

## Structure cristalline de $\text{Pb}_8\text{Y}_6\text{F}_{32}\text{O}$

A. DIB ET S. ALEONARD

*Laboratoire de Cristallographie du CNRS, associé à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble 166X, 38042 Grenoble Cedex, France*

Received October 14, 1985; in revised form January 2, 1986

$\text{Pb}_8\text{Y}_6\text{F}_{32}\text{O}$  crystallizes with trigonal rhombohedral symmetry (space group  $R\bar{3}$ ). The hexagonal unit cell parameters are  $a = 10,817(2)$ ,  $c = 19,942(5)$  Å,  $Z = 3$ . The crystal structure has been determined from X-ray data collected on a single-crystal diffractometer ( $\text{AgK}\alpha$  radiation). The structure has been solved by Patterson and Fourier syntheses and refined by a least-squares method. The final  $R$  value is 0,059 for 1679 independent observed reflections. The structure is strongly fluorite related. It is characterized by the presence of  $\text{Y}_6\text{F}_{36}$  clusters which occupy plane hexagonal lattice points, the stacking of which, along the  $c$  direction, in the sequence ABCABC, forms a three-dimensional framework of  $\text{Y}_6\text{F}_{36}$  clusters within a fluorite-type matrix built by the lead polyhedra.  $\text{Y}_6\text{F}_{36}$  clusters consist of an octahedral arrangement of six  $\text{YF}_8$  square antiprisms sharing corners to enclose a cuboctahedron of fluorine ions. Polyhedra formed by the two species of lead atoms derive from distorted cubes. Polyhedra surrounding  $\text{Pb}(2)$  atoms form ( $\text{Pb}_6\text{F}_{32}$ ) blocks enclosing a cube of fluorine atoms with the oxygen anion at its center. © 1986 Academic Press, Inc.

### Introduction

L'étude des systèmes  $\text{PbF}_2\text{-LnF}_3$  a conduit à l'identification de plusieurs phases solides désordonnées de type fluorine  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  et de deux phases ordonnées reliées à la fluorine auxquelles ont été attribuées les formules  $\text{Pb}_2\text{YF}_7$  et  $\text{Pb}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Sm-Lu}$ ) (1). Ces dernières pouvaient être considérées comme isotopes des phases  $\text{Sr}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$  (2) et  $\text{Ba}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$  isolées avec  $\text{Ln} = \text{Y, Ce-Lu}$  (3, 4). Elles cristallisent dans le système rhomboédrique, avec une maille multiple hexagonale de paramètres  $a \sim a_F\sqrt{2}\sqrt{7}$  et  $c \sim 2a_F\sqrt{3}$  ( $a_F =$  paramètre de la maille fluorine cubique). Pour le composé de l'yttrium,  $a = 10,817(2)$ ,  $c = 9,942(5)$  Å. Des extinctions systématiques n'étant observées que pour  $hkl$  avec  $-h + k + l = 2n + 1$ , quatre groupes spatiaux étaient possibles pour la

description structurale de ces composés:  $R3$ ,  $R\bar{3}$ ,  $R32$ , et  $R\bar{3}m$ .

L'étude structurale d'un monocristal du sel d'yttrium nous a montré qu'en fait, il correspondait à un oxyfluorure de formule  $\text{Pb}_8\text{Y}_6\text{F}_{32}\text{O}$ .

### Etude cristallographique

Des monocristaux de la phase  $\text{Pb}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$  ont été isolés à partir d'un flux de composition:  $\frac{1}{4}\text{BeF}_2 + \frac{3}{4}(\text{PbF}_2 + 0,75 \text{YF}_3)$  porté à  $700^\circ\text{C}$  pendant 8 jours et refroidi lentement jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ , avec maintien à cette température quatre à cinq jours, le mélange étant introduit dans des tubes de platine préalablement dégazés sous vide à  $300^\circ\text{C}$ , puis scellés sous argon. Les produits de départ étaient du fluorure de plomb 99,99% (Ega-Chimie), du fluorure de béryllium pur (Touzart et Matignon) maintenu à  $80^\circ\text{C}$

pour le maintenir anhydre et du fluorure d'yttrium obtenu par action de bifluorure d'ammonium sur  $Y_2O_3$  en creuset de platine couvert.

Le cristal choisi se présentait sous forme d'un petit bloc transparent de dimensions  $0,09 \times 0,09 \times 0,20$  mm.

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100 utilisant la longueur d'onde de l'argent, avec un monochromateur de graphite. Toute la sphère d'Ewald a été exploitée avec les raies  $hkl$  mesurées en balayage  $\omega$ , à la vitesse de  $0,04^\circ \text{ sec}^{-1}$ , dans un domaine angulaire de  $1,2^\circ$ . De part et d'autre de ce domaine, le fond continu a été mesuré pendant une période de 10 sec et n'ont été retenues que les intensités telles que  $I_{pic} - 2I_{pic}^{1/2} > I$  fond continu. Trois réflexions standard, mesurées toutes les deux heures, ont permis de vérifier la stabilité d'orientation du cristal.

Les 15 123 réflexions mesurées ont été corrigées du fond continu et du facteur de Lorentz-Polarisation. Du fait de la condition rhomboédrique  $-h + k + l = 3n$ , des quatre séries de réflexions  $hkil$ ,  $hik\bar{l}$ ,  $hikl$  et  $hki\bar{l}$  pouvant être observées au même angle de Bragg si  $h + 2k \neq 3n$  et  $l \neq 3n$ , seules les séries  $hkil$  et  $hik\bar{l}$  ont pu l'être. Leur classement en fonction de  $\theta$  croissant indiquant des intensités différentes pour les raies  $hkil$  et  $hik\bar{l}$ , seuls restaient possibles les deux groupes d'espace  $R3$  et  $R\bar{3}$ .

Après mise à la moyenne des réflexions équivalentes, il restait 2670 réflexions indépendantes, avec un coefficient de consistance interne de 13%. Ce coefficient élevé a pu être attribué aux fortes erreurs relatives observées sur les réflexions intenses, qui correspondaient pratiquement toutes à celles du sous-réseau fluorine. D'une part, il était à craindre que le monocristal étudié corresponde en fait à une intercroissance de la phase désordonnée cubique et de la phase ordonnée  $Pb_4Y_3F_{17}$ , comme observé par Bevan pour la tveitite (5). D'autre part,

le cristal n'étant pas une sphère, on pouvait soupçonner une influence importante de l'absorption sur les raies intenses. Aussi, comme Bevan, avons-nous éliminé les raies "fluorine" et après rejet également des réflexions telles que  $F < 2\sigma(F)$ , ce sont 1679 réflexions qui ont été utilisées pour la détermination et l'affinement de la structure de  $Pb_4Y_3F_{17}$ .

Une correction d'absorption a été effectuée en assimilant le cristal à une sphère de 0,1 mm de rayon ( $\mu R = 3,5$ ).

### Resolution et affinement de la structure

La structure cristalline a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'exploitation des données a été réalisée sur ordinateur PDP11, en utilisant les programmes SDP Enraf-Nonius, version 15. Les facteurs de structure ont été calculés à partir des facteurs de diffusion tabulés par Cromer et Waber (6). Les effets de la dispersion anormale ont été corrigés pour les trois atomes de fluor, de plomb et d'yttrium avec les coefficients  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  donnés par Cromer et Liberman (7).

Les sections de Patterson réalisées perpendiculairement à l'axe  $c$  et des synthèses de Fourier réalisées dans le groupe le moins symétrique  $R3$ , ont permis de localiser sans ambiguïté les atomes de plomb et d'yttrium sur les six positions:

Pb(1) 3(a)	0 0 z	avec	$z = 0$
Pb(2) 3(a)	0 0 z	avec	$z \sim 0,50$
Pb(3) 9(b)	x y z	avec	$x = 0,22$ $y = 0,18$ $z = 0,34$
Pb(4) 9(b)	x y z	avec	$x = 0,04$ $y = 0,23$ $z = 0,17$
Y(1) 9(b)	x y z	avec	$x = 0,47$ $y = 0,38$ $z = 0,17$
Y(2) 9(b)	x y z	avec	$x = 0,08$ $y = 0,47$ $z = 0,34$

Des affinements portant sur les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique isotropes de ces seuls atomes lourds ont conduit à un résidu cristallographique  $R = 13,2\%$ .

Mais il s'est révélé que moyennant la translation  $0\ 0\ \frac{1}{2}$ , de telles positions pouvaient être décrites dans le groupe centrosymétrique  $R\bar{3}$ , avec:

— pour le plomb, les deux positions

Pb(1):  $6(c)$ :  $0\ 0\ z$   $0\ 0\ \bar{z}$  avec  $z \sim 0,25$

Pb(2):  $18(f)$ :  $x\ y\ z$  avec  $x = 0,04$   
 $y = 0,23$   $z = 0,92$

— pour l'yttrium, la position

Y:  $18(f)$ :  $x\ y\ z$  avec  $x = 0,08$   
 $y = 0,47$   $z = 0,08$

Des affinements portant encore sur les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique isotropes de ces seuls atomes lourds ont conduit à un résidu cristallographique peu différent du précédent:  $R = 13,6\%$ .

Des synthèses de Fourier-Différence ont alors permis de localiser 96 atomes de fluor, 90 sur cinq sites  $18(f)$  et 6 sur un site  $6(c)$ . Pour vérifier la formule  $6[\text{Pb}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}]$ , il restait encore à situer 6 atomes de fluor. Or, à ce niveau, une Fourier-Différence n'a révélé que la présence d'un seul pic en  $0\ 0\ 0$  (position  $3(a)$ ), qui ne permet de loger que trois anions dans la structure.

Deux possibilités étaient alors à envisager:

(1) soit considérer que ce sont bien des atomes de fluor, moyennant la substitution d'une atome d'yttrium sur six par un atome de plomb;

(2) soit considérer que ce sont des atomes d'oxygène de même facteur de diffusion que le fluor, mais dont la charge de deux électrons permet d'équilibrer la formule.

Les positions trouvées pour tous les atomes situent ceux d'yttrium aux centres d'antiprismes de fluor.

(1) Bien que cet environnement semble caractéristique de l'yttrium et des lanthanides, les éléments bivalents occupant en générale des polyèdres beaucoup plus irréguliers et complexes, il a d'abord été envisagé que le cristal étudié était un fluorure, mais de formule  $3[\text{Pb}_8\text{Y}_5\text{PbF}_{33}]$ , avec substitution d'un atome d'yttrium sur cinq par du plomb. La possibilité d'une telle substitution a en effet aussi été avancée par Bevan pour décrire la structure de la tveitite (5). Des affinements ont permis de préciser la position et les facteurs de température des ions formant la charpente  $3[\text{Pb}_8\text{Y}_5\text{PbF}_{32}]$  de la structure. L'anion supplémentaire était toujours observé à la même position  $(0\ 0\ 0)$ , mais le résidu cristallographique n'est pas descendu au-dessous de  $7,9\%$ .

(2) Il a alors été envisagé que les antiprismes n'étaient occupés que par l'yttrium et que le cristal étudié correspondait à la formule  $3[\text{Pb}_8\text{Y}_6\text{F}_{32}\text{O}]$ . Après introduction des trois atomes d'oxygène, une dernière série d'affinements a conduit au facteur  $R = 5,9\%$ , moyennant une correction d'extinction secondaire  $g = 0,211 \times 10^{-7}$ . Les ellipsoïdes de vibration thermique se sont révélés définis pour tous les atomes et une synthèse de Fourier-Différence vérifiait l'absence de tout pic résiduel significatif.

(3) Un calcul de valences électrostatiques selon les deux méthodes de Donnay et Allmann (8) et Zachariasen (9) [relation  $D(s) = D(1) - B \ln S$  avec  $B = 0,4$  et  $D(1)$  égal respectivement à 2.012, 2.10 et 1.90 pour les liaisons Pb-F, Pb-O, et Y-F] permet de confirmer que l'anion supplémentaire est bien de l'oxygène.

En effet, tous les sites fluorés de la charpente  $[\text{Pb}_8\text{Y}_6\text{F}_{32}]$  présentent un bilan de charge proche de la valeur idéale de 1. Par contre, pour l'anion supplémentaire, le bilan de charge trouvé  $[0,92-0,95]$  correspondait soit à celui d'un atome de fluor, soit seulement à la moitié de la charge d'un atome d'oxygène. Or la situation de cet an-

TABLEAU I  
COORDONNÉES RÉDUITES ET FACTEURS  
D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPES  $B_{\text{eq}}^a$

Atomes	Sites	$x(\pm\sigma)$	$y(\pm\sigma)$	$z(\pm\sigma)$	$B_{\text{eq}}(\pm\sigma)$ ( $\text{\AA}^2$ )
Pb(1)	6(c)	0	0	0,26121(3)	1,37(8)
Pb(2)	18(f)	0,22784(4)	0,19146(4)	0,08341(2)	1,8634(3)
Y	18(f)	0,08649(8)	0,47275(8)	0,08209(4)	1,1817(7)
F(1)	18(f)	0,0357(7)	0,2525(7)	0,0414(4)	1,710(7)
F(2)	18(f)	0,4309(7)	0,1386(7)	0,1161(3)	1,342(6)
F(3)	18(f)	0,4751(6)	0,3940(6)	0,0365(3)	1,421(6)
F(4)	18(f)	0,2959(7)	0,5008(7)	0,0509(4)	2,158(8)
F(5)	18(f)	0,1255(9)	0,3621(9)	0,1679(4)	2,869(8)
F(6)	6(c)	0	0	0,1358(7)	1,26(1)
O	3(a)	0	0	0	2,10(3)

<sup>a</sup> Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses. Les  $B_{\text{eq}}$  ont été calculés selon la formule:  $B_{\text{eq}} = (8\pi^2/3) (U_{11} + U_{22} + U_{33})$ .

ion, qui se trouve à l'intérieur d'un cube d'atomes de fluor (fig. 13) est comparable à celle des atomes de fluor observés, par plusieurs auteurs, à l'intérieur de cavités cuboctaédriques  $\text{F}_{12}[\text{PbZr}_6\text{F}_{22}\text{O}_2$  (10),  $\text{Cs U}_6\text{F}_{25}$  (11)], atomes de fluor pour lesquels a toujours été trouvée une charge égale à la moitié de la charge idéale. Ces anions se trouvent en effet soumis, de la part des anions qui les enserrant, à des répulsions dont il n'est pas tenu compte dans les calculs.

Il ne fait donc aucun doute que le cristal

étudié ne correspond pas à la formule  $\text{Pb}_8\text{Y}_6\text{F}_{34}$ , mais  $\text{Pb}_8\text{Y}_6\text{F}_{32}\text{O}$ .

Les positions atomiques, les facteurs de température, les caractéristiques des ellipsoïdes de vibration thermique, les distances interatomiques et les angles des principales liaisons sont indiqués dans les tableaux I à IV. La liste des facteurs de structure observés et calculés peut être fournie par les auteurs sur demande.

### Description de la structure

La structure se décrit par l'empilement, perpendiculairement à  $\bar{c}$ , de six plans cationiques de cotes  $z = 0,08; 0,25; 0,42; 0,58; 0,74; \text{ et } 0,92$ . Ces six plans sont représentés sur les figures 1 à 6.

Dans chacun des plans, les cations sont aux noeuds de réseaux hexagonaux dont la superposition se fait selon la séquence ABCABC caractéristique du réseau cationique de la fluorine.

Comme le montrent les figures 7a et b, les antiprismes occupés par l'yttrium dérivent d'un cube défini par des atomes de fluor, dont la face opposée à ABCD a tourné d'environ  $45^\circ$  dans son plan en EFGH. Ces deux faces sont des carrés assez peu déformés.

TABLEAU II

FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE ( $\beta_{ij} \times 10^4$ ) DONNÉS PAR L'EXPRESSION  $\exp[\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl]^a$

Atomes	Sites	$\beta_{11}(\pm\sigma)$	$\beta_{22}(\pm\sigma)$	$\beta_{33}(\pm\sigma)$	$2\beta_{12}(\pm\sigma)$	$2\beta_{13}(\pm\sigma)$	$2\beta_{23}(\pm\sigma)$
Pb(1)	6(c)	36,3(4)	36,3(4)	7,9(1)	36,3(4)	0	0
Pb(2)	18(f)	56,4(3)	58,2(3)	9,8(1)	67,8(4)	11,8(2)	11,8(2)
Y	18(f)	37,2(5)	33,0(4)	6,7(1)	41,2(6)	6,5(4)	6,1(4)
F(1)	18(f)	58(5)	41(5)	10(1)	46(7)	7(5)	3(4)
F(2)	18(f)	44(5)	30(4)	9(1)	14(7)	1(4)	-2(4)
F(3)	18(f)	37(4)	47(4)	8(1)	43(6)	-11(4)	-4(4)
F(4)	18(f)	49(5)	79(6)	12(1)	63(8)	1(5)	8(5)
F(5)	18(f)	99(7)	116(8)	7(1)	130(10)	-19(5)	4(5)
F(6)	6(c)	52(11)	52(11)	12(2)	52(11)	0	0
O	3(a)	74(30)	74(30)	26(8)	74(30)	0	0

<sup>a</sup> Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses.

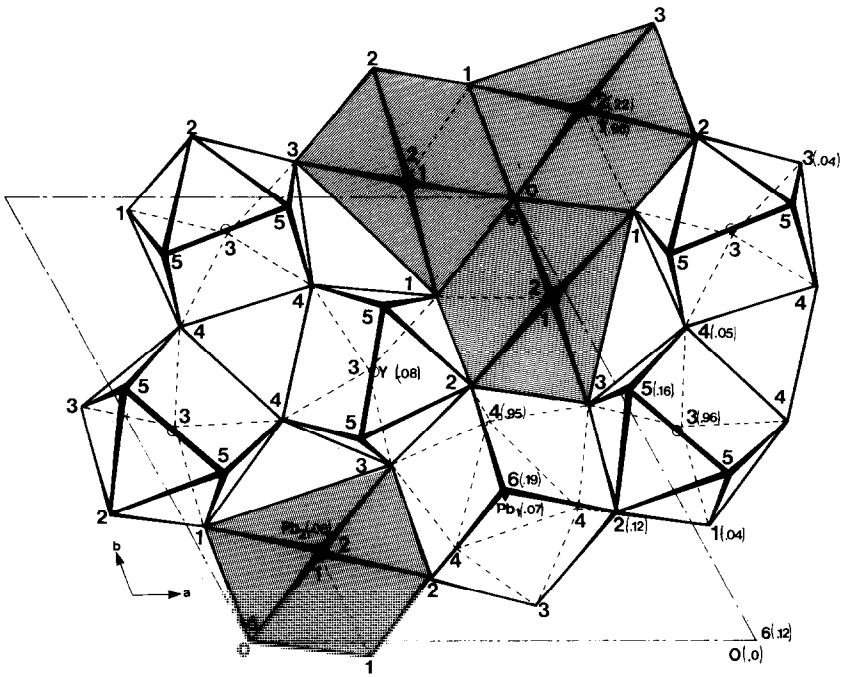


FIG. 1. Projection (0001) de la structure de  $\text{Pb}_8\text{Y}_6\text{F}_{32}\text{O}$  (cations à la cote  $Z = 0,08$ ).

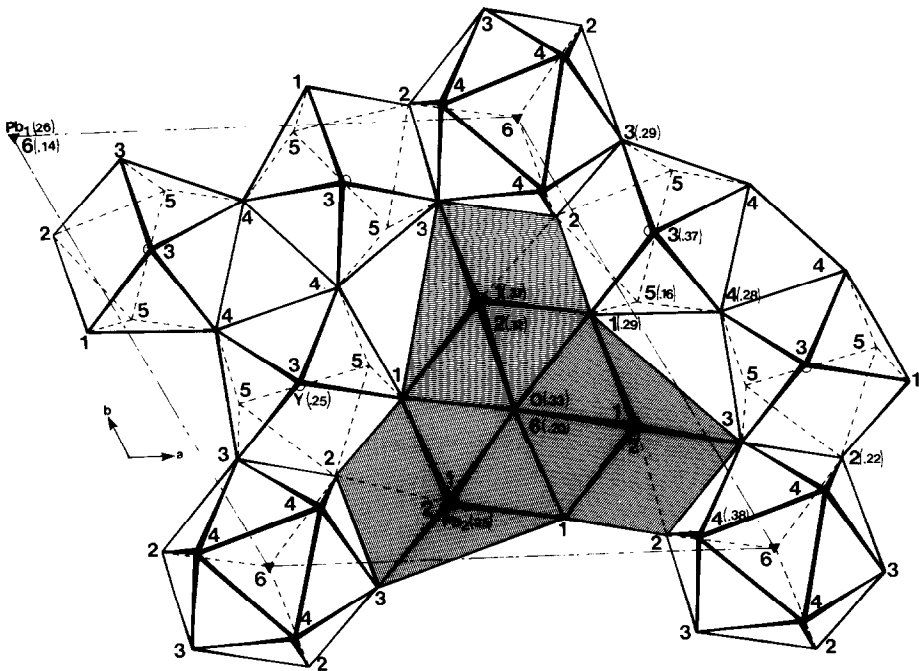


FIG. 2. Projection (0001) de la structure de  $\text{Pb}_8\text{Y}_6\text{F}_{32}\text{O}$  (cations à la cote  $Z = 0,25$ ).

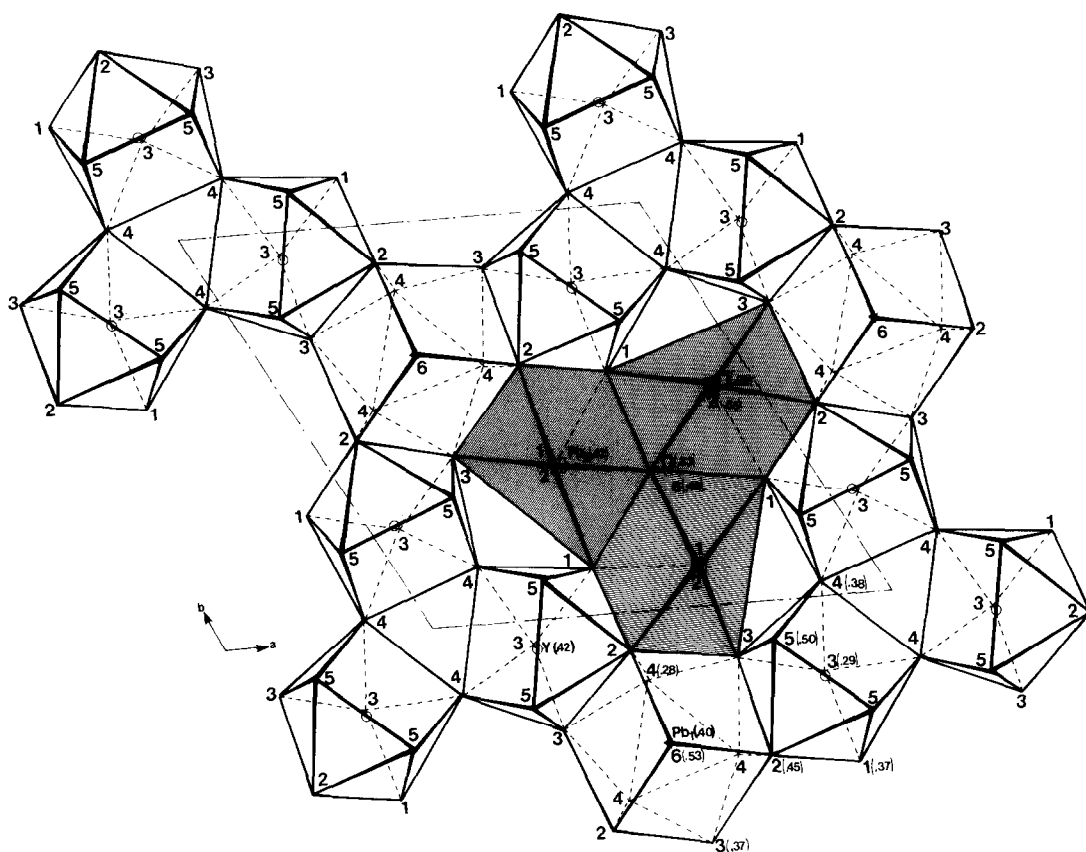


FIG. 3. Projection (0001) de la structure de  $\text{Pb}_8\text{Y}_6\text{F}_{32}\text{O}$  (cations à la cote  $Z = 0,42$ ).

Comme généralement observé, la face ayant tourné,  $EFGH$ , a les plus grandes dimensions, mais elle est légèrement plus proche de l'yttrium que la face  $ABCD$  [distances moyennes  $\text{Y}-\text{F}$ : 2,231(7) et 2,337(7) Å].

Dans chaque plan, ces antiprismes se groupent par trois, par mise en commun de leurs sommets  $G$  et  $H$ . Les groupements ( $\text{Y}_3\text{F}_{21}$ ) ainsi formés sont à leur tour liés entre eux par l'intermédiaire de polyèdres  $[\text{Pb}(1)-\text{F}_{10}]$  qui partagent trois de leurs arêtes avec celles de trois groupements ( $\text{Y}_3\text{F}_{21}$ ).

Les polyèdres  $[\text{Pb}(1)-\text{F}_{10}]$ , (figures 8a et b), dérivent d'un cube  $ABCDEFGH$  dont le

sommet  $H$  est remplacé par la face triangulaire formée par les trois atomes  $\text{F}(4)$ . Les trois faces conservées du cube sont relativement peu déformées (distances  $\text{F}-\text{F}$  comprises entre 2,77 et 3,01 Å, angles compris entre 87 et 92°). Les trois distances  $\text{Pb}(1)-\text{F}(4)$  de 2,94 Å, sont nettement supérieures à la moyenne des sept autres ( $\sim 2,54$  Å).

La charpente bidimensionnelle formée par la liaison des groupements  $\text{Y}_3\text{F}_{21}$  et des polyèdres  $\text{Pb}(1)-\text{F}_{10}$  présente alors de grosses cavités dans lesquelles se logent des groupements compacts de trois polyèdres de coordination du plomb:  $[\text{Pb}(2)-\text{F}_7\text{O}]$  si l'on ne considère que les distances

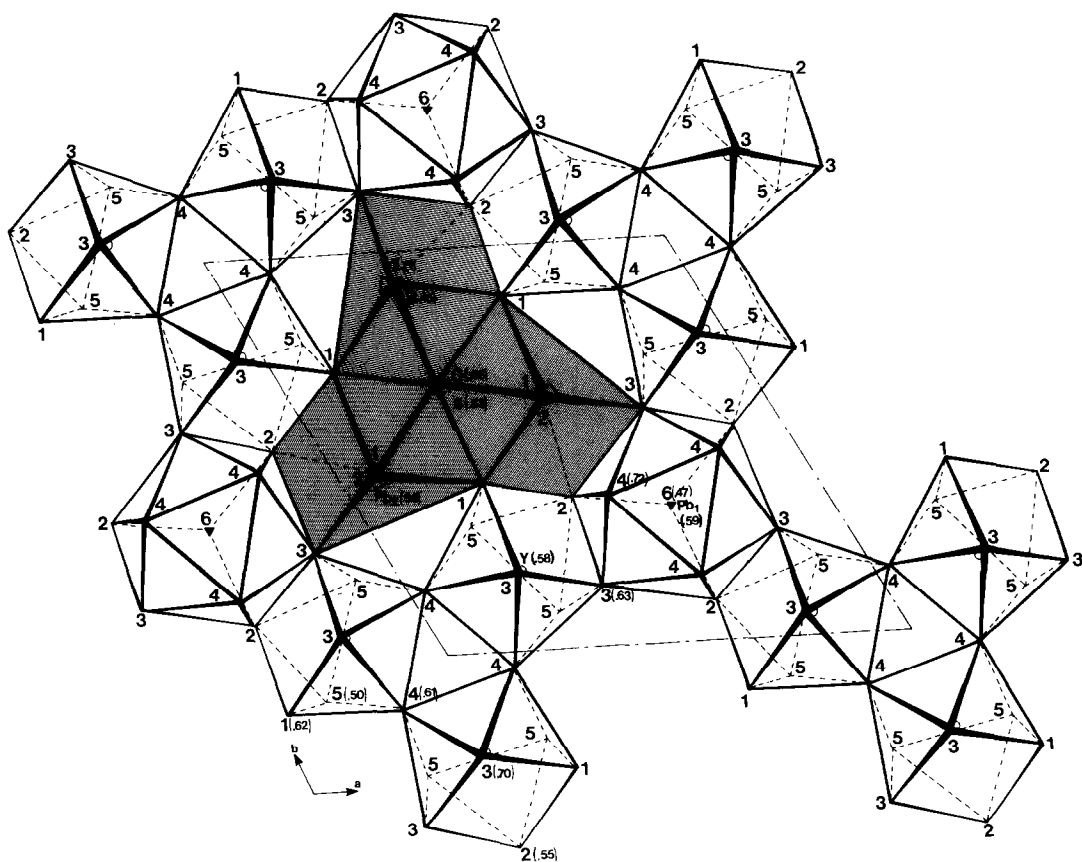


FIG. 4. Projection (0001) de la structure de  $\text{Pb}_8\text{Y}_6\text{F}_{32}\text{O}$  (cations à la cote  $Z = 0,58$ ).

$\text{Pb-X} < 3 \text{ \AA}$  ou  $[\text{Pb}(2)\text{-F}_{10}\text{O}]$  si l'on tient compte de trois distances  $[\text{Pb-F}(4)]$  et  $[\text{Pb-F}(5)]$  comprises entre 3 et 3,15  $\text{\AA}$ .

Ces polyèdres (figures 9a et b), beaucoup plus complexes, dérivent eux aussi d'un cube dont ils ont gardé les trois faces  $ABCD$  (figure 9b1),  $ABFE$  et  $BCGF$  (figure 9b2). Ces faces sont assez déformées: distances  $\text{F-F}$  comprises entre 2,60 et 3,19  $\text{\AA}$  et angles compris entre 86 et 94°. L'éloignement du sommet  $H$  a transformé l'ensemble des trois autres faces en un demi icososaèdre  $DIGFEJH$  qui vient se greffer sur le demi-cube délimité par les sommets  $ABCDEFG$ .

Trois polyèdres mettent en commun leurs deux faces triangulaires  $\text{F}(1)\text{-O-F}(6)$  pour former des groupements  $[\text{Pb}_3\text{F}_{16}\text{O}]$ .

Lors de l'empilement des plans cationiques, deux groupements  $[\text{Y}_3\text{F}_{21}]$  appartenant à deux plans adjacents mettent en commun leurs sommets  $\text{F}(5)$  (superposition des figures 1 et 2, 3 et 4, 5 et 6) et forment des entités  $\text{Y}_6\text{F}_{36}$  qui, comme l'a proposé Bevan (5), seraient les unités de base de toute surstructure fluorine excédentaire en anions. Ce groupement est effectivement directement relié au motif  $\text{Ca}_6\text{F}_{32}$  de la fluorine. Il se forme par rotation d'environ 45° dans leur plan des faces internes des six cubes  $\text{CaF}_8$  entourant le cube anionique vide central (figure 10a). Celui-ci se transforme alors en cavité  $\text{F}_{12}$  (figure 10b), sur laquelle sont greffés les six antiprismes de terres rares. Ces groupements  $\text{Y}_6\text{F}_{36}$ , qui

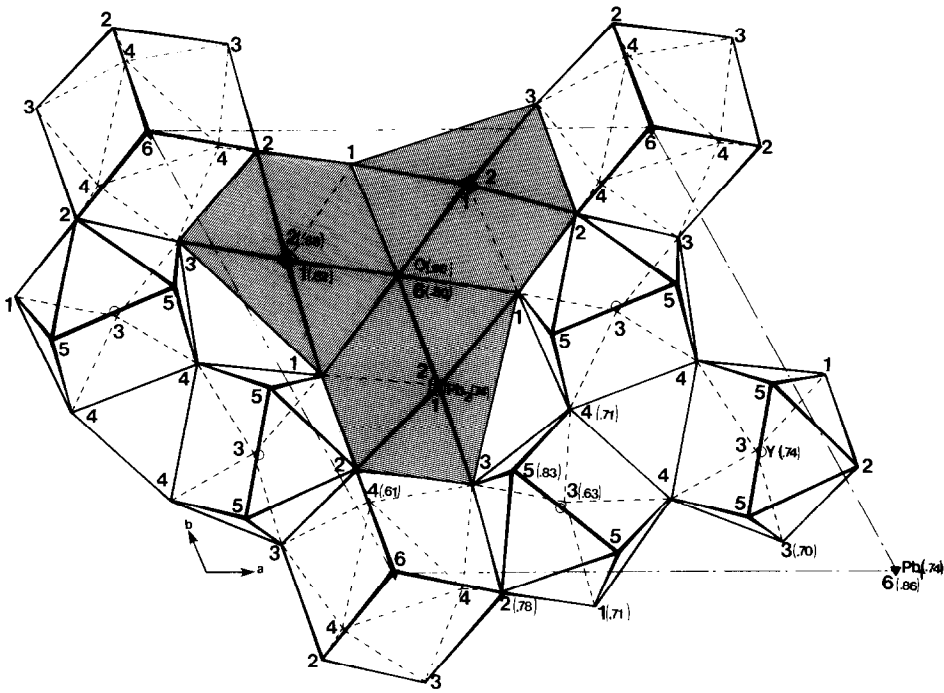


FIG. 5. Projection (0001) de la structure de  $Pb_8Y_6F_{32}O$  (cations à la cote  $Z = 0,74$ ).

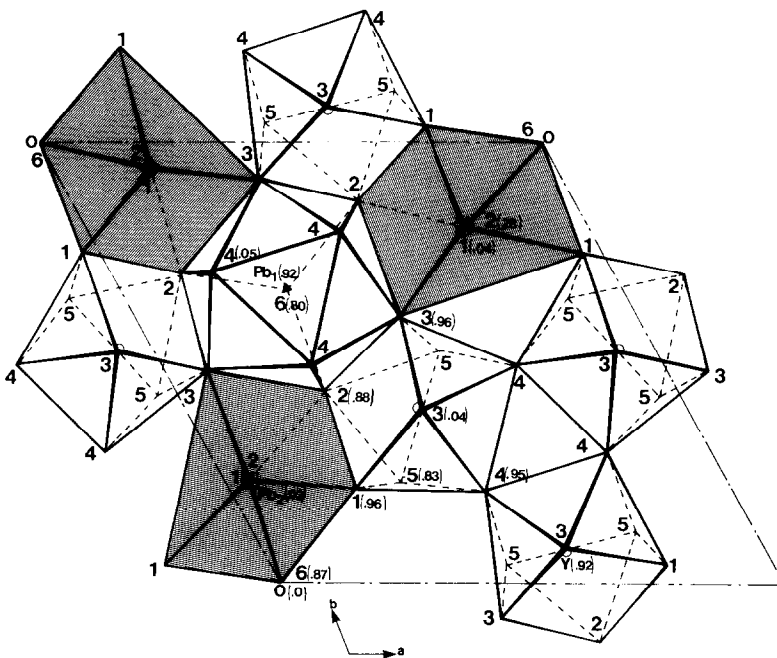


FIG. 6. Projection (0001) de la structure de  $Pb_8Y_6F_{32}O$  (cations à la cote  $Z = 0,92$ ).



TABLEAU III  
AXES PRINCIPAUX DES ELLIPSOÏDES DE VIBRATION  
THERMIQUE<sup>a</sup>

Atomes	$u$	$\theta_a$	$\theta_b$	$\theta_c$
Pb(1)	0,127	149	29	90
	0,127	59	61	90
	0,126	90	90	0
Pb(2)	0,175	66	62	60
	0,144	150	30	93
	0,126	107	102	30
Y	0,138	56	74	57
	0,113	146	35	72
	0,106	93	120	38
F(1)	0,167	24	108	68
	0,140	114	59	32
	0,132	90	36	113
F(2)	0,166	162	44	97
	0,110	75	46	84
	0,148	70	60	122
F(3)	0,143	131	32	63
	0,103	48	99	44
	0,194	106	22	72
F(4)	0,154	98	104	22
	0,143	18	107	77
	0,229	75	45	92
F(5)	0,202	27	131	112
	0,095	68	104	22
	0,157	90	90	0
F(6)	0,152	147	27	90
	0,152	57	62	90
	0,231	90	90	0
O	0,181	148	28	90
	0,181	58	62	90

<sup>a</sup>  $U^2$  = carrés moyens des amplitudes de vibration thermique ( $\text{\AA}^2$ ) le long des axes principaux des ellipsoïdes;  $\theta_a$ ,  $\theta_b$ ,  $\theta_c$ : angles ( $^\circ$ ) avec les axes cristallographiques  $a$ ,  $b$ ,  $c$ .

conservent l'enveloppe extérieure du motif  $\text{Ca}_6\text{F}_{32}$ , s'intègrent facilement dans toute matrice fluorine et leur présence permet l'introduction de quatre atomes de fluor supplémentaires pour six cations substitués.

Les groupement  $\text{Y}_6\text{F}_{36}$  se répartissent aux noeuds de réseaux plans hexagonaux, dont la superposition selon la séquence ABC permet aux groupements d'une couche de mettre en commun leurs trois arêtes F(3)-F(3) avec celles de trois

TABLEAU IV  
PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES (EN  $\text{\AA}$ )

Environnement de Pb(1)		Environnement de Pb(2)			
Pb(1)-	F(2)	2,521(7) $\times$ 3	F(1)	2,615(9)	
	(1)	(1)		2,542(9)	
	F(3)	2,566(8) $\times$ 3		2,507(7)	
	F(4)	2,943(9) $\times$ 3		2,615(8)	
	(1)	(1)	F(2)	2,666(7)	
	F(6)	2,50(1)			
Environnement de Y		Environnement de O			
Y-	F(1)	2,309(7)	Pb(2)-	F(3)	2,640(5)
	F(2)	2,334(6)		F(4)	3,115(9)
	F(3)	{ 2,335(1)		F(5)	{ 3,086(11)
	{ 2,371(7)	{ 3,077(7)			
	F(4)	{ 2,219(9)		F(6)	2,521(6)
{ 2,256(7)	O	2,8348(3)			
F(5)	{ 2,248(9)	Environnement de O			
{ 2,215(11)		Pb(2)	2,8348(3) $\times$ 6		
		F(1)	2,690(8) $\times$ 6		
		F(6)	2,712(14) $\times$ 2		

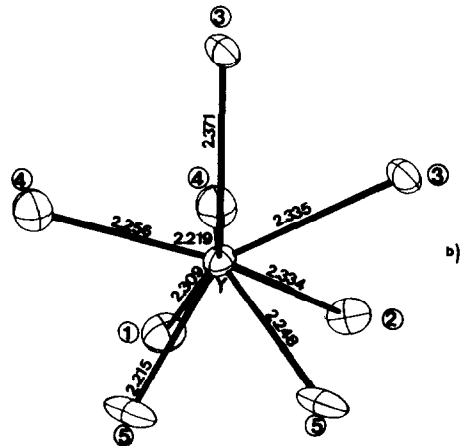
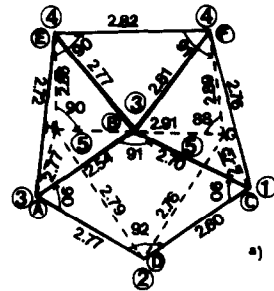


FIG. 7. Environnement fluoré de l'atome Y, avec les distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) et quelques angles ( $^\circ$ ).

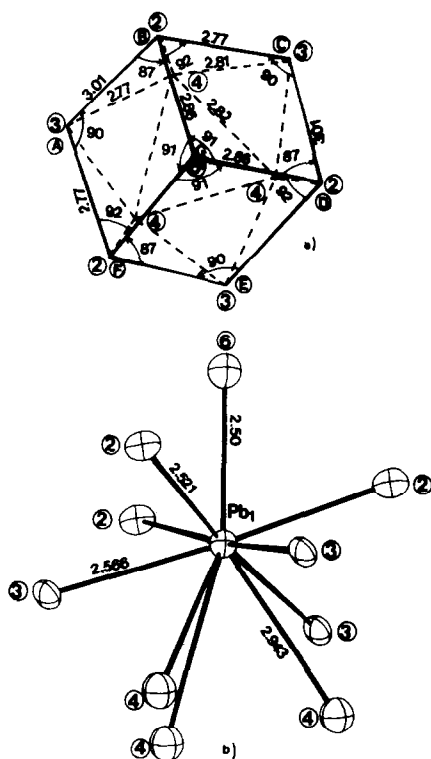


FIG. 8. Environnement fluoré de l'atome Pb(1), avec les distances interatomiques (Å) et quelques angles (°).

groupements de la couche adjacente (figures 2 et 3, 4 et 5, 6 et 7). Ils forment alors le réseau tridimensionnel reproduit sur la figure 11.

Cet enchaînement tridimensionnel est tel que les groupements  $[\text{Pb}_3\text{F}_{16}\text{O}]$  de deux couches adjacentes forment des blocs compacts de six polyèdres de coordination du plomb greffés sur les faces d'un cube anionique vide au centre duquel se loge l'atome oxygène (figure 12) avec l'environnement représenté sur la figure 13. Si l'on assimile les polyèdres environnant Pb(2) à des cubes de sommets  $ABCDEFGH$  (figure 12), ces groupements ont la formule  $\text{Pb}_6\text{F}_{32}$  du motif fluorine.

## Discussion

La charpente  $\text{Pb}_{24}\text{Y}_{18}\text{F}_{96}$  se révèle identi-

que à la charpente  $\text{Nd}_{42}\text{Cl}_{96}$  du composé  $\text{Nd}_{24}^{2+}\text{Nd}_{18}^{3+}\text{Cl}_{96}\text{O}_3$  étudié par Löchner (12). Mais apparemment, en fin d'affinement, des synthèses de Fourier-Différences n'ont pas permis à l'auteur de localiser les atomes d'oxygène. Il les a placés au centre de la cavité cuboctaédrique des groupements  $\text{Nd}_6\text{Cl}_{36}$ , uniquement parce que les douze atomes de chlore qui la délimitent présentaient des vibrations thermiques plus importantes que celles des deux autres atomes de chlore (environ  $2,5 \text{ \AA}^2$  au lieu d'approximativement  $1,6 \text{ \AA}^2$ ).

Il en est également ainsi pour les fluors F(4) et surtout F(5) qui délimitent la cavité  $\text{F}_{12}$  des groupements  $\text{Y}_6\text{F}_{36}$  de  $\text{Pb}_8\text{Y}_6\text{F}_{32}\text{O}$  (tableau I). A priori, le centre  $X$  de cette cavité pourrait effectivement être occupé soit par de l'oxygène, soit par du fluor (distances  $Y-X \sim 3 \text{ \AA}$ ,  $X-F(4) \sim 2,87 \text{ \AA}$ ,  $X-F(5) \sim 2,80 \text{ \AA}$ ). Mais un calcul de valences électrostatiques indiquait, pour l'anion  $X$ , un bilan de charge compris entre 0 et 0,144 électron d'après la méthode de Donnay et Allmann et 0,384 électron d'après la méthode de Zachariasen. A priori, ce bilan serait trop faible pour que l'anion  $X$  puisse même correspondre à un atome de fluor. Des affinements conduisent également à attribuer à un tel anion des facteurs de température de l'ordre de 20 à 25  $\text{Å}^2$ , indiquant donc la non-occupation d'une tel site.

Le cristal étudié répond donc bien à la formule  $\text{Pb}_{24}\text{Y}_{18}\text{F}_{96}\text{O}_3$  avec une charpente identique à celle du composé  $\text{Nd}_{24}^{2+}\text{Nd}_{18}^{3+}\text{Cl}_{96}\text{O}_3$ , mais avec l'atome d'oxygène au centre de la cavité cubique  $\text{F}_8$  enserrée par les groupements  $[\text{Pb}(2)_6\text{F}_{32}]$ .

Si, au départ, la formule  $\text{Pb}_8\text{Y}_6\text{F}_{34}$  a été attribuée au cristal étudié, c'est qu'à priori il semblait être isotype de  $\text{Sr}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$  et des composés  $\text{Ba}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$  isolés par Greis avec  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ce-Lu} (2, 4)$ . Il présente effectivement les caractéristiques cristallographiques de ces phases, mais également celles des phases  $\text{Ca}_9\text{Ln}_5\text{F}_{33}$  isolées par Lechtenböhmer et Greis (13). Selon ces auteurs,

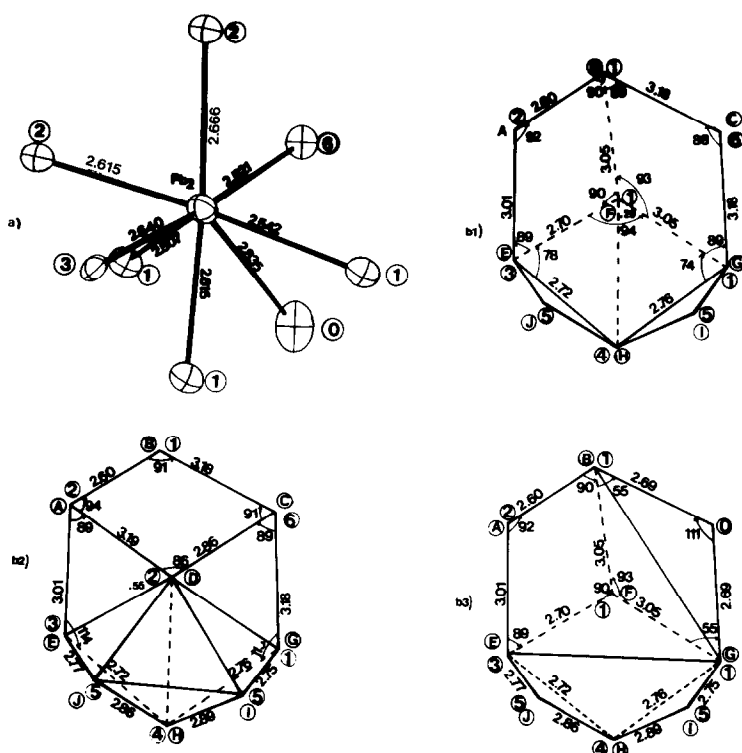


FIG. 9. Environnement fluoré de l'atome Pb(2), avec les distances interatomiques (Å) et quelques angles (°): (b1) partie supérieure, (b2) partie inférieure, et (b3) partie inférieure avec O.

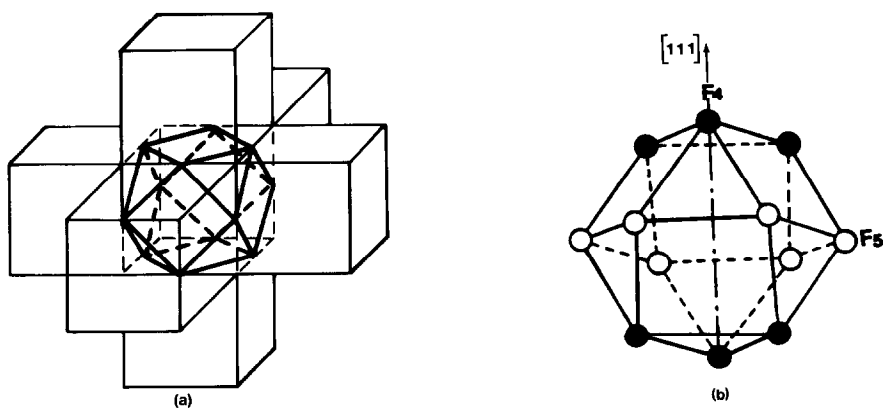


FIG. 10. (a) Motif  $\text{Ca}_6\text{F}_{32}$  et (b) cavité  $\text{F}_{12}$ .

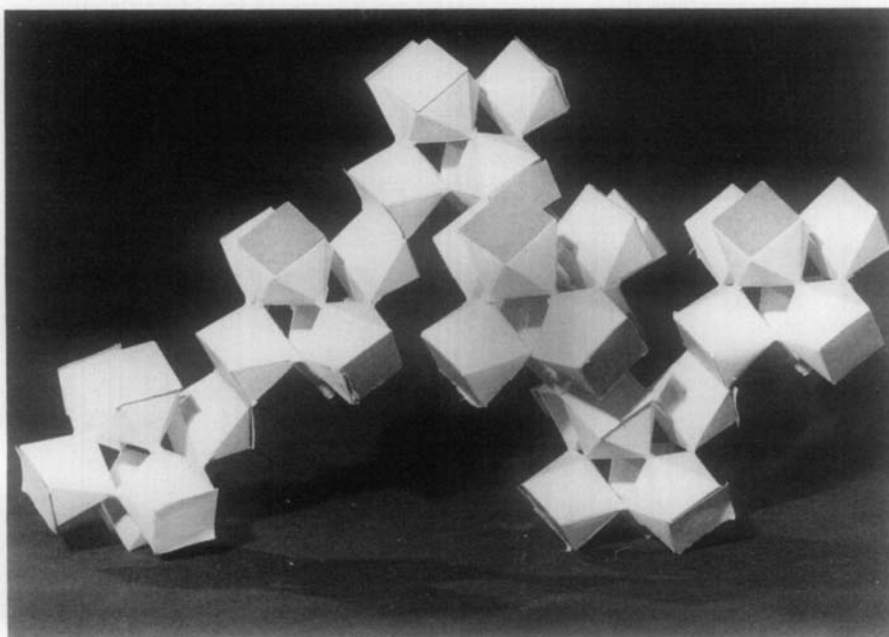


Fig. 11. Réseau tridimensionnel formé par les groupements  $\text{Y}_6\text{F}_{36}$ .

ces deux dernières appartiendraient respectivement aux deux séries  $M_nX_{2n+6}$  et  $M_nX_{2n+5}$ . La résolution de la structure de composés appartenant à la série  $M_nX_{2n+5}$ :  $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$  ( $n = 13$ ) (14),  $\text{Ca}_9\text{Y}_5\text{F}_{33}$  ( $n = 14$ ) (13), et  $\text{Ca}_{14}\text{Y}_5\text{F}_{43}$  ( $n = 19$ ) (5) semble indiquer la présence d'un atome supplémentaire au centre des cavités cuboctaédriques  $\text{F}_{12}$ . Ils seraient donc caractérisés par la présence d'entités  $\text{Ln}_6\text{F}_{37}$  [ $M = \text{Ln}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\frac{1}{5}(\text{Ca}, \text{Y}_5)$ ], permettant l'introduction de cinq atomes de fluor supplémentaires pour six cations substitués dans une matrice  $\text{MF}_2$ . Aussi, pour la série  $M_nX_{2n+6}$ , Frit et Laval (10) ont-ils émis l'hypothèse de la présence possible de deux atomes de fluor supplémentaires dans la cavité  $\text{F}_{12}$ , donc de la formation d'entités  $\text{M}_6\text{F}_{38}$  qui semblent effectivement exister dans le composé  $\text{CsU}_6\text{F}_{25}$  [ $M = \text{Ln}$ ,  $\text{U}$ ], avec toutefois une distance  $\text{F}-\text{F}$  anormalement courte de 2,1 Å (11).

Si comme nous l'avons déjà indiqué, un

anion supplémentaire peut effectivement se loger dans la cavité cuboctaédrique  $\text{F}_{12}$  de  $\text{Pb}_8\text{Y}_6\text{F}_{32}\text{O}$ , l'introduction de deux anions supplémentaires conduirait elle aussi à des distances  $\text{F}-\text{F}$  trop courtes.

En fait, Löchner (12) émettait des doutes en ce qui concerne la formulation des composés  $\text{Ba}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17} = \text{Ba}_8\text{Ln}_6\text{F}_{34}$ , qui, selon lui, seraient plutôt susceptibles de correspondre à la formule  $\text{Ba}_8\text{Ln}_6\text{F}_{32}\text{O}$ . Il existe également des doutes en ce qui concerne la formule de la tveitite:  $\text{Ca}_{14}\text{Y}_5\text{F}_{43}$ ,  $\text{Ca}_{13}\text{Y}_6\text{F}_{42}\text{O}$ , ou  $\text{Ca}_{13,89}\text{Y}_{5,07}\text{F}_{43}$ , avec la possibilité pour les "clusters"  $\text{M}_6\text{F}_{37}$  de contenir un atome de calcium pour 5 atomes d'yttrium.

Comme rien, à priori, ne s'oppose à l'existence de fluorures  $\text{Pb}_8\text{Ln}_6\text{F}_{34}$ , nous avons essayé d'améliorer nos conditions de synthèse en vue d'obtenir des fluorures exempts d'oxygène, en particulier en retraisant tous les produits de départ au bifluorure d'ammonium avant leur intro-

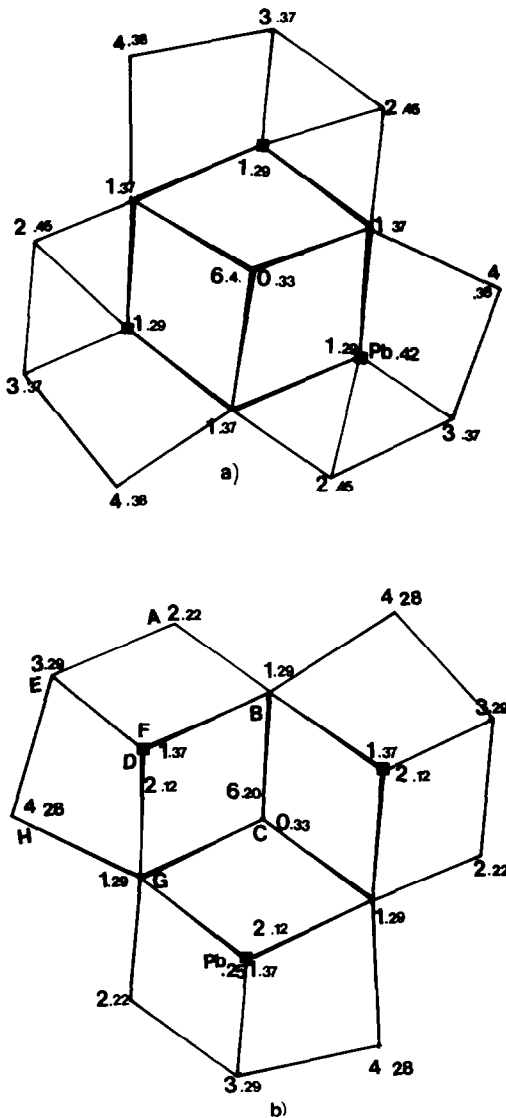


FIG. 12. Groupements  $Pb_3F_{16}O$ : (a) couche supérieure et (b) couche inférieure.

duction dans des tubes de platine dégazés sous vide à  $600^\circ C$ . Nous nous proposons d'étudier un monocristal obtenu dans ces nouvelles conditions, et dans lequel, s'il correspond à la formule attendue, soit  $Pb_8Y_6F_{32}F'_2$ , devrait pouvoir être précisée la position des deux atomes  $F'$ .

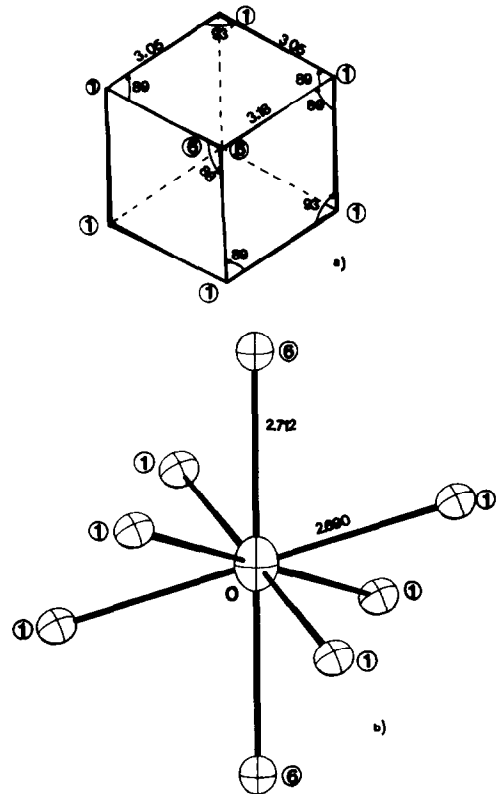


FIG. 13. Cube anionique occupé par l'oxygène.

## References

1. A. DIB, S. ALÉONARD, ET M. T. ROUX, *J. Solid State Chem.* **52**, 292 (1984).
2. O. GREIS, Non publié, 1981.
3. O. GREIS ET M. KIESER, *J. Less-Common Met.* **75**, 119 (1980).
4. M. KIESER ET O. GREIS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **469**, 164 (1980).
5. D. J. M. BEVAN, J. STRÄHLE, ET O. GREIS, *J. Solid State Chem.* **44**, 75 (1982).
6. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
7. D. T. CROMER ET D. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
8. G. DONNAY ET R. ALLMANN, *Am. Mineral.* **55**, 1003 (1970).
9. W. H. ZACHARIASEN, *J. Less-Common Met.* **62**, 1 (1978).
10. J. P. LAVAL, Thèse, Soutenue le 25 avril 1984 à Limoges, France.

11. G. BRUNTON, *Acta Crystallogr. Sect. B* **27**, 245 (1971).
12. U. LÖCHNER, Thèse, Soutenue en 1980, Karlsruhe Universität, RFA.
13. C. LECHTENBÖHMER ET O. GREIS, *J. Less-Common Met.* **61**, 177 (1978).
14. J. H. BURNS, R. D. ELLISON, ET H. A. LEVY, *Acta Crystallogr. Sect. B* **24**, 230 (1968).