Etude structurale de l'oxyfluorure d'indium

Marcus Vlasse, Jean-Claude Massies, Bert L. Chamberland

► To cite this version:

Marcus Vlasse, Jean-Claude Massies, Bert L. Chamberland. Etude structurale de l'oxyfluorure d'indium. Acta crystallographica Section B: Structural crystallography and crystal chemistry, 1973, 29 (3), pp.627-631. 10.1107/S056774087300302X . hal-00153553

HAL Id: hal-00153553

<https://hal.science/hal-00153553>

Submitted on 11 Jun 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Acta Crystallographica Section B

**Structural
Science**

ISSN 0108-7681

Editor: **Carolyn P. Brock**

Etude structurale de l'oxyfluorure d'indium

M. Vlasse, J.-C. Massies and B. L. Chamberland

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

Etude Structurale de l'Oxyfluorure d'Indium

PAR MARCUS VLASSE, JEAN-CLAUDE MASSIES ET BERT L. CHAMBERLAND*

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S.,
351 cours de la Libération, 33405-Talence, France

(Reçu le 16 Novembre 1972, accepté le 24 Novembre 1972)

The structure of indium oxyfluoride InOF has been determined by single-crystal diffraction methods. The orthorhombic unit cell with $a = 8.356 \pm 0.005$, $b = 10.186 \pm 0.005$, $c = 7.039 \pm 0.005$ Å, contains sixteen formula units of InOF in space group *Fddd*. The structure was solved by Patterson and Fourier techniques and refined by full-matrix least-squares analysis to an *R* value of 0.059. The indium atom is found to be in a distorted octahedral coordination with an ordered arrangement of oxygen and fluorine atoms. The In-(O,F) octahedra are joined together by edges and corners to form a loose three-dimensional network structure.

Introduction

L'intérêt porté aux propriétés des oxyfluorures de type MOF, dans lesquels M est un élément 3*d*, 4*d*, 5*d* ou des terres rares, nous a amené à entreprendre l'étude structurale de ceux de ces composés dont la structure n'était pas connue.

Les oxyfluorures MOF décrits jusqu'ici dérivent de manière simple ou complexe des types rutile ou fluorine. C'est ainsi que les oxyfluorures de terres rares possèdent à haute température une structure fluorine dans laquelle les atomes d'oxygène et de fluor sont distribués de façon statistique dans les sites anioniques (Zachariasen, 1951). A basse température, ils cristallisent dans une forme rhomboédrique qui est une distorsion de la structure fluorine, correspondant à une distribution ordonnée des oxygènes et des fluors (Mann & Bevan, 1970). Les oxyfluorures TiOF, VOF, FeOF comportent une structure rutile (Hagenmuller, Portier, Cadiou & de Pape, 1965), (Chamberland, Sleight & Cloud, 1970), tandis que ScOF possède une structure de type baddeleyite (Holmberg, 1966).

Plus récemment, une étude effectuée au laboratoire a montré que la structure de TlOF est apparentée à celle de la fluorine mais avec une maille double due à la distorsion des polyèdres de coordination des atomes de thallium (Vlasse, Grannec & Portier, 1972).

La détermination de la structure de InOF était une étape logique dans l'étude comparative des composés de type MOF, vu la taille de l'indium intermédiaire entre celle des ions trivalents 3*d* et terres rares. Chamberland & Babcock (1967) ainsi que Grannec, Portier, de Pape & Hagenmuller (1967), qui ont préparé InOF et étudié ses propriétés, n'en avaient pas proposé de structure.

Partie expérimentale

Les monocristaux d'oxyfluorure d'indium InOF ont été obtenus par interaction de In_2O_3 et InF_3 en propor-

ions stoechiométriques à 1000°C en tube de platine sous pression de 65 kb environ (Chamberland & Babcock, 1967).

Une étude préliminaire indiquait une symétrie de Laue *mmm*. Les conditions d'existence déterminées à partir de clichés relatifs aux plans zéro, un et deux, obtenus par les méthodes de Weissenberg et de Buerger, sont pour *hkl*: $h+k, k+l, l+h=2n$, *0kl*: $k+l=4n$, *h0l*: $h+l=4n$, *hk0*: $h+k=4n$. Ces conditions sont compatibles avec le groupe spatial *Fddd*.

Les paramètres de la maille ont été obtenus sur clichés de Guinier et de précession, ainsi qu'à l'aide d'un diffractomètre automatique. Un calcul d'affinement par une méthode des moindres carrés donne les résultats suivants:

$$a = 8,356 \pm 0,005; \quad b = 10,186 \pm 0,005; \quad c = 7,039 \pm$$

0,005 Å. La masse volumique mesurée ($d_{\text{exp}} = 6,60 \pm 0,01 \text{ g cm}^{-3}$) est en accord avec la masse volumique calculée ($d_{\text{calc}} = 6,64 \text{ g cm}^{-3}$) pour un nombre de motifs par maille $Z = 16$. La déviation moyenne sur les valeurs observées des paramètres de la maille a été prise comme écart-type.

Un petit cristal en forme d'octaèdre irrégulier, de dimension moyenne 0,1 mm, a été retenu pour l'enregistrement des données de diffraction. Il était réglé selon l'axe *b* et les intensités ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius trois-cercles opérant avec la radiation monochromatique $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0,7107$ Å) jusqu'à $\theta = 60^\circ$ (balayage $\theta-2\theta$). L'intensité du fond continu a été mesurée de part et d'autre des réflexions observées durant la moitié du temps de balayage. Une réflexion était considérée comme observée si le comptage net était deux fois plus intense que la déviation standard. Au total 822 réflexions ayant une intensité significative supérieure à zéro ont été mesurées. Ces enregistrements ont été corrigés des effets de Lorentz-polarisation, mais non d'absorption ($\mu t = 1,1$). Du fait de cette absorption, certaines réflexions sont entachées d'une erreur que nous estimons à 5%.

* Adresse actuelle: Chemistry Department, University of Connecticut, Storrs, Connecticut, U.S.A.

Détermination et affinement de la structure

Le groupe $Fddd$ possède cinq sites à 16 positions équivalentes $16(g)$, $16(f)$, $16(e)$, $16(d)$, $16(c)$ dont deux sont identiques au choix de l'origine près [$16(d)$, $16(c)$]. De ce fait, il reste 4 sites à 16 positions et 2 sites à 8 positions possibles pour les atomes d'indium, de fluor et d'oxygène.

L'occupation exclusive des positions $16(g)$, $16(f)$, $16(e)$, $8(b)$ et $8(a)$ entraîne l'apparition d'une condition spéciale pour les réflexions hkl : $h+k+l=2n+1$ ou $4n$. En fait, un certain nombre de réflexions observées ne respecte pas cette règle. Cependant, leur petit nombre et leur intensité indiquent que les positions $16(d)$ ou $16(c)$ sont occupées par des atomes d'oxygène ou de fluor.

Les positions de l'indium, de l'oxygène et du fluor ont été déterminées à partir d'un calcul tridimensionnel de la fonction de Patterson. A ce stade de la détermination de la structure aucune distinction n'a été faite entre atomes d'oxygène et de fluor. Les vecteurs In-In et In-(O,F) indiquent que les atomes d'indium occupent les sites $16(e)$, $(x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ et les atomes (O,F) les sites $16(f)$, $(\frac{1}{8}, y, \frac{1}{8})$ et $16(d)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Un calcul de facteurs de structure effectué avec $x \approx 0,325$ et $y \approx 0,255$ donne une valeur du facteur de reliabilité R :

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 0,085.$$

Plusieurs cycles d'affinement isotrope aboutissent à une valeur de R égale à 0,077. Une synthèse de Fourier ne

Tableau 1. Valeurs finales des paramètres positionnels et thermiques pour InOF

Les écarts-type portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses, le facteur d'agitation thermique est égal à:

$$\exp [-10^{-4}(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$$

et les contraintes imposées au β_{ij} sont: $\beta_{12}(\text{In}) = \beta_{13}(\text{In}) = 0$, $\beta_{12}(\text{O}) = \beta_{23}(\text{O}) = 0$.

	Position	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
In	$16(e)$	0,3258 (1)	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	4 (0)	5 (0)	11 (0)	0	0	3 (0)
O	$16(f)$	$\frac{1}{8}$	0,2618 (6)	$\frac{1}{8}$	13 (4)	9 (3)	13 (5)	0	2 (0)	0
F	$16(d)$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	53 (9)	29 (6)	80 (13)	28 (6)	14 (9)	-19 (7)

Fig. 1. Projection de la structure de InOF sur le plan (001).

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés de InOF

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	0	0	1419	1243	9	1	13	410	394	17	1	3	802	815	2	2	12	1311	1332	3	3	5	1754	1644	2	4	6	2211	2406
8	0	0	1468	1465	13	1	13	522	565	19	1	3	275	291	6	2	12	1010	1023	5	3	5	1951	1891	6	4	6	525	437
12	0	0	1671	1670	1	1	11	545	498	1	1	1	1008	969	10	2	12	1249	1369	7	3	5	1754	1636	10	4	6	1004	1174
16	0	0	597	516	3	1	11	1000	949	3	1	1	1761	1776	14	2	12	1418	1417	9	3	5	411	351	14	4	6	500	444
20	0	0	1172	1262	5	1	11	1244	1224	7	1	1	1846	1768	10	2	14	1352	1342	11	3	5	368	289	10	4	6	950	993
2	0	2	2790	2672	7	1	11	882	846	9	1	1	747	822	4	2	14	402	413	13	3	5	1093	941	10	4	6	1838	1931
4	0	2	1377	1196	9	1	11	476	442	11	1	1	604	521	8	2	14	933	958	15	3	5	943	987	4	4	6	763	657
10	0	2	2376	2476	11	1	11	235	264	11	1	1	993	921	2	2	16	865	926	17	3	5	875	894	8	4	6	1700	1616
14	0	2	886	797	13	1	11	605	654	15	1	1	1205	1215	6	2	16	244	279	19	3	5	302	312	12	4	6	1315	1340
18	0	2	924	939	15	1	11	816	862	17	1	1	849	875	1	3	17	230	196	1	3	3	312	243	2	4	10	1693	1675
4	0	4	1646	1763	1	1	9	522	464	19	1	1	425	422	1	3	15	1927	183	3	3	3	1927	2020	6	4	10	386	358
8	0	4	1207	1806	1	1	9	1110	1016	2	0	3	3589	3811	2	3	15	748	776	5	3	3	1939	1998	14	4	10	405	394
12	0	4	1427	1384	5	1	9	1601	1522	6	2	0	1029	835	5	3	15	733	764	7	3	3	2052	2168	10	4	10	1358	1175
16	0	4	457	411	7	1	9	1132	1042	10	2	0	2196	2302	7	3	15	674	693	9	3	3	490	420	10	4	12	1467	1516
2	0	4	1504	2058	9	1	9	502	459	9	1	9	695	649	9	3	15	235	236	11	3	3	417	347	4	4	12	368	329
6	0	4	1050	902	11	1	9	410	362	18	2	0	1010	1552	1	3	13	244	241	13	3	3	1102	1041	8	5	12	1156	1167
10	0	4	2058	2098	13	1	9	709	701	20	2	0	3810	4328	3	3	13	861	852	15	3	3	1022	1036	2	4	14	1125	1187
14	0	4	795	728	15	1	9	941	956	2	2	0	888	709	5	3	13	941	945	17	3	3	935	941	6	4	14	246	239
18	0	4	830	859	17	1	9	650	655	6	2	2	1367	1163	7	3	13	909	928	19	3	3	345	319	10	4	14	913	1036
4	0	8	2534	2728	1	1	7	663	561	6	2	2	468	358	13	3	13	588	634	1	3	1	1058	984	4	4	16	964	904
8	0	8	1242	1293	5	1	7	1307	1192	2	2	2	2064	2101	1	3	11	250	229	3	3	1	2803	2916	4	4	16	333	282
12	0	8	1291	1276	7	1	7	1392	1247	12	2	2	174	145	3	3	11	1072	1036	1	3	1	1939	1998	1	5	15	315	265
16	0	8	1453	1414	9	1	7	591	511	16	2	2	1738	1701	5	3	11	1145	1167	7	3	1	1765	1689	3	5	15	705	688
2	0	10	1440	1387	11	1	7	591	511	16	2	2	378	335	7	3	11	1057	1015	9	3	1	692	570	5	5	15	721	772
6	0	10	699	627	13	1	7	805	789	2	2	4	2760	2933	13	3	11	703	725	13	3	1	1225	1135	9	5	15	227	209
10	0	10	1613	1617	15	1	7	1042	1036	6	2	4	925	754	15	3	11	688	740	15	3	1	1165	1129	1	5	13	258	212
14	0	10	162	1577	17	1	7	732	761	10	2	4	2080	2094	10	3	11	1072	1036	1	3	1	1427	937	3	5	13	853	850
0	0	12	1598	1714	1	1	5	1193	1055	14	2	4	676	629	3	3	9	1391	1293	3	3	1	1271	304	5	13	994	956	
4	0	12	767	705	3	1	5	1755	1755	18	2	4	996	1012	5	3	9	1309	1217	10	4	0	2545	2978	7	5	13	803	783
8	0	12	1937	1941	5	1	5	1937	1941	5	1	5	2735	2852	7	3	9	1198	1130	4	4	0	1441	1295	9	5	13	285	361
12	0	12	849	923	7	1	5	1404	1259	2	2	6	362	292	9	3	9	435	364	1	4	0	2245	2195	11	5	13	227	211
2	0	14	933	988	9	1	5	854	705	4	2	6	1002	817	11	3	9	210	157	12	4	0	1732	1716	1	5	11	360	326
6	0	14	358	388	11	1	5	1058	1058	6	2	6	179	158	13	3	9	900	869	16	4	0	244	203	3	5	11	956	917
10	0	14	1141	1226	13	1	5	979	921	2	2	6	1818	1708	15	3	9	814	860	20	4	0	1029	1137	8	5	12	1156	1138
0	0	16	1027	1253	15	1	5	1174	1160	12	2	6	1554	1510	17	3	9	663	724	2	4	2	3363	3613	7	5	11	1023	988
4	0	16	398	426	17	1	5	779	777	16	2	6	307	307	17	3	7	551	472	6	4	2	710	566	9	5	11	274	262
8	0	16	365	313	19	1	5	364	377	2	2	8	1840	1885	3	3	7	1707	1612	10	2	2	2007	2019	16	5	11	684	699
3	1	15	607	623	1	1	3	1529	1590	6	2	8	630	536	3	3	7	1517	1432	14	4	2	573	400	10	15	11	704	764
5	1	15	852	920	3	1	3	2035	2100	10	2	8	1744	1733	7	3	7	1390	1246	18	4	2	1059	1105	1	5	9	458	390
9	1	15	339	350	7	1	3	1516	1381	0	2	10	1638	1693	11	3	7	437	432	0	4	4	3025	3456	3	5	9	1291	1213
1	1	13	430	391	9	1	3	904	768	4	2	10	634	592	13	3	7	965	925	4	4	4	517	383	3	5	9	1144	1047
3	1	13	420	391	9	1	3	448	391	4	2	10	1368	1323	15	3	7	984	965	8	4	4	1944	1848	9	5	9	518	454
5	1	13	1025	1036	13	1	3	1064	974	12	2	10	1169	1204	17	3	7	803	828	12	4	4	1781	1780	11	5	9	267	265
7	1	13	717	726	15	1	3	1255	1231	16	2	10	217	247	1	3	5	393	314	16	4	4	243	272	13	5	9	782	789
15	5	9	819	857	4	6	2	1332	1122	7	7	11	745	723	13	7	1	860	845	1	9	11	498	454	11	9	1	456	369
1	5	7	673	598	6	6	2	300	237	9	7	11	518	471	15	7	1	1118	1136	3	9	11	895	844	13	9	1	841	829
5	5	7	1524	1433	8	6	2	1843	1768	11	7	11	1078	1078	17	7	1	1179	1179	3	9	11	1078	1020	15	9	1	1022	1053
5	5	7	1513	1403	10	6	2	168	126	13	7	11	510	546	19	7	1	429	427	1	9	11	868	827	17	9	1	814	813
7	5	7	1364	1188	12	6	2	1562	1530	1	7	9	583	513	4	8	0	1040	844	9	11	340	315	2	10	0	2100	2248	
11	5	7	204	147	14	6	2	501	447	16	7	9	932	864	11	8	0	1040	844	9	11	340	315	2	10	0	2100	2248	
11	5	7	224	203	2	6	4	2070	2258	5	7	9	1472	1423	12	8	0	1523	1506	13	9	11	617	666	10	0	0	178	169
13	5	7	951	918	6	4	8	890	738	7	7	9	1064	985	16	8	0	489	456	1	9	9	330	295	14	10	0	503	468
15	5	7	909	782	14	4	4	2083	2092	9	7	9	435	395	6	8	2	1019	2139	3	9	9	1083	1009	18	10	0	899	946
17	5	7	709	752	14	4	4	682	632	11	7	9	693	661	10	8	2	2021	2118	7	9	9	949	899	2	10	2	245	208
1	5	5	443	363	10	6	4	844	899	13	7	9	693	661	10	8	2	2021	2118	7	9	9	949	899	2	10	2	245	208
3	5	5	1624	1448</																									

révèle pas d'autres pics de densité électronique que ceux des atomes placés ci-dessus.

A ce stade, on note que certaines réflexions intenses d'indices faibles sont très affectées par l'extinction. Une correction d'extinction secondaire a été effectuée utilisant la formule de Zachariasen (1963): $I_{\text{corr}} \approx I_o(1 + gI_c)$ où I_{corr} est l'intensité corrigée de l'extinction, I_o et I_c les intensités respectivement observée et calculée et g est une constante déterminée empiriquement; sa valeur est choisie égale à $3,08 \times 10^{-6}$.

Ultérieurement, un affinement de paramètres, avec des facteurs d'agitation thermique anisotropes, a été effectué jusqu'à une valeur finale de R égale à 0,059. La délimitation des positions des atomes d'oxygène et de fluor a été réalisée en considérant les réflexions de type $h, k, l = 4n + 2$ pour lesquelles les atomes en position $16(d)$ sont seuls à apporter une contribution.

Les facteurs de structure de ces réflexions (au nombre de 18), calculés en plaçant tour à tour les atomes d'oxygène et de fluor en position $16(d)$, ont été comparés. Le calcul d'un facteur de reliabilité partiel pour ces 18 réflexions conduit aux valeurs $R_F = 0,05$ lorsque le site $16(d)$ est occupé par les atomes de fluor et $R_O = 0,16$ lorsqu'il est occupé par les atomes d'oxygène. Ce résultat était corroboré par les distances In-F trouvées pour l'octaèdre $\text{In}(\text{O}, \text{F})_6$, distances inférieures aux distances In-O.

L'affinement a été accompli grâce à un algorithme de moindres carrés utilisant une matrice complète (Busing, Martin & Levy, 1962) modifié pour permettre une correction de dispersion anormale. Les facteurs de diffusion atomique pour l'oxygène, le fluor et l'indium sont ceux de Cromer & Waber (1965). Les paramètres nécessaires à la correction de dispersion anormale sont ceux données par Dauben & Templeton (1962).

Nous avons minimisé la fonction $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ où F_o et F_c sont les amplitudes des facteurs de structure observés et calculés et w la pondération, égale à 1 pour toutes les réflexions. Un facteur d'échelle général a été utilisé pendant tout l'affinement. Les valeurs finales des paramètres positionnels et thermiques sont données au Tableau 1. Les valeurs finales des facteurs de structure pour les réflexions observées sont reportées au Tableau 2. Les réflexions trop faibles pour être observées ont des facteurs de structure dont l'amplitude n'excède pas la valeur minimale observable dans la région avoisinante de l'espace réciproque.

Résultats et discussion

La structure déduite de l'analyse effectuée est représentée aux Figs. 1 et 2. Les distances interatomiques et les angles sont données au Tableau 3. On peut constater que la structure de InOF est très différente de celles des oxyfluorures de formulation analogue étudiés jusqu'ici, ou des autres oxyhalogénures connus, InOCl et InOBr (Forsberg, 1956; Grannec, 1965). Il semble correspondre au contraire à un nouveau type structural. Figs. 1, 2.

Tableau 3. Distances et angles interatomiques dans InOF

Les écarts-type portant sur la dernière décimale sont donnés entre parenthèses.

In(3)-In(4)	3,614 (2) Å	O(7)-In(3)-O(9)	78,69 (0,10)°
In(3)-F(5)	2,125 (3)	O(8)-In(3)-O(9)	119,42 (0,10)
In(3)-O(7)	2,144 (3)	O(7)-In(3)-O(8)	157,89 (0,10)
In(3)-O(9)	2,181 (3)	O(9)-In(3)-O(10)	79,56 (0,10)
O(7)-O(9)	2,742 (5)	F(5)-In(3)-O(8)	81,43 (0,10)
O(8)-O(9)	3,734 (5)	F(5)-In(3)-O(9)	98,29 (0,10)
O(9)-O(10)	2,787 (5)	F(5)-In(3)-O(10)	155,49 (0,10)
F(5)-O(9)	3,257 (5)	F(6)-In(3)-O(8)	83,47 (0,10)
F(6)-O(7)	2,784 (5)	F(6)-In(3)-F(5)	93,51 (0,10)
F(5)-O(7)	2,841 (5)		
F(5)-F(6)	3,095 (5)		

En termes d'arrangement atomique, la structure de InOF comporte des rangées ordonnées d'atomes d'oxygène et de fluor, parallèles au plan (010). Les atomes d'indium sont placés exactement au milieu d'intervalles séparant ces rangées O-F (Fig. 1).

L'ordre entre oxygènes et fluors se déduit de la comparaison des facteurs de structure observés et calculés pour certaines réflexions, comme nous en avons discuté précédemment. Il est confirmé par le fait que la distance cation-anion la plus courte est la distance In-F (Tableau 3).

En terme des polyèdres, la structure est constituée d'octaèdres très déformés (Fig. 3) partageant sommets et arêtes en donnant naissance à un réseau tridimensionnel assez lâche. Bien que les longueurs des liaisons dans l'octaèdre In-(O,F)₆ soient normales, l'arrangement spatial de ces liaisons est distordu (Tableau 3). Dans l'octaèdre de coordinence les longueurs des liaisons In-F sont de 2,125 (3) Å, celles des liaisons In-O étant de 2,144 (3) Å et de 2,181 (3) Å.

Les longueurs de ces liaisons sont en bon accord avec la somme des rayons ioniques effectifs des atomes mis en jeu ($r_{\text{In}^{3+}} = 0,80$ Å, $r_{\text{O}^{2-}} = 1,38$ Å, $r_{\text{F}^-} = 1,29$ Å, selon Shannon & Prewitt, 1969): In-F = 2,09 Å et In-O = 2,18 Å. Des distances comparables sont observées dans In₂O₃ (In-O = 2,18 à 2,23 Å, Marezio, 1966) et InOOH (In-O = 2,14 à 2,22 Å, Lehmann, Larsen, Poulsen, Christensen & Rasmussen, 1970).

Les angles interatomiques diffèrent beaucoup de ceux observés pour une conformation octaédrique idéale: 155,49 (0,10)° à 157,89 (0,10)° au lieu de 180°, et 78,69 (0,10)° à 119,42 (0,10)° au lieu de 90°. La Fig. 2(a) et (b) montre ces octaèdres projetés selon l'axe *a*, formant des rangées parallèles au plan (110). Au sein d'une même couche, chaque octaèdre partage une arête et quatre sommets avec six autres octaèdres. Par exemple, si nous considérons l'octaèdre In(7), il partage l'arête O(6)-O(4) avec l'octaèdre In(10), les som-

metts O(6) et O(4) avec les octaèdres In(9) et In(8), le sommet F(7) avec l'octaèdre In(6) et le sommet O(11) avec les octaèdres In(5) et In(8') [Fig. 2(a)]. Entre couches voisines, chaque octaèdre partage deux arêtes et deux sommets avec ses voisins. Par exemple, l'octaèdre In(1) partage l'arête O(3)-O(4) avec l'octaèdre In(10), l'arête O(2)-O(4) avec l'octaèdre In(8), et les sommets O(4) et F(1) avec les octaèdres In(7) et In(4') [Fig. 2(a) et (b)]. Les couches parallèles sont ainsi reliées les unes aux autres et forment un réseau très lâche d'octaèdres In-(O,F)₆.

Les distances O-O [2,742 (5) à 3,734 (5) Å], O-F [2,784 (5) à 3,257 (5) Å] et F-F [3,095 (5) Å] semblent avoir des valeurs minimales approximativement égales à la somme de leurs rayons ioniques et sont comparables avec les distances trouvées dans d'autres composés de l'indium comme In₂O₃ (O-O = 2,80 Å) et InOCl (O-O = 2,74 Å).

Ainsi qu'il est naturel, les distances In-In de 3,614 (2) Å, observées dans InOF, sont plus longues que la somme des rayons atomiques $r_{\text{In}} = 1,66$ (Å). De longues distances interatomiques In-In sont signalées également dans In₂O₃ (3,34 à 3,84 Å, Marezio, 1966) et dans InOCl (3,35 Å, Forsberg, 1956). Ces distances In-In, particulièrement longues, excluent une quelconque interaction métal-métal au sein du réseau.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CHAMBERLAND, B. L. & BABCOCK, K. R. (1967). *Mater. Res. Bull.* **2**, 481-486.
- CHAMBERLAND, B. L., SLEIGHT, A. W. & CLOUD, W. H. (1970). *J. Solid. State Chem.* **2**, 49-54.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- DAUBEN, C. H. & TEMPLETON, D. H. (1962). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. III, p. 214. Birmingham: Kynoch Press.
- FORSBERG, H. E. (1956). *Acta Chem. Scand.* **10**, 1287-1297.
- GRANNEC, J. (1965). Thèse de Doctorat de 3 cycle, Univ. de Bordeaux.
- GRANNEC, J., PORTIER, J., DE PAPE, R. & HAGENMULLER, P. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 4281-4283.
- HAGENMULLER, P., PORTIER, J., CADIOU, J. & DE PAPE, R. (1965). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **260**, 4768-4770.
- HOLMBERG, B. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 1082-1088.
- LEHMAN, M. S., LARSEN, F. K., POULSEN, F. R., CHRISTENSEN, A. N. & RASMUSSEN, S. E. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 1662-1670.
- MANN, A. W. & BEVAN, D. J. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 2129-2131.
- MAREZIO, M. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 723-728.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925-946.
- VLASSE, M., GRANNEC, J. & PORTIER, J. (1972). *Acta Cryst.*, **B28**, 3426-3428.
- ZACHARIASEN, W. H., (1951). *Acta Cryst.* **4**, 231-236.
- ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139-1144.

Fig. 3. Environnement de l'indium.