

Structure de l'Oxyfluorure d'Uranium et de Zirconium  $\text{UZr}_6\text{FO}_{14}$ 

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

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

(Reçu le 28 septembre 1979, accepté le 7 mars 1980)

## Abstract

$\text{UZr}_6\text{FO}_{14}$ , the first member ( $n = 7$ ) of the homologous series  $(\text{U,Zr})_n(\text{F,O})_{2n+1}$  of ordered excess-anion fluorite-related structures, crystallizes with the space group  $Pn2_1a$  and the orthorhombic cell dimensions  $a = 5.328 (\pm 1)$ ,  $b = 36.64 (\pm 1)$ ,  $c = 5.065 (\pm 1)$  Å ( $Z = 4$ ), and  $V = 988.7$  Å<sup>3</sup>,  $d_m = 6.8 (\pm 1)$ ,  $d_x = 6.91$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 26.43$  mm<sup>-1</sup>. Its structure has been solved and refined to a conventional  $R = 0.051$  for 707 independent reflexions. The cation coordination changes gradually from [8] (very distorted fluorite cubes, truly bicapped trigonal prism) to [7] (mono-capped trigonal prism). The excess of anion compared to fluorite is accommodated by an obvious vernier effect. Like  $\text{Y}_7\text{F}_9\text{O}_6$  and  $\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ ,  $\text{UZr}_6\text{FO}_{14}$  is an important structure in the development of the 'vernier concept' for superlattice phases. Its relations with the other vernier structures are discussed.

## Introduction

L'étude des phases solides au sein du système  $\text{ZrO}_2\text{--U}_3\text{O}_8\text{--UF}_4$  a permis de mettre en évidence une série quasi-continue de microphases dans un domaine de composition variant de  $\text{MX}_{2,100}$  à  $\text{MX}_{2,143}$  et qui semble strictement localisé sur le pseudo-binaire  $\text{ZrO}_2\text{--UO}_2\text{F}$  (Papiernik, Gaudreau & Frit, 1980).

L'analyse radiocristallographique (diffractions X et électronique) a révélé pour chaque cristal étudié l'existence d'un sous-réseau orthorhombique de type fluorine.

Nous avons montré que toutes ces phases pouvaient être interprétées comme résultant de l'intercroissance ordonnée des termes simples ( $n = 7, 8, 9, 10$ ) d'une série  $M_n X_{2n+1}$  de surstructures orthorhombiques monodimensionnelles de paramètres  $a \simeq 5,3$ ;  $b \simeq n \times 5,2$ ; et  $c \simeq 5$  Å.

Des séries du même genre ont été isolées au sein des systèmes  $\text{ZrO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{ZrO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$  (Roth & Coughanour, 1955; Roth, Waring, Browner & Parker, 1972),  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--YF}_3$  (Bevan, Cameron, Mann, Brauer & Roether, 1968; Mann & Bevan, 1972) et  $\text{Zr}_3\text{N}_4\text{--ZrF}_4$

(Jung & Juza, 1973). Les structures des termes simples,  $n = 8$  pour  $\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$  (Galy & Roth, 1973) et  $n = 7$  pour  $\text{Y}_7\text{F}_9\text{O}_6$  (Bevan & Mann, 1975) et d'un terme complexe  $m = 27$  pour  $\text{Zr}_{27}\text{F}_{34,5}\text{N}_{24,5}$  (Jung & Juza, 1973), ont été déterminées.

De manière à vérifier nos hypothèses quant aux principes structuraux d'édification de notre série de microphases et à préciser leur éventuelle analogie avec les structures déjà connues, nous avons entrepris la détermination de la structure cristalline du terme le plus simple, à savoir  $\text{UZr}_6\text{FO}_{14}$ .

## Obtention d'un monocristal – données expérimentales

De nombreux cristaux de  $\text{UZr}_6\text{FO}_{14}$  ont été obtenus par chauffage à 1123 K pendant 8 jours d'un mélange  $12\text{ZrO}_2, \text{U}_3\text{O}_8, \text{UF}_4$  placé en tube de platine scellé au chalumeau sous atmosphère d'argon. Le cristal choisi, particulièrement bien formé, est représenté à la Fig. 1.

La symétrie cristalline et les conditions d'existence des diverses taches de diffraction ont été obtenues à partir de clichés de Weissenberg et de Buerger. Les paramètres de la maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés à partir des données du spectre X de poudre réalisé avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre dans une chambre Guinier–de Wolf.

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles Nonius CAD-4 en utilisant le programme *FLAT*.

Les caractéristiques d'enregistrement étaient les suivantes: radiation  $\text{Mo } K\alpha$ , monochromateur à lame de graphite, balayage en  $\omega\text{--}2\theta$ , vitesse de balayage comprise entre 0,74 et 5° min<sup>-1</sup>, angle de balayage (0,8

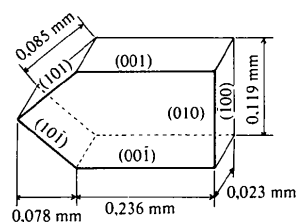


Fig. 1. Représentation du cristal étudié.

+ 0,35 tg  $\theta$ )°, largeur de la fente horizontale (2 + tg  $\theta$ )mm.

Trois réflexions standards étaient mesurées toutes les 200 réflexions. L'espace réciproque exploré était défini par  $1^\circ \leq \theta \leq 35^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 7$ ,  $0 \leq k \leq 51$ ,  $0 \leq l \leq 7$ . 1826 réflexions ont été mesurées, parmi lesquelles 707 seulement, respectant le critère  $I \geq 2,5\sigma(I)$ , ont été conservées. Après application du facteur de Lorentz-polarisation, elles ont été corrigées des phénomènes d'absorption par application de la méthode analytique de de Meulenaer & Tompa (1965) à l'aide du programme *AGNOST* (Ahmed, 1976).

### Détermination et affinement de la structure

Tous les calculs ont été conduits sur ordinateur Iris 80, à l'aide de programmes mis au point ou adaptés au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de Bordeaux par M. Saux. Le programme de calcul en matrice complète est une adaptation de celui de Busing, Martin & Levy (1962).

Les facteurs de diffusion atomique étaient ceux proposés par McMaster, Kerr del Grande, Mallet & Hubbel (1969). Ceux des atomes O et F ont toujours été pris égaux. Les corrections de diffusion anormale ont été effectuées pour les atomes U et Zr à l'aide des coefficients  $f'$  et  $f''$  figurant dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1968).

Les coordonnées réduites des atomes lourds U et Zr ont été déduites de l'examen des diverses sections de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Tous les

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

	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
M(1)	0,7270 (8)	0,0387 (3)	0,5165 (8)	0,63 (5)
M(2)	0,2947 (19)	0,1079 (6)	0,517 (3)	1,01 (14)
M(3)	0,7329 (18)	0,1783 (5)	0,516 (3)	0,87 (13)
M(4)	0,297 (2)	0,2515 (6)	0,513 (3)	0,88 (14)
M(5)	0,6957 (18)	0,3266 (6)	0,490 (3)	0,53 (12)
M(6)	0,2717 (13)	0,3987 (5)	0,487 (3)	1,02 (12)
M(7)	0,6962 (13)	0,4701 (6)	0,484 (2)	0,64 (12)
X(1)	0,505 (9)	0,0046 (15)	0,808 (9)	0,1 (10)
X(2)	0,524 (10)	0,0747 (19)	0,786 (9)	0,6 (10)
X(3)	0,520 (12)	0,1447 (16)	0,804 (12)	0,8 (10)
X(4)	0,493 (11)	0,2133 (17)	0,794 (9)	0,3 (10)
X(5)	0,579 (7)	0,2829 (13)	0,708 (7)	0,4 (8)
X(6)	0,868 (7)	0,3498 (13)	0,809 (9)	0,1 (9)
X(7)	0,604 (9)	0,4202 (15)	0,681 (11)	1,0 (10)
X(8)	0,362 (7)	0,4847 (13)	0,662 (8)	0,6 (7)
X(9)	0,467 (10)	0,4357 (16)	0,206 (11)	0,1 (10)
X(10)	0,510 (11)	0,3628 (15)	0,232 (9)	0,6 (10)
X(11)	0,922 (8)	0,2945 (13)	0,260 (7)	0,5 (8)
X(12)	0,605 (8)	0,2257 (16)	0,299 (10)	0,6 (11)
X(13)	0,887 (8)	0,1622 (13)	0,170 (9)	0,1 (8)
X(14)	0,660 (6)	0,1006 (12)	0,350 (7)	0,2 (7)
X(15)	0,368 (5)	0,0435 (12)	0,357 (5)	0,5 (6)

calculs alors effectués en supposant une répartition ordonnée des quatre atomes d'uranium de la maille sur une seule des sept positions 4(a) du groupe, conduisent à une valeur du coefficient  $R$  classique voisine de 18%. L'agitation thermique de ces atomes ainsi localisés est cependant dans tous les cas anormalement élevée, celle des atomes de zirconium étant au contraire systématiquement faible. Nous avons donc été amenés à envisager une répartition totalement désordonnée des atomes U et Zr sur l'ensemble des sept positions 4(a). Le facteur  $R$  converge alors rapidement vers la valeur  $R = 0,15$ .

La fonction de Fourier tridimensionnelle calculée sur ces bases a fourni alors sans ambiguïté les positions des anions (O,F). Après plusieurs cycles d'affinement portant sur les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique isotrope de l'ensemble des atomes le facteur  $R$  se stabilise à la valeur  $R = 0,066$ . Quelques cycles d'affinement supplémentaires réalisés en libérant les coefficients d'agitation thermique anisotrope des cations conduisent à une valeur  $R = 0,051$ .\*

Un nouvel affinement à ce stade, du taux d'occupation des sites cationiques, confirme la répartition parfaitement statistique des atomes Zr et U. Une dernière synthèse de Fourier-différence permet d'ailleurs de vérifier l'absence de tout pic résiduel significatif. Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique isotrope de l'ensemble des atomes sont donnés au Tableau 1.

### Description de la structure

Les projections cotées de la structure respectivement sur les plans  $xOy$  et  $yOz$  sont représentées à la Fig. 2; les principales distances interatomiques sont portées soit sur cette figure, soit au Tableau 2. On peut remarquer que si les cations sont pratiquement situés en cote  $z = 0$  et  $\frac{1}{2}$  aux nœuds d'un réseau c.f.c. de type fluorine, le réseau anionique est, par contre, beaucoup moins régulier. Schématiquement les anions se répartissent sur l'étendue d'une demi-maille le long de l'axe  $Oy$ , en cote  $z \simeq \frac{1}{4}$  selon un réseau carré de type fluorine (réseau  $4^4$  dans la notation de Schläfli), en cote  $z \simeq \frac{3}{4}$  selon un réseau hexagonal de type  $3^6$ . La demi-maille suivante les positions de ces réseaux sont inversées.

On peut observer à la Fig. 2 que ces réseaux et plus particulièrement le réseau hexagonal ne sont pas parfaitement plans, mais, au contraire, plissés suivant  $Ox$  et régulièrement courbés ( $\pm z$ ) en sinusoïde le long de l'axe  $Oy$ .

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35263: 7 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.

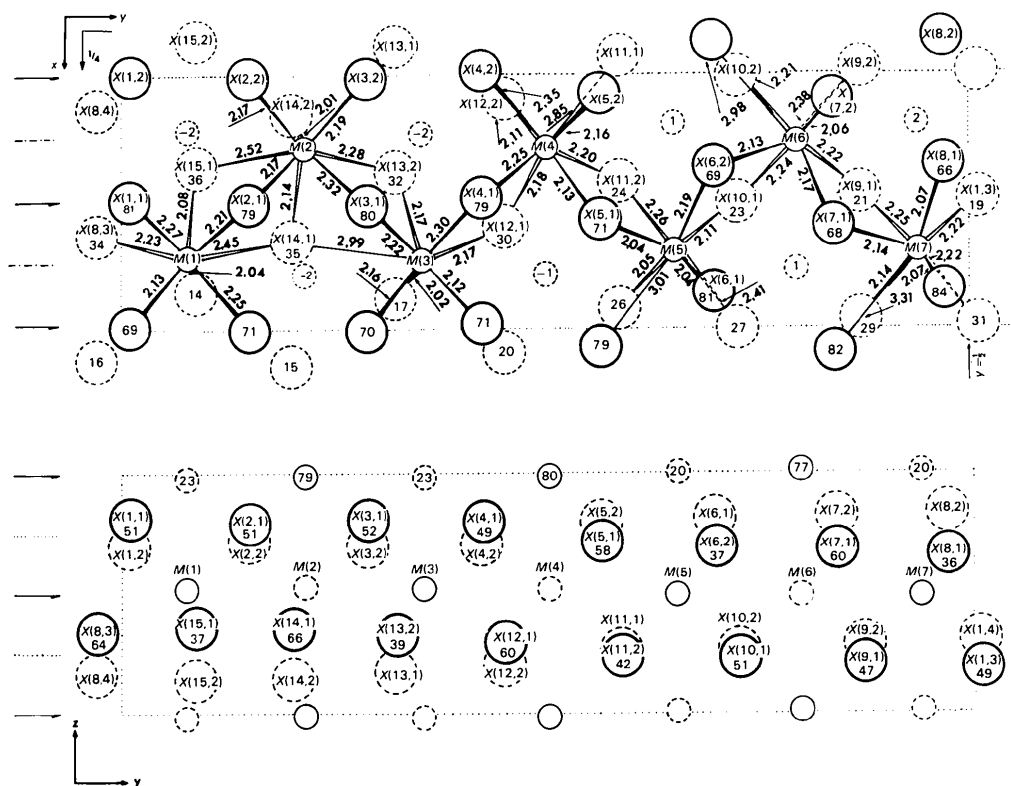


Fig. 2. Projections de la structure sur les plans  $xOy$  et  $yOz$ . Les écarts types moyens sur les distances cation-anion sont de 0,05 Å. Code de symétrie des atomes équivalents:  $X(N, 1) x, y, z$ ;  $X(N, 2) \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$ ;  $X(N, 3) \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$ ;  $X(N, 4) \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$ .

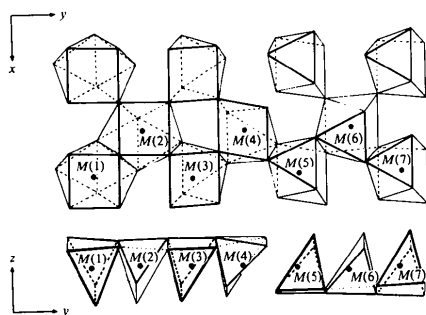


Fig. 3. Enchaînement selon  $Oy$  des polyèdres anioniques.

L'enchaînement le long de  $Oy$  des polyèdres anioniques est représenté Fig. 3 (nous n'avons pris en considération que les distances cation-anion inférieures à 2,8 Å). On passe progressivement sur une demi-maille d'un environnement [8] {prisme trigonal bicappé autour des cations  $M(1)$  et  $M(2)$ , analogue à celui de l'yttrium dans  $YF_3$ }, à un environnement [7] {prisme trigonal monocappé autour des cations  $M(5)$ ,  $M(6)$  et  $M(7)$ }.

La Fig. 4 visualise clairement comment dans cette structure l'excès d'anions par rapport à la fluorine ( $MX_{2,143}$  au lieu de  $MX_2$ ) est accommodé par un effet de vernier.

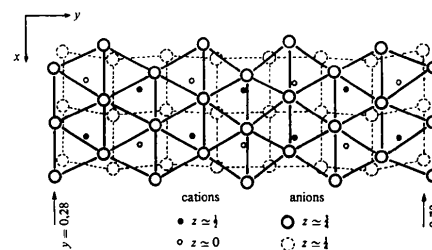


Fig. 4. Visualisation des plans anioniques illustrant le procédé de densification par effet vernier.

Le concept de structure vernier, développé par Hyde, Bagshaw, Andersson & O'Keeffe (1974) est en effet basé sur la densification d'un plan sur deux du réseau carré  $4^4$  de la fluorine, par transformation en réseau hexagonal  $3^6$ . Un tel processus permet en principe de loger une rangée supplémentaire d'anions (dans le réseau hexagonal) toutes les  $n$  rangées du réseau carré fluorine. Dans le cas idéal de réseaux parfaitement plans constitués d'atomes identiques, le calcul conduit à la valeur  $n = 6,464$  pour la composition  $MX_{2,155}$ . On peut évidemment avec un tel modèle envisager toute une série de surstructures de formule  $M_n X_{2n+1}$ , dont la multiplicité de l'unique paramètre de surstructure sera

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) les plus courtes entre anions ( $X_{\Delta}$  = anion du réseau hexagonal;  $X_{\square}$  = anion du réseau carré)

Le code de symétrie des atomes équivalents est le même que celui adopté à la Fig. 2.

$X_{\square}-X_{\square}$ suivant $Oy$		$X_{\square}-X_{\square}$ suivant $Ox$	
$X(1,1)-X(2,1)$	2,57 (8)	$X(1,1)-X(1,2)$	2,73 (7)
$X(2,1)-X(3,1)$	2,57 (8)	$X(2,1)-X(2,2)$	2,69 (8)
$X(3,1)-X(4,1)$	2,52 (8)	$X(3,1)-X(3,2)$	2,72 (9)
$X(4,1)-X(5,1)$	2,63 (7)	$X(4,1)-X(4,2)$	2,70 (8)
$X(11,2)-X(10,1)$	2,54 (7)	$X(5,1)-X(5,2)$	2,70 (5)
$X(10,1)-X(9,1)$	2,68 (8)	$X(10,1)-X(10,2)$	2,67 (7)
$X(9,1)-X(1,3)$	2,53 (8)	$X(9,1)-X(9,2)$	2,70 (8)
$X_{\Delta}-X_{\Delta}$ suivant $Oy$		$X_{\Delta}-X_{\Delta}$ suivant $Ox$	
$X(15,1)-X(8,4)$	2,67 (6)	$X(8,4)-X(8,3)$	2,81 (6)
$X(15,1)-X(8,3)$	2,59 (6)	$X(15,1)-X(15,2)$	2,87 (5)
$X(15,1)-X(14,1)$	2,61 (6)	$X(14,1)-X(14,2)$	2,85 (5)
$X(15,2)-X(14,1)$	2,59 (6)	$X(13,1)-X(13,2)$	2,77 (6)
$X(13,1)-X(14,1)$	2,72 (6)	$X(12,1)-X(12,2)$	2,71 (7)
$X(13,2)-X(14,1)$	2,69 (6)	$X(11,1)-X(11,2)$	2,67 (6)
$X(13,1)-X(12,1)$	2,85 (7)	$X(6,1)-X(6,2)$	2,73 (6)
$X(13,2)-X(12,1)$	2,60 (7)	$X(7,1)-X(7,2)$	2,76 (6)
$X(12,1)-X(11,1)$	3,04 (6)	$X(8,1)-X(8,2)$	2,81 (6)
$X(12,1)-X(11,2)$	2,72 (6)		
$X(5,1)-X(6,2)$	2,70 (6)	$X_{\square}-X_{\Delta}$	
$X(5,1)-X(6,1)$	2,94 (6)	$X(1,1)-X(8,3)$	2,59 (6)
$X(7,1)-X(6,1)$	3,01 (7)	$X(1,2)-X(8,4)$	2,87 (6)
$X(7,1)-X(6,2)$	2,87 (7)	$X(15,1)-X(2,1)$	2,58 (8)
$X(7,1)-X(8,2)$	2,69 (7)	$X(2,1)-X(14,1)$	2,53 (6)
$X(7,2)-X(8,1)$	2,85 (7)	$X(2,2)-X(14,2)$	3,11 (7)
		$X(3,1)-X(14,1)$	2,91 (7)
		$X(3,1)-X(13,2)$	2,63 (6)
		$X(13,1)-X(3,2)$	2,83 (8)
		$X(4,2)-X(12,2)$	2,66 (7)
		$X(4,1)-X(12,1)$	2,62 (6)
		$X(5,2)-X(11,1)$	2,85 (6)
		$X(5,1)-X(11,2)$	2,55 (6)
		$X(6,1)-X(10,2)$	2,88 (7)
		$X(6,2)-X(10,1)$	2,49 (7)

fonction du nombre  $n$  de rangées du réseau carré fluorine susceptibles d'accueillir ( $n + 1$ ) rangées du réseau hexagonal,  $n$  pouvant prendre en principe toute valeur supérieure à 6.  $UZr_6FO_{14}$  pour lequel  $n = 7$  constitue effectivement bien le premier terme de notre série.

### Comparaison de $UZr_6FO_{14}$ avec les structures connues de même type

Les séries de surstructures fluorine basées sur un phénomène de densification anionique du type vernier actuellement signalées sont, comme nous l'avons vu en *Introduction*, extrêmement peu nombreuses: quatre à notre connaissance. La structure cristalline d'un terme de chaque série a cependant été déterminée, et sur la base des informations disponibles il semble possible de classer ces phases, dont les structures sont

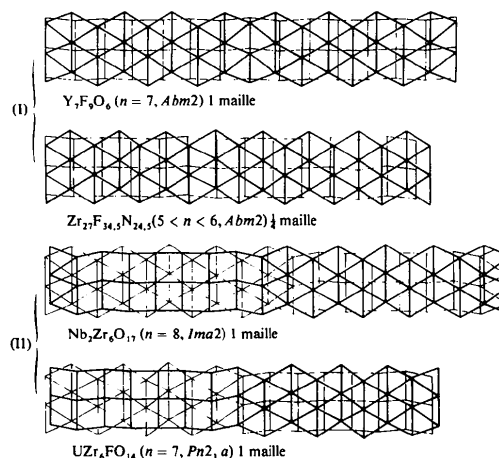


Fig. 5. Représentation schématisée des quatre structures vernier de type fluorine excédentaire en anions.

schématiquement représentées à la Fig. 5, en deux familles distinctes:

- famille (I) avec  $Y_7F_9O_6$  et  $Zr_{27}F_{34,5}N_{24,5}$  (groupe d'espace  $Abm2$ ) regroupant les phases dont la multiplicité du paramètre de surstructure varie de 4 à 8 et pour lesquelles la densification se propage toujours suivant le même plan anionique.

*Remarque:*  $Zr_{27}(F,N)_{59}$  correspond en fait à l'intercroissance ordonnée, prévue d'ailleurs par Mann & Bevan (1972) pour leur série, des termes simples  $n = 5$  et  $n = 6$  suivant la séquence 5,6,5,6,5,1.

- famille (II) avec  $Nb_2Zr_6O_{17}$  et  $UZr_6FO_{14}$  (groupe d'espace  $Ima2$  pour les valeurs de  $n$  paires, groupe  $Pn2_1a$  pour les valeurs de  $n$  impaires) rassemblant celles dont la multiplicité beaucoup plus élevée varie de 7 à 10 et pour lesquelles la densification s'effectue alternativement sur chaque plan anionique.  $Nb_2Zr_6O_{17}$  ne diffère en effet de notre phase que par l'adjonction au niveau de la zone d'inversion des plans densifiés, c'est-à-dire au milieu de la maille suivant  $Oy$ , d'une file d'octaédres de type  $PbO_2\alpha$ .

Bien que les conditions de synthèse diffèrent considérablement d'une série à l'autre, les observations expérimentales indiquent clairement une possibilité de densification beaucoup plus élevée pour les phases de la famille (I) ( $n$  limite égal à 4 au lieu de 7). La justification la plus raisonnable d'un tel phénomène réside vraisemblablement dans l'existence au sein de ces phases de deux types d'anions différents et susceptibles par conséquent de se répartir de manière plus ou moins ordonnée entre les plans carrés et les plans hexagonaux densifiés. Il est bien évident en effet qu'une répartition préférentielle dans les plans carrés, les moins denses, des anions les plus chargés et les plus volumineux ( $O^{2-}$  et  $N^{3-}$ ), tout en respectant l'équilibre stérique et électrostatique de la structure, ne peut qu'augmenter les possibilités de densification par effet vernier. Une telle répartition ordonnée des anions, quoique difficile à

Tableau 3. Comparaison des surstructures de type (I) ( $Y_7F_9O_6$  et  $Zr_{27}F_{34,5}N_{24,5}$ ) et de type (II) ( $UZr_6FO_{14}$  et  $Nb_2Zr_6O_{17}$ ).

$\langle M-X_{\Delta} \rangle$ : distance moyenne cations—anions du réseau hexagonal.  
 $\langle M-X_{\square} \rangle$ : distance moyenne cations—anions du réseau carré.  
 $O$ : anions ordonnés,  $D$ : anions désordonnés.  
 $pX_{\square}$  et  $pX_{\Delta}$ : somme des forces électrostatiques de liaison appliquées aux anions respectivement du plan carré et du plan hexagonal.  
 $Z_{x\square}$  et  $Z_{x\Delta}$ : charge moyenne des anions respectivement du plan carré et du plan hexagonal.  
 $\langle R_x \rangle$ : rayon anionique moyen (calculé sur les bases de  $R_{O^{2-}} = 1,4 \text{ \AA}$ ,  $R_{F^-} = 1,33 \text{ \AA}$ ,  $R_{N^{3-}} = 1,45 \text{ \AA}$ ).  
 $V_x$ : volume disponible par anion ( $\text{\AA}^3$ ).  
 $V_{x'}$ : volume disponible par anion dans un empilement compact ( $\text{\AA}^3$ ).

	$Y_7F_9O_6$		$Zr_{27}F_{34,5}N_{24,5}$		$UZr_6FO_{14}$		$Nb_2Zr_6O_{17}$
$\langle M-X_{\Delta} \rangle$ ( $\text{\AA}$ )	2,37		2,30		2,15		2,08
$\langle M-X_{\square} \rangle$ ( $\text{\AA}$ )	2,27		2,15		2,22		2,16
	$O$	$D$	$O$	$D$	$O$	$D$	
$pX_{\Delta}$	1,26	1,26	1,66	1,66	1,7	1,7	1,82
$\langle Z_{x\Delta} \rangle$	1,12	1,4	1	1,83	1,88	1,93	2
$pX_{\square}$	1,68	1,68	2,21	2,21	2,27	2,27	2,42
$\langle Z_{x\square} \rangle$	1,71	1,4	2,8	1,83	2	1,93	2
$c/\langle R_x \rangle$	3,99		3,76		3,63		3,52
$V_x/V_{x'}$	1,38		1,17		1,07		1,02

percevoir par diffraction X est cependant proposée par Bevan & Mann (1975) pour  $Y_7F_9O_6$ . Même imparfaite, elle devrait se manifester expérimentalement par une certaine dissymétrie des distances anion—anion et surtout cation—anion.

Nous avons porté au Tableau 3 les distances moyennes observées entre cations et anions du plan carré  $\langle M-X_{\square} \rangle$  et entre cations et anions du plan hexagonal densifié  $\langle M-X_{\Delta} \rangle$ . Paradoxalement on constate que pour les phases de la famille (I), les distances cations—anions du plan densifié y sont en moyenne plus longues que les distances cations—anions du plan carré, le résultat s'inversant avec les phases de la famille (II).

Baur (1970) ayant montré, en application des règles de Pauling (1929), que, pour un cation  $M$  et un anion  $X$  donnés, la distance  $M-X$  était proportionnelle à la somme des forces électrostatiques de liaison appliquées aux anions  $pX = \sum_i Z_i/C_i$  ( $Z_i =$  charge du cation  $i$ ,  $C_i$  coordinence du cation  $i$ ) nous avons calculé cette quantité  $pX$  pour chaque structure, dans l'hypothèse d'une répartition soit ordonnée, soit désordonnée des anions entre les deux types de plans anioniques. Les valeurs obtenues comparées dans chaque cas à la charge moyenne des anions concernés sont portées au Tableau 3. Elles sont parfaitement compatibles avec l'existence de l'ordre anionique supposé, justifiant d'une part, la différence observée au sein d'une même phase entre distances  $\langle M-X_{\square} \rangle$  et  $\langle M-X_{\Delta} \rangle$ , d'autre part l'inversion de l'ordre des valeurs de ces distances quand on passe d'une famille à l'autre.

L'autre différence fondamentale observée entre les deux types de structure, à savoir celle qui concerne le

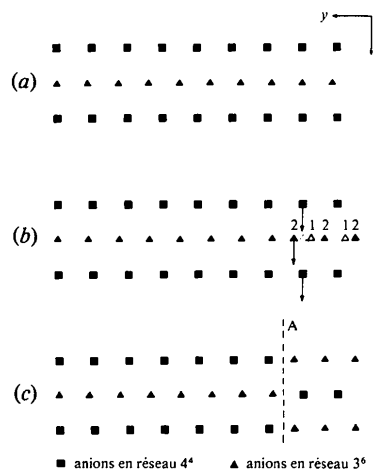


Fig. 6. Modèle idéalisé de structure vernier permettant de justifier le phénomène d'inversion des plans anioniques densifiés dans les structures de la famille (II).

mode d'extension des plans densifiés le long de l'axe de surstructure, peut paraître *a priori* beaucoup plus complexe à justifier. Or l'examen attentif des schémas de la Fig. 5 montre à l'évidence que l'inversion des plans densifiés dans le cas des structures de la famille (II), sans remettre en cause le principe général d'édification de ces structures, a pour conséquence essentielle d'éviter la superposition de rangées d'anions du réseau carré avec les rangées d'anions du réseau hexagonal, comme elle se produit logiquement et périodiquement dans les structures de la famille (I).

Quelques considérations stériques, à la limite un peu naïves dans la mesure où les réseaux anioniques sont loin d'être parfaits, mais néanmoins fort simples, permettent alors d'avancer une explication assez raisonnable.

Considérons (Fig. 6a) une structure vernier idéale projetée sur le plan  $yOz$  ( $Oz$  représente alors la direction perpendiculaire aux plans anioniques). Périodiquement (ici toutes les sept rangées du réseau carré) une rangée du réseau hexagonal densifié va se trouver à l'aplomb d'une rangée du réseau carré fluorine. Si le paramètre  $c$  est suffisamment important, c'est-à-dire si l'empilement suivant  $Oz$  des anions n'est pas parfaitement compact, cette superposition a lieu sans gêne stérique ni contraintes importantes. C'est ce qui se produit dans le cas des structures de la famille (I) qui [en raison vraisemblablement de la taille de l'ion  $Y^{3+}$  pour  $Y_7F_9O_6$ , pour des raisons moins claires avec  $Zr_{27}(F,N)_{59}$ ] sont caractérisées par un réseau anionique peu compact comme le montrent les valeurs  $c/\langle R_x \rangle$  et  $V_x/V_{x'}$  portées au Tableau 3.

Si, par contre, la distance entre feuillets anioniques est plus courte, comme c'est le cas pour les phases de la famille (II) (voir valeurs du Tableau 3), cette super-

position n'est plus stériquement possible. Deux possibilités peuvent alors être envisagées:

– la rangée du plan densifié se place et reste en position notée 1 à la Fig. 6(b) et alors le phénomène de densification ne peut plus se poursuivre.

– la rangée du plan densifié vient en position notée 2, créant des tensions intolérables avec les anions voisins du même plan. Cette dernière difficulté peut cependant être levée par glissement de  $c/2$  le long de  $Oz$  de la moitié droite de la structure, comme indiqué par les flèches de la Fig. 6(b), c'est à-dire par la création d'une paroi d'antiphase  $A$ . La densification peut alors se poursuivre sans problème comme le montre la Fig. 6(c). Ce glissement se reproduira évidemment périodiquement toutes les sept rangées fluorine. Il conduit aux phases de la famille (II).

### Conclusions

$\text{UZr}_6\text{FO}_{14}$  constitue un nouvel et important exemple de structure vernier de type fluorine excédentaire en anions.

En application de l'élégant concept développé par Hyde *et al.* (1974) nous pouvons, s'en servant de base, construire l'ensemble des superstructures orthorhombiques observées dans le système.

Le comparaison avec les autres structures du même type connues, a permis de justifier quelques phénomènes apparemment surprenants, mais les explications fort simples fournies ne doivent, en raison de la rareté des données expérimentales, être considérées que comme de simples hypothèses. On peut cependant s'étonner, compte tenu de l'extrême souplesse du processus de densification mis en œuvre pour l'édification structurale de ces phases, qu'un aussi petit nombre d'entre elles aient été actuellement isolées. Nos efforts pour en synthétiser de nouvelles à base essentiellement de zirconium, élément s'adaptant particulièrement bien aux coordinences requises, se sont avérés jusqu'ici assez vains.

*Acta Cryst.* (1980). B36, 1774–1781

## Deformation Refinement of Sodium Perchlorate Monohydrate

BY JAN-OLOF LUNDGREN

*Institute of Chemistry, University of Uppsala, Box 531, S-751 21 Uppsala, Sweden*

(Received 1 February 1980; accepted 10 March 1980)

### Abstract

The crystal structure of  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  has been refined with a deformation model. X-ray data were from

0567-7408/80/081774-08\$01.00

Nous tenons à remercier le Professeur R. Chevalier de l'Université de Clermont-Ferrand II pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée lors de l'enregistrement et des corrections des intensités diffractées.

### Références

- AHMED, F. R. (1976). *Crystallographic Computing Techniques*. Copenhagen: Munksgaard.
- BAUR, W. H. (1970). *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **6**, 129–155.
- BEVAN, D. J. M., CAMERON, R. S., MANN, A. W., BRAUER, G. & ROETHER, V. (1968). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **4**, 241–247.
- BEVAN, D. J. M. & MANN, A. W. (1975). *Acta Cryst.* B21, 1406–1411.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GALY, J. & ROTH, R. S. (1973). *J. Solid State Chem.* **7**, 277–285.
- HYDE, B. G., BAGSHAW, A. N., ANDERSSON, S. & O'KEEFFE, M. (1974). *Annu. Rev. Mater. Sci.* **4**, 43–91.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Tome III, 2e éd., pp. 215–216. Birmingham: Kynoch Press.
- JUNG, W. & JUZA, R. (1973). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **399**, 129–147.
- 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. 1.
- MANN, A. W. & BEVAN, D. J. M. (1972). *J. Solid State Chem.* **5**, 410–418.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- PAPIERNIK, R., GAUDREAU, B. & FRIT, B. (1980). En préparation.
- PAULING, L. (1929). *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1010–1026.
- ROTH, R. S. & COUGHANOUR, L. W. (1955). *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **55**, 209–213.
- ROTH, R. S., WARING, J. L., BROWNER, W. S. & PARKER, H. S. (1972). *Solid State Chemistry*. Proc. 5th Mater. Res. Symp. NBS Spec. Publ. 364, pp. 183–195.

Berglund, Thomas & Tellgren [*Acta Cryst.* (1975), B31, 1842–1846]. The deformation refinement with Hirshfeld-type deformation density functions gave  $R_w(F^2) = 0.0325$  compared to 0.0642 for a conven-

© 1980 International Union of Crystallography