ioniques  $MF_4$ .

Nous avons en premier lieu porté nos efforts sur la variété  $\alpha$ ; la similitude de son spectre X de poudre avec celui des phases non stoechiométriques  $Zr(O,F)_{3+x}$ , de symétrie tétragonale, du système  $ZrO_2-ZrF_4$ , permettait en effet d'envisager des liens structuraux étroits avec ces dernières (Papiernik, Frit, Laval & Gaudreau, 1981). La connaissance de sa structure cristalline s'avérait donc *a priori* particulièrement utile pour la compréhension des phénomènes complexes de non-stoechiométrie dans les phases dérivant de  $ReO_3$  par excès d'anions.

#### Obtention de monocristaux et détermination de la structure

Des monocristaux bien formés de la variété  $ZrF_4 \alpha$  ont été obtenus par sublimation de  $ZrF_4 \beta$  en tube de nickel scellé sous atmosphère d'argon. Le tube d'environ 30 cm de long est placé dans un four tubulaire de manière à ce que l'extrémité contenant  $ZrF_4 \beta$  soit portée à une température voisine de 1020 K, l'autre extrémité étant maintenue à environ 580 K.

Les monocristaux de  $ZrF_4 \alpha$  sont recueillis dans la partie froide du tube, mélangés à ceux de la variété  $\beta$ . Leur forme prismatique caractéristique permet de les trier sans ambiguïté sous la loupe binoculaire. Le spectre X de poudre obtenu est à très peu de chose près le même que celui donné par Gaudreau (1965). Il a pu être indexé, après étude sur divers monocristaux par les méthodes photographiques de Laue, de Weissenberg et de Buerger, dans le système tétragonale avec le groupe d'espace  $P4_2/m$  (n° 84) ou  $P4_2$  (n° 77). La densité a été mesurée par picnométrie sur poudre dans le bromobenzène.

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius-CAD-4 en utilisant l'option 'FLAT' et à partir d'un monocristal prismatique assez régulier de rayon moyen  $R = 0,14$  mm [ $\mu(Mo K\alpha) = 44 \text{ cm}^{-1}$ ]. Les caractéristiques d'enregistrement étaient les suivantes: radiation  $Mo K\alpha$ ,

monochromateur à lame de graphite, balayage en  $\omega-2\theta$ , angle de balayage  $(0,8 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$ , largeur de la fente horizontale du monochromateur  $(2 + \text{tg } \theta)$  mm. Trois réflexions standards (300, 030, 006) ont été mesurées toutes les 100 réflexions. L'espace réciproque exploré était défini par  $1^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 14$ ,  $0 \leq k \leq 14$ ,  $0 \leq l \leq 13$ .

Sur les 1798 réflexions mesurées, 1335 réflexions indépendantes satisfont au critère  $I \geq 3\sigma(I)$ . Après application du facteur de Lorentz-polarisation, l'exploitation des données a été réalisée à l'aide de la chaîne de programme *SHELX 76* (Sheldrick, 1976) sur calculatrice IRIS 80 dans le groupe d'espace le plus symétrique  $P4_2/m$  (le test statistique des facteurs de structures normalisés est en effet en faveur d'une structure centrosymétrique). Les facteurs de diffusion atomique utilisés sous forme analytique étaient ceux portés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Ils ont été corrigés de la dispersion anormale. Etant donnée la valeur très faible du produit  $\mu R$  (0,6) aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

Les coordonnées réduites des atomes de zirconium ont été déduites de l'examen de diverses sections de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Après affinement de ces coordonnées [position générale  $8(k)$  du groupe  $P4_2/m$ ] le coefficient  $R$  classique atteint la valeur 0,23. La fonction de Fourier tridimensionnelle calculée sur ces bases a permis de déterminer les coordonnées des atomes de fluor. Un affinement portant sur les coordonnées de position et les facteurs d'agitation thermique isotrope de l'ensemble des atomes conduit à  $R = 0,070$ . La prise en compte en dernier lieu des agitations thermiques anisotropes de l'ensemble des atomes et d'un coefficient d'extinction secondaire ( $g = 15 \times 10^{-7}$ ) fait converger  $R$  vers 0,030. Les variations observées pour les différents paramètres sont au maximum égales au dixième de l'écart-type correspondant, et la synthèse de Fourier différence ne présente plus de pics significatifs.

Les coordonnées réduites ainsi que les facteurs

Tableau 1. Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique des atomes (les écarts types sont donnés entre parenthèses)

$$B_{\text{éq}} = \frac{8}{3} \pi^2 (U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

		x	y	z	$B_{\text{éq}} (\text{\AA}^2)$
Zr	8(k)	0,18264 (4)	0,31935 (4)	0,23077 (4)	0,23 (1)
F(1)	8(k)	0,7122 (3)	0,4406 (3)	0,1931 (3)	0,62 (6)
F(2)	8(k)	0,2038 (3)	0,0635 (3)	0,2134 (3)	0,72 (1)
F(3)	4(j)	0,6943 (5)	0,1820 (5)	0	0,84 (1)
F(4)	4(j)	0,3274 (4)	0,2922 (4)	0	0,62 (1)
F(5)	4(j)	0,0391 (4)	0,3355 (5)	0	0,72 (1)
F(6)	4(i)	0	$\frac{1}{2}$	0,2974 (4)	0,58 (1)

d'agitation thermique équivalents de l'ensemble des atomes sont portés au Tableau 1.\*

### Description de la structure

Les projections de la structure suivant les plans  $xOy$  et  $xOz$  sont représentés sur les Figs. 1 et 2. Les distances interatomiques les plus courtes sont reportées au Tableau 2 et à la Fig. 3.

Tous les atomes de zirconium en cote  $z \simeq \frac{1}{4}$  ou  $z \simeq \frac{3}{4}$  sont entourés de manière identique (Fig. 3) par huit atomes de fluor qui constituent un dodécaèdre triangulaire certes déformé par rapport au polyèdre idéal (Wells, 1975), mais très proche (Tableau 3 et Fig. 3) du

\* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des angles interatomiques entre atomes F dans le polyèdre  $ZrF_8$  ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36871: 9 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.

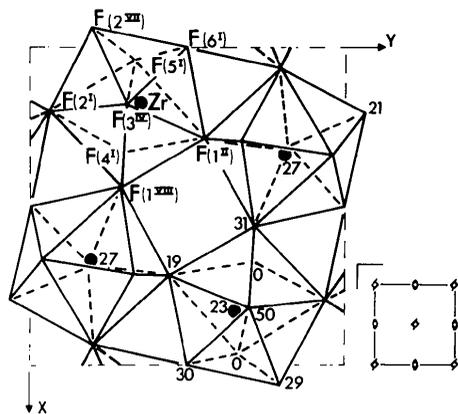


Fig. 1. Projection de la structure  $ZrF_4$   $\alpha$  sur le plan  $xOy$  (seuls les atomes de la demi-maille inférieure sont représentés).

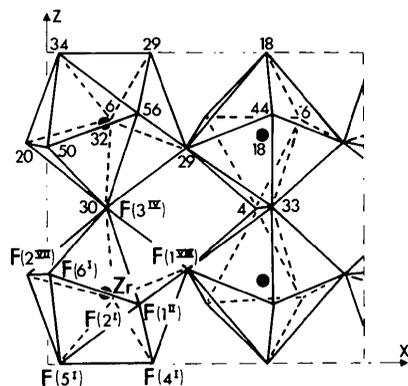


Fig. 2. Projection de la structure  $ZrF_4$   $\alpha$  sur le plan  $xOz$  (seuls les atomes de la demi-maille inférieure sont représentés).

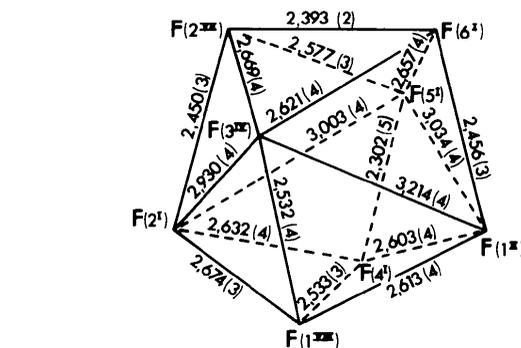
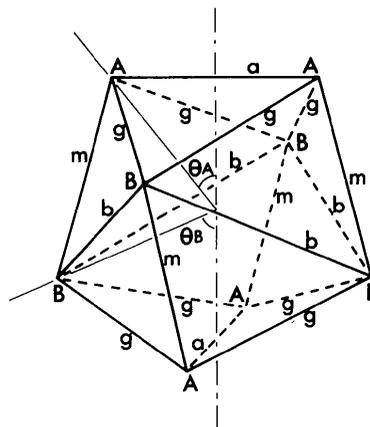


Fig. 3. Polyèdre de coordination autour du zirconium. Comparaison avec un dodécaèdre idéal.

Tableau 2. Angles de liaisons ( $^{\circ}$ ) et distances Zr-F ( $\text{\AA}$ )

Code de symétrie: (i)  $x, y, z$ ; (ii)  $\bar{x}, \bar{y}, z$ ; (iii)  $\bar{y}, x, \frac{1}{2} + z$ ; (iv)  $y, \bar{x}, \frac{1}{2} + z$ ; (v)  $x, y, \bar{z}$ ; (vi)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ; (vii)  $\bar{y}, x, \frac{1}{2} - z$ ; (viii)  $y, \bar{x}, \frac{1}{2} - z$ .

Zr-F(3 <sup>IV</sup> )	2,082 (2)	Zr-F(1 <sup>II</sup> )	2,090 (2)
-F(4 <sup>I</sup> )	2,128 (2)	-F(1 <sup>VIII</sup> )	2,134 (2)
-F(5 <sup>I</sup> )	2,116 (2)	-F(2 <sup>I</sup> )	2,031 (2)
-F(6 <sup>I</sup> )	2,093 (1)	-F(2 <sup>VII</sup> )	2,190 (2)
F(5 <sup>I</sup> )-Zr-F(6 <sup>I</sup> )	78,3 (1)	F(3 <sup>IV</sup> )-Zr-F(6 <sup>I</sup> )	77,8 (2)
F(5 <sup>I</sup> )-Zr-F(1 <sup>II</sup> )	92,3 (2)	F(3 <sup>IV</sup> )-Zr-F(2 <sup>VII</sup> )	77,3 (2)
F(5 <sup>I</sup> )-Zr-F(1 <sup>VIII</sup> )	138,6 (2)	F(3 <sup>IV</sup> )-Zr-F(2 <sup>I</sup> )	90,8 (2)
F(5 <sup>I</sup> )-Zr-F(2 <sup>I</sup> )	92,8 (1)	F(3 <sup>IV</sup> )-Zr-F(1 <sup>VIII</sup> )	73,8 (2)
F(5 <sup>I</sup> )-Zr-F(2 <sup>VII</sup> )	73,5 (1)	F(3 <sup>IV</sup> )-Zr-F(1 <sup>II</sup> )	100,8 (2)
F(5 <sup>I</sup> )-Zr-F(4 <sup>I</sup> )	65,7 (1)	F(2 <sup>VII</sup> )-Zr-F(6 <sup>I</sup> )	67,9 (1)
F(4 <sup>I</sup> )-Zr-F(1 <sup>VIII</sup> )	72,9 (1)	F(6 <sup>I</sup> )-Zr-F(1 <sup>II</sup> )	71,9 (1)
F(4 <sup>I</sup> )-Zr-F(2 <sup>I</sup> )	78,5 (1)	F(1 <sup>II</sup> )-Zr-F(1 <sup>VIII</sup> )	76,4 (2)
F(4 <sup>I</sup> )-Zr-F(2 <sup>VII</sup> )	126,8 (2)	F(1 <sup>VIII</sup> )-Zr-F(2 <sup>I</sup> )	79,8 (1)
F(4 <sup>I</sup> )-Zr-F(6 <sup>I</sup> )	130,1 (1)	F(2 <sup>I</sup> )-Zr-F(2 <sup>VII</sup> )	70,8 (2)
F(4 <sup>I</sup> )-Zr-F(1 <sup>II</sup> )	76,2 (1)		

polyèdre le plus favorable défini par Hoard & Silverton (1963). Ce type d'environnement, tout comme d'ailleurs l'antiprisme quadratique dont il est assez proche, est assez souvent rencontré dans les composés fluorés du zirconium (Sears & Burns, 1964; Laval, Mercurio-Lavaud & Gaudreau, 1974; Hoppe & Mehlhorn, 1976; Gabela, Kojić-Prodić, Sljukić & Ružić-Toroš, 1977).

On peut noter que les distances F—F correspondant à des arêtes communes du dodécaèdre sont logiquement plus courtes que les autres [ $F(4^i) - F(5^i) = 2,302 \text{ \AA}$  pour une distance F—F moyenne =  $2,661 \text{ \AA}$ ].

Chaque atome de fluor est commun à deux dodécaèdres  $ZrF_8$ . Ces derniers s'enchaînent par mise en commun dans le plan  $xOy$ , de sommets tels que  $F(1^{ii})$ ,  $F(1^{viii})$ ,  $F(2^{vii})$ ,  $F(2^i)$ ,  $F(6^i)$  et le long de  $Oz$  alternativement de sommets tels  $F(3^{iv})$  ou d'arêtes telles  $F(4^i) - F(5^i)$ ; ils constituent ainsi une macrostructure tridimensionnelle schématisée à la Fig. 5(d).

O'Keeffe & Hyde (1980) ont montré que de très nombreuses structures cristallines pouvaient être décrites comme résultant de l'empilement de réseaux bidimensionnels d'atomes, réseaux plans qu'ils ont essayé de décrire et de répertorier. Dans la mesure où l'on veut bien considérer les polyèdres  $ZrF_8$  non plus comme des dodécaèdres mais comme des bipyramides à base pentagonale [cinq atomes de fluor  $F(1^{ii})$ ,  $F(1^{viii})$ ,  $F(2^{vii})$ ,  $F(2^i)$ ,  $F(6^i)$  approximativement à la même cote  $z \simeq \frac{1}{4}$  ou  $\frac{3}{4}$  que les atomes de zirconium] dont un des sommets alternativement en cote  $z = 0$  ou  $\frac{1}{2}$  est remplacé par une arête [ $F(4^i) - F(5^i)$ ], la structure de  $ZrF_4 \alpha$  peut effectivement être décrite comme résultant de l'empilement régulier le long de l'axe  $Oz$ ;

— en cote  $z \simeq \frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$  de deux réseaux plans, l'un d'atomes de zirconium, l'autre d'atomes de fluor, qui pourront être notés, si l'on adopte la méthode de type Schläfli modifiée par Cundy & Rollett (1961) — méthode, rappelons-le, consistant à noter dans l'ordre cyclique où ils se présentent les divers polygones réguliers ou semi-réguliers (3 = triangle, 4 = carré, 5 = pentagone, ...) issus de chaque type de sommet du réseau — respectivement  $(3^2.4.3.4)$  et  $[(3.5.4.5)^2, 3.5.3.5]$  (Fig. 4a);

— en cote  $z = 0$ ,  $\frac{1}{2}$ , d'un réseau représenté à la Fig. 4(b) qui peut être considéré soit comme un réseau  $[(4.6.8)^2, 6.8^2]$  très déformé (traits continus seuls) et représenté sous sa forme idéale à la Fig. 4(c), soit comme un réseau  $3.5^2.6, 3^2.5.6, 5^2.6$  (traits continus et discontinus) représenté sous sa forme régulière à la Fig. 4(d).

Tableau 3. Comparaison des caractéristiques géométriques du polyèdre  $ZrF_8$  avec celles du dodécaèdre (les longueurs des arêtes sont exprimées en multiple de la distance moyenne Zr—F)

Polyèdre $ZrF_8$	Dodécaèdre idéal (modèle des sphères rigides)	Polyèdre le plus favorable (Hoard & Silverton, 1963)
$a = 1,168$	$a = m = g = 1,199$	$a = m = 1,17$
$m = 1,155$		
$g = 1,249$		$g = 1,24$
$b = 1,444$	$b = 1,499$	$b = 1,49$
$\theta_A = 35,2^\circ$	$\theta_A = 36,9^\circ$	$\theta_A = 35,2^\circ$
$\theta_B = 74,9^\circ$	$\theta_B = 69,5^\circ$	$\theta_B = 73,5^\circ$
$M-A/M-B = 1,03$	$M-A/M-B = 1$	$M-A/M-B = 1,03$

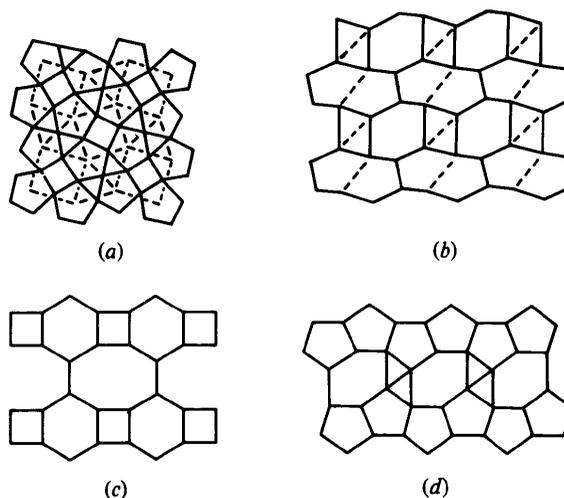


Fig. 4. Représentation des divers réseaux plans constitutifs de la structure  $ZrF_4 \alpha$ . (a) Sous-réseau des atomes de zirconium (---) et des atomes de fluor (—) en cote  $z \simeq \frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$ . (b) Sous-réseau des atomes de fluor en cote  $z = 0$ ,  $\frac{1}{2}$ . (c) Réseau  $[(4.6.8)^2, 6.8^2]$  idéal. (d) Réseau régulier  $3.5^2.6, 3^2.5.6, 5^2.6$ .

### Relations structurales avec la variété $ZrF_4 \beta$

La structure de la variété  $\beta$  de  $ZrF_4$  telle que décrite par Burbank & Bensey (1956), c'est-à-dire sur la base d'un réseau monoclinique pseudo-orthorhombique de mode I, est représentée en projection le long de l'axe  $Oz$  à la Fig. 5(a). Comme la structure de la variété  $\alpha$ , elle est constituée d'un réseau tridimensionnel pratiquement aussi compact [ $d(ZrF_4 \alpha)/d(ZrF_4 \beta) = 1,01$ ] de polyèdres  $ZrF_8$ ; dans son cas cependant, les polyèdres ne sont plus des dodécaèdres mais des antiprismes d'Archimède légèrement déformés, et ils sont liés entre eux uniquement par des sommets. Ces deux structures peuvent être décrites comme la succession, le long de l'axe  $Oz$ , de couches de polyèdres  $ZrF_8$  liés par des sommets; ces couches parallèles aux plans (001) et beaucoup plus plissées dans le cas de la variété  $\beta$ , sont représentées aux Figs. 5(b) et 5(d). Bien que différentes, elles résultent néanmoins dans chaque cas de l'association par des sommets libres de groupements en triangle de trois polyèdres  $ZrF_8$ , groupements repérés aux Figs. 5(b), 5(c) et 5(d) par les numéros 1, 2, 3, 4, ... 8. La succession de ces couches et leur mode de jonction sont cependant très différents d'une structure à l'autre: à l'aplomb les unes des autres et liées moitié par sommets, moitié par arêtes dans  $ZrF_4 \alpha$ , elles sont décalées de  $(a + b)/2$  et liées uniquement par sommets dans  $ZrF_4 \beta$ .

Le passage par exemple de la variété  $\beta$  à la variété  $\alpha$  suppose donc les transformations suivantes:

(1) Au sein de chaque couche

— rotation de chaque groupe de trois antiprismes dans le sens indiqué par les flèches de la Fig. 5(b)

autour d'axes reliant les atomes de zirconium (en cote  $z = \frac{1}{4}$  ou  $z = \frac{3}{4}$  suivant la couche) et les atomes de fluor communs à la même cote  $z$ , de manière à amener tous les atomes de zirconium à la même cote  $z$  ( $\frac{1}{4}$  ou  $\frac{3}{4}$ ) et à redresser le feuillet. Ce mouvement désolidarise les groupes de trois antiprismes qui sont alors disposés comme indiqué à la Fig. 5(c);

– rotation autour du pseudo-axe 3 et dans le plan de la couche de chacun des groupements, de droite à gauche pour les groupements notés 1, 3, 6, 8, de gauche à droite pour les groupements notés 2, 4, 5, 7 [flèches larges de la Fig. 5(c)] et transformation par de légers mouvements des atomes de fluor [petites flèches de la Fig. 5(c)] des antiprismes en dodécaèdres.

(2) Translation de  $(a + b)/2$  pour une couche sur deux, amenant toutes les couches à l'aplomb les unes des autres comme dans  $ZrF_4 \alpha$ .

La complexité d'une telle transformation de type reconstructif, justifie parfaitement le fait que la variété  $\alpha$  puisse exister à l'état métastable à température ordinaire et doit être chauffée à plus de 780 K pour se transformer en la variété  $\beta$ .

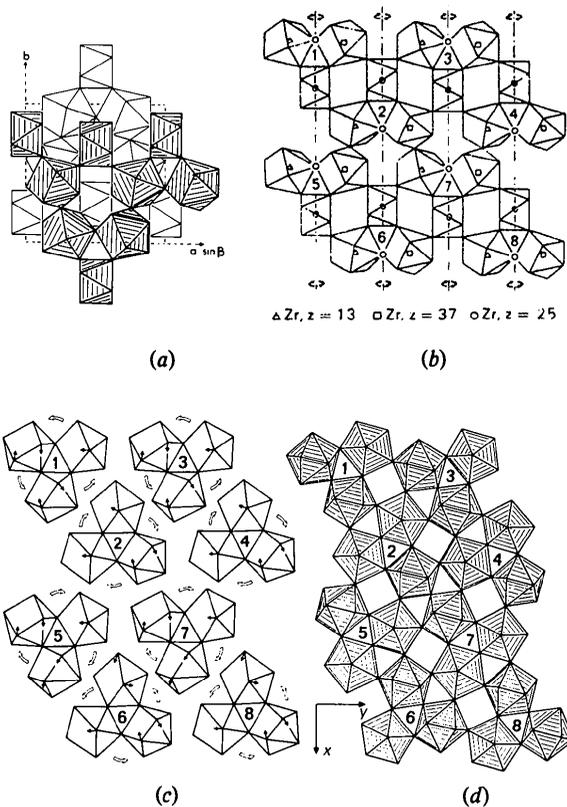


Fig. 5. Visualisation du processus de transformation de  $ZrF_4 \beta$  en  $ZrF_4 \alpha$ . (a) Vue d'ensemble de la structure  $ZrF_4 \beta$ . (b), (c) Mouvements atomiques nécessaires. (d) Vue schématique de la structure  $ZrF_4 \alpha$ .

### Relation structurale avec le type $ReO_3$

L'examen des structures idéalisées de  $ReO_3$  et  $ZrF_4 \alpha$  représentées respectivement aux Figs. 6(a) et 6(d), montre clairement que dans chacune d'elles les polyèdres anioniques (octaèdres pour  $ReO_3$ , dodécaèdres pour  $ZrF_4 \alpha$ ) sont associés par groupe de quatre (groupes notés 1, 2, 3, 4, ... sur la Fig. 6) autour d'une lacune carrée, formant ainsi des colonnes infinies parallèles à  $Oz$  et au sein desquelles la répartition des cations est identique. Il semblait donc possible d'envisager de manière relativement simple le passage de l'une à l'autre de ces deux structures.

O'Keeffe & Hyde (1980) ont montré que la rotation périodique, au sein d'un réseau  $4^4$  plan de type  $ReO_3$ , d'un certain nombre de carrés d'atomes, pouvait transformer ce réseau  $4^4$  aussi bien en un réseau  $3^2.4.3.4$  (réseau des atomes de zirconium dans  $ZrF_4 \alpha$ ) qu'en un réseau  $[(3.5.4.5)^2, 3.5.3.5]$  (réseau des atomes de fluor dans  $ZrF_4 \alpha$ ). Ce type de transformation ne peut cependant pas à lui seul justifier le passage d'une structure  $MX_3$  à une structure  $MX_4$  puisqu'il n'entraîne ni addition ni soustraction d'atomes. Effectivement nous pouvons constater à la Fig. 7 que si ce processus permet bien d'engendrer, à partir du double réseau plan  $4^4$  de la structure  $ReO_3$ , l'ensemble de deux des trois sous-réseaux plans de  $ZrF_4 \alpha$  [le sous-réseau  $3^2.4.3.4$  des atomes de zirconium et le sous-réseau  $[(3.5.4.5)^2,$

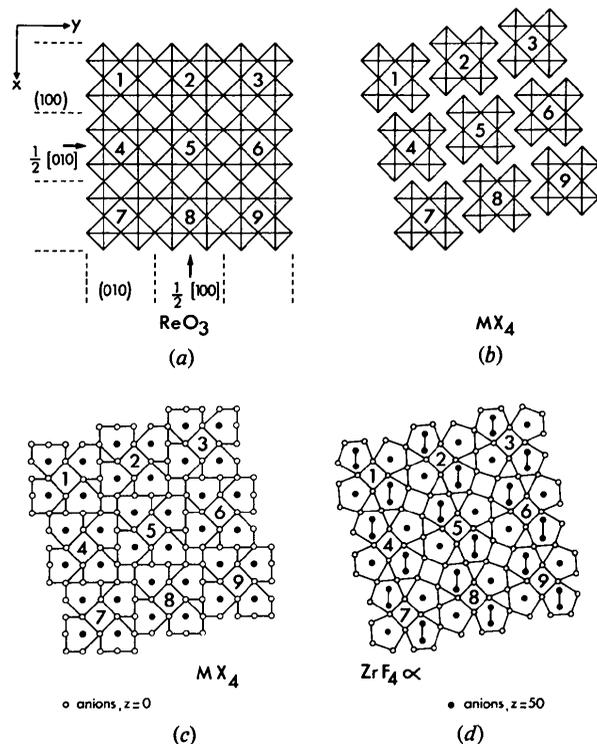


Fig. 6. Visualisation du passage de la structure  $ReO_3$  (a) à la structure  $ZrF_4 \alpha$  (d).

3.5.3.5] des atomes de fluor}, d'une part cette opération exige en réalité l'élimination périodique d'un atome de zirconium sur cinq (ceux marqués d'une croix à la Fig. 7b), d'autre part la formation du troisième sous-réseau [(4.6.8)<sup>2</sup>, 6.8<sup>2</sup>] ou (3.5<sup>2</sup>.6, 3<sup>2</sup>.5.6, 5<sup>2</sup>.6) d'atomes de fluor ne peut s'effectuer sans l'insertion d'atomes de fluor supplémentaires.

Nous avons donc pensé qu'un processus de cisaillement, du même type mais plus étendu que celui proposé par Poulain, Poulain & Lucas (1973) pour expliquer le passage de  $ReO_3$  à  $SmZrF_7$ , devait pouvoir être appliqué plus fructueusement. Effectivement, un cisaillement d'une demi-période  $ReO_3$  effectué périodiquement tous les deux octaédres, parallèlement à la fois à (100) et (010), désolidarise des blocs de quatre octaédres et transforme la structure  $ReO_3$  en une structure  $MX_4$  représentée aux Fig. 6(b) et (c) et caractérisée par un sous-réseau cationique absolument identique à celui de  $ZrF_4 \alpha$ . L'identification complète avec la structure  $ZrF_4 \alpha$  nécessite en plus une réorganisation relativement simple du sous-réseau anionique qui s'effectue comme suit:

– Dans une couche d'octaédres sur deux, les quatre anions en cote  $z = 0$  (cote repérée par rapport à la maille  $ReO_3$ , d'origine) libérés par les opérations de cisaillement et appartenant aux groupes de quatre octaédres repérés par un chiffre pair, vont glisser alternativement deux vers le haut en cote  $z = +\frac{1}{2}$  (grosses flèches noires de la Fig. 8), deux vers le bas

en cote  $z = -\frac{1}{2}$  (grosses flèches blanches), constituant ainsi avec les quatre sommets déjà présents des octaédres, sommets qui eux se déplacent légèrement dans leur plan (petites flèches), les arêtes des dodécaédres. Les autres anions en cote  $z = 0$  glissent également dans leur plan et dans le sens des flèches pour s'organiser en réseau de pentagones [(3.5.4.5)<sup>2</sup>, 3.5.3.5].

– Dans l'autre moitié des couches d'octaédres, c'est-à-dire dans la couche du dessus comme dans la couche du dessous, ce sont les anions des groupes de quatre octaédres repérés par un chiffre impair qui vont subir des mouvements identiques bien qu'inversés par rapport à  $Oz$  pour les quatre anions libérés par cisaillement.

### Conclusion

Assez semblables quant à la nature des environnements fluorés du zirconium, les deux variétés  $\alpha$  et  $\beta$  de  $ZrF_4$  diffèrent fortement par la manière dont s'enchaînent les polyèdres  $ZrF_8$ : liés uniquement par des sommets dans  $ZrF_4 \beta$ , ils sont liés par des sommets le long de  $Ox$  et de  $Oy$  et alternativement par des sommets et des arêtes le long de l'axe quaternaire dans  $ZrF_4 \alpha$ . Cette nouvelle macrostructure tridimensionnelle constitue donc bien un type original dans la série peu fournie des tétrafluorures métalliques.

Il est raisonnable de penser que les phases non stoechiométriques  $Zr(O,F)_{3+x}$ , de symétrie tétragonale, mises en évidence (Papiernik *et al.*, 1981) pour les compositions riches en fluor du binaire  $ZrO_2-ZrF_4$  ( $0,66 \leq x \leq 0,75$ ) dérivent simplement de ce nouveau type structural par transformation progressive et désordonnée d'un certain nombre des arêtes communes des polyèdres en sommets communs; elles devraient par conséquent, en dépit des liens évidents relevés avec le type  $ReO_3$ , être formulées  $Zr(O,F)_{4-y}$  plutôt que  $Zr(O,F)_{3+x}$ . L'étude radiocristallographique en cours d'un monocristal de composition  $Zr(O,F)_{3,66}$  permettra de vérifier la validité d'une telle hypothèse.

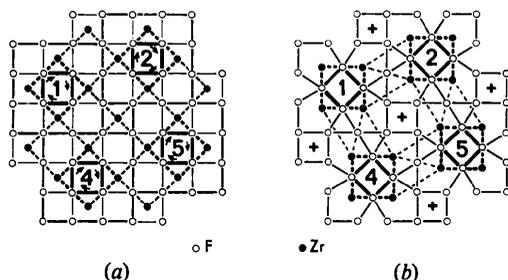


Fig. 7. Transformation par mécanisme de rotation des sous-réseaux  $4^2$ , cationique (---) et anionique (—) de  $ReO_3$  en sous-réseaux respectivement  $3^2.4.3.4$  et [(3.5.4.5)<sup>2</sup>, 3.5.3.5].

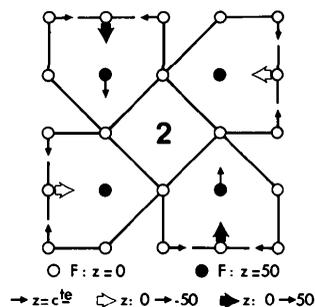


Fig. 8. Vue détaillée des mouvements anioniques au sein des groupes pairs de quatre octaédres.

### Références

- BURBANK, R. D. & BENSEY, F. N. JR (1956). USAEC Rapport K 1280.  
 CUNDY, H. M. & ROLLETT, A. P. (1961). *Mathematical Models*, 2e éd. Oxford: Clarendon Press.  
 GABELA, F., KOJIĆ-PRODIĆ, B., SLJUKIĆ, M. & RUŽIĆ-TOROŠ, Ž. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3733–3736.  
 GAUDREAU, B. (1965). Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Paris.  
 HOARD, J. L. & SILVERTON, J. V. (1963). *Inorg. Chem.* 2, 235–243.  
 HOPPE, R. & MEHLHORN, B. (1976). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 425, 200–208.

- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Tome III. Birmingham: Kynoch Press.
- LAVAL, J. P., MERCURIO-LAVAUD, D. & GAUDREAU, B. (1974). *Rev. Chim. Minér.* **11**, 742–750.
- O'KEEFFE, M. & HYDE, B. G. (1980). *Phil. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **295** (1417), 553–618.
- PAPIERNIK, R., FRIT, B., LAVAL, J. P. & GAUDREAU, B. (1981). En préparation.
- POULAIN, M., POULAIN, M. & LUCAS, J. (1973). *J. Solid State Chem.* **8**, 132–141.
- SEARS, D. R. & BURNS, J. H. (1964). *J. Chem. Phys.* **41**, 3478–3483.
- SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Programme pour la détermination de structures cristallines. Univ. Cambridge, Angleterre.
- WELLS, A. F. (1975). *Structural Inorganic Chemistry*, 4e éd., pp. 68–69, 359–362. Oxford: Clarendon Press.

*Acta Cryst.* (1982). **B38**, 2353–2357

## Structure (Neutron) of Phase IV Rubidium Nitrate at 298 and 403 K

BY M. SHAMSUZZOHA AND B. W. LUCAS

*Department of Physics, University of Queensland, St Lucia, Brisbane, Queensland 4067, Australia*

(Received 3 November 1981; accepted 1 April 1982)

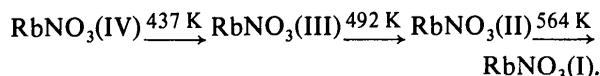
### Abstract

The crystal structure of phase IV  $\text{RbNO}_3$  has been determined at room temperature (298 K) and, closer to the IV  $\rightarrow$  III transition, at 403 K by three-dimensional single-crystal neutron diffractometry. The crystal system is trigonal, space group  $P3_1$  (or its enantiomorph  $P3_2$ ), with  $a = 10.55$  (2),  $c = 7.47$  (2) Å at 298 K and  $a = 10.61$  (1),  $c = 7.55$  (1) Å at 403 K, and  $Z = 9$ . The single-crystal neutron diffraction intensity data for 298 K were severely affected by extinction. Inclusion of anisotropic extinction correction and anisotropic temperature factors in the least-squares refinement of 1080 reflections (equivalents, not averaged) gave a converged conventional  $R$ -factor value of 0.068. The least-squares refinement for 451 independent reflections of 403 K intensity data, with isotropic extinction correction and anisotropic temperature factors, gave a converged conventional  $R$  factor value of 0.078. The structure, at both temperatures, has the Rb atoms forming a pseudocubic sublattice with nine pseudocubes per unit cell. The  $\text{NO}_3$ -groups' configurations within the unit cell are derived from an asymmetric unit of three  $\text{NO}_3$  groups. Average N–O distances and O–N–O angles are 1.25 (1) Å and 119 (1)° at 298 K, and 1.20 (1) Å and 119 (2)° at 403 K. Each  $\text{NO}_3$  group is essentially parallel to one of the faces of its surrounding Rb-atom pseudocube and one of the N–O bonds is also almost parallel to a pseudocube cell edge.

### Introduction

At atmospheric pressure,  $\text{RbNO}_3$  undergoes the following thermal polymorphic phase transitions (Plyushev,

Markina & Shklover, 1956; Brown & McLaren, 1962):



The  $\text{RbNO}_3(\text{IV})$  crystal structure has been investigated previously by X-ray diffraction single-crystal methods. Pauling & Sherman (1933) reported the crystal data as: trigonal,  $a = 10.45$ ,  $c = 7.38$  Å,  $Z = 9$ , Laue group  $\bar{3}m$ , space group  $P3_1m$ . Brown & McLaren (1962) also reported the Laue group to be  $\bar{3}m$ , but the space group as  $P3_112$  (or its enantiomorph  $P3_212$ ) with cell dimensions  $a = 10.48$ ,  $c = 7.45$  Å and  $Z = 9$ . The observed presence of pyroelectricity along the crystallographic  $c$  axis (Bury & McLaren, 1969) and optical activity (Karpov & Shultin, 1970), however, suggested the point group to be 3 and Laue group  $\bar{3}$ . Hence, the Laue group could not be uniquely assigned, remaining as either  $\bar{3}$  or  $\bar{3}m$ , and no complete crystal structure had been reported.

In order to resolve the above ambiguity, the present determination of the crystal structure for  $\text{RbNO}_3(\text{IV})$  was made. Owing to the considerably larger X-ray scattering power of Rb atoms compared to the  $\text{NO}_3$ -group atoms, previous X-ray diffraction measurements yielded only limited information regarding the orientation of the  $\text{NO}_3$  group in the unit cell. The coherent neutron scattering lengths of Rb, N, and O are comparable, and so single-crystal neutron scattering techniques were employed for the present experimental data collection. Besides making a room-temperature determination, it was decided to make a determination just below the IV  $\rightarrow$  III transition as an aid to the understanding of the transition.