



**HAL**  
open science

## Sur quelques nouveaux composés fluorés du fer

Alain Tressaud

► **To cite this version:**

Alain Tressaud. Sur quelques nouveaux composés fluorés du fer. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1967. Français. NNT : 1967BORUS534 . tel-00159652

**HAL Id: tel-00159652**

**<https://theses.hal.science/tel-00159652>**

Submitted on 3 Jul 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.

3<sup>me</sup> CYCLE  
D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

N° d'ordre : 534

# THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE TITRE DE

**DOCTEUR EN CHIMIE**

MENTION CHIMIE MINÉRALE

PAR

**Alain TRESSAUD**

Sur quelques nouveaux composés fluorés du fer.

*Soutenue le 11 décembre 1967, devant la Commission d'Examen :*

MM. P. HAGENMULLER .....	<i>Président.</i>
R. de PAPE .....	} <i>Examineurs.</i>
M. RAULT .....	
J. PORTIER .....	

UNIVERSITE  
de  
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. CALAS

Professeurs honoraires :

M. KASTLER .....	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT .....	Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN .....	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	

Professeurs :

M. BRUS .....	Chimie
M. AVEL .....	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET .....	Physique générale
M. ROGER .....	Mécanique rationnelle
M. WEILL .....	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY .....	Mathématiques générales
M. LAFON .....	Physiologie générale
M. BOUNHIOL .....	Biologie animale
M. SERVANT .....	Physique
M. CALAS .....	Chimie organique
M. GAY .....	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT .....	Chimie physique
M. SCHOELLER .....	Géologie
M. DAVID .....	Physiologie végétale
M. COLMEZ .....	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR .....	Biologie animale
M. VIGNEAUX .....	Géologie
M. PANOUSE .....	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. ARZELIES .....	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON .....	Oenologie et chimie agricole
M. RISS .....	Mathématiques
M. GUIZONNIER .....	Physique
M. HAGET .....	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT .....	Astronomie
M. CHASTEL .....	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER .....	Chimie minérale
M. CREAC'H .....	Biologie animale
M. LOUDETTE .....	Mécanique physique
M. PATY .....	Chimie
M. BORDES .....	Préhistoire
M. SECHET .....	Botanique
M. LAFARGUE .....	Physique (C.S.U. de Pau)
M. BAGANAS .....	Mathématiques
M. VALENTIN .....	Radioélectricité
M. ENNOUCHI .....	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. EYME .....	Botanique
M. FRAINNET .....	Chimie organique
M. RUAMPS .....	Physique électronique
M. DESCHAMPS .....	Chimie (C.S.U. de Pau)
M. HOARAU .....	Chimie physique
M. LALANDE .....	Chimie appliquée
M. MARCHAND .....	Chimie
M. GOTTIS .....	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU .....	Chimie
M. CARDO .....	Psychophysiologie
Mme AMICE .....	Calcul infinitésimal
M. ROCH .....	Physique
M. CLASTRE .....	Cristallographie physique
M. BLONDEL .....	Mathématiques
M. SOURISSEAU .....	Chimie

M. JOUSSOT-DUBIEN .....	Chimie
M. MAYER .....	Physique (C.S.U. de Pau)
Mlle FAURE-MURET .....	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mlle LAFFITTE .....	Physique
M. LOCHET .....	Physique
M. VALADE .....	Chimie organique
M. VINDT .....	Biologie végétale
M. REGNIER .....	Mathématiques
M. DESTRIAU .....	Chimie
M. PETIT .....	Physique corpusculaire
M. CLIN .....	Géologie
M. BARAUD .....	Chimie biologique
M. EMBERGER .....	Géologie
M. SIMONOFF .....	Chimie physique
M. BOTHOREL .....	Chimie
M. CHARRU .....	Physique
M. LASCOMBE .....	Chimie
M. RIMPAULT .....	Physique théorique
M. BONASTRE .....	Chimie (C.S.U. de Pau)
M. BARETS .....	Biologie animale
M. GROMB .....	Chimie (C.S.U. de Pau)
M. BELLON .....	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. PINEAU .....	Chimie
M. LEVEQUE .....	Géologie approfondie
M. N .....	Chimie biologique et Physiologie végétale
M. N .....	Automatique
M. N .....	Informatique

Maître de conférences honoraire : M. de PUYMALY

Maître de conférences :

M. BOUSSEAU .....	Physique
M. RIBEREAU-GAYON Pascal .....	Chimie œnologie

M. DUPUY .....	Physique (C. S. U. de Pau)
M. MENNRATH .....	Physique
M. ANDRE .....	Biologie générale
Mlle DUTRIEU .....	Physiologie animale
M. RAULT .....	Chimie minérale
Mme PETIT .....	Physique
M. BOUAS-LAURENT .....	Chimie organique
M. BERNET .....	Génétique
M. BABIN .....	Physique (C. S. U. de Pau)
M. GOMEL .....	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. FRESNEL .....	Mathématiques
M. MATTENET .....	Mathématiques (C. S. U. de Pau)
M. MOYES .....	Géologie
M. LUTZ .....	Botanique
M. MOULINES .....	Chimie
M. MENDES FRANCE .....	Mathématiques
M. METRAS .....	Chimie (C. S. U. de Pau)
M. POUCHARD .....	Chimie minérale
M. LESCA .....	Mathématiques
M. ARTOLA .....	Mathématiques
M. DUMERY .....	Mécanique
M. de MAHTAN .....	Mathématiques
M. N .....	Physique
M. N .....	Physique (C. S. U. de Pau)
M. N .....	Physique théorique
M. N .....	Physique théorique
M. N .....	Mathématiques (C. S. U. de Pau)

Conseiller Administratif : M. LLORENS

Ce travail a été effectué au service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de BORDEAUX, associé au C. N. R. S. , sous la direction de M. le Professeur HAGENMULLER.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre Maître pour l'intérêt soutenu qu'il a porté à notre travail et l'accueil qu'il nous a réservé.

M. le Professeur RAULT a bien voulu participer à notre jury de thèse ; nous l'en remercions bien vivement.

Nos remerciements iront à M. le Professeur de PAPE dont les recherches sont à l'origine de ce travail, pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Nous tenons à remercier tout particulièrement M. PORTIER, Chargé de Recherches au C. N. R. S. qui nous a dirigé dans ce travail et qui nous a toujours fait bénéficier de son aide amicale et de ses conseils judicieux.

Nous remercions aussi toute l'équipe du Laboratoire pour son esprit de coopération et de camaraderie dont elle a toujours fait preuve et en particulier M. GRANNEC qui a mis au point la plupart des techniques que nous avons utilisées.

## SOMMAIRE

Introduction

I - Techniques expérimentales

II - Le système lithium - fer - fluor

- 1) Travaux antérieurs
- 2) Le système  $\text{LiF} - \text{FeF}_2$
- 3) Le système  $\text{LiF} - \text{FeF}_3$
- 4) Le système  $\text{LiF} - \text{FeF}_2 - \text{FeF}_3$

III - Le système sodium - fer - fluor

- 1) Travaux antérieurs
- 2) Le système  $\text{NaF} - \text{FeF}_2$
- 3) Le système  $\text{NaF} - \text{FeF}_3$ 
  - a)  $\text{Na}_3\text{FeF}_6$
  - b)  $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$
  - c)  $\text{NaFeF}_4$
- 4) Les bronzes fluorés  $\text{Na}_x\text{FeF}_3$

IV - Le système potassium - fer - fluor

- 1) Travaux antérieurs
- 2) Le système  $\text{KF} - \text{FeF}_3$ 
  - a)  $\text{K}_3\text{FeF}_6$
  - b)  $\text{K}_2\text{FeF}_5$
  - c)  $\text{KFeF}_4$
  - d) Le système  $\text{KF} - \text{FeF}_3$  pour un rapport  $\text{Fe}/\text{K} > 1$

V - Le système rubidium - fer - fluor

- 1) Travaux antérieurs
- 2) Le système RbF - FeF<sub>2</sub>
- 3) Le système RbF - FeF<sub>3</sub>
  - a) Rb<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub>
  - b) Rb<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub>
  - c) RbFeF<sub>4</sub>
  - d) Le système RbF - FeF<sub>3</sub> pour un rapport Fe/Rb > 1
- 4) Les bronzes fluorés Rb<sub>x</sub>FeF<sub>3</sub>

VI - Le système thallium - fer - fluor

- 1) Travaux antérieurs
- 2) Le système TlF - FeF<sub>2</sub>
- 3) Le système TlF - FeF<sub>3</sub>
  - a) Tl<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub>
  - b) Le système TlF - FeF<sub>3</sub> pour un rapport Fe/Tl > 1
- 4) Les bronzes fluorés Tl<sub>x</sub>FeF<sub>3</sub>

VII - Discussion

- 1) Phases de types MFeF<sub>3</sub> et M<sub>x</sub>FeF<sub>3</sub>
  - a) Bronzes fluorés de sodium
  - b) Bronzes fluorés obtenus pour des taux d'insertion moyens
  - c) Bronzes fluorés obtenus pour des taux d'insertion relativement importants
  - d) Bronzes fluorés correspondant à des taux d'insertion élevés
- 2) Phases de type M<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>F<sub>7</sub>
- 3) Phases de types M<sub>2</sub>FeF<sub>4</sub> et MFeF<sub>4</sub>
  - a) M<sub>2</sub>FeF<sub>4</sub>
  - b) MFeF<sub>4</sub>

4) Phases de type  $M_5Fe_3F_{14}$

5) Phases de type  $M_2FeF_5$

6) Phases de type  $M_3FeF_6$

a)  $Li_3FeF_6$

b)  $Na_3FeF_6$

c)  $M_3FeF_6$  (M = K, Rb, Tl)

Conclusions

Jusqu'à ces dernières années, la chimie des composés fluorés des éléments de transition n'avait pas connu un grand développement. Les rares travaux effectués avaient été entrepris par voie aqueuse, les études en phase solide étaient pratiquement inexistantes en raison sans doute des difficultés techniques auxquelles se heurtaient les expérimentateurs.

Depuis 1958, les composés fluorés ou oxyfluorés ont connu un regain d'intérêt. La substitution partielle ou totale de l'oxygène par le fluor, en raison de la proximité de leurs rayons ioniques, permettait d'obtenir de nouvelles séries isomorphes des oxydes. Ainsi un certain nombre de synthèses de perovskites, de spinelles, de grenats, de magnétoplombites fluorés ou oxyfluorés ont pu être réalisées. Certains de ces matériaux ont déjà connu des applications ; nous citerons par exemple les fluorures des métaux de transition antiferromagnétiques utilisés comme doubleurs de fréquence en optique non linéaire.

Les nombreuses possibilités offertes par cette orientation relativement nouvelle de la chimie du solide ont conduit l'un des groupes de recherches du Laboratoire au lancement d'un vaste programme de recherche sur les composés fluorés ou oxyfluorés des éléments de transition. La mise en évidence par R. de PAPE de bronzes fluorés  $K_x FeF_3$  isomorphes des bronzes oxygénés  $K_x WO_3$ , mais non-conducteurs, montrait l'intérêt que pouvait présenter une étude plus générale relative aux systèmes fluorés comprenant le fer aux degrés d'oxydation 2 et 3 et un élément monovalent ; nous avons donc entrepris ce travail.

Nous avons étudié dans les premiers chapitres de ce mémoire les diagrammes ternaires relatifs aux systèmes  $MF - FeF_2 - FeF_3$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Tl$ ). Nous nous sommes attaché à préciser les caractères cristallographiques des nombreuses phases que nous avons pu mettre en évidence. Nous nous sommes efforcé enfin, dans le dernier chapitre, de dégager une classification structurale des diverses familles de composés fluorés obtenus. Cette classification sera probablement appelée à jouer un rôle important dans les études ultérieures relatives aux composés fluorés des éléments de transition, tant celles menées au Laboratoire que celles entreprises par les groupes de recherches industriels américains intéressés par nos composés.

I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous rappellerons brièvement les techniques utilisées au laboratoire pour l'étude des composés fluorés ; elles ont été longuement décrites lors de publications antérieures (1) (2).

Les fluorures de fer sont préparés par action du gaz fluorhydrique sur le chlorure correspondant ou encore du fluor sur l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans le cas de  $\text{FeF}_3$ .

Les réactions ont été effectuées en tubes scellés de platine. Les systèmes à base de lithium, de sodium, de potassium ou de rubidium ont été étudiés à  $700^\circ\text{C}$ , le système relatif au thallium à  $300^\circ\text{C}$  en raison de la volatilité de TlF.

Les produits de réaction obtenus étaient assujettis à une trempe à l'eau. Nous avons soumis cependant chaque phase à une étude par analyse thermique différentielle de manière à mettre en évidence d'éventuelles transformations allotropiques.

Les produits ont été identifiés par analyse radiocristallographique ; nous avons utilisé le rayonnement  $K\alpha$  du fer. Les intensités des raies ont été mesurées sur diffractogrammes.

II

LE SYSTEME LITHIUM - FER - FLUOR

1) Travaux antérieurs

La seule phase connue dans ce système était  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  préparée par H. NIELSEN (3) ; l'auteur obtenait ce composé par voie aqueuse. D'autre part les seules données radiocristallographiques que l'on possédait sur  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  avaient été fournies par W. MINDER en 1937 (4).

2) Le système  $\text{LiF} - \text{FeF}_2$

De la température ordinaire à  $1000^\circ\text{C}$ , nous n'avons noté aucune réaction entre  $\text{LiF}$  et  $\text{FeF}_2$ . Nous n'avons pu préparer en particulier de phase spinelle  $\text{Li}_2\text{FeF}_4$  analogue à  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  obtenu par W. RÜDORFF et J. KANDLER (5) (6).

3) Le système  $\text{LiF} - \text{FeF}_3$

La seule phase que nous ayons pu mettre en évidence est  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  de couleur blanche. Ce composé fond de manière congruente :

$t_F = 690^\circ \pm 20^\circ\text{C}$  ; l'analyse thermique différentielle révèle en outre l'existence d'un point de transformation :  $t_T = 500^\circ \pm 15^\circ\text{C}$ .

L'examen des spectres de poudre montre effectivement que  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$  cristallise sous deux formes allotropiques : une variété basse température  $\alpha$  et une variété haute température  $\beta$  obtenue par trempe à  $20^\circ\text{C}$ . Les diagrammes de poudre de ces deux phases présentent de grandes analogies avec ceux obtenus récemment par A. CHRETIEN et J. CHASSAING dans le cas de  $\text{Li}_3\text{GaF}_6$  (7).

N'ayant pu obtenir jusqu'ici de monocristaux, nous n'avons pas eu la possibilité de préciser les données cristallographiques relatives à ces deux phases ; nous n'avons pas retrouvé toutefois la structure cubique proposée par W. MINDER ( $a = 8,88 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}_h^5\text{-F}_{m3m}$ ).

La densité mesurée pycnométriquement est :

$$d = 3,16 \pm 0,02$$

Le tableau 1 rassemble les distances réticulaires et les intensités relatives des deux variétés allotropiques de  $\text{Li}_3\text{FeF}_6$ .

Nous avons été frappé au cours de cette étude par une publication de J. L. HOLM qui signale une variété haute température cubique de  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  de structure grenat (8). Une telle phase peut se formuler en effet  $\text{Li}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ . Nous avons étudié à  $700^\circ\text{C}$  le système  $\text{Li}_3\text{FeF}_6\beta - \text{Li}_3\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ , ce dernier composé étant le grenat de fer récemment obtenu et étudié par R. de PAPE, G. GAUTHIER, J. PORTIER et P. HAGENMULLER (9). Nous avons effectivement observé un domaine de solution solide, très limité il est vrai, au voisinage du grenat fluoré. On observe une légère contraction de la maille de  $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ , le paramètre de celle-ci variant de  $12,393 \text{ \AA}$  à  $12,373 \text{ \AA}$  pour la composition  $\text{Li}_{3,2}\text{Na}_{2,8}\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ . Cette contraction correspond à un début de substitution du sodium par le lithium.

Tableau 1

$\text{Li}_3\text{FeF}_6 \alpha$		$\text{Li}_3\text{FeF}_6 \beta$	
$I/I_0$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$I/I_0$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$
35	4,37	8	6,36
78	4,27	45	4,34
100	4,23	100	4,23
35	3,97	23	3,472
33	3,071	9	3,046
28	2,928	9	2,910
6	2,810	31	2,689
10	2,712	7	2,493
14	2,506	11	2,435
14	2,486	23	2,224
22	2,307	51	2,191
26	2,268	19	2,155
48	2,184	15	2,097
35	2,154	< 2	2,010
12	2,079	< 2	1,954
17	1,932	6	1,927
22	1,848	4	1,875
22	1,627	7	1,835
10	1,594	7	1,807
20	1,447	8	1,746
		18	1,734
		26	1,714

4) Le système LiF - FeF<sub>2</sub> - FeF<sub>3</sub>

Nous avons exploré systématiquement le ternaire LiF - FeF<sub>2</sub> - FeF<sub>3</sub>, mais nous n'avons pu mettre en évidence de phases nouvelles.

### III

## LE SYSTEME SODIUM - FER - FLUOR

### 1) Travaux antérieurs

Dans le système  $\text{NaF} - \text{FeF}_2$ , seul  $\text{NaFeF}_3$  avait été préparé par D. J. MACHIN et R. S. NYHOLM (10). Les précisions d'ordre cristallographique données par ces auteurs sont très fragmentaires. Ce composé est probablement antiferromagnétique ; la susceptibilité en a été étudiée dans le domaine paramagnétique.

Les études relatives au système  $\text{NaF} - \text{FeF}_3$  sont beaucoup plus nombreuses ; elles ont été effectuées pour la plupart en milieu aqueux (11). W. MINDER a préparé  $\text{Na}_3\text{FeF}_6$  et l'a indexé dans le système cubique (4). B. COX et A. G. SHARPE ont obtenu, en milieu aqueux, une phase isomorphe de la cryolithe  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  ; mais l'analyse chimique impliquait la formule  $\text{Na}_2\text{FeF}_5 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (12). K. KNOX et S. GELLER ont isolé  $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$  isotype de la chiolithe (13). Celui-ci est particulièrement intéressant puisque c'est le seul type de fluorure ferrimagnétique mis en évidence jusqu'à ce jour (14). Nous reviendrons plus loin sur ce composé.

Les résultats précédents nous paraissant très fragmentaires, nous avons repris l'étude du ternaire  $\text{NaF} - \text{FeF}_2 - \text{FeF}_3$  en nous limitant toutefois aux systèmes  $\text{NaF} - \text{FeF}_2$ ,  $\text{NaF} - \text{FeF}_3$  et  $\text{Na}_x\text{FeF}_3$ , qui nous ont paru les plus intéressants.

2) Le système NaF - FeF<sub>2</sub>

Nous avons mis en évidence une seule phase NaFeF<sub>3</sub>. Ce composé blanc fond sans se décomposer à :  $t_F = 788^\circ \pm 10^\circ \text{C}$ . Il possède une symétrie orthorhombique avec une structure de type GdFeO<sub>3</sub> (15) (16). Ses paramètres sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 5,495 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ b &= 5,672 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 7,890 \pm 0,010 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Les règles d'extinction relevées sur le spectre de poudre :

$$\begin{aligned} h \ 0 \ 1 \quad h + 1 \quad \text{impair} \\ 0 \ k \ 1 \quad k \quad \text{impair} \end{aligned}$$

impliquent le groupe d'espace  $D_{2h}^{16}$ ,  $P_{bnm}$ .

Le tableau 2 résume le dépouillement et l'indexation correspondante du diagramme Debye-Scherrer. La densité, mesurée par la méthode pycnométrique :

$$d = 3,52 \pm 0,01$$

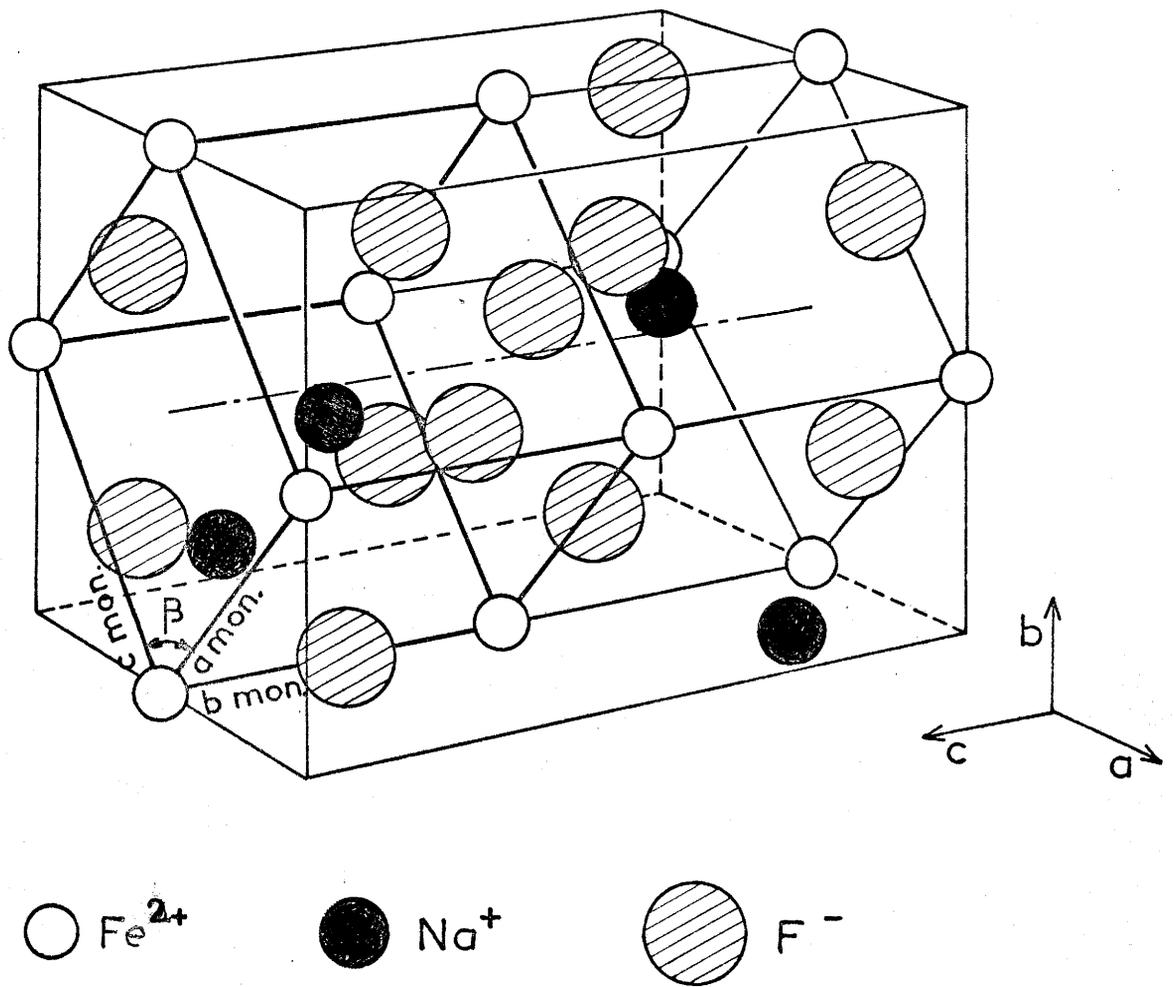
impose quatre motifs NaFeF<sub>3</sub> par maille.

La figure 1 représente la maille élémentaire de NaFeF<sub>3</sub> laisse apparaître une maille perovskite avec une distorsion monoclinique. Les rapports existant entre les paramètres de cette pseudo-maille et ceux de la maille orthorhombique sont les suivants :

$$\begin{aligned} a_{\text{mon.}} = c_{\text{mon.}} &= \sqrt{\left(\frac{a_{\text{orth.}}}{2}\right)^2 + \left(\frac{b_{\text{orth.}}}{2}\right)^2} \\ b_{\text{mon.}} &= \frac{c_{\text{orth.}}}{2} \\ \cos \beta &= 1 - \frac{2 a_{\text{orth.}}^2}{a_{\text{orth.}}^2 + b_{\text{orth.}}^2} \end{aligned}$$

Tableau 2

Na Fe F <sub>3</sub>							
I/I <sub>0</sub>	d <sub>mes.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>	d <sub>mes.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l
100	3,99	{ 3,945	0 0 2	< 2	1,319	{ 1,315	0 0 6
< 2	3,532	{ 3,947	1 1 0			{ 1,315 <sub>5</sub>	3 3 0
37	2,840	3,530	1 1 1	< 2	1,300	{ 1,316	4 1 1
80	2,795	2,836	0 2 0	< 2	1,291	1,298	3 3 1
17	2,749	2,790	1 1 2	< 2	1,291	{ 1,297	1 4 2
< 2	2,523	2,747 <sub>5</sub>	2 0 0	< 2	1,254	{ 1,297	4 0 2
10	2,476	2,520 <sub>5</sub>	1 2 0	12	1,243	1,260	2 4 0
8	2,405	2,473	2 1 0		1,243	1,244	2 4 1
15	2,368	2,401	1 2 1		1,230	1,232	2 2 5
2	2,190	2,372	1 0 3		1,196	{ 1,193	0 2 6
8	2,127	2,188 <sub>5</sub>	1 1 3		1,174	{ 1,196	3 0 5
< 2	2,098	2,124 <sub>5</sub>	1 2 2		1,174	1,176	3 3 3
72	1,972	2,095	2 1 2		1,165	1,166	1 2 6
< 2	1,822	{ 1,972 <sub>5</sub>	0 0 4		1,147	1,151	0 4 4
13	1,788	{ 1,973 <sub>5</sub>	2 2 0		1,133	1,136	2 4 3
20	1,765	1,820	1 2 3		1,123	1,121	3 4 0
15	1,744	1,788	1 3 0		1,107	{ 1,108 <sub>5</sub>	2 3 5
4	1,703	{ 1,764	1 1 4		1,107	{ 1,110 <sub>5</sub>	3 4 1
25	1,627	{ 1,765	2 2 2		1,091	{ 1,106	4 1 4
21	1,620	{ 1,743	3 1 0		1,075	1,088	5 0 1
15	1,604	{ 1,744	1 3 1		1,075	{ 1,078 <sub>5</sub>	3 4 2
25	1,594	1,702	3 1 1		1,066	{ 1,079 <sub>5</sub>	5 1 0
< 2	1,479	1,702	3 1 1		1,066	1,069	5 1 1
4	1,451	1,628	1 3 2		1,059	1,059	1 3 6
< 2	1,418	1,619	0 2 4		1,047	{ 1,047	0 2 7
< 2	1,396	1,602	2 0 4		1,047	{ 1,047 <sub>5</sub>	4 2 4
< 2	1,374	1,594	3 1 2		1,038	{ 1,036 <sub>5</sub>	1 4 5
< 2	1,331	1,478 <sub>5</sub>	1 3 3		1,021	{ 1,039	2 5 1
		{ 1,449	2 3 2		1,021	{ 1,023	1 5 3
		{ 1,453	3 1 3		1,021	{ 1,019	4 1 5
		1,418	0 4 0		0,996	{ 1,024	4 3 3
		{ 1,396	0 4 1		0,996	0,998	5 1 3
		{ 1,395	2 2 4		0,984 <sub>5</sub>		2 4 5
		{ 1,373	1 4 0		0,977		2 2 7
		{ 1,374	4 0 0				4 4 1
		{ 1,330	2 1 5				
		{ 1,328	3 2 3				



Structure de  $\text{NaFeF}_3$

Fig. 1

La distorsion de la maille provient de l'arrangement des octaèdres de fluor entourant le fer. La figure 2 montre la distorsion qui apparaît suivant l'axe b.

D'autres fluorures doubles cristallisent avec la structure  $GdFeO_3$ , notamment  $NaNiF_3$ ,  $NaCoF_3$  et  $NaMgF_3$ . La figure 3 représente les variations des paramètres a, b et c en fonction du rayon ionique des divers éléments métalliques.

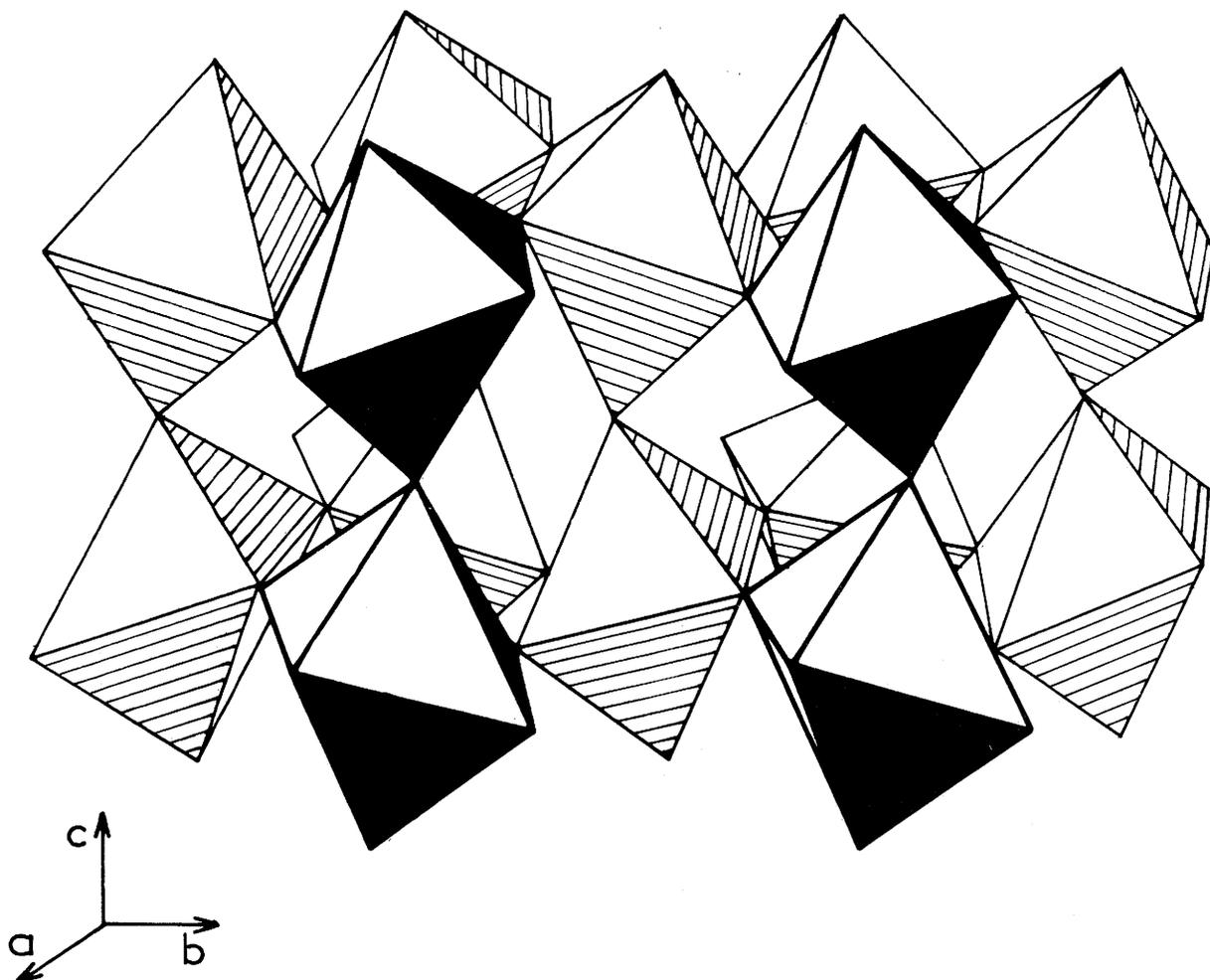
### 3) Le système NaF - $FeF_3$

Outre  $Na_3FeF_6$  et  $Na_5Fe_3F_{14}$  obtenus par nos prédécesseurs, nous avons mis en évidence une phase nouvelle  $NaFeF_4$ .

#### a) $Na_3FeF_6$

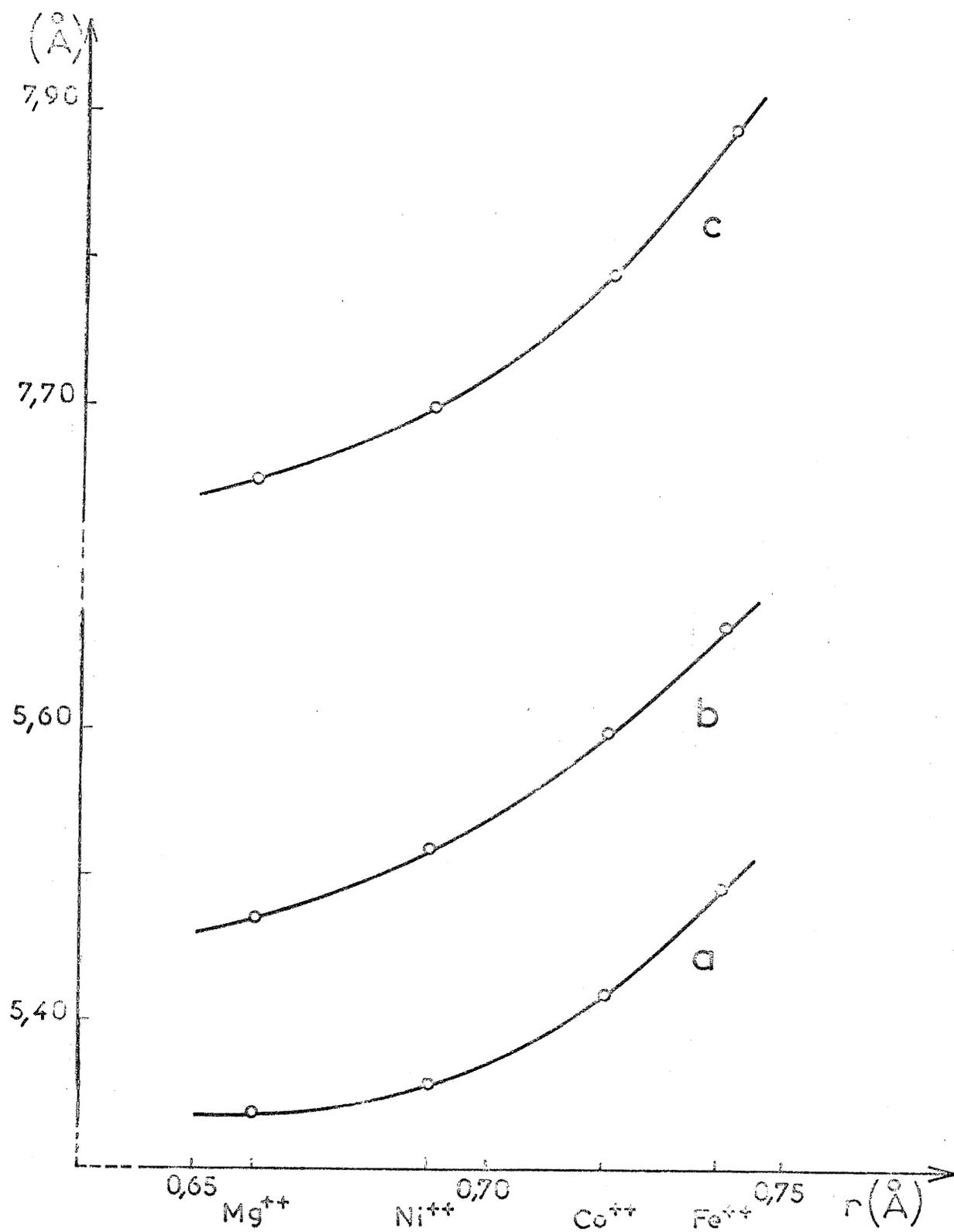
W. MINDER annonçait pour ce composé une symétrie cubique ( $a = 9,26 \text{ \AA} - O_h^5, F_{m3m}$ ). Nous n'avons pu confirmer ce résultat ; le tableau 3 rassemble les distances réticulaires de la phase  $Na_3FeF_6$ . Nous avons indexé  $Na_3FeF_6$  dans le système monoclinique avec un angle voisin de  $90^\circ$  par analogie avec la cryolithe. Le tableau ci-dessous groupe les paramètres des deux composés :

	$Na_3AlF_6$	$Na_3FeF_6$
$a (\text{\AA})$	5,39	5,52 $\pm$ 0,02
$b (\text{\AA})$	5,59	5,74 $\pm$ 0,02
$c (\text{\AA})$	7,76	7,97 $\pm$ 0,03
$\beta$	$90^\circ 11'$	$\sim 90^\circ$



Distorsion des octaèdres  $(\text{FeF}_6)^{4-}$  dans  $\text{NaFeF}_3$

Fig. 2



Variation des paramètres des phases de type  $NaMF_3$

Fig. 3

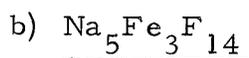
Tableau 3

Na <sub>3</sub> FeF <sub>6</sub>			
I/I <sub>0</sub>	d <sub>exp.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l
96	4,65	4,659	0 1 1
59	4,53	4,538	1 0 1
100	3,98	{ 3,985	0 0 2
		{ 3,979	1 1 0
35	2,868	2,871	0 2 0
100	2,812	2,816	1 1 2
27	2,760	2,760	2 0 0
12	2,701	2,701	0 2 1
15	2,487	2,487	2 1 0
21	2,422	2,426	1 2 1
33	2,378	2,375	2 1 1
15	2,206	2,209	1 1 3
18	2,145	2,146	1 2 2
85	1,988	1,990	2 2 0
16	1,806	1,808	1 3 0
21	1,778	1,780	2 2 2
14	1,761	1,764	1 3 1
27	1,644	1,647	1 3 2
27	1,636	1,637	0 2 4
33	1,604	1,604	3 1 2

La densité mesurée ( $d_{\text{exp.}} = 3,10 \pm 0,05$ ) impose deux motifs par maille ( $d_{\text{calc.}} = 3,140$ ).

Ce composé est isotype de la cryolithe  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  dont le groupe d'espace est  $C_{2h}^5$ ,  $P_{21}/n$ . La projection du réseau sur le plan 0 1 0 est donnée par la figure 4. Le fer est hexacoordonné et les ions monovalents sont entourés de six atomes de fluor au lieu de douze dans le cas de  $\text{K}_3\text{FeF}_6$  (17).

$\text{Na}_3\text{FeF}_6$  fond à  $800^\circ \pm 15^\circ\text{C}$  ; cependant l'analyse thermique différentielle révèle, avant la fusion, un point de transformation à  $632^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ . Toutefois, même les trempes les plus énergiques ne nous ont pas permis d'obtenir à température ordinaire la variété haute température. Cette variété est peut-être isotype de  $\text{K}_3\text{FeF}_6$  sur lequel nous reviendrons plus loin.

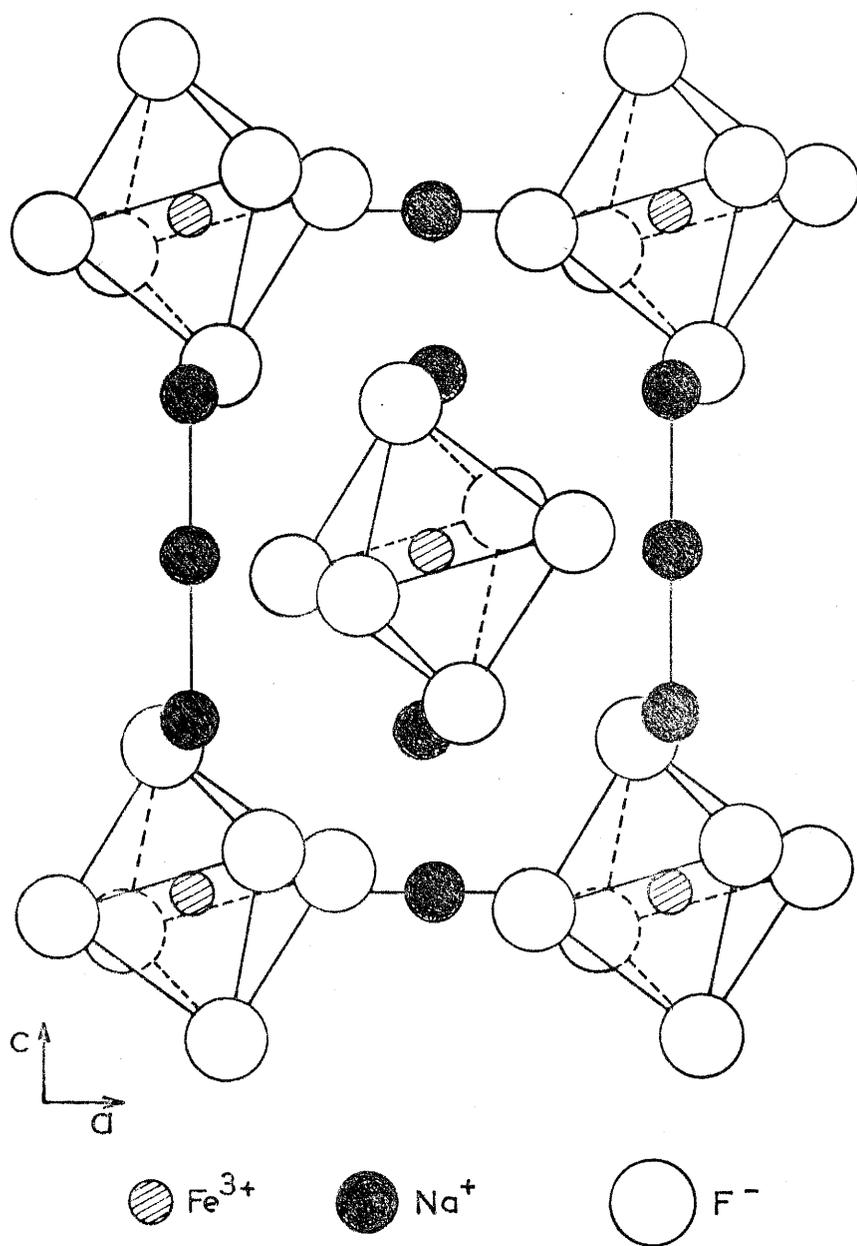


Nous avons retrouvé cette phase préparée par K. KNOX et S. GELLER.  $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$  possède deux variétés allotropiques : une variété basse température à structure complexe et une variété haute température isotype de la chiolithe. Cette dernière cristallise dans le système quadratique avec les paramètres :

$$a = 7,34 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

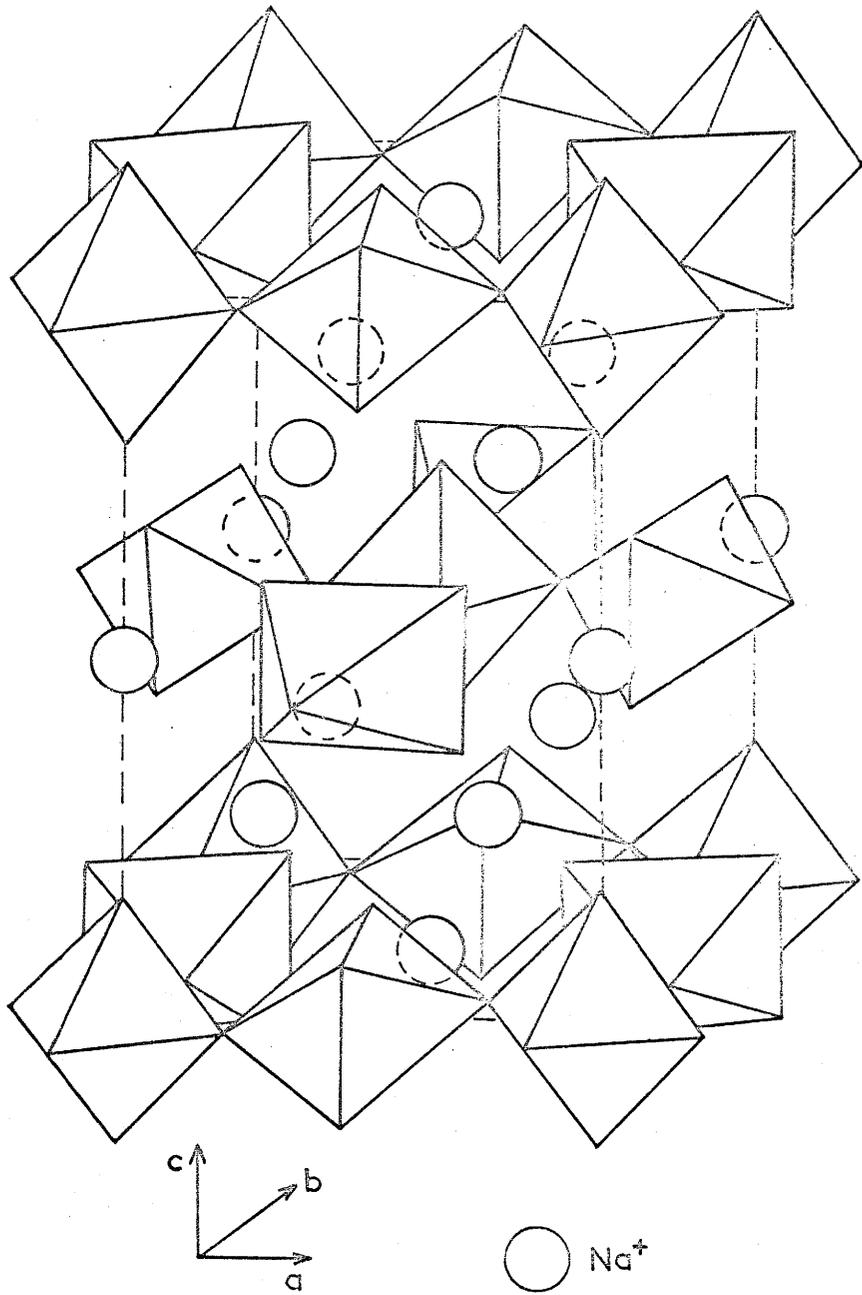
$$c = 10,38 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

Dans ce réseau, la coordinence du fer est six ;  $2/3$  des octaèdres  $\text{FeF}_6$  sont liés entre eux par deux sommets,  $1/3$  par quatre sommets (fig. 5). Une telle structure entraîne une diversification des sites du fer, diversification qui est à l'origine des propriétés ferrimagnétiques. Ces propriétés sont d'ailleurs mal connues ; K. KNOX annonce une température de Curie de  $80^\circ\text{K}$  (18) que nous avons confirmée. On ne trouve pas, dans la littérature, d'autres précisions d'ordre magnétique sur ce composé.



Projection sur le plan 010 du réseau de  $\text{Na}_3\text{FeF}_6$

Fig. 4



Structure de  $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$

Fig. 5

c) NaFeF<sub>4</sub>

NaFeF<sub>4</sub> est un solide blanc ; sa température de fusion est :

$$t_F = 657^\circ \pm 10^\circ\text{C}$$

Nous n'avons pu, jusqu'à présent, obtenir de monocristaux ; en l'absence d'isotypie avec des phases de même formulation et en raison de la complexité du spectre Debye-Scherrer, nous ne pouvons proposer d'indexation. Le tableau 4 réunit les distances réticulaires observées et les intensités correspondantes.

La densité expérimentale mesurée pycnométriquement est :

$$d = 3,28 \pm 0,02$$

4) Les bronzes fluorés Na<sub>x</sub>FeF<sub>3</sub>

Un seul domaine monophasé existe dans le système Na<sub>x</sub>FeF<sub>3</sub> ; il est relativement restreint. La composition des bronzes formés varie de  $x = 0$  à  $x = 0,16$ . Pour  $x > 0,16$  NaFeF<sub>3</sub> se décompose partiellement en présence de FeF<sub>3</sub> en Na<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>F<sub>7</sub> et FeF<sub>2</sub>. La phase Na<sub>x</sub>FeF<sub>3</sub>, de coloration brune, est isotype de FeF<sub>3</sub> ; elle cristallise donc dans le système rhomboédrique ( $a = 5,39 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 58^\circ - D_3^7$ ) (19) (20).

Dans le réseau de ce dernier les atomes de fluor forment un empilement quasi-hexagonal compact ; 1/4 des sites octaédriques est rempli par les atomes de fer, les 3/4 restant inoccupés ; d'autre part 1/4 des sites de fluor est vacant.

Il est raisonnable de supposer que dans la phase Na<sub>x</sub>FeF<sub>3</sub>, les atomes de sodium, vu leur taille, viennent occuper statistiquement

Tableau 4

Na Fe F <sub>4</sub>	
I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs</sub> (Å)
14	7,62
85	4,37
50	3,84
62	3,660
45	3,616
100	3,118
52	3,020
38	2,996
17	2,336
7	2,316
10	1,992
26	1,875
14	1,854
26	1,792
14	1,763
16	1,732
15	1,615
15	1,591

les lacunes se trouvant au centre de la pseudo-maille de type  $\text{ReO}_3$ . Une telle hypothèse a pu être vérifiée en comparant les intensités des raies de diffraction pour diverses compositions. On observe en effet une augmentation de l'intensité des plans susceptibles de contenir le sodium.

Le tableau 5 réunit les distances réticulaires et leurs indexations correspondantes dans le système rhomboédrique pour la phase  $\text{Na}_{0,11}\text{FeF}_3$ . Les paramètres sont :

$$\begin{aligned} a &= 5,37 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ \alpha &= 59^\circ \end{aligned}$$

Le groupe d'espace est  $D_3^7, R_{32}$ .

Le nombre de motifs par maille est égal à 2 ( $d_{\text{exp.}} = 3,58 \pm 0,02$ ,  $d_{\text{calc.}} = 3,59$ ).

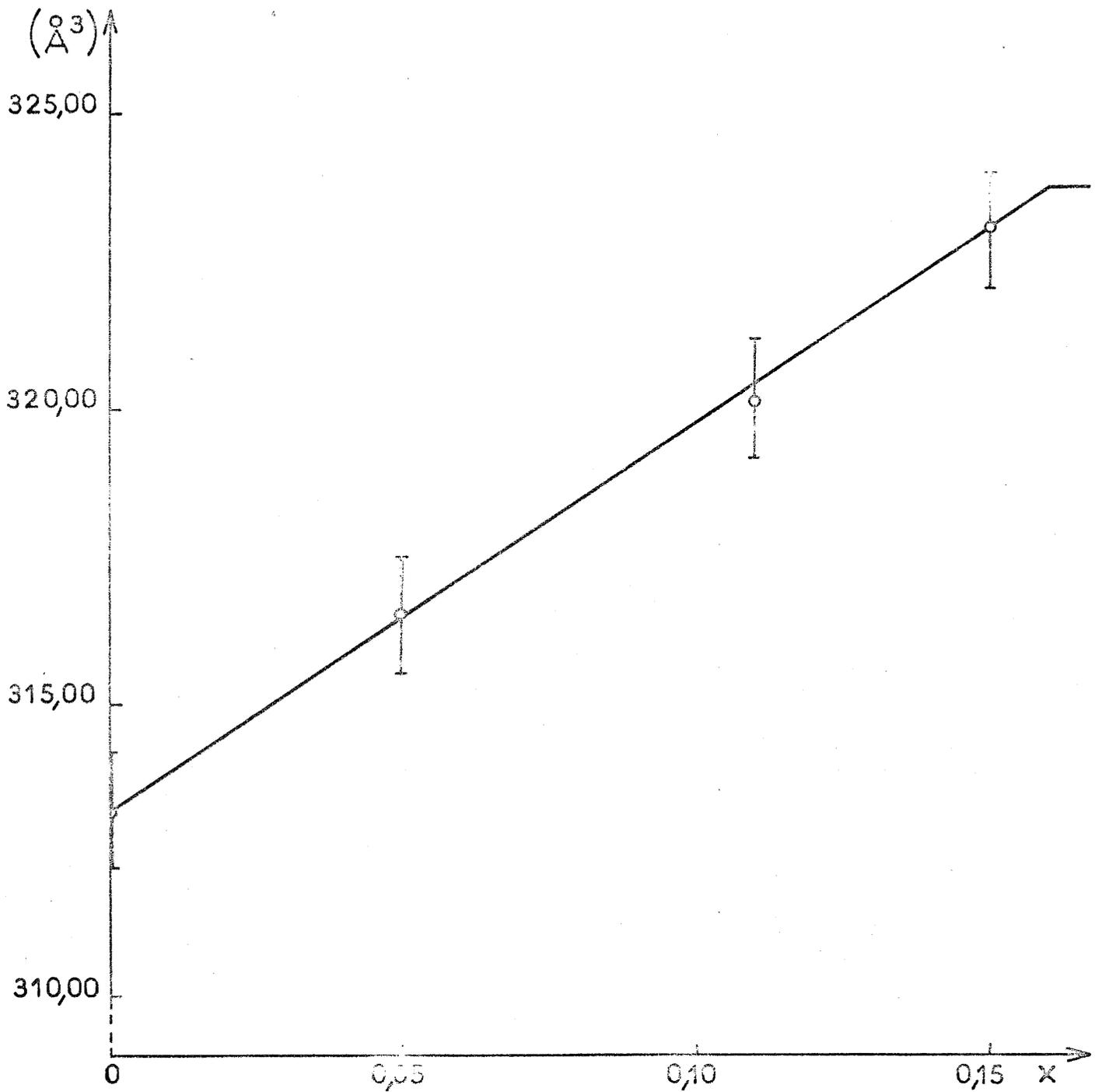
La variation du volume de la maille, calculé à partir de la densité expérimentale avec la composition, suit une loi de Végard comme le montre la figure 6.

Les bronzes  $\text{Na}_x\text{FeF}_3$  sont à rapprocher de la série  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  obtenue par A. MAGNELI et B. BLOMBERG (21). Ces derniers obtenaient pour  $x$  voisin de 0,10 une phase de symétrie quadratique, isotype de la variété haute température de  $\text{WO}_3$ . Signalons cependant que les bronzes de tungstène sont des composés à caractère métallique, alors que les bronzes fluorés  $\text{Na}_x\text{FeF}_3$  sont des isolants. Nous reviendrons plus loin sur l'interprétation de cette propriété.

Nous avons très récemment réussi à isoler dans le système  $\text{NaF} - \text{FeF}_2 - \text{FeF}_3$  une autre phase de formule  $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{F}_7$  contenant à la fois du fer divalent et du fer trivalent. Elle possède également un domaine d'existence.

Tableau 5

Na <sub>0,11</sub> Fe F <sub>3</sub>			
$I/I_0$	$d_{\text{obs.}}(\text{Å})$	$d_{\text{calc.}}(\text{Å})$	h k l
100	3,760	3,764	1 1 0
26	2,689	2,684	2 1 1
13	2,640	2,640	1 0 $\bar{1}$
12	2,264	2,266	2 1 0
20	1,880	1,882	2 2 0
10	1,694	1,694	3 2 1
6	1,669	1,672	<b>2</b> 1 $\bar{1}$
3	1,560	1,558	3 3 2
6	1,529	1,532	3 1 0
6	1,525	1,524	2 $\bar{1}$ $\bar{1}$



Variation du volume de la maille de la phase  
 $\text{Na}_x\text{FeF}_3$  avec la composition

Fig. 6

## IV

LE SYSTEME POTASSIUM - FER - FLUOR1) Travaux antérieurs

Les systèmes  $\text{KF} - \text{FeF}_2$  et  $\text{K}_x\text{FeF}_3$  ont été étudiés en détail par R. de PAPE (22) (23). Outre la phase  $\text{KFeF}_3$ , qui avait été signalée par K. KNOX (24), l'auteur a mis en évidence deux nouvelles phases dans le système  $\text{KF} - \text{FeF}_2$  :  $\text{K}_2\text{FeF}_4$  et  $\text{K}_3\text{Fe}_2\text{F}_7$ .

Les structures de  $\text{KFeF}_3$ ,  $\text{K}_2\text{FeF}_4$  et  $\text{K}_3\text{Fe}_2\text{F}_7$  sont apparentées. Celle de  $\text{KFeF}_3$  peut être considérée comme un empilement de couches admettant successivement les compositions  $\text{FeF}_2$  et  $\text{KF}$ . Dans le cas de  $\text{K}_2\text{FeF}_4$  et de  $\text{K}_3\text{Fe}_2\text{F}_7$  viennent s'insérer des plans de composition  $\text{KF}$ .

Dans le système  $\text{K}_x\text{FeF}_3$ , R. de PAPE a obtenu deux nouvelles phases de type bronze. Celles-ci ont été les premiers bronzes fluorés qui aient pu être mis en évidence. Nous reviendrons sur ces phases à l'occasion de l'étude des systèmes rubidium - fer - fluor et thallium - fer - fluor.

Les travaux relatifs au système  $\text{KF} - \text{FeF}_3$  ont été effectués pour la plupart en milieu aqueux (25). H. BODE et E. VOSS ont étudié radiocristallographiquement la phase  $\text{K}_3\text{FeF}_6$  (26). Pour un rapport  $\text{K/Fe}$  égal à 1, R. WEILAND, I. LANG et H. FIKENTSCHER ont obtenu un produit vert, soluble dans l'eau dont ils ne précisent pas la for-

mule (27). G. MITRA a isolé  $K_2FeF_4(OH)$ ,  $0,5H_2O$  (28), B. COX et A.G. SHARPE,  $K_2FeF_5$ ,  $H_2O$  (12). Ces derniers obtiennent  $K_2FeF_5$  par déshydratation du fluorure hydraté mais ne donnent pas de précisions structurales. Le moment magnétique de  $K_2FeF_5$  est de  $4,87\mu_B$  (29) (30).

Ainsi, excepté pour  $K_3FeF_6$ , nous ne possédons aucun renseignement structural sur les diverses phases du système  $KF - FeF_3$ ; de plus aucune étude systématique n'avait été effectuée à l'état solide.

## 2) Le système $KF - FeF_3$

Nous avons mis quatre phases en évidence :  $K_3FeF_6$ ,  $K_2FeF_5$ ,  $KFeF_4$  et une phase pour une valeur du rapport  $Fe/K$  voisine de 2,5, les trois dernières inédites. Les produits obtenus ont tous une coloration blanche.

### a) $K_3FeF_6$

H. BODE et E. VOSS, tout en indexant  $K_3FeF_6$  dans le système cubique ( $a = 8,58 \text{ \AA}$ ,  $O_h^5$ ,  $F_{m3m}$ ), ont signalé une légère déformation quadratique de cette phase. Nous avons retrouvé les mêmes résultats que ces auteurs; nous indexons le spectre de  $K_3FeF_6$  avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 8,58 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 8,57 \pm 0,01 \text{ \AA} \end{aligned}$$

### b) $K_2FeF_5$

Une phase de formule  $K_2FeF_5$  a été mise en évidence. Sa

température de fusion, mesurée par analyse thermique différentielle, est :

$$t_F = 690^\circ \pm 10^\circ \text{C}$$

Le tableau 6 réunit les distances réticulaires de  $\text{K}_2\text{FeF}_5$ . Des phases de formule  $\text{M}_2\text{AF}_5$  ont déjà été signalées. C'est ainsi que A. BYSTRÖM et K.A. WILHELM ont étudié la structure des pentafluoantimoniates  $\text{M}_2\text{SbF}_5$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{Tl}$ ) (31), C. BROSSET celle de  $\text{Tl}_2\text{AlF}_5$  et  $\text{K}_2\text{AlF}_5$  (32) (33).

Nous avons pu indexer  $\text{K}_2\text{FeF}_5$  par isotypie avec  $\text{K}_2\text{AlF}_5$ . Il cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres donnés par le tableau suivant :

	$\text{K}_2\text{AlF}_5$	$\text{K}_2\text{FeF}_5$
$a(\text{Å})$	7,10	7,35
$b(\text{Å})$	12,60	12,76
$c(\text{Å})$	19,60	19,66

L'étude du diagramme de poudre implique une symétrie au moins égale à celle du groupe spatial  $D_2^4, P_{2_12_12_1}$ . La densité expérimentale ( $d_{\text{exp.}} = 3,24 \pm 0,05$ ) impose seize motifs par maille ( $d_{\text{calc.}} = 3,30$ ).

Signalons que récemment J. CHASSAING a préparé un composé  $\text{K}_2\text{GaF}_5$  (34), dont le diagramme Debye-Scherrer est très proche de celui de  $\text{K}_2\text{FeF}_5$ .

c)  $\text{KFeF}_4$

$\text{KFeF}_4$  fond sans se décomposer à :

Tableau 6

K <sub>2</sub> Fe F <sub>5</sub>			
I/I <sub>0</sub>	d <sub>exp</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l
43	6,34	6,380	0 2 0
47	6,05	6,068	0 2 1
25	5,39	5,352	0 2 2
54	4,34	4,327	1 2 2
38	4,18	4,157	0 3 1
32	3,480	3,476	2 1 1
17	3,436	3,441	1 2 4
16	3,341	3,346	1 1 5
46	3,193	3,190	0 4 0
100	3,146	{ 3,149	0 4 1
		{ 3,144	2 2 1
68	3,042	3,046	1 2 5
86	2,995	2,993	1 0 6
51	2,901	2,894	1 4 1
42	2,688	2,687	1 3 5
41	2,405	2,406	3 1 0
16	2,301	2,295	3 0 3
37	2,283	2,284	2 2 6
16	2,253	2,259	3 1 3
75	2,189	2,189	1 2 8
30	2,096	{ 2,096	2 5 0
		{ 2,094	1 0 9
30	2,082	2,084	2 5 1
33	2,070	{ 2,074	3 2 4
		{ 2,067	0 2 9
16	1,973	1,976	2 3 7
29	1,948	{ 1,949	3 3 4
		{ 1,947	0 4 8
		{ 1,946	2 2 8
11	1,847	{ 1,850	2 5 5
		{ 1,846	3 0 7
10	1,840	{ 1,841	2 3 8
		{ 1,841	2 6 0
35	1,750	1,750	1 4 9
11	1,720	1,721	4 0 4
6	1,696	{ 1,695	0 6 7
		{ 1,694	3 3 7
		{ 1,676	1 2 11
13	1,674	{ 1,674	3 2 8
		{ 1,674	0 4 10
		{ 1,673	2 2 10
14	1,640	1,638	0 0 12
8	1,624	1,625	0 1 12

$$t_F = 630^\circ \pm 10^\circ \text{C}$$

L'obtention de monocristaux a permis de préciser ses paramètres et son groupe d'espace.  $\text{KFeF}_4$ , qui se présente sous la forme de plaquettes transparentes, cristallise dans le système orthorhombique ; ses caractères essentiels sont consignés dans le tableau suivant :

Paramètres	Groupes d'espace possibles	Densité et nombre de motifs $\text{KFeF}_4$ par maille
$a = 7,76 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $b = 7,59 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $c = 12,30 \pm 0,05 \text{ \AA}$	$D_{2h}^9, P_{bam}$ $C_{2v}^8, P_{ba2}$	$d_{\text{obs.}} = 3,12 \pm 0,02$ $d_{\text{calc.}} = 3,134$ $(Z = 8)$

De l'étude des rétiogrammes découlent les règles d'existence des taches suivantes :

$$\begin{array}{ll}
 0\ k\ l & l = 2n \\
 h\ k\ 0 & h = 2n \\
 h\ 0\ 0 & (h = 2n) \\
 0\ 0\ l & (l = 2n)
 \end{array}$$

Ces conditions impliquent deux groupes d'espace possibles :  $D_{2h}^9, P_{bam}$  et  $C_{2v}^8, P_{ba2}$ .

Le spectre de diffraction de  $\text{KFeF}_4$  et l'indexation correspondante sont réunis dans le tableau 7.

Il existe une analogie entre  $\text{KFeF}_4$  et  $\text{TlAlF}_4$  ; nous reviendrons sur ce point au chapitre VII.

Tableau 7

K Fe F <sub>4</sub>			
I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l
80	6,10	6,15	0 0 2
1	4,75	4,78	0 1 2
5	3,791	3,795	0 2 0
80	3,698	3,700	2 0 1
10	3,322	3,326	2 1 1
70	3,222	3,230	0 2 2
100	3,061	3,075	0 0 4
7	2,993	2,982	1 2 2
10	2,817	2,818	2 0 3
20	2,647	2,649	2 2 1
7	2,187	2,187	3 0 3
20	2,091	2,088	2 3 1
5	2,072	2,074	1 3 3
10	2,044	2,050	0 0 6
20	2,000	{ 2,004	2 1 5
		{ 2,004	2 3 2
50	1,943	1,940	4 0 0
20	1,897	1,898	0 4 0
10	1,820	1,823	1 4 1
40	1,801	{ 1,804	0 2 6
		{ 1,798	4 1 2
15	1,692	1,698	2 4 1
20	1,664	1,663	4 2 2

J. CHASSAING a isolé un composé de formule  $\text{KGaF}_4$  sans proposer d'indexation (34). Nous l'avons indexé par isotypie avec  $\text{KFeF}_4$  (tableau 8) avec les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 7,65 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 7,51 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 12,25 \pm 0,03 \text{ \AA} \end{aligned}$$

d) Le système  $\text{KF} - \text{FeF}_3$  pour un rapport  $\text{Fe}/\text{K} > 1$

Nous avons pu mettre en évidence une phase nouvelle entre  $\text{FeF}_3$  et  $\text{KFeF}_4$ . Les diagrammes Debye-Scherrer réalisés pour des rapports  $\text{FeF}_3/\text{KF}$  compris entre 2,33 et 2,66 ne laissent apparaître qu'une seule phase dont les distances réticulaires ne subissent aucune variation. Cependant une mauvaise cristallisation ne permet pas de lui attribuer une composition définie.

Cette phase s'indexe dans le système hexagonal par isotypie avec celle du thallium pour laquelle nous avons obtenu des monocristaux. Les paramètres sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 29,48 \pm 0,10 \text{ \AA} \\ c &= 7,49 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Les distances réticulaires observées et l'indexation correspondante sont groupées dans le tableau 9.

Nous reviendrons sur ce problème lors de l'étude des systèmes  $\text{RbF} - \text{FeF}_3$  et  $\text{TlF} - \text{FeF}_3$ .

Signalons cependant que J. CHASSAING a récemment mis en évidence des composés de formule  $\text{M}_2\text{Ga}_5\text{F}_{17}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ ) dont les spectres Debye-Scherrer présentent de grandes analogies avec ceux que nous avons obtenus (34).

Tableau 8

K Ga F <sub>4</sub>			
I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l
m	6,15	6,125	0 0 2
f	4,78	4,781	1 0 2
m	3,759	3,755	0 2 0
F	3,648	3,651	2 0 1
m	3,282	3,284	2 1 1
F	3,198	3,201	0 2 2
m	3,061	3,063	0 0 4
tf	2,986	2,978	2 1 2
tf	2,919		
f	2,838	2,836	0 1 4
f	2,790	2,792	2 0 3
F	2,616	{ 2,618	2 2 1
		{ 2,617	2 1 3
tf	2,558		
tf	2,381	2,379	1 3 0
f	2,316	2,317	0 3 2
tff	2,180		
tff	2,125		
m	2,062	2,065	2 3 1
f	2,036	2,042	0 0 6
f	2,008	2,016	2 2 4
tf	1,935	1,938	0 3 4
m	1,912	1,913	4 0 0
		{ 1,879	1 3 4
m	1,875	{ 1,878	0 4 0
		{ 1,874	3 2 3
f	1,822	{ 1,826	4 0 2
		{ 1,823	1 4 0
f	1,807	1,808	2 2 5
m	1,789	1,786	3 3 0
f	1,702	{ 1,704	0 1 7
		{ 1,704	4 2 0
m	1,665	{ 1,665	1 4 3
		{ 1,664	1 1 7
m	1,639	1,637	3 3 3
f	1,619	1,622	4 0 4
f	1,596	{ 1,599	3 2 5
		{ 1,594	3 0 6
f	1,587	{ 1,586	0 2 7
		{ 1,586	4 1 4
f	1,543	1,543	3 3 4
tf	1,529	{ 1,531	0 0 8
		{ 1,530	5 0 0

Tableau 9

$I/I_0$	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}}(\text{\AA})$	h k l
2	14,2	14,74	1 1 0
2	12,76	12,77	2 0 0
40	6,37	6,38	4 0 0
10	4,82	4,825	4 2 0
28	3,75	3,745	0 0 2
80	3,688	3,685	4 4 0
24	3,337	3,339	2 2 2
92	3,232	3,230	4 0 2
100	3,191	3,191	8 0 0
28	2,629	2,627	4 4 2
9	2,417	2,417	2 1 3
9	2,334	{ 2,336	8 1 2
		{ 2,334	6 6 1
< 2	2,310	2,307	6 4 2
< 2	2,298	2,297	3 2 3
10	2,219	2,217	4 2 3
< 2	2,125	{ 2,128	12 0 0
		{ 2,123	11 1 4
		{ 2,123	9 4 1
20	2,092	2,098	8 6 0
10	2,070	2,067	4 4 3
12	2,036	{ 2,040	6 2 3
		{ 2,034	10 1 2
16	1,937	1,938	7 6 2
9	1,901	{ 1,900	6 4 3
		{ 1,900	13 0 1
		{ 1,900	8 7 1
16	1,874	{ 1,875	10 3 2
		{ 1,874	9 0 3
		{ 1,873	0 0 4
20	1,850	{ 1,853	2 0 4
		{ 1,850	12 0 2
5	1,841	{ 1,843	8 8 0
		{ 1,840	11 4 1
		{ 1,802	12 3 1
20	1,799	{ 1,801	11 5 0
		{ 1,798	8 3 3
		{ 1,797	4 0 4
4	1,776	1,775	1 4 4
20	1,659	1,660	15 0 1
6	1,649	{ 1,650	9 7 2
		{ 1,649	14 2 1
		{ 1,619	12 0 3
24	1,616	{ 1,619	13 4 1
		{ 1,618	6 3 4
		{ 1,615	8 0 4

LE SYSTEME RUBIDIUM - FER - FLUOR

1) Travaux antérieurs

Pendant la réalisation de ce travail, M. KESTIGIAN a signalé l'existence d'une phase perovskite cubique contenant du fer ferreux et de formule  $\text{RbFeF}_3$  ( $a = 4,174 \text{ \AA} - O_h^1, P_{m3m}$ ) (35). Ce composé est antiferromagnétique avec un point de Néel situé à  $75^\circ\text{K}$  (36).

Le seul composé du fer trivalent et du rubidium connu jusqu'ici était  $\text{Rb}_3\text{FeF}_6$  préparé par H. BODE et E. VOSS (26).

2) Le système  $\text{RbF} - \text{FeF}_2$

Outre  $\text{RbFeF}_3$  obtenu également par M. KESTIGIAN, nous avons mis en évidence ce une phase nouvelle  $\text{Rb}_2\text{FeF}_4$  de couleur blanche. Sa température de fusion, mesurée par analyse thermique différentielle, est :

$$t_F = 730^\circ \pm 10^\circ\text{C}$$

$\text{Rb}_2\text{FeF}_4$  cristallise dans le système quadratique avec les paramètres suivants :

$$a = 4,20 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 13,38 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Le tableau 10 groupe les distances réticulaires avec leurs indexations. La densité, mesurée pycnométriquement ( $d = 4,22 \pm 0,05$ ) entraîne deux motifs par maille ( $d_{\text{calc.}} = 4,26$ ).

Ce composé est isotype de  $K_2FeF_4$  et comme lui dérive de la structure perovskite (fig. 7).

Les règles d'extinction relevées sur le diagramme de poudre sont les suivantes :

$$h \ k \ l \qquad h + k + l = 2n + 1$$

Elles imposent une symétrie au moins égale à celle du groupe spatial  $I_4^5$ ,  $C_4^5$ .

### 3) Le système RbF - FeF<sub>3</sub>

Nous avons obtenu quatre phases :  $Rb_3FeF_6$ ,  $Rb_2FeF_5$ ,  $RbFeF_4$  et une phase pour une valeur du rapport Fe/Rb voisine de 2,5 ; les trois dernières sont inédites. D'autre part tous les produits obtenus sont blancs.

#### a) Rb<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub>

Tout comme  $K_3FeF_6$ ,  $Rb_3FeF_6$  comporte une maille pseudo-cubique à distorsion quadratique avec des paramètres proches de celui déterminé par H. BODE et E. VOSS pour  $K_3FeF_6$  ( $a = 8,88 \text{ \AA} - O_h^5$ ,  $F_{m3m}$ ) :

Tableau 10

$\text{Rb}_2 \text{FeF}_4$			
$I/I_0$	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}}(\text{\AA})$	h k l
10	6,69	6,69	0 0 2
4	3,99	4,01	1 0 1
18	3,38	3,35	0 0 4
100	3,068	3,058	1 0 3
70	2,961	2,970	1 1 0
4	2,718	2,714	1 1 2
25	2,260	2,257	1 0 5
36	2,233	2,230	0 0 6
38	2,100	2,100	2 0 0
23	1,736	{ 1,740	1 0 7
		{ 1,731	2 1 3
14	1,541	1,537	2 1 5
10	1,487	1,485	2 2 0

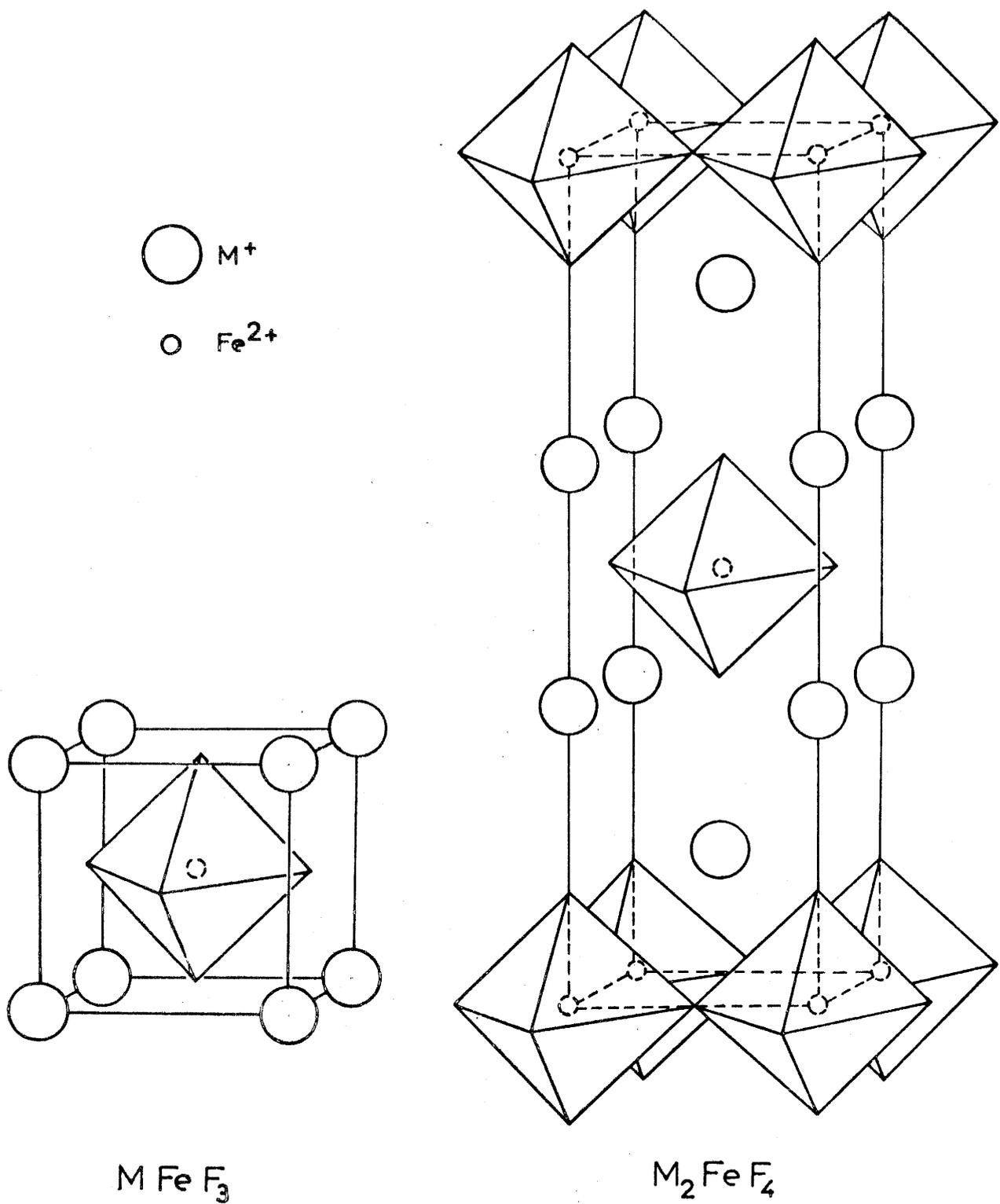


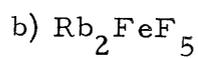
Fig. 7

$$a = 8,89 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 8,96 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Les distances réticulaires observées et celles calculées à partir des paramètres de la maille sont données au tableau 11.

La densité observée, mesurée pycnométriquement ( $d_{\text{exp.}} = 3,97 \pm 0,03$ ) implique quatre motifs par maille ( $d_{\text{calc.}} = 4,00$ ).



Rb<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub> a été préparé à 600°C. La température de fusion de cette phase a été mesurée par analyse thermique différentielle :

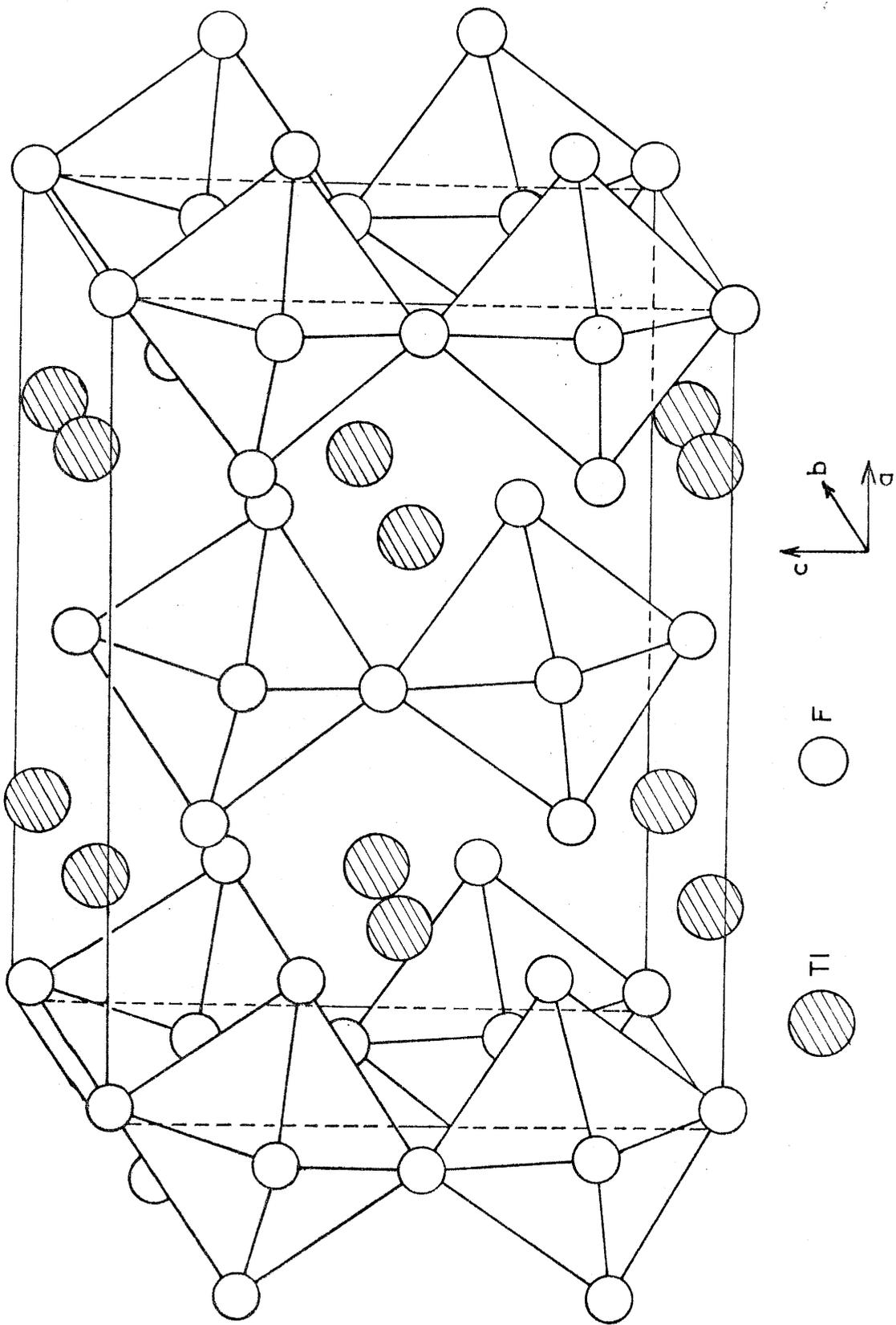
$$t_F = 670^\circ \pm 20^\circ \text{C}$$

Il n'existe pas d'isotypie entre K<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub> et Rb<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub>. Nous avons pu cependant indexer Rb<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub> par analogie avec Tl<sub>2</sub>AlF<sub>5</sub> dont la maille élémentaire est représentée à la figure 8 ; nous avons dû cependant doubler les paramètres b et c. Dans un tel réseau les octaèdres de fluor forment des chaînes distordues orientées parallèlement à l'axe c. Le tableau ci-dessous permet de confronter les paramètres des deux phases :

	Tl <sub>2</sub> AlF <sub>5</sub>	Rb <sub>2</sub> FeF <sub>5</sub>
a (Å)	10,06	9,83
b (Å)	8,24	16,76
c (Å)	7,46	14,70
Z	4	16

Tableau 11

Rb <sub>3</sub> Fe F <sub>6</sub>			
I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l
100	3,143	3,143	2 2 0
22	2,567	2,573	2 2 2
17	2,239	2,240	0 0 4
24	2,219	2,222	4 0 0
8	1,824	1,824	2 2 4
14	1,817	1,817	4 2 2
5	1,579	1,578	4 0 4
4	1,572	1,572	4 4 0
3	1,417	1,416	2 0 6
4	1,406	1,406	6 2 0
3	1,288	1,287	4 4 4



Structure de  $Tl_2AlF_5$

Fig. 8

Les distances réticulaires observées et celles calculées à partir de l'indexation proposée sont groupées dans le tableau 12.

La densité expérimentale ( $d_{\text{exp.}} = 3,62 \pm 0,10$ ) impose seize motifs par maille ( $d_{\text{calc.}} = 3,54$ ).

J. CHASSAING a préparé récemment  $\text{Rb}_2\text{GaF}_5$  dont le diagramme de poudre est très voisin de celui de  $\text{Rb}_2\text{FeF}_5$ .

c)  $\text{RbFeF}_4$

$\text{RbFeF}_4$  fond à  $692^\circ \pm 20^\circ\text{C}$  sans se décomposer ; l'analyse thermique différentielle révèle cependant une transformation à  $647^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ .

L'étude cristallographique montre que ce point correspond à un changement de phase. Nous allons étudier successivement les deux phases obtenues ; nous appellerons  $\alpha$  la variété basse température et  $\beta$  la variété haute température.

$\text{RbFeF}_4 \alpha$  :  
=====

Nous avons pu obtenir des monocristaux de cette variété. Les diagrammes de cristal tournant conduisent à une symétrie orthorhombique pseudo-quadratique avec les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 7,620 \pm 0,010 \text{ \AA} \\ b &= 7,615 \pm 0,010 \text{ \AA} \\ c &= 6,245 \pm 0,010 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Les règles d'existence que nous avons relevées sur ces clichés sont les suivantes :

$$\begin{aligned} h 0 l & \quad h = 2n \\ h k 0 & \quad k = 2n \end{aligned}$$

Tableau 12

Rb <sub>2</sub> FeF <sub>5</sub>			
I/I <sub>0</sub>	d <sub>exp.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l
9	4,91	{ 4,915 4,900	2 0 0 0 0 3
9	3,636	3,640	0 4 2
18	3,586	3,589	0 1 4
100	3,280	3,277	3 0 0
49	3,188	3,189	2 4 0
48	3,145	3,141	3 1 1
36	3,054	3,052	3 2 0
16	2,992	2,993	3 0 2
38	2,890	2,895	0 1 5
18	2,793	2,793	0 6 0
11	2,740	2,744	0 6 1
7	2,687	{ 2,689 2,687	3 1 3 1 6 0
29	2,461	2,458	4 0 0
11	2,434	{ 2,435 2,432	3 4 2 4 1 0
22	2,347	2,348	3 2 4
11	2,284	{ 2,287 2,284	1 2 6 3 4 3

Elles impliquent les groupes spatiaux  $C_{2v}^5$ ,  $P_{ca2_1}$  ou  $D_{2h}^{11}$ ,  $P_{bcm}$ .

La densité mesurée ( $d_{exp.} = 4,05 \pm 0,05$ ) implique quatre motifs par maille ( $d_{calc.} = 3,98$ ). Le tableau 13 réunit les distances réticulaires et l'indexation correspondante.

RbFeF<sub>4</sub> β :  
 =====<sub>4</sub>=====

Obtenu par trempe très énergique au-dessus du point de transformation, RbFeF<sub>4</sub> β possède une symétrie quadratique avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 3,85 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 6,29 \pm 0,03 \text{ \AA} \end{aligned}$$

L'étude du diagramme Debye-Scherrer montre qu'il y a isotypie entre RbFeF<sub>4</sub> β et TlAlF<sub>4</sub>, dont le réseau est donné par la figure 9. La symétrie est au moins égale à celle du groupe spatial  $D_{4h}^1$ ,  $P_{4/mmm}$ . Les distances réticulaires et l'indexation du diagramme de poudre sont groupées au tableau 14.

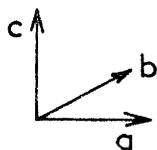
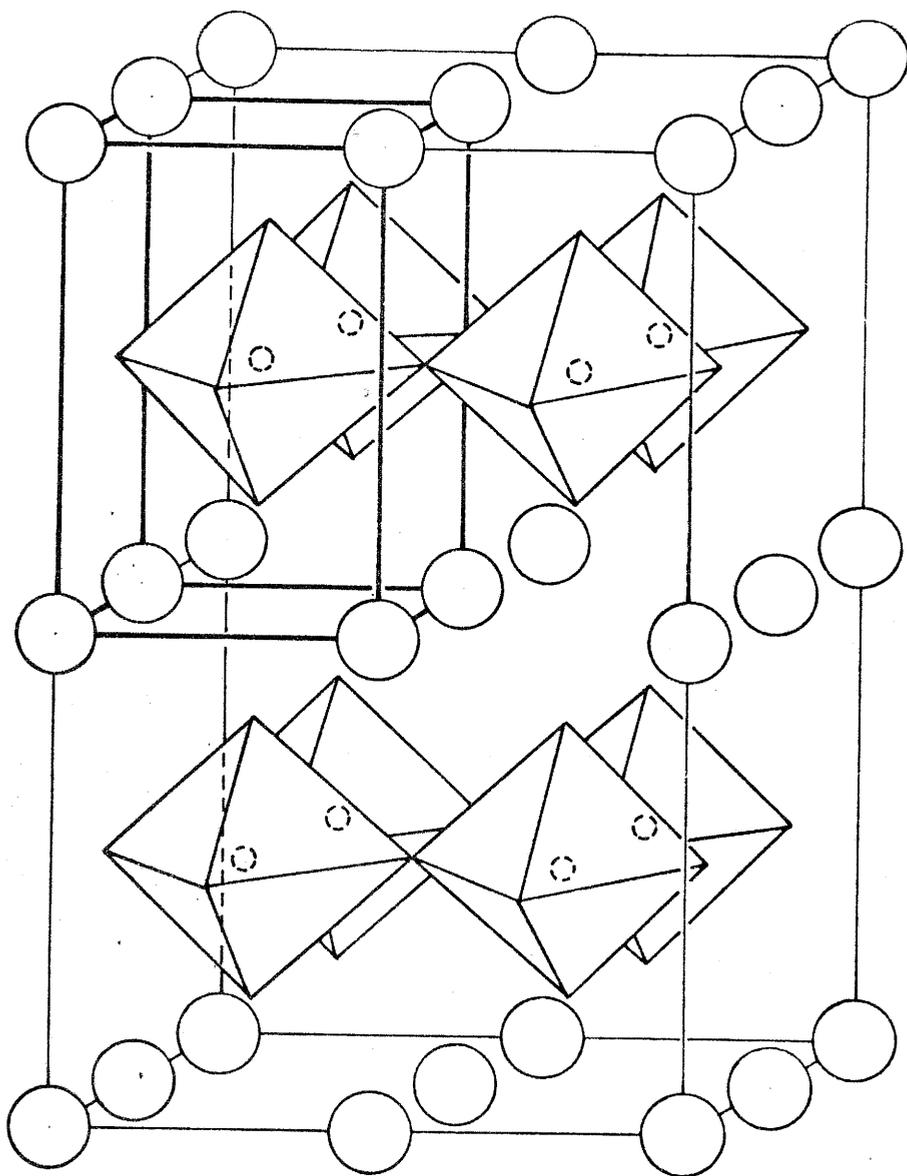
On remarque que le paramètre  $a$  est égal à la moitié de celui de la phase basse température ; nous reviendrons sur ce point au chapitre VII.

Comme dans le cas de KGaF<sub>4</sub>, nous avons essayé d'indexer le composé obtenu par J. CHASSAING : RbGaF<sub>4</sub> qui semble isotype de RbFeF<sub>4</sub> α. La plupart des raies intenses obtenues s'indexent dans le système quadratique (tableau 15) avec les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 7,46 \text{ \AA} \\ c &= 6,29 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Tableau 13

RbFeF <sub>4</sub> α			
I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l
3	3,396	3,408	2 1 0
100	3,249	3,252	2 0 1
36	3,114	3,123	0 0 2
6	2,988	2,991	2 1 1
30	2,692	2,694	2 2 0
12	2,474	2,474	2 2 1
9	2,415	2,415	2 0 2
2	2,352	2,353	3 0 1
8	2,303	2,302	2 1 2
3	2,252	2,248	3 1 1
< 2	2,118	2,113	3 2 0
10	2,042	2,040	2 2 2
4	2,007	2,008	1 0 3
13	1,908	{ 1,908	3 1 2
		{ 1,905	4 0 0
29	1,830	1,827	2 0 3
5	1,774	{ 1,776	2 1 3
		{ 1,772	4 1 1
17	1,647	{ 1,647	2 2 3
		{ 1,644	4 2 1
10	1,632	1,626	4 0 2
8	1,564	1,561	0 0 4
3	1,484	1,483	3 2 3



Structure de  $\text{RbFeF}_4$

Fig. 9

Tableau 14

Rb Fe F <sub>4</sub> β			
I/I <sub>0</sub>	d <sub>exp.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l
23	3,287	3,284	1 0 1
100	3,150	3,145	0 0 2
4	2,494	2,498	1 1 1
4	2,440	2,436	1 0 2
12	1,840	1,841	1 0 3
12	1,571	1,573	0 0 4

Tableau 15

Rb Ga F <sub>4</sub>			
I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l
tf	6,25	6,290	0 0 1
tff	5,12	5,275	1 1 0
tff	4,79	4,809	1 0 1
m	4,33		
m	3,775		
tf	3,728	3,730	2 0 0
m	3,299	3,336	2 1 0
TF	3,200	3,208	2 0 1
m	3,143	3,145	0 0 2
tff	2,947	2,947	2 1 1
tff	2,900	2,898	1 0 2
F	2,638	2,638	2 2 0
m	2,544		
m	2,434	2,432	2 2 1
f	2,402	2,404	2 0 2
f	2,359	2,359	3 1 0
f	2,315	2,313	3 0 1
f	2,287	2,288	2 1 2
f	2,210	2,209	3 1 1
f	2,131		
tf	2,092	2,097	0 0 3
m	2,018	2,021	2 2 2
tf	1,935		
tf	1,92		
tf	1,888	1,887	3 1 2
TF	1,866	1,865	4 0 0
F	1,826	1,828	2 0 3

d) Le système RbF - FeF<sub>3</sub> pour un rapport Fe/Rb > 1

Comme dans le cas du potassium, une phase nouvelle apparaît pour un rapport FeF<sub>3</sub>/RbF compris entre 2,30 et 3. Elle cristallise dans le système hexagonal avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 29,65 \pm 0,010 \text{ \AA} \\ c &= 7,53 \pm 0,03 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le tableau 16 réunit les distances réticulaires et l'indexation correspondante.

Nous étudierons globalement ce problème au chapitre suivant.

4) Les bronzes fluorés Rb<sub>x</sub>FeF<sub>3</sub>

Comme dans le système K<sub>x</sub>FeF<sub>3</sub>, nous avons pu mettre en évidence des bronzes de composition Rb<sub>x</sub>Fe<sup>II</sup><sub>x</sub>Fe<sup>III</sup><sub>(1-x)</sub>F<sub>3</sub> et de coloration brune.

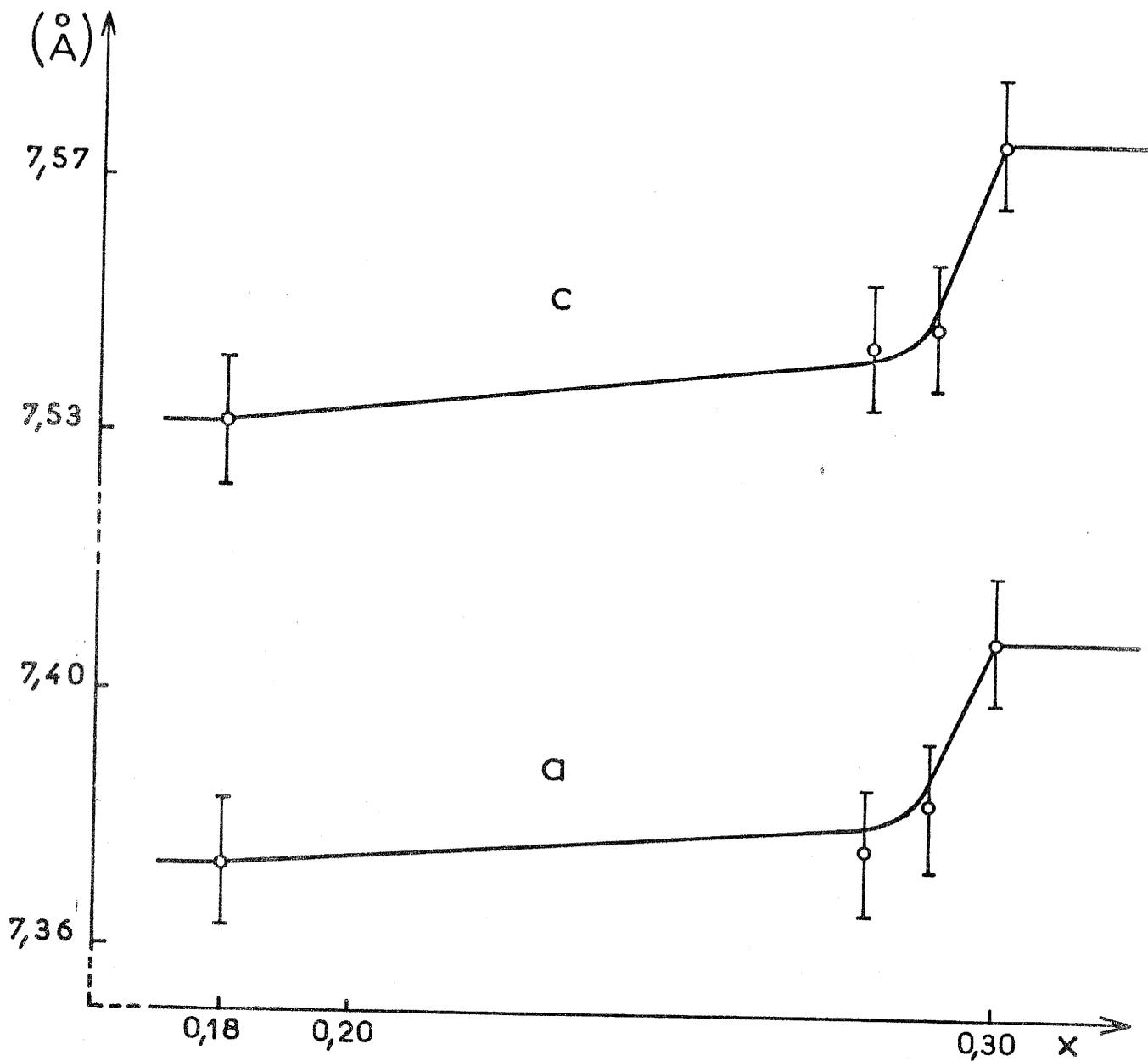
Pour  $0 < x < 0,18$  on observe un domaine biphasé comprenant FeF<sub>3</sub> et la phase de composition limite Rb<sub>0,18</sub>FeF<sub>3</sub>.

Pour  $0,18 \leq x \leq 0,30$  on obtient une phase de structure hexagonale isotype des bronzes de potassium K<sub>0,30</sub>FeF<sub>3</sub>, que nous avons appelée  $\alpha$ .

Nous avons étudié la variation des paramètres de la maille ; ceux-ci restent sensiblement constants pour  $0,18 \leq x \leq 0,29$ , puis subissent un accroissement brusque (fig. 10) dû peut-être à un mode de remplissage différent des sites du rubidium.

Tableau 16

$I/I_0$	$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	$d_{\text{calc.}}(\text{Å})$	h k l
5	13,3	12,8	2 0 0
19	6,35	6,41	4 0 0
7	3,763	3,765	0 0 2
21	3,689	3,699	4 4 0
36	3,246	3,246	4 0 2
100	3,193	3,204	8 0 0
17	2,639	2,639	4 4 2
4	2,420	2,422	8 4 0
2	2,337	2,337	4 0 3
< 2	2,309	2,306	8 4 1
6	2,231	2,229	4 2 3
< 2	2,135	2,136	12 0 0
< 2	2,077	2,077	4 4 3
4	2,052	2,055	12 0 1
6	2,038	2,037	8 4 2
12	1,884	1,883	0 0 4
25	1,854	1,858	12 0 2
< 2	1,807	1,806	4 0 4
		(1,779	14 0 1
2	1,780	1,779	10 6 1
		(1,777	12 4 0
< 2	1,680	1,678	4 4 4
4	1,663	1,664	6 2 4



Variation des paramètres de  $\text{Rb}_x\text{FeF}_3 \alpha$

Fig. 10

Le tableau 17 réunit les distances réticulaires et leurs indices pour la composition  $\text{Rb}_{0,29}\text{FeF}_3$  ; les paramètres sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 7,36 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c &= 7,53 \pm 0,03 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La densité expérimentale ( $d_{\text{exp.}} = 3,81 \pm 0,05$ ) impose six motifs par maille ( $d_{\text{calc.}} = 3,848$ ).

La figure 11 donne la variation de volume de la maille calculée à partir des paramètres d'une part et de la densité observée de l'autre.

La très grande analogie des diagrammes Debye-Scherrer de cette phase avec les bronzes de tungstène hexagonaux  $\text{Rb}_x\text{WO}_3$  étudiés par A. MAGNELI (37) montre que leurs structures sont voisines (fig. 12). Le groupe d'espace de ce dernier ne peut être appliqué à ses homologues fluorés : les règles de symétrie imposent en effet pour le groupe spatial  $D_{6h}^3$ ,  $C_{6/mcm}$  que les raies d'indices  $h\ 0\ l$  telles que  $l = 2n+1$  soient éteintes ; or nous relevons dans les diagrammes des phases de type  $\text{M}_x\text{FeF}_3$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ) des raies de diffraction d'indices interdits (1 0 3, 3 0 3).

Nous avons pu obtenir récemment un monocristal de  $\text{Rb}_{0,26}\text{FeF}_3$  qui nous permettra peut-être de résoudre ce problème.

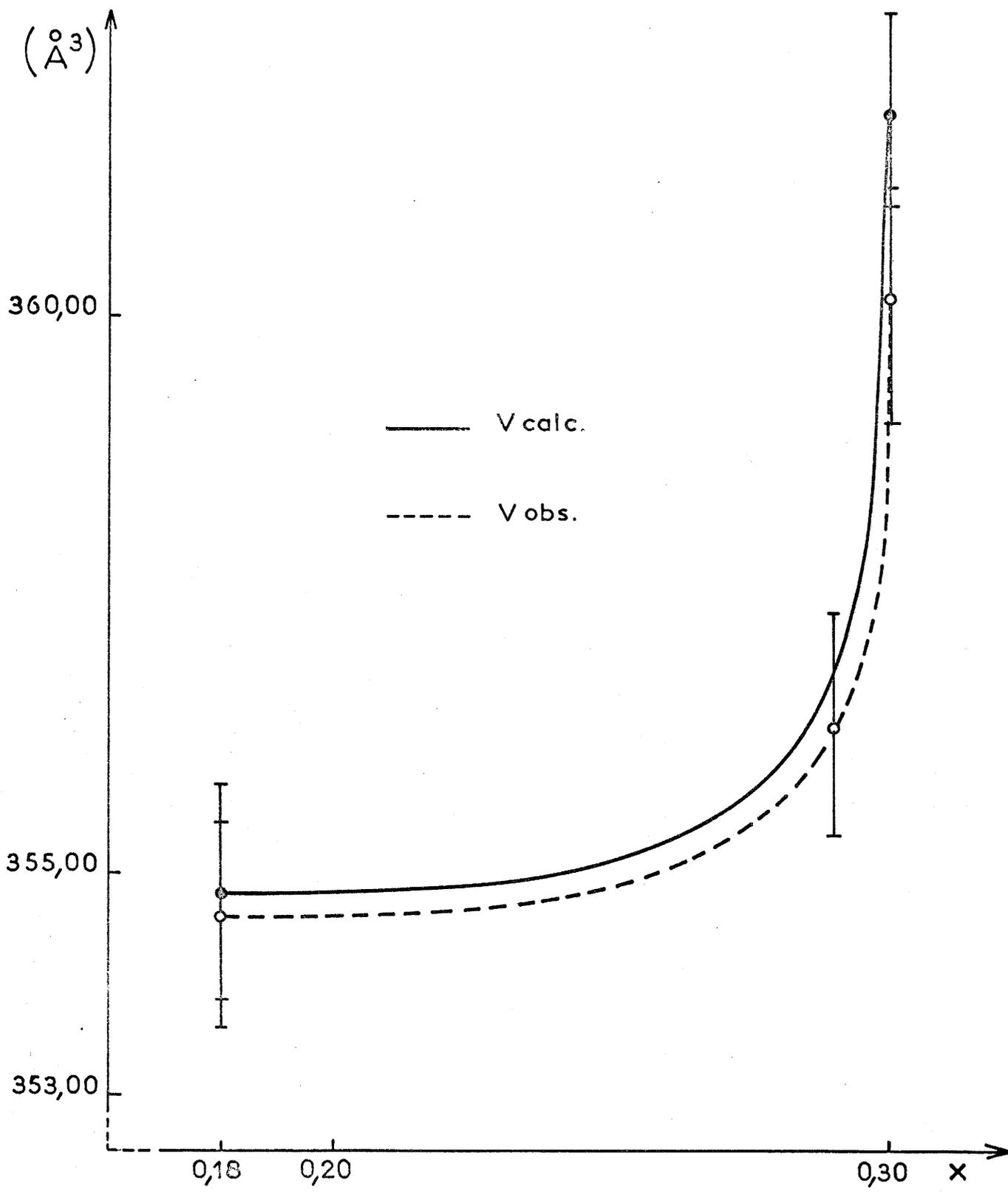
Pour les valeurs de  $x$  comprises entre 0,30 et 0,43, un domaine biphasé apparaît.

Pour  $0,43 \leq x \leq 0,58$  nous avons mis en évidence une phase nouvelle  $\delta$  qui n'est pas isotype du bronze quadratique de fer et de potassium  $\text{K}_x\text{FeF}_3$   $\beta$ . Nous nous efforçons d'en préparer des monocristaux.

Les distances réticulaires et les intensités correspondantes du diagramme de poudre de  $\text{Rb}_{0,50}\text{FeF}_3$  sont réunies au tableau 18.

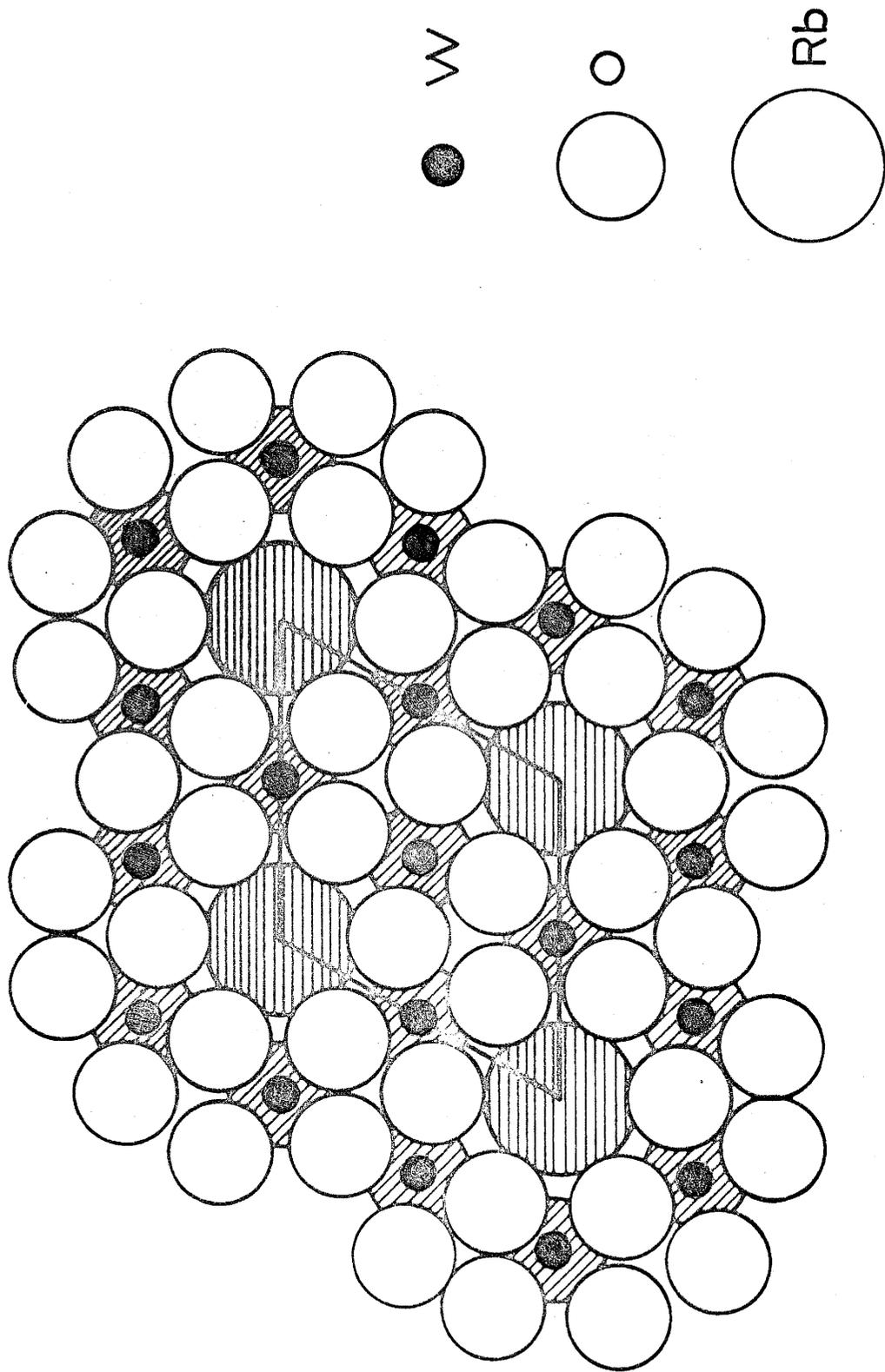
Tableau 17

Rb <sub>0,29</sub> Fe F <sub>3</sub>			
I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l
20	6,32	6,374	1 0 0
49	3,74	3,765	0 0 2
5	3,673	3,680	1 1 0
46	3,235	3,242	1 0 2
100	3,186	3,187	2 0 0
22	2,631	2,632	1 1 2
5	2,409	2,409	2 1 0
8	2,337	2,335	1 0 3
3	2,296	2,295	2 1 1
3	2,075	2,074	1 1 3
7	2,033	2,029	2 1 2
16	1,882	1,883	0 0 4
22	1,853	1,850	3 0 2
24	1,841	1,840	2 2 0
< 2	1,809	1,805	1 0 4
< 2	1,771	1,768	3 1 0
3	1,678	1,676	1 1 4
7	1,656	1,653	2 2 2
19	1,624	1,622	3 0 3
18	1,602	1,600	3 1 2
5	1,593	1,593	4 0 0
5	1,468	1,467	4 0 2



Variation du volume de la maille de  $\text{Rb}_x \text{Fe F}_3 \alpha$

Fig. 11



Structure de  $Rb_xWO_3 \alpha$

Fig. 12

Tableau 18

Rb <sub>0,50</sub> Fe F <sub>3</sub>	
I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs.</sub> (Å)
10	6,01
10	5,80
15	3,698
35	3,597
15	3,519
100	3,113
50	3,072
100	3,041
50	2,992
40	2,900
10	2,699
5	2,551
5	2,518
3	2,478
3	2,442
10	2,355
5	2,317
3	2,273
2	2,194
7	2,134
3	2,119
3	2,075
8	2,069
30	1,993
14	1,951
20	1,931
15	1,850
35	1,800

VI

LE SYSTEME THALLIUM - FER - FLUOR

1) Travaux antérieurs

Le système  $\text{TlF} - \text{FeF}_2 - \text{FeF}_3$  n'a pratiquement pas été étudié. F. EPHRAIM et P. BARTECZKO signalaient en 1909 un composé  $\text{Tl}_3\text{Fe}_2\text{F}_9$  obtenu en milieu aqueux (38) et T. DUPUIS étudiait par infra-rouge un hydrate de composition  $\text{Tl}_2\text{FeF}_4(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (39).

2) Le système  $\text{TlF} - \text{FeF}_2$

Une seule phase a été mise en évidence, de formule  $\text{TlFeF}_3$ . Elle fond en se décomposant à  $665 \pm 10^\circ\text{C}$  avec volatilisation de  $\text{TlF}$ .

$\text{TlFeF}_3$  possède la structure perovskite idéale avec le paramètre :

$$a = 4,188 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

La valeur de celui-ci a été raffinée par la méthode d'extrapolation de Bradley et Jay.

Le tableau 19 réunit les distances réticulaires observées et celles calculées à partir de l'indexation proposée. Les intensités ont été calculées à l'aide de la formule :

Tableau 19

Tl Fe F <sub>3</sub>				
I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub>	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l
6	4	4,17	4,188	1 0 0
26	16	2,954	2,961	1 1 0
11	8	2,417	2,418	1 1 1
19	10	2,094	2,094	2 0 0
9	6	1,873	1,873	2 1 0
26	17	1,711	1,710	2 1 1
17	12	1,482	1,481	2 2 0
7	6	1,397	1,396	2 2 1 / 3 0 0
18	14	1,321	1,324	3 1 0
13	10	1,259	1,263	3 1 1
9	8	1,207	1,209	2 2 2
6	6	1,159	1,161	3 2 0
50	37	1,118	1,119	3 2 1
10	11	1,046	1,047	4 0 0
27	31	1,016	1,016	3 2 2 / 4 1 0
100	100	0,987	0,987	3 3 0 / 4 1 1

$$I = A \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta \cdot \cos\theta} \cdot |F|^2 \cdot n \cdot D$$

expression dans laquelle A est le facteur d'absorption,  $\theta$ , l'angle de diffraction pour chacun des plans considérés, F, le facteur de structure, n, le nombre de plans équivalents et D, le facteur de température.

Les intensités observées et calculées du diagramme Debye-Scherrer de  $TlFeF_3$  sont comparées à la figure 13. Le facteur de reliabilité  $R = \frac{\sum |kI_o - I_c|}{\sum kI_o}$  est égal à 0,20, ce qui confirme la structure perovskite de  $TlFeF_3$ .

La densité expérimentale ( $d_{exp.} = 6,95 \pm 0,10$ ) impose un motif par maille ( $d_{calc.} = 7,17$ ).

La figure 14 résume les résultats obtenus dans l'ensemble des systèmes binaires MF -  $FeF_2$  (M = Na, K, Rb, Tl).

### 3) Le système TlF - $FeF_3$

Nous avons pu isoler deux phases nouvelles de couleur blanche :  $Tl_3FeF_6$  et une phase pour un rapport Fe/Tl voisin de 2,5.

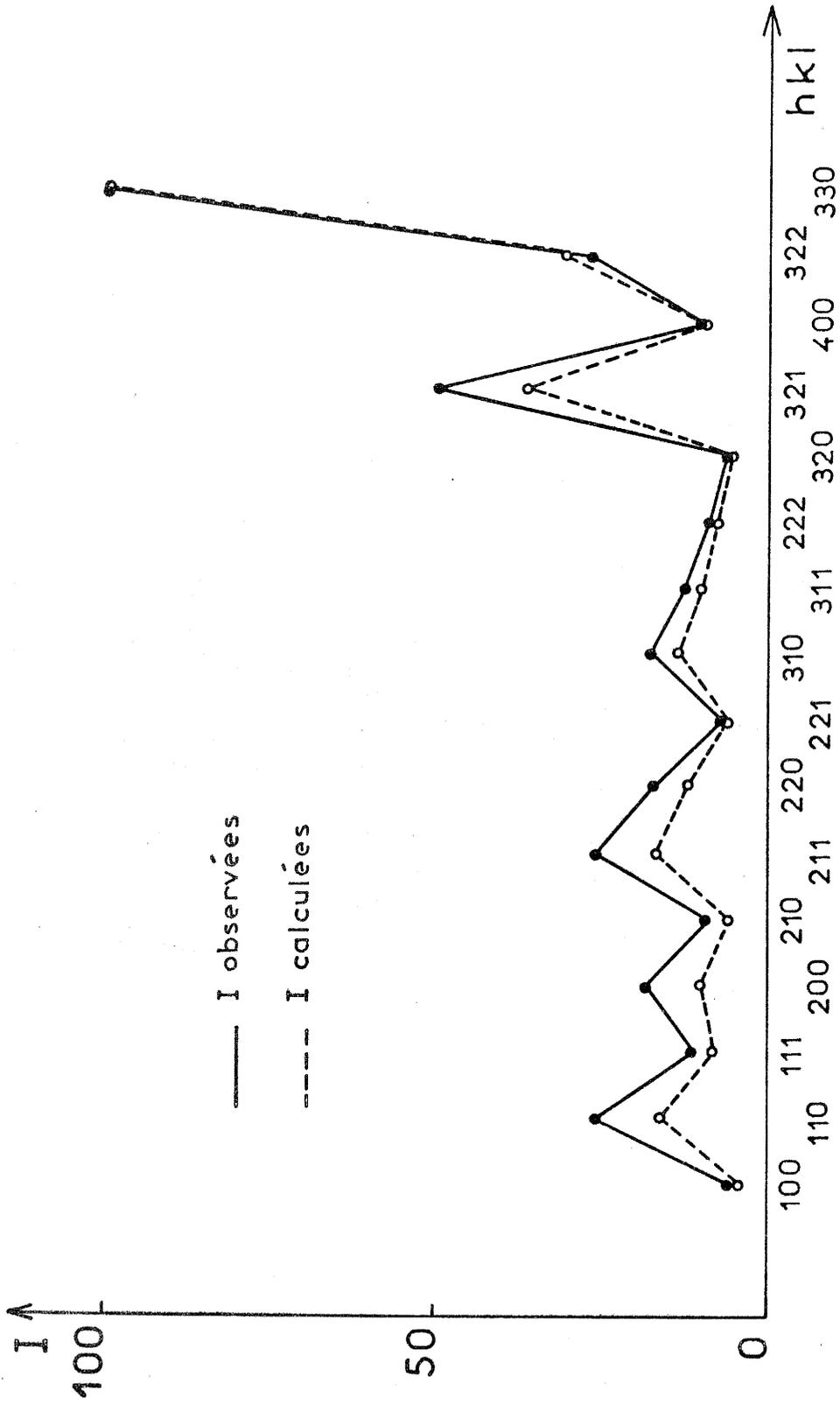
#### a) $Tl_3FeF_6$

Cette phase cristallise dans le système cubique (tableau 20).  $Tl_3FeF_6$  est isotype de  $K_3FeF_6$  avec le paramètre :

$$a = 8,944 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

Le groupe d'espace est :  $O_h^5, F_{m3m}$ .

La densité expérimentale ( $d_{exp.} = 7,09 \pm 0,10$ ) implique



Comparison entre intensités calculées et intensités observées pour  $TlFeF_3$

Fig. 13

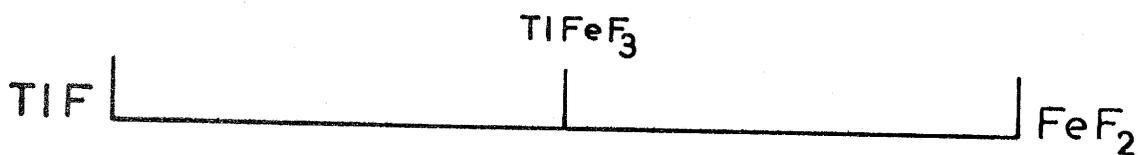
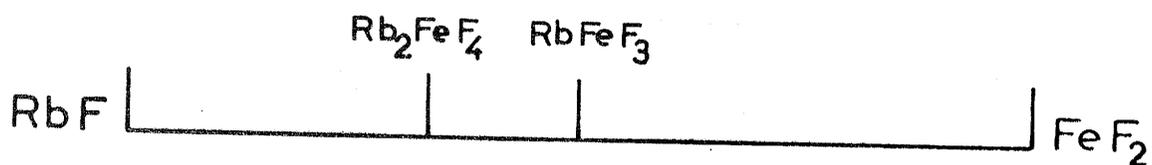
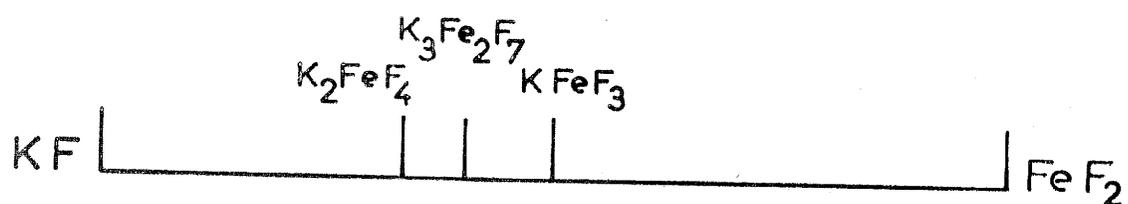
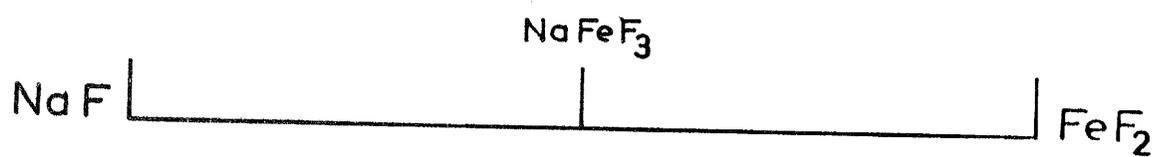


Fig. 14

Tableau 20

Tl <sub>3</sub> Fe F <sub>6</sub>			
I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs</sub> (Å)	d <sub>calc</sub> (Å)	h k l
4	5,14	5,164	1 1 1
4	4,46	4,472	2 0 0
100	3,162	3,162	2 2 0
2	2,698	2,697	3 1 1
6	2,583	2,582	2 2 2
18	2,235	2,236	4 0 0
< 2	2,049	2,052	3 3 1
< 2	2,001	2,000	4 2 0
18	1,826	1,826	4 2 2
		1,721	3 3 3 / 5 1 1
4	1,582	{ 1,581	4 4 0
		{ 1,512	5 3 1
2	1,489	1,491	6 0 0
< 2	1,415	1,414	6 2 0

quatre motifs par maille ( $d_{\text{calc.}} = 7,25$ ).

La figure 15 représente le réseau de  $\text{Tl}_3\text{FeF}_6$  ; nous reviendrons sur ce composé au chapitre VII.

b) Le système  $\text{TlF} - \text{FeF}_3$  pour un rapport  $\text{Fe/Tl} > 1$

Comme dans le cas du potassium et du rubidium il apparaît une phase nouvelle pour des rapports  $\text{FeF}_3/\text{TlF}$  compris entre 2 et 2,60. Les spectres Debye-Scherrer ne nous permettaient pas d'attribuer à cette phase une composition définie.

Nous avons donc eu recours à des mesures de densité précises pour tenter de résoudre ce problème. Nous avons entrepris ces mesures pour les composés du thallium plutôt que pour ceux du potassium et du rubidium en raison des variations de densité importantes que l'on observe dans ce cas. En fait les points relatifs à diverses compositions entre  $\text{FeF}_3$  et  $\text{Tl}_3\text{FeF}_6$  sont pratiquement alignés (fig. 16).

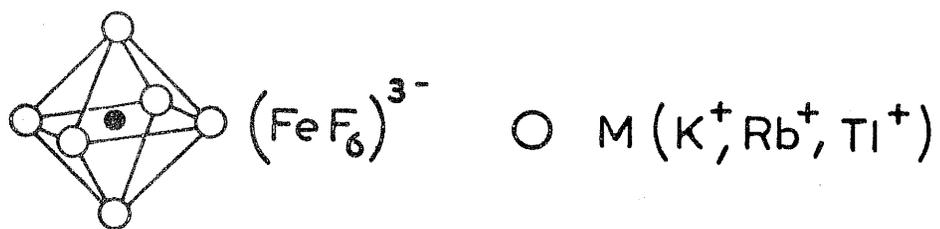
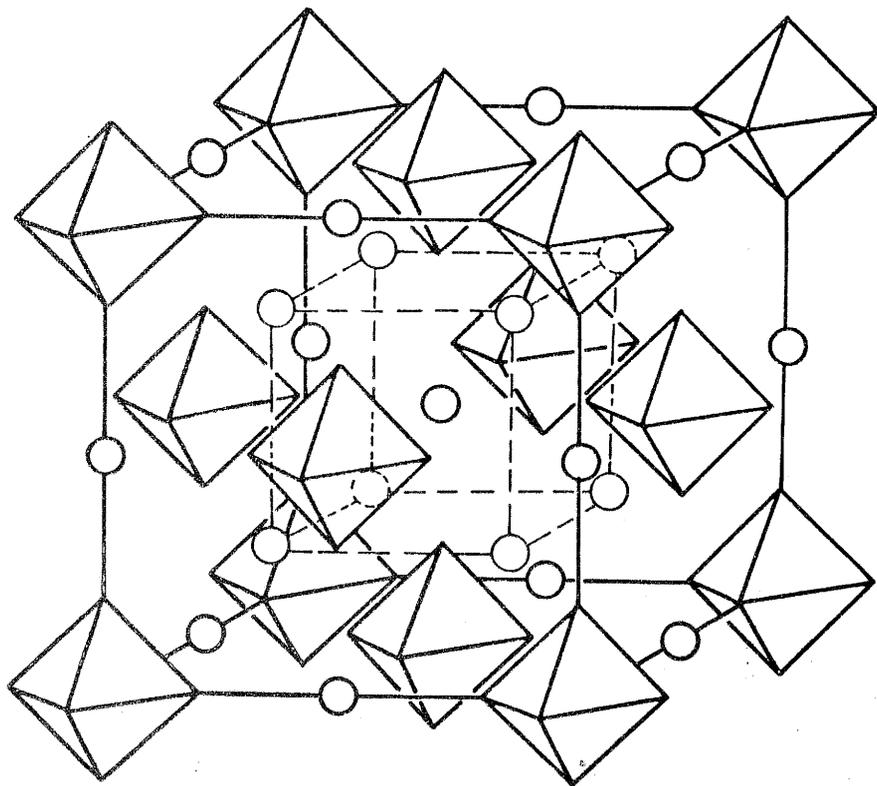
Le fait que dans le cas du potassium, du rubidium et du thallium les distances réticulaires ne varient pas avec la composition semblerait indiquer l'existence d'un composé défini.

Nous rappellerons également que les phases de type  $\text{M}_2\text{Ga}_5\text{F}_{17}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ ) signalées par J. CHASSAING (34) ont des spectres de poudre très proches de ceux que nous avons observés.

Dans le cas du thallium nous avons pu obtenir un monocristal pour un mélange initial de cinq moles de  $\text{FeF}_3$  pour deux de  $\text{TlF}$ . L'étude des rétigrammes impose une symétrie hexagonale (tableau 21), avec les paramètres :

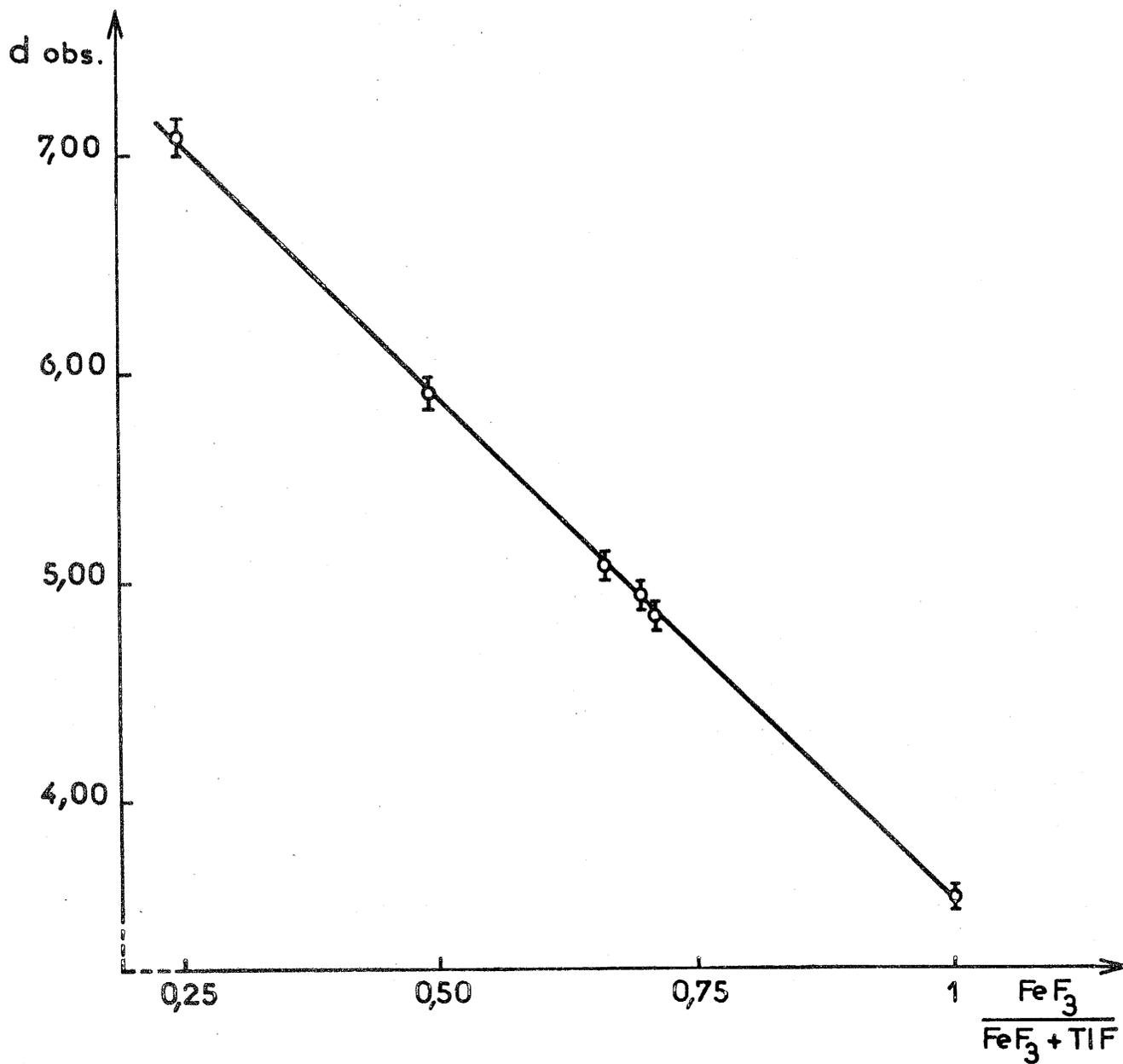
$$a = 29,60 \pm 0,10 \text{ \AA}$$

$$c = 7,53 \pm 0,03 \text{ \AA}$$



Structure de type  $M_3FeF_6$

Fig. 15



Variation de la densité expérimentale entre  
 $\text{Tl}_3\text{FeF}_6$  et  $\text{FeF}_3$

Fig. 16

Tableau 21

$I/I_0$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	h k l
18	6,39	6,41	4 0 0
27	3,745	{ 3,765	0 0 2
		{ 3,725	1 0 2
10	3,568	3,555	6 2 0
100	3,239	3,246	4 0 2
86	3,200	3,204	8 0 0
13	2,666	2,664	9 0 1
18	2,644	2,639	4 4 2
		{ 2,467	6 6 0
5	2,462	{ 2,463	2 0 3
		{ 2,460	8 3 1
30	2,442	2,440	8 0 2
3	2,335	{ 2,337	4 0 3
		{ 2,334	7 5 1
1	2,254	2,254	5 0 3
		{ 2,141	5 2 3
1	2,140	{ 2,141	8 3 2
		{ 2,136	12 0 0
		{ 2,077	4 4 3
3	2,075	{ 2,070	7 0 3
		{ 2,070	5 3 3
10	2,047	2,044	10 1 2
		{ 1,883	9 0 3
12	1,882	{ 1,883	10 3 2
		{ 1,882	0 0 4
20	1,862	{ 1,863	2 0 4
		{ 1,858	12 0 2
		{ 1,807	8 3 3
2	1,805	{ 1,806	4 0 4
		{ 1,802	10 4 2
		{ 1,793	10 0 3
< 1	1,791	{ 1,793	3 2 4
		{ 1,792	9 7 1
		{ 1,633	5 4 4
11	1,633	{ 1,631	11 7 0
20	1,623	1,623	8 0 4
		{ 1,607	12 4 2
6	1,607	{ 1,607	9 9 1

On remarque que le paramètre  $a$  est quadruple de celui des bronzes hexagonaux  $M_x FeF_3$ .

La nouvelle phase donne des solutions solides sans lacune de miscibilité avec les bronzes  $Tl_x FeF_3 \alpha$ .

Ce résultat nous a conduit à supposer que le réseau anionique des bronzes était conservé. Dans cette hypothèse, la maille de la nouvelle phase devrait comporter 288 fluor. En effet le réseau des bronzes hexagonaux comporte six motifs  $Tl_x FeF_3$  c'est-à-dire dix-huit atomes de fluor. Comme le paramètre  $a$  est multiplié par quatre, le nombre de fluor dans la nouvelle maille doit être seize fois plus grand, soit égal à 288.

Compte tenu de cette hypothèse, la composition la plus simple compatible avec la valeur de la densité expérimentale est :

$Tl_3 Fe_7 F_{24}$ . La densité observée étant :  $d_{exp.} = 4,93 \pm 0,10$ , la maille comporterait alors douze motifs ( $d_{calc.} = 5,09$ ).

La formule structurale de cette phase est  $Tl_{36} Fe_{84} F_{288}$ . La comparaison avec le bronze dont la composition limite théorique peut s'écrire :  $Tl_{32} Fe_{96} F_{288}$ , imposerait donc des lacunes de fer et une augmentation du nombre de thallium dans les sites disponibles. Cette légère augmentation n'est pas incompatible avec la dimension des canaux, les atomes de thallium formant alors des chaînes distordues alors que dans la phase de type bronze elles sont linéaires. Il faut signaler toutefois qu'on ne retrouve pas dans les séries de bronzes de type  $M_x WO_3$  ou  $M_x V_2 O_5$  un tel arrangement de l'atome interstitiel.

On peut formuler une seconde hypothèse qui suppose une substitution d'un atome de fluor et des deux atomes de fer les plus proches, c'est-à-dire le groupement Fe - F - Fe, par un thallium. Dans ce cas la formule générale des solutions solides entre les bronzes  $\alpha$  et la phase située sur la droite  $TlF - FeF_3$  serait  $Tl_{x+y} Fe_{6-2y} F_{18-y}$ .

Les mesures de densité réalisées pour le rapport  $\text{FeF}_3/\text{TlF} = 2,33$  c'est-à-dire pour la composition  $\text{Tl}_3\text{Fe}_7\text{F}_{24}$ , qui devrait se formuler dans cette hypothèse  $\text{Tl}_{2,20}\text{Fe}_{5,12}\text{F}_{17,56}$  conduisent à un nombre de motifs par maille égal à 15,90 ( $Z_{\text{théor.}} = 16$ ), valeur en plein accord avec la filiation structurale supposée.

Ces hypothèses peuvent être appliquées dans le cas du potassium et du rubidium.

On peut remarquer par ailleurs que ces phases ont une composition très proche de celle mise en évidence par J. CHASSAING. En effet elles correspondent respectivement à un rapport  $\text{M}^{3+}/\text{M}^+$  égal à 2,33 et 2,50.

Nous reprendrons l'étude de ce problème en analysant systématiquement les variations de densité dans le domaine de solutions solides limité par la droite des bronzes  $\text{Tl}_x\text{FeF}_3$  et la droite  $\text{FeF}_3 - \text{TlF}$ . Nous pourrions peut-être préciser alors avec plus de certitude si  $\text{Tl}_3\text{Fe}_7\text{F}_{24}$  possède un domaine d'existence.

Le figure 17 résume les résultats obtenus dans l'ensemble des systèmes binaires  $\text{MF} - \text{FeF}_3$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ).

#### 4) Les bronzes fluorés $\text{Tl}_x\text{FeF}_3$

L'étude de la série  $\text{Tl}_x\text{Fe}_x^{\text{II}}\text{Fe}_{(1-x)}^{\text{III}}\text{F}_3$  nous a permis de mettre en évidence deux phases nouvelles isotopes des bronzes de rubidium et de fer pour les valeurs suivantes de  $x$  :

$$0,20 \leq x \leq 0,31$$

$$0,49 \leq x \leq 0,56$$

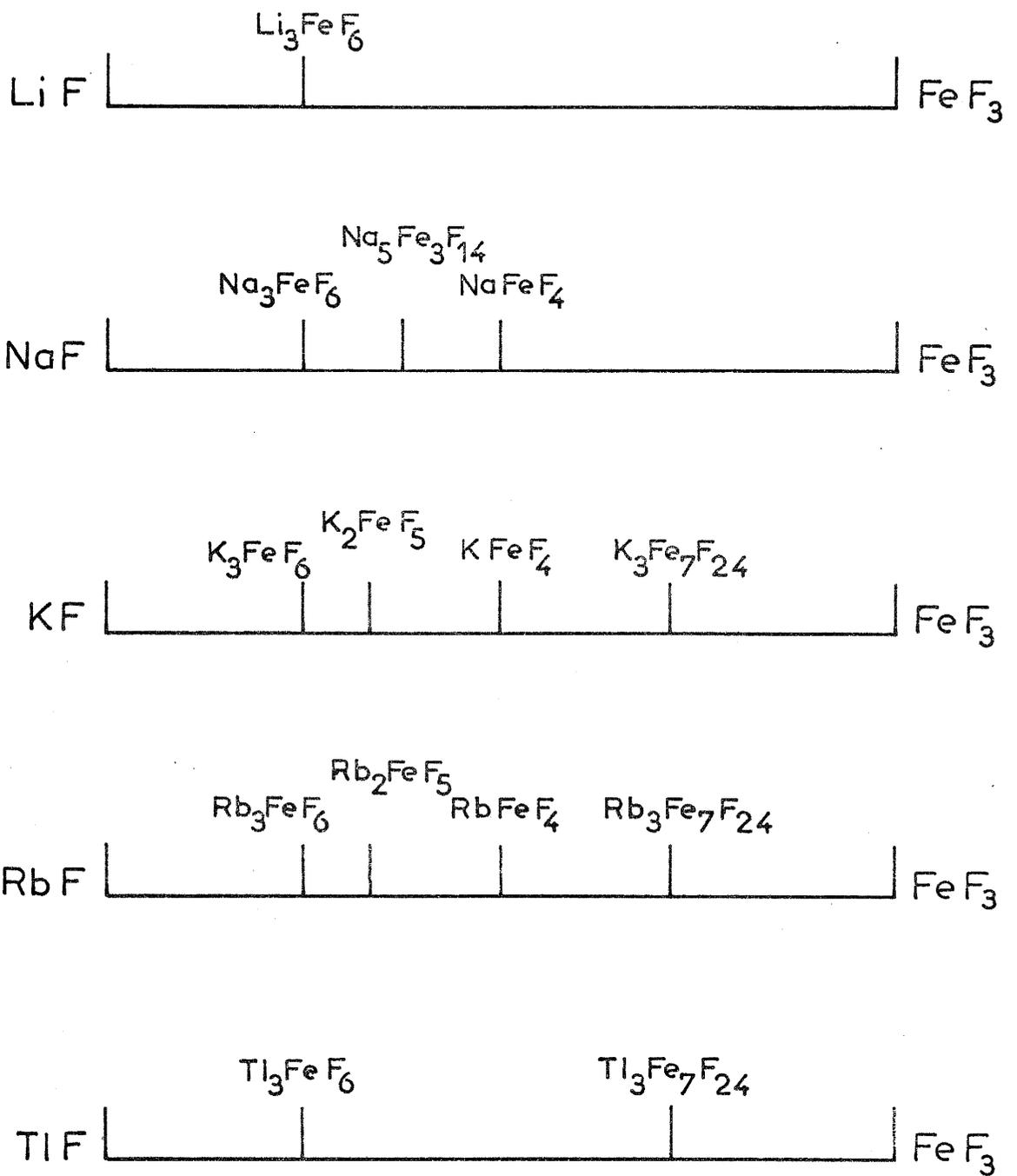


Fig. 17

Nous avons observé des domaines biphasés pour  $0 < x < 0,20$  ( $\text{FeF}_3 + \text{Tl}_{0,20}\text{FeF}_3$ ), pour  $0,31 < x < 0,49$  ( $\text{Tl}_{0,31}\text{FeF}_3 + \text{Tl}_{0,49}\text{FeF}_3$ ), pour  $0,56 < x < 1$  ( $\text{Tl}_{0,56}\text{FeF}_3 + \text{TlFeF}_3$ ). Les produits obtenus ont une coloration brune.

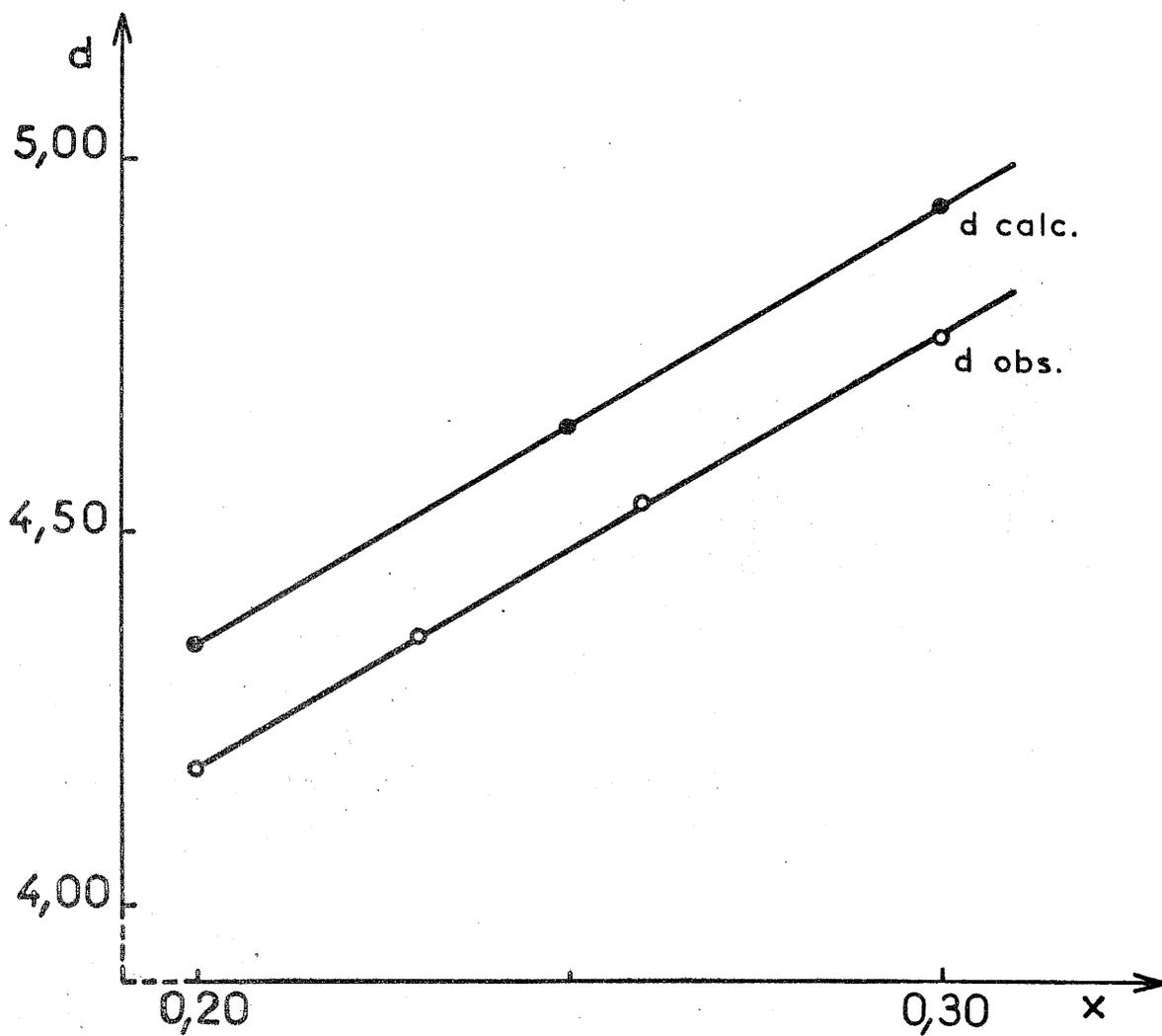
Pour  $x$  compris entre 0,20 et 0,31 nous avons obtenu une phase isotype de  $\text{K}_x\text{FeF}_3 \alpha$  et  $\text{Rb}_x\text{FeF}_3 \alpha$ . Nous n'avons observé aucune variation appréciable de paramètres, propriété qui peut s'expliquer sans doute par la taille des sites occupés par le thallium.

Le tableau ci-dessous groupe les paramètres relatifs à  $\text{Tl}_{0,30}\text{FeF}_3$  ainsi que ceux des diverses phases de même type :

	$\text{K}_{0,27}\text{WO}_3$	$\text{K}_{0,25}\text{FeF}_3$	$\text{Rb}_{0,29}\text{FeF}_3$	$\text{Tl}_{0,30}\text{FeF}_3$
$a$ (Å)	7,40	7,385	7,36	7,35
$c$ (Å)	7,56	7,510	7,53	7,52
Z	6	6	6	6

La densité expérimentale de la phase  $\text{Tl}_{0,30}\text{FeF}_3$  mesurée pycnométriquement ( $d_{\text{exp.}} = 4,76 \pm 0,10$ ) impose six motifs par maille ( $d_{\text{calc.}} = 4,93$ ). La figure 18 permet de comparer les variations avec  $x$  de la densité mesurée et de la densité calculée.

Pour les valeurs de  $x$  comprises entre 0,49 et 0,56 nous avons isolé une phase nouvelle dont le diagramme de poudre est très voisin de la phase  $\text{Rb}_x\text{FeF}_3 \delta$ . Tout comme pour cette dernière nous n'avons pas pu indexer pour le moment le spectre Debye-Scherrer.



Variation de la densité de la phase  $Ti_xFeF_3 \alpha$

Fig. 18

La densité mesurée par pycnométrie prend la valeur  
 $d_{\text{exp.}} = 5,06 \pm 0,05$  pour  $x = 0,50$ .

Les distances réticulaires et les intensités correspondantes  
des deux bronzes fluorés sont consignées dans les tableaux 22 et 23.

Les résultats obtenus pour l'ensemble des systèmes  
 $\text{MF} - \text{FeF}_2$ ,  $\text{MF} - \text{FeF}_3$ ,  $\text{M}_x\text{FeF}_3$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ) sont représentés à la figure 19.

Tableau 22

Tl <sub>0,30</sub> Fe F <sub>3</sub>			
I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l
10	6,29	6,365	1 0 0
7	3,740	3,758	0 0 2
5	3,657	3,675	1 1 0
80	3,219	3,236	1 0 2
100	3,175	3,183	2 0 0
60	2,624	2,627	1 1 2
1	2,423	2,429	2 0 2
20	2,400	2,406	2 1 0
2	2,325	2,331	1 0 3
2	2,068	2,070	1 1 3
20	2,026	2,026	2 1 2
40	1,879	1,879	0 0 4
80	1,851	1,848	3 0 2
80	1,840	1,838	2 2 0
2	1,653	1,651	2 2 2
100	1,622	1,618	2 0 4
80	1,599	1,598	3 1 2
5	1,589	1,591	4 0 0

Tableau 23

Tl <sub>0,50</sub> Fe F <sub>3</sub>	
I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs.</sub> (Å)
5	5,90
7	5,69
10	3,930
10	3,690
80	3,570
15	3,485
5	3,425
10	3,330
100	3,107
20	3,057
100	3,019
2	2,938
5	2,875
30	2,540
20	2,345
20	2,307
20	2,117
10	2,087
5	2,052
40	2,042
40	1,993
40	1,979
50	1,943
10	1,922
25	1,856
60	1,797
10	1,644
15	1,615
15	1,606
20	1,589

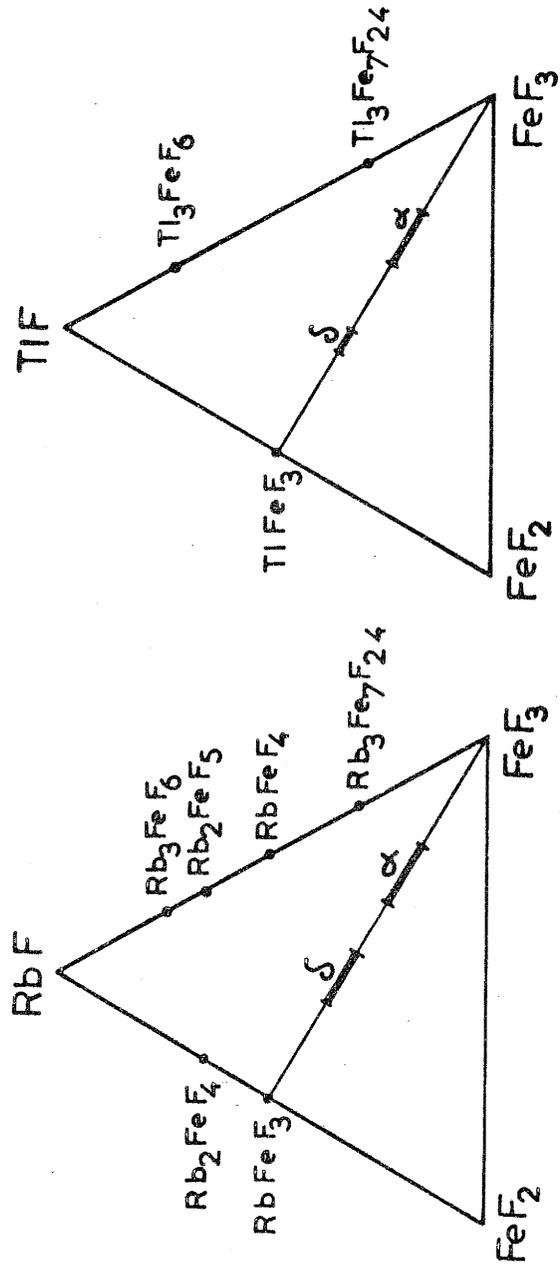
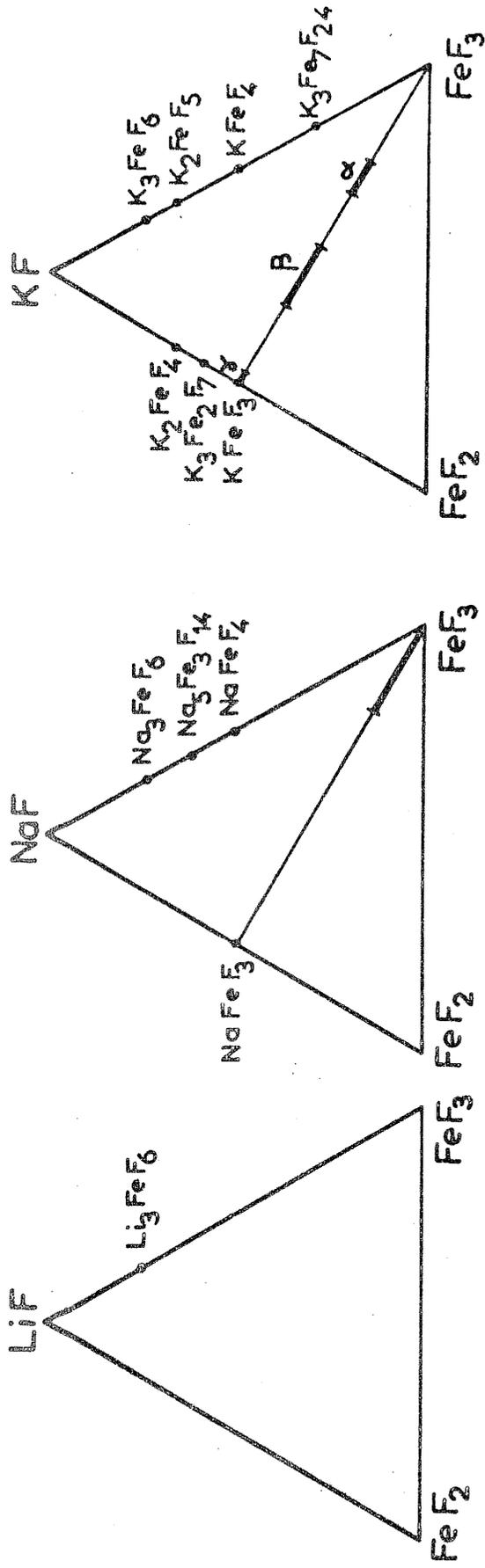


Fig. 19

## VII

DISCUSSION

Au cours des chapitres précédents nous nous sommes attaché à préciser la nature des phases qui apparaissent dans les systèmes MF - FeF<sub>2</sub>, MF - FeF<sub>3</sub> et MFeF<sub>3</sub> - FeF<sub>3</sub> (M = Li, Na, K, Rb, Tl). Pour chaque phase que nous avons mise en évidence, nous nous sommes efforcé de préciser, dans toute la mesure du possible, les données cristallographiques. Nous nous sommes intéressé également aux filiations existant entre fluorures doubles de formules voisines ou identiques.

Nous étudierons successivement par ordre décroissant du rapport Fe/F les phases de formule générale MFeF<sub>3</sub> et M<sub>x</sub>FeF<sub>3</sub>, M<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>F<sub>7</sub>, M<sub>2</sub>FeF<sub>4</sub> et MFeF<sub>4</sub>, M<sub>5</sub>Fe<sub>3</sub>F<sub>14</sub>, M<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub>, M<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub>. Dans tous ces composés le fer est au centre d'octaèdres plus ou moins distordus formés par des atomes de fluor.

1) Phases de types MFeF<sub>3</sub> et M<sub>x</sub>FeF<sub>3</sub>

Dans les réseaux cristallins correspondants, les octaèdres constitués par les atomes de fluor mettent tous leurs sommets en commun. Cet assemblage caractérise les structures ReO<sub>3</sub> et perovskite. Dans le réseau de NaFeF<sub>3</sub> une distorsion des octaèdres entraîne une modification de la maille sans que l'existence des sommets communs

soit mise en cause.

a) Bronzes fluorés de sodium

La seule phase que nous ayons pu mettre en évidence est  $\text{Na}_x\text{FeF}_3$  ( $0 < x \leq 0,16$ ). Elle est caractérisée par l'insertion d'atomes de sodium dans les lacunes du réseau de  $\text{FeF}_3$ . Un tel type de structure n'apparaît pas dans le cas des bronzes de potassium, de rubidium ou de thallium ; ce fait s'explique d'ailleurs par l'encombrement important de ces ions qui ne peuvent s'insérer dans le réseau de  $\text{FeF}_3$  sans déformer la maille rhomboédrique.

b) Bronzes fluorés obtenus pour des taux d'insertion moyens

Nous avons caractérisé une série de phases isostructurales correspondant à l'insertion de potassium, de rubidium et de thallium. Celles-ci possèdent une structure très voisine des bronzes de tungstène de symétrie hexagonale.

Dans le réseau correspondant les octaèdres  $\text{FeF}_6$  sont également reliés par la totalité de leurs sommets. Mais la répartition de ces octaèdres donne naissance à des lacunes en forme de canaux dont les sections sont constituées soit par trois, soit par six octaèdres ; en raison de leur taille les atomes de potassium, de rubidium ou de thallium ne peuvent se placer que dans le second type de lacunes ce qui correspond à la composition théorique maximale  $\text{M}_{0,33}\text{FeF}_3$  (fig. 12).

A cette phase de type bronze, nous pouvons rattacher les composés  $\text{M}_3\text{Fe}_7\text{F}_{24}$  caractérisés probablement par un assemblage analogue des octaèdres de fluor.

c) Bronzes fluorés obtenus pour des taux d'insertion relativement importants

Pour les valeurs de  $x$  voisines de 0,50, il n'existe pas de

phases dans le cas du lithium ou du sodium.

Dans la série  $K_x FeF_3$ , R. de PAPE a obtenu une phase isotype du bronze quadratique de tungstène  $K_{0,50} WO_3$ . Une étude structurale effectuée au Laboratoire par P. GRAVEREAU a montré que si les deux phases étaient effectivement isostructurales, elles ne correspondraient pas à la structure proposée par A. MAGNELI sauf en ce qui concerne les positions des atomes de tungstène (40).

d) Bronzes fluorés correspondant à des taux d'insertion élevés

Dans le cas du potassium il existe une phase de type perovskite cubique pour  $0,95 \leq x < 1$ .

2) Phases de type  $M_3 Fe_2 F_7$

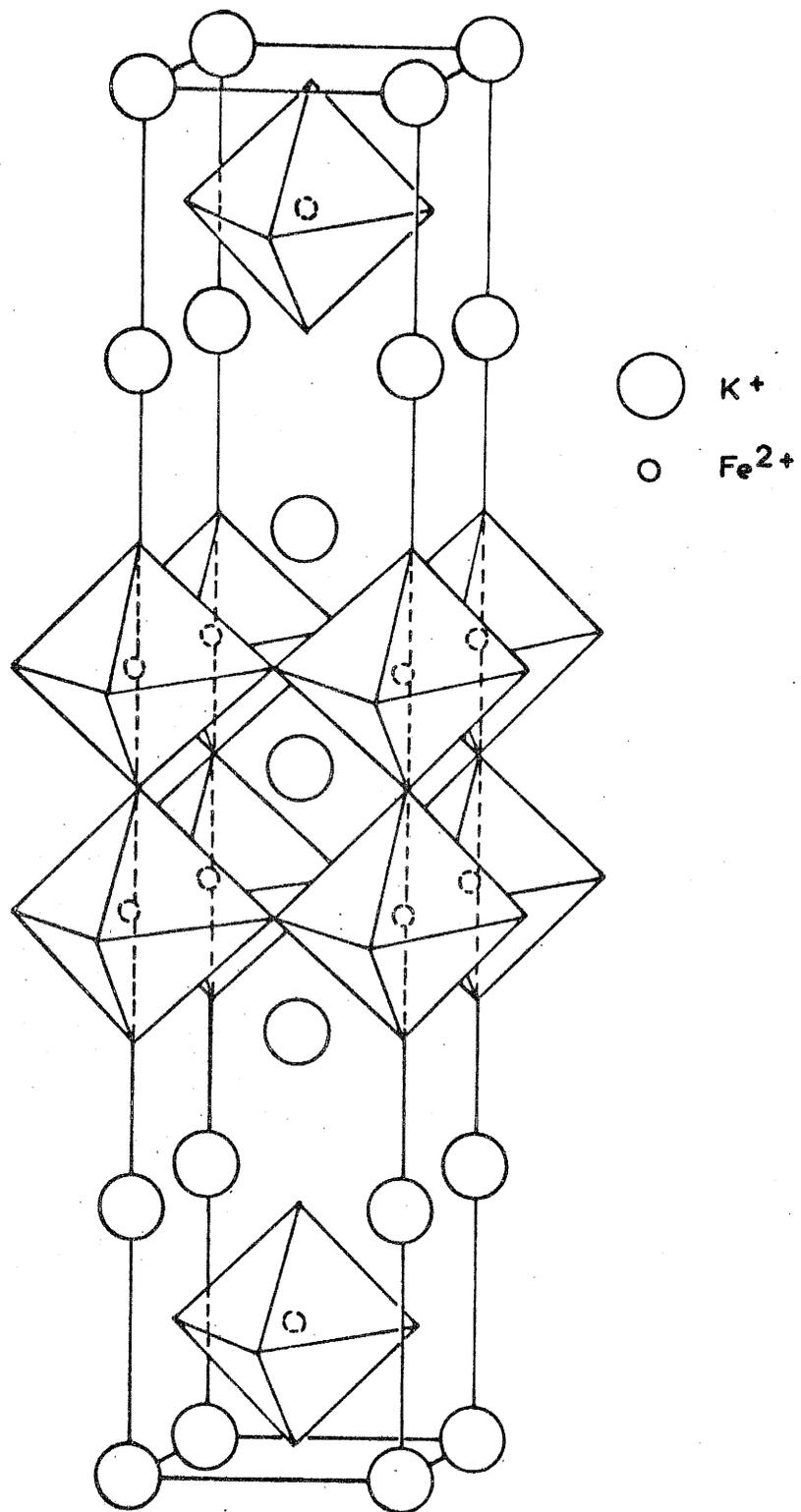
Le seul composé présentant un groupement  $Fe_2 F_7$  signalé jusqu'à ce jour est  $K_3 Fe_2 F_7$ .

La structure de ce dernier est apparentée à la perovskite. Il existe dans la maille cristalline un empilement de couches ayant alternativement les compositions  $FeF_2(A)$  et  $KF(B)$  et formant des motifs ABBAB. Dans le réseau, les octaèdres de fluor entourant le fer forment en fait des couches doubles de composition  $(Fe_2 F_7)^{3-}$  dans lesquelles chaque octaèdre possède cinq sommets sur six en commun avec ses voisins (fig. 20).

3) Phases de types  $M_2 FeF_4$  et  $MFeF_4$

a)  $M_2 FeF_4$

Nous avons eu l'occasion de noter l'isotypie existant entre



Structure de  $K_3Fe_2F_7$

Fig. 20

$K_2FeF_4$  et  $Rb_2FeF_4$ . La structure de telles phases est caractérisée elle aussi par un empilement de couches de compositions  $FeF_2(A)$  et  $KF(B)$ , ces couches correspondant à la succession ABBABB.

b)  $MFeF_4$

$RbFeF_4^\alpha$  et  $\beta$  et  $KFeF_4$  sont à rapprocher de  $TlAlF_4$  dont la structure a été étudiée par A. BYSTRÖM ; le tableau ci-dessous groupe les paramètres de ces diverses phases :

	$TlAlF_4$	$RbFeF_4^\beta$	$RbFeF_4^\alpha$	$KFeF_4$
$a(\text{Å})$	3,61	3,85	7,620	7,76
$b(\text{Å})$	3,61	3,85	7,615	7,59
$c(\text{Å})$	6,37	6,29	6,245	12,30
Z	1	1	4	8

Dans  $RbFeF_4$ , les octaèdres de fluor entourant le fer sont liés par quatre sommets et forment des couches séparées par des plans de rubidium. Le fer possède la coordinence six, le rubidium la coordinence huit (fig. 7).

La variété stable de  $RbFeF_4$  à température ambiante est la forme  $\alpha$ . On note que dans ce cas, les paramètres  $a$  et  $b$  ont sensiblement une valeur double, le paramètre  $c$  restant du même ordre que celui du fluoaluminate. On peut supposer que le plan d'octaèdres se déforme à la fois suivant l'axe  $a$  et suivant l'axe  $b$  de manière à créer une maille quadruple.

Les trois paramètres de  $\text{KFeF}_4$  sont approximativement le double de ceux de  $\text{TlAlF}_4$  ; ce phénomène peut s'expliquer d'une manière analogue.

Une étude cristallographique est actuellement en cours afin de confirmer ces hypothèses.

On constate donc en résumé que les composés de type  $\text{M}_2\text{FeF}_4$  et  $\text{MFeF}_4$  sont essentiellement caractérisés par l'existence de couches d'octaèdres de composition  $(\text{FeF}_4)_n$ . Ces couches sont séparées par deux plans contenant l'atome monovalent dans le cas des phases  $\text{M}_2\text{FeF}_4$ , et par un seul plan dans le cas des phases  $\text{MFeF}_4$ .

#### 4) Phases de type $\text{M}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$

Le seul composé présentant un groupement  $\text{Fe}_3\text{F}_{14}$  est  $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$ .

Cette phase est caractérisée par des plans formés par les octaèdres  $\text{FeF}_6$ , 1/3 de ceux-ci étant liés par quatre de leurs sommets, 2/3 par deux seulement (fig. 5).

#### 5) Phases de type $\text{M}_2\text{FeF}_5$

Il n'existe pas d'isotypie entre  $\text{K}_2\text{FeF}_5$  et  $\text{Rb}_2\text{FeF}_5$ .

Signalons cependant que  $\text{K}_2\text{FeF}_5$  a pu être indexé par isotypie avec  $\text{K}_2\text{AlF}_5$  dont l'arrangement cristallin n'est d'ailleurs pas connu.

Dans le cas de  $\text{Rb}_2\text{FeF}_5$ , une indexation compatible avec la densité peut être obtenue en prenant pour deux paramètres des valeurs sensiblement doubles de celles de  $\text{Tl}_2\text{AlF}_5$  dont la structure est repré-

sentée à la figure 8. Dans un tel réseau les octaèdres de fluor forment des chaînes distordues, chaque octaèdre mettant deux atomes de fluor sur six en commun.

6) Phases de type  $M_3FeF_6$

La structure de ces phases évolue du lithium au thallium. Seuls les composés du potassium, du rubidium et du thallium présentent des structures analogues.

a)  $Li_3FeF_6$

Nous avons signalé l'existence de deux variétés allotropiques de ce composé, mais nous ne pouvons encore en préciser la structure.

b)  $Na_3FeF_6$

La variété basse température de  $Na_3FeF_6$ , qui est extrêmement stable, possède une structure différente du composé précédent.  $Na_3FeF_6$  est isotype de la cryolithe (fig. 4). Dans cette structure, les atomes de sodium sont hexacoordonnés tout comme ceux de fer.

c)  $M_3FeF_6$  (M = K, Rb, Tl)

Ces phases se rattachent à la grande famille de composés de type  $(NH_4)_3AlF_6$  ( $O_h^5 - F_{m3m}$ ) étudiée par H. BODE et E. VOSS (25). Cette structure est caractérisée par des octaèdres  $(FeF_6)^{3-}$  isolés et séparés par des ions monovalents (fig. 15). L'arrangement des atomes est très voisin de celui de  $K_2PtCl_6$ . Dans ce dernier composé cependant, le site de coordinence douze situé au centre de la maille et les sites octaédriques des milieux des arêtes sont vacants. On peut ainsi envisager

l'existence d'une série de bronzes fluorés de formule  $A_{2+x}MF_6$  ( $0 < x < 1$ ).

$1/3$  des atomes monovalents possède la coordinence six et  $2/3$  la coordinence douze ; on peut remarquer que les octaèdres de fluor entourant l'élément monovalent d'une part et le fer d'autre part forment un assemblage rappelant celui de la perovskite. Les octaèdres entourant l'élément monovalent occupent cependant un volume nettement supérieur à ceux entourant le fer.

Il est possible de dégager une loi générale de ces considérations cristallographiques. On remarque en effet que les structures des diverses phases étudiées se déduisent de l'arrangement des octaèdres de fluor entourant le fer. Ceux-ci possèdent un nombre variable de sommets communs ; nous n'avons jamais observé de structures dans lesquelles les octaèdres aient en commun une arête ou une face. Il en découle une systématique simple (fig. 21) :

Groupements contenus dans les différents composés	Arrangement des octaèdres	Nombre de sommets mis en commun par octaèdre $FeF_6$
$FeF_3$ ( $FeF_3, M_xFeF_3$ )	Réseau tridimensionnel	6
$Fe_2F_7$ ( $K_3Fe_2F_7$ )	Couches doubles	5
$FeF_4$ ( $MFeF_4, M_2FeF_4$ )	Couches simples	4
$Fe_3F_{14}$ ( $Na_5Fe_3F_{14}$ )	Chaînes reliées par des octaèdres	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \\ 4 \end{array} \right.$
$FeF_5$ ( $M_2FeF_5$ )	Chaînes simples	2
$FeF_6$ ( $M_3FeF_6$ )	Octaèdres isolés	0

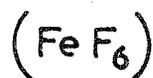
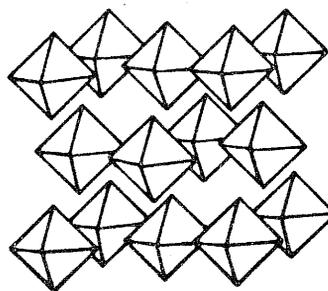
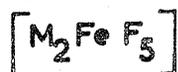
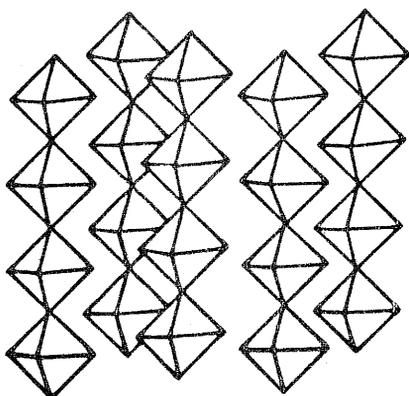
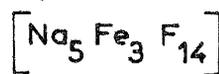
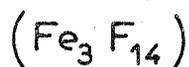
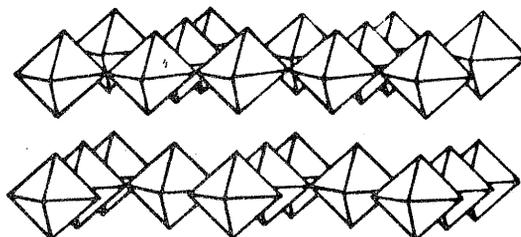
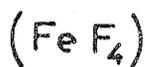
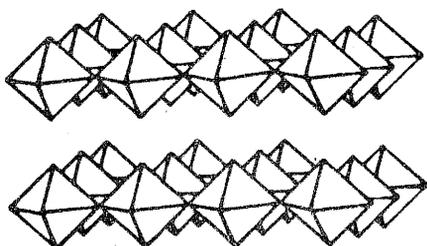
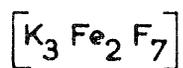
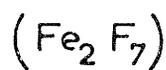
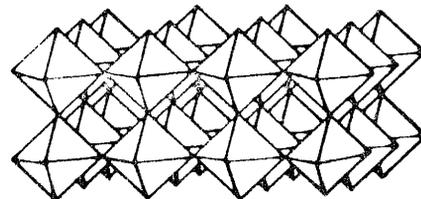
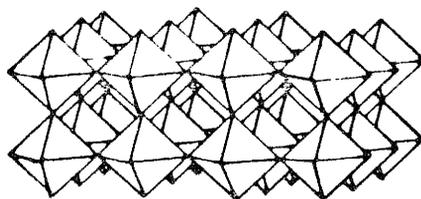
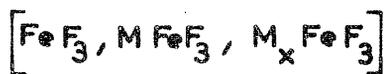
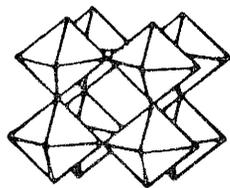


Fig. 21

Ces résultats peuvent rendre compte par ailleurs des propriétés magnétiques des composés.

Les phases pour lesquelles le rapport  $Fe/F$  est compris entre  $1/3$  et  $1/5$  sont probablement antiferromagnétiques, car la distance  $Fe - Fe$  est suffisamment courte ( $Fe - Fe \sim 4 \text{ \AA}$ ) pour que les moments des divers sous-réseaux s'alignent antiparallèlement. Les mesures effectuées sur  $RbFeF_3$  (35) vérifient effectivement cette hypothèse ; celui-ci est antiferromagnétique avec une température de Néel de  $75^\circ K$ .

Les phases contenant des groupements  $FeF_6$  isolés doivent être paramagnétiques en raison de l'éloignement des atomes de fer ( $Fe - Fe \sim 6,2 \text{ \AA}$ ).

Le seul composé qui puisse posséder des propriétés ferromagnétiques est  $Na_5Fe_3F_{14}$  ; on peut distinguer en effet deux sous-réseaux cristallographiques différents pour les atomes de fer.

Ces considérations ne sont qu'approximatives, car nous ne possédons pas encore suffisamment de données d'ordre magnétique. Par ailleurs, une déformation des sites peut entraîner un antiferromagnétisme imparfait, les aimantations spontanées des sous-réseaux n'étant pas antiparallèles mais formant un certain angle ; il peut donc se superposer un ferromagnétisme "parasite". Ce cas est courant pour les fluorures des éléments de transition.

Toutes les phases que nous avons obtenues sont isolantes. Cette propriété différencie en particulier les bronzes fluorés des bronzes oxygénés. Deux hypothèses peuvent interpréter ce résultat :

- L'extention des orbitales du fer divalent et trivalent n'est pas suffisante pour permettre une conduction du même type que celle

des bronzes de tungstène aux degrés d'oxydation cinq et six.

- L'électronégativité élevée du fluor impose une localisation électronique importante.

Les études magnétiques seront poursuivies soit au Laboratoire, soit au Laboratoire de MM. NEEL et PAUTHENET à GRENOBLE.

L'étude cristallographique sera complétée par une étude effectuée sous la direction de M. BERTAUT au C.E.N.G. par effet Mössbauer.

## CONCLUSIONS

Le but de ce travail était d'étudier les aspects chimiques et cristallographiques de divers systèmes  $MF - FeF_2 - FeF_3$ .

Cette étude nous a permis d'isoler un grand nombre de phases nouvelles, dont nous nous sommes efforcé de préciser et de coordonner les structures. Nous avons pu dégager ainsi une véritable classification structurale, dont le principe rappelle celle des silicates et des silicoaluminates. Cette classification semble susceptible de rendre compte des propriétés magnétiques des diverses phases envisagées.

Ce travail constitue le point de départ d'une étude systématique des propriétés physiques de ces fluorures. Outre l'étude cristallographique d'un certain nombre de phases, nous entreprendrons l'étude des propriétés magnétiques et diélectriques de ces composés. La proximité de leurs structures avec celle de la perovskite laissent espérer en effet d'intéressantes propriétés ferroélectriques.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. CADIOU Diplôme d'Etudes Supérieures  
Bordeaux - 1965
- (2) J. VIOLLET Diplôme d'Etudes Supérieures  
Bordeaux - 1966
- (3) H. NIELSEN Z. anorg. Allg. Chem.  
224 - 84 - 1935
- (4) W. MINDER Z. Krist.  
96 - 15 - 1937
- (5) W. RÜDORFF, J. KANDLER Naturw.  
44 - 418 - 1957
- (6) W. RÜDORFF, J. KANDLER, D. BABEL  
Z. anorg. Allg. Chem., 317 - 261 - 1962
- (7) A. CHRETIEN, J. CHASSAING  
C. R. Acad. Sc., 263 - 1301 - 1966
- (8) J. L. HOLM Acta Chem. Scand.  
20 - 1167 - 1966
- (9) R. de PAPE, G. GAUTHIER, J. PORTIER et P. HAGENMULLER  
C. R. Acad. Sc. (à paraître)
- (10) D. J. MACHIN, R. S. NYHOLM  
J. Chem. Soc., 1500 - 1963
- (11) I. V. TANANAIEV, E. N. DEICHMANN  
Zavodskaya Lab., 11 - 763 - 1945
- (12) B. COX, A. G. SHARPE  
J. Chem. Soc., 1798 - 1954
- (13) K. KNOX, S. GELLER  
Phys. Rev., 110 - 771 - 1958
- (14) E. G. SPENCER, S. B. BERGER, R. C. LINARES, P. V. LENZO  
Phys. Rev. Letters, 10 - 236 - 1963
- (15) S. GELLER J. Chem. Phys.  
24 - 1236 - 1956
- (16) S. GELLER, A. E. WOOD  
Acta Cryst., 9 - 563 - 1956
- (17) St. V. NARAY-SZABÓ, K. SASVARI  
Z. Krist., 99 - 28 - 1938
- (18) K. KNOX U.S. Patent 2,945,744 - 1960
- (19) J. A. A. KETELAAR  
Z. Krist., 85 - 119 - 1933
- (20) F. EBERT Z. anorg. Allg. Chem., 196 - 395 - 1931

- (21) A. MAGNELI, B. BLOMBERG  
Acta Chem. Scand., 5 - 372 - 1951
- (22) R. de PAPE C. R. Acad. Sc.  
260 - 4527 - 1965
- (23) R. de PAPE Bull. Soc. Chim. Fr.  
12 - 3489 - 1965
- (24) K. KNOX Acta Cryst., 14 - 583 - 1961
- (25) I. V. TANANAEV, E. N. DEICHMANN  
Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk  
4 - 373 - 1946
- (26) H. BODE, E. VOSS Z. anorg. Allg. Chem.  
290 - 1 - 1957
- (27) R. WEILAND, I. LANG, H. FIKENTSCHER  
Z. anorg. Allg. Chem., 150 - 47 - 1925
- (28) G. MITRA J. Indian Chem. Soc.  
32 - 92 - 1955
- (29) R. J. NYHOLM, A. G. SHARPE  
J. Chem. Soc., 3579 - 1952
- (30) L. COSTA, J. DANON, R. MOREIRA-XAVIER  
Phys. and Chem. Solids, 23 - 1783 - 1963
- (31) A. BYSTRÖM, K. A. WILHEMI  
Arkiv för Kemi, 3 - 461 - 1951
- (32) C. BROSSET Z. anorg. Allg. Chem.  
235 - 139 - 1937
- (33) C. BROSSET Thèse de Doctorat  
Stockholm - 1942
- (34) J. CHASSAING C. R. Acad. Sc.  
264 - 90 - 1967
- (35) M. KESTIGIAN, F. D. LEIPZIGER, W. J. CROFT, R. GUIDOBONI  
Inorg. Chem., 5 - 1462 - 1966
- (36) F. F. WANG, M. KESTIGIAN  
J. Applied Phys., 37 - 975 - 1966
- (37) A. MAGNELI Acta Chem. Scand.  
7 - 315 - 1953
- (38) F. EPHRAIM, P. BARTECZKO  
Z. anorg. Allg. Chem., 61 - 243 - 1909
- (39) T. DUPUIS Microchim. Acta, 498 - 1961
- (40) A. MAGNELI Arkiv för Kemi  
1-24 - 213 - 1949

Vu et approuvé,  
BORDEAUX, le  
Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer,  
BORDEAUX, le  
Le Recteur de l'Académie de BORDEAUX

J. BABIN