

Relations structurales entre U_3O_8 et quelques fluorures mixtes de formules $M_2M'_3F_{11}$, MM'_2F_7 et MM'_3F_{10}

S. ALÉONARD,* Y. LE FUR,* J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD,†
B. FRIT† ET M. TH. ROUX*

*Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, 166X, 38042 Grenoble Cédex, France, et †Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Laboratoire associé au CNRS n° 320, U.E.R. des Sciences, 123 rue A. Thomas 87060 Limoges, France

Received May 10, 1982

U_3O_8 oxide, as well as $M_2M'_3F_{11}$, MM'_2F_7 and MM'_3F_{10} fluorides, with $M = Rb, Tl, Cs, NH_4$ and $M' = In, Lu, Yb, Tm$, is described as the regular repetition according to the . . . A-A-A . . . sequence of identical and parallel sheets of edge-and corner-sharing $M'F_7$ or UO_7 pentagonal bipyramids and $M'F_6$ octahedra. M' and U atoms are systematically located at the lattice points of a pseudohexagonal network, but in the fluorides some of these lattice points are vacant, producing hexagonal tunnels in which M atoms are located. It is shown that in the two kinds of compounds the same linear chains and M'_3X_{17} groups of pentagonal bipyramids are present, and that the transformation of the U_3O_8 structure into the fluorides can be achieved by an ordered substitution of some linear . . . U-O-U-O . . . chains by . . . M-M-M . . . chains. All these structures can be described with the same structural model based on the chemical twinning principle.

De nombreux fluorures mixtes $M_xM'_yF_z$ lanthanides les moins volumineux, ont été pour lesquels M est un élément monovalent récemment isolés et caractérisés sur le plan ou l'ammonium, M' l'indium ou l'un des structural. Ils ont pour formules:

$M_2M'_3F_{11}$	avec	M' : In et $M = Rb, Tl, NH_4,$	(1, 2)
MM'_2F_7	avec	$\left\{ \begin{array}{l} M' = In \text{ et } M = K, Rb, NH_4, \\ M' = Yb, Lu \text{ et } M = K \text{ (variété haute} \\ \text{température),} \\ M' = Lu \text{ et } M = Rb, \end{array} \right.$	(3)
			(4)
			(5)
MM'_3F_{10}	avec	$\left\{ \begin{array}{l} M' = In \text{ et } M = Rb, Cs, Tl, NH_4, \\ M' = Lu, Yb, Tm \text{ et } M = Rb, Cs, Tl. \end{array} \right.$	(6) (7, 8)

Leurs structures résultent systématiquement de la succession à l'aplomb les uns des autres de feuilletts identiques formés par

l'enchaînement de bipyramides pentagonales $M'F_7$ (associées parfois à des octaèdres $M'F_6$) partageant dans un même

plan arêtes et sommets équatoriaux. La liaison entre feuillets se fait par mise en commun des sommets axiaux des polyèdres. Dans chaque feuillet, les cations M' sont situés aux noeuds d'un réseau pseudo-hexagonal partiellement lacunaire, de constante $a_H \approx 3,9$ Å. Les cations monovalents M sont situés à mi-distance des feuillets, à l'aplomb de ces sites lacunaires, dans des tunnels fluorés de forme hexagonale. Ces structures peuvent donc toutes être décrites sur la base d'une maille pratiquement orthorhombique dont le paramètre c (ou sa moitié), caractéristique de la distance entre feuillets, est voisin de 4 Å (hauteur de la bipyramide ou de l'octaèdre), le paramètre a étant approximativement égal à $a_H \approx 3,9$ Å ou à un multiple de a_H alors que le paramètre b est peu différent de $a_H \sqrt{3} \approx 6,6$ Å. Les feuillets constitutifs de ces trois types de structures sont représentés aux Figs. 1-3.

Dans les composés MM'_2F_7 les bipyramides forment des chaînes linéaires reliées entre elles par leurs sommets disponibles et se propageant dans la direction $[1\ 1\ 0]_H$. Les cations monovalents se logent

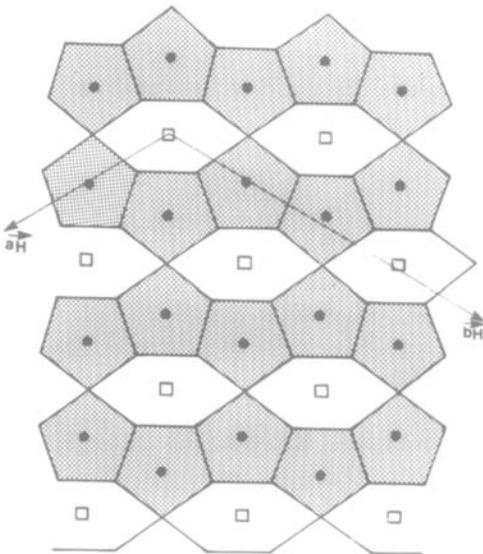


FIG. 1. Représentation schématique des feuillets de bipyramides dans la structure des composés MM'_2F_7 .

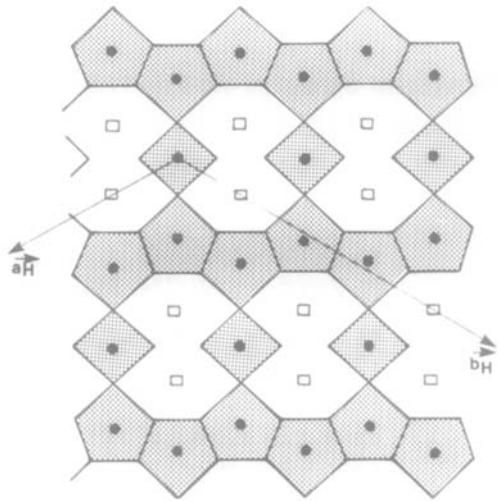


FIG. 2. Représentation schématique des feuillets de bipyramides et d'octaèdres dans la structure des composés $M_2In_3F_{11}$.

entre les feuillets, dans les tunnels créés par la disparition régulière d'un sur trois des cations M' du sous-réseau plan hexagonal (Fig. 1).

Les feuillets des composés $M_2In_3F_{11}$ contiennent les mêmes chaînes linéaires de bipyramides mais reliées cette fois entre elles par des octaèdres. Une telle disposition entraîne la formation de tunnels doubles occupés par deux cations monovalents M toujours situés à mi-distance des feuillets. Ces tunnels correspondent à la disparition de 2/5 des cations M' du sous-réseau hexagonal selon la séquence: . . . $M'^{(7)}M'^{(7)}$ □ $M'^{(6)}$ □ $M'^{(7)}M'^{(7)}$. . . (Fig. 2). ($M'^{(7)}$ et $M'^{(6)}$ représentent les cations en coordinence 7 et 6.)

Dans les composés MM'_3F_{10} , les bipyramides mettant en commun alternativement un sommet et une arête équatoriale forment des chaînes parallèles à $[1\ 1\ 0]_H$ et reliées entre elles

—dans le cas de l'indium, par des octaèdres InF_6 avec mise en commun de sommets (Fig. 3a),

—dans le cas des terres rares, par des bipyramides avec mise en commun, d'un

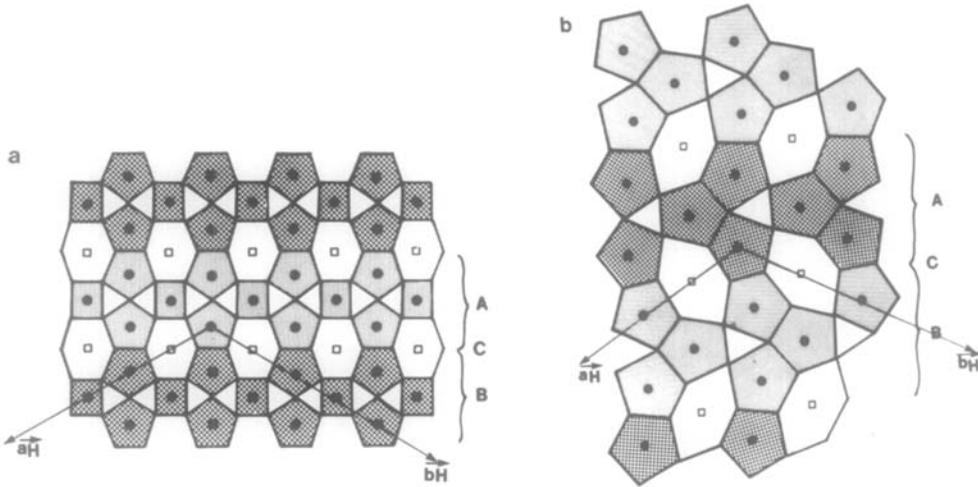


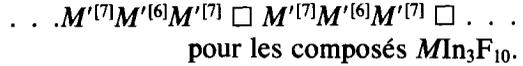
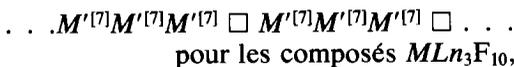
FIG. 3. Représentation schématique des feuillets: (a) de bipyramides et d'octaèdres dans les composés MIn_3F_{10} , (b) de bipyramides dans $CsYb_3F_{10}$.

côté d'arêtes, du côté opposé de sommets (Fig. 3b).

On peut également distinguer dans les composés MLn_3F_{10} des blocs Ln_3F_{17} de trois bipyramides liées en Y par mise en commun d'une arête. Ces groupes disposés tête-bêche le long de $[1\ 1\ 0]_H$ constituent par mise en commun de quatre sommets équatoriaux libres, deux séries de chaînes notées A et B à la Fig. 3b, parallèles à $[\bar{1}\ 1\ 0]_H$ et soudées entre elles au niveau de C.

Dans le cas des phases MIn_3F_{10} , les blocs équivalents In_3F_{17} sont constitués par un octaèdre lié par deux sommets adjacents à deux bipyramides elles-mêmes liées par un sommet. Disposés plus symétriquement, ils ne constituent plus qu'un seul type de chaînes parallèlement à $[\bar{1}\ 1\ 0]_H$.

Dans chaque structure, les cations monovalents M se logent entre les feuillets, dans les tunnels créés entre les chaînes par la disparition d'un cation M' sur quatre du sous-réseau hexagonal plan selon la séquence:



Relations structurales avec U_3O_8

Les caractéristiques structurales de tous ces composés sont très comparables à celles de l'oxyde $U_3O_8\alpha$.

Dans cette structure (9) où les cations sont répartis sur la totalité des noeuds d'un réseau pseudo-hexagonal, les bipyramides pentagonales forment:

—d'une part, des chaînes linéaires simples, analogues à celles observées dans les composés MM'_2F_7 et $M_2M'_3F_{11}$, se propageant parallèlement aux trois directions $[1\ 2\ 0]_H$, $[2\ 1\ 0]_H$ et $[1\ \bar{1}\ 0]_H$ du réseau hexagonal mais reliées entre elles par d'autres bipyramides (bipyramides de liaison) (Figs. 4a, b, c).

—d'autre part, des groupes U_3O_{17} analogues aux blocs Ln_3F_{17} des plans MLn_3F_{10} , mais enchaînés de manière unique et beaucoup plus compacte le long des trois directions $[1\ 2\ 0]_H$, $[2\ 1\ 0]_H$ et $[1\ \bar{1}\ 0]_H$ du sous-réseau hexagonal (Figs. 5a, b, c).

Les composés MM'_2F_7 conservent les

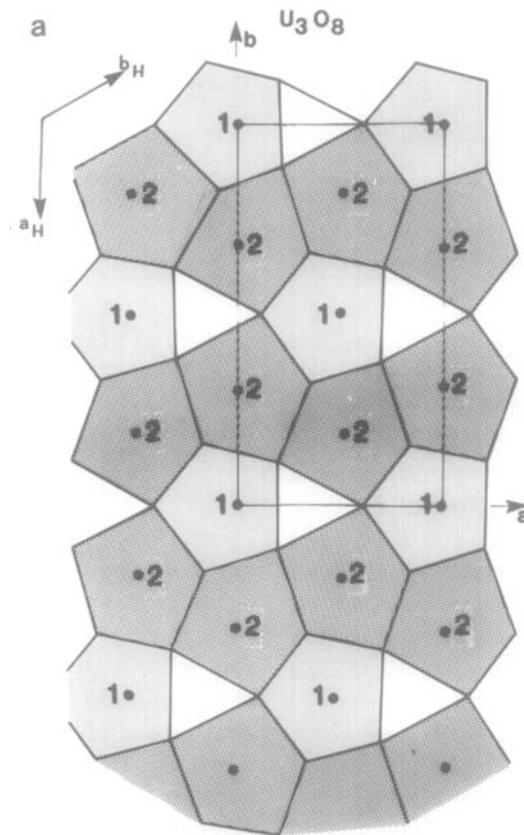


FIG. 4. Enchaînements linéaires simples de bipyramides dans la structure $U_3O_8\alpha$: (a) parallèlement à $[1\ 2\ 0]_R$; (b) parallèlement à $[2\ 1\ 0]_R$; (c) parallèlement à $[1\ \bar{1}\ 0]_R$; 1 et 2: sites U(1) et U(2) d'après Loopstra (9).

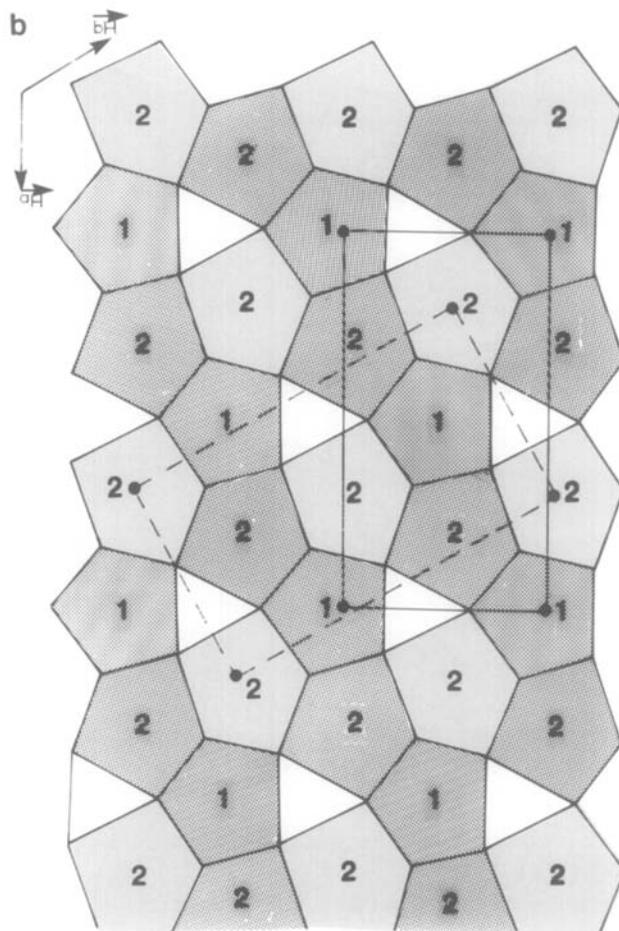


FIG. 4—Continued.

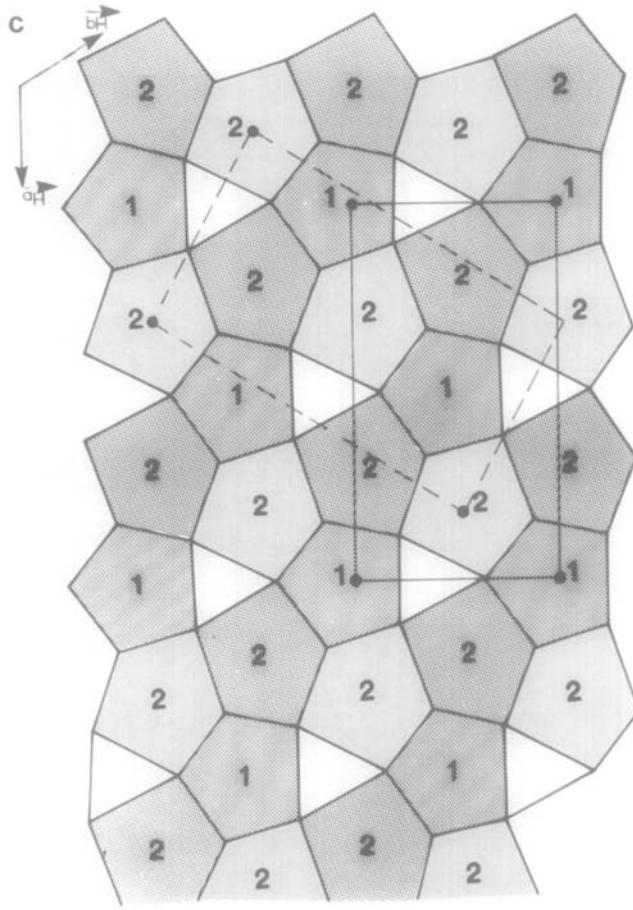


FIG. 4—Continued.

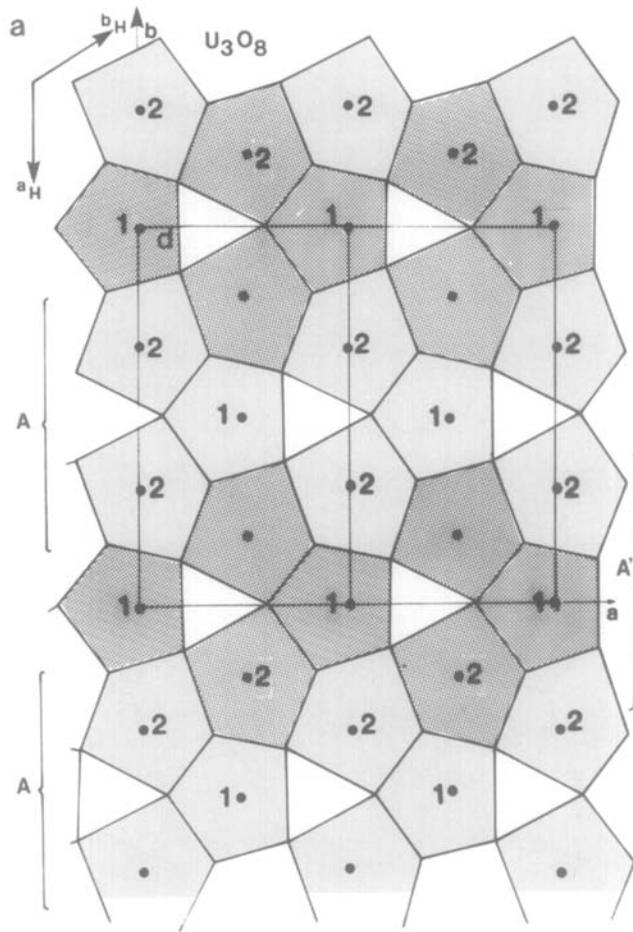


FIG. 5. Enchaînements des blocs U_3O_{17} dans la structure $U_3O_8\alpha$; (a) parallèlement à $[1\ 2\ 0]_H$; (b) parallèlement à $[2\ 1\ 0]_H$; (c) parallèlement à $[1\ \bar{1}\ 0]_H$.

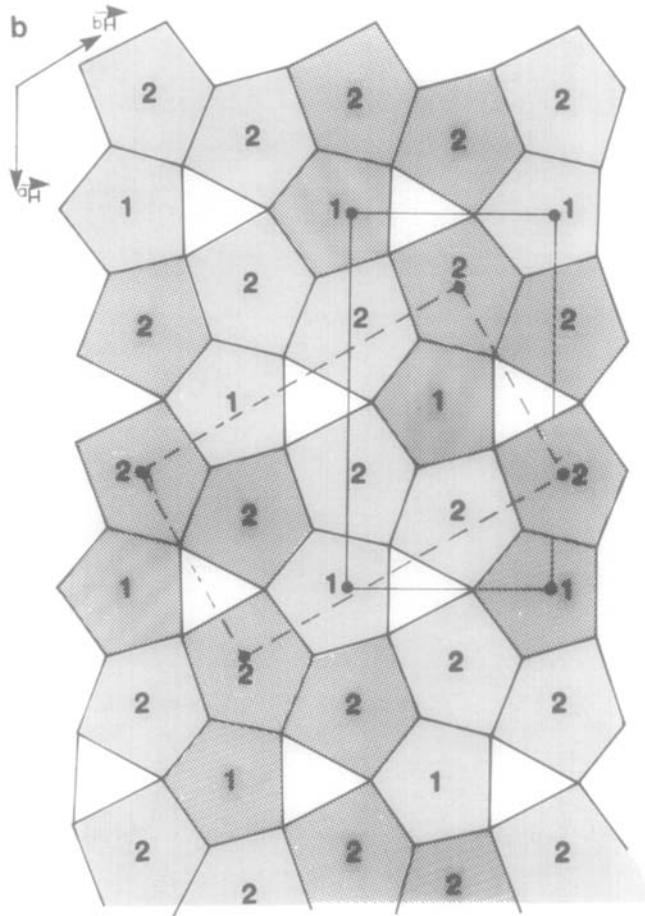


FIG. 5—Continued.

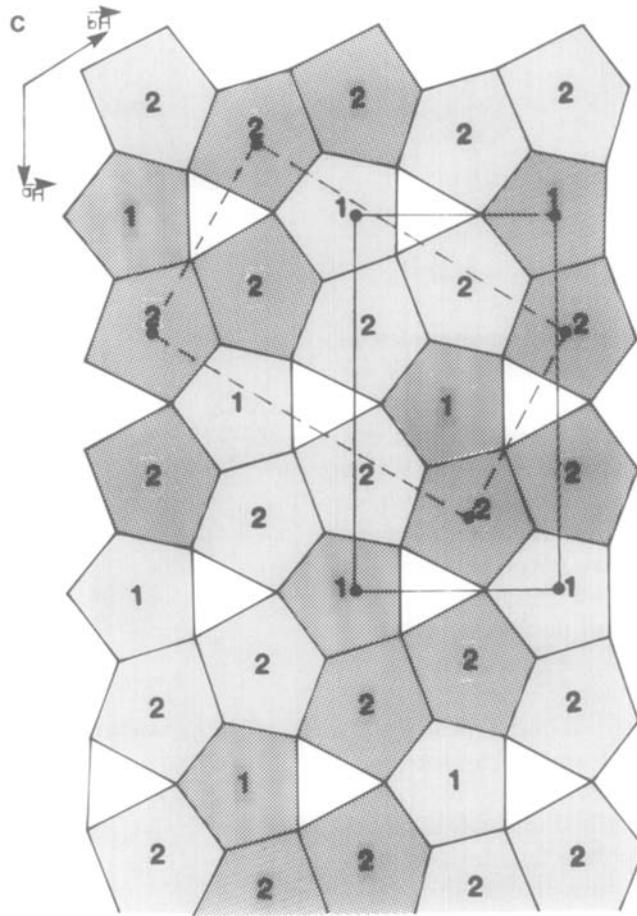


FIG. 5—Continued.

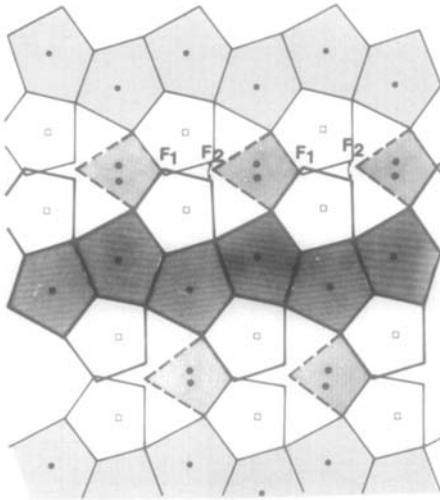


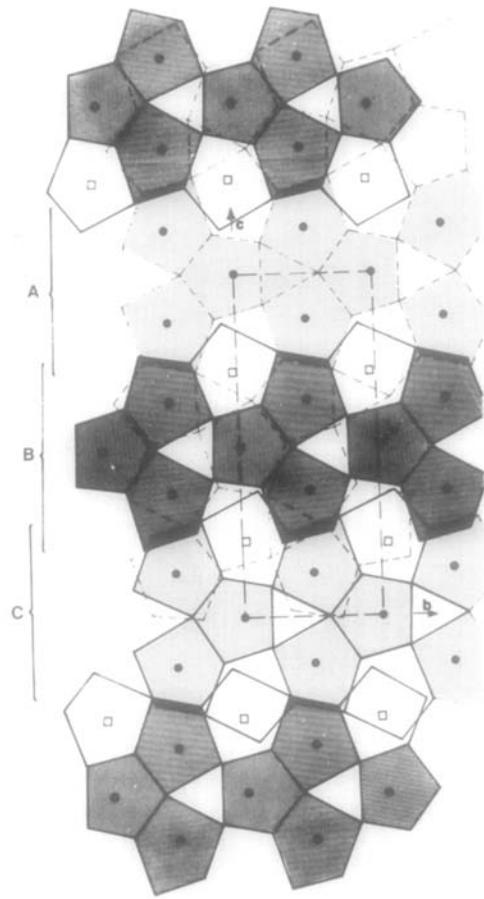
FIG. 6. Transformation $U_3O_8\alpha \rightarrow M_2M_3F_{11}$.

chaînes linéaires simples de bipyramides de U_3O_8 avec simplement disparition des bipyramides de liaison (Figs. 1 et 4a).

Les composés $M_2M_3F_{11}$ conservent eux aussi ces chaînes linéaires, mais elles se sont désolidarisées au niveau des sommets communs avec création de lacunes sur les deux sites cationiques correspondant aux bipyramides de liaison initiales et formation, grâce aux atomes de fluor tels que F_1 et F_2 en position favorable, d'octaèdres de liaison (Fig. 6).

Dans les composés MLn_3F_{10} par contre, ce sont les chaînes formées par les blocs Ln_3F_{17} qui sont conservées. La Fig. 7 montre clairement qu'il suffit d'un faible déplacement des atomes de fluor équatoriaux pour réaliser la soudure entre chaînes du type A et chaînes du type B. Un tunnel se crée à l'emplacement d'une bipyramide qui pourrait être reliée indifféremment à l'une ou à l'autre des deux chaînes.

Le passage de la structure $U_3O_8\alpha$ à la structure de l'un quelconque de ces fluorures mixtes correspond donc pour l'essentiel à une substitution ordonnée d'un certain nombre de chaînes linéaires $\dots U-O-U-O \dots$ perpendiculaires aux feuillettes par des chaînes $\dots M-M-M-M$



Formation de $Cs Yb_3 F_{10}$

FIG. 7. Transformation $U_3O_8\alpha \rightarrow MM_3F_{10}$.

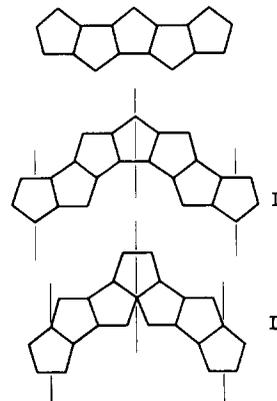


FIG. 8. Diverses possibilités de maillage chimique au sein des chaînes de bipyramides pentagonales.

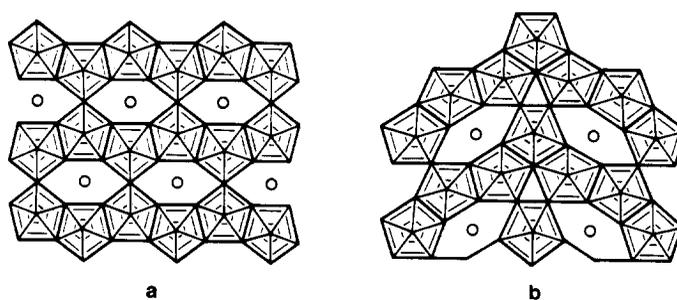


FIG. 9. Modèles idéaux MM'_2X_7 ($n \rightarrow \infty$) et MM'_3X_{10} ($n = 4$) obtenus par application du maillage chimique.

. . . de cations monovalents, le nombre d'atomes de fluor constituant les feuillets restant soit constant (MM'_2F_7) soit pratiquement constant ($M_2M'_3F_{11}$ et MM'_3F_{10}):

—à $(UO)(UO)_2O_5$ (U_3O_8) correspond $M(M'F)_2F_5 = MM'_2F_7$,

—à $(UO)_6(UO)_9O_{25}$ ($5U_3O_8$) correspond $M_6(M'F)_9F_{25} = M_6M'_9F_{34} \approx 3 \times M_2M'_3F_{11}$.

—à $(UO)_3(UO)_9O_{20}$ ($4U_3O_8$) correspond $M_3(M'F)_9F_{20} = M_3M'_9F_{29} \approx 3 \times MM'_3F_{10}$.

Comme le montrent les Figs. 1, 6 et 7, ces substitutions n'entraînent effectivement que de très faibles distorsions des sous-réseaux anioniques et cationiques constitutifs des feuillets.

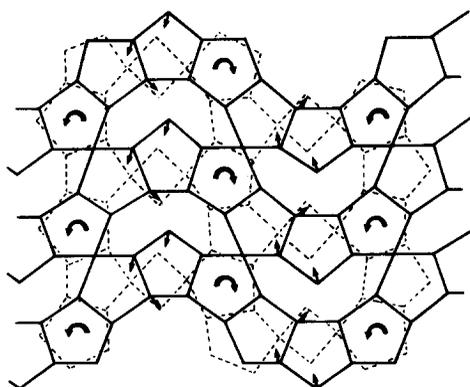


FIG. 10. Comparaison du modèle idéal $M_2M'_3X_{11}$ (traits pleins) et de la structure réelle $Rb_2In_3F_{11}$ (traits discontinus).

Application à ces structures du principe de "chemical twinning"

En fait, tous ces composés peuvent être décrits de manière logiquement très homogène dans le cadre d'un modèle structural unique basé sur le principe de "chemical twinning" décrit par Andersson et Hyde (10), modèle que Papiernik *et al.* (11) ont déjà appliqué avec succès aux superstructures ordonnées de type U_3O_{8+y} mises en évidence au sein des systèmes ZrO_2-ZrF_4 et ZrO_2-UF_4 .

Comme l'avait signalé Jahnberg (12), l'enchaînement par mise en commun d'arêtes des bipyramides à base pentagonale se prête extrêmement bien au processus de maillage chimique. Ce dernier peut être envisagé de deux manières qui sont illustrées par les schémas I et II de la Fig. 8.

Si n qui est obligatoirement pair et supérieur ou égal à 4, représente le nombre de bipyramides par portion linéaire de chaîne, deux séries structurales sont alors possibles:

—une série $M_nM'_{2n-2}^{[7]}X_{7n-6}$ engendrée par le maillage du type I et dont les limites seraient MM'_2X_7 pour $n \rightarrow \infty$ et $M_4M'_6X_{22}$ pour $n = 4$,

—une série $M_{n-2}M'_{2n-2}^{[7]}X_{7n-8}$ engendrée par le maillage du type II et dont les limites seraient MM'_2X_7 pour $n \rightarrow \infty$ et $M_2M'_6X_{20}$ pour $n = 4$.

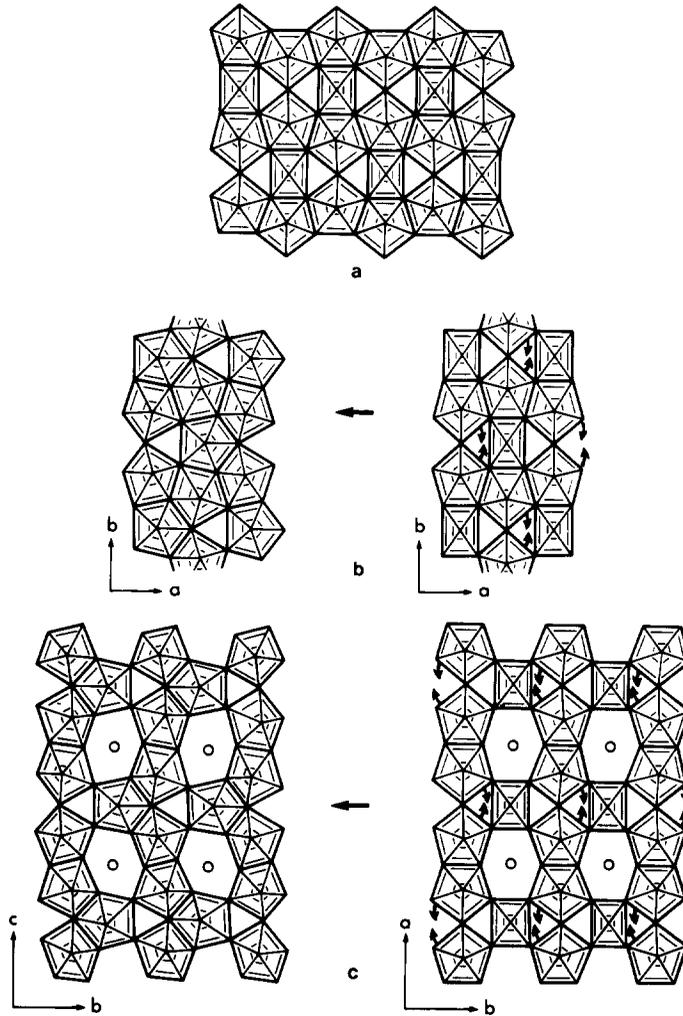


FIG. 11. Modèle M_3X_8 idéal (a) et mécanismes de transformation (b) $U_3O_8\beta \rightarrow U_3O_8\alpha$, (c) $MIn_3F_{10} \rightarrow MLn_3F_{10}$.

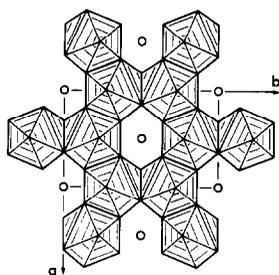


FIG. 12. Représentation idéalisée de la structure de $BaTm_2F_8$.

$M'^{[7]}$ représente les cations en coordination [7], c'est-à-dire au centre des bipyramides pentagonales des chaînes, alors que M représente les cations plus volumineux placés à l'aplomb des tunnels hexagonaux créés par l'association des chaînes de bipyramides et entre les feuillets plans $M'_{2n-2}X_{5n-4}$ ou $M'_{2n-2}X_{5n-6}$.

De la comparaison des structures réelles schématisées aux Figs. 1, 2 et 3 avec les modèles théoriques présentés aux Figs. 9 et 10, il ressort sans ambiguïté:

—que les phases MM'_2F_7 correspondent parfaitement au terme ultime $n \rightarrow \infty$ commun aux deux séries structurales.

—que les phases MM'_3F_{10} correspondent au terme $n = 4$ de la série $M_{n-2}M'_{2n-2}X_{7n-8}$.

—que les phases $M_2M'_3F_{11}$ enfin correspondent au terme $n = 4$ de la série $M_nM'_{2n-2}X_{7n-6}$. Certes la concordance est ici moins parfaite, mais l'ont peut constater, grâce au schéma de la Fig. 10, que le passage du modèle idéal à la structure réelle n'implique que des transformations rela-

tivement modérées, à savoir la rotation d'environ 15° , pour moitié dans un sens, pour moitié en sens inverse, d'un tiers des bipyramides pentagonales, permettant, au prix de légers déplacements de quelques anions du feuillet, la transformation d'une bipyramide sur trois en octaèdre. (flèches de la Fig. 10). Ces modifications, caractéristiques d'un processus de relaxation dans le plan des feuillets, correspondent à une régularisation des distances F-F, à une densification du sous-réseau anionique et à une augmentation de la coordinence des atomes M volumineux.

De la même manière, l'oxyde U_3O_8 , s'inscrit comme le terme $n \rightarrow \infty$ des deux séries homologues $M_nM'_{2n-2}X_{8n-6}$ et $M_{n-2}M'_{2n-2}X_{8n-10}$ où les cations M , remplacés par des anions X supplémentaires, sont translétés au niveau des atomes M' des feuillets: ceci, de façon parfaite pour la variété α décrite par Andresen (13) ou pour les feuillets de la variété β (14), au prix, par contre, de très légères distorsions pour la variété α décrite par Loopstra (9) (en l'occurrence, transformation de tous les octaèdres en bipyramides pentagonales).

Il est intéressant à ce sujet de noter, comme l'indiquent les flèches de la Fig. 11, que la transformation $U_3O_8\beta \rightarrow U_3O_8\alpha$ procède exactement du même mécanisme structural que la transformation $MIn_3F_{10} \rightarrow MLn_3F_{10}$, à savoir un léger basculement autour du sommet commun de chacune des bipyramides pentagonales, permettant la transformation des octaèdres en bipyramides.

Remarque

La structure de $BaTm_2F_8$ (15) présente de très fortes analogies avec celle des composés MM'_2F_7 . Sa maille monoclinique représentée à la Fig. 12, correspond en effet à un enchaînement absolument identique, non plus de bipyramides pentagonales, mais de dodécaèdres déformés TmF_8 , les

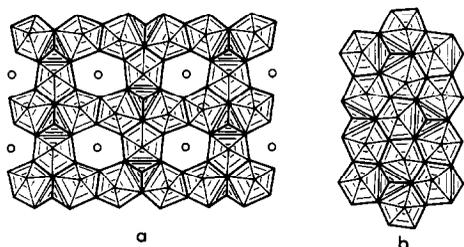


FIG. 13. Structures hypothétiques MM'_3X_{11} et M_3X_9 .

sommets liant les chaînes de chaque feuille s'étant transformés en arêtes.

Son existence permet d'envisager, par analogie avec les phases MM'_3F_{10} et $U_3O_8\alpha$, l'existence respectivement de structures MM'_3X_{11} et M_3X_9 , dont les modèles théoriques sont représentés à la Fig. 13.

Références

1. J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD, Thèse de Doctorat-ès-sciences, Limoges (1978).
2. J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD ET B. FRIT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 736 (1978).
3. J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD ET B. FRIT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33**, 3722 (1977).
4. Y. LE FUR, S. ALEONARD, M. F. GORIUS, ET M. TH. ROUX, *J. Solid State Chem.* **35**, 29 (1980).
5. S. ALEONARD ET M. F. GORIUS, non publié.
6. J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD, D. MERCURIO, ET B. FRIT, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 947 (1977).
7. S. ALEONARD, M. TH. ROUX, ET B. LAMBERT, *J. Solid State Chem.* **42**, 80 (1982).
8. J. METIN, D. AVIGNANT, D. CHATONIER, ET J. C. COUSSEINS, *C.R. Acad. Sci. Paris* **292**, 1379 (1981).
9. B. O. LOOPSTRA, *Acta Crystallogr.* **17**, 651 (1964).
10. S. ANDERSSON ET B. G. HYDE, *J. Solid State Chem.* **9**, 92 (1974).
11. R. PAPIERNIK, B. GAUDREAU, ET B. FRIT, *J. Solid State Chem.* **25**, 143 (1978).
12. L. JAHNBERG, University of Stockholm Chem. Commun. n° XIII (1971).
13. A. F. ANDRESEN, *Acta Crystallogr.* **11**, 612 (1958).
14. B. O. LOOPSTRA, *Acta Crystallogr. Sect. B* **26**, 656 (1970).
15. O. E. IZOTOVA ET V. B. ALEKSANDROV, *Sov. Phys. Dokl.* **15**(6), 525 (1970).