

Structure Cristalline du Pyrofluorobéryllate $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$

PAR J. VICAT, D. TRAN QUI ET S. ALÉONARD

CNRS Laboratoire des Rayons X, B.P. 166, Centre de Tri, 38042-Grenoble Cédex, France

(Reçu le 8 septembre 1975, accepté le 10 octobre 1975)

The crystal structure of rubidium lithium pyrofluoroberyllate $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ has been determined from X-ray data taken from a highly-twinned crystal (Mo $K\alpha$ radiation). The compound is monoclinic, space group $P2_1/c$ with $a = 12.376$ (3), $b = 4.948$ (1), $c = 10.054$ (2) Å, $\beta = 90.25$ (2)° and $Z = 4$. The structure has been solved by the Patterson method and successive Fourier difference maps. The least-squares refinement was carried out with anisotropic temperature factors. The final R value is 0.053 for 1244 independent reflexions ($R_w = 0.035$). The Li atom is tetrahedrally coordinated and the structure consists of rings of F-tetrahedra filled with Be and Li atoms. These rings which contain six tetrahedra lie on (010) planes ($y \approx \pm \frac{1}{4}$). They are linked to form a chain of rings in the c direction either at $y = \frac{1}{4}$ or $y = \frac{3}{4}$. The two chains are linked together by Li-tetrahedra which form a helicoid chain around the 2_1 axis. The Rb atoms are inside the ring hole. The structure is different from that of $\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$ which was the only pyrofluoroberyllate known before. The structures of $\text{CsLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$, $\text{TlLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$, $\text{NH}_4\text{Li}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ and $\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ should be similar to that of $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$.

Introduction

En 1958, Vorob'eva, Mikheeva & Simanov ont indiqué l'existence des fluorobéryllates $\text{NH}_4\text{Li}_3(\text{BeF}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{LiBeF}_4$ et $\text{NH}_4\text{Li}_2\text{Be}_2\text{F}_7$, obtenus (sous forme de cristaux) à partir de solutions aqueuses, mais ils n'ont pas donné la symétrie de ces trois cristaux. Des composés plus riches en Li que les orthofluorobéryllates MeLiBeF_4 ($\text{Me} = \text{NH}_4, \text{Cs}, \text{K}, \text{Rb}$ et Tl) ont été effectivement trouvés lors de la préparation des ces derniers par Le Roy & Aléonard (1970). Le diagramme d'équilibre du système $\text{Li}_2\text{BeF}_4\text{-Rb}_2\text{BeF}_4$ établi par Le Roy, Pontonnier & Aléonard (1971) présente un point de fusion congruent pour un rapport molaire $\text{Li}_2\text{BeF}_4/\text{Rb}_2\text{BeF}_4 = 3$, ce qui a fait attribuer la formule $\text{MeLi}_3(\text{BeF}_4)_2$ à ces composés. Leurs diagrammes de poudre ont été indexés dans le système orthorhombique (groupe spatial $Pbnm$ ou $Pbn2_1$) avec des constantes de maille $a_0 \approx 5$, $b_0 \approx 10$, et $c_0 \approx 12$ Å et avec $\text{Me} = \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Tl}$ et Cs .

Les cristaux obtenus se présentent sous forme de plaquettes extrêmement minces et fragiles sauf pour le rubidium où l'on pouvait obtenir des cristaux plus épais. C'est donc le composé de rubidium qui a été choisi pour la détermination de la structure cristalline. Cette étude a montré que sa formule chimique est en réalité $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ et qu'il cristallise dans le système monoclinique avec un angle β très peu différent de 90°.

Partie expérimentale

De petits cristaux de $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ sont obtenus par frittage à 500°C d'un mélange en proportions stoechiométriques de RbF , LiF et BeF_2 . Après dissolution dans l'eau suivie d'une évaporation lente, des cristaux de taille convenable ont pu être séparés.

Un premier examen de clichés de diffraction obtenus avec une chambre de précession (radiation Mo $K\alpha$) confirmait les caractéristiques cristallographiques (constantes de maille et groupe spatial) indiquées par Le Roy *et al.* (1971). Cependant certaines taches présentaient une grosseur anormale, étant donné la taille des cristaux utilisés, et une exposition beaucoup plus longue des films a fait apparaître de nouvelles taches très faibles; la règle $h0l$ avec $h + l = 2n$ de $Pbnm$ ne se trouvait plus satisfaite. Seules les raies $0kl$ avec $k \neq 2n$ et $h00$ avec $h \neq 2n$ n'étaient pas observées: ces règles d'extinction ne correspondaient qu'à un groupe monoclinique. La symétrie de la maille cristalline se décrit dans le groupe spatial $P2_1/c$ avec $a = c_0$, $b = a_0$ et $c = b_0$ et un angle β voisin de 90°. Une telle maille rendait probable l'existence d'une macle par pseudo-meriédrisme, ce qui pouvait expliquer la grosseur anormale de certaines taches de diffraction. L'observation des cristaux au microscope polarisant, a montré que ceux-ci étaient effectivement maclés. L'observation approfondie de plusieurs films de précession, relatifs à différents cristaux, a permis de trouver que le plan de macle est généralement le plan (100) et plus rarement le plan (001); il ne nous a pas été possible d'en trouver non maclé.

Le cristal utilisé pour la mesure des intensités de diffraction a été taillé sous forme de sphère de 0,225 mm de diamètre. Monté sur le diffractomètre quatre cercles Philips du Laboratoire, l'examen des raies de diffraction a montré qu'il présentait le plan (001) comme loi de macle: les réflexions $h00$ sont systématiquement doubles alors que $0k0$ et $00l$ ne présentent qu'un seul maximum. L'intégration point par point des raies $h00$ et $h0l$, avec un pas à pas sur l'angle ω de 0,02°, nous a permis de déterminer l'importance relative ($1-p$ et p) des deux individus constituant le cristal

maclé, à savoir $p=0,205$ (5). Le fait que les deux maxima des réflexions $h00$ se trouvent à des angles ω séparés systématiquement de 50/100 de degré indique que l'angle β du cristal vaut $90,25^\circ$.

Etant donné que le cristal est maclé, les angles ω (ou θ), déterminés en centrant les raies par la méthode des demi-volets, sont erronés. Pour diminuer fortement cette erreur, nous avons centré la réflexion hkl avec ω positif, puis la raie $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ avec ω négatif [soient $\omega(+)$ et $\omega(-)$ les valeurs ainsi trouvées]. La moyenne arithmétique $\theta = [\omega(+)+|\omega(-)|]/2$ a été considérée comme la meilleure valeur de l'angle de Bragg correspondant à un seul individu. Les constantes de la maille ont été affinées à partir des angles θ de dix-huit réflexions,

déterminés par la méthode indiquée ci-dessus. Les caractéristiques cristallographiques de $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ sont les suivantes: groupe spatial $P2_1/c$; $a=12,376$ (2); $b=4,948$ (1); $c=10,054$ (2) Å; $\beta=90,25$ (2)° et $Z=4$ (volume de la maille: 615,7 Å³; densité: 2,70 g cm⁻³). Le coefficient d'absorption étant de 87 cm⁻¹ (pour Mo $K\alpha$), au cristal étudié, correspond un produit $\mu R=0,98$.

Les intensités des réflexions de diffraction ont été enregistrées à l'aide du diffractomètre Philips équipé d'un tube au molybdène et d'un monochromateur de graphite. La méthode de balayage ω (ω -scan) a été utilisée. La largeur du domaine a été choisie suffisamment grande ($\Delta\omega=2,5^\circ+0,2 \text{ tg } \theta$) pour pouvoir intégrer complètement les réflexions doubles dues à la macle. Toutes les raies hkl de la demi-sphère d'Ewald avec $k > 0$ ($\theta_{\text{max}}=30^\circ$) ont été mesurées, en balayant trois fois chaque observation. Sur les 1638 réflexions indépendantes ainsi obtenues (les raies test ayant été enlevées), 1244 ont été retenues pour l'affinement de la structure: les intensités très faibles, [$I < 2\sigma(I)$], nulles ou légèrement négatives ont été rejetées.

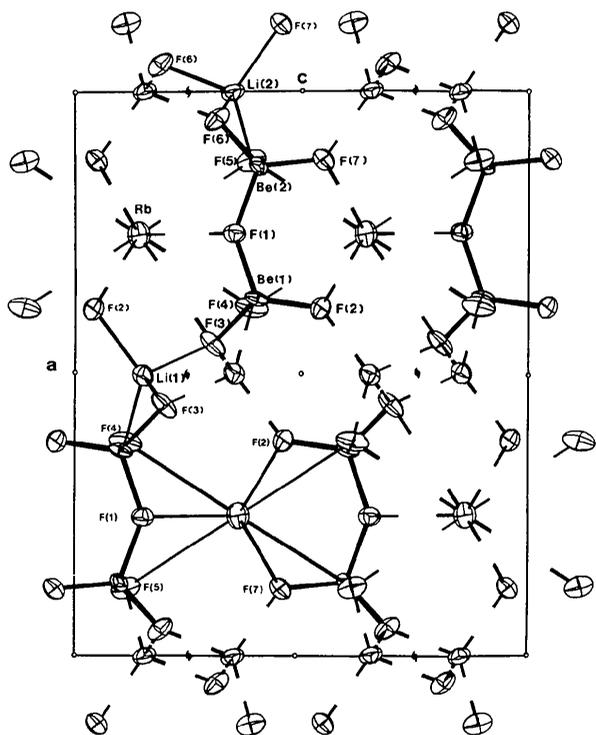


Fig. 1. Structure cristalline de $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$, vue en projection suivant la direction b .

Résolution et affinement de la structure

Les calculs qui ont conduit à la résolution et à l'affinement de la structure de $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ ont été effectués sur l'ordinateur PDP 10 de l'Institut Laue-Langevin de Grenoble, au moyen de la programmation X-RAY système (Stewart, 1964) adaptée, pour le calculateur, par un des auteurs (D.T.). Pour tenir compte de la macle, les intensités ont été corrigées (I_{corr}) à partir des intensités I_m , obtenues en soustrayant le bruit de fond aux intensités mesurées, selon la formule:

$$I_{\text{corr}}(hkl) = \frac{1-p}{1-2p} I_m(hkl) - \frac{p}{1-2p} I_m(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$$

où p et $1-p$ représentent l'importance relative des deux individus de la macle ($p=0,205$).

Les facteurs de structure observés au carré (F^2) ont été calculés après correction d'absorption (en utilisant le programme *ABSORD*) et correction des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Tableau 1. Paramètres atomiques ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique anisotropes ($U_{ij} \times 10^4$)

$T = \exp[-2\pi^2(h^2a^*2U_{11} + k^2b^*2U_{22} + l^2c^*2U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$. Les déviations quadratiques sont données entre parenthèses.

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Rb	2500 (1)	7317 (2)	1406 (1)	341 (3)	247 (3)	248 (2)	9 (4)	17 (2)	-16 (4)
Li(1)	5013 (8)	2081 (23)	1495 (8)	223 (49)	221 (64)	211 (37)	-31 (47)	39 (32)	-91 (41)
Li(2)	11 (7)	7088 (27)	3473 (9)	137 (44)	368 (76)	260 (43)	62 (52)	-39 (32)	-109 (51)
Be(1)	3655 (5)	2242 (18)	3994 (7)	115 (28)	153 (37)	274 (31)	-18 (33)	69 (23)	43 (36)
Be(2)	1303 (6)	2138 (18)	4033 (6)	168 (32)	221 (41)	169 (27)	-22 (33)	59 (23)	68 (32)
F(1)	2480 (3)	2988 (7)	3509 (3)	169 (13)	262 (20)	242 (14)	33 (19)	16 (11)	20 (16)
F(2)	3824 (3)	3230 (9)	5411 (3)	254 (18)	527 (28)	201 (15)	97 (18)	-17 (13)	-104 (16)
F(3)	4453 (3)	3717 (7)	3037 (4)	317 (19)	233 (18)	317 (18)	-107 (16)	193 (15)	-67 (15)
F(4)	3805 (3)	-798 (8)	3889 (4)	217 (21)	167 (19)	552 (24)	86 (16)	95 (17)	23 (17)
F(5)	1211 (3)	-941 (8)	3886 (4)	251 (22)	175 (19)	429 (22)	-12 (17)	-54 (16)	-54 (16)
F(6)	482 (3)	3574 (7)	3120 (4)	265 (19)	211 (17)	308 (18)	-108 (15)	-116 (15)	77 (14)
F(7)	1197 (3)	3032 (8)	5471 (3)	235 (17)	420 (26)	227 (15)	-48 (18)	68 (12)	-69 (16)

Les facteurs de diffusion atomique utilisés pour l'affinement de la structure sont ceux donnés par Doyle & Turner (1968) pour les atomes neutres et les valeurs de f' et f'' pour l'atome de Rb sont celles calculées par Cromer & Liberman (1970).

Les atomes Rb, F(1), F(2), F(3), et F(4) ont été localisés (en position générale d'ordre 4) par une carte tridimensionnelle de Patterson, réalisée avec le programme *FOUR*. A ce stade, après trois cycles d'affinement, la valeur du facteur $R = \sum(F_o - |kF_c|) / \sum F_o$ était de 0,27. Une synthèse de Fourier différence a permis de déterminer F(5), F(6) et F(7). Les positions des atomes Be(1), Be(2), Li(1) et Li(2) ont été trouvées par la même méthode: affinement suivi d'une synthèse de Fourier différence. Déjà à ce stade il est apparu clairement que la formule chimique du composé est $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$. En faisant varier les paramètres de position et d'agitation thermique de tous les atomes, R est descendu à la valeur de 0,053 et R pondéré à 0,035 $\{R_w = [\sum w(F_o - |kF_c|)^2 / \sum wF_o^2]\}$.

Le Tableau 1 indique les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique anisotropes de tous les atomes indépendants de la structure.*

Description de la structure

La Fig. 1, projection de la structure suivant la plus petite direction **b**, a été dessinée à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965): elle représente l'ensemble des atomes de la maille, leur environnement et leur agitation thermique (les ellipsoïdes représentent 50% de la probabilité de présence). La Fig. 2 qui est également une projection suivant l'axe **b** met en évidence l'arrangement des différents tétraèdres de la structure ainsi que la coordination de l'atome de Rb (les cotes y de quelques atomes sont également indiquées). Les distances et les angles interatomiques ainsi que les amplitudes de vibrations thermiques ont été calculées avec le programme *ORFFE II* [programme *ORFFE* (n° 363 dans *World List of Crystallographic Computer Programs*, 1966) modifié par C. K. Johnson]. Les Tableaux 2, 3 et 4 donnent respectivement les distances et les angles dans les tétraèdres LiF_4 , le groupement pyro $\text{Be}_2\text{F}_7^{3-}$ et le polyèdre de coordination de l'atome Rb.

Les tétraèdres LiF_4 mettent en commun un atome de fluor [F(3) ou F(6)] pour former des chaînes infinies, hélicoïdales de tétraèdres liés (LiF_3) (Fig. 3). Elles se développent suivant l'axe **b** en s'enroulant autour des axes 2_1 . Elles sont reliées entre elles par l'intermédiaire des groupements $\text{Be}_2\text{F}_7^{3-}$: deux groupements pyro forment avec deux tétraèdres LiF_4 de deux chaînes différentes des anneaux de six tétraèdres sensiblement parallèles au plan (010) (Fig. 2). Deux cycles d'ord

six, voisins, mettent en commun le groupement pyro pour former une chaîne d'anneaux, infinie dans la direction **c**. La maille cristalline contient deux chaînes de cycles d'ordre six, l'une à la cote moyenne $y \approx \frac{1}{4}$, l'autre à $y \approx \frac{3}{4}$. Les anneaux de six tétraèdres et les chaînes hélicoïdales forment des cages (qui se développent dans la direction **b**) dans lesquelles viennent se

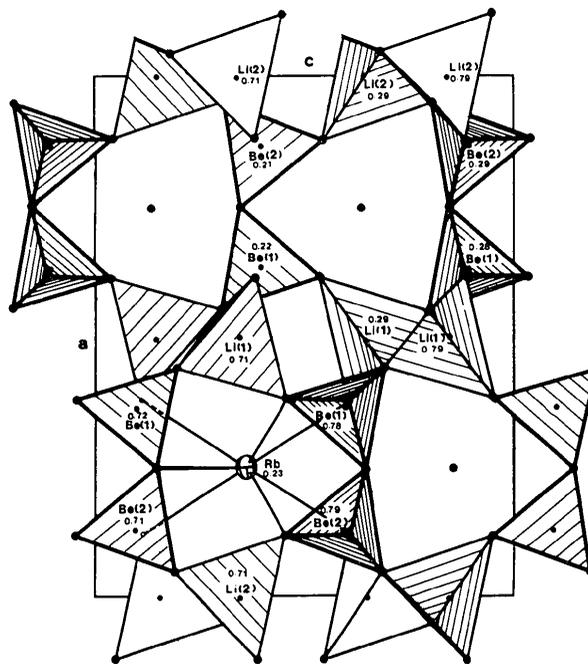


Fig. 2. Arrangement des tétraèdres BeF_4 et LiF_4 et coordination des atomes de rubidium, vus en projection suivant la direction **b**.

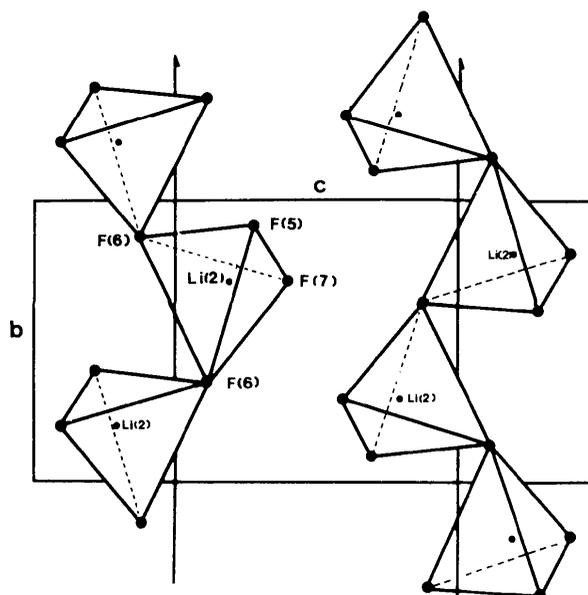


Fig. 3. Chaînes de tétraèdres $\text{Li}(2)\text{F}_4$, vues en projection **a**.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31448: 3 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) dans les tétraèdres LiF₄

Li(1)–F(2)	1,834 (10)	F(2)–Li(1)–F(3)	111,1 (5)
Li(1)–F(4)	1,844 (11)	F(2)–Li(1)–F(3')	103,2 (5)
Li(1)–F(3)	1,850 (12)	F(2)–Li(1)–F(4)	124,0 (5)
Li(1)–F(3')	1,884 (10)	F(3)–Li(1)–F(3')	108,0 (5)
moyenne	1,852	F(3)–Li(1)–F(4)	106,4 (5)
F(2)–F(3)	3,039 (5)	F(3')–Li(1)–F(4)	102,9 (5)
F(2)–F(3')	2,913 (5)	moyenne	109,3
F(2)–F(4)	3,246 (5)	Li(1)–F(3)–Li(1)	117,5 (5)
F(3)–F(3')	3,022 (5)		
F(3)–F(4)	2,958 (5)		
F(3')–F(4)	2,914 (5)		
moyenne	3,015		
Li(2)–F(5)	1,824 (11)	F(5)–Li(2)–F(6)	106,6 (5)
Li(2)–F(6)	1,868 (13)	F(5)–Li(2)–F(6')	104,4 (6)
Li(2)–F(6')	1,861 (11)	F(5)–Li(2)–F(7)	123,3 (6)
Li(2)–F(7)	1,839 (10)	F(6)–Li(2)–F(6')	107,8 (5)
moyenne	1,848	F(6)–Li(2)–F(7)	109,6 (5)
F(5)–F(6)	2,961 (5)	F(6')–Li(2)–F(7)	104,2 (5)
F(5)–F(6')	2,912 (5)	moyenne	109,3
F(5)–F(7)	3,223 (5)	Li(2)–F(6)–Li(2)	115,5 (5)
F(6)–F(6')	3,014 (5)		
F(6)–F(7)	2,920 (5)		
F(6')–F(7)	3,028 (5)		
moyenne	3,010		

Tableau 3. Distances (Å) et angles (°) dans les tétraèdres du groupement Be₂F₇

Be(1)–F(1)	1,577 (7)	F(1)–Be(1)–F(2)	109,7 (5)
Be(1)–F(2)	1,520 (8)	F(1)–Be(1)–F(3)	106,6 (5)
Be(1)–F(3)	1,563 (8)	F(1)–Be(1)–F(4)	108,9 (5)
Be(1)–F(4)	1,519 (10)	F(2)–Be(1)–F(3)	110,0 (5)
moyenne	1,545	F(2)–Be(1)–F(4)	111,6 (5)
F(1)–F(2)	2,532 (5)	F(3)–Be(1)–F(4)	110,0 (5)
F(1)–F(3)	2,516 (5)	moyenne	109,43
F(1)–F(4)	2,518 (5)		
F(2)–F(3)	2,523 (5)		
F(2)–F(4)	2,513 (5)		
F(3)–F(4)	2,525 (5)		
moyenne	2,521		
Be(2)–F(1)	1,607 (8)	F(1)–Be(2)–F(5)	107,2 (5)
Be(2)–F(5)	1,535 (10)	F(1)–Be(2)–F(6)	106,3 (5)
Be(2)–F(6)	1,540 (8)	F(1)–Be(2)–F(7)	108,6 (5)
Be(2)–F(7)	1,518 (7)	F(5)–Be(2)–F(6)	110,6 (5)
moyenne	1,550	F(5)–Be(2)–F(7)	112,0 (5)
F(1)–F(5)	2,529 (5)	F(6)–Be(2)–F(7)	111,9 (5)
F(1)–F(6)	2,519 (5)	moyenne	109,43
F(1)–F(7)	2,538 (5)	Be(1)–F(1)–Be(2)	132,4 (4)
F(5)–F(6)	2,528 (5)		
F(5)–F(7)	2,531 (5)		
F(6)–F(7)	2,534 (5)		
moyenne	2,530		

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) dans le polyèdre de coordination de Rb

Rb–F(2)	2,925 (4)	F(1)–F(4)	2,518 (5)
Rb–F(7)	2,961 (4)	F(1)–F(5)	2,531 (5)
Rb–F(1)	3,010 (4)	F(1)–F(7)	3,473 (5)
Rb–F(5)	3,065 (4)	F(1)–F(2)	3,585 (5)
Rb–F(5')	3,089 (4)	F(2)–F(4)	2,513 (5)
Rb–F(4)	3,100 (4)	F(2)–F(4')	3,246 (5)
Rb–F(4')	3,110 (4)	F(2)–F(7)	3,253 (5)
moyenne	3,036	F(4)–F(5)	3,211 (5) × 2
Rb–F(7')	3,237 (4)	F(5)–F(7)	2,531 (5)
Rb–F(2')	3,352 (4)	F(5)–F(7')	3,223 (5)
Rb–F(3)	3,416 (4)		

loger les atomes Rb. L'atome de rubidium participe à la cohésion entre les différentes chaînes d'anneaux, comme le montre la Fig. 2 où sont représentées les différentes liaisons Rb–F.

(a) Etude des tétraèdres LiF₄ et du groupement (Be₂F₇)³⁻

Les distances et angles caractérisant les chaînes de tétraèdres LiF₄ sont indiqués dans le Tableau 2. Les deux tétraèdres indépendants Li(1)F₄ et Li(2)F₄ sont semblables: les distances moyennes Li–F sont similaires dans les deux cas (1,852 et 1,848 Å respectivement) et les angles F–Li(i)–F varient de 103 à 124°. Ils sont relativement déformés: l'atome de lithium est plus proche des atomes de fluor libres que des atomes mis en commun pour former les chaînes (LiF₃)²⁻ (ou atomes de pont), F(3) et F(6) (Fig. 3).

Ceci explique le fait que les angles F(2)–Li(1)–F(4) (124,1) et F(5)–Li(2)–F(7) (123,4°) sont bien plus grands que la valeur moyenne de 109,3°. Les angles Li(1)–F(3)–Li(1) et Li(2)–F(6)–Li(2) caractérisant la liaison entre les tétraèdres d'une même chaîne sont du même ordre de grandeur: ils valent respectivement 117,5 (5) et 115,5 (5)°. Les distances moyennes Li–F sont plus grandes que celles observées dans le tétraèdre isolé LiF₄ du composé Na₂LiBe₂F₇ (1,826 Å, Brunton, 1972), mais plus faibles que celles du tétraèdre isolé LiF₄ de Na₃Li(BeF₄)₂: 1,883 Å (Vicat, Tran Qui, Aléonard & Richard, 1974).

Les angles et distances dans le groupement (Be₂F₇)³⁻ sont donnés dans le Tableau 3. Les deux tétraèdres BeF₄ peuvent être considérés comme réguliers: les distances F–F dans chaque tétraèdre, s'écartent peu des valeurs moyennes 2,521 et 2,529 Å. Les valeurs moyennes des distances Be–F sont similaires dans les deux tétraèdres: 1,545 et 1,550 Å. Mais deux liaisons Be(1)–F(1) 1,577 et Be(2)–F(1) 1,610 Å sont plus longues que les six autres: c'est ce qui est observé dans d'autres groupements pyro (Si₂O₇, P₂O₇). L'atome F(1) (ou atome de pont) (Fig. 1) dont les électrons sont partagés entre les deux tétraèdres BeF₄ se trouve ainsi un peu plus éloigné des deux atomes de beryllium que les six autres atomes de fluor. Les deux tétraèdres formant le groupement Be₂F₇ ont des bases coplanaires: les atomes F(1), F(2), F(3), F(6), F(7) sont situés dans un plan moyen parallèle au plan (010). Les deux autres atomes, F(4) et F(5) se trouvent du même côté par rapport à ce plan: le groupement Be₂F₇ n'est pas centro-symétrique. L'angle caractéristique de ce groupement Be(1)–F(1)–Be(2) vaut 132,4 (5)°.

(b) Etude du polyèdre de coordination des atomes de rubidium

Les angles et distances du polyèdre de coordination de l'atome Rb sont donnés dans le Tableau 4. Ce polyèdre est très déformé. Sept atomes de fluor peuvent être considérés comme proches voisins, à des distances variant de 2,925 à 3,109 Å, ce qui correspond à une distance moyenne de 3,036 Å. Elle est bien supérieure

à la somme des rayons ioniques (2,80 Å selon Shannon & Prewitt, 1969), ce qui explique bien la distorsion du polyèdre. Dans le Tableau 4 sont également indiqués les trois autres voisins plus éloignés dont les distances sont inférieures à 3,5 Å. Dans RbLiBeF_4 (Chung & Hahn, 1972), l'environnement de Rb est différent: le polyèdre plus régulier est formé de neuf atomes avec des distances variant de 2,894 à 3,024 Å.

La déformation observée dans $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ peut s'expliquer par le fait que l'atome de rubidium doit se loger dans la cage formée par deux anneaux de six tétraèdres.

(c) Etude de l'agitation thermique

Dans le Tableau 5 sont consignées les amplitudes de vibration thermique des atomes de $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$. L'atome de rubidium se déplace de façon presque isotrope alors que les atomes de fluor autres que F(1) ont une agitation thermique fortement anisotrope. Cette anisotropie de vibrations des atomes de F a été mise en évidence de façon plus précise dans l'étude par

Tableau 5. Vibrations thermiques des atomes de $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$

Les déplacements sont les racines carrées des déplacements quadratiques moyens.

A	Déplacement de A suivant ses trois axes principaux (Å)	Projection des axes principaux de A sur les axes de la maille (Å)		
		$u(i)/a$	$u(i)/b$	$u(i)/c$
Rb	$u(1)=0,151$ (1)	0,024 (4)	0,106 (6)	0,105 (6)
	$u(2)=0,162$ (1)	0,010 (6)	0,115 (6)	0,114 (6)
	$u(3)=0,185$ (1)	0,183 (1)	0,012 (8)	0,028 (6)
Li(1)	0,112 (24)			
	0,142 (19)			
	0,181 (15)			
Li(2)	0,109 (22)			
	0,139 (21)			
	0,212 (17)			
Be(1)	0,087 (20)			
	0,126 (16)			
	0,175 (10)			
Be(2)	0,089 (20)			
	0,144 (13)			
	0,165 (12)			
F(1)	0,125 (6)	0,12 (1)	0,03 (2)	0,01 (2)
	0,152 (6)	0,01 (3)	0,07 (2)	0,13 (2)
	0,169 (6)	0,05 (2)	0,14 (3)	0,08 (4)
F(2)	0,130 (8)	0,02 (3)	0,04 (1)	0,12 (1)
	0,151 (6)	0,14 (1)	0,03 (1)	0,03 (3)
	0,242 (6)	0,06 (1)	0,22 (1)	0,06 (1)
F(3)	0,107 (10)	0,08 (1)	0,04 (2)	0,06 (1)
	0,140 (7)	0,01 (2)	0,12 (1)	0,07 (2)
	0,235 (4)	0,16 (1)	0,08 (1)	0,15 (1)
F(4)	0,100 (11)	0,06 (1)	0,08 (1)	0,01 (1)
	0,160 (7)	0,12 (1)	0,10 (1)	0,04 (1)
	0,241 (5)	0,06 (1)	0,03 (1)	0,23 (1)
F(5)	0,126 (8)	0,03 (2)	0,12 (1)	0,03 (1)
	0,156 (7)	0,15 (1)	0,05 (3)	0,03 (1)
	0,213 (5)	0,05 (2)	0,04 (1)	0,20 (1)
F(6)	0,112 (9)	0,07 (1)	0,08 (1)	0,01 (2)
	0,138 (5)	0,06 (2)	0,07 (2)	0,10 (1)
	0,215 (6)	0,13 (1)	0,10 (7)	0,14 (1)
F(7)	0,127 (8)	0,08 (1)	0,01 (1)	0,10 (1)
	0,160 (5)	0,11 (1)	0,07 (2)	0,09 (2)
	0,215 (6)	0,06 (1)	0,19 (1)	0,07 (1)

diffraction neutronique des vibrations du tétraèdre BeF_4 du sel de Tutton $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vicat, Tran Qui, Filhol, Roudaut, Thomas & Aléonard, 1975). Dans les deux fluorobéryllates, les axes principaux d'agitation thermique sont du même ordre de grandeur.

Comme nous le verrons plus loin, la structure présente un pseudo-miroir m perpendiculaire à l'axe a et passant par Rb et F(1). Bien que les corrections apportées aux intensités mesurées, pour tenir compte de la macle et de l'absorption, ne puissent être considérées comme rigoureuses, il apparaît nettement que l'agitation thermique des atomes Rb et F obéissent à cette pseudo-symétrie (Fig. 1). L'atome Rb a son axe de plus grand déplacement normal au miroir m , les deux autres axes étant approximativement dans ce miroir. L'atome F(1) a son agitation la plus faible normalement à m . Quant aux atomes F(2), F(3) et F(4), leurs déplacements sont pratiquement symétriques de ceux de F(7), F(6) et F(5) respectivement par rapport au pseudo-miroir (ceci est mis en évidence dans le Tableau 5 où ont été calculés les projections des axes principaux d'agitation sur les axes de la maille cristalline, et sur la Fig. 1 où sont représentés les ellipsoïdes d'agitation thermique).

Composés isotypes de $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$

La comparaison des spectres d'absorption infrarouge d'un orthofluorobéryllate ($\text{NH}_4\text{LiBeF}_4$), du polyfluorobéryllate RbBeF_3 (Boucherle, 1973), du seul pyrofluorobéryllate connu jusqu'ici, $\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$ et du composé étudié ($\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$) confirme que ce dernier est bien un pyrofluorobéryllate (Fig. 4). (Les spectres infrarouge ont été réalisés à l'aide du spectrophotomètre Perkin-Elmer n° 337 du Laboratoire Central d'Analyse et de Contrôle du Centre d'Etude Nucléaire de Grenoble). Le spectre d'un orthofluorobéryllate ne présente qu'un large pic aux environs de 800 cm^{-1} , ceux des polyfluorobéryllates (constitués de chaînes infinies de tétraèdres BeF_4 liés), bien que présentant une certaine analogie avec ceux des pyrofluorobéryllates (un pic à 600 cm^{-1} et plusieurs pics entre 800 et 1000 cm^{-1}) s'en distinguent par l'absence d'absorption, observée vers 700 cm^{-1} , sur les diagrammes de $\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$ et $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$.

L'examen des spectres d'absorption des différents composés riches en lithium préparés par Le Roy *et al.* (1971) montre que ce sont tous des pyrofluorobéryllates de formule $\text{MeLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ (Me = Rb, NH_4 , Tl et Cs): les pics observés entre 690 et 700 cm^{-1} peuvent être considérés comme caractéristiques des groupements $\text{Be}_2\text{F}_7^{3-}$. Signalons que les pyrosilicates sont également caractérisés par un pic approximativement à la même fréquence, cette fréquence variant avec l'angle Si-O-Si du groupement pyro (Lajzerowicz, 1964). Dans le Tableau 6, sont indiquées les principales fréquences d'absorption infrarouge qu'ont les différents pyrofluorobéryllates entre 400 et 1300 cm^{-1} .

Dans le Tableau 7, nous résumons la formule chimique ainsi que les constantes de maille cristalline des composés isotypes de $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$. Ces derniers sont des plaquettes fines dont l'examen au microscope n'indique pas la présence de macles: ils sont probablement orthorhombiques. Les constantes sont données dans le groupe spatial *Pmcn* (et non dans le groupe

habituel *Pnma*), car le passage de ce groupe au groupe *P2₁/c* s'explique simplement et la comparaison des mailles cristallines des composés $\text{MeLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ est immédiate. Le passage du système orthorhombique au système monoclinique correspond à la perte des miroirs *m* perpendiculaires à l'axe *a* et des miroirs *n* perpendiculaires à l'axe *c*. Seuls sont conservés les

Tableau 6. Principales fréquences d'absorption infrarouge des pyrofluorobéryllates (cm^{-1})

$\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$	$\text{NH}_4\text{Li}_2\text{Be}_2\text{F}_7$	$\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$	$\text{TlLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$	$\text{CsLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$
490	495	495	490	490
600	610	615	610	610
690	710	700	700	680
		775		
	810	810	805	805
840	840	840	840	830
880		860		860
940	945	945	940	935

Tableau 7. Caractéristiques cristallographiques des composés isotypes de $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	Groupe spatial
$\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ (<i>a</i>)	12,376 (3)	4,948 (1)	10,054 (2)	90,25 (2)	<i>P2₁/c</i>
$\text{NH}_4\text{Li}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ (<i>b</i>)	12,345	4,935	10,045		<i>Pmcn(Pnma)</i>
$\text{TlLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ (<i>b</i>)	12,352	4,953	10,092		<i>Pmcn(Pnma)</i>
$\text{CsLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ (<i>b</i>)	12,467	5,043	10,293		<i>Pmcn(Pnma)</i>
$\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (<i>c</i>)	11,67	4,69	9,82		<i>Pmcn(Pnma)</i>

Références: (*a*) Ce travail. (*b*) Le Roy, Pontonnier & Aléonard (1971). (*c*) Ito & Frondel (1968).

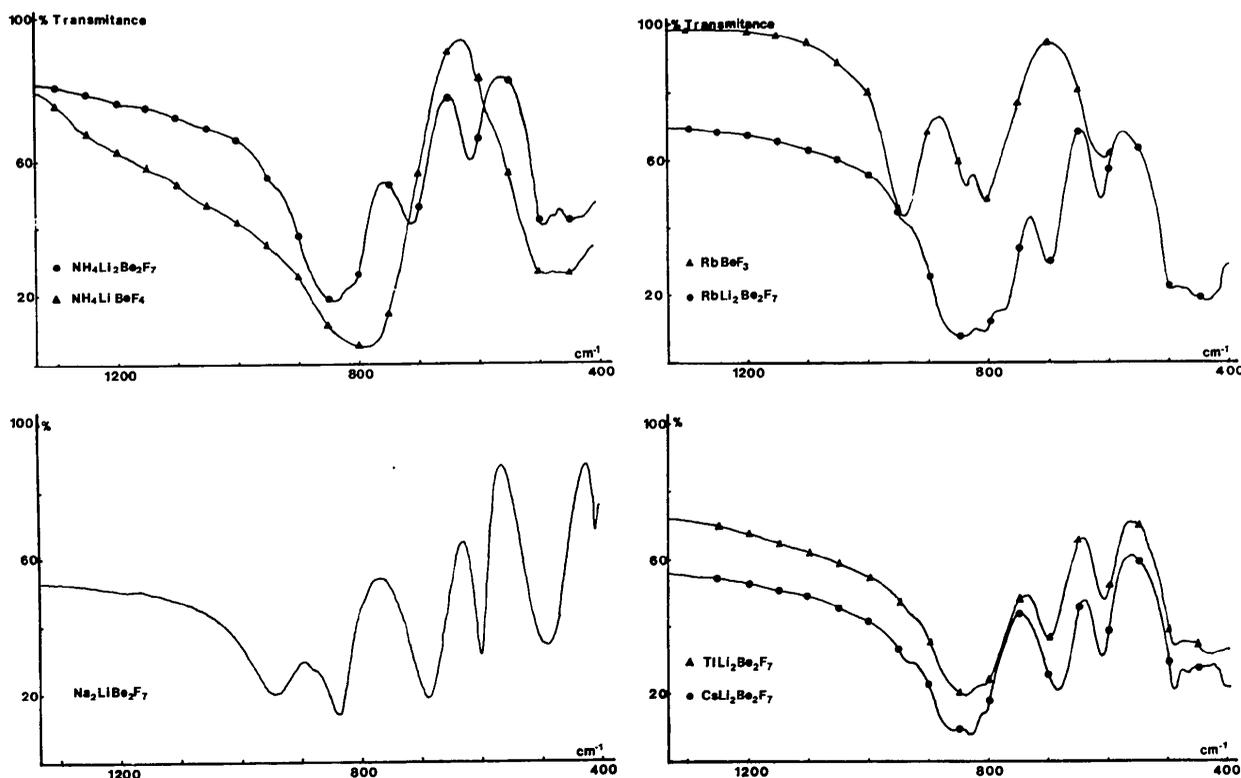


Fig. 4. Spectres infrarouge (400–1300 cm^{-1}) de $\text{NH}_4\text{LiBeF}_4$, RbBeF_3 , $\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$, $\text{NH}_4\text{Li}_2\text{Be}_2\text{F}_7$, $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$, $\text{CsLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ et $\text{TlLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$.

miroirs c perpendiculaires à l'axe b et les axes 2_1 parallèles à cet axe.

Remarquons que la structure de $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ a sensiblement la symétrie $Pm\bar{c}n$ (Figs. 1 et 2). Comme nous l'avons indiqué, l'atome Rb se trouve dans un pseudo-plan de symétrie m , perpendiculaire à Ox (aux cotes $x \pm \frac{1}{2}$) et l'atome F(1) n'en est que très légèrement écarté. Les atomes F(5), F(6) et F(7) correspondent respectivement à F(4), F(3) et F(2) par rapport à ce plan. De la même façon, les atomes de $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ se correspondent par symétrie par rapport à des pseudo-miroirs n perpendiculaires à c ($z \pm \frac{1}{2}$). Par contre, comme l'indiquent les distances Rb-F, cette pseudo-symétrie est beaucoup moins respectée dans le polyèdre de coordination du rubidium. Il est probable que c'est l'introduction de l'atome de rubidium entre deux cycles d'ordre six qui déforme l'empilement des tétraèdres pour rendre la maille monoclinique.

Dans le Tableau 7 sont également données les constantes de maille de la barylite $\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (groupe $Pm\bar{c}n$), minéral découvert par Yoberg (1941) et dont la synthèse a été réalisée par Ito & Frondel (1968). Sa structure n'a jamais été déterminée. Sa formule chimique est analogue à celle des pyrofluorobéryllates $\text{MeLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$, il cristallise dans le même groupe spatial avec des axes cristallographiques dans le même rapport: aussi peut-on prévoir qu'il présente le même type structural que les pyrofluorobéryllates.

Conclusion

$\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$ était le seul pyrofluorobéryllate connu jusqu'à présent. Ce travail montre qu'il existe quatre nouveaux composés $\text{MeLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$, appartenant à cette famille et que probablement le pyrosilicate, $\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, a le même type structural que $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$. Décrit dans le groupe $P4_21m$, $\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$ est constitué par des couches de tétraèdres (BeF_4 et LiF_4), reliées entre elles uniquement par les polyèdres de coordination des atomes de sodium. Ces couches correspondent à l'enchaînement de cycles de cinq tétraèdres: deux tétraèdres LiF_4 séparés par un groupement Be_2F_7 et par un tétraèdre d'un deuxième groupement Be_2F_7 . La structure de $\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$ est donc différente de celle présentée par les composés $\text{MeLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$.

Cependant, comme dans ces derniers, l'enchaînement des cycles se fait perpendiculairement à l'axe cristallographique le plus court qui a sensiblement la même valeur dans les deux cas (4,948 pour $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$

et 4,841 Å pour $\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$). De plus, dans les deux composés, les deux tétraèdres de $(\text{Be}_2\text{F}_7)^{3-}$ ont leur base presque coplanaire dans le plan des couches, les deux autres atomes de fluor étant situés du même côté par rapport à ce plan: les groupements pyro ne sont pas centro-symétriques. Ils présentent la symétrie mm (deux miroirs perpendiculaires) dans $\text{Na}_2\text{LiBe}_2\text{F}_7$, probablement la symétrie m (un seul miroir) dans $\text{MeLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$ ($\text{Me} = \text{NH}_4, \text{Tl}$ et Cs) et seulement une pseudo-symétrie m dans $\text{RbLi}_2\text{Be}_2\text{F}_7$.

Les auteurs tiennent à remercier M. E. F. Bertaut, Directeur du Laboratoire des Rayons X, pour l'intérêt qu'il porte à leurs travaux et Dr M. Marezio, pour les nombreuses discussions qu'ils ont eues avec lui.

Références

- BOUCHERLE, G. (1973). Thèse de Doctorat de 3e cycle. Univ. de Grenoble.
- BRUNTON, G. (1972). *Mater. Res. Bull.* **7**, 641-645.
- CHUNG, S. J. & HAHN, T. (1972). *Mater. Res. Bull.* **7**, 1209-1218.
- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891-1898.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390-397.
- ITO & FRONDEL (1968). *Ark. Miner.* **4**, 391-394.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- LAJZÉROWICZ-BONNETEAU, J. (1964). Thèse de Doctorat d'Etat. Univ. de Grenoble.
- LE ROY, J. & ALÉONARD, S. (1970). *Mater. Res. Bull.* **7**, 409-418.
- LE ROY, J., PONTONNIER, L. & ALÉONARD, S. (1971). *Mater. Res. Bull.* **6**, 267-274.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925-946.
- STEWART, J. M. (1964). X-RAY 63 System, version juillet 1971. Tech. Rep. TR-64-6, N56-398. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- VICAT, J., TRAN QUI, D., ALÉONARD, S. & RICHARD, P. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2678-2682.
- VICAT, J., TRAN QUI, D., FILHOL, A., ROUDAUT, E., THOMAS, M. & ALÉONARD, S. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1895-1903.
- VOROB'eva, O. I., MIKHEEVA, L. M. & SIMANOV, YU. P. (1958). *Zh. Neorg. Khim.* **3**, 1824-1828.
- World List of Crystallographic Computer Programs* (1966). 2e éd. Utrecht: Oosthoek.
- YOBERG, (1941). *Geol. For. Forh.* **134**, 394.