

Fig. 4. Distances (Å) in the environments of the clusters of lattice water molecules. Those four water molecules which are equivalent by centers of inversion are denoted by  $W'$ .

The anions, which are linked by strong H bonds into two-dimensional nets, form layers parallel to  $(\bar{1}11)$ . The bonding scheme is illustrated in Fig. 2. There are two chains of hydrogen bonds between anions which are equivalent by the translations  $a + c$ . These O—H...O distances are short, 2.566 (8) and 2.588 (8) Å, which coincides with the fact that one O in each such bond is that of a water molecule coordinated to a  $Co^{3+}$ , the other O being closely bonded to  $I^{7+}$ . The second string is formed by two sets of four hydrogen bonds linking those anions which are related by centers of symmetry, along the  $[110]$  direction. The anionic layers separate the  $Li(H_2O)_4^+$  cations and lattice water molecules as shown in Fig. 3. Inspection of  $W-Li-W$  angles shows that both the tetraaqualithium cations deviate from tetrahedral symmetry. As discussed above, the acidic

proton is not bonded to the anion and it is probably hydrated by the lattice water molecules. The distances between positions of disordered water molecules with partial site-occupancy factors are given in Fig. 4. The environment of  $W(11)$  could correspond to that of an  $H_3O^+$  ion, as there is a short distance of 2.64 (2) Å to the non-protonated  $O'(12)$  and two further acceptors,  $W(5)$  and  $O(8)$ , are available. None of the other positions is particularly suitable for a hydroxonium ion. They are either far from the anion or close to the water molecules coordinated to Co, which are poor H-bond acceptors.

#### References

- AMA, T., HIDAKA, J. & SHIMURA, Y. (1973). *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **46**, 2145–2148.
- BAKER, L. C. W., LEBIODA, L., GROCHOWSKI, J. & MUKHERJEE, M. G. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3274–3276.
- EVANS, H. T. JR (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2095–2100.
- JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEP II*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- NYMAN, C. J. & PLANE, R. A. (1961). *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2617–2620.
- ROBERTS, P. & SHELDRIK, G. M. (1972). *XANADU*. Program for crystallographic calculations. Cambridge Univ., England.
- SASAKI, Y. (1980). Private communication.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX 76*. Program for crystal structure determination. Cambridge Univ., England.
- WILLIAMS, J. H. & NYMAN, C. J. (1967). *Inorg. Synth.* **9**, 142–144.

*Acta Cryst.* (1980). **B36**, 2533–2539

### Etude Structurale d'une Phase Non Stoechiométrique Partiellement Désordonnée:



PAR J. P. LAVAL ET B. FRIT

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

(Reçu le 12 juillet 1979, accepté le 27 mai 1980)

#### Abstract

The crystal structure of the non-stoichiometric phase  $Ba_{(4-z)}Zr_{(2+z/2)}F_{16}$  ( $0 \leq z \leq 0.232$ ) has been solved and refined to a conventional  $R = 0.041$  for 429 independent reflexions recorded on a four-circle automatic diffractometer. For the composition  $z = 0.232$ , the symmetry is tetragonal with  $a = b = 5.637$  (2),  $c = 10.423$  (4) Å and space group  $P4/nmm$ . The structure is a regular succession of two kinds of sheets: quite

perfect perovskite, and partly disordered anion-excess  $ReO_3$ -type. A non-stoichiometric process based on the creation of cation vacancies within a constant anionic subcell is proposed.

#### Introduction

L'étude, toujours en cours, des divers systèmes  $AF_2-ZrF_4$  ( $A = Sr, Ba, Pb, Eu$ ) a révélé l'existence de

0567-7408/80/112533-07\$01.00

© 1980 International Union of Crystallography

nombreuses phases originales et systématiquement d'une solution solide  $A_{1-x}Zr_xF_{(2+2x)}$  de type fluorine excédentaire en anions dont le domaine d'existence ne dépasse jamais, quelle que soit la température, la composition  $MF_{2,40}$  ( $M = A + Zr$ ).

Toutes ces solutions solides, mais plus particulièrement celle du plomb, manifestent une mobilité appréciable des anions fluorures et pour les compositions proches de  $MF_{2,33}$  une tendance nette à la mise en ordre.

Pensant que la bonne compréhension de ces phénomènes de mise en ordre et de la manière dont sont accommodés les anions en excès dans ces phases de type fluorine, nécessite une connaissance parfaite des structures cristallines des phases ordonnées de compositions voisines, nous avons entrepris l'étude radio-cristallographique systématique des fluorozirconates les plus proches, en l'occurrence  $AZrF_6$  ( $MF_3$ ) (Laval, Mercurio-Lavaud & Gaudreau, 1974; Laval, Papiernik & Frit, 1978),  $A_2ZrF_8$  ( $MF_{2,67}$ ) et  $A_3ZrF_{10}$  ( $MF_{2,50}$ ) (Laval & Frit, 1979).

Le présent mémoire est relatif à la structure d'une phase non stoechiométrique du système  $BaF_2-ZrF_4$ , de type  $A_2ZrF_8$  puisque son domaine à 963 K s'étend de la composition  $MF_{2,67}$  ( $2BaF_2, ZrF_4$ ) à la composition  $MF_{2,72}$  ( $1,77BaF_2, ZrF_4$ ).

### Détermination de la structure

Le cristal étudié a été extrait d'une masse polycristalline biphasée, de composition globale  $1,30BaF_2, ZrF_4$ , chauffée en tube scellé de platine pendant 8 jours à 963 K, puis trempée à l'eau. Sa composition chimique probable doit donc correspondre à la limite observée du domaine à 963 K, du côté riche en  $ZrF_4$ , c'est-à-dire  $1,77BaF_2, ZrF_4$  (Laval, Gaudreau & Frit, 1979).

D'allure massive et régulière, il a été assimilé à une sphère de rayon  $r = 0,05$  mm.

L'examen des clichés de Buerger et de Weissenberg révèle une maille de symétrie quadratique (groupe d'espace  $P4/nmm$ ) et de paramètres  $a = b = 5,637$  (2),  $c = 10,423$  (4) Å.

Les mesures de densité effectuées par picnométrie sur poudre indiquent, pour la composition limite  $2BaF_2, ZrF_4$ , la présence de  $Z = 2$  motifs  $Ba_2ZrF_8$  par maille; cela conduit à un contenu atomique de maille  $Ba_4Zr_2F_{16}$  qui a servi de base à nos premiers calculs d'affinement de manière à ne pas préjuger du contenu réel de la maille et du mécanisme de non-stoechiométrie.

Les intensités des taches diffractées ont été mesurées par balayage en  $\omega-2\theta$ , à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD-4, pour la raie  $K\alpha$  du molybdène. L'espace réciproque exploré était défini par  $1^\circ \leq \theta \leq 45^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 11$ ,  $0 \leq k \leq 11$  et  $0 \leq l \leq 20$ .

1617 réflexions ont été ainsi enregistrées, parmi lesquelles 750 seulement respectant le critère  $I > 2\sigma(I)$  ont été retenues.

Après le calcul des moyennes des intensités des taches équivalentes  $hkl$  et  $khl$ , nous disposons de 429 réflexions indépendantes. Leur intensité a été corrigée du facteur de Lorentz-polarisation mais les corrections d'absorption n'ont pas été effectuées ( $\mu R \simeq 0,6$ ). Les calculs ont été menés sur ordinateur Iris 80 à l'aide de programmes mis au point ou adaptés par M. Saux à Bordeaux. Les facteurs de diffusion atomique étaient ceux de McMaster, Kerr del Grande, Mallet & Hubbel (1969). Les corrections de dispersion anormale ont été effectuées pour les atomes de baryum et de zirconium par application des coefficients  $f'$  et  $f''$  portés sur *International Tables for X-ray Crystallography* (1968).

Par déconvolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle, nous avons localisé les atomes lourds sur trois sites cristallographiques, les atomes de baryum en position 2(a) et 2(c), les atomes de zirconium en position 2(c). La synthèse de Fourier effectuée sur ces bases ( $R \simeq 0,19$ ) a fourni sans ambiguïté les positions de 10 seulement des 16 atomes de fluor, et cela sur deux sites, en 8(j) et 2(c) [F(1) et F(2)].

Après quelques cycles d'affinement utilisant la matrice complète de l'algorithme, une synthèse de Fourier 'différence' a révélé l'existence de deux nouvelles positions, en 16(k) et 8(j) [F(3) et F(4)], qui ne peuvent évidemment qu'être partiellement occupées par les six atomes de fluor. Effectivement les calculs indiquent un taux d'occupation voisin pour chacun des deux sites de 0,25, conduisant bien aux six atomes de fluor attendus.

De manière à tenir compte d'un probable écart à la stoechiométrie du cristal, nous avons, tout en affinant les divers coefficients d'agitation thermique anisotrope, successivement libéré les taux d'occupation de chacun des sites occupés. Seuls les taux de l'atome Ba(1) (1,818 atomes au lieu de 2), et bien sûr des atomes F(3) (4,06 atomes au lieu de 16) et F(4) (2,07 atomes au lieu de 8) s'écartent de manière significative de l'unité. Le coefficient  $R$  classique se stabilise alors à la valeur  $R = 0,041$ . Les variations des différents paramètres de position sont alors toutes inférieures au cinquantième de l'écart-type correspondant et la fonction 'différence' se révèle parfaitement monotone sauf au voisinage immédiat de l'atome Ba(2), atome qui présente d'ailleurs (Tableau 1) une agitation thermique relativement élevée et surtout fortement anisotrope puisque les amplitudes moyennes de vibration [ $\langle \mu_{ii}^2 \rangle^{1/2} = (\beta_{ii} / 2\pi^2 a_i^{*2})^{1/2}$ ] sont beaucoup plus importantes dans le plan  $xOy$  que perpendiculairement à ce plan (0,16 Å environ au lieu de 0,07 Å). Nous avons donc essayé d'affiner les coordonnées de cet atome en position plus générale  $xxz$  avec occupation statistique d'un quart du site. Le facteur  $R$  converge alors rapidement vers la valeur  $R = 0,033$  pour une position finale  $x =$

Tableau 1. *Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique isotrope*

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	Position	Occupation	x	y	z	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
Ba(1)	2(a)	1,818 (15)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	1,04 (3)
Ba(2)	2(c)	2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,37144 (15)	1,54 (4)
Zr(1)	2(c)	2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,74386 (17)	0,54 (4)
F(1)	2(c)	2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,9635 (14)	1,27 (34)
F(2)	8(j)	8	-0,0055 (15)	-0,0055 (15)	0,1892 (8)	2,35 (21)
F(3)	16(k)	4,06 (28)	0,799 (6)	0,481 (4)	0,392 (2)	2,85 (1,39)
F(4)	8(j)	2,07 (16)	0,594 (3)	0,594 (3)	0,406 (2)	2,47 (1,06)

0,2694 (18),  $z = 0,37231$  (18), l'agitation thermique diminuant de moitié. Une telle amélioration semble tout à fait significative puisque le rapport  $\mathcal{R} = 0,042/0,033 = 1,272$  est très largement supérieur au rapport de Hamilton (1965) au degré de confiance 0,5%,  $\mathcal{R}_{1,383, 0,005} = 1,01$ .

On peut néanmoins se demander quelle peut être la signification physique d'un tel résultat lorsqu'il implique un déplacement de l'atome de baryum  $\partial_{[xx0]} = 0,15$  Å du même ordre de grandeur que l'amplitude moyenne de vibration dans le plan  $xOy$ , et penser qu'il traduit simplement une très forte anisotropie des vibrations thermiques; nous n'en avons donc pas tenu compte dans la description ultérieure de la structure, ni dans l'ensemble des résultats portés au Tableau 1.\*

Ces valeurs conduisent à un contenu atomique de maille qui, compte tenu des écarts-type et surtout de considérations stériques que nous évoquerons plus loin, peut être estimé à  $Ba_{3,82}Zr_2F_{16}$ . Il laisse apparaître un déficit en charges cationiques égal à  $16 - 15,64 = 0,36$ , qui ne peut être comblé qu'en remplaçant une partie du baryum en site 2(a) [Ba(1)] par du zirconium dans la proportion de  $(f_{Ba} + f'_{Ba})/(f_{Zr} + f'_{Zr}) = 53,6/33,2 \approx 1,61$  atomes de zirconium pour un atome de baryum, si l'on veut respecter la densité électronique calculée du site. Une telle substitution conduit à une occupation réelle du site 2(a) de 1,74 atomes de baryum et 0,13 atomes de zirconium. Le contenu atomique de la maille est alors  $Ba_{3,74}Zr_{2,13}F_{16}$ . Il correspond à une composition chimique  $1,76BaF_2, ZrF_4$  en parfait accord avec la valeur présumée (Laval, Gaudreau & Frit, 1979).

L'examen des sections de Fourier aux cotes  $z = 0,59$  et  $z = 0,61$ , montre que les pics relatifs aux atomes F(3) et F(4) sont fortement anisotropes et diffus. Une partie de la densité électronique se répartit en fait en couronne autour de l'axe Zr(1)-Ba(2) (Fig. 1). Les sites 16(k) et 8(j) ne constitueraient alors que les positions énergétiquement les plus favorables pour des atomes

F(3) et F(4) fortement délocalisés. Ainsi s'expliqueraient aussi bien l'importance et l'anisotropie de l'agitation thermique observée pour ces atomes que l'importance des écarts-type obtenus pour leurs paramètres de position.

### Description de la structure

Le contenu atomique de la maille élémentaire est représenté en projection sur le plan  $xOy$  à la Fig. 2; les distances interatomiques les plus courtes sont indiquées sur les diverses figures suivantes.

#### Environnement fluoré de l'atome Ba(1)

L'atome Ba(1) est en coordinence [12] au centre d'un cuboctaèdre légèrement déformé. Cette déformation, essentiellement due au déplacement alternativement en cote  $z = +0,04$  et  $z = -0,04$  des atomes F(1) par rapport à leur cote idéale  $z = 0$ , préserve cependant une certaine régularité du polyèdre et des distances baryum-fluor, comme en attestent le schéma et les valeurs de la Fig. 3.

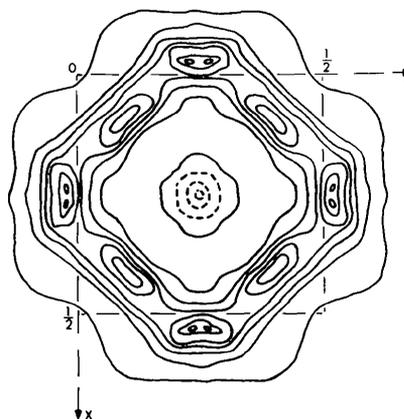


Fig. 1. Section à la cote  $z = 0,60$  de la fonction de Fourier 'différence', calculée en omettant la contribution des atomes F(3) et F(4). Les courbes d'isodensité sont tracées à partir de 0 e Å<sup>-3</sup> avec des intervalles de  $\pm 1$  e Å<sup>-3</sup> (les densités négatives sont portées en traits discontinus).

\* Les listes des facteurs de structures et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35463; 5 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.

*Environnements fluorés de l'atome de zirconium et de l'atome Ba(2)*

La répartition statistique des atomes F(3) et F(4) sur des sites de multiplicité élevée, autour des atomes Zr(1) et Ba(2), permet dans l'absolu d'envisager un nombre extrêmement élevé d'environnements pour ces deux cations. Nous nous contenterons ici de donner ceux qui, stériquement et énergétiquement, paraissent les plus probables.

L'examen de toutes les distances fluor-fluor possibles entre atomes F(3) et F(4) montre de manière évidente que les seules positions susceptibles d'être occupées simultanément, sans gêne stérique importante

( $d_{F-F} > 2,30 \text{ \AA}$ ) et respectant le nombre observé d'anions, sont les positions en triangle représentées à la Fig. 4. Ces positions sont de plus les seules à rendre parfaitement compte du taux d'occupation des sites 16(k) et 8(j) correspondants puisque chacune d'elles associe deux atomes F(3) à un atome F(4).

*Environnement de l'atome de zirconium*

On peut donc raisonnablement proposer pour les atomes de zirconium une coordinence [8] telle qu'elle est représentée à la Fig. 5. Elle correspond à des distances Zr-F et F-F très régulières et vraisemblables.

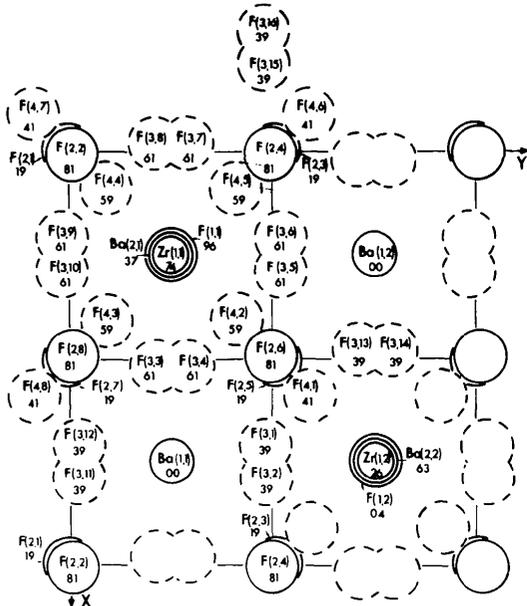


Fig. 2. Projection sur le plan xOy du contenu atomique de la maille. Les atomes de fluor F(3) et F(4) des sites partiellement occupés sont représentés en traits discontinus.

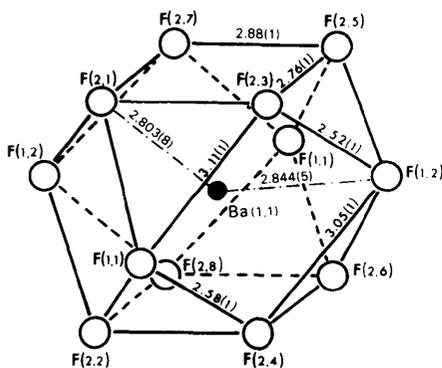


Fig. 3. Environnement fluoré de l'atome Ba(1) et principales distances interatomiques (Å) (les écarts-type sont portés entre parenthèses).

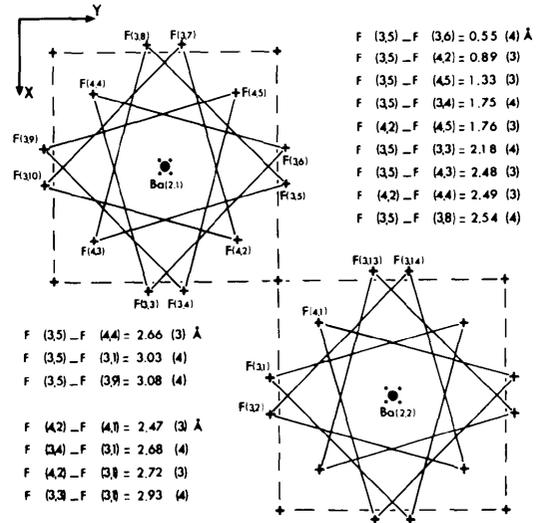
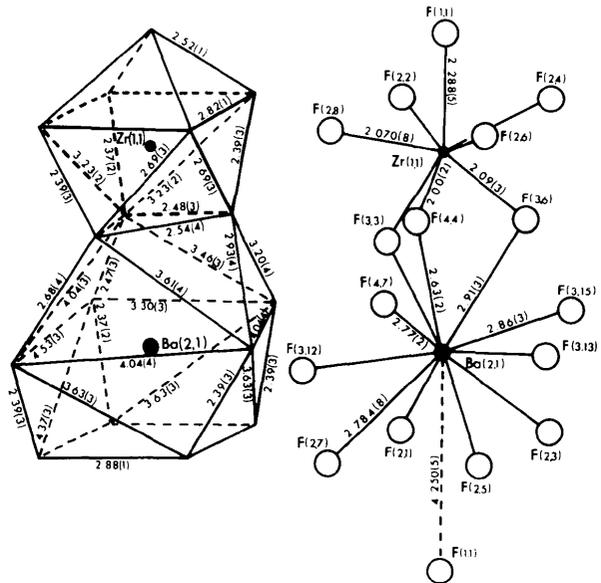


Fig. 4. Schéma des positions simultanément possibles (triangles) pour les atomes F(3) et F(4) et principales distances (Å) entre ces positions.



Le polyèdre de coordination apparaît comme un prisme triangulaire déformé [F(2,2), F(2,8), F(4,4), F(2,4), F(2,6), F(3,6)] avec deux atomes de fluor supplémentaires [F(3,3) et F(1,1)] à l'aplomb de deux des trois faces latérales. Ce polyèdre fréquemment rencontré pour l'yttrium et les éléments lanthanidiques est par exemple celui qui entoure le samarium dans SmZrF<sub>7</sub> (Poulain, Poulain & Lucas, 1973). On peut également le décrire comme un octaèdre [ZrF<sub>6</sub>] dont un des sommets est remplacé par trois atomes de fluor formant un triangle. Le zirconium n'occupe évidemment plus la position idéale qu'il aurait dans l'octaèdre, c'est-à-dire le centre du plan carré [F(2,2), F(2,4), F(2,6), F(2,8)] mais est nettement décalé (0,70 Å en-dessous de ce plan) vers le triangle F(3,3), F(3,6), F(4,4).

La distance Zr-F(1,1) = 2,288 Å, très supérieure à la valeur moyenne <Zr-F> = 2,093 Å traduit bien cet éloignement du sommet opposé.

*Environnement de l'atome Ba(2)*

L'environnement de l'atome Ba(2) est plus difficile encore à définir de manière rigoureuse car si l'on excepte les quatre atomes de fluor F(2,1), F(2,3), F(2,5), F(2,7), qui constituent la base carrée du polyèdre de coordination, cet atome est essentiellement lié aux atomes de fluor statistiquement distribués et sa coordination sera fonction de la distribution relative des triangles fluorés en cote alternativement  $z \approx 0,40$  et  $z \approx 0,60$ .

L'examen des distances F-F à la Fig. 4 montre que toutes les positions relatives de ces triangles sont possibles sans empêchement stérique.

La coordinnce de l'atome Ba(2) peut donc varier de [11] à [15] selon que respectivement les quatre triangles fluorés voisins lui présentent un sommet ou une arête. La Fig. 5 représente un des polyèdres les plus probables, de coordinnce égale à [11]. Nous pouvons constater qu'il lui correspond un ensemble parfaitement cohérent de distances Ba(2)-F, la valeur moyenne étant égale à <Ba(2)-F> = 2,81 Å.

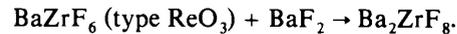
**Organisation de la structure**

L'ensemble des Figs. 2, 6(c) et 6(d) permet de constater que la structure est constituée par l'alternance régulière le long de l'axe Oz de deux types de feuillets étroitement imbriqués:

- un premier feuillet correspondant à une séquence le long de l'axe quaternaire d'un empilement compact cubique à faces centrées d'atomes de baryum et de fluor, c'est-à-dire à un réseau carré bidimensionnel de cuboctaèdres [BaF<sub>12</sub>] reliés par leur faces carrées;
- un deuxième feuillet, beaucoup plus complexe, au réseau anionique partiellement désordonné, basé sur la

répétition régulière en position tête-bêche de groupes polyédriques [Ba(2)Zr(1)F<sub>16</sub>] obtenus en associant par une face triangulaire deux polyèdres [Zr(1)F<sub>8</sub>] et [Ba(2)F<sub>11</sub>].

En négligeant les déformations du réseau cationique dues à l'énorme différence de taille entre atomes de baryum et de zirconium, on peut alors décrire, d'un point de vue très formel, la structure idéalisée de Ba<sub>2</sub>ZrF<sub>8</sub>, comme résultant de l'insertion du fluorure BaF<sub>2</sub> dans un réseau tridimensionnel BaZrF<sub>6</sub> [type ReO<sub>3</sub> avec ordre Ba-Zr comme CaZrF<sub>6</sub> (Poulain & Lucas, 1970)] tel que celui représenté à la Fig. 6(a), selon le schéma:



Cette insertion des ions Ba<sup>2+</sup> et F<sup>-</sup> se fait dans les sites cuboctaédriques, alternativement le long de Oz. Si l'insertion d'un atome de baryum dans ce type de site ne pose aucun problème, celle de deux atomes de fluor ne peut évidemment s'effectuer qu'au prix d'une réorganisation complète du réseau anionique et même cationique autour du site. Les schémas de la Fig. 6(c,d) illustrent le résultat obtenu, montrant nettement la succession des feuillets de type pérovskite anionique-

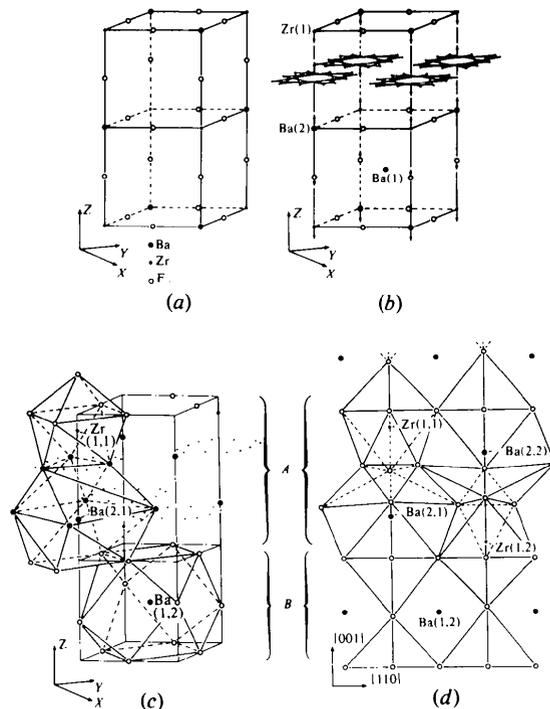


Fig. 6. Schémas montrant le passage possible de la structure type ReO<sub>3</sub>, ordonnée à la structure Ba<sub>2</sub>ZrF<sub>8</sub> par insertion de BaF<sub>2</sub>. (a) maille BaZrF<sub>6</sub> (bi-ReO<sub>3</sub> ordonné) idéale. (b) BaZrF<sub>6</sub> + BaF<sub>2</sub> = Ba<sub>2</sub>ZrF<sub>8</sub> avant réorganisation. (c) Ba<sub>2</sub>ZrF<sub>8</sub> réel après réorganisation: A = couche ReO<sub>3</sub> excédentaire en anions et 'éclatée'; B = couche pérovskite. (d) Ba<sub>2</sub>ZrF<sub>8</sub>: vue en projection sur (110) des divers polyèdres fluorés.

ment parfaits, et des feuillettes de type  $\text{ReO}_3$  excédentaires en anions, 'éclatés' suivant  $Oz$ .

### Mécanisme de la non-stoechiométrie

L'étude du système  $\text{BaF}_2$ - $\text{ZrF}_4$  à diverses températures (Laval, Gaudreau & Frit, 1979) a montré que le domaine d'existence de la phase concernée augmentait régulièrement avec la température; quasi ponctuel à 773 K (composition  $\text{Ba}_2\text{ZrF}_8$ ) il s'élargit au-dessus vers les compositions riches en  $\text{ZrF}_4$  pour atteindre un maximum vers 963 K avec une composition limite  $1,77\text{BaF}_2, \text{ZrF}_4$ .

Les résultats structuraux obtenus sur un cristal dont la composition correspondait pratiquement à cette limite vont nous permettre de proposer un mécanisme de non-stoechiométrie.

Ils justifient tout d'abord la composition limite  $\text{Ba}_2\text{ZrF}_8$  observée à toute température; elle correspond en effet à la saturation cristallographique des sites cationiques et même, dans une certaine mesure, à la saturation stérique des sites anioniques puisque nous avons vu que l'occupation statistique du quart des sites  $16(k)$  et  $8(j)$  correspond à la limite stérique d'encombrement des anions  $\text{F}^-$ .

En prenant pour base cette formule limite  $\text{Ba}_4\text{Zr}_2\text{F}_{16}$ , deux processus peuvent être envisagés lorsque la composition évolue de  $2\text{BaF}_2, \text{ZrF}_4$  à  $1,77\text{BaF}_2, \text{ZrF}_4$ :

- création de lacunes à la fois dans le réseau cationique et dans le réseau anionique, selon le schéma:  $\text{Ba}_{4-z}\text{Zr}_2\text{F}_{16-2z}$ . Elle conduirait pour la composition limite  $1,77\text{BaF}_2, \text{ZrF}_4$  à une formule 'structurale' ou contenu de maille  $\text{Ba}_{3,53}\text{Zr}_2\text{F}_{15,08}$ , en assez mauvais accord avec les résultats expérimentaux,  $\text{Ba}_{3,74}\text{Zr}_{2,13}\text{F}_{16}$ .

- création de lacunes dans le réseau cationique avec réseau anionique constant, selon le schéma  $\text{Ba}_{4-z}\text{Zr}_{2+z/2}\text{F}_{16}$ . Ce processus conduit par contre pour la même composition limite  $1,77\text{BaF}_2, \text{ZrF}_4$ , à un contenu de maille  $\text{Ba}_{3,76}\text{Zr}_{2,12}\text{F}_{16}$  en excellent accord avec nos résultats. Il semble donc pouvoir être retenu. Il

justifie d'ailleurs beaucoup mieux l'évolution de la densité en fonction de la composition représentée à la Fig. 7, ainsi que la quasi invariance du volume de la maille dans tout le domaine ( $V = 330,0 \text{ \AA}^3$  pour  $2\text{BaF}_2, \text{ZrF}_4$ ,  $V = 331,2 \text{ \AA}^3$  pour  $1,77\text{BaF}_2, \text{ZrF}_4$ ).

Les incertitudes aussi bien pour les valeurs des densités que sur les taux d'occupation des sites  $16(k)$  et  $8(j)$  par les atomes de fluor, ne permettent cependant pas d'exclure totalement la possibilité d'un processus intermédiaire, plus particulièrement pour les compositions les plus proches de  $\text{Ba}_2\text{ZrF}_8$ .

### Conclusion

La détermination de la structure de  $\text{Ba}_{3,74}\text{Zr}_{2,13}\text{F}_{16}$  a permis, tout en confirmant l'extrême souplesse du comportement cristallographique de l'atome de zirconium, de mettre en évidence un phénomène particulièrement original de désordre anionique partiel.

Elle a révélé l'existence d'un réseau extrêmement souple et adaptable de polyèdres  $[\text{ZrF}_8]$  et  $[\text{BaF}_{(7+n)}]$  (celui des feuillettes de type  $\text{ReO}_3$  excédentaires en anions) qui permet d'éclairer sous un jour nouveau les problèmes structuraux posés aussi bien par les verres fluorés à base de fluorures de zirconium, thorium et baryum (Aliaga, Fonteneau & Lucas, 1978; Poulain, Chanthanasinh & Lucas, 1977) que par la localisation des anions excédentaires dans les phases à base de zirconium de type  $\text{ReO}_{3+x}$ , telles que oxyfluorures de zirconium (Joubert & Gaudreau, 1975; Tofield, Poulain & Lucas, 1979), fluorures doubles des systèmes  $\text{ZrF}_4\text{-MF}_2$  ou  $\text{ZrF}_4\text{-MF}_3$  (L'Helgouach, Poulain, Rannou & Lucas, 1971; Champarnaud-Mesjard, Laval & Gaudreau, 1974).

La grande liberté que ce réseau accorde aux anions fluorures devrait engendrer pour ces derniers une mobilité importante que nous essaierons de préciser par des mesures de conduction ionique et de RMN du fluor.

### Références

- ALIAGA, N., FONTENEAU, G. & LUCAS, J. (1978). *Ann. Chim. (Paris)*, **3**, 51-58.
- CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C., LAVAL, J. P. & GAUDREAU, B. (1974). *Rev. Chim. Minér.* **11**, 735-742.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502-510.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Tome III, 2ème éd., pp. 215-216. Birmingham: Kynoch Press.
- JOUBERT, P. & GAUDREAU, B. (1975). *Rev. Chim. Minér.* **12**, 289-302.
- LAVAL, J. P. & FRIT, B. (1979). *Mat. Res. Bull.* **14**, 1517-1524.
- LAVAL, J. P., GAUDREAU, B. & FRIT, B. (1979). *Rev. Chim. Minér.* **16**, 509-519.
- LAVAL, J. P., MERCURIO-LAVAUD, D. & GAUDREAU, B. (1974). *Rev. Chim. Minér.* **11**, 742-750.

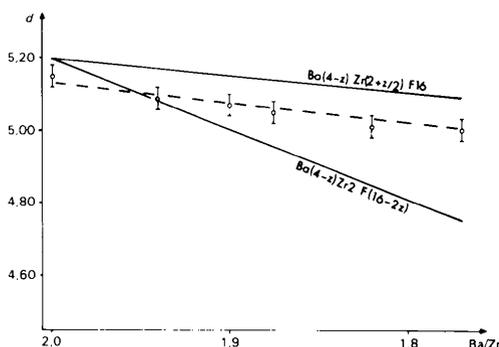


Fig. 7. Courbes, théoriques (—) et expérimentales (---) d'évolution de la densité ( $\text{Mg m}^{-3}$ ) en fonction de la composition.

- LAVAL, J. P., PAPIERNIK, R. & FRIT, B. (1978). *Acta Cryst.* B34, 1070–1074.
- L'HELGOUACH, H., POULAIN, M., RANNOU, J. P. & LUCAS, J. (1971). *C. R. Acad. Sci.* 272, 1321–1324.
- MCMASTER, W. H., KERR DEL GRANDE, N., MALLET, J. H. & HUBBEL, J. H. (1969). *Compilation of X-ray Cross Sections*. UCRL 50174 Sec. II, Rev. 1. National Bureau of Standards, Washington.
- POULAIN, M., CHANTHANASINH, M. & LUCAS, J. (1977). *Mater. Res. Bull.* 12, 151–156.
- POULAIN, M. & LUCAS, J. (1970). *C. R. Acad. Sci.* 271, 822–824.
- POULAIN, M., POULAIN, M. & LUCAS, J. (1973). *J. Solid State Chem.* 8, 132–141.
- TOFIELD, B. C., POULAIN, M. & LUCAS, J. (1979). *J. Solid State Chem.* 27, 163–178.

*Acta Cryst.* (1980). B36, 2539–2545

## Die OD-Struktur von Bleisilicat $Pb_2SiO_4$ und Bleisilicat-germanat-Mischkristall $Pb_2(Si,Ge)O_4$

VON KATSUO KATO

*Mukizaishitsu Kenkyusho,\* 1-1 Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki-ken 305, Japan*

(Eingegangen am 3. April 1980; angenommen am 12. Juni 1980)

### Abstract

The lead silicate  $Pb_2SiO_4$  has a disordered structure which belongs to a family of OD structures. The structure of the member with the maximum degree of order crystallizing in the centrosymmetric triclinic space group was determined with 5881 X-ray diffraction intensities from a twinned crystal of solid solution  $Pb_2Si_{0.76}Ge_{0.24}O_4$ . The dimensions of the unit cell including eight lattice points are  $a = 39.01$  (2),  $b = 7.603$  (2),  $c = 12.265$  (3) Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 97.42$  (4),  $\gamma = 90^\circ$ ;  $Z = 32$ ,  $D_x = 7.62$  Mg m<sup>-3</sup>. The  $R$  and weighted  $R_1$  values for  $|F|^2$  were 0.151 and 0.076. The structure contains  $[(Si,Ge)_4O_{12}]^{8-}$  anions and can be described as a layer structure with structural formula  $Pb_4[(Si,Ge)_4O_{12}] \cdot Pb_4O_4$ . The crystal data of  $Pb_2SiO_4$  are  $a = 38.789$  (11),  $b = 7.567$  (2),  $c = 12.212$  (3) Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 96.78$  (3),  $\gamma = 90^\circ$ ;  $Z = 32$ ,  $D_x = 7.56$  Mg m<sup>-3</sup>. The disordered structure was refined on the basis of groupoid symmetry and 1470 observed structure factors of sharp reflections. The  $R$  and weighted  $R_1$  values were 0.100 and 0.077.

### Einleitung

Nach Billhardt (1969) existieren für  $Pb_2SiO_4$  vier Modifikationen, die in der Reihenfolge der sinkenden Herstellungstemperatur  $H$ -,  $M_1$ -,  $M_2$ - und  $T$ -Phase benannt wurden. Die von ihm durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen an einem aus der Schmelze hergestellten Kristall von  $H$ - $Pb_2SiO_4$  ergaben die Raumgruppe  $P2_1/a$  mit den Gitterkonstanten von  $a = 19,59$  (8),  $b = 3,79$  (2),  $c = 6,12$  (4) Å und  $\beta =$

$100,5$  (4)°. Die Dichte betrug  $D_m = 7,57$  (10),  $D_x = 7,53$  Mg m<sup>-3</sup> ( $Z = 4$ ). Die Existenz von äusserst schwachen diffusen Reflexen auf den stark belichteten Schwenkaufnahmen führte zur Verdopplung der eben angeführten  $b$ - und  $c$ -Achsen. Ausschmierung der Überstrukturreflexe in  $a$ -Richtung deutete auf eine ausgeprägte Fehlordnung in dieser Richtung hin. Smart & Glasser (1974) unterscheiden auch vier Modifikationen ( $H$ ,  $M'$ ,  $M$  und  $L$ ) von  $Pb_2SiO_4$ , die allerdings mit den vier obengenannten Phasen nicht vollkommen übereinstimmen.

Götz, Hoebbel & Wieker (1975a,b, 1976) untersuchten mit verschiedenen chemischen Methoden die Konstitutionen der Silicatanionen in den  $Pb_2SiO_4$ -Modifikationen. Sie vertraten die Ansicht, dass die  $M_1$ -Modifikation Cyclotetrasilicatanion  $[Si_4O_{12}]^{8-}$  enthalte, während in der  $H$ -Phase überwiegend Polysilicatanionen vorhanden seien. Smart & Glasser (1978) behaupteten dagegen, dass die Silicatanionen in den drei Phasen  $H$ ,  $M'$  und  $M$  ausschliesslich als Viererringe vorliegen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde vorerst die geordnete Struktur der  $H$ -Modifikation an einem nach (010) verzwilligten Mischkristall von  $Pb_2(Si,Ge)O_4$  bestimmt und verfeinert. Dann erfolgte die Verfeinerung der fehlgeordneten Struktur von  $H$ - $Pb_2SiO_4$  unter Berücksichtigung der partiellen Deckoperationen einer Raumgruppoidfamilie.

### Experimentelles

$Pb_2(Si,Ge)O_4$

Die untersuchten Mischkristalle wurden in einem Präparat gefunden, das eigentlich rein als

\* National Institute for Researches in Inorganic Materials.