

Composés $Pb_{2x}K_{3/2-x}Ln_{3/2-x}F_6$ de type Gagarinite. Structure d'un cristal mâclé de $KPbLaF_6$. Relations structurales avec les composés de types $NaNdF_4$ et $KCeF_4$

A. DIB, M. T. ROUX, ET S. ALÉONARD

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

Received January 20, 1986; in revised form April 10, 1986

Gagarinite structure of $KPbLaF_6$ has been determined from X-ray data taken from a crystal twinned by merohedry ($AgK\alpha$ radiation). The twin law can be described by any one of the additional symmetry elements of point group $6/mmm$ compared to $\bar{3}$ or $6/m$. The superimposed intensities were used for structure refinements. These structure refinements resulted in $R = 0,032$ for 195 independent superimposed and observed [$I/\sigma(I) > 2$] intensities, but it is shown that the structure really crystallizes in the space groups $P3$ or $P\bar{6}$. It is shown that $KCeF_4$ corresponds with a gagarinite-type superstructure. Lattice parameters are given for gagarinite-type fluorides observed in $KF-PbF_2-LnF_3$ systems with $Ln = La-Eu$. A thorough study of the $KF-PbF_2-LaF_3$ system shows the existence of gagarinite-type $Pb_{2x}K_{3/2-x}La_{3/2-x}F_6$ solid solutions. © 1987 Academic Press, Inc.

Introduction

Le minéral gagarinite, de formule idéale $NaCaLnF_6$ a été signalé pour la première fois par Stepanov et Severov en 1961 (1). Sa détermination structurale est due à Voronkov *et al.* qui, en fait, lui ont attribué la formule $Na_{0,8}Ca_{0,8}Ln_{1,2}F_6$ et le décrivent dans le groupe spatial $P\bar{3}$ avec les paramètres de maille $a = 5,99(3)$, $c = 3,53(2)$ Å, $Z = 1$, en remarquant toutefois que tous les atomes sauf le sodium pouvaient être décrits avec la symétrie $P6_3/m$ (2).

Ultérieurement, Burns (3) indiquait que toutes les phases basse température des composés $NaNdF_4$ présentaient ce type de structure, leur maille élémentaire correspondant à la formule $Na_{3/2}Ln_{3/2}F_6$. Mais il les décrit dans le groupe spatial $P6$.

Il semblerait que ce type de structure soit également celui présenté par $\beta_1-K_2UF_6$ et $\beta_1-K_2ThF_6$ dont la première détermination structurale réalisée par Zachariasen en 1948 (4) dans le groupe spatial $P\bar{6}2m$ a été confirmée par Brunton en 1969 (5).

Cette structure, dont la projection (001) est reproduite sur la Fig. 1, est caractérisée par la présence dans sa maille élémentaire de six atomes de fluor situés dans deux plans perpendiculaires à la direction c , aux cotes z et $z + \frac{1}{2}$ et délimitant trois cavités dans lesquelles se logent les cations en coordinence 9. Cette coordinence, correspondant à un prisme triangulaire tricapé, sera notée F_9 .

Si dans $NaCaLnF_6$ et $NaNdF_4$ la plus large cavité contient l'ion monovalent, avec possibilité pour celui-ci de s'y distribuer



FIG. 1. Projection (001) de structures de type gagarinite.

	NaNdF_4	$\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,8}\text{Ln}_{1,2}\text{F}_6$	$\beta_1\text{-K}_2\text{UF}_6$
(□)	Na: $z = \pm 0,656$	0,8Na: $z = \frac{1}{2}$	K: $z = \frac{1}{2}$
(●)	Nd	0,4Ca + 0,6Ln	U
(○)	$\frac{1}{2}\text{Na} + \frac{1}{2}\text{Nd}$	0,4Ca + 0,6Ln	K

statistiquement sur deux sites, les deux autres, de dimensions plus ou moins équivalentes, accepteraient les ions trivalents, seuls ou mixtes.

En 1968, lors de l'étude des systèmes $\text{M}^+\text{F}-\text{M}^{2+}\text{F}_2-\text{CeF}_3$, Besse et Capestan (6) ont émis l'hypothèse qu'un grand nombre de composés ternaires comprenant un fluorure de terre rare était susceptible de présenter ce type de structure avec non seulement possibilité pour les trois sites cationiques d'être occupés par un mélange de cations, mais avec possibilité également pour le cation monovalent de n'occuper son site que partiellement. Ces auteurs ont également émis l'hypothèse de l'existence de domaines de solutions solides de type gagarinite.

Dans ce type de structure, l'arrangement des atomes de fluor semble donc suffisamment souple pour qu'un grand nombre de cations puisse se loger dans les trois cavités F_9 .

L'étude des systèmes $\text{KF}-\text{PbF}_2-\text{LnF}_3$ a

effectivement mis en évidence l'existence de composés ternaires de type gagarinite avec $\text{Ln} = \text{La}-\text{Eu}$. Une étude plus approfondie avec le lanthane, a montré de plus l'existence possible d'un domaine de solution solide.

L'étude d'un cristal mâclé correspondant à la formule KPbLaF_6 confirmera sa structure de type gagarinite et rendra compte du type de mâcle qu'il peut présenter.

Composés "KPbLaF₆" de type gagarinite

Des fluorures de type gagarinite ont été obtenus par frittage, entre 450° et 500°C, en tubes d'or dégazés et scellés sous argon, de mélanges équimoléculaires de PbF_2 , KF , et LnF_3 avec $\text{Ln} = \text{La}-\text{Eu}$.

Leurs paramètres de maille et le volume moléculaire (Tableau I) n'évoluent linéairement en fonction du rayon ionique de la terre rare que pour $\text{Ln} = \text{La}-\text{Nd}$ (Fig. 2).

L'écart à la linéarité observé avec le samarium et surtout l'euporium est à rappro-

TABLEAU I
PARAMÈTRES DE MAILLE DES PHASES "KPbLnF₆"

Composés	$R_{Ln^{3+}}$	a (Å)	c (Å)	Volume moléculaire (Å ³)	Densité calculée (g/cm ³)
"KPbEuF ₆ "	1,120	6,483(2)	3,692(2)	134,4	6,33
"KPbSmF ₆ "	1,132	6,4868(5)	3,6967(6)	134,7	6,30
"KPbNdF ₆ "	1,163	6,5058(5)	3,7312(6)	136,8	6,13
"KPbPrF ₆ "	1,179	6,5160(5)	3,7512(7)	137,9	6,04
"KPbCeF ₆ "	1,196	6,5303(6)	3,7717(6)	139,3	5,97
"KPbLaF ₆ "	1,216	6,5490(3)	3,8039(4)	141,3	5,87

cher du fait que pour la composition KPbLnF₆, la structure gagarinite n'a été observée "pure" qu'avec les quatre terres rares de plus grand rayon ionique. Il devenait donc évident que les composés de type gagarinite obtenus avec Ln = La-Eu pouvaient ne pas tous correspondre à la formule idéale KPbLnF₆.

La synthèse et la caractérisation par dif-

fraction X d'un certain nombre d'échantillons obtenus par frittage, à 450°C, de mélanges de compositions variables en PbF₂, KF, et LaF₃, ont effectivement mis en évidence la possibilité pour de tels composés non seulement de ne pas correspondre à la formule KPbLnF₆, mais également de présenter un assez large domaine de solutions solides dont les compositions limites dépendront certainement du rayon ionique de la terre rare.

En fait, avec le lanthane, une telle solution solide a été observée pour un rapport KF/PbF₂ compris entre $\frac{1}{2}$ et 2, mais uniquement pour un rapport KF/LaF₃ = 1. Il peut donc lui être attribué la formule $Pb_{2x}K_{3/2-x}La_{3/2-x}F_6$ avec $\frac{3}{10} \leq x \leq \frac{3}{5}$. Des affinements de maille réalisés pour différentes compositions (Tableau II) indiquent pour x croissant, une augmentation sensiblement linéaire des paramètres a et c ,

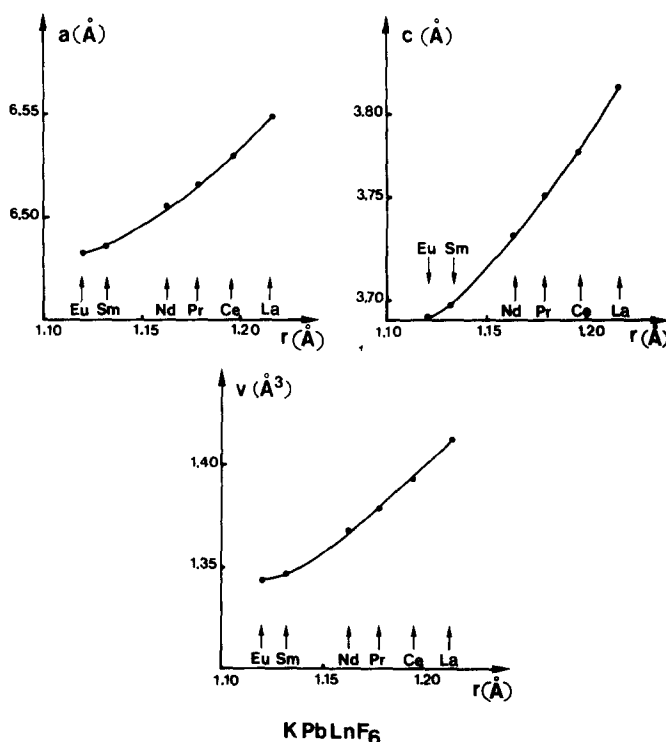


FIG. 2. Variation des caractéristiques cristallographiques des composés "KPbLaF₆" en fonction du rayon ionique de la terre rare.

TABLEAU II
PARAMÈTRES DE MAILLE DE QUELQUES SOLUTIONS
SOLIDES $\text{Pb}_{2x}\text{K}_{3/2-x}\text{La}_{3/2-x}\text{F}_6$

Composition x	Rapport $\text{PbF}_2/\text{KLaF}_4$	$a(\pm\sigma)$ (Å)	$c(\pm\sigma)$ (Å)	Volume (Å ³)
0,166	1/4	6,5361(5)	3,8017(3)	140,6
0,214	1/3	6,5419(4)	3,8029(5)	140,9
0,30	1/2	6,5335(8)	3,8018(5)	140,5
0,375	2/3	6,5430(5)	3,8061(4)	141,1
0,5	1	6,5490(3)	3,8039(4)	141,3
0,6	4/3	6,543(2)	3,806(2)	141,1
0,642	3/2	6,5476(8)	3,8077(7)	141,4

avec toutefois une dilatation linéaire plus importante pour le paramètre a que pour le paramètre c (Fig. 3).

Détermination structurale du composé KPbLaF_6

Le monocristal étudié a été retiré du mélange $3\text{PbF}_2 + \text{LaF}_3 + 4\text{KF}$ porté à 600°C et refroidi lentement jusqu'à 500°C , mé-

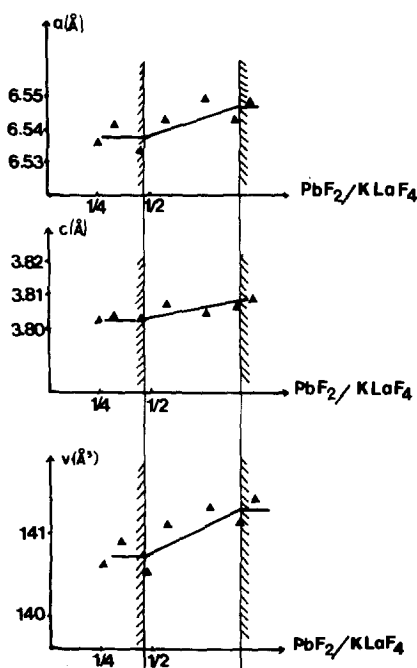
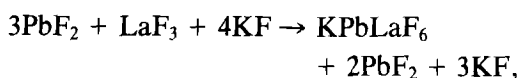


FIG. 3. Evolution des paramètres de maille des solutions solides $\text{Pb}_{2x}\text{K}_{3/2-x}\text{La}_{3/2-x}\text{F}_6$ en fonction de x .

lange choisi pour permettre la cristallisation du composé KPbLaF_6 selon la réaction:



c'est-à-dire en présence du mélange eutectique 60 moles% KF , 40 moles% PbF_2 , de température de fusion = 465° .

Les constantes de maille: $a = 6,544(1)$ Å, $c = 3,8040(9)$ Å permettaient d'envisager que la composition du cristal correspond à $\frac{2}{3} \leq x \leq \frac{3}{2}$. Il se présentait sous la forme d'un petit cube d'environ 0,13 mm de côté. En l'assimilant à une sphère de 0,064 mm de rayon, on a $\mu R = 0,0064 \times 208 = 1,32$ pour la formule KPbLaF_6 . Son facteur de transmission variant d'environ 15% entre 3 et $35^\circ \theta$, il a été procédé à une correction d'absorption sphérique.

Résolution et affinement de la structure

Les intensités diffractées de toute la sphère d'Ewald ont été mesurées sur diffractomètre automatique Nonius CAD4, avec la radiation de l'argent, dans le domaine $3^\circ < \theta < 35^\circ$, en balayage $\omega \sim 2\theta$, à la vitesse $0,02^\circ/\text{sec}$. Trois réflexions standard, mesurées avec une périodicité de 200, ont permis de vérifier la stabilité d'orientation du cristal.

Les 3058 réflexions enregistrées ont été corrigées du fond continu, du facteur de Lorentz polarisation, puis de l'absorption.

L'absence d'extinction systématique rendait possible les huit groupes spatiaux trigonaux $P3$, $\bar{P}3$, $P312$, $P321$, $P3m1$, $P31m$, $\bar{P}31m$, et $\bar{P}3m1$ et les huit groupes spatiaux hexagonaux: $P6$, $\bar{P}6$, $P6/m$, $P622$, $P6mm$, $\bar{P}6m2$, $\bar{P}62m$, et $P6/mmm$. Mais le fait que les intensités observées soient telles que: $l_{hkl} = l_{h\bar{k}l} = l_{hk\bar{l}} = l_{h\bar{k}\bar{l}}$ permettait de ne retenir que les cinq groupes hexagonaux $P622$, $P6mm$, $\bar{P}6m2$, $\bar{P}62m$, et $P6/mmm$.

La structure cristalline a été résolue par la méthode de l'atome lourd et les calculs cristallographiques ont été exécutés avec

les programmes SDP Enraf-Nonius, version 15. Les facteurs de structure ont été calculés à l'aide des facteurs de diffusion atomique tabulés par Cromer et Waber (7). Les effets de dispersion anormale ont été corrigés pour les atomes de fluor, potassium, plomb, et lanthane avec les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ donnés par Cromer et Liberman (8).

Des sections de Patterson, réalisées dans le groupe $P1$ avec toutes les réflexions ont mis en évidence l'existence des trois sites occupés par les atomes lourds en $(0\ 0\ 0)$, $(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2})$.

Après correction d'absorption, les 3058 réflexions ont d'abord été moyennées dans la classe de Laue $\bar{3}$, afin, au départ, de n'imposer à la structure que la symétrie due à l'existence des trois axes d'ordre 3, communs aux seize groupes ne présentant aucune extinction systématique. Une première synthèse de Fourier réalisée dans le groupe $P3$ a confirmé la position des atomes lourds et indiquait pour les atomes de fluor des positions $x\ y\ 0$ et $x\ y\ \frac{1}{2}$ qui, parmi les cinq groupes retenus, ne pouvaient correspondre qu'aux positions $(6l)$ et $(6m)$ du groupe $P6m2$.

Après avoir moyenné les 3058 réflexions dans la classe de Laue $6/mmm$, il ne restait que 205 réflexions indépendantes desquelles ont été soustraites quatre raies fai-

TABLEAU IV
COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPES. L'EXPRESSION DU PARAMÈTRE THERMIQUE ANISOTROPE EST: $\exp - (\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)$

Atomes	$\beta_{11}(\pm\sigma)$	$\beta_{22}(\pm\sigma)$	$\beta_{33}(\pm\sigma)$	$2\beta_{12}(\pm\sigma)$	$2\beta_{13}$	$2\beta_{23}$
$\frac{1}{2}Pb(1), \frac{1}{2}La(1)$	0.0052(4)	0.0052(4)	0.0173(9)	0.0052(4)	0	0
$\frac{1}{2}Pb(2), \frac{1}{2}La(2)$	0.0061(4)	0.0061(4)	0.0058(6)	0.0061(4)	0	0
K	0.005(1)	0.005(1)	0.057(5)	0.005(1)	0	0
$\frac{1}{2}F(1)$	0.009(3)	0.003(3)	0.005(4)	-0.009(5)	0	0
$\frac{1}{2}F(2)$	0.007(3)	0.012(4)	0.042(9)	-0.005(7)	0	0

bles de $I/\sigma(I) < 2$ et six autres considérées comme mal mesurées.

Avec les 195 réflexions indépendantes restantes, plusieurs séries d'affinements ont montré que le résidu cristallographique le plus faible (3,2% après correction d'extinction) correspondait à la formule $KPbLaF_6$, mais avec occupation des deux sites $(0\ 0\ 0)$, $(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2})$ par $(\frac{1}{2}Pb + \frac{1}{2}La)$ et répartition des six atomes de fluor sur les sites $(6l)$ et $(6m)$. Une dernière synthèse e Fourier-Différence vérifiait l'absence de tout pic résiduel significatif. Les coordonnées réduites, les facteurs de température isotropes et anisotropes et les caractéristiques des ellipsoïdes de vibration thermique sont consignés dans les Tableaux III et IV. Les facteurs de structure observés et calculés peuvent être fournis sur demande par les auteurs.

Description de la structure

Les six atomes de fluor de la structure ne peuvent occuper à la fois tous les sites $F(1)$ et $F(2)$, et la structure ne peut correspondre qu'aux arrangements représentés sur les Figs. 4 et 5, avec les atomes $F(1)$ et $F(2)$ sur les seules positions équivalentes par l'axe 3 des sites $(6l)$ et $(6m)$, soit par exemple: pour le premier (Fig. 4)

$F(1)$ en $x\ y\ 0, \bar{y}\ x-y\ 0, y-x\ \bar{x}\ 0$, avec $x = 0,411$ et $y = 0,358$, et $F(2)$ en $x\ y\ \frac{1}{2}, \bar{y}\ x-y\ \frac{1}{2}, y-x\ \bar{x}\ \frac{1}{2}$, avec $x = 0,250$ et $y = 0,004$.

Dans le deuxième arrangement, les positions occupées par les atomes $F(1)$ et $F(2)$

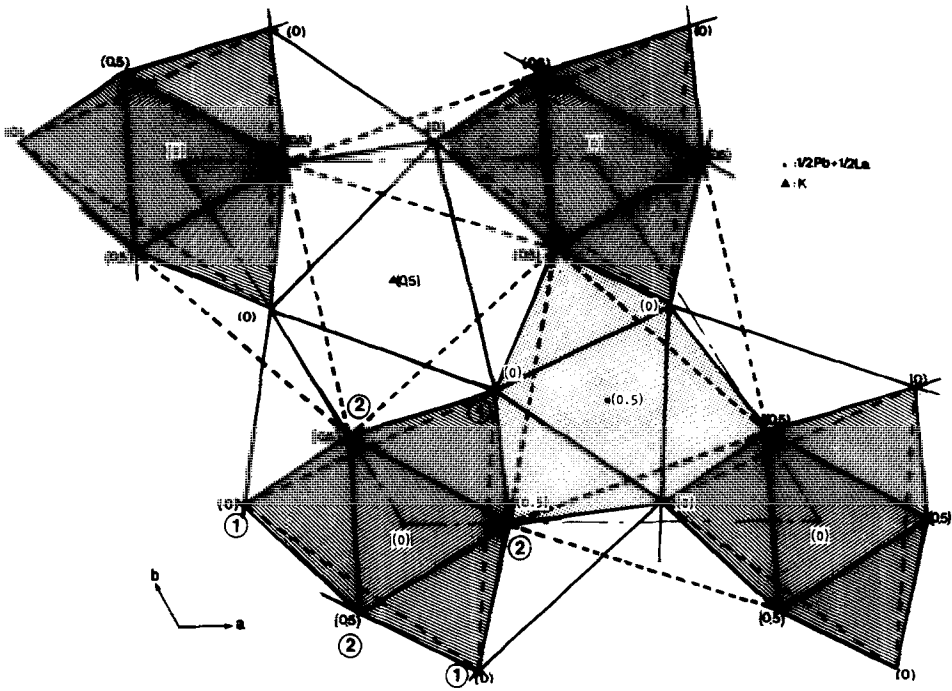
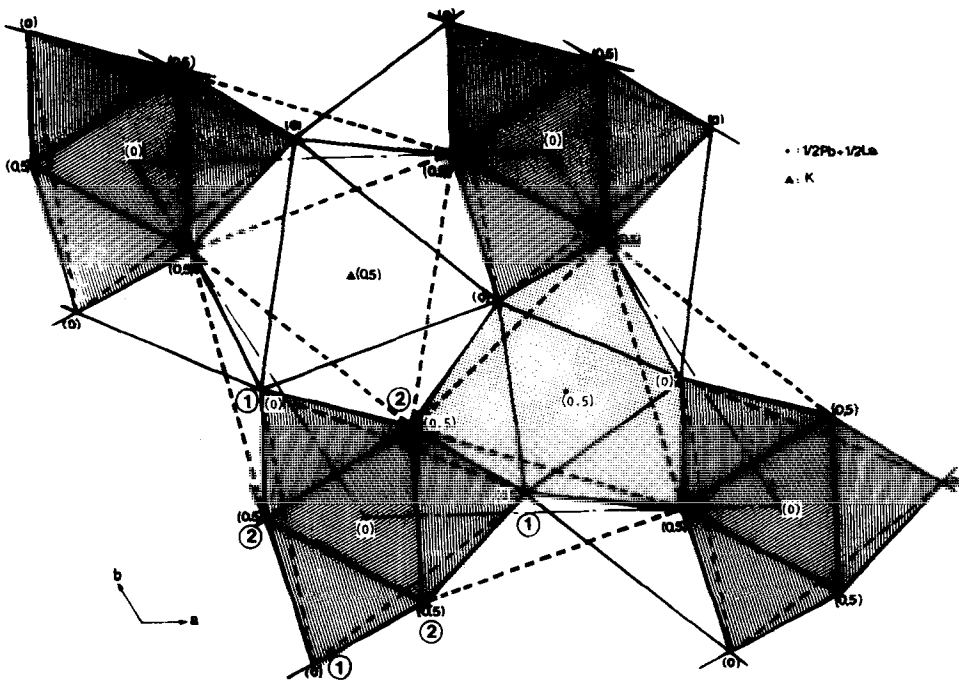
TABLEAU III

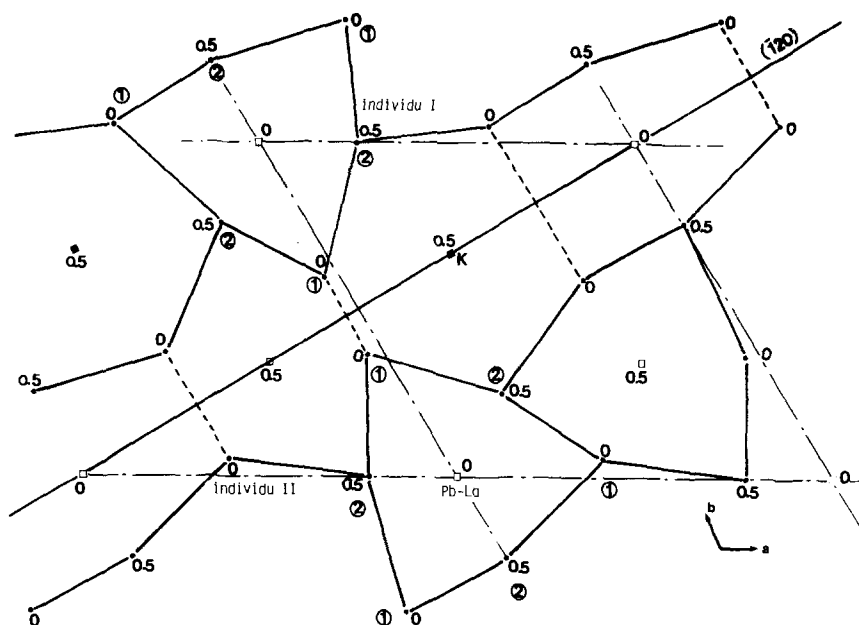
COORDONNÉES RÉDUITES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPES B_{eq} . LES ÉCARTS-TYPES SONT INDIQUÉS ENTRE PARENTHÈSES

Atomes	Sites	$x(\pm\sigma)$	$y(\pm\sigma)$	z	B_{eq}
$\frac{1}{2}Pb(1), \frac{1}{2}La(1)$	1(a)	0	0	0	0,82(8)
$\frac{1}{2}Pb(2), \frac{1}{2}La(2)$	1(f)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	0,63(6)
K	1(d)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	1,34(3)
$\frac{1}{2}F(1)$	6(l)	0.411(3)	0.358(2)	0	0,632(13)
$\frac{1}{2}F(2)$	6(m)	0.250(3)	0.004(4)	$\frac{1}{2}$	1,605(19)

Note. Les B_{eq} ont été calculés selon la formule:

$$B_{eq} = \frac{8\pi^2}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33}).$$

FIG. 4. KPbLaF_6 : projection (001) de l'individu I.FIG. 5. KPbLaF_6 : projection (001) de l'individu II.


 FIG. 6. Orientation des deux individus par rapport au plan de macles $(\bar{1}20)$.

soit, respectivement:

$$\bar{y} \bar{x} 0, x \ x-y \ 0, y-x \ 0, \text{ et} \\ \bar{y} \bar{x} \frac{1}{2}, x \ x-y \frac{1}{2}, y-x \ y \frac{1}{2}$$

rendent compte de l'existence de miroirs m [(110), $(\bar{1}20)$ et $(2\bar{1}0)$] du groupe $P\bar{6}m2$, éléments de symétrie qui n'appartiendraient pas à la classe de Laue propre à chacun des arrangements. La superposition de ces derniers dans une même maille doit donc être attribuée à l'existence d'une macle par méridrie, avec une symétrie de Laue inférieure à $6/mmm$ pour chacun des individus.

La superposition des réseaux réciproques des deux individus formant la macle montre qu'aux réflexions $h_1k_1l_1$ du premier correspondent les réflexions $h_2k_2l_2$ du deuxième telles que:

$$\begin{bmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{bmatrix}$$

Les intensités hkl mesurées correspondent donc à la somme des intensités $(h_1k_1l_1)$ du premier individu et $(h_1 + k_1, \bar{k}_1, l_1)$ du

deuxième individu. C'est dire qu'aux intensités hkl du premier correspondent les intensités $h\bar{k}l$ du deuxième, intensités qui ne peuvent être observées égales que pour les deux symétries de Laue $\bar{3}m$ et $6/mmm$. La symétrie $6/mmm$ est précisément celle qui nous a permis de décrire le cristal mâclé. Moyennant une translation $\frac{2}{3}\frac{1}{2}$ et la délocalisation des atomes de potassium en $00 \pm \frac{1}{2}$, une macle décrite dans les groupes spatiaux $P\bar{3}m1$ et $P321$ (symétrie $3m$) posséderait dans le premier cas, un centre de symétrie et dans le deuxième cas, des axes (100) d'ordre 2.

Par contre, le groupe spatial $P31m$ aurait conduit à un arrangement totalement différent de celui observé, aussi bien en ce qui concerne les cations qu'en ce qui concerne les atomes de fluor.

Mais, à chaque individu semble pouvoir être attribué soit le groupe $P3$, soit le groupe $P\bar{6}$, appartenant à des classes de Laue $[\bar{3}]$ et $6/m$ pour lesquelles $I_{hkl} \neq I_{h\bar{k}l}$.

Pour de telles symétries, les cations apportent la même contribution aux intensités I_{hkl} et $I_{h\bar{k}l}$. Des sites spécifique n'ont pu

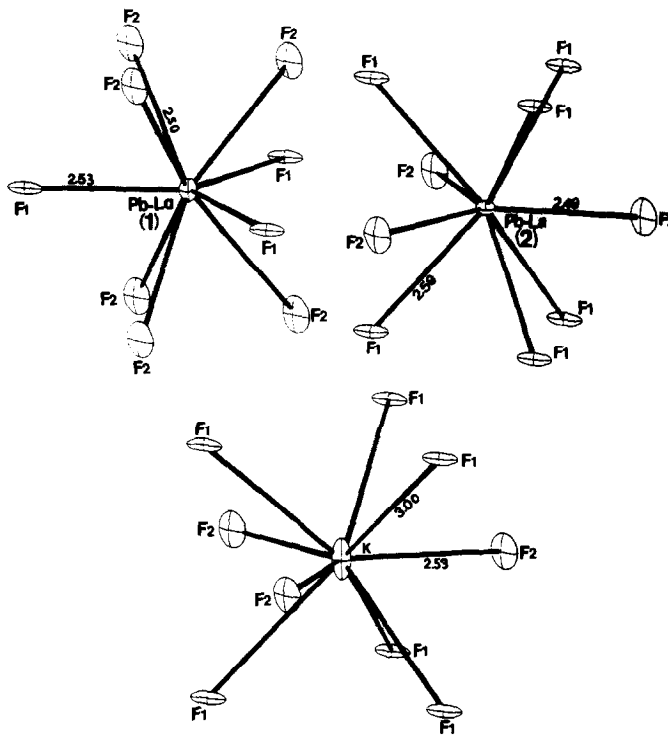


FIG. 7. Environnement fluoré des cations.

être attribués à chacun des 3 cations de la maille élémentaire, ces sites présentant toujours des pics résiduels sur les cartes de Fourier-Différence, quel que soit le groupe spatial envisagé. C'est la distribution $\frac{1}{2}\text{Pb} + \frac{1}{2}\text{La}$ sur deux sites cationiques qui s'est toujours révélée la meilleure, localisation qu'a confirmé un calcul de valences électrostatiques par la méthode de Zachariasen (9).

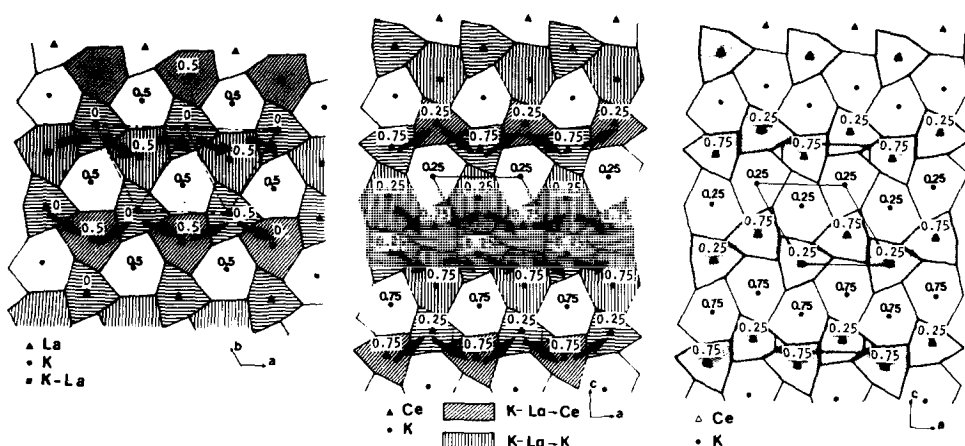
Pour ces mêmes symétries (groupes spatiaux $P3$ et $P6$), les atomes de fluor, eux, apportent des contributions différentes aux intensités I_{hkl} et I_{hki} . Cependant, si pour le cristal mâclé, ces réflexions sont observées équivalentes et si un affinement a conduit à un bon résidu cristallographique, ce cristal peut être considéré comme contenant approximativement autant d'individus I que d'individus II.

Les distances interatomiques observées pour chacun des individus (Tableau V) montrent que, comme attendu, les cavités occupées par le cation mixte $\frac{1}{2}\text{Pb} + \frac{1}{2}\text{La}$ sont

effectivement de dimensions inférieures à la cavité occupée par le potassium. De plus, si les cations mixtes semblent caractérisés par des vibrations thermiques pratiquement

TABLEAU V
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)

Environnement	Distances F-F
Pb(1)-La(1)	
F(1): 2,536(19) × 3	F(1)-F(1): 4,664(25)
F(2): 2,500(12) × 6	F(1)-F(2): 2,766(20)
	F(1)-F(2): 3,121(11)
	F(2)-F(2): 2,809(34)
Pb(2)-La(2)	
F(1): 2,589(12) × 6	F(2)-F(2): 4,664(25)
F(2): 2,493(26) × 3	F(2)-F(1): 3,121(11)
	F(2)-F(1): 2,766(20)
	F(1)-F(1): 2,995(20)
K	
F(1): 2,999(16) × 6	F(1)-F(1): 4,134(30)
F(2): 2,530(34) × 3	F(1)-F(2): 2,766(20)
	F(1)-F(2): 3,121(11)
	F(2)-F(2): 4,664(25)

FIG. 8. Passage du désordre à l'ordre dans $KCeF_4$.

isotropes, le potassium aurait une forte amplitude de vibration selon c (Fig. 7).

Discussion: Relations structurales avec les composés de type $KCeF_4$

La structure moyenne observée pour le fluorure $KPbLaF_6$ vérifie donc bien les caractéristiques de toute structure de type gagarinite dans laquelle il semble que c'est la liaison des polyèdres (LnF_9) et/ou ($M_xLn_{1-x}F_9$) situés alternativement aux cotes z et $z + \frac{1}{2}$ qui constitue la charpente. Le fait que les ions alcalins semblent pouvoir se distribuer sur plusieurs sites le long de l'axe des cavités qu'ils occupent permet de leur attribuer un rôle de stabilisateur.

Mais il est alors à remarquer que l'établissement d'un ordre cationique, comme observé dans $KLaF_4$, considéré pendant longtemps comme isotype de $NaNdF_4(4)$, conduit à une surstructure telle que celle présentée par $KCeF_4$ et décrite en 1969 par Brunton (10).

L'établissement de l'ordre correspond au remplacement, dans les polyèdres $[(K,Ce)F_9]$, de l'ion mixte soit par du cérium, soit par du potassium de telle sorte que les polyèdres CeF_9 , toujours situés alternativement aux cotes z et $z + \frac{1}{2}$ forment des feuilletts ondulés parallèles au plan (010) reliés entre eux par les atomes de

potassium qui de part et d'autre de ces feuilletts sont situés alternativement aux cotes z et $z + \frac{1}{2}$ (Fig. 8).

Une étude systématique est actuellement en cours au laboratoire en vue de répertorier les différents composés ternaires $M_x^+M_y^{2+}Ln_z^{3+}F_6$ susceptibles de présenter ce type de structure et de préciser leur domaine d'existence en fonction des rayons ioniques des différents cations, dans l'espoir également de pouvoir isoler un cristal non mâclé en vue d'en préciser la structure.

Références

1. A. V. STEPANOV ET E. A. SEVEROV, *Dokl. Akad. Nauk., SSSR* **141**, 954 (1961).
2. A. A. VORONKOV, N. G. SUMJACKAJA, ET J. U. A. PJATENKO, *J. Struct. Chem., SSSR* **3**, 665 (1962).
3. J. H. BURNS, *Inorg. Chem.* **4**, 881 (1965).
4. W. H. ZACHARIASEN, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 2147 (1948); *Acta Crystallogr.* **1**, 265 (1948).
5. G. BRUNTON, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 2163 (1969).
6. J. P. BESSE ET M. CAPESTAN, *Bull. Soc. Chim. Fr.* n° 8b, mai 1968.
7. D. T. CROMER AND J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
8. D. T. CROMER AND D. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* **53**, n°5, 1891 (1970).
9. W. H. ZACHARIASEN, *J. Less-Common Met.* **62**, 1 (1978).
10. G. BRUNTON, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 600 (1969).