

## Structure cristalline de CsYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub>: Composés isotypes

S. ALÉONARD, M.TH. ROUX, ET B. LAMBERT

*Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 166 X, 38042 Grenoble Cédex, France*

Received April 24, 1981; in final form July 30, 1981

Cesium ytterbium fluoride CsYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> crystallizes in the monoclinic system, with parameters  $a = 4.2893(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.7437(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.196(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $Z = 2$  and space group  $Pc$ . The structure has been solved by three-dimensional Patterson and Fourier syntheses and refined by a least-squares method. For 1406 independent reflections recorded on an automatic four-circle diffractometer ( $\lambda \text{AgK}\alpha$ ), the final  $R$  value is 0.031 ( $R_w = 0.034$ ). Three edge-sharing pentagonal bipyramids surrounding three ytterbium atoms form Yb<sub>3</sub>F<sub>17</sub> groups and the structure is described by the superposition, according to the sequence AAA . . . of identical sheets of edge- and corner-sharing Yb<sub>3</sub>F<sub>17</sub> groups. In these sheets, Yb atoms are located at the lattice points of a pseudo-hexagonal network. The nonoccupancy of some of these lattice points creates tunnels, perpendicular to the sheets, in which cesium atoms are located. Lattice parameters of isotypic compounds are given.

### Introduction

Des composés de formule  $M Ln_3 F_{10}$  se forment dans de nombreux systèmes  $MF-LnF_3$  avec  $M = K$  et  $Rb$ ,  $Ln = Y$ ,  $La \rightarrow Lu$ . Mais, à notre connaissance, avec le césium, l'existence de tels composés n'a jamais été signalée jusqu'ici. En particulier, ils n'apparaissent pas dans les diagrammes de phases établis avec les sels d'holmium (1), de dysprosium (2), de gadolinium (3), d'euporium (4), de samarium (5), de praséodyme (6), et de cérium (7).

Par contre, l'établissement du diagramme d'équilibre du système  $CsF-YbF_3$  par analyse thermique différentielle et contrôle des phases par diffraction X (8) a mis en évidence l'existence du composé  $CsYb_3F_{10}$ . Il se forme dès 850°C par chauffage du mélange  $CsF_4 \cdot 3YbF_3$  et présente une fusion congruente à 1140°C.

Des monocristaux ont pu être isolés à partir d'un mélange  $26CsF-74YbF_3$  refroidi lentement (4°/heure) de 1200°C à 980°C et maintenu 15 jours à 980°C. L'examen d'un monocristal à la chambre de Weissenberg indique une maille orthorhombique, de constantes affinées sur poudre:  $a = 4,289_3$ ,  $b = 6,743_7$ ,  $c = 16,196_3 \text{ \AA}$  ( $Z = 2$ ) et trois groupes spatiaux possibles:  $Pmc2_1$ ,  $P2cm$  et  $Pmcm$ .

### Conditions expérimentales

Le cristal choisi se présentait sous forme d'un prisme droit de section  $0,079 \times 0,079$  mm que nous avons coupé de façon à réaliser un petit cube d'environ 0,08 mm de côté.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique Nonius CAD4, dans les conditions suivantes: anti-

cathode d'argent, monochromateur de graphite, balayage  $\omega$ - $2\theta$ , angle de balayage  $2^\circ$ , vitesse de balayage comprise entre  $0^\circ 6$  et  $3^\circ 3$ /minute, largeur de la fente horizontale: 3 mm. Trois réflexions standards, mesurées toutes les 200 réflexions, ont permis de vérifier la stabilité d'orientation du cristal.

La demi-sphère d'Ewald ( $l \geq 0$ ) a été explorée pour des valeurs de  $\theta$  comprises entre  $2$  et  $25^\circ$ . Les 3438 réflexions enregistrées ont été corrigées du fond continu et du facteur de Lorentz-polarisation. Une diminution progressive des intensités des raies standards en fonction du temps nous a contraint à effectuer une correction sur les  $F$  et les  $\sigma(F)$  observés (programme CHORTA).

En assimilant le cristal étudié à une sphère d'environ 0,05 mm de rayon, malgré la valeur élevée du coefficient d'absorption linéaire de CsYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> ( $\mu = 185 \text{ cm}^{-1}$  à la longueur d'onde  $\lambda_{\text{AgK}\alpha}$ ), le facteur de transmission correspondant à  $\mu R \approx 0,9$  ne varie que de 3% de sa valeur entre  $2$  et  $25^\circ$  ( $\theta$ ). Nous n'avons donc effectué aucune correction d'absorption.

### Résolution et affinement de la structure

La structure cristalline de CsYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> a été résolue par la méthode de l'atome lourd et tous les calculs cristallographiques ont été exécutés en utilisant les programmes SDP Enraf-Nonius, version 15. [facteurs de diffusion: Cromer et Waber (9) et coefficients de dispersion anormale: Cromer et Liberman (10)].

Sur des sections de Patterson réalisées perpendiculairement à l'axe  $a$ , les pics intenses observés en  $0vw$  laissaient prévoir la présence d'un grand nombre d'atomes sur des plans de symétrie parallèles au plan (100), éléments de symétrie des deux groupes  $Pmc2_1$  et  $Pmcm$ . En vue de diminuer le nombre de contraintes, nous avons choisi au départ le groupe le moins symétri-

que  $Pmc2_1$ . Dans ce groupe, les atomes lourds ont pu être localisés sans ambiguïté sur trois sites 2(a) pour l'ytterbium et un site 2(b) pour le césium.

Après avoir éliminé les réflexions telles que  $F/\sigma(F) < 2$  et moyenné les intensités des réflexions équivalentes, des affinements portant sur les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique isotropes de ces seuls atomes lourds nous ont conduit à un résidu cristallographique  $R = 0,12$ .

Des synthèses de Fourier et de Fourier-différence permettaient également de situer les 20 atomes de fluor sur des sites 2(a) et 2(b). Mais plusieurs cycles d'affinement n'ont pu faire descendre le résidu cristallographique au-dessous de 0,077 avec, de plus, pour les atomes de fluor, des facteurs de température inacceptables. Aucune amélioration n'a été apportée par l'élimination des raies de  $F/\sigma(F)$  compris entre 2 et 3.

Les positions spéciales attribuées à tous les atomes dans le groupe  $Pmc2_1$  correspondant aux positions générales  $xyz$ ,  $x\bar{y}\frac{1}{2} + z$  du groupe monoclinique  $Pc$ , c'est ce groupe que nous avons alors adopté pour décrire la structure de CsYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub>. Pour sa

TABLEAU I  
COORDONNÉES RÉDUITES ET FACTEURS  
D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPES DES ATOMES<sup>a</sup>

	$x$	$y$	$z$	$B$ (Å <sup>2</sup> )
Yb1	-0,03406(13)	0,03502(7)	0,00304(3)	0,42
Yb2	-0,03413(50)	0,49217(6)	0,13934(15)	0,48
Yb3	-0,03411(13)	0,03417(7)	0,27580(4)	0,51
Cs	0,45630(54)	0,49198(31)	0,39381(21)	1,93
F1	-0,0043(21)	0,1262(10)	0,1398(9)	0,64
F2	-0,0037(19)	0,1803(13)	0,4013(6)	0,94
F3	0,4704(25)	0,0324(15)	0,2777(7)	1,47
F4	0,0020(19)	0,3598(12)	0,2613(5)	0,74
F5	0,0200(23)	0,2506(14)	0,7216(6)	1,60
F6	0,0029(20)	0,3589(13)	0,0197(5)	1,05
F7	0,4679(28)	0,0724(18)	0,0014(8)	2,50
F8	0,4649(51)	0,4783(12)	0,1335(9)	2,10
F9	0,0008(20)	0,1777(14)	0,8810(6)	1,05
F10	0,0131(22)	0,2504(13)	0,5606(6)	1,37

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

TABLEAU II  
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DES  
PRINCIPALES LIAISONS (°)

Environnement de l'ytterbium		
Yb(1)-F <sub>eq</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} F(1) : 2,302(15) \\ F(2) : 2,200(9) \\ F(6) : 2,206(9) \\ F(9) : 2,203(9) \\ F(10) : 2,148(9) \end{array} \right.$	$\langle Yb(1)-F_{eq} \rangle : 2,212$ $67,2 < F_{eq}-Yb(1)-F_{eq} < 79$
Yb(1)-F <sub>ax</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} F(7) : 2,151(11) \\ F(7') : 2,168(11) \end{array} \right.$	$82,6 < F_{ax}-Yb(1)-F_{eq} < 101,7$ $F(7)-Yb(1)-F(3) = 166^\circ$
	$\begin{array}{l} F(1) - F(10) : 2,846(13) \\ F(10) - F(2) : 2,624(13) \\ F(2) - F(9) : 2,437(12) \\ F(9) - F(6) : 2,557(13) \\ F(6) - F(1) : 2,499(15) \end{array}$	$\begin{array}{l} F(7)-F(1) : 3,042(17); 3,206(17) \\ F(7)-F(10) : 3,076(14); >3,3 \\ F(7)-F(2) : 3,103(14); 3,267(14) \\ F(7)-F(6) : 2,792(14); 3,014(14) \\ F(7)-F(9) : 2,885(14); 3,087(14) \end{array}$
Yb(2)-F <sub>eq</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} F(1) : 2,471(6) \\ F(4) : 2,172(9) \\ F(5) : 2,200(0) \\ F(6) : 2,142(9) \\ F(10) : 2,164(9) \end{array} \right.$	$\langle Yb(2)-F_{eq} \rangle : 2,230$ $65,1 < F_{eq}-Yb(2)-F_{eq} < 78,2$
Yb(2)-F <sub>ax</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} F(8) : 2,153(21) \\ F(8') : 2,145(21) \end{array} \right.$	$82,4 < F_{ax}-Yb(2)-F_{eq} < 95,9$ $F(8)-Yb(2)-F(8) = 173^\circ$
	$\begin{array}{l} F(4) - F(5) : 2,705(12) \\ F(5) - F(10) : 2,609(13) \\ F(10) - F(6) : 2,717(12) \\ F(6) - F(1) : 2,499(15) \\ F(1) - F(4) : 2,521(15) \end{array}$	$\begin{array}{l} F(8)-F(4) : 3,198(20); 2,977(19) \\ F(8)-F(5) : 3,003(18); >3,3 \\ F(8)-F(10) : 2,915(19); 3,205(19) \\ F(8)-F(6) : 2,823(20); 3,061(20) \\ F(8)-F(1) : 3,114(17); 3,291(18) \end{array}$
Yb(3)-F <sub>eq</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} F(1) : 2,292(14) \\ F(2) : 2,262(9) \\ F(4) : 2,214(8) \\ F(5) : 2,124(9) \\ F(9) : 2,229(9) \end{array} \right.$	$\langle Yb(3)-F_{eq} \rangle : 2,224$ $65,7 < F_{eq}-Yb(3)-F_{eq} < 80,9$
Yb(3)-F <sub>ax</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} F(3) : 2,126(10) \\ F(3') : 2,164(10) \end{array} \right.$	$83,8 < F_{ax}-Yb(3)-F_{eq} < 96,3$ $F(3)-Yb(3)-F(3) = 178^\circ$
	$\begin{array}{l} F(9) - F(2) : 2,437(12) \\ F(2) - F(4) : 2,571(12) \\ F(4) - F(1) : 2,521(15) \\ F(1) - F(5) : 2,868(13) \\ F(5) - F(9) : 2,629(13) \end{array}$	$\begin{array}{l} F(3)-F(9) : 2,978(13); 3,160(13) \\ F(3)-F(2) : 3,023(13); 3,177(13) \\ F(3)-F(4) : 2,997(13); 3,185(13) \\ F(3)-F(1) : 3,088(16); 3,235(16) \\ F(3)-F(5) : 2,863(13); 3,166(14) \end{array}$
Environnement du césium		
Cs-F	$\left\{ \begin{array}{l} F(2) : 2,886(8) \\ F(2') : 3,130(8) \\ F(4) : 3,033(9) \\ F(4') : 3,299(9) \\ F(6) : 2,992(9) \\ F(6') : 3,266(9) \\ F(9) : 2,970(9) \\ F(9') : 3,234(9) \end{array} \right.$	$\langle Cs-F \rangle : 3,101$

TABLEAU III  
COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPES ( $\times 10^5$ )<sup>a</sup>

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Yb1	774(10)	195(2)	31(2)	146(10)	-54(3)	-12(3)
Yb2	835(4)	177(2)	49(2)	-274(12)	34(2)	58(2)
Yb3	762(7)	141(2)	67(2)	156(13)	156(6)	6(3)
Cs	1610(4)	728(3)	313(2)	-302(6)	168(2)	-410(3)
F1	931(20)	450(2)	41(2)	-100(30)	104(30)	-16(3)
F2	1872(42)	184(10)	104(2)	-152(2)	26(7)	-10(6)
F3	640(40)	1165(5)	172(3)	426(44)	-328(2)	50(2)
F4	1824(60)	77(4)	71(2)	-14(21)	-80(6)	-44(7)
F5	3424(48)	500(2)	130(2)	-356(10)	-114(8)	110(3)
F6	1517(50)	474(3)	112(2)	-466(12)	270(9)	-278(7)
F7	1424(25)	1220(15)	404(4)	166(20)	206(2)	478(18)
F8	1213(22)	1487(8)	256(3)	892(42)	-8(7)	-256(8)
F9	1982(31)	351(3)	101(2)	-78(43)	-148(10)	4(4)
F10	3528(15)	355(3)	82(2)	-28(24)	288(25)	-142(3)

<sup>a</sup> L'expression du paramètre thermique anisotrope est:  $\exp -[\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl]$ .

détermination, nous avons utilisé 1406 réflexions indépendantes avec  $F > 3\sigma(F)$  et attribué à chacune des raies un poids statistique.

Une première série d'affinements portant sur les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes lourds a conduit à un résidu cristallographique  $R = 0,105$ . Des synthèses-différences ont confirmé pour les 20 atomes de fluor les positions déjà trouvées à partir du groupe  $PmC2_1$ . Après plusieurs séries d'affinements portant sur les coordonnées réduites de l'ensemble des atomes ainsi que sur les facteurs de température, d'abord isotropes, puis anisotropes, le résidu cristallographique s'est stabilisé à la valeur  $R = 0,031$  ( $R_w = 0,034$ ).

Une dernière synthèse de Fourier-différence a vérifié l'absence de tout pic résiduel significatif. Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique isotropes de l'ensemble des atomes sont donnés au Tableau I. Dans le Tableau II sont consignés les distances interatomiques et les angles des principales liaisons, dans le Tableau III les facteurs de température anisotropes et dans

le Tableau IV les caractéristiques des ellipsoïdes de vibration thermique.<sup>1</sup>

#### Remarque

Les positions occupées par les différents atomes de CsYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> se révèlent très proches de celles correspondant à une description de la structure dans le groupe centrosymétrique  $Pmcm$ , avec les atomes de césium à l'origine du réseau.

Toutefois, des affinements réalisés dans ce groupe n'ont pas permis d'abaisser le résidu cristallographique au-dessous de 0,09 avec, de plus, pour quelques atomes de fluor, des facteurs de température iso-

<sup>1</sup> See NAPS document No. 03890 for 10 pages of supplementary material. Order from ASIS/NAPS, Microfiche Publications, P.O. Box 3513 Grand Central Station, New York, NY 10163. Remit in advance \$4.00 for microfiche copy or for photocopy, \$7.75 for up to 20 pages plus \$.30 for each additional page. All orders must be prepaid. Institutions and organizations may order by purchase order; however, there is a billing and handling charge for this service of \$15. Foreign orders add \$4.50 for postage and handling, for the first 20 pages, and \$1.00 for additional 10 pages of material. Remit \$1.50 for postage of any microfiche orders.

tropes trop élevés, donc inacceptables: alors que dans le groupe  $Pc$ , à chaque atome de fluor, a pu être attribué un ellipsoïde de vibration, pour un résidu cristallographique de 0,031. Les éléments de symé-

TABLEAU IV  
CARACTÉRISTIQUES DES ELLIPSOÏDES DE VIBRATION  
THERMIQUE

	$U$	$\Theta_a$	$\Theta_b$	$\Theta_c$
Yb(1)	0,089	24	72	105
	0,064	109	19	91
	0,062	76	85	15
Yb(2)	0,093	25	115	93
	0,085	78	71	23
	0,050	69	32	113
Yb(3)	0,105	53	84	37
	0,074	43	70	126
	0,053	109	21	83
Cs	0,215	84	111	22
	0,122	22	107	103
	0,109	69	28	72
F1	0,104	118	31	103
	0,095	39	58	70
	0,068	114	89	24
F2	0,133	9	95	83
	0,117	97	91	7
	0,064	85	5	89
F3	0,165	85	12	80
	0,157	108	98	20
	0,061	19	98	73
F4	0,131	10	90	100
	0,097	80	99	14
	0,040	89	9	81
F5	0,181	12	98	99
	0,134	79	70	24
	0,100	86	22	112
F6	0,156	60	122	47
	0,104	30	71	112
	0,070	92	38	52
F7	0,244	85	67	23
	0,150	92	23	113
	0,114	5	90	95
F8	0,205	81	43	131
	0,168	76	52	41
	0,097	16	106	94

TABLEAU IV—suite

	$U$	$\Theta_a$	$\Theta_b$	$\Theta_c$
F9	0,140	23	93	113
	0,111	67	92	23
	0,090	87	3	90
F10	0,184	13	92	77
	0,113	101	129	41
	0,071	96	39	52

Note:  $U^2$ : carrés moyens des amplitudes de vibration thermique ( $\text{Å}^2$ ) le long des axes principaux des ellipsoïdes;  $\Theta_a$ ,  $\Theta_b$ ,  $\Theta_c$ : angles ( $^\circ$ ) de ces axes avec les axes cristallographiques  $a$ ,  $b$ , et  $c$ .

trie du groupe  $Pmcm$ : miroirs, axes binaires, axes hélicoïdaux ne sont donc pour cette structure que des éléments de pseudosymétrie. Seuls sont conservés les plans de glissement parallèles au plan (010), spécifiques du groupe  $Pc$ .

### Description de la Structure

La Fig. 1 représente la projection de la structure de  $CsYb_3F_{10}$  sur le plan (0yz).

On retrouve pour l'ytterbium l'environnement qu'il présente dans  $\beta\text{-KYb}_2F_7$  (11): soit 7 atomes de fluor formant des bipyramides à bases pentagonales. Ces bipyramides sont assez peu déformées. Elles sont en effet caractérisées par des angles  $F_{ax}\text{-Yb-F}_{eq} \cong 90^\circ$ ,  $F_{eq}\text{-Yb-F}_{eq} \cong 72^\circ$  et  $F_{ax}\text{-Yb-F}_{ax}$  compris entre  $166$  et  $178^\circ$ . Là encore, les liaisons  $\text{Yb-F}_{ax}$  sont observées plus courtes que les liaisons  $\text{Yb-F}_{eq}$ .

Toutes les bipyramides partagent deux de leurs arêtes équatoriales avec celles de deux bipyramides voisines. Mais alors que dans  $\beta\text{-KYb}_2F_7$  cette mise en commun conduit à la formation de chaînes, dans  $CsYb_3F_{10}$ , une bipyramide sur trois partage deux arêtes adjacentes avec ses deux voisines, d'où la formation de blocs  $\text{Yb}_3F_{17}$  dont l'enchaînement peut être décrit de deux façons différentes:

(a) Des blocs de même orientation mettent en commun quatre de leurs sommets

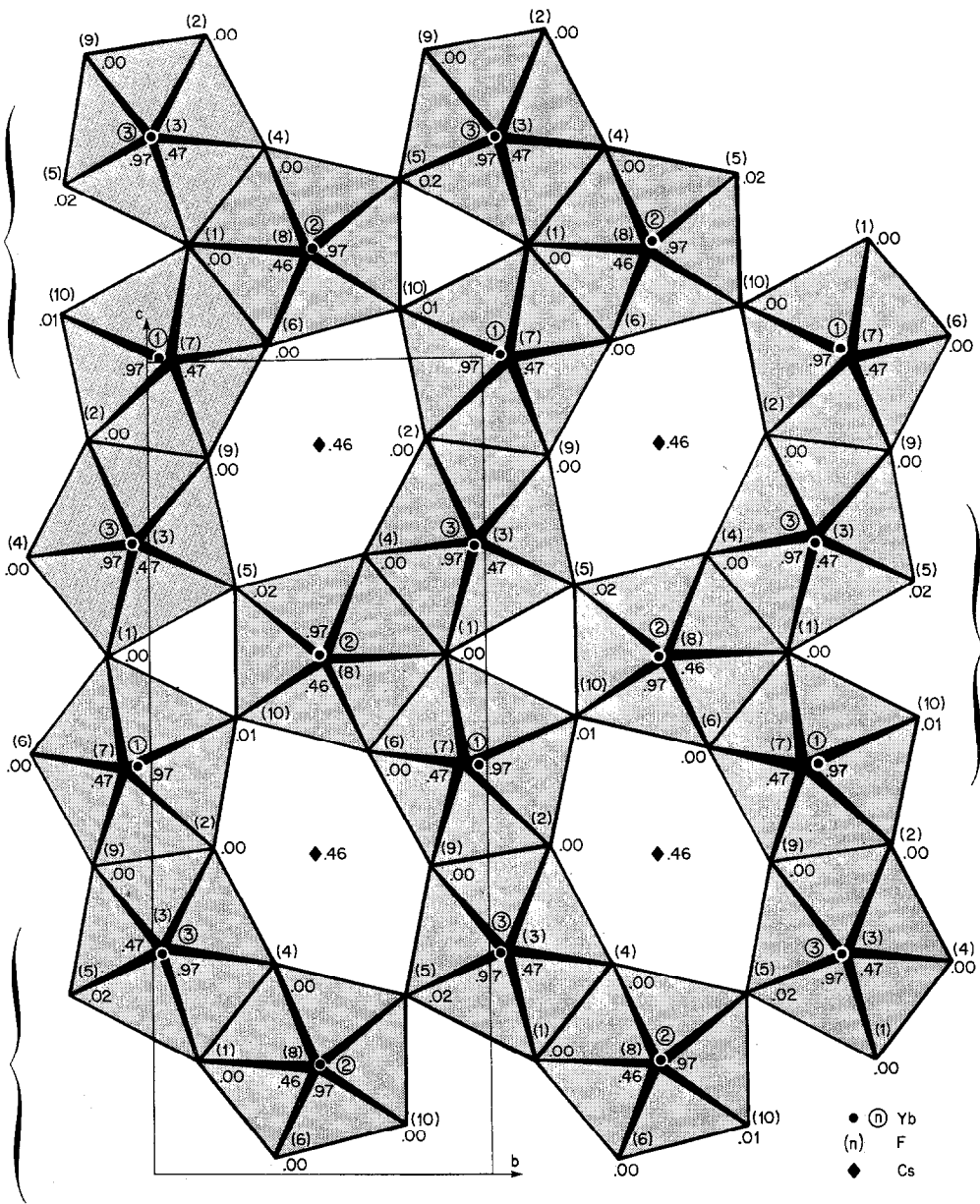


FIG. 1. Projection de la structure de  $\text{CsYb}_3\text{F}_{10}$  sur le plan  $(0yz)$ .

équatoriaux pour former des chaînes se propageant parallèlement à l'axe  $b$ . Les deux types de chaînes que contient la maille, indiqués par une accolade sur la Fig. 1, sont reliés entre eux par les arêtes  $F(2)-F(9)$  des blocs  $\text{Yb}_3\text{F}_{17}$ .

(b) Cette liaison  $F(2)-F(9)$  entre deux blocs d'orientation différente conduit à la formation de chaînes se propageant parallèlement à l'axe  $c$ , reliées directement entre elles par les sommets libres des blocs  $\text{Yb}_3\text{F}_{17}$ .

Un tel enchaînement forme des feuillets parallèles au plan (100). Comme dans  $\beta$ - $\text{KYb}_2\text{F}_7$ , ces feuillets se superposent en mettant en commun les sommets axiaux de chaque bipyramide. Le réseau tridimensionnel ainsi constitué comporte alors des tunnels fluorés parallèles à l'axe **a** et dans lesquels se logent les atomes de césium ayant huit proches voisins à des distances variant de 2,9 à 3,3 Å. Ces tunnels sont délimités par la superposition de groupes de six bipyramides ayant une disposition analogue à celle observée dans  $\beta$ - $\text{KYb}_2\text{F}_7$ : réunion par leurs sommets libres de deux groupes de trois bipyramides liées par leurs arêtes.

Les ellipsoïdes représentés sur les Figs. 2a et b indiquent une forte vibration des atomes de césium et des atomes de fluor axiaux parallèlement au plan (100). Les

atomes de fluor équatoriaux vibrent essentiellement dans des directions perpendiculaires à la base pentagonale des bipyramides. Ces vibrations sont plus fortes pour les atomes F(5) et F(10) assurant la liaison entre deux groupements  $\text{Yb}_3\text{F}_{17}$  des chaînes parallèles à l'axe **b**.

### Composés isotypes

A notre connaissance, aucun composé de formule  $\text{CsLn}_3\text{F}_{10}$  n'avait encore été signalé. Le type structural que nous avons trouvé pour  $\text{CsYb}_3\text{F}_{10}$  est totalement différent de celui des phases  $\text{MLn}_3\text{F}_{10}$  caractérisées jusqu'ici: c'est-à-dire les composés  $\text{KLn}_3\text{F}_{10}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb} \rightarrow \text{Lu}$ ) et  $\text{RbLn}_3\text{F}_{10}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Nd} \rightarrow \text{Er}$ ) dans lesquels la terre rare est au centre d'antiprismes quadratiques  $\text{LnF}_8$  (12).

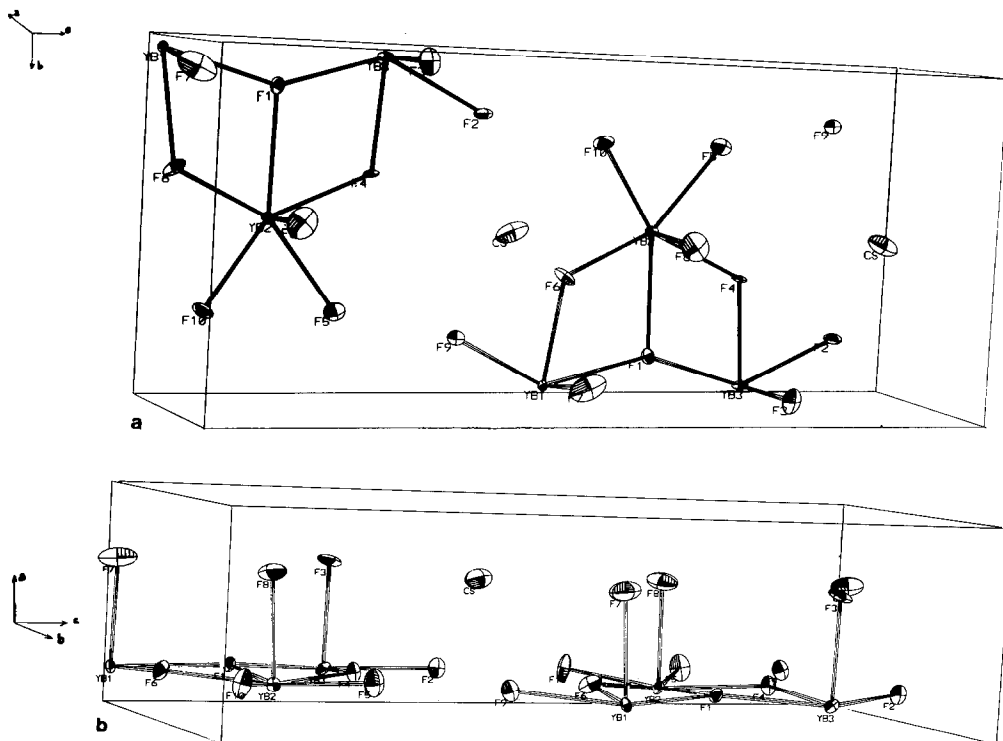


FIG. 2. (a) Détails de la structure vus perpendiculairement à la direction **a**: ellipsoïdes de vibration. (b) Détails de la structure vus perpendiculairement à la direction **b**: ellipsoïdes de vibration.

TABLEAU V  
 CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSÉS ISOTYPES DE CsYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub>

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Volume moléculaire (Å <sup>3</sup> )	Densité
β-RbLu <sub>3</sub> F <sub>10</sub>	4,222 <sub>6±5</sub>	6,599 <sub>0±6</sub>	16,03 <sub>2±1</sub>	223,3	5,51
β-RbYb <sub>3</sub> F <sub>10</sub>	4,240 <sub>9±3</sub>	6,617 <sub>9±5</sub>	16,08 <sub>8±1</sub>	225,8	5,84
β-RbTm <sub>3</sub> F <sub>10</sub>	4,253 <sub>8±8</sub>	6,643 <sub>6±9</sub>	16,13 <sub>4±2</sub>	227,9	5,71
CsLu <sub>3</sub> F <sub>10</sub>	4,272 <sub>1±3</sub>	6,723 <sub>0±6</sub>	16,17 <sub>8±2</sub>	232,3	5,63
CsYb <sub>3</sub> F <sub>10</sub>	4,289 <sub>3±2</sub>	6,743 <sub>7±4</sub>	16,19 <sub>6±2</sub>	234,2	5,97
CsTm <sub>3</sub> F <sub>10</sub>	4,30 <sub>8±1</sub>	6,75 <sub>8±2</sub>	16,26 <sub>5±4</sub>	237,1	5,82

Des diagrammes de poudre laissent prévoir le même type structural pour les trois composés CsYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub>, CsLu<sub>3</sub>F<sub>10</sub> et CsTm<sub>3</sub>F<sub>10</sub>. Les deux premiers sont à fusion congruente ( $p_F \cong 1000^\circ\text{C}$ ). CsTm<sub>3</sub>F<sub>10</sub> n'est obtenu qu'avec difficulté à environ 900°C et se décompose rapidement selon CsTm<sub>3</sub>F<sub>10</sub> → CsTm<sub>2</sub>F<sub>7</sub> + TmF<sub>3</sub>.

Après l'envoi de notre manuscrit, un "preprint" relatif à l'étude de la forme haute température de RbLu<sub>3</sub>F<sub>10</sub> nous a été communiqué par les auteurs (13). Ces derniers indiquent, pour cette phase, le même type structural que celui de CsYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub>: superposition des mêmes feuillettes formés par le même enchaînement de bipyramides pentagonales: mais ils attribuent à ce composé une maille élémentaire orthorhombique plus grande [ $2a$ ,  $2b$ ,  $c$ ]. Ces auteurs indiquent également comme composés isotypes TlLu<sub>3</sub>F<sub>10</sub> et la phase haute température de RbYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> (14). Pour les deux composés du rubidium ainsi que pour la forme haute température de RbTm<sub>3</sub>F<sub>10</sub> nous observons effectivement des diagrammes de poudre analogues à celui de CsYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub>.

Une étude systématique montre qu'avec le césium et le rubidium, ce type de structure n'est observé qu'avec les trois terres rares de plus faible rayon ionique et avec le rubidium, que par les phases haute température (>900°C), les phases basse température étant isotypes de β-KYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> (15).

Dans le Tableau V sont indiquées les constantes de maille de ces différentes phases, affinées par la méthode des moindres carrés à partir de spectres de poudre.

### Conclusion

CsYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> serait seulement le deuxième type de composé fluoré—après β-KYb<sub>2</sub>F<sub>7</sub>—dans lequel est observé un environnement bipyramidal pentagonal pour la terre rare. En cela, le lutétium, l'ytterbium et le thulium se distingueraient des autres terres rares de plus grand rayon ionique, pour lesquelles un tel environnement n'a encore jamais été observé.

Par contre, ces trois éléments pourraient être comparés à l'indium, qui présente lui aussi un environnement bipyramidal pentagonal dans des composés de formule Mn<sub>2</sub>F<sub>7</sub>, Mn<sub>3</sub>F<sub>11</sub> et Mn<sub>3</sub>F<sub>10</sub> (16). Dans toutes ces phases, comme dans β-KYb<sub>2</sub>F<sub>7</sub> et CsYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub>, la charpente de la structure est formée par la superposition, selon la séquence A-A-A. . . ., de feuillettes constitués par l'enchaînement des polyèdres entourant l'atome lourd. La distance d'environ 4 Å qui les sépare correspond à la hauteur de ces polyèdres. Les ions alcalins se logent entre les feuillettes, dans des tunnels se propageant perpendiculairement à leur plan.

La structure de la phase β-KYb<sub>2</sub>F<sub>7</sub> est



identique à celle des composés  $MIn_2F_7$ : les feuillets sont formés par le même enchaînement de bipyramides pentagonales. Dans les composés  $MIn_3F_{10}$  les feuillets comprennent à la fois des bipyramides et des octaèdres. Les bipyramides se lient entre elles pour former des chaînes qui se révèlent identiques à celles constituées par les polyèdres entourant les atomes Yb(1) et Yb(3) dans  $CsYb_3F_{10}$ . Mais alors que dans le composé de terre rare, ces chaînes sont reliées entre elles par la bipyramide environnant l'atome Yb(2), dans les phases  $MIn_3F_{10}$  l'atome d'indium assurant la liaison entre chaînes ne possède plus qu'un environnement six.

Des composés de terres rares analogues aux phases  $M_2In_3F_{11}$  n'ont par contre jamais été signalés jusqu'ici.

Des relations structurales entre la phase  $\alpha U_3O_8$  et les composés  $MIn_2F_7$  et  $M_2In_3F_{11}$  ont été signalées par Champarnaud-Mesjard (16). Nous montrerons dans une publication ultérieure qu'il en est de même pour  $CsYb_3F_{10}$  et les phases  $MIn_3F_{10}$ .

## Références

1. I. B. SHAIMURADOV, L. P. RESHETNIKOVA, ET A. V. NOVOSELOVA, *Russ. J. Inorg. Chem.* **20**(4), 604 (1975).
2. A. DE KOZAK, M. ALMAI, ET M. SAMOUEL, *Rev. Chim. Miner.* **16**, 441 (1979).
3. A. DE KOZAK, M. SAMOUEL, ET A. CHRÉTIEN, *Rev. Chim. Miner.* **10**, 259 (1973); **14**, 93 (1977).
4. A. ARBUS, B. PICAUD, M. T. FOURNIER, A. VÉDRINE, ET J. C. COUSSEINS, *Mater. Res. Bull.* **13**(1), 33 (1978).
5. A. VÉDRINE, R. BOUTONNET, R. SABATIER, ET J. C. COUSSEINS, *Bull. Soc. Chem. Fr.* **3-4**, 445 (1975).
6. A. VÉDRINE, A. DELAIGUE, ET J. C. COUSSEINS, *Rev. Chim. Miner.* **11**, 217 (1974).
7. G. A. BUKHALOVA, N. A. LITOVSKAYA, ET V. A. LYUTSEDARSKII, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **5**(3), 510 (1969).
8. S. ALÉONARD, M. F. GORIUS, ET M. T. ROUX, *Mater. Res. Bull.*, à paraître.
9. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
10. D. T. CROMER ET D. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* **53**(5), 1811 (1970).
11. Y. LE FUR, S. ALÉONARD, M. F. GORIUS, ET M. TH. ROUX, *J. Solid State Chem.* **35**, 29 (1980).
12. S. ALÉONARD, Y. LE FUR, L. PONTONNIER, M. F. GORIUS, ET M. TH. ROUX, *Ann. Chim. Sci. Matér.* **3**, 417 (1978).
13. A. ARBUS, R. CHEVALIER, J. C. COUSSEINS, ET A. VÉDRINE, *Acta Crystallogr.*, à paraître.
14. A. ARBUS, M. T. FOURNIER, R. CHEVALIER, J. C. COUSSEINS, ET A. VÉDRINE, Communication orale dans le cadre des journées organisées par la Société Chimique de France (Septembre 1980).
15. S. ALÉONARD, J. C. GUITEL, Y. LE FUR, M. TH. ROUX, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 3227 (1976).
16. J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD, Thèse Dr. Es-Sciences Physiques, Limoges (1978).