

GRINDLEY, T. B. & SZAREK, W. A. (1974). *Canad. J. Chem.* **52**, 4062–4071.
 GROTH, P. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 2631–2646.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 99, 149. Birmingham: Kynoch Press.

JEFFREY, G. A., POPLE, J. A. & RADOM, L. (1972). *Carbohydr. Res.* **25**, 117–131.
 NESS, A. T., HANN, R. M. & HUDSON, C. S. (1943). *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 2215–2222.
 SHELDRIK, G. (1976). Personal communication.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 3722–3726

Structure Cristalline du Fluoroindate de Potassium KIn_2F_7

PAR JEAN-CLAUDE CHAMPARNAUD-MESJARD ET BERNARD FRIT

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

(Reçu le 4 mai 1977, accepté le 24 mai 1977)

KIn_2F_7 is monoclinic, with parameters $a = 10.753$, $b = 8.131$, $c = 6.609$ Å, $\beta = 90.71^\circ$, space group $P2_1/m$. The structure was solved by three-dimensional Patterson and Fourier techniques and refined by least-squares procedures to a conventional $R = 0.047$ for 708 independent reflexions. The idealized structure arises when parallel chains of edge-sharing regular pentagonal bipyramids are fused together by corner-sharing in the two directions perpendicular to the chains. A three-dimensional network is then produced in the tunnels of which K atoms are located. Structural relations with ReO_3 and $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ structures are discussed.

Le fluorure d'indium InF_3 forme avec la plupart des fluorures d'éléments monovalents une série de fluoroindates de formule générale $M_x\text{InF}_{3+x}$ (Grannec, Champarnaud-Mesjard & Portier, 1970; Grannec, Champarnaud-Mesjard, Costy, Cousseins & Gaudreau, 1972; Champarnaud-Mesjard, Grannec & Gaudreau, 1974). Aucune de ces phases n'a jusqu'ici fait l'objet d'une étude structurale approfondie. Or l'examen attentif des spectres X de poudre et des paramètres cristallins des composés correspondant aux termes $x = 0,33$ ($M\text{In}_3\text{F}_{10}$), $x = 0,50$ ($M\text{In}_2\text{F}_7$), $x = 0,66$ ($M_2\text{In}_3\text{F}_{11}$) permet raisonnablement d'envisager, d'une part l'isotypie des phases relatives à une même composition, d'autre part l'existence de liens structuraux étroits entre phases de compositions différentes. Nous avons donc entrepris une étude cristallographique complète de l'ensemble de ces phases.

Les premiers résultats, relatifs aux phases $M\text{In}_3\text{F}_{10}$, ont fait l'objet d'une publication récente (Champarnaud-Mesjard, Mercurio & Frit, 1977); dans le présent article sont reportés ceux relatifs aux phases $M\text{In}_2\text{F}_7$ et plus précisément au fluoroindate de potassium KIn_2F_7 .

Obtention d'un monocristal – constantes cristallographiques de KIn_2F_7

Parmi les composés $M\text{In}_2\text{F}_7$ isolés ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$) seul KIn_2F_7 était susceptible de donner des monocristaux bien formés, les deux autres phases se décomposant avant fusion.

Après plusieurs essais, des cristaux prismatiques de la phase KIn_2F_7 ont été obtenus par fusion à 840°C , suivie d'un refroidissement lent, en tube de platine scellé, d'un mélange $\text{KF}-2\text{InF}_3$. L'un d'eux de dimensions convenables ($0,18 \times 0,18 \times 0,30$ mm) a été sélectionné en vue d'une étude cristallographique complète. Cette dernière, effectuée à l'aide des techniques de Laue, Bragg, Buerger et Weissenberg, a montré que KIn_2F_7 cristallisait dans le système monoclinique (pseudo-orthorhombique). Les constantes cristallographiques de KIn_2F_7 sont portées au Tableau 1.

La règle d'existence relevée pour l'ensemble des taches hkl de diffraction ($0k0$, $k = 2n$), est compatible avec les seuls groupes $P2_1$ et $P2_1/m$. Cependant, comme dans le cas de $\text{RbIn}_3\text{F}_{10}$, elle pourrait fort bien n'être qu'une conséquence de la quasi extinction générale constatée sur les strates $\{(010)\}_n$ d'ordre n impair (extinction parfaitement justifiée comme nous le verrons plus loin, par la répartition des atomes dans la maille cristalline); aussi nous n'avons pas exclu *a priori* les groupes $P2$ et $P2/m$. Par ailleurs, l'existence pour l'ensemble des taches de diffraction hkl d'une pseudo-extinction (hkl , $h + k + l \neq 2n$) permet de penser que les atomes métalliques sont très vraisemblablement situés aux noeuds d'un réseau pseudo-orthorhombique de mode I.

Détermination de la structure

En raison de la trop faible intensité générale des taches de diffraction relatives aux strates $\{(010)\}_n$ d'ordre n

impair seules les strates d'ordre n pair ($n = 0, 2, 4, 6, 8, 10$) ont été enregistrées par la technique des films multiples. Une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration et utilisant la radiation $\text{Mo } K\alpha$ a été employée.

L'intensité de 708 réflexions hkl indépendantes, toutes caractérisées par un indice $k = 2n$, a été mesurée par microdensitométrie, puis corrigée du facteur de Lorentz-polarisation.

Les corrections d'absorption n'ont pas été effectuées en raison de la valeur très faible du produit μR (0,76). Les facteurs de diffusion atomique du potassium, de l'indium et du fluor ont été extraits des tables de McMaster, Kerr del Grande, Mallet & Hubbel (1969). Ils n'ont pas été corrigés des effets de dispersion anormale.

Les tests statistiques de Wilson (1949), de Howells, Phillips & Rogers (1950) et de Srinivasan (1960) n'ont pas permis de trancher nettement en faveur ou non de la centrosymétrie; aussi avons nous dans un première étape commencé les calculs sur la base du groupe centré $P2_1/m$. Ces calculs ont tous été effectués sur calculatrice IRIS 80 à l'aide de programmes mis au point ou adaptés à Bordeaux par M Saux.

L'étude de diverses sections de Patterson a permis de déterminer les coordonnées réduites des atomes de

potassium et d'indium; ces coordonnées confirment l'hypothèse d'une répartition aux noeuds d'un pseudo-réseau I.

Après quatre cycles d'affinement par la méthode des blocs diagonaux le coefficient R classique (le facteur de pondération w a été pris égal à un pour toutes les réflexions) atteint la valeur très satisfaisante de 0,13.

Les coordonnées des 28 atomes de fluor ont été déterminées par synthèse de Fourier. Une série d'affine-

Tableau 1. *Données cristallographiques de KIn_2F_7*

Système orthorhombique
 $a = 10,753 \pm 0,004 \text{ \AA}$
 $b = 8,131 \pm 0,003$
 $c = 6,609 \pm 0,002$
 $\beta = 90,71 \pm 0,05^\circ$
 Groupes spatiaux $P2_1$ ou $P2_1/m$
 $d_{\text{exp}} = 4,58 \pm 0,05 \text{ g cm}^{-3}$
 $d_{\text{théor}} = 4,62$
 $Z = 4$

Tableau 2. *Coordonnées réduites des atomes et paramètres d'agitation thermique isotrope*

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

	x	y	z	B (\AA^2)	Positions
K(1)	0,2396 (23)	$\frac{1}{4}$	0,7838 (30)	1,03 (17)	2(e)
K(2)	0,7394 (17)	$\frac{1}{4}$	0,2363 (41)	0,63 (16)	2(e)
In(1)	0,05913 (15)	0*	0,25041 (23)	0,42 (02)	4(f)
In(2)	0,44015 (15)	0*	0,24923 (24)	0,57 (01)	4(f)
F(1)	0,0094 (36)	$\frac{1}{4}$	0,2431 (54)	1,64 (52)	2(e)
F(11)	0,9119 (47)	$\frac{1}{4}$	0,7143 (68)	1,72 (62)	2(e)
F(2)	0,4730 (47)	$\frac{1}{4}$	0,2478 (70)	2,12 (70)	2(e)
F(21)	0,5216 (95)	$\frac{1}{4}$	0,714 (14)	2,32 (70)	2(e)
F(3)	0,2467 (79)	0,0508 (20)	0,257 (11)	1,20 (32)	4(f)
F(4)	0,3943 (15)	0,0240 (24)	0,5590 (24)	0,80 (25)	4(f)
F(5)	0,3946 (14)	0,0253 (20)	0,9365 (22)	0,53 (22)	4(f)
F(6)	0,1055 (18)	0,0263 (27)	0,5629 (29)	1,24 (30)	4(f)
F(7)	0,1058 (18)	0,0252 (28)	0,9415 (29)	1,29 (30)	4(f)

* Coordonnées bloquées.

Tableau 3. *Distances interatomiques (\AA) et principaux angles de liaisons ($^\circ$)*

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

(a) Dans le groupement $[\text{In}(1)\text{F}_4]^{4-}$

In(1)-F(1)	2,10 (2)	F(1)-In(1)-F(11)	172 (1)
In(1)-F(11)	2,07 (3)		
In(1)-F(3)	2,06 (5)		
In(1)-F(6)	2,13 (2)	F(1)-In(1)-F(3)	93 (2)
In(1)-F(61)	2,18 (2)	F(1)-In(1)-F(6)	88,9 (8)
In(1)-F(7)	2,12 (2)	F(1)-In(1)-F(61)	84,2 (8)
In(1)-F(71)	2,17 (2)	F(1)-In(1)-F(71)	82,6 (8)
		F(1)-In(1)-F(7)	86,9 (9)
$\langle \text{In}-\text{F} \rangle$	2,12	F(11)-In(1)-F(3)	92 (2)
F(1)-F(3)	2,92 (6)	F(11)-In(1)-F(6)	87,5 (9)
F(1)-F(6)	2,96 (3)	F(11)-In(1)-F(61)	87,8 (9)
F(1)-F(61)	2,87 (3)	F(11)-In(1)-F(7)	99,5 (9)
F(1)-F(7)	2,90 (3)	F(11)-In(1)-F(71)	95,4 (8)
F(1)-F(71)	2,83 (3)		
F(11)-F(3)	2,99 (6)	$\langle \text{F}-\text{In}-\text{F} \rangle$	89,8
F(11)-F(6)	2,90 (3)		
F(11)-F(61)	2,94 (3)		
F(11)-F(7)	3,19 (3)	F(3)-In(1)-F(6)	75 (1)
F(11)-F(71)	3,14 (3)	F(6)-In(1)-F(61)	69,0 (7)
F(3)-F(6)	2,55 (6)	F(61)-In(1)-F(71)	70,0 (7)
F(6)-F(61)	2,44 (3)	F(71)-In(1)-F(7)	69,4 (7)
F(61)-F(71)	2,50 (3)	F(7)-In(1)-F(3)	75 (1)
F(71)-F(7)	2,44 (3)		
F(7)-F(3)	2,57 (6)	$\langle \text{F}-\text{In}-\text{F} \rangle$	71,7

(b) Dans le groupement $[\text{In}(2)\text{F}_4]^{4-}$

In(2)-F(2)	2,06 (3)	F(2)-In(2)-F(21)	158 (1)
In(2)-F(21)	2,1 (1)		
In(2)-F(3)	2,12 (5)	F(2)-In(2)-F(3)	88 (2)
In(2)-F(4)	2,12 (1)	F(2)-In(2)-F(4)	87,4 (8)
In(2)-F(41)	2,18 (1)	F(2)-In(2)-F(41)	87,2 (8)
In(2)-F(51)	2,18 (1)	F(2)-In(2)-F(51)	87,1 (8)
In(2)-F(5)	2,13 (1)	F(2)-In(2)-F(5)	86,4 (8)
		F(21)-In(2)-F(3)	112 (2)
$\langle \text{In}-\text{F} \rangle$	2,13	F(21)-In(2)-F(4)	91 (1)
F(2)-F(3)	2,92 (6)	F(21)-In(2)-F(41)	71 (1)
F(2)-F(4)	2,89 (3)	F(21)-In(2)-F(51)	79 (1)
F(2)-F(41)	2,92 (3)	F(21)-In(2)-F(5)	104 (1)
F(2)-F(51)	2,92 (3)		
F(2)-F(5)	2,87 (3)	$\langle \text{F}-\text{In}-\text{F} \rangle$	89,3
F(21)-F(3)	3,49 (8)		
F(21)-F(4)	3,01 (6)	F(3)-In(2)-F(4)	73 (1)
F(21)-F(41)	2,50 (6)	F(4)-In(2)-F(41)	69,2 (6)
F(21)-F(51)	2,72 (6)	F(41)-In(2)-F(51)	69,7 (5)
F(21)-F(5)	3,33 (6)	F(51)-In(2)-F(5)	69,0 (5)
F(3)-F(4)	2,54 (6)	F(5)-In(2)-F(3)	77 (1)
F(4)-F(41)	2,44 (2)		
F(41)-F(51)	2,49 (2)	$\langle \text{F}-\text{In}-\text{F} \rangle$	71,6
F(51)-F(5)	2,44 (2)		
F(5)-F(3)	2,67 (5)		

Tableau 3 (suite)

(c) Autour du potassium

$\text{K}(2)-\text{F}(1)$	2,89 (3)	$4 \times \text{F}(51)-\text{F}(51)$	4,47 (2)
$\text{K}(2)-\text{F}(2)$	2,86 (3)	$2 \times \text{F}(41)-\text{F}(51)$	2,49 (2)
$2 \times \text{K}(2)-\text{F}(41)$	2,98 (2)	$2 \times \text{F}(41)-\text{F}(61)$	3,10 (2)
$2 \times \text{K}(2)-\text{F}(51)$	2,89 (2)	$2 \times \text{F}(51)-\text{F}(71)$	3,10 (2)
$2 \times \text{K}(2)-\text{F}(61)$	3,08 (2)	$2 \times \text{F}(61)-\text{F}(71)$	2,50 (2)
$2 \times \text{K}(2)-\text{F}(71)$	3,03 (2)	$2 \times \text{F}(1)-\text{F}(61)$	2,87 (3)
$\langle \text{K}-\text{F} \rangle$	2,97	$2 \times \text{F}(1)-\text{F}(71)$	2,82 (3)
		$2 \times \text{F}(2)-\text{F}(51)$	2,92 (3)
		$2 \times \text{F}(2)-\text{F}(41)$	2,92 (3)
		$4 \times \text{F}(51)-\text{F}(51)$	3,69 (2)
$\text{K}(1)-\text{F}(21)$	3,1 (1)	$2 \times \text{F}(41)-\text{F}(51)$	2,49 (2)
$2 \times \text{K}(1)-\text{F}(41)$	2,90 (2)	$2 \times \text{F}(41)-\text{F}(61)$	3,10 (2)
$2 \times \text{K}(1)-\text{F}(51)$	2,66 (2)	$2 \times \text{F}(51)-\text{F}(71)$	3,10 (2)
$2 \times \text{K}(1)-\text{F}(61)$	2,73 (2)	$2 \times \text{F}(61)-\text{F}(71)$	2,50 (2)
$2 \times \text{K}(1)-\text{F}(71)$	2,56 (2)	$2 \times \text{F}(21)-\text{F}(51)$	2,7 (1)
$\langle \text{K}-\text{F} \rangle$	2,75	$2 \times \text{F}(21)-\text{F}(41)$	2,5 (1)

ments portant sur les coordonnées réduites de l'ensemble des atomes et les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes $\text{K}(1)$, $\text{K}(2)$, $\text{In}(1)$, $\text{In}(2)$, $\text{F}(1)$, $\text{F}(11)$ et $\text{F}(3)$, conduit à un coefficient $R = 0,053$.

Deux cycles d'affinement en utilisant la matrice complète et portant sur les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique isotrope de l'ensemble des atomes, laissent apparaître de fortes corrélations entre les paramètres des atomes $\text{In}(1)$ et $\text{In}(2)$, $\text{F}(1)$ et $\text{F}(2)$, $\text{F}(11)$ et $\text{F}(21)$, $\text{F}(4)$ et $\text{F}(7)$, $\text{F}(5)$ et $\text{F}(6)$, corrélations dues vraisemblablement à l'existence d'une pseudo-symétrie orthorhombique. Nous avons donc été amené à poursuivre le calcul en affinant séparément chaque série d'atomes $\text{In}(1)$, $\text{F}(1)$, $\text{F}(11)$, $\text{F}(4)$, $\text{F}(5)$ et $\text{In}(2)$, $\text{F}(2)$, $\text{F}(21)$, $\text{F}(6)$ et $\text{F}(7)$. Le coefficient R final se stabilise à la valeur 0,047 et la fonction différence apparaît parfaitement monotone.*

Divers essais de calcul effectués dans le cadre des autres groupes spatiaux envisageables ($P2/m$, $P2_1$ et $P2$) n'amènent aucune amélioration du facteur R et conduisent à des valeurs aberrantes des facteurs d'agitation thermique des atomes. De plus, le calcul sur la base de nos résultats expérimentaux de 368 facteurs de structure non mesurés – car relatifs à des réflexions hkl d'indice k impair (1, 3, 5, 7, 9) et telles que $\theta \leq 30^\circ$ – montre, qu'à l'exception de deux d'entre eux, de valeurs faibles néanmoins [$F(130) = 21,2$; $F(053) = 21,5$], ils sont tous très nettement inférieurs au plus faible facteur de structure observé ($F_o \text{ min.} = 19$).

Les paramètres des positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope sont consignés au Tableau 2, les distances interatomiques et les principaux angles de liaisons sont données au Tableau 3 avec leurs écarts types.

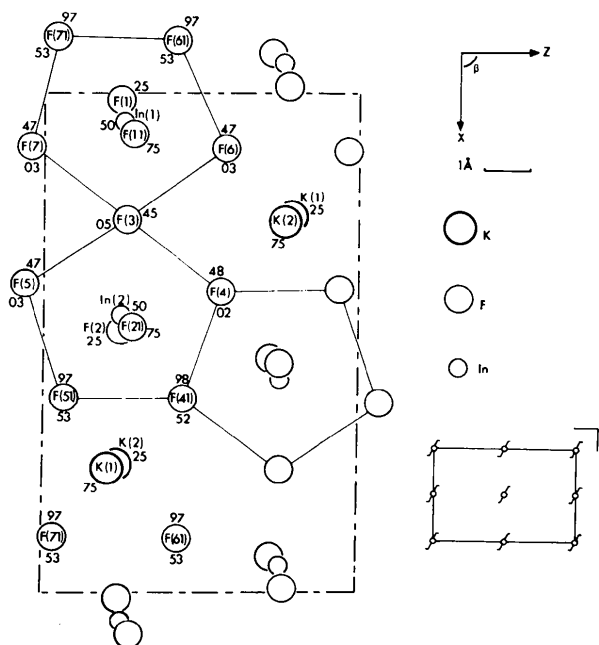
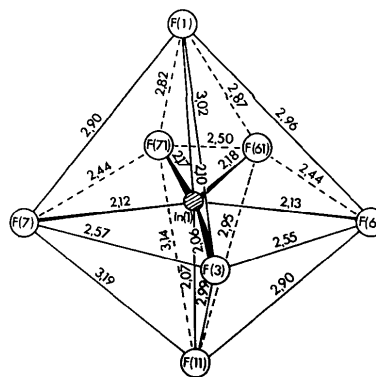
* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32801: 6 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Description de la structure

Une projection de la structure sur le plan xOz est représentée à la Fig. 1.

Chaque atome d'indium est au centre d'une bipyramide à base pentagonale quasi régulière d'atomes de fluor (Fig. 2). La valeur moyenne des distances $\text{In}-\text{F}$ varie très peu d'une bipyramide à l'autre [$\text{In}(1)-F_{\text{moy.}} = 2,12$, $\text{In}(2)-F_{\text{moy.}} = 2,13$ Å]; elle est égale ou voisine des valeurs moyennes trouvées, pour une coordination identique de l'indium, dans les structures de $\text{RbIn}_3\text{F}_{10}$ (2,13 et 2,09 Å) et $\text{N}_2\text{H}_5[\text{InF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (2,12 Å) (Bukovec & Golič, 1976).

Les bipyramides $(\text{InF}_5)^{4-}$ sont associées par mise en commun d'arêtes suivant Oz , formant ainsi des chaînes

Fig. 1. Projection de la structure de KIn_2F_7 sur le plan xOz .Fig. 2. Environnement fluoré de l'atome $\text{In}(1)$.

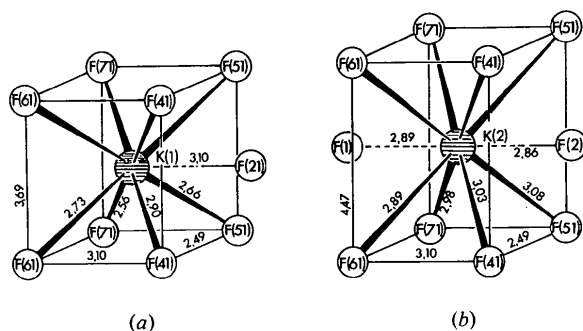


Fig. 3. Environnement fluoré du potassium (a) K(1), (b) K(2).

(InF_5)²⁻ (Fig. 5a). Ces chaînes, reliées par l'intermédiaire des sommets équatoriaux libres des bipyramides tels que F(3), constituent des feuillets (In_2F_9)³⁻ parallèles à xOz (Fig. 5b).

L'association de ces feuillets par mise en commun des sommets axiaux de chaque bipyramide, conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel (In_2F_7)⁻ ménageant des tunnels fluorés parallèles à l'axe Oy et dans lesquels sont insérés les atomes de potassium.

La Fig. 3(a) et (b) représente respectivement les environnements des atomes K(1) et K(2). Dans chaque cas, la coordinence égale à 9 pour l'atome K(1) et à 10 pour l'atome K(2), peut être décrite sur la base d'un parallélépipède rectangle plus aplati dans le cas de K(1) (hauteur = 3,69 Å) que dans le cas de K(2) (hauteur = 4,47 Å). Ce polyèdre admet un atome de fluor supplémentaire à l'aplomb d'une face latérale pour l'atome K(1) et deux atomes de fluor supplémentaires à l'aplomb de deux faces latérales opposées pour l'atome K(2). Les distances moyennes calculées potassium-fluor (2,75 et 2,97 Å) sont en bon accord avec celles habituellement indiquées dans la littérature pour des liaisons de type ionique.

Relations structurales

La structure cristalline de KIn_2F_7 , peut être schématiquement déduite de celle de ReO_3 (Fig. 4a) par un processus cristallographique du même type que celui proposé pour la structure de $\text{RbIn}_3\text{F}_{10}$ (Fig. 4b).

(1) Glissement de période $\frac{1}{2}[\bar{1}10]$ suivant (110) d'une rangée d'octaèdres sur deux [Fig. 4(a, i → ii)]. Ce glissement ne modifie pas la composition MX_3 puisque sa direction est parallèle au plan de cisaillement, mais il entraîne la formation d'une série de lacunes carrées juxtaposées le long de $[110]$.

(2) Insertion dans une lacune carrée sur deux d'un atome de fluor, justifiant ainsi l'augmentation du rapport F/In et la formation du réseau (In_2F_7)⁻ [Fig. 4(a, ii)].

(3) Insertion des atomes de potassium dans les lacunes libres et régularisation des environnements anioniques du réseau (In_2F_7)⁻ [Fig. 4(a, iii)].

En réalité l'existence dans la structure de KIn_2F_7 d'un réseau de bipyramides pentagonales nous amènerait plutôt à comparer cette structure à celles de l'oxyde U_3O_8 α telle qu'elle a été proposée par Andresen (1958) ou bien de la variété 'haute pression' de $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ décrite par Jahnberg (1971) et de $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$ étudiée par Vlasse, Morilière, Chaminade & Pouchard (1975) (Fig. 5c).

La Fig. 5 nous permet en effet de voir que pour chacune de ces structures l'association de feuillets

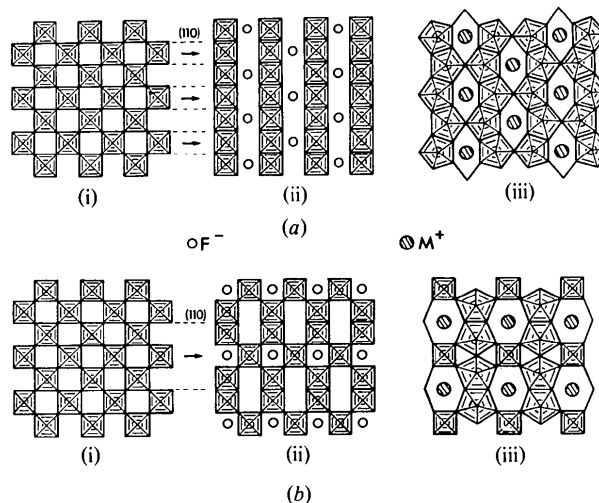


Fig. 4. (a, i, ii, iii) Relations entre les structures ReO_3 (i) et KIn_2F_7 (iii). (b, i, ii, iii) Relations entre les structures ReO_3 (i) et $\text{RbIn}_3\text{F}_{10}$ (iii).

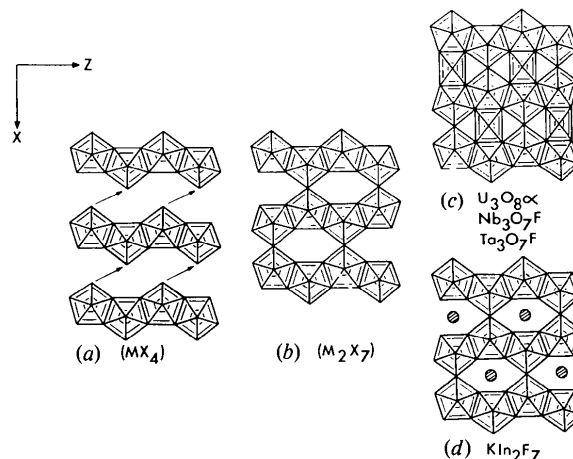
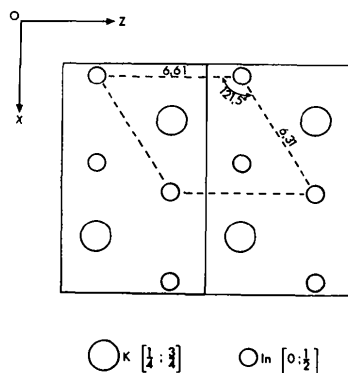


Fig. 5. Représentation schématique: (a) du feuillet (MX_4), (b) du réseau tridimensionnel (M_2X_7), (c) des structures U_3O_8 α , $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ et $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$, (d) de la structure KIn_2F_7 .

Tableau 4. *Données cristallographiques relatives à KIn_2F_7 , $\text{U}_3\text{O}_8 \alpha$, $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ et $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$*

	KIn_2F_7 Monoclinique	$\text{U}_3\text{O}_8 \alpha$ Orthorhombique	$\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ Orthorhombique	$\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$ Orthorhombique
<i>a</i>	10,753	11,960	10,514	10,496
<i>b</i>	8,131	4,147	3,927	3,907
<i>c</i>	6,609	6,716	6,475	6,478
β	90,71			
<i>Z</i>	4	2	2	2

Fig. 6. Représentation de la pseudo-maille hexagonale associée à la maille monoclinique de KIn_2F_7 .

plissés (MX_4) de bipyramides pentagonales conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel (M_2X_7). Cependant, alors que pour $\text{U}_3\text{O}_8 \alpha$, $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ ou $\text{Ta}_3\text{O}_7\text{F}$ les tunnels hexagonaux de ce réseau sont occupés par une quantité équivalente d'anions et de cations formant des files infinies d'octaèdres (MX_6), pour KIn_2F_7 ces tunnels sont simplement occupés par les atomes de potassium. Le Tableau 4, qui rassemble les constantes cristallographiques de ces diverses phases, illustre parfaitement l'analogie de leurs réseaux cristallins. Le doublement de la maille cristalline selon *Oy* dans le cas de KIn_2F_7 résulte uniquement d'un léger déplacement des atomes de potassium et de fluor ce qui justifie l'intensité systématiquement faible des taches de diffraction *hkl* d'indice *k* impair.

En dernier lieu il convient de noter la présence comme dans le cas de $\text{RbIn}_3\text{F}_{10}$, d'un sous-réseau

cationique pseudo-hexagonal (Fig. 6) justifiant la pseudo-symétrie hexagonale constatée sur tous les clichés de diffraction. C'est vraisemblablement l'existence de cette maille de paramètres $a = 6,61$, $a' = 6,31$, $c = 4,065$ Å, $\beta \approx 121,5^\circ$, qui a conduit Pistorius (1974) à proposer pour KIn_2F_7 , sur la base du seul spectre X de poudre, une maille monoclinique très voisine puisque de paramètres $a = 6,345$, $b = 4,065$, $c = 6,275$ Å, $\beta = 116,83^\circ$.

Références

- ANDRESEN, A. F. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 612–614.
 BUKOVEC, P. & GOLIČ, L. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 948–950.
 CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C., GRANNEC, J. & GAUDREAU, B. (1974). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **278**, 171–173.
 CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C., MERCURIO, D. & FRIT, B. (1977). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 947–951.
 GRANNEC, J., CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C., COSTY, J. P., COUSSEINS, J. C. & GAUDREAU, B. (1972). *Rev. Chim. Minér.* **9**, 569–580.
 GRANNEC, J., CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C. & PORTIER, J. (1970). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3862–3864.
 HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. & ROGERS, D. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 210–214.
 JAHNBERG, L. (1971). *Chem. Commun.* pp. 23–25.
 MCMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). *Compilation of X-ray Cross Sections*. Natl. Bur. Stand. UCRL-50174, Sec. II, Rev. I.
 PISTORIUS, C. W. F. T. (1974). *Mater. Res. Bull.* **9**, 1337–1344.
 SRINIVASAN, R. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 388–394.
 VLASSE, M., MORILIÈRE, C., CHAMINADE, J. P. & POUCHARD, M. (1975). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **98**, 325–330.
 WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318–321.