



HAL
open science

Etude cristallographique de quelques composés oxyfluorés, hydroxyfluorés et fluorés des éléments III B

Jean Granec

► **To cite this version:**

Jean Granec. Etude cristallographique de quelques composés oxyfluorés, hydroxyfluorés et fluorés des éléments III B. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1970. Français. NNT : 1970BORUS305 . tel-00185712

HAL Id: tel-00185712

<https://theses.hal.science/tel-00185712>

Submitted on 6 Nov 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.

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean GRANNEC

Etude cristallographique de quelques composés oxyfluorés, hydroxyfluorés
et fluorés des éléments III B

Soutenue le 10 octobre 1970, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER	<i>Président.</i>
J. PRIGENT	} <i>Examineurs.</i>
P. de la BRETÈQUE.....	
R. NASLAIN	
J. PORTIER	



Université
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires :

M. BRUS
M. CALAS

Doyen :

M. VALADE

Professeurs honoraires :

M. KASTLER Professeur à la Sorbonne
M. PISOT Professeur à la Sorbonne
M^{le} JOSIEN Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX
M. CAU
M. GENEVOIS

Professeurs :

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. DAVID Physiologie végétale
M. BLAIZOT Physiologie de la nutrition
M. COLMEZ Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR Biologie animale
M. VIGNEAUX Géologie
M. PANOUSE Zoologie

M. ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques
M. HAGET	Zoologie expérimentale
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. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. EYME	Botanique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. FRAINNET	Chimie organique
M. HOARAU	Chimie physique
M. MARCHAND	Chimie
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CARDO	Psychophysiologie
M. ROCH	Physique
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M. VALADE	Chimie organique
M. SURDIN	Automatique
M ^{le} LAFFITTE	Physique
M. CLIN	Géologie
M. DESTRIAU	Chimie
M. BOTHOREL	Chimie
M. BLONDEL	Mathématiques
M. LOCHET	Physique

M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Physique théorique
M. ANDRE	Zoologie et physiologie animale
M. AUROUZE	Hydrogéologie
M. HAUGAZEAU	Informatique
M. FRESNEL	Calcul infinitésimal
M. MURAOUR	Océanographie
M. SIMONOFF	Radiochimie
M. SOURISSEAU	Chimie
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. CHARRU	Physique
M. BARETS	Biologie animale
M. PINEAU	Chimie
M. LEVEQUE	Géologie approfondie
M. BOUSSEAU	Physique
M. MENNRATH	Physique
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M. RIBEREAU-GAYON P.	Chimie œnologique
M ^{le} DUTRIEU	Physiologie animale
M. MOYES	Géologie
M. BERNET	Génétique
M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie
M. POUCHARD	Chimie minérale
M. DRESS	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. MENDES FRANCE	Mathématiques
M. N.	Astronomie
M. N.	Physique générale
M. N.	Biochimie

Maître de conférences honoraire :

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences :

Mme PETIT	Physique
M. SARDOS	Physique
M. DUMERY	Mécanique
M. LESCA	Mathématiques
M. MARTINET	Mathématiques
M. BOUARD	Biologie végétale
M. MINNAERT	Physique théorique
M. ABGRALL	Physique théorique
M. DE MATHAN suppléé par M. DAMEY	Mathématiques
M. BOISSEAU	Biologie générale
M. NASLAIN	Chimie minérale
M. ONILLON	Chimie minérale
M. HOGBE	Mathématiques
M. KLINGEBIEL	Géologie
M. BOUCHET	Informatique
M. GEORGES	Physique du solide
M. JOLY	Informatique
M. N.	Physique
M. N.	Biophysique

Conseiller administratif :

M. LLORENS

A Monsieur le Professeur Paul HAGENMULLER

Hommage de ma profonde
et respectueuse reconnaissance.

A la mémoire de mes parents,

A ma femme,

A ma fille,

A tous ceux qui me sont chers,

Témoignage de ma profonde affection.

A Monsieur Josik PORTIER

Témoignage de ma sincère amitié.

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

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

M. le Professeur PRIGENT, de la Faculté des Sciences de RENNES, a bien voulu nous faire l'honneur de participer à notre Jury de Thèse. Nous le prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

M. de la BRETEQUE, Directeur de Recherches à la Société Française pour l'Industrie de l'Aluminium, a accepté de venir juger notre travail. Il nous a offert gracieusement l'oxyde de gallium nécessaire à notre étude. Qu'il nous soit permis de lui adresser nos plus vifs remerciements.

M. le Professeur NASLAIN a bien voulu faire partie de notre Jury. Nous lui exprimons ici toute notre reconnaissance.

Nous tenons à remercier tout particulièrement M. PORTIER, Maître de Recherches au C.N.R.S., qui a dirigé nos recherches, nous a fait profiter de sa grande compétence et nous a toujours entouré d'une amicale sollicitude.

Nous exprimons notre gratitude à MM. RAVEZ et TRESSAUD qui nous ont fait profiter de leur expérience et de leur parfaite connaissance de la chimie des fluorures.

Nous avons bénéficié des conseils cristallographiques de M. VON DER MÜHLL, ainsi que de la compétence de M. DEMAZEAU dans les techniques de hautes pressions. Nous les en remercions vivement.

Enfin notre reconnaissance s'adresse à tous nos camarades du laboratoire, chercheurs, techniciens et mécaniciens, qui nous ont apporté leur concours précieux et amical. Nous tenons à remercier tout particulièrement M. LOZANO pour sa collaboration fructueuse et son esprit d'initiative audacieuse dans la mise au point des techniques de fluoration.

ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DE QUELQUES COMPOSES OXYFLUORES,
HYDROXYFLUORES ET FLUORES DES ELEMENTS III B.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	3
<u>I - 1 - METHODES DE FLUORATION</u>	4
<u>I - 1 - 1 - Par le gaz fluorhydrique</u>	4
<u>I - 1 - 2 - Par le fluor</u>	5
<u>I - 2 - METHODES DE SYNTHESE</u>	8
<u>I - 3 - IDENTIFICATION et ANALYSE DES PHASES</u> <u>OBTENUES</u>	9
<u>I - 3 - 1 - Analyse radiocristallographique</u>	9
<u>I - 3 - 2 - Spectrométrie infrarouge</u>	9
<u>I - 3 - 3 - Analyse chimique</u>	9
CHAPITRE II - LES OXYFLUORURES D'INDIUM et de THALLIUM	11
<u>II - 1 - ESSAIS DE PREPARATION DE GaOF</u>	14
<u>II - 2 - L'OXYFLUORURE InOF</u>	16
<u>II - 3 - L'OXYFLUORURE TlOF</u>	20
<u>II - 4 - L'OXYFLUORURE Tl₂OF₂</u>	26

CHAPITRE III - LES HYDROXYFLUORURES DE GALLIUM et D'INDIUM	28
<u>III - 1 - L'HYDROXYFLUORURE DE GALLIUM</u>	30
<u>III - 2 - L'HYDROXYFLUORURE D'INDIUM</u>	35
<u>III - 3 - ACTION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE SUR Tl_2O_3</u>	37
 CHAPITRE IV - ACTION DES FLUORURES ALCALINS ET ALCALINO- TERREUX SUR GaF_3 , InF_3 et TlF_3	 38
<u>IV - 1 - TRAVAUX ANTERIEURS</u>	39
<u>IV - 2 - LES SYSTEMES $MF-InF_3$ et $MF-TlF_3$ (M = Li, Na, K)</u>	41
<u>IV - 2 - 1 - Les systèmes $MF - InF_3$</u>	41
<u>IV - 2 - 2 - Les systèmes $MF - TlF_3$</u>	46
<u>IV - 2 - 3 - Conclusions</u>	54
<u>IV - 3 - PHASES COMPORTANT DEUX ELEMENTS ALCALINS DIFFERENTS</u>	57
<u>IV - 3 - 1 - Le grenat $Na_3Li_3In_2F_{12}$</u>	57
<u>IV - 3 - 2 - Les fluorures M_2NaInF_6 et M_2NaTlF_6</u> (M = K, Rb, Cs, Tl, NH_4)	58
<u>IV - 4 - LES SYSTEMES $M'F_2-GaF_3$, $M'F_2-InF_3$ et $M'F_2-TlF_3$</u> (M' = Ca, Sr, Ba)	61
<u>IV - 4 - 1 - Les systèmes $M'F_2 - GaF_3$</u>	61
<u>IV - 4 - 2 - Les systèmes $M'F_2 - InF_3$</u>	64
<u>IV - 4 - 3 - Les systèmes $M'F_2 - TlF_3$</u>	66
<u>IV - 4 - 4 - Conclusions</u>	73
 CONCLUSIONS GENERALES	 75

L'utilisation croissante de l'aluminium dans les applications les plus diverses a suscité un développement important des recherches consacrées à ses composés fluorés qui jouent un rôle essentiel dans l'élaboration du métal. Il n'en est pas de même pour ses homologues de la colonne III B : lorsque nous avons commencé ce travail la chimie des composés fluorés du gallium, de l'indium et du thallium n'avait pratiquement pas été explorée. Cette lacune s'expliquait par la relative rareté de ces éléments, mais également par les difficultés inhérentes à la chimie du fluor.

La régularité avec laquelle variaient les propriétés des éléments III B soit à l'état métallique soit à l'état d'oxydes laissait espérer une évolution cristallochimique intéressante. C'est dans cet esprit que nous avons entrepris une étude comparative de leurs oxyfluorures, hydroxyfluorures et fluorures.

Notre premier travail a consisté à reprendre les travaux relatifs aux oxyfluorures GaOF, InOF et TlOF. En effet les études antérieures laissaient apparaître de sérieuses contradictions.

Nous avons entrepris ensuite l'étude des hydroxyfluorures de gallium, d'indium et de thallium. Un hydroxyfluorure d'aluminium $16\text{Al} \left[(\text{OH})_{1-x} \text{F}_x \right]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avait antérieurement été signalé. Pour obtenir des produits bien cristallisés nous avons été amenés à étudier l'action sous fortes pressions de solutions aqueuses d'acide fluorhydrique sur les sesquioxydes Ga_2O_3 , In_2O_3 et Tl_2O_3 .

La grande diversité des composés fluorés de l'aluminium, dont plusieurs sont d'ailleurs des minéraux naturels, laissait entrevoir une extension intéressante aux éléments III B. Les études relatives aux fluorures ternaires des éléments alcalins ou alcalino-terreux étaient très fragmentaires. Il convenait de les compléter et de

les systématiser sur le plan chimique et cristallographique. Nous nous sommes efforcés de mettre en relief les corrélations cristallochimiques dans la mesure où le nombre élevé de phases observées lors de cette étude nous permettait de les dégager. Nous répondions ainsi à un triple souci de simplification, de logique et d'efficacité.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - 1 - METHODES DE FLUORATION

La réalisation de notre programme de travail exigeait la préparation au départ de fluorures très purs, en particulier GaF_3 , InF_3 et TlF_3 qui ne sont pas des produits commerciaux. Nous avons ainsi été amenés à réaliser deux unités de fluoration, l'une utilisant le gaz fluorhydrique et l'autre le fluor lui-même.

I - 1 - 1 - Réalisation d'un appareillage de fluoration par le gaz

fluorhydrique

Le gaz fluorhydrique est particulièrement corrosif. Le choix des matériaux utilisés est donc extrêmement important. Par ailleurs l'installation de fluoration doit impérativement comporter des dispositifs assurant la sécurité des manipulateurs.

Le montage réalisé est représenté sur la figure 1. L'enceinte réactionnelle est constituée d'un tube en inconel (1) d'une longueur de 50 centimètres environ, dans lequel est placé une nacelle d'or contenant les produits destinés à la fluoration. A chaque extrémité un dispositif de réfrigération évite l'échauffement des soudures, moins résistantes à la corrosion que le corps de l'appareil lui-même. Toutes les canalisations sont en cuivre, ce métal résiste parfaitement en effet à l'action du gaz fluorhydrique à température ordinaire.

Les produits de réaction sont introduits dans le tube réactionnel sous un courant d'azote R (2) préalablement desséché par passage sur une masse d'anhydride phosphorique (3). L'appareil doit être entièrement purgé d'oxygène de l'air, ce gaz étant susceptible d'exalter le pouvoir corrodant du gaz fluorhydrique (1). La pression gazeuse régnant dans l'appareillage est mesurée à l'aide d'un manomètre (4). Le débit peut être réglé par des vannes à pointeau (5) et contrôlé à l'aide de barboteurs contenant une paraffine (6).

La plupart des fluorures ainsi obtenus résultent de l'action de HF sur des chlorures. Le gaz chlorhydrique provenant de la réaction, ainsi que le gaz fluorhydrique en excès, sont fixés à l'intérieur de colonnes contenant du chlorure

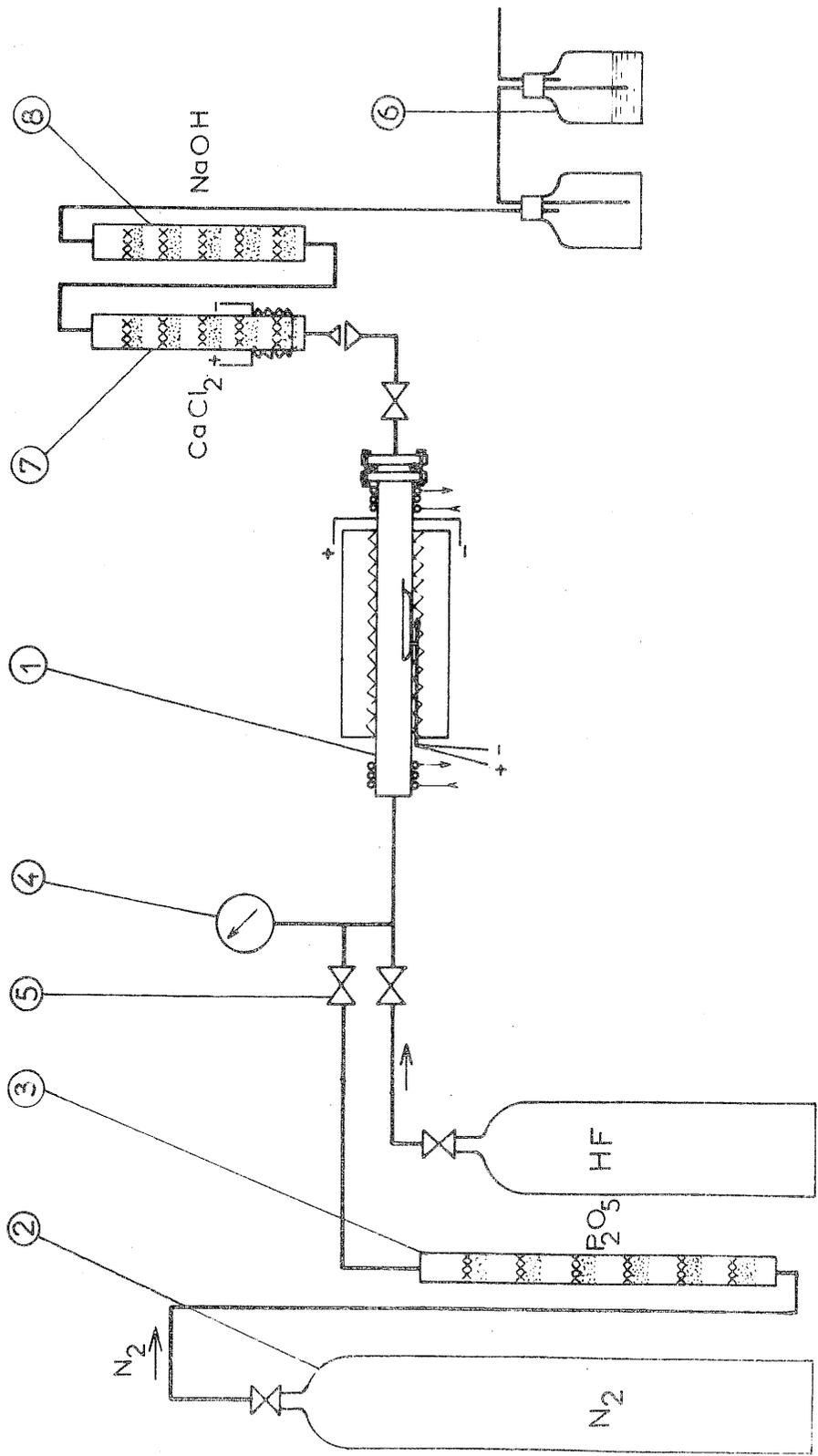


Fig. 1

de calcium (7) et des pastilles de soude (8) .

L'appareillage utilisé permet d'effectuer des fluorations jusqu'à 700°C.

I - 1 - 2 - Réalisation d'une unité de fluoration par le fluor

Le fluor possède une grande réactivité due à son caractère fortement électronégatif et à sa faible entropie de formation. Pour pallier cet inconvénient nous avons choisi les matériaux suivants qui présentent une résistance appropriée à la corrosion :

- tubulures : cuivre et polytétrafluoroéthylène
- vannes : acier inoxydable
- joints : téflon chargé de nickel
- réacteur : nickel
- soudures : argent

I - 1 - 2 - 1 - Conception générale du montage

Nous avons réalisé le montage au sein d'une hotte métallique munie d'une ventilation puissante. Pour des raisons de sécurité nous avons isolé l'appareillage lui-même de la source de fluor ; la réserve de fluor comprimé séparée du montage était soumise à une ventilation particulièrement poussée. La nécessité d'éviter la présence de corps étrangers au sein de l'unité utilisée nous imposait la réalisation d'un appareillage aisément démontable. Afin de limiter les risques dus à d'éventuelles surpressions nous avons prévu une vanne permettant d'évacuer le fluor contenu dans l'installation.

L'expérience montre que les matériaux sont d'autant plus facilement corrodés que le fluor contient des quantités importantes de gaz fluorhydrique : cet inconvénient nécessitait la mise en œuvre d'un absorbeur à NaF qui fixait HF éventuellement présent.

I - 1 - 2 - 2 - Passivation

Cette opération consistait à fluorurer l'appareillage utilisé de façon ménagée à l'aide de l'agent fluorurant : un film protecteur de fluorure se forme ainsi à la surface des métaux, les protégeant contre la corrosion.

Il est indispensable d'effectuer la passivation sur des matériaux parfaitement propres, exempts en particulier d'oxydes métalliques, de graisses ou de toute matière combustible susceptible de constituer un point chaud apte à entraîner la combustion rapide du matériau.

Le processus utilisé est le suivant :

- dégraissage au trichloréthylène
- décapage à l'acide nitrique à 10 % puis rinçage à l'eau
- lavage à l'acétone
- séchage des diverses pièces de l'unité de fluoration
- après reconstitution, mise sous pression d'azote sec, puis balayage.

La passivation est réalisée par dilution de l'agent fluorurant par l'azote sec, le mélange gazeux est progressivement concentré en agent de fluoration. Un dernier balayage est effectué à l'aide de fluor pur.

I - 1 - 2 - 3 - Destruction du fluor en excès

Plusieurs procédés ont été expérimentés, trois d'entre eux sont surtout utilisés au laboratoire :

- adsorption par l'alumine activée
- destruction à l'aide d'une solution alcaline
- élimination sur chlorure de calcium et chaux sodée.

Nous avons généralement utilisé la destruction par l'alumine activée qui est particulièrement commode à mettre en œuvre.

I - 1 - 2 - 4 - Appareillage

L'appareillage utilisé est représenté à la figure 2.

- Une bouteille d'azote (1) permet de balayer toutes les canalisations avant réaction. La bouteille de fluor (2) est isolée de l'ensemble de l'appareillage comme nous l'avons indiqué ci-dessus : elle est située dans un caisson métallique parfaitement ventilé.
- A la sortie du caisson le fluor est admis dans un réservoir en cuivre (4) . Ce dispositif constitue une "réserve" de fluor, précaution qui nous permet de couper la source principale de fluor en cours d'opération. La réaction se poursuit alors,

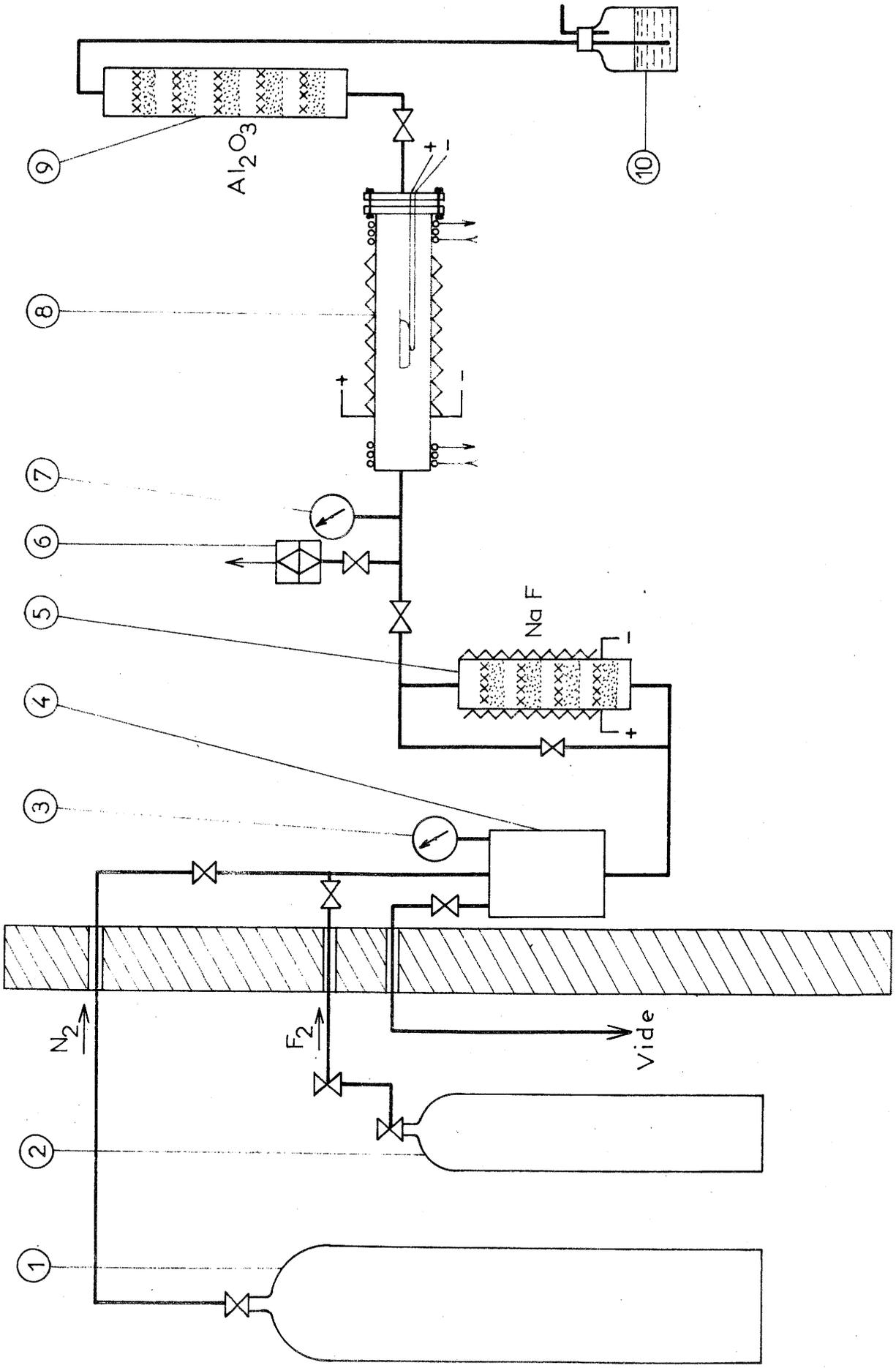


Fig. 2

mais elle met exclusivement en jeu le fluor contenu dans la réserve, dans laquelle la pression est constamment contrôlée grâce au manomètre (3) .

- Avant de pénétrer dans l'enceinte réactionnelle, le fluor passe par une colonne remplie de pastilles de NaF (5) , dans laquelle il est purifié, une dérivation permet d'évacuer le fluor sous pression en cas de colmatage de la colonne. Périodiquement le gaz fluorhydrique absorbé est évacué par chauffage de la colonne à 200°C ; ce dispositif évite de démonter trop fréquemment cette partie de l'appareillage.

- L'enceinte réactionnelle (8) est en nickel. Un circuit de refroidissement est monté à chaque extrémité ; la pression y est contrôlée grâce à un manomètre (7) et la température au moyen d'un thermocouple dont la gaine protectrice en nickel pénètre à l'intérieur du réacteur ; la nacelle de nickel contenant les produits de la réaction est placée sur cette gaine, de sorte que la température de réaction peut être suivie avec une bonne précision. Tout échauffement anormal est ainsi immédiatement décelé ; on peut y remédier en diluant rapidement le fluor dans l'azote.

- Nous avons adapté sur la tubulure d'arrivée du fluor, après la colonne à NaF, une vanne d'éclatement (6) ; celle-ci est constituée par une fine membrane de polytétrafluoroéthylène qui brûle lorsque la pression de fluor atteint 3 bars permettant ainsi l'évacuation rapide du gaz. L'extrémité de l'unité de fluoration est constituée par une colonne de nickel contenant de l'alumine activée (9) ($H/D \geq 4$). Le débit gazeux est contrôlé par passage dans un barboteur contenant du fluoroluble (10).

I - 2 - METHODES DE SYNTHESE

=====

I - 2 - 1 - Réactions gaz - solide

Il s'agit essentiellement de l'utilisation de hautes pressions d'oxygène. Cette méthode mise au point par M. RAULT et G. DEMAZEAU a été décrite par ailleurs (2).

I - 2 - 2 - Réactions liquide - solide

Lors de la préparation des hydroxyfluorures de gallium et d'indium, nous avons utilisé une méthode de synthèse hydrothermale en milieu fluorhydrique mise au point par les auteurs précédents.

I - 2 - 3 - Réactions entre solides

Ces réactions ont été réalisées en tube scellé d'or à des températures qui varient avec le système envisagé. L'obtention de produits purs et bien cristallisés nous imposait des recuits prolongés. Toutes les phases préparées ont été soumises à une étude par analyse thermique différentielle afin de déceler l'existence à plus haute température d'éventuelles variétés allotropiques.

De façon générale toutes les manipulations ont été réalisées en boîte à gants. Cette précaution est indispensable lors de la manipulation des fluorures alcalins ou du fluorure de thallium TlF_3 .

Les mesures de densité ont été réalisées soit pycnométriquement soit surtout par la méthode de la poussée hydrostatique mise au point au laboratoire (3).

I - 3 - IDENTIFICATION ET ANALYSE DES PHASES OBTENUES

=====

I - 3 - 1 - Analyse radiocristallographique

Les diverses phases obtenues ont été identifiées par analyse radiocristallographique. Nous avons utilisé soit la méthode Debye-Scherrer soit un compteur à scintillations : dans les deux cas le rayonnement utilisé était le rayonnement $K\alpha$ du cuivre.

Les intensités des raies de diffraction ont été mesurées sur diffractogrammes, les orientations préférentielles des grains étant éliminées grâce à l'utilisation d'un plastifiant. Toutes les fois que nous avons pu obtenir des monocristaux, leur symétrie a été déterminée grâce à des diagrammes de Latte . Les clichés de Bragg ou de Weissenberg nous ont fourni les paramètres cristallins : ceux-ci ont été affinés sur IBM 1130.

I - 3 - 2 - Spectrométrie infrarouge

Les spectres IR ont été réalisés sur spectromètre PERKIN-ELMER 521 pour des fréquences comprises entre 4000 et 300 cm^{-1} . Ils ont été établis à l'aide de suspensions dans le nujol ou le fluoroluble. Les faces du prisme dispersif utilisé étaient en chlorure de sodium pour le domaine compris entre 4000 et 800 cm^{-1} , en bromiodure de thallium pour celui qui s'étend de 900 à 300 cm^{-1} .

I - 3 - 3 - Analyse chimique

I - 3 - 3 - 1 - Dosage du fluor

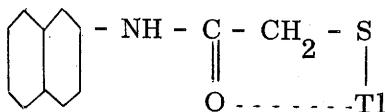
Le gallium et l'indium complexent le fluor en solution. Nous avons donc effectué une séparation préalable par pyrohydrolyse ou par réduction silicique selon une méthode mise au point au laboratoire (4). Le fluor libéré était dosé soit par ionométrie à l'aide d'une électrode Orion soit par une méthode volumétrique utilisant la précipitation du fluorure de thorium, le bleu de méthylthymol servant d'indicateur. Ces méthodes ont été décrites récemment par J. ROUX.

I - 3 - 3 - 2 - Dosage du gallium et de l'indium

Le gallium et l'indium ont été dosés sous forme d'oxydes.

I - 3 - 3 - 3 - Dosage du thallium

Nous avons opéré par gravimétrie au moyen de la thionalide (acide thioglycolique - β - aminonaphtalide de formule $C_{10}H_7NH - CO - CH_2 - SH$) qui forme avec le thallium + I un complexe insoluble dans l'eau froide et l'acétone.



Certaines phases isolées contenaient à la fois du thallium + I et du thallium + III. Nous avons donc été amenés à mettre au point un dosage permettant de déterminer leur degré d'oxydo-réduction respectif qui s'est révélé très précis.

Le composé à étudier est dissous en milieu acide non oxydant, H_2SO_4 N par exemple, à ébullition. L'addition de soude normale permet de précipiter l'hydroxyde oxyde Tl_2O_3, nH_2O , qui est filtré.

Le thallium + I est alors dosé sur le filtrat au moyen d'une solution de thionalide à 5 % dans l'acétone ; le précipité obtenu est lavé à l'acétone, séché à l'étuve à 80°C, puis pesé.

Le précipité de Tl_2O_3, nH_2O est alors dissous dans une solution d'acide chlorhydrique dilué. Le thallium + III est réduit en thallium + I par le sulfite de sodium ; l'excès de sulfite est éliminé sous forme d'anhydride SO_2 par ébullition en présence de H_2SO_4 N.

La solution est refroidie, puis portée à pH 9-10. Le dosage du thallium est alors réalisé comme celui du thallium + I primitif.

Le dosage est vérifié par une autre expérience réalisée sur une nouvelle prise d'essai : tout le thallium est réduit en thallium + I puis dosé par la thionalide : on obtient ainsi le taux global de thallium présent.

CHAPITRE II

LES OXYFLUORURES D'INDIUM ET DE THALLIUM

De nombreux oxyfluorures de formule MOF ont été préparés au cours de ces dernières années. La série des composés LnOF (Ln = Y et lanthanides) a fait l'objet d'une étude systématique : les phases obtenues possèdent des structures dérivées de celle de la fluorine (5 à 8). En 1965 P. HAGENMULLER, J. PORTIER, J. CADIOU et R. de PAPE préparaient et étudiaient pour la première fois l'oxyfluorure de fer FeOF de structure rutile (9). Plus récemment la préparation de TiOF et de VOF a pu être menée à bien par B. L. CHAMBERLAND et A. W. SLEIGHT qui utilisaient des pressions de l'ordre de 60 kbars (10, 11). Enfin en 1968, J. LUCAS et J. P. RANNOU obtenaient l'oxyfluorure ThOF (12).

L'intérêt porté à ce type de composés nous a conduit à tenter la préparation des phases homologues des éléments III B. Il était intéressant en effet de comparer leurs propriétés et de suivre l'évolution de leurs structures.

Différentes études avaient déjà été entreprises sur les oxyfluorures des éléments III et III B, mais les résultats obtenus étaient souvent contradictoires.

Tenant de préparer AlOF par action de AgF sur AlOCl en solution aqueuse (13), B. SIEGEL et R. L. JOHNSON signalaient la formation d'une phase $Al_4O_5F_2$. Un peu plus tard ces mêmes auteurs identifiaient AlOF comme résultant de l'action de BrF_3 sur AlOBr (14) : la réaction pouvait dans ce cas être poursuivie jusqu'au terme Al_2OF_4 . Cependant A. M. LEFONDRE, utilisant il est vrai une méthode un peu différente, l'action de AlF_3 sur Al_2O_3 ou As_2O_3 , ne parvenait pas à isoler d'oxyfluorure (15).

En 1963 H. HAHN et H. KATSCHER signalaient la formation de GaOF par réaction du fluorure sur l'oxyde pendant dix jours à 250°C en tube scellé de verre (16).

Plus récemment F. M. BREWER, P. L. GOGGIN et G. S. REDDY annonçaient que l'action du fluor sur GaOI à 20°C conduirait au même oxyfluorure (17).

Des travaux plus nombreux encore ont été consacrés à l'oxyfluorure d'indium.

En 1954 E. N. DEICHMAN et I. V. TANANAIEV affirmaient que par pyrolyse de l'hydrate $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ils obtenaient un oxyfluorure auquel ils attribuaient la formule $\text{In}_2\text{O}_2\text{F}_2$ (18) : aucune détermination analytique ou cristallographique ne venait cependant corroborer ce résultat.

Mais en 1962 H. HAHN et B. NICKELS ne parvenaient pas à préparer InOF par action entre 300°C et 1100°C de l'oxyde sur le fluorure (19).

En 1966, reprenant l'étude de DEICHMAN et de TANANAIEV, G. MERMANT, C. BELINSKI et F. LALAU-KERALY confirmaient qu'une phase de formule InOF était le produit final de la décomposition thermique du trihydrate $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (20).

La même année P. L. GOGGIN, I. J. Mc COLM et R. SHORE indiquaient que l'action du fluor à 100°C sur l'oxychlorure ou l'oxyiodure conduisait à un oxyfluorure InOF (21) : ils signalaient une décomposition du produit dès 480°C sous pression d'azote d'un bar. Son spectre Debye-Scherrer était cependant totalement différent de celui donné par G. MERMANT et ses collaborateurs.

Quant à l'oxyfluorure de thallium, seul J. GEWECKE en 1909 signalait sa formation comme résultat de l'action de l'acide fluorhydrique concentré sur Tl_2O_3 fraîchement précipité (22) : l'auteur n'en précisait d'ailleurs ni la structure ni les propriétés. Mais B. SIEGEL suggérait récemment qu'il s'agissait en fait d'un hydroxyfluorure dont la formule lui semblait être $\text{TlF}(\text{OH})_2$ (23).

II - 1 - ESSAIS DE PREPARATION DE GaOF

=====

Nous avons tenté de préparer GaOF par la méthode utilisée pour de très nombreux oxyfluorures et d'ailleurs proposée par HAHN et KATSCHER : l'action de l'oxyde sur le fluorure.

Les essais ont été réalisés entre 200°C et 1000°C en tubes scellés d'or ou de platine, les temps de chauffe variant entre quelques heures et plusieurs jours. Les produits de réaction étaient soumis soit à des refroidissements lents soit à des trempes.

Lors de ces divers essais aucune phase nouvelle n'a pu être mise en évidence aux rayons X, nous n'avons jamais décelé que le mélange des produits de départ. Les conditions les plus favorables étaient pourtant réalisées, l'utilisation de tubes scellés permettant des temps de réaction prolongés et évitant également l'hydrolyse du fluorure ; de toute manière la tension de vapeur de celui-ci excluait d'ailleurs une technique en tube ouvert au delà de 850°C.

Nous avons alors tenté d'obtenir une réaction après pastillage préalable sous 20 tonnes / cm² : les résultats obtenus étaient également négatifs.

Récemment l'utilisation de hautes pressions nous avait laissé espérer une issue favorable : mais divers essais effectués jusqu'à 500°C et 5 kbars n'ont donné aucun résultat positif.

L'action du fluor sur l'oxychlorure de gallium n'a pas davantage été couronnée de succès : les raies de diffraction du produit obtenu appartiennent pour la plupart au fluorure GaF₃.

Nous n'avons donc pu isoler l'oxyfluorure GaOF signalé par H. HAHN et H. KATSCHER (16), puis par F. M. BREWER, P. L. GOGGIN et G.S. REDDY (17).

Il semble tout à fait impossible de préparer l'oxyfluorure dans les conditions expérimentales annoncées par ces auteurs.

En fait les résultats obtenus par H. HAHN et H. KATSCHER peuvent éventuellement s'expliquer par une attaque du tube de verre utilisé par le fluorure GaF_3 , attaque conduisant à des fluosilicates. Pour ce qui est des travaux de F. M. BREWER et al. il faut noter que la phase annoncée n'a pas été caractérisée par voie radiocristallographique, il pourrait s'agir en fait d'un mélange de Ga_2O_3 et de GaF_3 .

II - 2 - L'OXYFLUORURE D'INDIUM InOF

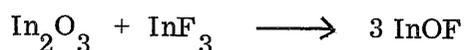
=====

Plusieurs méthodes nous ont permis d'isoler et de caractériser pour la première fois l'oxyfluorure InOF (24).

II - 2 - 1 - Action du fluorure InF₃ sur l'oxyde In₂O₃

Nous avons fait réagir ces deux composés pastillés en proportions variables en creuset de platine sous pression d'azote d'un bar, pour des températures qui variaient entre 300 et 1000°C. La réaction, qui débute à 400°C, devient très rapide à 900°C.

L'analyse radiocristallographique des produits obtenus pour l'ensemble des rapports molaires $r = \frac{\text{In}_2\text{O}_3}{\text{InF}_3}$ permet de conclure à la formation d'une nouvelle phase correspondant à $r = 1$ (fig. 3). Il se forme donc un oxyfluorure suivant la réaction :



L'analyse chimique de ce composé confirme la formule de l'oxyfluorure :

	Calc.	Exp.
% In	76,64	76,56
% F	12,68	12,84
% O (par différ.)	10,68	10,60

Le produit obtenu se présente sous forme d'une poudre blanche insoluble à froid en milieu acide concentré et dans l'eau régale. Le composé présente une grande stabilité thermique, puisqu'à 1100°C sous pression d'argon d'un bar nous n'avons observé aucune décomposition.

Le spectre Debye-Scherrer est donné au tableau I. Les distances réticulaires ont été précisées à l'aide d'un étalon interne de germanium. La symétrie de InOF a été déterminée récemment par B. L. CHAMBERLAND et K. R. BABCOCK qui sont parvenus à préparer des monocristaux de l'oxyfluorure à 1000°C

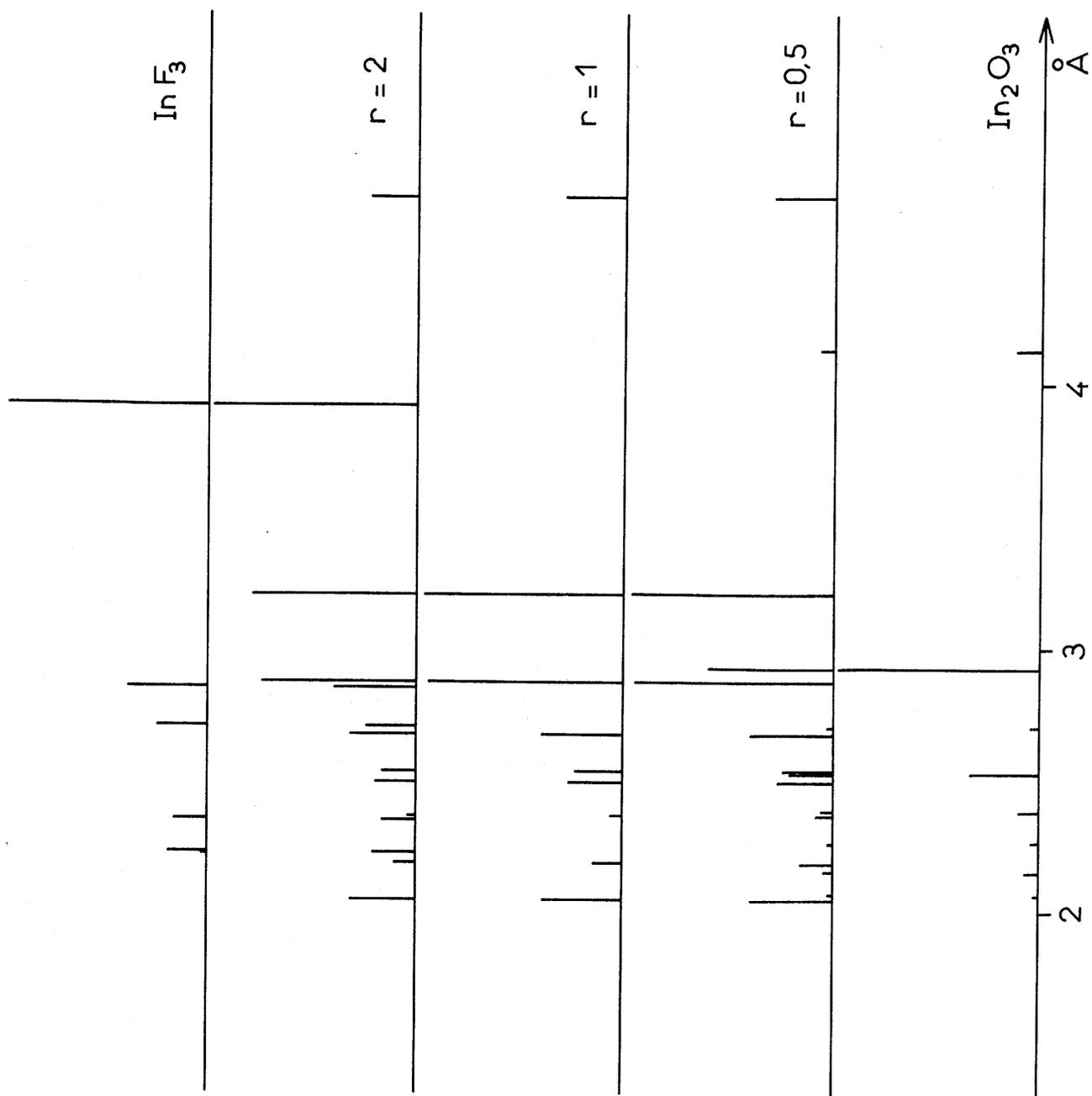


Fig. 3

TABLEAU I

In O F							
h	k	l	d _{calc.}	(Å)	d _{obs.}	(Å)	I / I _o
1	1	1	4,759		4,72		46
2	2	0	3,233		3,21		95
0	2	2	2,892		2,884		100
2	0	2	2,691		2,674		65
0	4	0	2,545		2,535		40
3	1	1	2,513		2,495		50
2	2	2	2,379		2,364		15
1	1	3	2,203		2,197		35
3	3	1	2,061		2,049		65
1	5	1	1,905		1,897		10
2	4	2	1,849		1,842		70
0	0	4	1,757		1,754		40
4	2	2	1,695		1,687		10
3	5	1	1,602		1,597		55
3	3	3	1,586		1,581		30
2	6	0	1,573		1,567		34
2	2	4	1,544		1,544		50
0	6	2	1,528		1,524		44
5	3	1	1,468		1,459		32
0	4	4	1,446		1,444		40
1	7	1	1,404		1,400		2
1	1	5	1,374		1,371		3
3	5	3	1,346	}	1,344		45
4	0	4					
6	2	0					

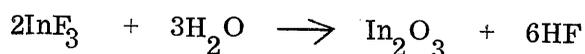
sous pression de 60 kbars (25). InOF cristallise dans le système orthorhombique (F d d d) avec les paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 8,370 \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 0,08 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ b = 10,182 \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 0,08 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ c = 7,030 \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 0,06 \overset{\circ}{\text{Å}} \end{array} \right.$$

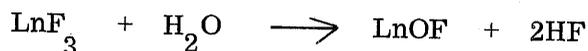
La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 6,60 \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 0,02$) implique 16 motifs par maille ($d_{\text{calc.}} = 6,64$).

II - 2 - 2 - Action ménagée de la vapeur d'eau sur InF₃

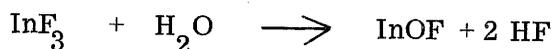
L'action de la vapeur d'eau sur InF₃ sous une pression de 20 mm de mercure à 500°C conduit à l'oxyde :



On pouvait penser que InOF était susceptible de se former intermédiairement par hydrolyse ménagée, méthode utilisée pour la préparation des oxyfluorures de lanthanides (26, 27) :



Effectivement à partir de 400°C sous une pression de vapeur d'eau de 20 mm de mercure, InF₃ conduit en 30 minutes à InOF :



L'étude analytique montre cependant que le produit obtenu contient toujours 2 à 5 % d'oxyde.

II - 2 - 3 - Thermolyse sous vide de InF₃, 3H₂O

Nous avons été amenés à comparer InOF obtenu avec le composé de formule In₂O₂F₂ annoncé par E. N. DEICHMAN et I. V. TANANAEV (18). Nous avons réalisé une thermolyse sous vide dynamique de 10⁻² torr du fluorure d'indium trihydraté, représentée par le thermogramme de la figure 4 : nous avons utilisé une vitesse de chauffe de 90°C/heure.

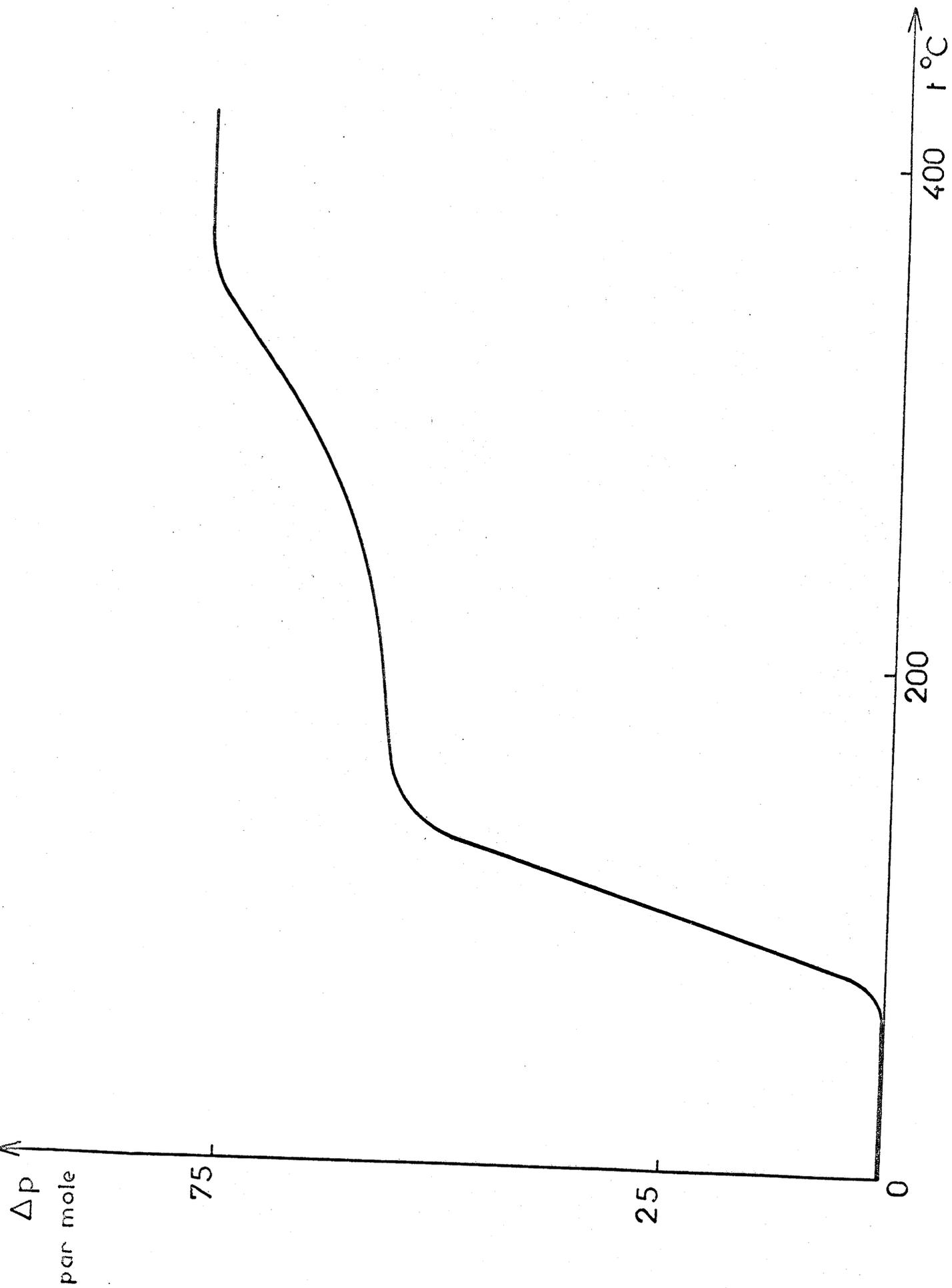


Fig. 4

Le premier palier correspondrait à la formation d'un hydroxyfluorure $\text{In}(\text{OH})\text{F}_2$ signalé par H. E. FORSBERG (28). Le bilan pondéral permet d'attribuer au produit obtenu sur le palier final la formule InOF . Le spectre de diffraction X de ce produit est d'ailleurs identique à celui que nous avons obtenu antérieurement pour InOF par action de InF_3 sur In_2O_3 .

Notre étude confirme donc l'hypothèse de E. N. DEICHMAN et I. V. TANANAEV.

Nous avons comparé nos résultats à ceux de G. MERMANT, C. BELINSKI et F. LALAU-KERALY. Ces auteurs, qui effectuaient la thermolyse sous courant d'air, n'obtenaient jamais l'oxyfluorure pur : celui-ci était souillé d'une certaine quantité d'oxyde ou de l'hydroxyfluorure intermédiaire, auquel ils attribuaient la formule $\text{In}_2\text{F}_5(\text{OH})$.

II - 2 - 4 - Action du fluor sur InOCl

Nous avons étudié l'action du fluor sur InOCl entre 20 et 350°C. Contrairement aux indications de P. L. GOGGIN, I. J. Mc COLM et R. SHORE, nous n'avons observé aucune réaction à 100°C sous courant de fluor. La réaction ne débute en fait qu'à 320°C. Au bout d'une heure on observe la formation de InOF , dont le spectre X correspond à ceux obtenus par les méthodes précédentes, mais diffère totalement de celui qui a été signalé par P. L. GOGGIN et al.

Ces derniers auteurs concluaient en effet à une symétrie hexagonale avec les paramètres $a = 10,83 \pm 0,02 \text{ \AA}$ et $c = 11,75 \pm 0,02 \text{ \AA}$ et une densité égale à 3,9 alors que les travaux de B. L. CHAMBERLAND et A. W. SLEIGHT que nous avons confirmés conduisent à une symétrie orthorhombique ($a = 8,370 \pm 0,08 \text{ \AA}$; $b = 10,182 \pm 0,08 \text{ \AA}$; $c = 7,030 \pm 0,06 \text{ \AA}$) avec une densité de 6,60. Certaines raies de diffraction X données par ces auteurs pourraient correspondre à InF_3 , nous n'avons pu identifier les autres dont aucune ne coïncide cependant avec celles que nous obtenons nous-mêmes pour InOF .

Par ailleurs P. L. GOGGIN et al. signalaient une dissociation de leur produit de réaction en In_2O_3 et InF_3 à 480°C. Or nous avons montré qu'à cette température l'oxyde et le fluorure réagissent au contraire pour former l'oxyfluorure.

Les auteurs ont suivi cette décomposition par spectrométrie infrarouge sans contrôler leurs résultats par diffraction X : ils appuyaient leurs conclusions sur l'apparition d'une bande d'absorption à 440 cm^{-1} , bande qu'ils attribuaient à In_2O_3 . Le spectre infrarouge de InOF comporte effectivement une bande dans ce domaine spectral, mais il est difficile de la confondre avec son homologue pour In_2O_3 (fig. 5). On ne peut donc attribuer cette bande à une décomposition de l'oxyfluorure en oxyde et en fluorure.

Il est possible de conclure dans ces conditions que le produit obtenu à partir de l'oxyiodure par P. L. GOGGIN et al. ne coïncide ni avec InOF que nous avons préparé par un ensemble de méthodes concordantes, ni même avec une variété allotropique de celui-ci, que nous n'avons d'ailleurs jamais observée.

L'oxyfluorure InOF, préparé par quatre méthodes différentes, a donc été caractérisé pour la première fois. Nous avons effectué une étude critique des travaux antérieurs.

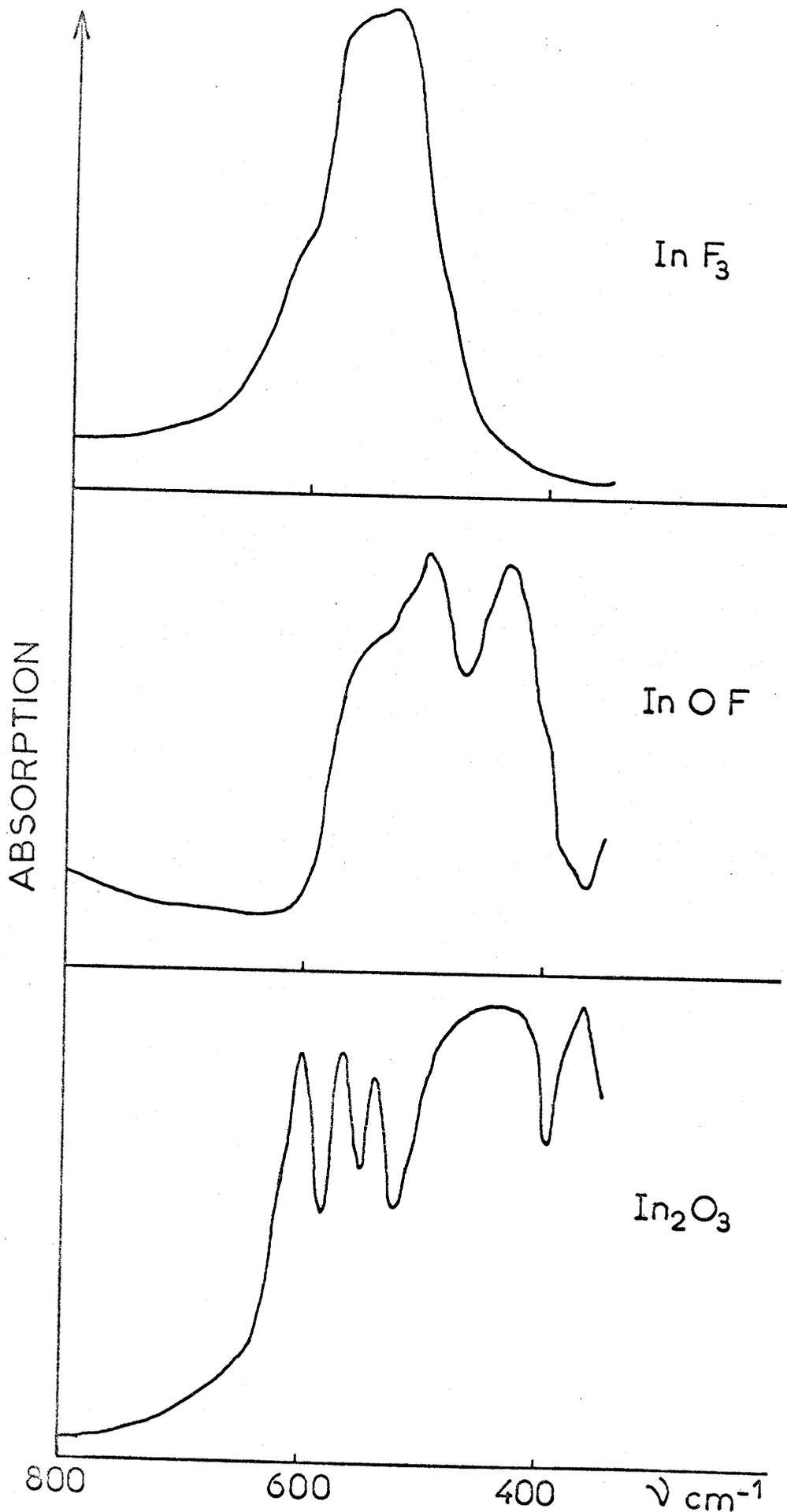


Fig. 5

II - 3 - L'OXYFLUORURE DE THALLIUM TlOF

Plusieurs méthodes ont permis d'isoler l'oxyfluorure TlOF (29). La plupart d'entre elles utilisent comme produit de départ l'oxyde de thallium.

II - 3 - 1 - Préparation de l'oxyde Tl_2O_3

La réaction la plus commode consiste à précipiter l'hydroxyde à partir d'une solution de sel de thallium trivalent. Nous avons mis au point un procédé rapide.

Un échantillon de thallium très pur est dissous en milieu acide nitrique dilué à l'ébullition. Par addition d'une solution de bromure d'ammonium de bromure TlBr est précipité. Après floculation à l'ébullition celui-ci est abondamment lavé à l'eau distillée jusqu'à pH = 7. L'addition du brome permet alors d'oxyder le thallium monovalent en thallium trivalent : nous obtenons une solution limpide de $TlBr_3$. Cette solution est portée à ébullition et versée dans une solution chaude d'ammoniaque concentrée : le précipité d'hydroxyde obtenu est filtré sur buchner, abondamment lavé et séché à l'étuve.

L'oxyde anhydre est obtenu en chauffant l'hydroxyde à 200°C sous courant d'oxygène sec pendant plusieurs heures : il est cependant légèrement lacunaire en oxygène.

II - 3 - 2 - Méthodes de préparation de l'oxyfluorure

Quatre méthodes différentes ont été utilisées avec succès :

II - 3 - 2 - 1 - Action de l'acide et du gaz fluorhydrique

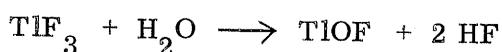
Nous avons repris en premier lieu la méthode de J. GEWECKE en attaquant Tl_2O_3 en creuset de platine par l'acide fluorhydrique à 40 % (22). Une étude analytique a montré que le produit obtenu, de couleur vert olive, possède effectivement une formule chimique voisine de TlOF, la présence de traces de thallium + I suggérant toutefois un léger écart à la stœchiométrie. La présence d'ions hydroxyle n'a pas été décelée par spectrométrie infrarouge, résultat qui

exclut par conséquent l'hypothèse de B. SIEGEL relative à la formation d'un composé $TlF(OH)_2$ (23).

L'action du gaz fluorhydrique sur l'oxyde à 100°C conduit à un résultat identique.

II - 3 - 2 - 2 - Hydrolyse du fluorure TlF_3

Le fluorure TlF_3 est préparé par action du fluor sur Tl_2O_3 ou sur TlF à 350°C. Le trifluorure, très hygroscopique, s'hydrolyse à 25°C sous pression de vapeur d'eau de 20 mm (fig. 6), le terme ultime de l'hydrolyse est $TlOF$



Fraîchement préparé l'oxyfluorure possède une couleur jaune foncé. L'analyse chimique ne permet pas de déceler la présence de thallium + I : le composé obtenu semble donc stoechiométrique aux erreurs de dosage près.

II - 3 - 2 - 3 - Action de TlF_3 sur Tl_2O_3

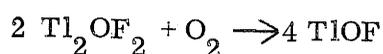
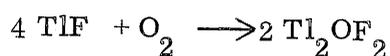
Cette réaction a été réalisée en tube scellé d'or à 500°C, la pression externe exercée par l'intermédiaire d'argon comprimé à 5 kbars permettant de limiter la décomposition du trioxyde.

L'oxyfluorure obtenu dans ces conditions est noir. L'analyse chimique met en évidence la présence de petites quantités de thallium monovalent.

II - 3 - 2 - 4 - Action de l'oxygène sur TlF

Cette réaction est réalisée dans une enceinte préalablement séchée. Le fluorure monovalent est prélevé en atmosphère sèche. L'oxygène soigneusement desséché est mis en présence de TlF à une pression de 5 kbars pendant 4 jours à 500°C.

L'étude de la réaction montre qu'il se forme un composé intermédiaire Tl_2OF_2 . Le schéma réactionnel est le suivant :



Cette phase intermédiaire sera étudiée ci-dessous.

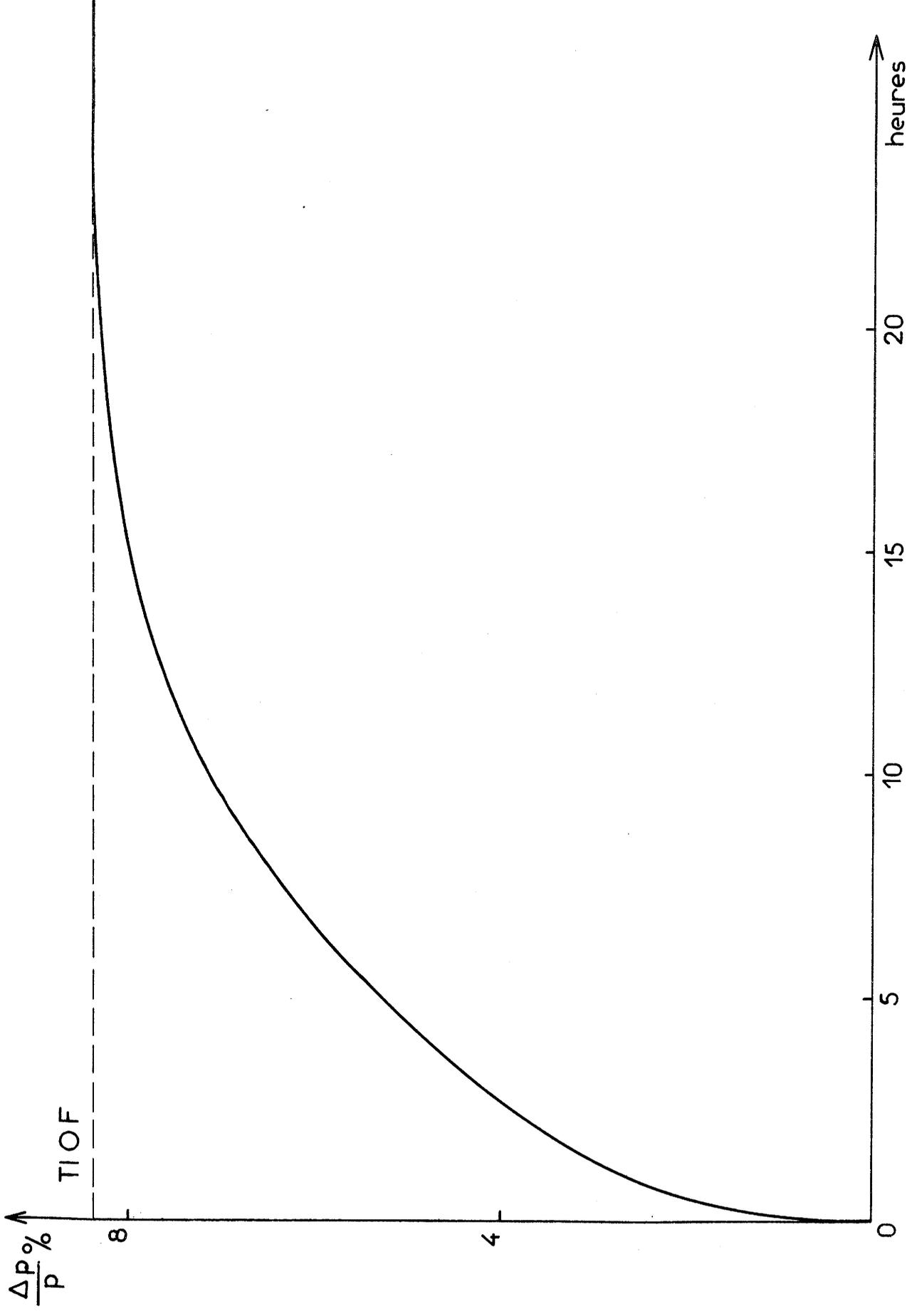


Fig. 6

Le composé final obtenu est de couleur noire, il contient également une petite quantité de thallium monovalent. Le déficit en oxygène s'explique par la température élevée de la réaction, malgré la présence d'oxygène sous pression. Cette méthode nous a permis cependant d'obtenir des monocristaux.

II - 3 - 3 - Stabilité thermique

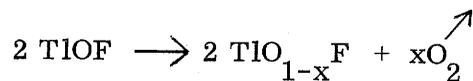
Quel que soit le mode de préparation utilisé l'analyse chimique indique une formule voisine de TlOF. Dans le cas de l'hydrolyse ménagée du trifluorure les résultats sont par exemple les suivants :

	Tl	F	O (par différ.)
% calc.	85,4	7,9	6,7
% exp.	85,1	7,7	7,2

Mais la diversité des colorations observées, ainsi que la présence des quantités variables de thallium + I dans les produits obtenus par les méthodes 1, 3 et 4 suggèrent que l'oxyfluorure peut présenter un écart à la stœchiométrie.

Nous avons donc étudié la décomposition thermique du composé stœchiométrique, obtenu par hydrolyse de TlF_3 , sous vide de 10^{-6} bar et avec une vitesse de chauffe de $250^\circ\text{C}/\text{heure}$ (fig. 7). La coloration observée passe du jaune au vert olive puis au noir.

L'analyse du gaz qui prend naissance lors de la pyrolyse montre qu'il ne s'agit pas de fluor. Il s'agit exclusivement d'oxygène. La réaction de décomposition s'écrit donc :



Le dosage du thallium monovalent réalisé sur des échantillons prélevés au cours de la pyrolyse confirme ce schéma :

t° C	20	100	170	230	250
x	0,000	0,049	0,055	0,064	0,070

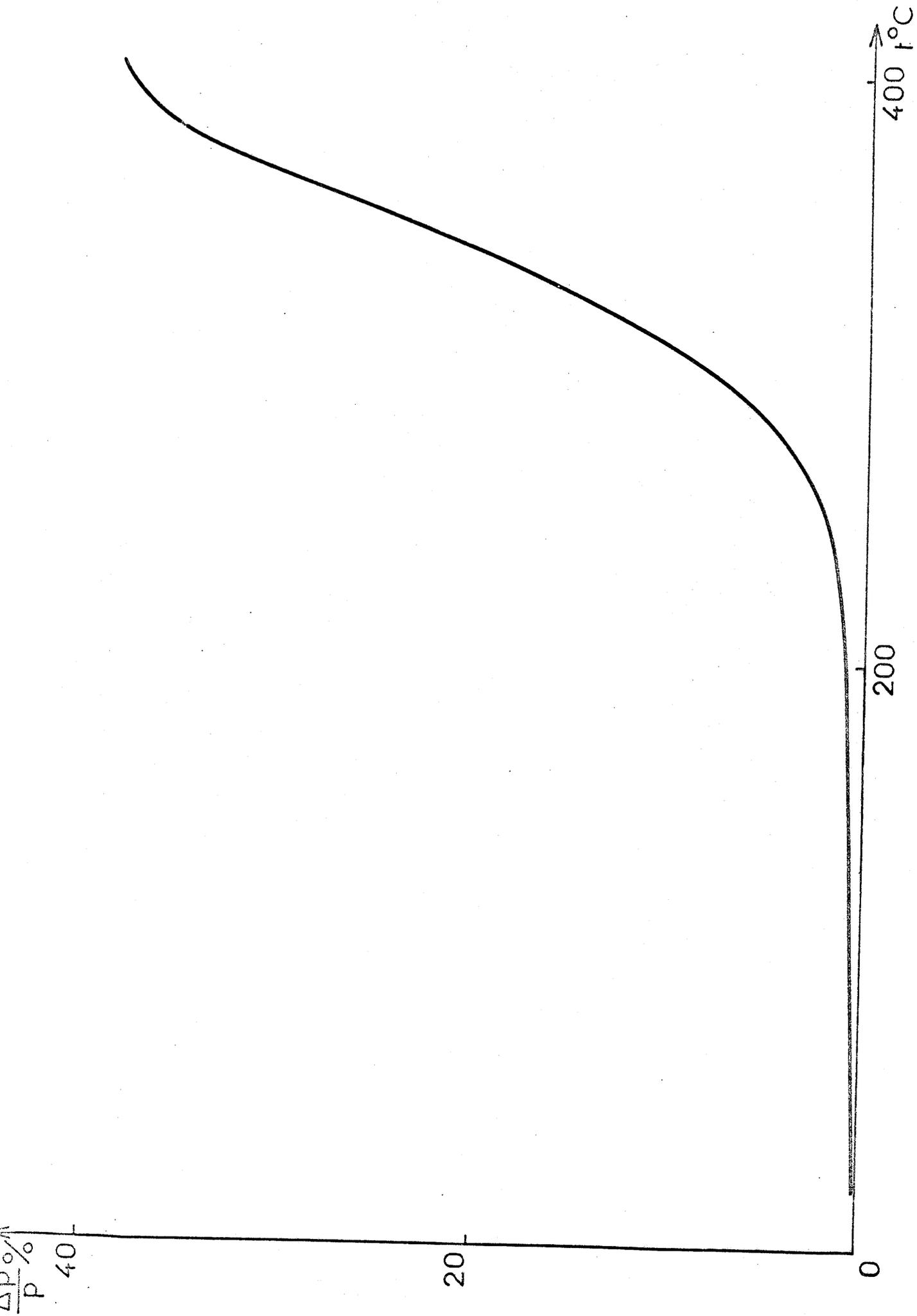


Fig. 7

A 250°C x prend la valeur maximale 0,070. Au-delà de cette température l'oxyfluorure se décompose en oxyde Tl_2O_{3-y} et en trifluorure ; en fait celui-ci se dissocie rapidement en monofluorure volatil et en fluor.

Contrairement à InOF et à la plupart des oxyfluorures MOF qui sont stables, TlOF perd de l'oxygène dès la température ordinaire, mais cette décomposition est lente et limitée.

II - 3 - 4 - Etude radiocristallographique

Nous avons étudié les diffractogrammes relatifs à $TlO_{1-x}F$ pour diverses valeurs de x. L'intensité des pics de diffraction est indépendante de la composition, résultat dû au faible facteur de diffusion de l'oxygène par rapport à celui du thallium. Nous n'avons pas observé de variation mesurable des distances réticulaires, ce qui n'est pas surprenant compte tenu du faible écart à la stœchiométrie.

Le spectre Debye-Scherrer a pu être indexé dans le système cubique avec le paramètre $a = 10,773 \text{ \AA}$ (tableau II). La densité a été mesurée par la méthode de la poussée hydrostatique (3) sur un échantillon obtenu par oxydation de TlF sous pression. La valeur obtenue ($d_{\text{exp.}} = 9,9 \pm 0,1$) implique 32 motifs par maille ($d_{\text{calc.}} = 10,17$).

TlOF et Tl_2O_3 possèdent de grandes analogies structurales (tableau II) : le sesquioxyde cristallise dans le système cubique de type bixbyite ($a = 10,543 \text{ \AA}$) avec un nombre de motifs par maille égal à 16. Cette structure est apparentée à la fluorine : le doublement de la périodicité du réseau est dû aux lacunes anioniques qui entraînent un déplacement des atomes de thallium de leur position idéale (30, 31). Le groupe d'espace de Tl_2O_3 ($I a 3$) ne peut être retenu pour TlOF ; les clichés de Bragg et les diffractogrammes permettent en effet de sélectionner les groupes $I 2 3$, $I 2_1 3$, $I m 3$, $I 4 3 2$ et $I \bar{4} 3 m$ qui correspondent à la règle d'existence :

$$h k l : h + k + l = 2n$$

TABLEAU II

Tl O F			Tl ₂ O ₃ (32)		
h k l	d (Å)	I / I _o	h k l	d (Å)	I / I _o
1 1 0	7,61	3			
2 1 1	4,39	9	2 1 1	4,30	11
2 2 2	3,110	100	2 2 2	3,04	100
3 2 1	2,879	9	3 2 1	2,816	3
4 0 0	2,692	35	4 0 0	2,635	42
4 1 1	2,539	12	4 1 1	2,484	6
3 3 2	2,296	9	4 2 0	2,357	2
4 3 1)	2,113	10	3 3 2	2,248	4
5 1 0)			4 2 2	2,149	1
5 2 1	1,966	3	5 1 0	2,068	8
4 4 0	1,904	33	5 2 1	1,924	3
4 3 3)	1,847	2	4 4 0	1,863	33
5 3 0)			5 3 0	1,808	2
4 4 2)	1,795	2	6 0 0	1,758	1
6 0 0)			6 1 1	1,710	5
5 3 2)	1,747	3	6 2 0	1,668	2
6 1 1)			5 4 1	1,628	4
6 2 0	1,703	3	6 2 2	1,589	27
5 4 1	1,662	10	6 3 1	1,554	6
6 2 2	1,624	21	4 4 4	1,522	6
6 3 1	1,588	9	7 1 0	1,491	3
4 4 4	1,555	6	6 4 0	1,462	1
5 4 3)	1,523	4	7 2 1	1,434	3
5 5 0)			6 4 2	1,409	2
7 1 0)	1,466	8	7 3 2	1,339	3
5 5 2)			8 0 0	1,318	3
6 3 3)	1,368	2	8 1 1	1,298	4
7 2 1)			8 2 0	1,279	2
6 5 1)	1,347	2	6 5 3	1,260	2
7 3 2)			8 2 2	1,243	1
8 0 0	1,347	2			
5 5 4)	1,326	6			
7 4 1)			8 1 1		
8 1 1)	1,306	2	6 4 4)		
6 4 4)			8 2 0)		
8 2 0)					

Le calcul des facteurs de structure réalisé à partir du spectre de poudre pour le groupe d'espace $I 2_1 3$ conduit au meilleur facteur de reliabilité : $R = 0,19$, alors que pour les groupes $I 2 3$, $I m 3$, $I 4 3 2$ et $I \bar{4} 3m$, R prend respectivement les valeurs $0,36$, $0,36$, $0,36$ et $0,42$.

Ce choix permet de préciser les positions du thallium (tableau III ; figure 8).

TABLEAU III

	Tl ₀ (8a)	Tl ₁ (12b)	Tl ₂ (12b)
x	0,249	0,036	0,549
y	0,249	0,000	0,000
z	0,249	0,250	0,250

Compte tenu de l'importance du facteur de diffusion du thallium vis-à-vis de celui des anions, il n'était pas possible cependant de déterminer avec une précision acceptable les positions de l'oxygène et du fluor à partir d'un spectre de poudre. Cette lacune explique le facteur de reliabilité relativement élevé obtenu.

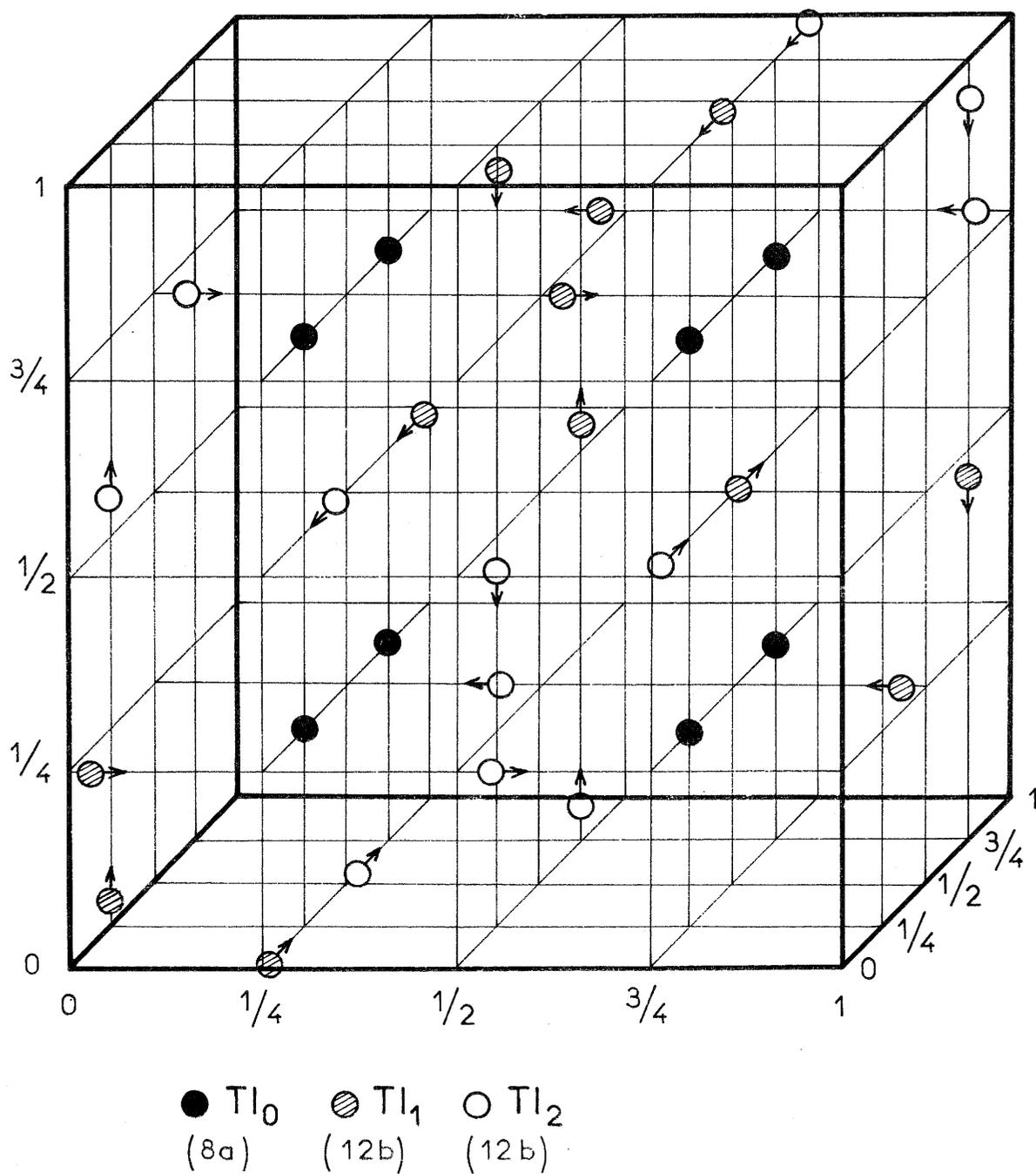
Comme dans Tl_2O_3 les atomes métalliques n'occupent pas les positions idéales de la structure fluorine. Ce déplacement, qui entraîne également le doublement de la périodicité du réseau, est probablement lié à une distribution ordonnée des atomes d'oxygène et de fluor. Une étude fine sur monocristal permettra par la suite de préciser ce point.

II - 3 - 5 - Propriétés électriques

La présence de thallium à deux degrés d'oxydation différents permettait de prévoir d'intéressantes propriétés électriques pour la phase $TlO_{1-x}F$.

Les mesures de conductivité électrique en fonction de la température ont été réalisées sur des barreaux comprimés sous pression de 15 tonnes / cm^2 avec un coefficient de remplissage de 70% . Nous avons étudié d'une part un échantillon d'oxyde de thallium très légèrement déficitaire en oxygène et d'autre part un échantillon d'oxyfluorure de composition $TlO_{0,97}F$. La figure 9 met en évidence le

TlOF



Positions atomiques du thallium dans TlOF (I₂13)

Fig. 8

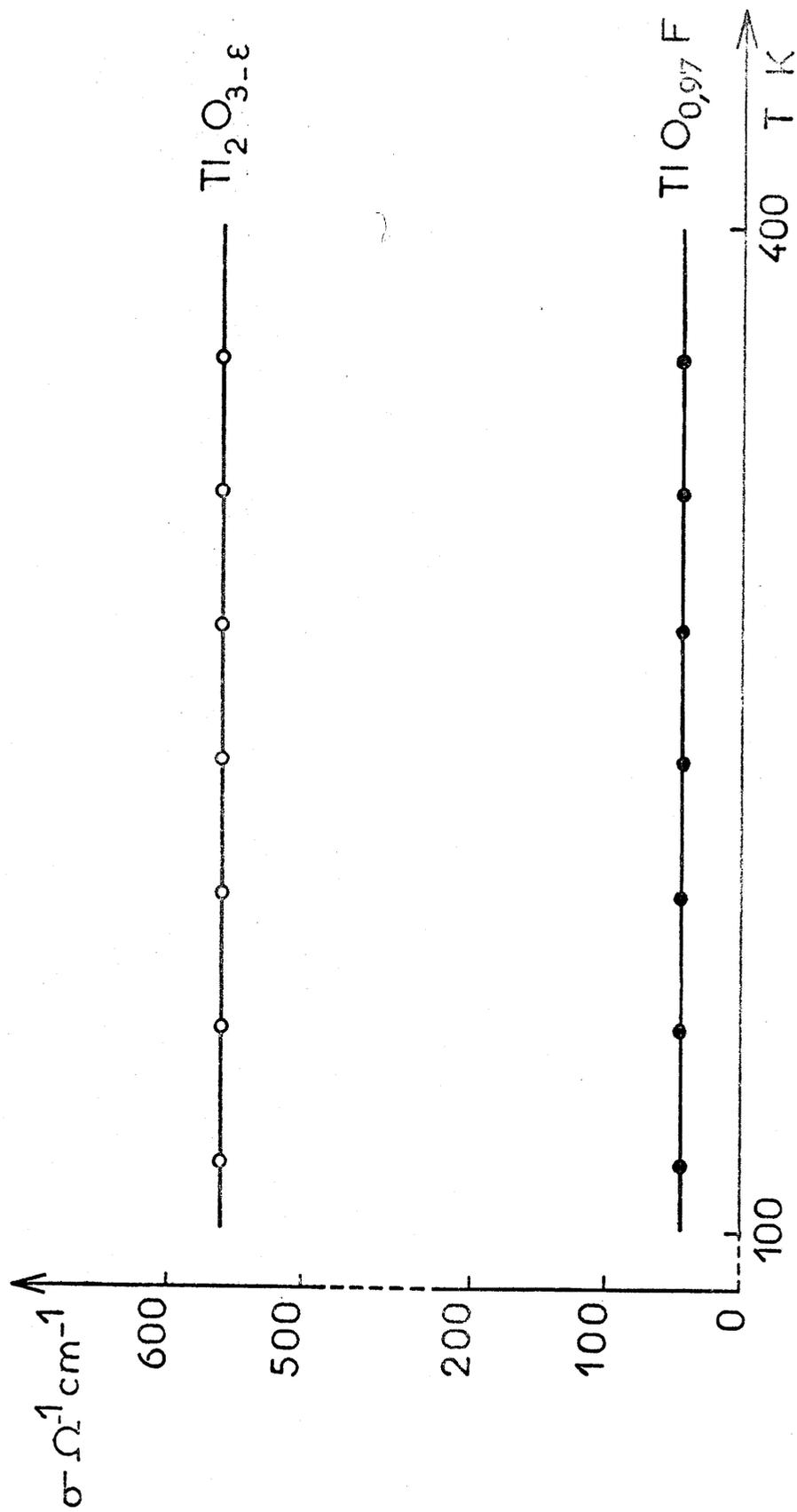


Fig. 9

caractère métallique des deux phases.

L'oxyfluorure possède une conductivité plus faible que celle de l'oxyde Tl_2O_3 , propriété qui s'explique vraisemblablement par le caractère fortement électronégatif du fluor qui diminue la mobilité électronique.

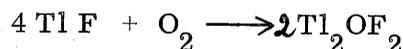
Les distances Tl - Tl au sein de l'oxyfluorure ($\approx 3,50 \text{ \AA}$) et de la variété α du thallium élémentaire ($\approx 3,45 \text{ \AA}$) sont très voisines. On peut penser dans ces conditions que le caractère métallique résulte du recouvrement des orbitales 6 s du thallium qui donne naissance à une bande de conduction partiellement remplie puisque les phases étudiées contiennent quelques atomes de thallium monovalent.

II - 4 - L'OXYFLUORURE DE THALLIUM $Tl_2 OF_2$
 =====

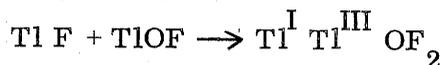
Comme nous l'avons vu précédemment, au cours de la préparation de TlOF sous pression d'oxygène nous avons pu, grâce à des prélèvements effectués avant la fin de la réaction, isoler une phase intermédiaire entre le mono-fluorure et l'oxyfluorure (33).

Cette phase, très hygroscopique, se présente sous forme de petits cristaux blancs qui ont pu être séparés de la masse réactionnelle.

Ceux-ci comportent une symétrie cubique avec un paramètre de $4,59 \text{ \AA}$. Les données radiocristallographiques sont rassemblées au tableau IV : elles dénotent une structure perovskite. Nous avons admis que la formule de la phase obtenue était $Tl^I Tl^{III} OF_2$, la réaction de préparation étant la suivante :



Ce résultat a été vérifié par action de TlF sur TlOF stoechiométrique en tube scellé d'or soumis à une pression externe de 5 kbars à $500^\circ C$:



Le thallium monovalent occuperait donc les sites de coordinence 12, le thallium trivalent ceux de coordinence 6. La couleur blanche de la phase obtenue, qui exclut toute conductivité électronique, implique d'ailleurs une localisation stricte des ions Tl^+ et Tl^{3+} .

Partant des rayons ioniques proposés par R.D. SHANNON et C.T. PREWITT (34) nous avons pu calculer le paramètre d'une telle perovskite : la valeur obtenue ($4,50 \text{ \AA}$) est très proche de celle observée. Le calcul du facteur de GOLDSCHMIDT conduit d'ailleurs à une valeur $t = 0,98$ parfaitement compatible avec une structure perovskite.

L'étroite concordance entre les intensités calculées pour le groupe d'espace $Pm3m$, O_h^1 des perovskites et celles observées confirme la formule proposée (fig. 10). Les raies de diffraction telles que : $h + k + l = 2n + 1$ échappent à l'observation en raison de la faible différence des facteurs de diffusion du thallium monovalent et du thallium trivalent.

TABLEAU IV

$\text{TI}^{\text{I}} \text{TI}^{\text{III}} \text{O F}_2$						
h	k	l	$d_{\text{calc.}}$ (Å)	$d_{\text{obs.}}$ (Å)	I / I_0	
1	1	0	3,249	3,248	100	
2	0	0	2,297	2,299	23	
2	1	1	1,876	1,874	40	
2	2	0	1,625	1,625	18	
3	1	0	1,453	1,452	13	
2	2	2	1,326	1,329	7	
3	2	1	1,228	1,227	10	
3	3	0	1,083	1,082	< 1	}
4	1	1				
4	2	0	1,027	1,029	6	

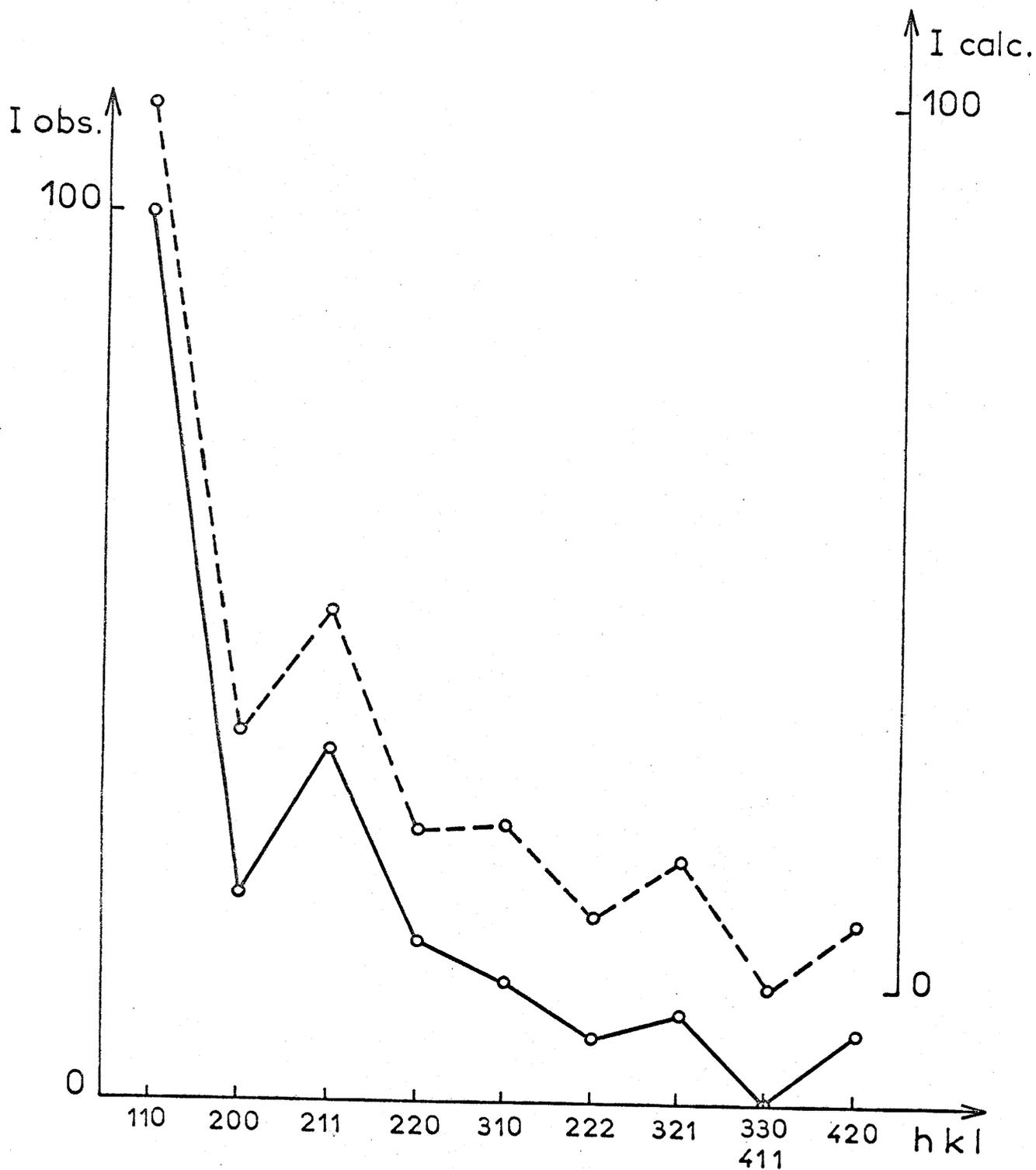


Fig. 10

Tl_2OF_2 est à notre connaissance la première perovskite dans laquelle les cations placés dans les sites de coordination 6 et 12 appartiennent au même élément.

CHAPITRE III

LES HYDROXYFLUORURES DE GALLIUM ET D'INDIUM

La proximité des rayons ioniques des ions OH^- et F^- nous a incité à étendre le travail précédent aux hydroxyfluorures. Un hydroxyfluorure d'aluminium de formule $16 \text{Al} \left[\begin{matrix} (\text{OH})_{1-x} & \text{F} \\ & x \end{matrix} \right]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,23 \leq x \leq 0,70$) avait d'ailleurs été précédemment préparé par J. M. COWLEY et T. R. SCOTT (35) par action de l'ammoniaque sur des solutions mixtes de sulfate et de fluorure d'aluminium. H. E. FORSBERG avait également signalé le composé $\text{In}(\text{OH})\text{F}_2$ (27). Nous avons été ainsi amenés à envisager l'étude du comportement des sesquioxydes Ga_2O_3 , In_2O_3 et Tl_2O_3 en milieu fluorhydrique fortement comprimé (36).

III - 1 - L'HYDROXYFLUORURE DE GALLIUM

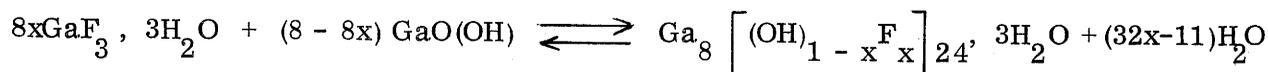
Nous avons effectué les réactions en tubes scellés d'or sur des quantités connues d'oxyde et d'acide à 40 %. L'étanchéité des capsules a été vérifiée par l'identité de leur masse avant et après réaction. Le milieu transmetteur de pression était l'eau jusqu'à 4 kbars et l'argon pour des pressions supérieures.

III - 1 - 1 - Résultats obtenus

Lorsque la pression mise en jeu était supérieure à 3,5 kbars nous avons pu isoler après trempe une phase de composition $\text{Ga}_8 \left[(\text{OH})_{1-x} \text{F}_x \right]_{24} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans laquelle $x = 0,55 \pm 0,02$, dans un domaine de température très restreint ($300 \pm 10^\circ\text{C}$) qui explique que le domaine de composition est lui-même très étroit. Cette phase est de couleur blanche.

Dans les mêmes conditions de température et de pression, pour des mélanges plus riches en HF que ceux correspondant à la valeur obtenue de x la phase coexiste avec le trihydrate $\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, pour des mélanges plus pauvres avec l'oxyhydroxyde $\text{GaO}(\text{OH})$ (37, 38). A même composition, mais à pression et température plus faibles la phase indiquée coexiste avec un mélange de trihydrate et d'oxyhydroxyde, mélange d'autant plus abondant que la température est plus basse. Celui-ci se forme également à température plus élevée, l'oxyde $\text{Ga}_2\text{O}_3 \beta$ se substituant alors à $\text{GaO}(\text{OH})$.

Nous expliquons ces résultats par l'existence d'un équilibre :



Celui-ci serait déplacé de droite à gauche à basse température par dissolution du trihydrate dans l'eau liquide, à faible pression et haute température par hydrolyse de l'hydroxyfluorure par la vapeur d'eau. Le domaine de stabilité se limiterait ainsi aux conditions thermodynamiques très étroites dans lesquelles l'eau serait à l'état de vapeur, mais à pression insuffisante pour entraîner une décomposition.

La valeur du taux de fluoration x est indépendante de la concentration de l'acide fluorhydrique utilisé.

Cette phase commence à se décomposer vers 150°C par chauffage sous courant d'azote en donnant naissance à un mélange de GaF_3 et de Ga_2O_3 β . Aucun composé oxyfluoré intermédiaire n'a pu être mis en évidence.

III - 1 - 2 - Etude radiocristallographique

Le composé cristallise dans le système cubique ($a = 10,193 \pm 0,002 \text{ \AA}$).

La comparaison des spectres X montre qu'il est isotype du fluorure basique d'aluminium $\text{Al}_8 \left[(\text{OH})_{1-x} \text{F}_x \right]_{24} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ préparé par J. M. COWLEY et T. R. SCOTT (35). Les extinctions observées conduisent au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$, O_h^7 . La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 3,27 \pm 0,02$) implique deux motifs par maille ($d_{\text{calc.}} = 3,282$).

Les distances réticulaires observées sont rassemblées au tableau V.

Ces données cristallographiques mettent en évidence l'analogie de l'hydroxyfluorure de gallium avec les phases de type pyrochlore. Celles-ci répondent à la formule générale $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ ($\text{X} = \text{O}^{2-}, \text{F}^-, \text{OH}^-$). Elles possèdent en fait un squelette tridimensionnel constitué par des groupements octaédriques BX_6 plus ou moins déformés. La stabilité des pyrochlores dépend essentiellement de ces groupements qui sont reliés entre eux grâce à des sommets communs de façon à former des tunnels distordus à section hexagonale. Les ions de type A, ainsi que le 7^e anion, occupent les sites (16 d) et (8 b) vacants au sein de ces tunnels. Il est donc possible d'obtenir des phases pyrochlore $\text{A}_{2-x}\text{B}_2\text{X}_{7-y}$: c'est le cas de KNiCrF_6 , RbNiCrF_6 et CsNiCrF_6 étudiés par D. BABEL, G. PAUSEWANG et W. VIEBAHN (39) et de $\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{F}_6$, $\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{F}_6$ et $\text{Tl}_x\text{Fe}_2\text{F}_6$ ($0,86 \leq x \leq 1,16$ pour Rb ; $0,96 \leq x \leq 1,06$ pour Cs ; $0,98 \leq x \leq 1,12$ pour Tl) de A. TRESSAUD, R. de PAPE, J. PORTIER et P. HAGENMULLER (40). La structure pyrochlore lacunaire a été confirmée récemment par R. de PAPE et C. JACOBONI dans le cas de RbCoCrF_6 (41).

Dans le cas des composés $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ c'est-à-dire lorsque tous les sites sont occupés, les ions de type A qui occupent les sites (16 d) sont entourés par huit anions, deux d'entre eux étant plus proches que les deux autres. F. JONA, G. SHIRANE et R. PEPINSKI ont proposé une taille limite pour les rayons des ions A susceptibles de s'insérer dans le réseau pyrochlore : $0,95 \text{ \AA} < r_A < 1,15 \text{ \AA}$ (42). Si

TABLEAU V

Ga ₈ [(O H) _{1-x} F _x] 24' 3H ₂ O x = 0,55 ⁺ - 0,02					
h	k	l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀
1	1	1	5,885	5,89	100
3	1	1	3,073	3,076	88
2	2	2	2,942	2,945	77
4	0	0	2,549	2,549	5
3	3	1	2,339	2,340	3
4	2	2	2,081	2,082	8
3	3	3	1,962	1,962	28
5	1	1			
4	4	0	1,802	1,802	43
5	3	1	1,723	1,723	25
6	2	0	1,612	1,612	2
5	3	3	1,555	1,555	15
6	2	2	1,537	1,537	31
4	4	4	1,471	1,471	6
5	5	1	1,427	1,427	19
7	1	1			
5	5	3	1,327	1,327	16
7	3	1			
8	0	0	1,274	1,274	5
6	6	0	1,201	1,201	3
8	2	2			
5	5	5	1,177	1,177	3
7	5	1			
6	6	2	1,170	1,169	10
8	4	0	1,140	1,139	7
7	5	3	1,119	1,119	4
9	1	1			
9	3	1	1,068	1,068	5
8	4	4	1,040	1,040	3

nous considérons les phases telles que KNiCrF_6 , RbNiCrF_6 , CsNiCrF_6 ou RbCoCrF_6 , les ions K^+ , Rb^+ et Cs^+ sont beaucoup trop gros pour pouvoir occuper les sites A : ils se placent donc dans les sites (8b) occupés par le septième anion dans les phases de formule $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$, puisque celui-ci est absent.

Le tableau VI donne la position des divers atomes dans les structures de type $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ et RbNiCrF_6 : la projection de la maille de cette dernière phase sur le plan (110) est représentée à la figure 11.

En nous référant aux travaux antérieurs nous nous sommes proposés de déterminer les positions des ions au sein du composé $\text{Ga}_8(\text{OH}_{0,45}\text{F}_{0,55})_{24}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La maille cristalline de type pyrochlore contient huit motifs élémentaires ; la mesure de densité de $\text{Ga}_8(\text{OH}_{0,45}\text{F}_{0,55})_{24}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ impose un nombre de motifs élémentaires égal à 2. Il y aurait donc huit motifs $\text{Ga}_2\text{X}_6\text{Y}_{3/4}$ ($\text{X} = \text{O}^{2-}, \text{F}^-, \text{OH}^-$; $\text{Y} = \text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-$), le squelette tridimensionnel étant constitué par le réseau de composition Ga_2X_6 : le gallium occupe les sites (16c), les 6 ions X sont placés en position (48f).

Afin de localiser les groupements restants ($\text{Y}_{3/4}$) nous avons émis trois hypothèses :

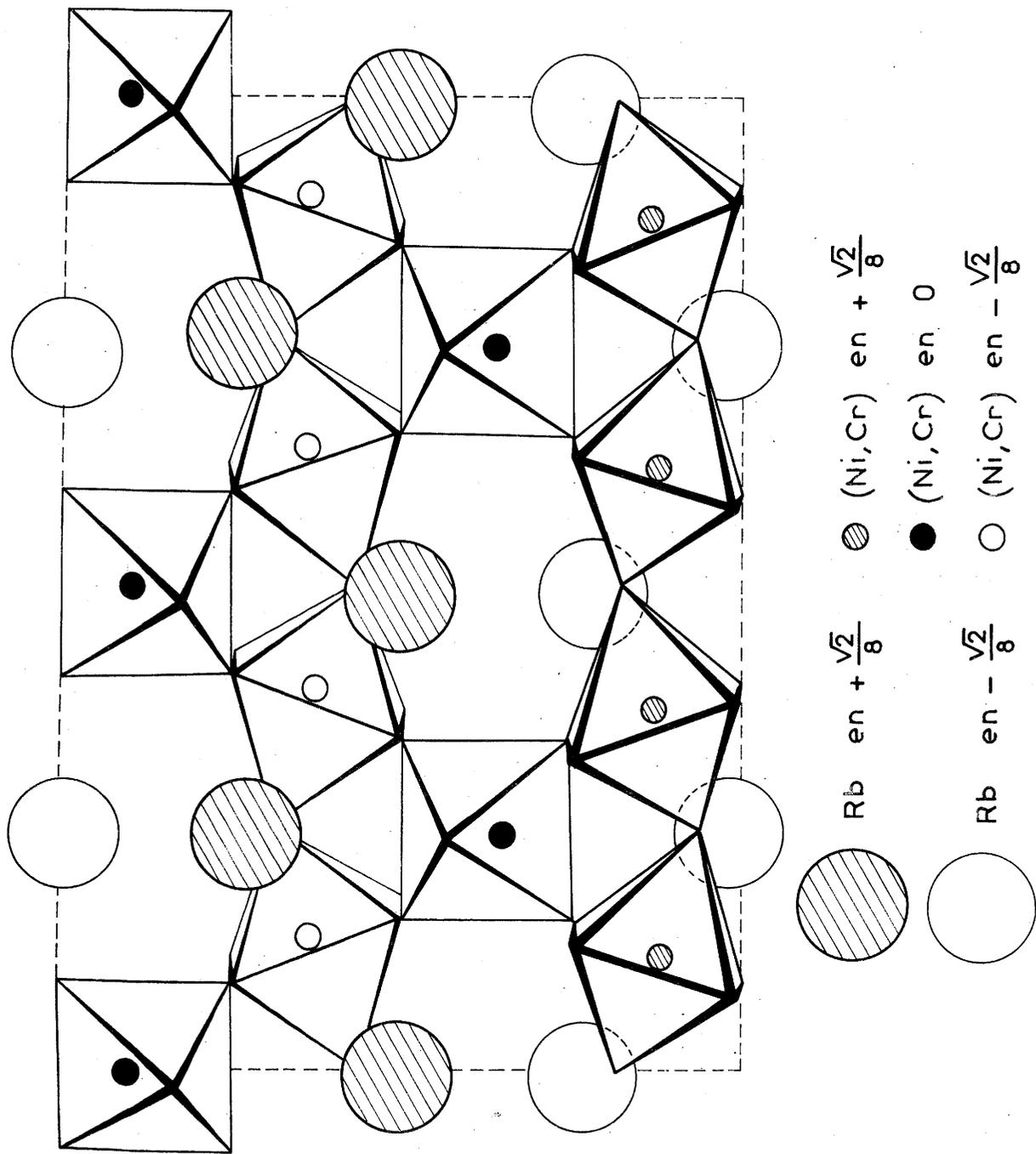
1° - les groupements Y se placent en (8b), site du septième anion dans $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ ou position de l'ion alcalin dans RbNiCrF_6 et KNiCrF_6 . C'est l'hypothèse formulée par J. M. COWLEY et T. R. SCOTT dans le cas de l'hydroxyfluorure d'aluminium.

Le facteur de reliabilité calculé dans ces conditions est égal à 0,26, le paramètre x relatif aux positions (48 f) prenant alors la valeur 0,309.

2° - les groupements Y se trouvent en sites (16 d), positions des cations A dans $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$. Une telle distribution serait semblable à celle observée par D. BABEL, G. PAUSEWANG et W. VIEBAHN dans le cas de $\text{KNiCrF}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ (38) : H_2O se place en (8b) et chasse le potassium qui est moins encombrant en (16d), mais le paramètre de la maille de KNiCrF_6 croît de 10,18 Å à 10,45 Å du fait de la présence de la molécule d'eau.

TABLEAU VI

Pyrochlore $A_2B_2X_7$		RbNiCrF ₆	
A (16 d)	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} ;$ $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} ; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} ;$	Cs (8b)	$\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8} ; \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8} ;$
B (16c)	$0, 0, 0 ; 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} ;$ $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4} ; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0 ;$	Ni et Cr (16c)	$0, 0, 0 ; 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} ;$ $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4} ; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$
X ₁ (8b)	$\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8} ; \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8} ;$		
X ₂ (48f)	$\pm (X, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} ; \frac{1}{8}, X, \frac{1}{8} ;$ $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, X ; \frac{1}{4}, X, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} ;$ $\frac{1}{8}, \frac{1}{4}, X, \frac{1}{8} ; \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, X$	F (48f)	$\pm (X, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} ; \frac{1}{8}, X, \frac{1}{8} ;$ $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, X ; \frac{1}{4}, X, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} ;$ $\frac{1}{8}, \frac{1}{4}, X, \frac{1}{8} ; \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, X)$
	avec $x \simeq 0,31$		avec $x \simeq 0,31$

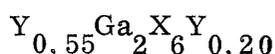


Projection de la maille de RbNiCrF_6 sur le plan (110)

Fig. 11

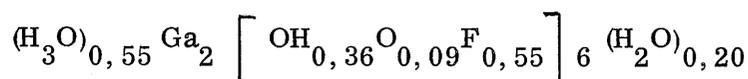
Dans cette hypothèse le facteur de reliabilité passe à la valeur $R = 0,12$ avec $x = 0,311$.

3° - nous avons considéré enfin un cas intermédiaire : les ions Y se placeraient en proportions variables en sites (8b) et (16d). Nous avons effectué le calcul du facteur de reliabilité pour des taux variables de Y dans les deux positions envisagées. Nous avons obtenu le meilleur résultat ($R = 0,06$) pour la formulation suivante :



Les sites (8b) et (16d) sont donc simultanément occupés, les positions (16d) comportant un taux d'occupation un peu plus élevé que les sites (8b).

Il est à priori difficile de préciser la nature des ions X et Y. On peut penser cependant par analogie avec les travaux antérieurs que les ions X sont des anions de taille relativement comparable, c'est-à-dire OH^- , F^- ou même O^{2-} . Par analogie avec $KNiCrF_6 \cdot H_2O$ il est également vraisemblable que les groupements Y situés en sites (8b) sont essentiellement des molécules d'eau. La même analogie nous conduirait à placer en (16d) un cation de taille relativement importante qui pourrait être H_3O^+ . Dans ces conditions les ions X seraient partiellement O^{2-} et la phase répondrait à la formule :



Cette formule ne peut être que schématique. Il est bien évident que dans de tels composés existent de très fortes liaisons hydrogène et qu'il est difficile à priori de placer l'hydrogène à proximité d'un anion particulier. Nous avons été amenés ainsi à effectuer une étude par spectrométrie infrarouge de l'hydroxyfluorure obtenu.

III - 1 - 3 - Etude par spectrométrie infrarouge

Nous avons représenté à la figure 12 les spectres d'absorption infrarouge des hydroxyfluorures d'aluminium et de gallium : ils présentent de grandes analogies.

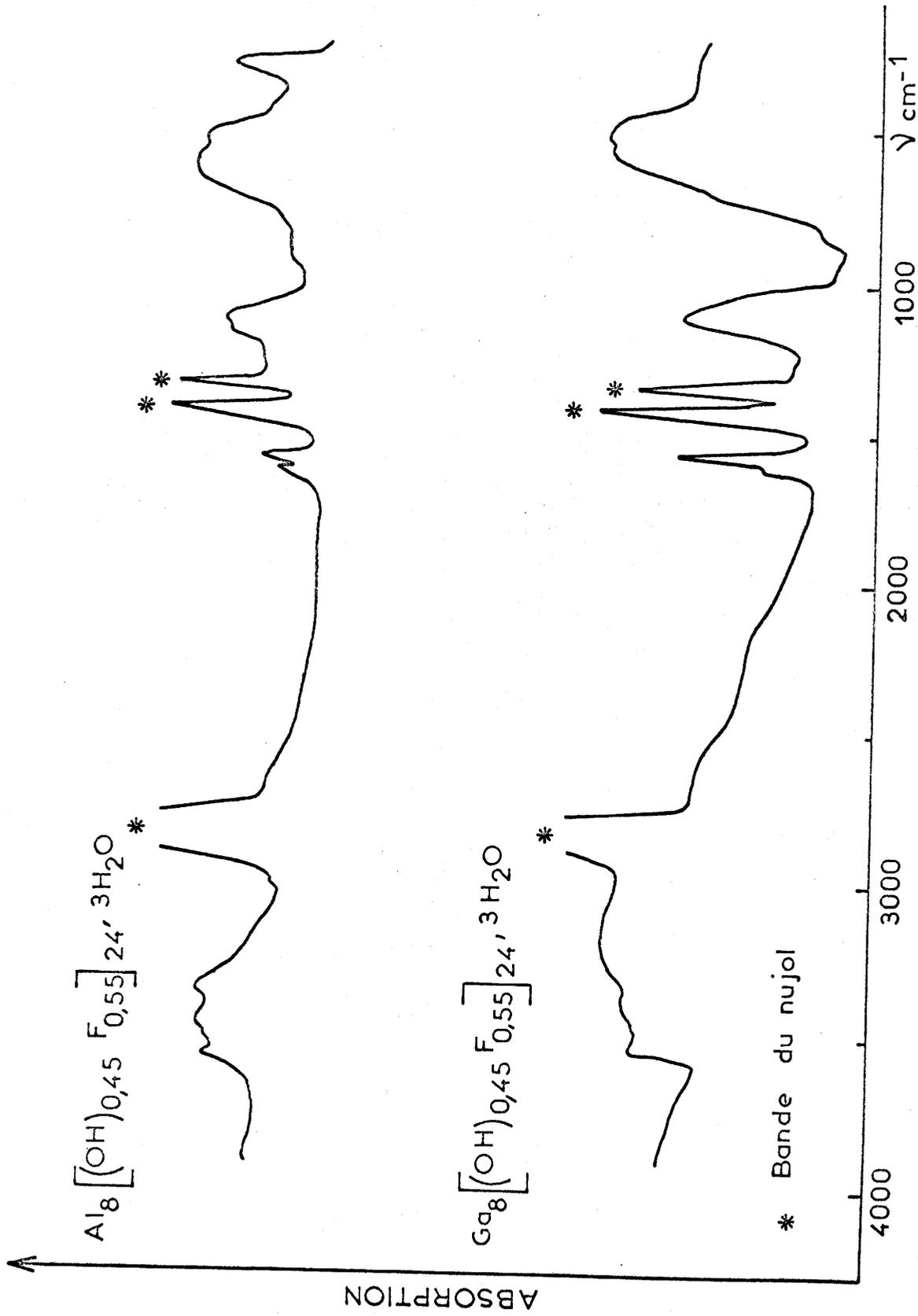


Fig. 12

Dans la région de 4000 à 2500 cm^{-1} on observe un large massif correspondant aux vibrations de valence hydrogène - oxygène ou hydrogène - fluor. La largeur du massif situé aux fréquences élevées implique l'existence de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les ions OH^- et F^- .

Pour des fréquences situées aux environs de $1650 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ apparaissent deux bandes correspondant à la vibration de déformation des molécules d'eau. L'éclatement provient probablement de la présence de liaisons hydrogène. L'attribution d'une de ces bandes à la déformation antisymétrique de l'ion H_3O^+ ne peut cependant être exclue.

Le massif observé dans la région de 1200 cm^{-1} pourrait être dû à la déformation symétrique de l'ion H_3O^+ (43). Le massif observé en dessous de 800 cm^{-1} comporte deux maxima, l'un peut être attribué à une vibration métal-oxygène, l'autre à une vibration métal-fluor ; cette remarque expliquerait les fréquences plus élevées obtenues dans le cas de l'aluminium. L'un de ces maxima pourrait provenir également de la vibration de balancement de la molécule d'eau (44).

L'étude infrarouge met donc en évidence de fortes liaisons hydrogène. Nous pouvons également envisager la présence d'ions H_3O^+ . Cette hypothèse est confirmée par BULGAKOV, UVAROV et ANTIPINA dans une étude très récente par spectrométrie infrarouge de l'hydroxyfluorure d'aluminium (45). J. LEFEBVRE émet également l'hypothèse de la présence d'ions hydroxonium lors de son étude de l'acide antimonique qu'il formule $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en raison de ses propriétés d'échangeuses de cations.

La formule proposée $(\text{H}_3\text{O})_{0,55} \text{Ga}_2 \left[(\text{OH})_{0,36} \text{O}_{0,09} \text{F}_{0,55} \right]_6 (\text{H}_2\text{O})_{0,20}$ pour la phase obtenue dans nos conditions expérimentales semble donc assez vraisemblable. Mais seule une étude par diffraction de neutrons sur une phase deutériée serait sans doute susceptible de préciser totalement la formulation.

III - 2 - L'HYDROXYFLUORURE D'INDIUM

III - 2 - 1 - Préparation

Les conditions expérimentales étaient identiques à celles utilisées dans le cas du gallium. Pour des pressions d'acide fluorhydrique de 3,5 à 5 kbars et dans un domaine de température compris entre 300°C et 500°C nous avons pu mettre en évidence une phase de composition $\text{In} \left[(\text{OH})_{1-x} \text{F}_x \right]_3$ dans laquelle

$$0,53 \pm 0,02 \leq x \leq 0,67 \pm 0,02$$

Dans les mêmes conditions de température et de pression, mais pour des mélanges plus riches en fluor que ceux correspondant aux valeurs de x se forme le fluorure trihydraté, tandis que pour des mélanges plus pauvres apparaît l'hydroxyde $\text{In}(\text{OH})_3$.

Le domaine d'existence de ce composé hydroxyfluoré semble indépendant de la concentration de l'acide fluorhydrique utilisé. Ce composé est de couleur blanche.

III - 2 - 2 - Etude radiocristallographique

La phase obtenue est isotype de $\text{In}(\text{OH})\text{F}_2$ préparé par H. E. FORSBERG et inclus d'ailleurs dans notre domaine d'existence (38). Elle cristallise dans le système monoclinique à base centrée avec le groupe d'espace $C_2(C_2^3)$ dont la règle d'existence est en effet :

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

Nous avons noté une variation des paramètres selon le taux de fluoration. Le tableau VII donne une comparaison entre les paramètres de deux phases de composition différente, ainsi qu'entre leurs densités calculées et mesurées.

TABLEAU VII

In $\left[(\text{OH})_{1-x} \text{F}_x \right]_3$		
	x = 0,67	x = 0,55
a (Å)	5,780 \pm 0,005	5,785 \pm 0,005
b (Å)	5,157 \pm 0,005	5,203 \pm 0,005
c (Å)	3,874 \pm 0,005	3,890 \pm 0,005
β (°)	98°74' \pm 20'	98°11' \pm 20'
d _{calc.}	4,97	4,88
d _{obs.}	4,92 \pm 0,02	4,85 \pm 0,02
Z	2	2

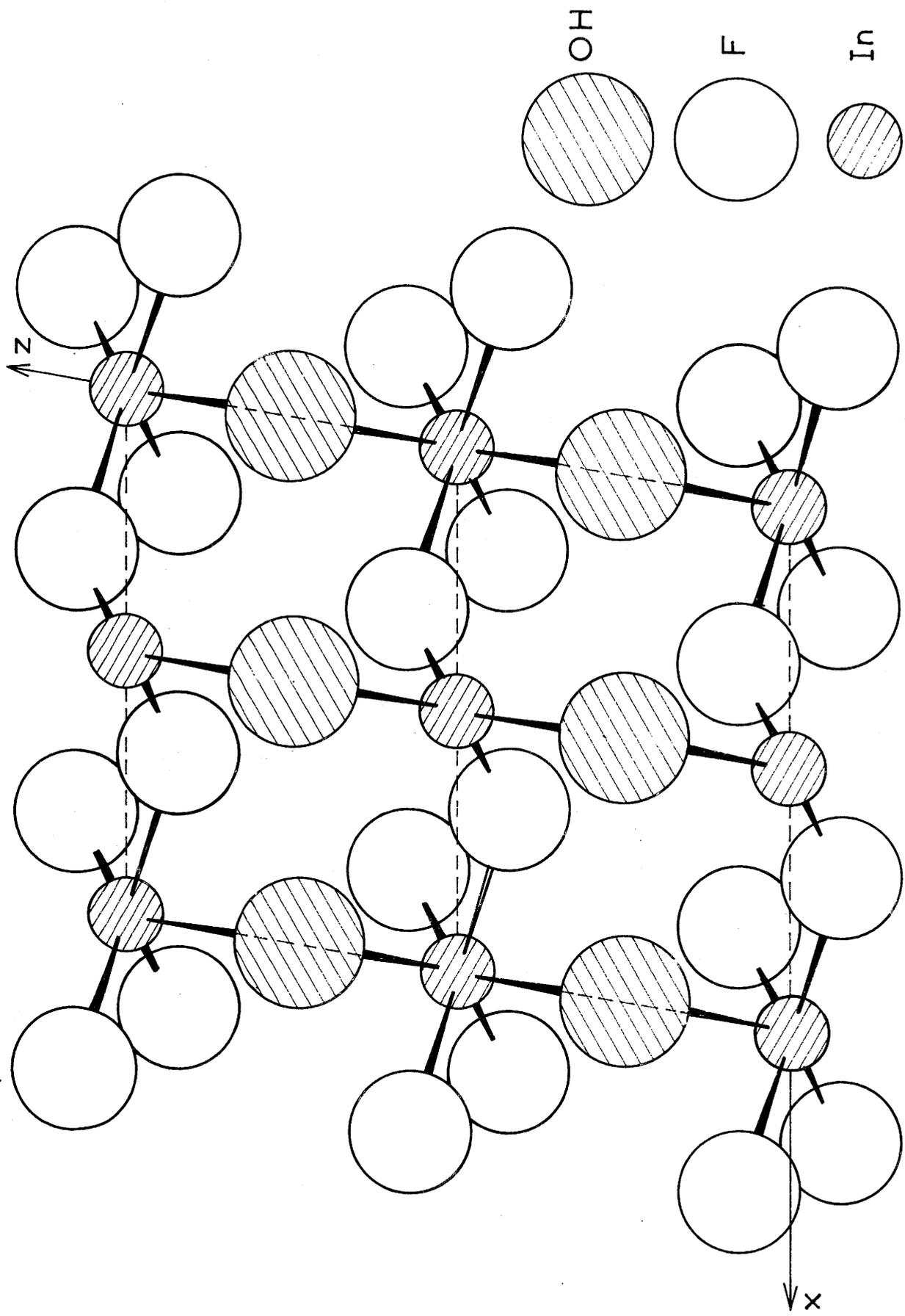
Il semble que le remplacement partiel des ions oxhydryle par des ions fluor entraîne une légère contraction de la maille.

L'indexation du spectre Debye-Scherrer de la phase In $\left[(\text{OH})_{0,45} \text{F}_{0,55} \right]_3$ est donnée au tableau VIII.

La structure de l'hydroxyfluorure d'indium dérive de celle de ReO_3 . Au sein du réseau chaque atome d'indium occupe un site octaédrique. Les octaèdres comportent tous des sommets communs. La figure 13 représente la projection de la maille monoclinique de $\text{In}(\text{OH})\text{F}_2$ sur le plan x o z.

TABLEAU VIII

			In $\left[(\text{OH})_{1-x} \text{F}_x \right]_3$		$x = 0,55$
h	k	l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I _o
001	-	110	3,85	3,85	100
111	-	200	2,864	2,864	46
020	-	111	2,601	2,597	18
2	0	1	2,472	2,473	3
0	2	1	2,156	2,154	15
2	0	1	2,155		
220	-	002	1,925	1,925	14
221	-	310	1,792	1,792	39
1	1	2			
311	-	202	1,715	1,715	19
130	-	221	1,660	1,659	10
1	1	2			
1	3	1	1,548	1,547	20
002	-	311	1,547		
131	-	202	1,502	1,501	10
222	-	400	1,432	1,432	4
312	-	401	1,409	1,409	6
330	-	132	1,284	1,283	4
401	-	003	1,283		
331	-	420	1,254	1,254	6
1	1	3			
421	-	203	1,239	1,239	6
4	0	2			
241	-	421	1,151	1,155	2
0	2	3			
332	-	223	1,119	1,119	3
5	1	0			
422	-	511	1,116	1,116	3
3	1	3			
2	1	3	1,089	1,089	4



Structure de $\text{In}(\text{OH})\text{F}_2$ projection sur plan xOz (d'après FORSBERG)

Fig. 13

III - 3 - ACTION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE SUR Tl_2O_3

Nous avons étudié le comportement de l'oxyde de thallium en milieu hydrofluorothermal en utilisant les mêmes conditions expérimentales que pour Ga_2O_3 et In_2O_3 . Nous n'avons pas mis en évidence d'hydroxyfluorure. Seul se forme l'oxyfluorure $TlOF$.

CHAPITRE IV

ACTION DES FLUORURES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX SUR GaF_3 , InF_3 et TlF_3

IV - 1 - TRAVAUX ANTERIEURS

Plusieurs études antérieures ont été consacrées à l'action des fluorures alcalins sur les fluorures d'aluminium, de gallium, d'indium et de thallium. Les travaux les plus importants sont relatifs aux composés de l'aluminium, dont certains sont d'ailleurs des minéraux naturels.

Les premières études ont été réalisées en solution aqueuse.

W. PUGH avait pu mettre en évidence $K_2GaF_5 \cdot H_2O$, $RbGaF_4 \cdot 2H_2O$ et $CsGaF_4 \cdot 2H_2O$ (47). Plus tard F. ENNSLIN et H. DREYER annonçaient la formation de Na_3InF_6 par action de NaF sur le fluorure d'indium hydraté en solution fluorhydrique (48). E. N. DEICHMAN et I. V. TANANAEV, lors d'une étude du système $NaF - InF_3 - H_2O$ ont réussi à isoler Na_3InF_6 anhydre (18). Ce composé était annoncé la même année par SUNDEN (49) mais aucun de ces auteurs n'en déterminait les données structurales.

Ce n'est qu'en 1957 que H. BODE et E. VOSS réalisaient une étude de composés de formules M_3InF_6 et M_3TlF_6 ($M = K, Rb, Cs, NH_4$) et en précisaient les données structurales (50). Dans le même temps J. E. ROBERTS et A. W. LAUBENGAYER annonçaient la synthèse de Li_3InF_6 sans en signaler aucun caractère cristallographique (51). De nombreux travaux ont enfin été effectués récemment sur les systèmes $MF - InF_3 - H_2O$: les composés isolés étaient toujours hydratés, à l'exception toutefois des phases de formules M_3InF_6 ($M = Na, K, Rb, Cs, NH_4$) (52 à 57) dont les données structurales n'étaient pas déterminées cependant.

En 1965 R. HOPPE et C. HEBECKER mettaient en évidence, par fluoration de $NaTiO_2$ et de $LiTiO_2$, les phases $NaTiF_4$ de structure fluorine et $LiTiF_4$ de structure fluorine ordonnée (58).

Les travaux étaient donc très fragmentaires. Seules des phases isolées étaient mises en évidence, elles ne faisaient l'objet d'aucune systématique structurale.

Les premières études complètes ont été réalisées par J. CHASSAING qui en 1968 présentait un ensemble de résultats relatifs à l'action du fluorure de gallium sur les fluorures alcalins (59) (60). C'est dans le but d'étendre ces résultats aux autres éléments III B que nous avons entrepris l'étude de l'action du fluorure d'indium et de thallium sur quelques fluorures alcalins afin d'obtenir des renseignements structuraux sur un ensemble allant de l'aluminium au thallium.

L'action des fluorures alcalino-terreux sur les fluorures de gallium, d'indium et thallium n'avait pas été entreprise jusqu'ici. Seuls avaient été signalés $\text{Ba}_3(\text{GaF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Sr}_3\text{GaF}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Récemment J. RAVEZ réalisait la synthèse de nombreuses phases nouvelles par action des fluorures alcalino-terreux sur le fluorure d'aluminium (61) (62). Nous avons prolongé ce travail par l'étude de l'action de CaF_2 , SrF_2 et BaF_2 sur les homologues III B de l'aluminium.

IV - 2 - LES SYSTEMES MF - InF₃ et MF - TlF₃ (M = Li, Na, K)

Les fluorures alcalins utilisés ont été séchés soigneusement avant emploi sous vide à 200°C.

Toutes les manipulations ont été réalisées en atmosphère sèche : cette précaution s'est avérée indispensable, particulièrement lors de l'emploi du fluorure de thallium qui est excessivement hygroscopique. Les réactions de préparation ont été effectuées en tubes scellés d'or entre 450°C et 600°C suivant le système étudié. Tous les composés obtenus sont de couleur blanche.

IV - 2 - 1 - Les systèmes MF - InF₃

IV - 2 - 1 - 1 - Le système LiF - InF₃

L'étude radiocristallographique du système LiF - InF₃ a permis de mettre en évidence deux composés de formules Li₃InF₆ et Li InF₄.

IV-2-1-1-1- Le composé Li₃InF₆

L'analyse thermique différentielle de Li₃InF₆ révèle deux pics de transformation situés respectivement à 415 ± 12°C et à 505 ± 10°C.

La variété de basse température, que nous appelons α, possède un spectre de diffraction X qu'il n'a pas été possible d'indexer, aucune isotypie n'ayant été relevée avec des phases de même formulation. Il est consigné au tableau IX.

Des trempes énergiques n'ont pas permis d'isoler la phase intermédiaire β. Seule la variété de haute température γ se conserve après un recuit prolongé au voisinage de la température de fusion, vers 640°C, suivi d'une trempe. Le spectre Debye-Scherrer est donné au tableau X.

Nous avons constaté de très grandes analogies entre ce spectre et ceux de Li₃AlF₆ α de J. H. BURNS, A. C. TENNISSEN et G. D. BRUNTON (63) et de Li₃FeF₆ β obtenu par A. TRESSAUD (64). Il n'a pas été possible cependant

TABLEAU IX

Li ₃ In F ₆ α			
d _{obs.} (Å)	I / I _o	d _{obs.} (Å)	I / I _o
4, 46	100	2, 230	42
4, 38	60	2, 172	10
4, 34	95	2, 125	28
3, 91	78	2, 102	35
3, 87	65	2, 024	14
3, 430	9	2, 010	16
3, 083	47	1, 943	23
3, 070	56	1, 918	1
2, 830	8	1, 897	1
2, 790	7	1, 871	1
2, 690	18	1, 850	1
2, 656	19	1, 777	23
2, 597	10	1, 754	23
2, 530	20	1, 748	40
2, 412	12	1, 736	27
2, 370	21	1, 694	2
2, 346	9	1, 667	5
2, 298	16	1, 648	13
2, 270	20	1, 624	2
2, 244	20	1, 612	20

TABLEAU X

$\text{Li}_3\text{InF}_6 \gamma$	
$d_{\text{obs.}}^{\circ}$ (Å)	I/I ₀
4,48	100
4,41	65
4,20	52
3,474	41
2,744	33
2,571	14
2,527	17
2,261	34
2,236	36
2,208	13
2,173	11
2,096	27
1,879	14
1,790	14
1,745	34
1,738	21
1,675	25
1,664	7
1,618	11
1,502	8
1,472	12

de l'indexer en toute rigueur dans le système orthorhombique.

La figure 14a représente le réseau d'octaèdres fluorés $(AlF_6)^{3-}$ dans Li_3AlF_6 α : au sein de ce réseau les atomes de lithium occupent des octaèdres très déformés de fluor. Il semble que dans le cas de Li_3InF_6 γ la taille plus élevée de l'ion In^{3+} occasionne une légère distorsion de la maille, entraînant ainsi une diminution de la symétrie.

Malgré certaines analogies nous n'avons pu rattacher le spectre X de α ou γ à celui de la phase signalée par J. E. ROBERTS et A. W. LAUBENGAYER (51) : ces auteurs l'obtenaient par synthèse directe après fusion mais ne précisaient pas le traitement thermique ultérieur.

IV-2-1-1-2- Le composé $LiInF_4$
.....⁴

Ce composé est obtenu après 15 heures de chauffe à 500°C. En l'absence d'isotypie le spectre Debye-Scherrer n'a pu être indexé (tableau XI).

Un pic de transformation est décelé à l'analyse thermique différentielle vers 505 \pm 10°C. Mais il n'a pas été possible de mettre en évidence la variété de haute température par trempe.

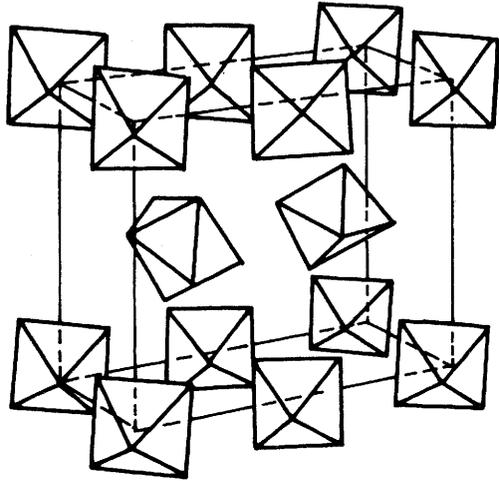
IV - 2 - 1 - 2 - Le système NaF - InF_3

L'étude radiocristallographique du système NaF - InF_3 a permis de mettre en évidence deux composés homologues de ceux du lithium : Na_3InF_6 et $NaInF_4$.

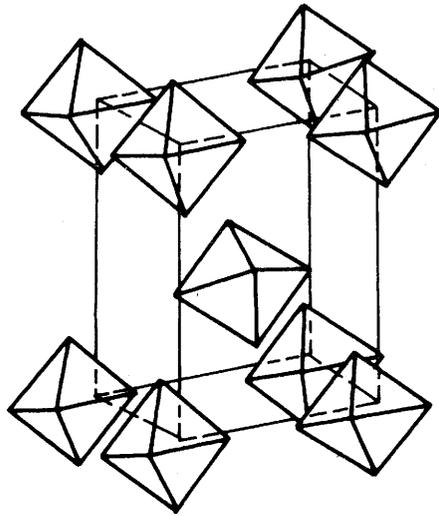
IV-2-1-2-1- Le composé Na_3InF_6
.....^{3...6}

Ce composé existe sous trois formes allotropiques, décelées à l'analyse thermique différentielle : les transformations se situent respectivement à 705 \pm 10°C et à 780 \pm 10°C.

Seule la variété de basse température α a pu être isolée, une trempe même très brutale ne permettant pas de conserver les deux autres variétés.



(a) $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \alpha$



(b) $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \alpha$

Fig. 14

TABLEAU XI

Li In F ₄			
d _{obs.} (Å)	I / I _o	d _{obs.} (Å)	I / I _o
5,88	21	1,920	25
4,40	13	1,896	3
3,79	65	1,846	4
3,297	100	1,731	18
3,021	52	1,718	12
2,933	4	1,648	11
2,525	15	1,606	5
2,488	8	1,596	5
2,374	3	1,581	1
2,292	10	1,569	2
2,230	15	1,552	15
2,203	15	1,538	6
2,167	14	1,506	20
2,105	5	1,497	14
2,014	21	1,482	2
1,955	9	1,467	8
1,938	15	1,444	18

La variété α est isotype de la cryolithe Na_3AlF_6 : elle cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{n}$, $\text{C}_{2\text{h}}^5$ (65). Le tableau XII permet de comparer les données cristallographiques relatives à ces deux phases.

TABLEAU XII

	Na_3AlF_6	$\text{Na}_3\text{InF}_6 \alpha$
Paramètres	$a = 5,46 \text{ \AA}$ $b = 5,61 \text{ \AA}$ $c = 7,80 \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ 11'$	$a = 5,643 \pm 0,006 \text{ \AA}$ $b = 5,844 \pm 0,006 \text{ \AA}$ $c = 8,190 \pm 0,008 \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ 52' \pm 20'$
$d_{\text{exp.}}$	2,90	$3,62 \pm 0,02$
Z	2 ($d_{\text{calc.}} = 2,95$)	2 ($d_{\text{calc.}} = 3,661$)

Le spectre Debye-Scherrer de $\text{Na}_3\text{InF}_6 \alpha$ est donné au tableau XIII. La figure 14b montre la disposition des octaèdres $(\text{InF}_6)^{3-}$ dans la maille cristalline.

Notons que $\text{Na}_3\text{FeF}_6 \alpha$ étudié récemment par A. TRESSAUD possède la même structure (64). Il est donc raisonnable de prévoir pour la variété de haute température de Na_3InF_6 une symétrie cubique comme dans le cas du fer.

IV-2-1-2-2- Le composé NaInF_4

Le spectre Debye-Scherrer a été indexé dans le système hexagonal par isotopie avec NaScF_4 étudié par R. E. THOMA et R. H. KARRAKER : les groupes d'espace possibles sont $\text{P}3_1 1 2$, D_3^3 ; $\text{P}3_2 1 2$, D_3^5 ; $\text{P}3_1 2 1$, D_3^4 et $\text{P}3_2 2 1$, D_3^6 (66) (tableau XIV). Les paramètres sont les suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 13,18 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c = 9,390 \pm 0,008 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

TABLEAU XIII

Na ₃ In F ₆ α							
h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀	h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀
011 - 011̄	4,757	4,75	100	031̄ - 031	1,895	1,895	12
1 0 1̄	4,679	4,67	47	1 2 3̄	1,887	1,887	20
1 0 1	4,614	4,62	46	1 2 3	1,874	1,872	11
002 - 002̄	4,094	4,09	54	2 1 3̄	1,872		
1 1 0	4,059	4,06	83	2 1 3	1,847	1,848	12
0 2 0	2,922	2,920	45	1 3 0	1,841	1,841	25
1 1 2̄	2,898	2,897	70	1 1 4̄	1,836	1,836	24
1 1 2	2,867	2,867	69	1 1 4	1,820	1,822	28
2 0 0	2,821	2,820	21	2 2 2	1,811	1,811	12
2 1 0	2,541	2,538	10	3 1 0	1,790	1,790	18
013 - 013̄	2,473	2,473	39	1 3 2̄	1,682	1,681	17
1 0 3̄	2,472						
1 0 3	2,445	2,443	20	024 - 024̄	1,677	1,677	40
2 1 1̄	2,436	2,435	35	1 3 2	1,676		
022 - 022̄	2,378	2,377	3	3 1 2̄	1,649	1,648	37
2 0 2	2,307	2,306	4	3 1 2	1,632	1,632	29
1 1 3	2,254	2,253	8	2 3 1̄	1,576	1,575	8
1 2 2̄	2,198	2,196	5	2 3 1	1,571	1,570	4
004 - 004̄	2,047	2,048	23	2 2 4̄	1,449	1,448	11
2 2 0	2,030	2,030	43	2 2 4	1,434	1,433	20

TABLEAU XIV

Na In F ₄							
h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I _o	h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I _o
1 1 0	6,590	6,59	24	214 - 124	2,062	2,060	3
1 1 1	5,394	5,39	62	034 - 304	1,998	1,995	19
1 1 2	3,824	3,83	30	3 3 2	1,989	1,986	11
0 3 0	3,804	3,80	14	413 - 143	1,949	1,947	15
0 3 1	3,526	3,523	18	2 2 4	1,912	1,912	43
2 2 0	3,295	3,299	2	060 - 600	1,902	1,899	39
1 2 2	3,177	3,176	2	250 - 520	1,828	1,827	2
0 0 3	3,130	3,133	40	1 1 5	1,806	1,808	3
2 2 1	3,109	3,105	100	251 - 521	1,794	1,791	8
032 - 302	2,956	2,953	13	252 - 522	1,703	1,702	17
1 1 3	2,827	2,828	8	162 - 612	1,632	1,632	15
2 2 2	2,697	2,694	25	2 2 5	1,631		
140 - 410	2,491	2,487	4	063 - 603	1,626	1,625	20
033 - 303	2,417	2,417	1	4 4 1	1,623	1,620	22
141 - 411	2,407	2,403	2	3 3 4	1,604	1,603	4
1 1 4	2,211	2,213	2	523 - 253	1,578	1,577	3
3 3 0	2,197	2,196	6	016 - 106	1,550	1,551	8
3 3 1	2,139	2,135	4				

La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 4,48 \pm 0,05$) implique 18 motifs NaInF_4 par maille ($d_{\text{calc.}} = 4,522$).

L'analyse thermique différentielle met en évidence une variété de haute température que nous n'avons pu isoler par trempe.

IV - 2 - 1 - 3 - Le système KF - InF_3

Quatre phases ont été isolées : K_3InF_6 , $\text{K}_5\text{In}_3\text{F}_{14}$, KInF_4 et KIn_2F_7 .

IV-2-1-3-1- La phase K_3InF_6
..... $3 \cdot 6$

Cette phase a été étudiée par H. BODE et E. VOSS qui ont déterminé une symétrie cubique avec un paramètre $a = 17,71 \text{ \AA}$ (50). Cette structure s'apparente à celle de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ (67) : les octaèdres isolés $(\text{InF}_6)^{3-}$ subissent une rotation autour de l'axe ternaire, ce qui entraîne un doublement du paramètre par rapport à la maille de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$.

La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 3,28 \pm 0,02$) est en bon accord avec la densité calculée pour 32 motifs par maille ($d_{\text{calc.}} = 3,301$).

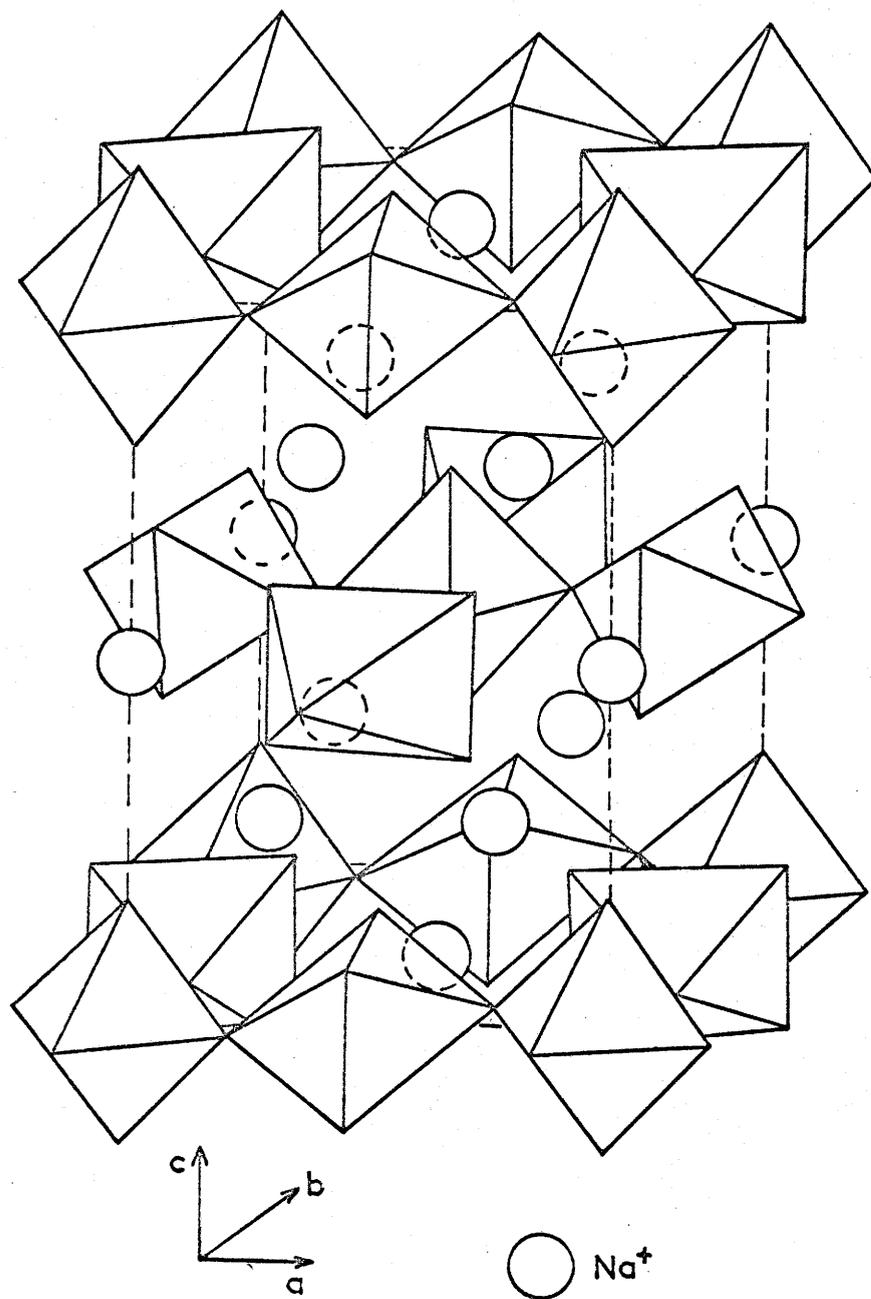
IV-2-1-3-2- La phase $\text{K}_5\text{In}_3\text{F}_{14}$
..... $5 \cdot 3 \cdot 14$

Plusieurs recuits à 600°C ont été nécessaires pour l'obtenir exempt de traces des phases voisines, particulièrement de K_3InF_6 .

Aucune phase de ce type n'avait jusqu'à présent été signalée dans un système KF - MeF_3 . Elle est isotype de la chiolithe $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ étudiée par C. BROSSET (68). Comme le montre la figure 15, dans cette structure les chaînes d'octaèdres $(\text{AlF}_6)^{3-}$ sont reliées entre elles par d'autres octaèdres qui jouent le rôle de ponts de manière à former des feuillets $(\text{Al}_3\text{F}_{14})_n^{5n-}$.

Il semble que la taille plus grande de l'indium permette d'insérer des ions potassium au sein de ces feuillets, qui ne sont susceptibles de contenir que du sodium dans le cas des composés fluorés de l'aluminium.

Nous avons indexé le spectre dans le système quadratique avec les paramètres :



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

Fig. 15

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 7,933 \pm 0,006 \text{ \AA} \\ c = 11,882 \pm 0,006 \text{ \AA} \end{array} \right. \quad (\text{tableau XV})$$

La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 3,60 \pm 0,02$) implique deux motifs $\text{K}_5\text{In}_3\text{F}_{14}$ par maille ($d_{\text{calc.}} = 3,581$).

IV-2-1-3-3- La phase KInF_4
.....4

Cette phase a pu être indexée dans le système orthorhombique avec des paramètres voisins de ceux de KFeF_4 dont le réseau comporte une succession alternée de plans $(\text{FeF}_4)_n^{n-}$ formés d'octaèdres à quatre sommets communs et de plans potassium (64). Le tableau XVI résume les données cristallographiques relatives à ces deux phases :

TABLEAU XVI

	K Fe F_4	K In F_4
Symétrie	orthorhombique C_{2v}^8 ou D_{2h}^9	orthorhombique
Paramètres	$a = 7,76 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $b = 7,59 \pm 0,02 \text{ \AA}$ $c = 12,30 \pm 0,05 \text{ \AA}$	$a = 7,930 \pm 0,008 \text{ \AA}$ $b = 7,760 \pm 0,008 \text{ \AA}$ $c = 12,57 \pm 0,01 \text{ \AA}$
$d_{\text{exp.}}$	$3,12 \pm 0,03$	$3,82 \pm 0,05$
Z	8 ($d_{\text{calc.}} = 3,134$)	8 ($d_{\text{calc.}} = 3,941$)

Nous n'avons pu retrouver cependant les mêmes règles d'extinction, remarque qui implique une structure légèrement différente de celle de KFeF_4 (tableau XVII).

IV-2-1-3-4-La phase KIn_2F_7
.....2.7

Cette phase est obtenue à 600°C. De nombreux recuits ont été nécessaires pour l'obtenir bien cristallisée. Aucune isotypie n'a pu être relevée. Le spectre Debye-Scherrer est consigné au tableau XVIII.

TABLEAU XV

$K_5 In_3 F_{14}$							
h k l	$d_{calc.}^{\circ} (\text{Å})$	$d_{obs.}^{\circ} (\text{Å})$	I / I ₀	h k l	$d_{calc.}^{\circ} (\text{Å})$	$d_{obs.}^{\circ} (\text{Å})$	I / I ₀
0 1 1	6,598	6,60	15	0 4 0	1,983	1,983	12
0 0 2	5,941	5,94	26	4 0 0			
1 1 0	5,609	5,61	6	1 4 1	1,899	1,899	2
1 1 2	4,079	4,08	6	4 1 1			
0 2 0	3,967	3,97	25	0 4 2	1,881	1,881	4
2 0 0							
1 2 0	3,548	3,547	5	1 4 2	1,830	1,830	2
2 1 0							
1 2 1	3,399	3,399	13	2 4 0	1,774	1,773	22
2 1 1							
0 2 2	3,299	3,299	100	4 2 0	1,700	1,699	20
2 0 2							
1 2 2	3,046	3,046	1	0 4 4	1,649	1,649	5
2 1 2							
0 0 4	2,970	2,971	17	2 4 3	1,619	1,618	3
2 2 0	2,805	2,803	22	4 2 3			
2 2 2	2,536	2,537	6	2 2 6	1,618	1,523	5
1 3 1	2,454	2,455	2	2 4 4			
3 1 1							
0 2 4	2,378	2,378	6	4 2 4	1,485	1,486	1
2 0 4							
1 3 2	2,311	2,310	3	0 0 8	1,436	1,436	26
3 1 2							
1 2 4	2,276	2,277	8	0 4 6	1,401	1,401	2
2 1 4							
2 3 0	2,200	2,199	3	4 0 6	1,321	1,321	8
3 2 0							
0 3 3	2,199	2,039	60	2 4 6	1,224	1,224	22
3 0 3							
2 2 4	2,039	2,039	60	1 5 6			
				5 1 6			

TABLEAU XVII

K In F ₄						
h	k	l	d _{calc.} (Å)		d _{obs.} (Å)	I / I ₀
0	0	2	6,285		6,28	69
2	0	0	3,965		3,96	30
0	2	0	3,880		3,88	100
1	2	0	3,485		3,484	11
1	2	1	3,358	}	3,353	85
2	0	2	3,353			
0	2	2	3,302		3,297	26
0	0	4	3,143		3,142	57
1	0	4	2,922		2,922	28
2	2	0	2,773		2,774	67
2	0	4	2,463		2,466	10
2	1	4	2,347		2,351	42
3	2	0	2,185		2,185	17
2	3	1	2,135		2,140	14
0	0	6	2,095		2,094	20
3	2	2	2,064		2,066	16
1	2	5	2,039		2,041	42
0	3	4	1,997		1,995	37
4	0	0	1,983		1,984	24
0	4	0	1,940	}	1,941	11
3	2	3	1,937			
4	0	2	1,891		1,891	9
1	4	0	1,884		1,884	39
0	4	2	1,854	}	1,852	32
2	0	6	1,852			
3	0	5	1,822		1,817	9
4	2	0	1,765		1,767	17
2	4	0	1,743		1,743	17
1	1	7	1,708		1,711	14
2	4	2	1,679	}	1,677	13
4	0	4	1,677			
3	0	6	1,642	}	1,641	38
2	3	5	1,641			
4	1	4	1,639	}		

TABLEAU XVIII

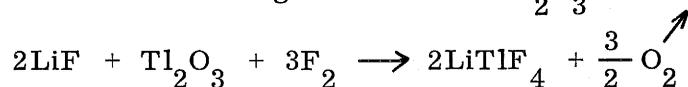
K In ₂ F ₇			
d _{obs.} (Å)	I / I _o	d _{obs.} (Å)	I / I _o
5,66	9	1,903	15
5,60	12	1,888	28
5,40	55	1,867	15
4,06	37	1,832	20
3,303	100	1,821	18
3,243	63	1,792	9
3,166	63	1,732	24
3,133	55	1,711	26
2,830	15	1,696	13
2,800	15	1,652	11
2,564	7	1,640	9
2,498	15	1,584	9
2,482	23	1,574	5
2,323	16	1,549	2
2,306	27	1,531	9
2,242	7	1,477	11
2,164	7	1,468	10
2,153	7	1,446	20
2,097	5	1,443	12
2,073	15	1,439	10
2,053	11	1,431	8
2,033	48	1,383	5
1,910	10	1,344	7

IV - 2 - 2 - Les systèmes MF - TlF₃

IV - 2 - 2 - 1 - Le système LiF - TlF₃

L'étude radiocristallographique du système LiF - InF₆ n'a permis d'isoler qu'une seule phase : LiTlF₄. Aucune phase de formule Li₃TlF₆ n'a pu être mise en évidence.

LiTlF₄ avait été isolée précédemment par R. HOPPE et C. HEBECKER par action du fluor sur LiTlO₂ à 450°C (58). Nous l'avons obtenue par action du fluor à 350°C sur un mélange de LiF et de Tl₂O₃ :



Le produit obtenu est soumis à un recuit de 24 heures à 400°C.

Nous avons retrouvé pour cette phase la symétrie quadratique annoncée par les auteurs précédents. Les paramètres sont les suivants :

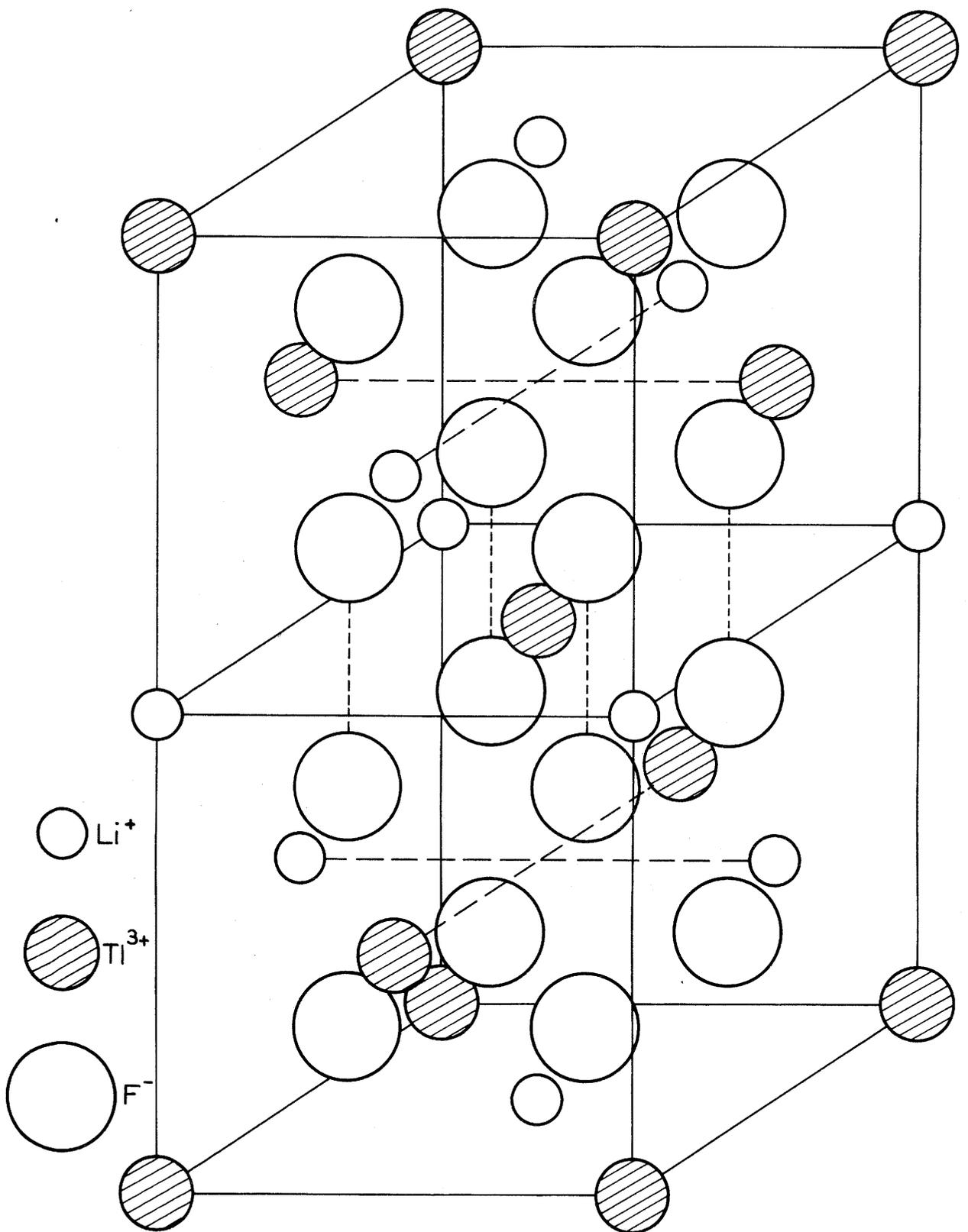
$$\left\{ \begin{array}{l} a = 5,118 \overset{+}{-} 0,003 \text{ \AA} \\ c = 10,63 \overset{+}{-} 0,01 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 6,80 \overset{+}{-} 0,05$) implique quatre motifs LiTlF₄ par maille ($d_{\text{calc.}} = 6,852$).

La figure 16 représente la maille de LiTlF₄ : elle correspond à une surstructure de la fluorine, le paramètre c étant approximativement le double de celui de CaF₂, avec une distribution ordonnée du lithium et du thallium parallèlement au plan x o y.

IV - 2 - 2 - 2 - Le système NaF - TlF₃

Toutes les réactions de préparation ont été réalisées à 350°C par action du fluor sur des mélanges de NaF et de Tl₂O₃. Des recuits de 24 heures à 500°C en tubes scellés d'or ont permis d'obtenir des produits bien cristallisés.



LiTiF_4 (d'après Hoppe)

Fig. 16

Cinq composés ont été obtenus. Trois d'entre eux répondent aux formules Na_3TlF_6 , $\text{Na}_3\text{Tl}_2\text{F}_9$ et $\text{Na}_5\text{Tl}_9\text{F}_{32}$, les deux autres sont des solutions solides de formule $\text{Na}_x\text{Tl}_{1-x}\text{F}_{3-2x}$.

IV-2-2-2-1 - Le composé Na_3TlF_6

Contrairement à son homologue de l'indium, ce composé n'existe que sous deux formes allotropiques, décelées à l'analyse thermique différentielle : la transformation se situe à $620 \pm 10^\circ\text{C}$.

Seule la variété α de basse température a pu être isolée, aucune trempe ne permettant de conserver l'autre variété.

La variété α est isotype de la cryolithe et de Na_3InF_6 . Nous avons pu l'indexer dans le système monoclinique avec un angle voisin de 90° (tableau XIX). Le tableau XX permet de comparer les données structurales des phases α de l'indium et du thallium.

TABLEAU XX

$\text{Na}_3\text{InF}_6 \alpha$	$\text{Na}_3\text{TlF}_6 \alpha$
$a = 5,643 \begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 0,006 \overset{\circ}{\text{A}}$	$a = 5,723 \begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 0,006 \overset{\circ}{\text{A}}$
$b = 5,844 \begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 0,006 \overset{\circ}{\text{A}}$	$b = 5,897 \begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 0,006 \overset{\circ}{\text{A}}$
$c = 8,190 \begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 0,008 \overset{\circ}{\text{A}}$	$c = 8,287 \begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 0,008 \overset{\circ}{\text{A}}$
$\beta = 90^\circ 52' \begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 20'$	$\beta = 90^\circ 42' \begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 20'$
$d_{\text{exp.}} = 3,62 \begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 0,02$	$d_{\text{exp.}} = 4,55 \begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} 0,02$
$Z = 2$	$Z = 2$
$(d_{\text{calc.}} = 3,661)$	$(d_{\text{calc.}} = 4,600)$

Comme dans le cas de Na_3InF_6 il est raisonnable de supposer que la variété de haute température est une variété cubique de type $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ (67) comme $\text{Na}_3\text{FeF}_6 \beta$ (64).

TABLEAU XIX

Na ₃ Tl F ₆ α							
h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀	h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀
01 $\bar{1}$ - 011	4,805	4,81	100	2 1 3	1,873	1,873	11
1 0 $\bar{1}$	4,736	4,74	60	1 3 $\bar{0}$	1,859	1,858	30
$\bar{1}$ 0 1	4,682	4,68	54	2 2 $\bar{2}$	1,846	1,846	10
002 - 002	4,143	4,15	50	1 1 4	1,843	1,843	14
1 1 0	4,107	4,11	85	2 2 $\bar{2}$	1,833	1,833	11
0 2 $\bar{0}$	2,948	2,949	30	1 3 1	1,816	1,815	16
1 1 $\bar{2}$	2,930	2,931	80	3 1 $\bar{0}$	1,815		
1 1 $\bar{2}$	2,904	2,904	60	$\bar{1}$ 3 2	1,699	1,699	13
2 0 0	2,861	2,861	24	024 - 024	1,695	1,694	24
1 2 0	2,621	2,621	4	1 3 $\bar{2}$	1,694		
2 1 $\bar{0}$	2,574	2,573	2	3 1 $\bar{2}$	1,670	1,670	22
$\bar{1}$ 2 $\bar{1}$	2,503	2,503	60	312 - 22 $\bar{3}$	1,655	1,654	16
013 - 013	2,501			320 - 03 $\bar{3}$	1,602	1,601	3
1 0 $\bar{3}$	2,476	2,473	22	1 0 $\bar{5}$	1,597	1,597	6
2 1 $\bar{1}$	2,466	2,467	40	2 3 1	1,592	1,592	6
$\bar{2}$ 1 1	2,451	2,450	12	2 3 1	1,588	1,588	7
022 - 022	2,402	2,402	14	1 0 $\bar{5}$	1,587		
2 0 2	2,368	2,367	9	3 2 1	1,575	1,575	3
2 0 2	2,341	2,342	9	3 2 1	1,569	1,569	4
1 1 $\bar{3}$	2,283	2,282	3	3 0 3	1,561	1,560	1
$\bar{1}$ 2 $\bar{2}$	2,221	2,221	4	0 4 $\bar{0}$	1,474	1,474	2
004 - 004	2,072	2,072	25	$\bar{2}$ 2 4	1,465	1,465	7
2 2 0	2,053	2,054	30	041 - 041	1,451	1,451	6
$\bar{2}$ 1 1	1,989	1,989	2	4 0 0	1,431	1,431	4
031 - 031	1,913	1,912	8	1 4 $\bar{1}$	1,406	1,405	4
1 2 3	1,907	1,907	14	1 2 $\bar{5}$	1,404		
1 2 3	1,896	1,896	12	2 3 3	1,402	1,402	6

IV -2-2-2-2 - La phase $\text{Na}_3\text{Tl}_2\text{F}_9$

Le spectre X de cette phase comporte un très grand nombre de raies dont les plus fortes correspondent à celles de la fluorine (tableau XXI). Mais le dédoublement des raies fortes et l'existence de nombreuses raies de surstructure, d'intensité parfois importante, semblent impliquer une distorsion du réseau et une maille multiple. Les essais d'indexation que nous avons entrepris dans ce sens n'ont pas abouti.

IV-2-2-2-3- Les solutions solides de composition $\text{Na}_x\text{Tl}_{1-x}\text{F}_{3-2x}$ ($x \neq 0,50$)

La phase NaTlF_4 a été préparée pour la première fois par R. HOPPE et C. HEBECKER par action du fluor sur NaTiO_2 (58).

Nous l'avons également obtenue par fluoration d'un mélange $2\text{NaF} + \text{Tl}_2\text{O}_3$ à 350°C suivie d'un recuit de 24 heures à 500°C en tube scellé d'or.

Cette phase cristallise dans le système cubique de type fluorine. La valeur du paramètre : $a = 5,451 \overset{\circ}{\pm} 0,003 \text{ \AA}$ est très voisine de celle des auteurs précédents ($a = 5,447 \overset{\circ}{\text{ \AA}}$) qui obtenaient une densité de 5,85. La valeur que nous mesurons ($d_{\text{exp.}} = 6,24 \overset{\circ}{\pm} 0,02$) est en meilleur accord avec la densité théorique ($d_{\text{calc.}} = 6,222$) : elle implique quatre motifs $(\text{Na}_{0,5}\text{Tl}_{0,5})\text{F}_2$ par maille. L'absence de l'ordre observé pour LiTlF_4 résulte sans doute de la proximité des rayons ioniques du sodium et du thallium.

Lorsque nous augmentons le taux en NaF ou en TlF_3 par rapport à la composition moyenne NaTlF_4 , nous n'observons pas de variation de structure. Le paramètre de la maille fluorine passe de $5,424 \overset{\circ}{\pm} 0,003 \text{ \AA}$ pour la composition $1,30 \text{ NaF} + 1 \text{ TlF}_3$ à $5,472 \overset{\circ}{\pm} 0,003 \text{ \AA}$ pour la composition $1 \text{ NaF} + 1,35 \text{ TlF}_3$; ces compositions sont les limites du domaine d'existence de la solution solide lorsque les réactions sont effectuées à 500°C . Nous avons noté que ce domaine s'élargissait pour une température croissante. La figure 17 représente la variation du paramètre de la maille fluorine en fonction de la composition de la solution solide $\text{Na}_x\text{Tl}_{1-x}\text{F}_{3-2x}$.

TABLEAU XXI

$\text{Na}_3 \text{Tl}_2 \text{F}_9$			
$d_{\text{obs.}}^{\circ}$ (Å)	I / I _o	$d_{\text{obs.}}^{\circ}$ (Å)	I / I _o
8,16	9	2,320	3
6,29	24	2,259	4
5,83	22	2,240	7
5,59	15	2,221	8
5,50	6	2,195	3
4,80	25	2,184	4
4,47	9	2,150	6
4,08	10	2,121	6
3,97	13	2,103	6
3,87	24	2,099	5
3,78	3	2,028	5
3,68	22	2,023	6
3,61	12	2,016	6
3,53	14	2,011	5
3,394	15	1,984	4
3,307	13	1,977	4
3,131	100	1,949	5
3,104	38	1,917	42
3,058	2	1,909	25
2,831	1	1,902	13
2,800	7	1,830	3
2,701	25	1,807	4
2,682	3	1,740	3
2,588	6	1,737	6
2,566	5	1,681	2
2,547	2	1,634	20
2,517	2	1,628	14
2,490	3	1,623	8
2,460	2	1,597	2
2,362	5	1,565	5

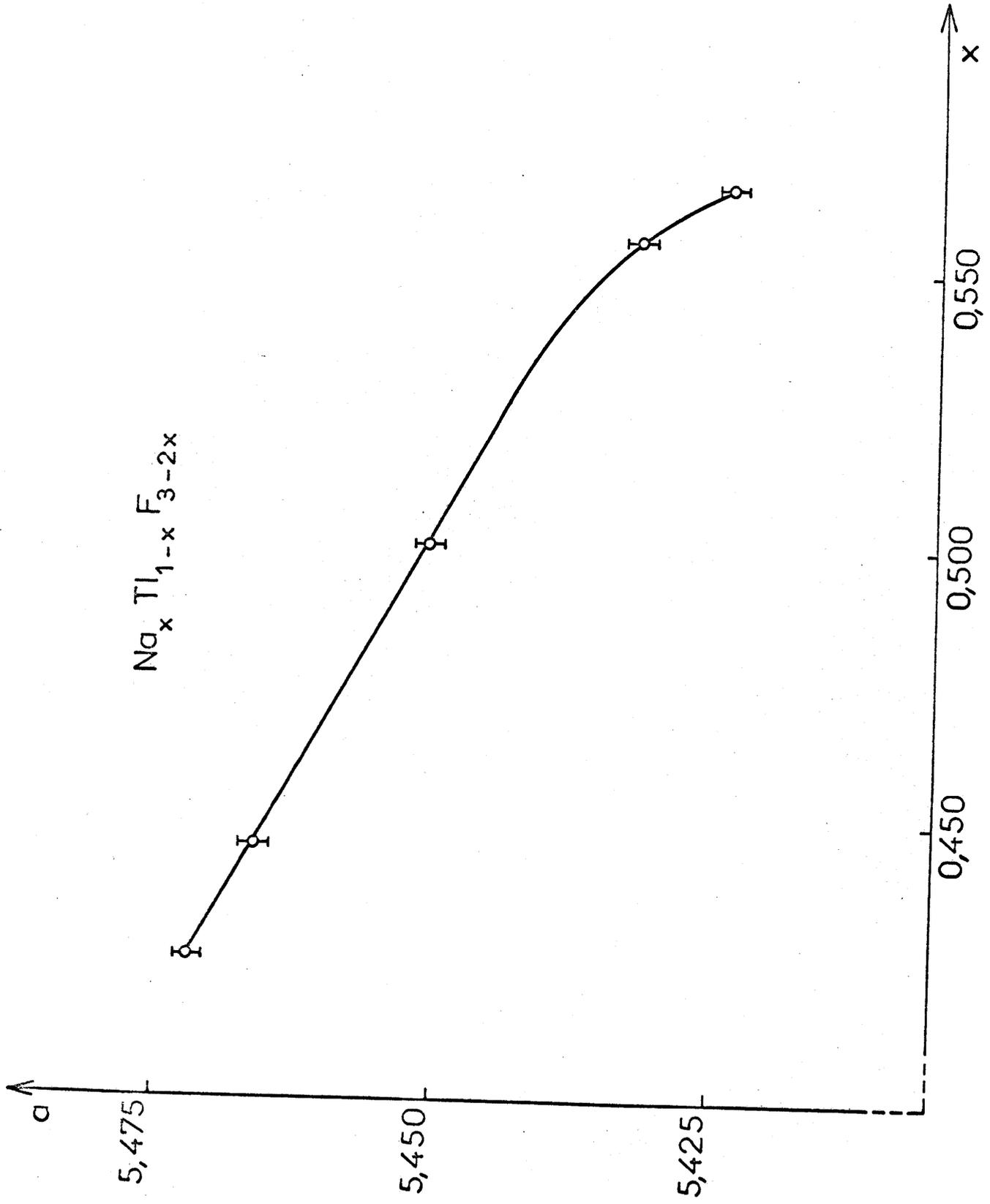
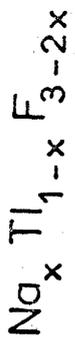


Fig. 17

Deux types de mécanismes sont susceptibles de rendre compte de ces solutions solides : le premier correspondrait à une insertion ou à un défaut d'anions dans le réseau cationique de $\text{Na}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{F}_2$, le second au maintien du réseau anionique, les cations se trouvant soit en excès soit en défaut par rapport à la structure fluorine. Suivant le cas envisagé la solution solide pourrait alors se formuler :

$$1 - (\text{Na}_x \text{Tl}_{1-x}) \text{F}_{3-2x}$$

$$2 - (\text{Na}_y \text{Tl}_{\frac{2-y}{3}}) \text{F}_2$$

Dans ces conditions les formules structurales seraient les suivantes, aux limites de la solution solide observée à 500°C :

$$1 \quad \left\{ \begin{array}{l} 4 \left[(\text{Na}_{0,565} \text{Tl}_{0,435}) \text{F}_{1,87} \right] \\ 4 \left[(\text{Na}_{0,425} \text{Tl}_{0,575}) \text{F}_{2,15} \right] \end{array} \right.$$

$$2 \quad \left\{ \begin{array}{l} 4 \left[(\text{Na}_{0,605} \text{Tl}_{0,465}) \text{F}_2 \right] \\ 4 \left[(\text{Na}_{0,395} \text{Tl}_{0,535}) \text{F}_2 \right] \end{array} \right.$$

Nous avons mesuré les densités des deux phases limites. La comparaison avec les valeurs théoriques correspondant aux formulations précédentes est donnée au tableau XXII.

TABLEAU XXII

	$1,30\text{NaF} + 1\text{TlF}_3$	NaTlF_4	$1\text{NaF} + 1,35\text{TlF}_3$
Hypothèse 1	5,72	6,22	6,82
Hypothèse 2	6,12	6,22	6,34
$d_{\text{exp.}} \quad (\pm 0,02)$	5,73	6,24	6,80

De toute évidence c'est la première hypothèse qu'il faut retenir : défaut d'anions pour les phases riches en sodium, insertion anionique au contraire pour les phases riches en thallium.

Ce résultat n'est pas surprenant : certaines phases dont la structure dérive de la fluorine possèdent en effet des lacunes anioniques : c'est le cas des phases M_2O_3 à structure bixbyite. Nos solutions solides semblent

différer cependant des phases à structure bixbyite et de leurs homologues au sein desquelles les lacunes sont ordonnées. L'absence de raies de surstructure, dans la mesure où un spectre Debye-Scherrer est suffisamment probant, implique dans le cas des phases $\text{Na}_x\text{Tl}_{1-x}\text{F}_{3-2x}$ une distribution statistique des lacunes.

Une insertion anionique est tout aussi courante dans ce type de structure : les anions supplémentaires se placent dans les sites de coordination octaédrique du sous-réseau cationique de la maille fluorine idéale. C'est le cas par exemple des solutions solides que donnent les fluorures de terres rares aux degrés d'oxydation +II et +III ($\text{SmF}_2 - \text{SmF}_3$) (69) ; ce mécanisme a également été explicité par J.A.A. KETELAAR et P.J.H. WILLEMS (70).

IV-2-2-2-4 - La phase $\text{Na}_5\text{Tl}_9\text{F}_{32}$

De nombreuses phases de ce type ont été mises en évidence dans les systèmes $\text{NaF} - \text{YF}_3$ et $\text{NaF} - \text{LnF}_3$ (71, 72) : elles possèdent toutes une symétrie cubique de type fluorine à haute température. Une transformation se produit à température plus basse dans le cas des phases contenant des lanthanides de faible rayon ionique (du dysprosium au lutétium) : cette transformation conduit à une structure ordonnée avec passage à une symétrie orthorhombique avec les paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_{\text{orth}} = \sqrt{2} \ c_{\text{cub.}} \\ b_{\text{orth}} = 5\sqrt{2} \ c_{\text{cub.}} \\ c_{\text{orth}} = c_{\text{cub.}} \end{array} \right.$$

Nous n'avons jamais observé de variété de haute température. Le spectre Debye-Scherrer de la phase obtenue comporte un très grand nombre de raies de diffraction dont la plupart possèdent une intensité très faible. Les raies les plus fortes correspondent à la structure fluorine. Nous sommes donc certainement en présence d'une surstructure d'un réseau de type fluorine, comparable à celle observée pour les phases de basse température des composés lanthanidiques.

Aucune indexation du spectre n'a cependant pu être mise en évidence (tableau XXIII).

IV-2-2-2-5 - La phase $\text{Na}_y \text{Tl}_{1-y} \text{F}_{3-2y}$ ($0,12 \leq y \leq 0,14$)

Pour des rapports molaires $\frac{\text{TlF}_3}{\text{NaF}} > 1,8$ la phase $\text{Na}_5 \text{Tl}_9 \text{F}_{32}$ coexiste avec une autre phase comportant un petit domaine d'existence. Le domaine monophasé correspond à des rapports $6,1 \leq \frac{\text{TlF}_3}{\text{NaF}} \leq 7,3$.

La figure 18 montre que cette phase possède de grandes analogies avec $\text{UO}_3 \alpha$ dont la structure a été déterminée par W. H. ZACHARIASEN (73) : chaque cation y est entouré de huit anions, dont deux plus proches constituant des chaînes cation-anion-cation, et six plus éloignés. Elle répond donc à la formule structurale $\text{Na}_y \text{Tl}_{1-y} \text{F}_{3-2y}$ ($0,12 \leq y \leq 0,14$).

Mais la présence de raies de surstructure implique soit une distorsion de la maille hexagonale soit l'existence d'une maille multiple. Des essais effectués dans ce sens n'ont pas cependant permis d'indexer le spectre X de $\text{Na}_{0,14} \text{Tl}_{0,86} \text{F}_{2,72}$ qui est donné au tableau XXIV.

Des cinq composés obtenus lors de l'étude du système $\text{NaF} - \text{TlF}_3$ un seul, le plus riche en sodium, semble donc comporter des octaèdres $(\text{TlF}_6)^{3-}$ relativement réguliers, dans les quatre autres la coordinence du thallium est supérieure à six.

IV - 2 - 2 - 3 - Le système $\text{KF} - \text{TlF}_3$

Comme dans le cas du sodium, les réactions de préparation ont été effectuées par action à 350°C du fluor sur des mélanges de fluorure de potassium et d'oxyde de thallium, suivie de recuits en tubes scellés d'or à des températures appropriées. Plusieurs phases nouvelles ont ainsi pu être mises en évidence : $\text{K}_3 \text{TlF}_6$, $\text{K}_5 \text{Tl}_3 \text{F}_{14}$, KTlF_4 , $\text{KTl}_2 \text{F}_7$, $\text{K}_2 \text{Tl}_7 \text{F}_{23}$.

IV-2-2-3-1 - La phase $\text{K}_3 \text{TlF}_6$

Cette phase, déjà caractérisée par H. BODE et E. VOSS cristallise dans le système cubique avec un paramètre $a = 17,86 \text{ \AA}$ (48). La densité mesu-

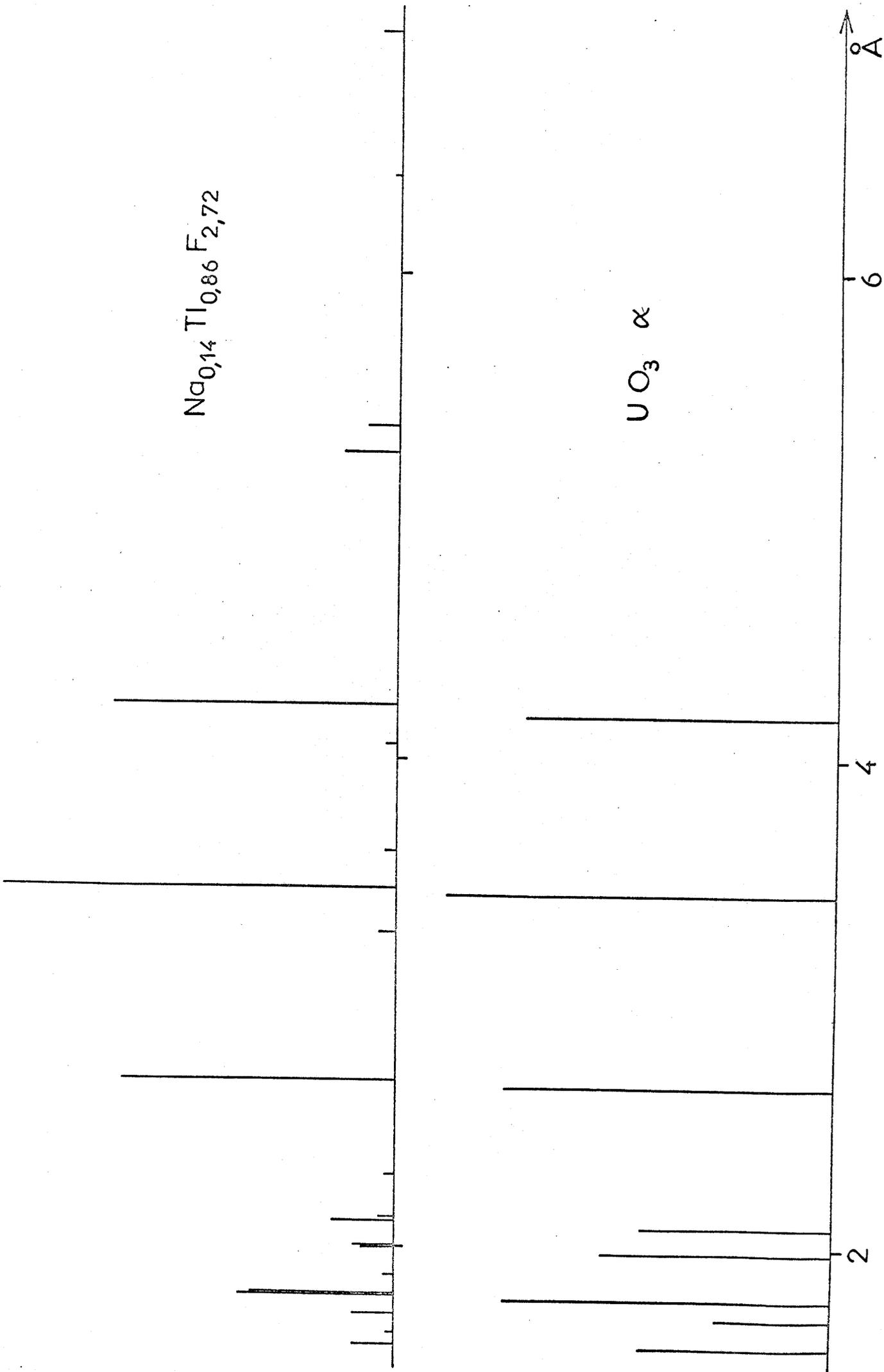


Fig. 18

TABLEAU XXIII

$\text{Na}_5 \text{Tl}_9 \text{F}_{32}$			
$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	I / I_0	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	I / I_0
8,74	1	2,460	3
8,11	1	2,410	2
7,54	4	2,365	2
6,74	12	2,314	2
6,54	6	2,265	1
6,08	2	2,232	1
5,90	3	2,210	2
5,09	2	2,173	3
4,67	2	2,139	3
4,50	6	2,107	2
4,46	14	2,056	2
4,40	6	2,021	2
4,37	3	1,953	8
4,27	9	1,948	11
4,21	5	1,944	12
4,14	3	1,939	11
4,05	6	1,935	10
3,97	2	1,917	13
3,89	1	1,860	1
3,73	2	1,855	1
3,65	5	1,827	2
3,472	7	1,801	1
3,398	2	1,754	3
3,323	1	1,677	5
3,184	33	1,673	7
3,164	100	1,668	12
2,914	2	1,652	5
2,780	15	1,647	10
2,723	28	1,641	12
2,632	3	1,593	2
2,598	1	1,582	4
2,516	1		

TABLEAU XXIV

$\text{Na}_{0,14} \quad \text{Tl}_{0,86} \quad \text{F}_{2,72}$			
$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	I/I_0	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	I/I_0
7,23	7	2,108	16
6,99	5	2,006	11
6,40	1	2,002	9
5,37	8	1,891	3
5,26	14	1,808	37
4,22	72	1,803	40
4,06	3	1,734	10
3,62	3	1,653	2
3,474	100	1,603	11
3,290	4	1,451	3
2,680	70	1,339	5
2,295	2	1,302	2
2,117	4		

rée ($d_{\text{exp.}} = 3,96 \pm 0,05$) implique 32 motifs K_3TlF_6 par maille ($d_{\text{calc.}} = 4,053$).

Cette phase est isotype de K_3InF_6 .

IV-2-2-3-2 - La phase $\text{K}_5\text{Tl}_3\text{F}_{14}$
5.3.14

Comme dans le cas de la phase homologue de l'indium plusieurs recuits à 550°C se sont avérés nécessaires pour l'obtenir exempte de traces des phases voisines, particulièrement de K_3TlF_6 .

Elle est isotype de $\text{K}_5\text{In}_3\text{F}_{14}$. C'est donc la seconde phase de type chiolithe obtenue avec le potassium, dont la présence semble donc bien être liée à celle d'un ion trivalent de grande taille.

Le tableau XXV rassemble les données cristallographiques de ces deux phases et de la chiolithe.

TABLEAU XXV

	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	$\text{K}_5\text{In}_3\text{F}_{14}$	$\text{K}_5\text{Tl}_3\text{F}_{14}$
Symétrie	quadratique	quadratique	quadratique
Paramètres	$a = 7,01 \text{ \AA}$ $c = 10,41 \text{ \AA}$	$a = 7,933 \pm 0,006 \text{ \AA}$ $c = 11,882 \pm 0,008 \text{ \AA}$	$a = 8,122 \pm 0,006 \text{ \AA}$ $c = 11,802 \pm 0,008 \text{ \AA}$
$d_{\text{exp.}}$	2,96	$3,60 \pm 0,02$	$4,60 \pm 0,02$
Z	2 ($d_{\text{calc.}} = 2,998$)	2 ($d_{\text{calc.}} = 3,581$)	2 ($d_{\text{calc.}} = 4,584$)

Le groupe d'espace de $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ est $P 4 / mnc, D_{4h}^6$ (68) ; celui de son homologue du fer $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$ étudié par K. KNOX et S. GELLER serait $P 4_2 2_1 2, D_4^6$ (74). Les extinctions observées sont compatibles avec chacun de ces groupes. Le spectre Debye-Scherrer de $\text{K}_5\text{Tl}_3\text{F}_{14}$ est consigné au tableau XXVI.

IV-2-2-3-3 - Le composé KTlF_6
4

Ce composé, isolé après deux recuits de 12 heures à 500°C, fond à $570 \pm 10^\circ\text{C}$. Aucune isotypie n'ayant été relevée avec des phases de même for-

TABLEAU XXVI

$K_5 Tl_3 F_{14}$							
h k l	$d_{calc.} (\text{Å})$	$d_{obs.} (\text{Å})$	I / I ₀	h k l	$d_{calc.} (\text{Å})$	$d_{obs.} (\text{Å})$	I / I ₀
0 1 1	6,691	6,69	21	2 2 4	2,059	2,057	25
0 0 2	5,901	5,90	40	0 4 0	2,030	2,031	7
1 1 0	5,743	5,74	7	4 0 0			
1 1 2	4,116	4,12	7	0 0 6	1,967	1,967	1
0 2 0	4,061	4,06	39	1 4 1	1,943	1,941	6
2 0 0							
0 1 3	3,541	3,541	4	3 3 0	1,914	1,915	10
1 0 3				3 3 2	1,821	1,821	7
1 2 1	3,472	3,471	14	0 2 6	1,770	1,769	14
2 1 1				2 0 6			
0 2 2	3,345	3,346	100	2 4 2	1,736	1,734	16
2 0 2				4 2 2			
0 0 4	2,950	2,951	13	0 4 4	1,673	1,674	8
2 2 0	2,872	2,870	25	4 0 4			
1 2 3	2,669	2,667	1	3 4 0	1,624	1,624	5
2 1 3				4 3 0			
1 1 4	2,624	2,623	1	2 2 6	1,623		
2 2 2	2,582	2,582	18	3 3 4	1,606	1,606	2
1 3 1	2,510	2,509	2	1 3 6	1,562	1,561	1
3 1 1				3 1 6			
0 2 4	2,387	2,387	10	2 4 4	1,547	1,547	9
2 0 4				4 2 4			
1 3 2	2,355	2,355	4	1 2 7	1,529	1,528	1
3 1 2				2 1 7			
1 2 4	2,290	2,288	3	1 4 5	1,512	1,512	1
2 1 4				4 1 5			
0 1 5	2,267	2,266	3	2 5 1	1,496	1,496	3
1 0 5				5 2 1			
2 3 1	2,213	2,211	7	0 0 8	1,475	1,475	5
3 2 1							

mulation, il n'a pas été possible d'indexer le spectre X (tableau XXVII).

L'analyse thermique différentielle nous a permis de déceler une amorce de transformation vers $540 \pm 20^\circ\text{C}$. L'épaule obtenue à proximité immédiate du pic de fusion pourrait correspondre à l'existence d'une variété de haute température que nous n'avons pu toutefois mettre en évidence par trempe.

IV-2-2-3-4 - Le composé KTl_2F_7
2.7

Ce composé est obtenu après recuit de 10 heures à 500°C . En l'absence d'isotypie le spectre Debye-Scherrer n'a pu être indexé : il est consigné au tableau XXVIII. Il possède d'incontestables analogies avec celui de KIn_2F_7 .

Une grande partie de l'indium peut d'ailleurs être remplacée par le thallium dans KIn_2F_7 : le taux de la solution solide dépasse 50 % à 500°C .

Comme pour KTlF_4 l'analyse thermique différentielle laisse apparaître un épaulement vers $560 \pm 25^\circ\text{C}$: celui-ci pourrait être dû à l'existence d'une variété de haute température. Effectivement des recuits suivis de trempes ont permis de mettre en évidence sur le spectre X de nouvelles raies de diffraction : mais la variété de basse température est toujours prépondérante dans le produit trempé.

IV-2-2-3-5 - Le composé $\text{K}_x\text{Tl}_{1-y}\text{F}_{3-2y}$
2.7.23

Ce composé existe sous trois formes allotropiques décelées à l'analyse thermique différentielle : les transformations se situent respectivement à $490 \pm 10^\circ\text{C}$ et à $560 \pm 10^\circ\text{C}$. Quelle que soit la température de réaction la phase obtenue est toujours la phase α de basse température dont le spectre Debye-Scherrer est donné au tableau XXIX.

Ce spectre présente certaines analogies avec celui de la phase la plus riche en thallium dans le système $\text{NaF} - \text{TlF}_3$, celle de formule $\text{Na}_y\text{Tl}_{1-y}\text{F}_{3-2y}$ ($0,12 \leq x \leq 0,14$), comme le montre la figure 19. Les raies les plus intenses correspondent ainsi à celles de $\text{UO}_3 \alpha$ étudié par W. H. ZACHARIASEN (73). Nous pouvons donc formuler la phase α de basse température : $\text{K}_{0,22}\text{Tl}_{0,78}\text{F}_{2,56}$.

TABLEAU XXVII

K Tl F ₄			
d _{obs.} (Å)	I / I ₀	d _{obs.} (Å)	I / I ₀
6,95	25	1,928	2
5,74	72	1,894	8
4,10	36	1,802	6
4,01	12	1,754	18
3,73	21	1,726	36
3,385	40	1,712	26
3,288	100	1,692	10
3,149	16	1,675	4
3,043	7	1,643	18
2,867	55	1,607	5
2,627	6	1,574	10
2,587	2	1,521	9
2,542	4	1,499	4
2,384	7	1,453	4
2,333	8	1,434	11
2,258	7	1,423	5
2,144	4	1,398	2
2,107	17	1,338	8
2,075	22	1,320	5
2,049	44	1,302	12
2,006	34	1,271	10
1,949	4		

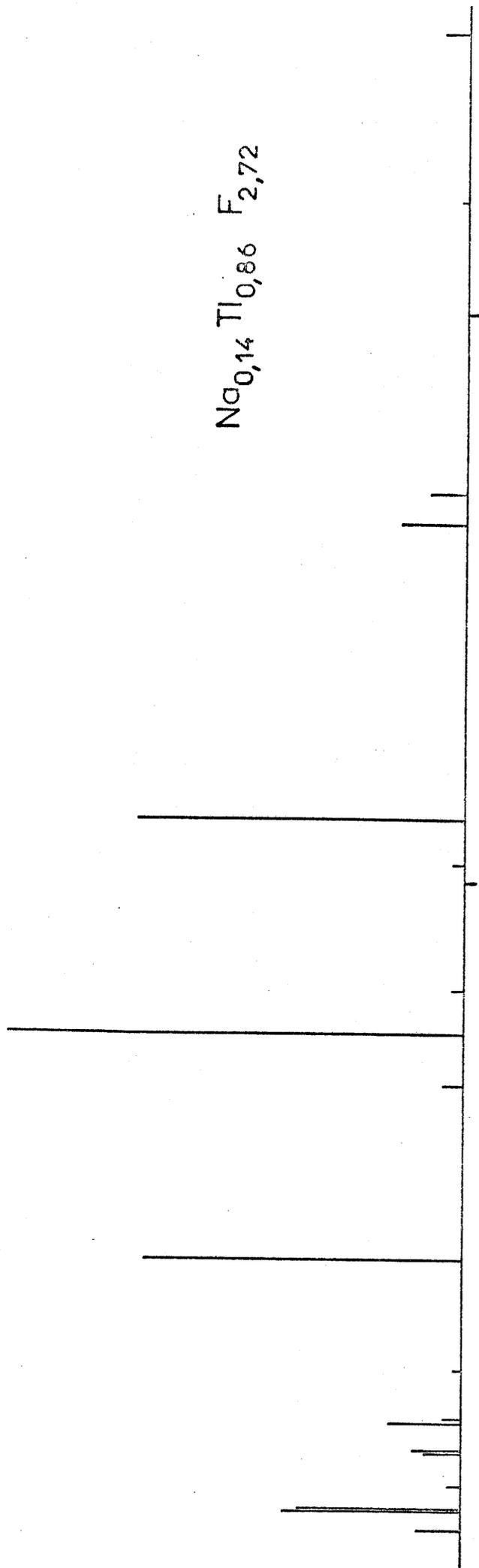
TABLEAU XXVIII

K Tl ₂ F ₇			
d _{obs.} (Å)	I / I _o	d _{obs.} (Å)	I / I _o
5,89	13	1,954	3
5,54	78	1,902	8
4,57	8	1,896	30
4,05	60	1,845	10
3,328	100	1,835	7
3,269	75	1,764	6
3,138	18	1,729	22
2,940	14	1,701	14
2,768	6	1,679	22
2,618	6	1,667	2
2,570	38	1,662	7
2,481	22	1,637	2
2,426	3	1,623	6
2,380	16	1,538	6
2,344	1	1,507	8
2,286	18	1,489	5
2,145	15	1,473	4
2,125	7	1,463	4
2,060	1	1,408	5
2,025	18	1,364	7
1,995	15	1,352	1
1,960	11	1,310	2

TABLEAU XXIX

K ₂ Tl ₇ F ₂₃			
d _{obs.} (Å)	I / I _o	d _{obs.} (Å)	I / I _o
7,99	15	2,092	4
6,52	18	2,072	30
6,04	4	2,054	10
5,04	40	2,006	9
4,14	95	1,987	14
3,98	6	1,916	10
3,68	16	1,904	31
3,496	21	1,862	10
3,393	100	1,840	24
3,255	45	1,805	12
3,201	55	1,791	18
3,013	4	1,767	48
2,917	5	1,747	18
2,868	10	1,729	35
2,772	3	1,696	16
2,651	15	1,633	4
2,626	70	1,627	3
2,559	28	1,617	3
2,525	10	1,569	10
2,436	10	1,554	2
2,232	14	1,543	5
2,148	18	1,507	4

$\text{Na}_{0,14} \text{Tl}_{0,86} \text{F}_{2,72}$



$\text{K}_{0,22} \text{Tl}_{0,78} \text{F}_{2,56}$

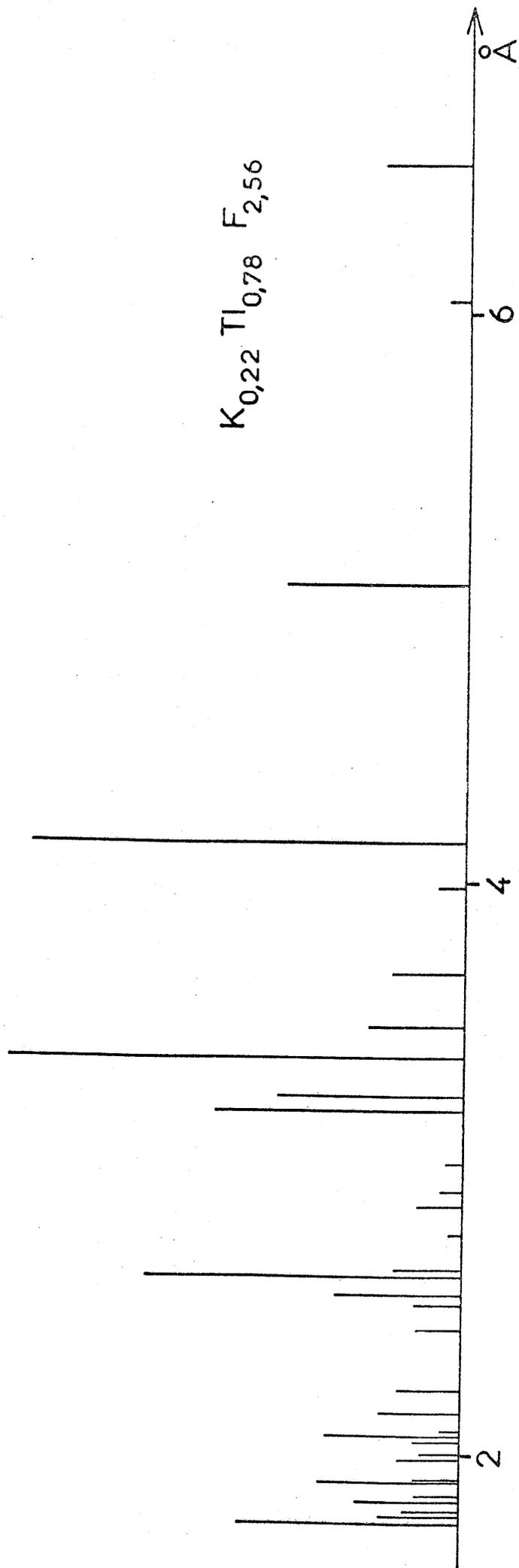


Fig. 19

Mais la présence de nombreuses raies impose l'existence d'une maille plus complexe. Des essais réitérés effectués dans l'hypothèse d'une symétrie orthorhombique au moyen des transformations :

$$\left. \begin{array}{l} a_{\text{orth.}} \neq \sqrt{3} a_{\text{hex.}} \\ b_{\text{orth.}} \neq a_{\text{hex.}} \\ c_{\text{orth.}} \neq c_{\text{hex.}} \end{array} \right\}$$

n'ont pas permis d'indexer le spectre X. Il en était de même avec les transformations (a_{orth} ; $3 b_{\text{orth}}$; c_{orth}) correspondant aux paramètres de U_3O_8 (75, 76).

IV - 2 - 3 - Conclusions

La figure 20 permet de comparer les résultats relatifs à l'étude des systèmes MF - MF_3 et MF - TiF_3 à ceux obtenus par J. CHASSAING dans le cas du gallium (M = Li, Na, K) (57).

IV - 2 - 3 - 1 - Les systèmes LiF - MeF_3

Li_3GaF_6 et Li_3InF_6 ont été isolés, mais aucune phase Li_3TiF_6 n'a été mise en évidence. En revanche, s'il existe des phases $LiInF_4$ et $LiTiF_4$, aucun composé homologue ne semble avoir pu être obtenu dans le cas du gallium. Il n'existe pas de phase pour laquelle le rapport $\frac{Me^{3+}}{Li^+}$ soit supérieur à 1.

Cette propriété est en fait courante pour les systèmes LiF - MeF_3 . Lorsque le cation Me^{3+} est de petite taille (Me = Al, Cr, Fe, Ga) les seuls composés signalés répondent à la formulation Li_3MeF_6 (63, 77, 64, 59), à l'exception peut-être du système relatif à l'aluminium (78). Par contre lorsque la taille du cation Me^{3+} augmente, seul apparaît le composé $LiMeF_4$: c'est le cas par exemple du système LiF - YF_3 , pour lequel n'a pu être isolé que $LiYF_4$ (79) (80).

Le rayon de l'ion In^{3+} est intermédiaire entre ceux des ions trivalentes de la première série des éléments de transition et celui de l'yttrium : suffisamment important pour permettre la synthèse de $LiInF_4$, il est encore assez petit pour qu'on puisse obtenir Li_3InF_6 , bien qu'on note déjà pour cette dernière phase une distorsion structurale, par rapport à $Li_3AlF_6 \propto$ ou $Li_3FeF_6 \beta$.

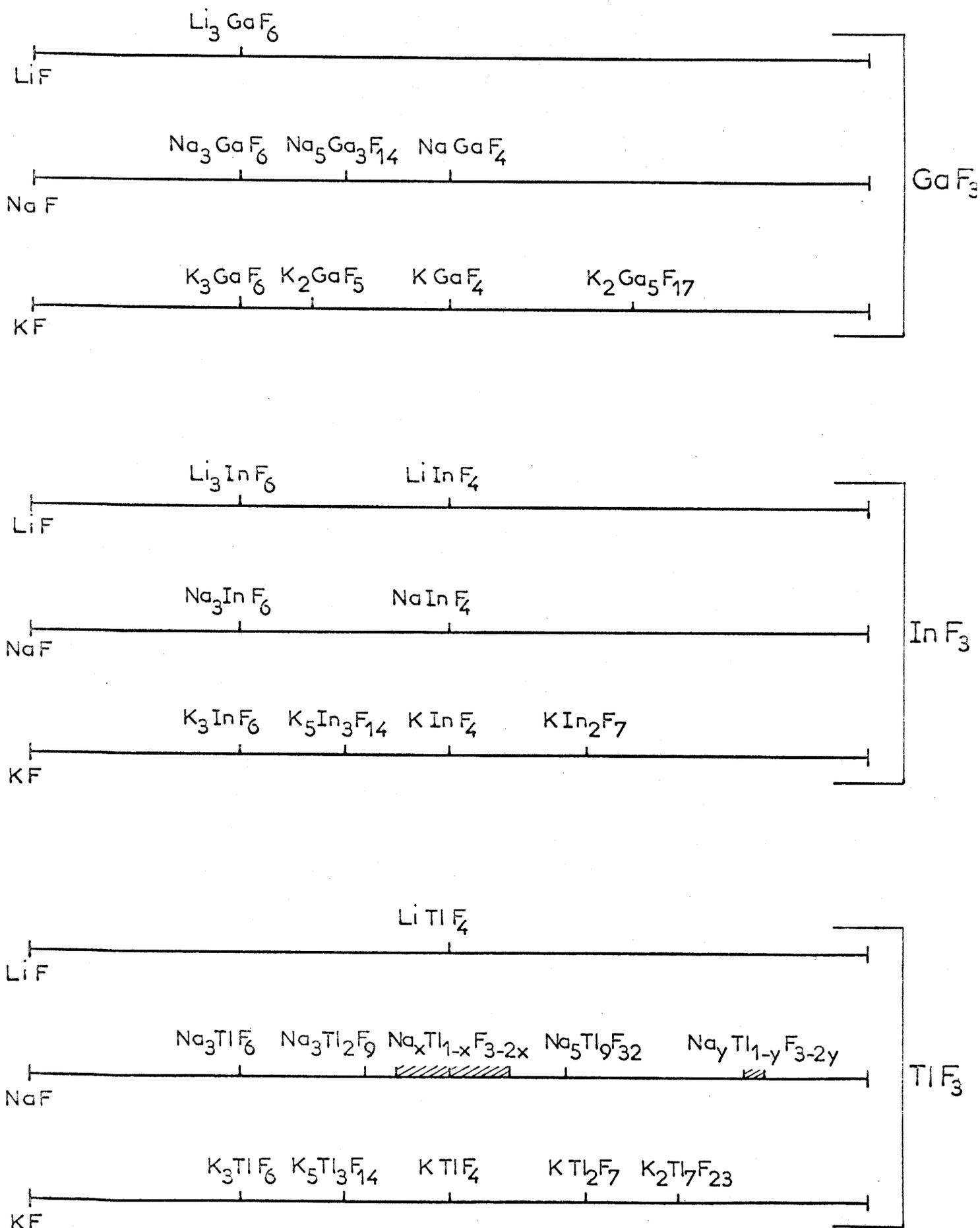


Fig. 20

IV - 2 - 3 - 2 - Les systèmes NaF - MeF₃

Dans chacun des trois systèmes des composés de formules Na₃MeF₆ et NaMeF₄ ont pu être isolés. Mais la phase Na₅Me₃F₁₄ n'a pu être mise en évidence que dans le cas du gallium : compte tenu de la structure de cette phase dans laquelle des ions sodium sont insérés dans les lacunes des couches (Ga₃F₁₄)⁵ⁿ⁻, il est raisonnable de penser que son existence est liée au rapport $\frac{r_{M^+}}{r_{Me^{3+}}}$. Celui-ci serait suffisant dans le cas du gallium, mais trop faible dans celui de l'indium et du thallium.

Dans le système relatif au thallium enfin l'obtention de plusieurs phases possédant un domaine d'existence est très certainement liée à la proximité des rayons ioniques de Na⁺ et Tl³⁺.

IV - 2 - 3 - 3 - Les systèmes KF - MeF₃

Les phases M₅Me₃F₁₄ de type chiolithe qui n'avaient pu être isolées avec le sodium dans le cas de l'indium et du thallium ont été mises en évidence avec le potassium, le rapport des rayons ioniques étant cette fois suffisamment élevé. La phase de même formulation n'a pas été isolée pour le gallium. L'existence d'une phase Cs₅Ga₃F₁₄ mise en évidence par J. CHASSAING (59) pouvait surprendre dans ces conditions en raison du rapport $\frac{r_{Cs^+}}{r_{Ga^{3+}}}$ élevé. L'expérience nous a montré que cette phase existait effectivement, mais que son spectre X n'était pas celui d'une chiolithe.

Nous n'avons pas retrouvé d'autre part les phases K₂In₅F₁₇ et K₂Tl₅F₁₇ qui existent pour les cations Me³⁺ de petite taille : il semblerait que le rayon ionique de In³⁺ et de Tl³⁺ soit trop important pour qu'une structure homologue soit stable.

Nous constatons par contre l'apparition de composés de formules KMe₂F₇ pour les deux éléments et K₂Tl₇F₂₃ dans le cas du thallium, composés qui n'ont pas été mis en évidence avec le gallium.

L'analogie entre les systèmes homologues des éléments III B n'est donc que partielle. C'est là incontestablement une conséquence de l'accroissement

sensible du rayon ionique lors du passage du gallium au thallium.

Plusieurs conclusions générales peuvent cependant être tirées :

1° - Le nombre de phases obtenues croît dans l'ensemble lorsque la taille de l'élément alcalin augmente. Ce phénomène, que d'autres auteurs ont également observé dans les systèmes homologues des nôtres et qui se retrouve pour les éléments alcalino-terreux, semble dû à une diminution de la polarisation, qui accroît le nombre de phases thermodynamiquement stables lorsque l'ion alcalin devient plus gros.

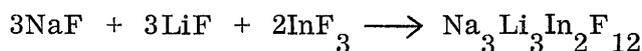
2° - La coordinence tend à passer de 6 à 8 lorsqu'on remplace l'indium par le thallium, dont la taille est plus grande. Cette tendance semble d'autant plus marquée dans l'ensemble que l'ion alcalin est plus gros et moins abondant. Il semble à première vue que plus rares sont les liaisons élément alcalin-fluor et moins elles sont covalentes, plus facilement le thallium prend la coordinence 8 plus assortie à sa taille.

IV - 3 - PHASES CONTENANT DEUX ELEMENTS ALCALINS DIFFERENTS

Par action du fluorure d'indium ou de thallium sur deux fluorures alcalins différents nous avons pu mettre en évidence plusieurs phases nouvelles, correspondant à deux types structuraux particuliers.

IV - 3 - 1 - Le Grenat $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{In}_2\text{F}_{12}$

Cette phase a été obtenue à 650°C en tube scellé d'or :



Elle se présente sous forme d'une poudre blanche, très bien cristallisée après recuit de 24 heures à 650°C.

Le spectre Debye-Scherrer est donné au tableau XXX.

Il a pu être indexé dans le système cubique avec le paramètre $a = 12,693 \overset{+}{-} 0,003 \text{ \AA}$.

La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 3,54 \overset{+}{-} 0,02$) impose huit motifs $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{In}_2\text{F}_{12}$ par maille ($d_{\text{calc.}} = 3,557$). Les conditions d'existence :

$$h k l \quad h + k + l = 2n$$

$$h h l \quad 2h + l = 4n$$

$$o k l \quad k, (l) = 2n$$

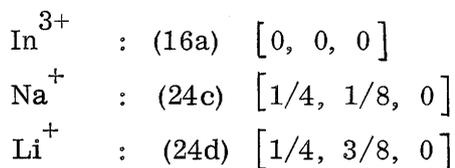
correspondent au groupe spatial I a 3 d, O_h^{10} .

Cette phase est donc isotype des grenats oxygénés, mais également de la cryolithionite $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$, seul minéral naturel fluoré de structure grenat (81). Plusieurs composés fluorés de ce type ont d'ailleurs été caractérisés récemment par R. de PAPE, J. PORTIER, G. GAUTHIER et P. HAGENMULLER (82) (83), la phase correspondante du gallium ayant été mise en évidence par J. CHASSAING (59).

L'étude diffractométrique à l'aide de la radiation $K\alpha$ du cuivre permet de placer les cations dans les positions suivantes conformes au groupe spatial :

TABLEAU XXX

Na ₃ Li ₃ In ₂ F ₁₂						
h	k	l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀	
2	1	1	5,182	5,17	1	
2	2	0	4,488	4,49	100	
4	0	0	3,173	3,170	34	
4	2	0	2,838	2,841	4	
3	3	2	2,706	2,710	4	
4	2	2	2,591	2,592	36	
4	3	1	2,489	2,490	6	
5	2	1	2,317	2,318	9	
4	4	0	2,244	2,243	9	
5	3	2	2,059	2,059	11	}
6	1	1				
6	2	0	2,007	2,007	36	
4	4	4	1,832	1,832	1	
6	4	0	1,760	1,760	3	
5	5	2	1,727	1,727	1	}
6	3	3				
7	2	1				
6	4	2	1,696	1,696	45	
8	0	0	1,587	1,587	5	
6	6	0	1,496	1,496	14	}
8	2	2				
8	4	0	1,419	1,419	12	
6	6	4	1,353	1,353	8	
7	5	4	1,338	1,338	< 1	}
8	5	1				
8	4	4	1,295	1,296	7	
8	5	3	1,282	1,282	2	}
9	4	1				
8	6	2	1,245	1,245	8	}
10	2	0				
7	6	5				
9	5	2	1,210	1,210	< 1	}
10	3	1				



Les anions F^- se situent en revanche dans les positions générales:

(96 f) $[\bar{x}, y, z]$. Pour les raies observables de distances réticulaires supérieures à 1, 2 Å nous avons obtenu un accord satisfaisant entre intensités calculées et observées pour les coordonnées :

$$\left\{ \begin{array}{l} x = -0,0349 \pm 0,0002 \\ y = 0,0507 \pm 0,0003 \\ z = 0,1422 \pm 0,0002 \end{array} \right.$$

Le facteur de reliabilité obtenu est de 7,2 %. In^{3+} se place au centre des octaèdres fluorés, les ions Li^+ occupent les sites tétraédriques et les ions Na^+ les sites de coordinence huit.

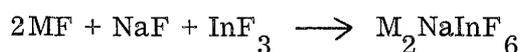
Nous n'avons pu préparer le grenat de thallium $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Tl}_2\text{F}_{12}$.

Il semble donc difficile, dans les conditions de pression utilisées, de placer dans les sites octaédriques des cations de rayon ionique supérieur à celui de l'indium (0,79 Å dans l'échelle de SHANNON et PREWITT [34]). Les sites octaédriques paraissent pouvoir accueillir cependant des ions de taille plus grande que ceux du réseau oxygéné correspondant (84). En effet dans le grenat oxygéné $\text{Gd}_3\text{Fe}_3(\text{Fe}_{2-x}\text{Sc}_x)\text{O}_{12}$ dans lequel le scandium, dont le rayon ionique est pourtant voisin de celui de l'indium, occupe également les sites octaédriques et où les ions de coordinence 8 et 4 ont des dimensions voisines de celles de Na^+ et de Li^+ , le taux de substitution x ne dépasse pas 0,8 (85). Cette différence de comportement s'explique par la différence de charge des anions O^{2-} et F^- , qui entraîne une diminution de l'énergie réticulaire pour les grenats fluorés, donc une moindre rigidité du réseau.

IV - 3 - 2 - Les fluorures M_2NaInF_6 et M_2NaTlF_6 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4$)

IV - 3 - 2 - 1 - Les phases M_2NaInF_6 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4$)

L'action simultanée de InF_3 sur NaF et un autre fluorure alcalin a permis d'isoler cinq phases originales :



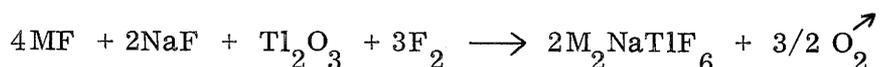
Les réactions sont effectuées en tubes scellés d'or à 650°C pour les composés du potassium et du rubidium, à 400°C pour ceux du césium et du thallium, à 200°C pour celui de l'ammonium. Tous les composés obtenus sont blancs.

Les spectres de diffraction X de ces cinq fluorures sont donnés aux tableaux XXXI à XXXV avec leur indexation.

Ils cristallisent dans le système cubique avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, O_h^5 . Le tableau XXXVI en résume les données cristallographiques.

IV - 3 - 2 - 2 - Les phases M_2NaTlF_6 (M = K, Rb, Cs, Tl, NH_4)

Les composés du potassium, du rubidium et du césium sont préparés à 350°C sous pression de fluor d'une atmosphère suivant la réaction :



Cette fluoration est suivie d'un recuit en tube scellé d'or à 500°C pour les composés du potassium et du rubidium, à 400°C pour celui du césium.

Tl_2NaTlF_6 et $(NH_4)_2NaTlF_6$ sont préparés en tube scellé d'or par action de $NaTlF_4$ sur TlF ou NH_4F : les réactions sont réalisées respectivement à 350 et 200°C. Dans tous les cas les composés sont blancs.

Les spectres Debye-Scherrer de ces cinq phases sont donnés aux tableaux XXXVIII à XLII. Comme leurs homologues de l'indium elles cristallisent dans le système cubique avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, O_h^5 (tableau XXXVII).

IV - 3 - 2 - 3 - Etude radiocristallographique

Toutes ces phases sont isotypes de l'elpasolite K_2NaAlF_6 qui existe à l'état naturel et qui a été étudiée par G. MENZER et C. FRONDEL (86) (87). De nombreuses phases isotypes sont d'ailleurs connues (88 à 94 ; 59).

TABLEAU XXXI

K ₂ Na In F ₆						
h	k	l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I _o	
1	1	1	4,948	4,94	58	
2	0	0	4,285	4,28	22	
2	2	0	3,030	3,031	100	
3	1	1	2,584	2,584	37	
2	2	2	2,474	2,473	2	
4	0	0	2,142	2,142	75	
3	3	1	1,966	1,966	22	
4	2	0	1,916	1,916	28	
4	2	2	1,749	1,749	75	
333	-	511	1,649	1,649	28	
4	4	0	1,515	1,515	54	
5	3	1	1,449	1,449	30	
442	-	600	1,428	1,428	17	
6	2	0	1,355	1,355	35	
5	3	3	1,307	1,307	12	
4	4	4	1,237	1,237	19	
551	-	711	1,200	1,200	16	
6	4	2	1,145	1,145	35	
553	-	731	1,116	1,116	20	
644	-	820	1,039	1,039	14	
660	-	822	1,010	1,010	22	

TABLEAU XXXII

Rb ₂ Na In F ₆					
h	k	l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀
1	1	1	5,008	5,00	27
2	0	0	4,337	4,33	8
2	2	0	3,067	3,067	100
3	1	1	2,615	2,616	20
2	2	2	2,504	2,503	14
4	0	0	2,168	2,168	55
3	3	1	1,990	1,990	11
4	2	0	1,940	1,940	2
4	2	2	1,771	1,771	40
333	- 511		1,669	1,669	9
4	4	0	1,533	1,533	28
5	3	1	1,466	1,466	11
6	2	0	1,371	1,372	24
5	3	3	1,323	1,323	6
4	4	4	1,252	1,252	9
551	- 711		1,215	1,214	4
6	4	2	1,159	1,159	18
553	- 731		1,129	1,129	5
8	0	0	1,084	1,084	4
660	- 822		1,022	1,022	14

TABLEAU XXXIII

$\text{Cs}_2 \text{Na In F}_6$					
h	k	l	$d_{\text{calc.}}^{\circ}$ (Å)	$d_{\text{obs.}}^{\circ}$ (Å)	I / I ₀
1	1	1	5,144	5,14	19
2	0	0	4,454	4,45	5
2	2	0	3,150	3,150	100
3	1	1	2,686	2,685	8
2	2	2	2,572	2,571	17
4	0	0	2,227	2,227	39
3	3	1	2,044	2,043	3
4	2	0	1,992	1,994	4
4	2	2	1,819	1,818	32
331	-	511	1,715	1,715	4
4	4	0	1,575	1,575	24
5	3	1	1,506	1,505	4
442	-	600	1,485	1,485	1
6	2	0	1,409	1,408	13
5	3	3	1,359	1,358	1
6	2	2	1,343	1,343	3
4	4	4	1,286	1,285	6
551	-	711	1,247	1,247	2
6	4	2	1,191	1,190	14
553	-	731	1,160	1,159	1
8	0	0	1,114	1,114	2
7	3	3	1,088	1,088	4
660	-	822	1,050	1,050	10

TABLEAU XXXIV

$Tl_2 Na In F_6$						
h	k	l	$d_{calc.} (\overset{\circ}{\text{Å}})$	$d_{obs.} (\overset{\circ}{\text{Å}})$	I / I_0	
1	1	1	5,024	5,02	10	
2	0	0	4,351	4,35	18	
2	2	0	3,077	3,077	100	
3	1	1	2,624	2,623	7	
2	2	2	2,512	2,511	18	
4	0	0	2,175	2,175	30	
3	3	1	1,996	1,996	3	
4	2	0	1,946	1,946	8	
4	2	2	1,776	1,776	40	
333	-	511	1,675	1,675	3	
4	4	0	1,538	1,538	14	
5	3	1	1,471	1,471	3	
442	-	600	1,450	1,450	5	
6	2	0	1,376	1,376	12	
5	3	3	1,327	1,327	1	
6	2	2	1,312	1,312	7	
4	4	4	1,256	1,256	8	
551	-	711	1,219	1,219	2	
6	4	0	1,207	1,207	3	
6	4	2	1,163	1,163	11	
553	-	731	1,133	1,133	1	
640	-	820	1,055	1,055	2	
660	-	822	1,026	1,026	10	

TABLEAU XXXV

$(\text{NH}_4)_2 \text{Na In F}_6$					
h	k	l	$d_{\text{calc.}}$ (Å)	$d_{\text{obs.}}$ (Å)	I / I _o
1	1	1	5,005	5,00	100
2	0	0	4,335	4,33	100
2	2	0	3,065	3,066	90
3	1	1	2,614	2,614	48
4	0	0	2,167	2,167	55
3	3	1	1,989	1,988	18
4	2	0	1,938	1,938	40
4	2	2	1,770	1,770	34
331	- 511		1,668	1,668	25
4	4	0	1,532	1,532	30
5	3	1	1,465	1,465	20
422	- 600		1,445	1,445	24
6	2	0	1,371	1,370	12
5	3	3	1,322	1,322	7
4	4	4	1,251	1,251	8
551	- 711		1,214	1,214	10
6	4	0	1,202	1,202	11
6	4	2	1,158	1,158	14
553	- 731		1,129	1,128	10
8	0	0	1,084	1,084	6
7	3	3	1,059	1,059	3
644	- 820		1,051	1,051	12
660	- 822		1,022	1,022	10

TABLEAU XXXVI

Phases	$a \text{ (Å)} \begin{bmatrix} + \\ - \end{bmatrix} 0, 003$	$d_{\text{exp.}} (\begin{bmatrix} + \\ - \end{bmatrix} 0, 02)$	$d_{\text{calc.}}$	Z
$\text{K}_2 \text{ Na In F}_6$	8, 570	3, 44	3, 482	4
$\text{Rb}_2 \text{ Na In F}_6$	8, 674	4, 27	4, 302	4
$\text{Cs}_2 \text{ Na In F}_6$	8, 909	4, 79	4, 861	4
$\text{Tl}_2 \text{ Na In F}_6$	8, 702	6, 60	6, 657	4
$(\text{NH}_4)_2 \text{ Na In F}_6$	8, 669	2, 92	2, 935	4

TABLEAU XXXVII

Phases	$a \text{ (Å)} \begin{bmatrix} + \\ - \end{bmatrix} 0, 003$	$d_{\text{exp.}} (\begin{bmatrix} + \\ - \end{bmatrix} 0, 02)$	$d_{\text{calc.}}$	Z
$\text{K}_2 \text{ Na Tl F}_6$	8, 659	4, 31	4, 294	4
$\text{Rb}_2 \text{ Na Tl F}_6$	8, 793	5, 01	5, 007	4
$\text{Cs}_2 \text{ Na Tl F}_6$	8, 996	5, 53	5, 541	4
$\text{Tl}_2 \text{ Na Tl F}_6$	8, 807	7, 29	7, 296	4
$(\text{NH}_4)_2 \text{ Na Tl F}_6$	8, 783	3, 72	3, 701	4

TABLEAU XXXVIII

K ₂ Na Tl F ₆						
h	k	l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀	
1	1	1	4,999	4,99	89	
2	0	0	4,329	4,33	47	
2	2	0	3,061	3,063	100	
3	1	1	2,611	2,612	61	
2	2	2	2,500	2,499	2	
4	0	0	2,165	2,165	43	
3	3	1	1,987	1,987	28	
4	2	0	1,936	1,936	24	
4	2	2	1,767	1,768	43	
3	3	3	1,666	1,666	16	}
5	1	1				
4	4	0	1,531	1,531	17	
5	3	1	1,464	1,464	16	
4	4	2	1,443	1,443	8	}
6	0	0				
6	2	0	1,369	1,369	15	
5	3	3	1,320	1,321	6	
4	4	4	1,250	1,250	5	
5	5	1	1,212	1,213	9	}
7	1	1				
6	4	2	1,157	1,157	13	
5	5	3	1,127	1,128	8	}
7	3	1				
7	3	3	1,058	1,058	1	
6	4	4	1,050	1,050	4	}
8	2	0				
6	6	0	1,020	1,020	7	}
8	2	2				

TABLEAU XXXIX

$\text{Rb}_2 \text{Na Tl F}_6$					
h	k	l	$d_{\text{calc.}}^{\circ} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs.}}^{\circ} (\text{\AA})$	I / I ₀
1	1	1	5,077	5,07	42
2	0	0	4,396	4,39	8
2	2	0	3,109	3,111	100
3	1	1	2,651	2,653	30
2	2	2	2,538	2,537	3
4	0	0	2,198	2,198	43
3	3	1	2,017	2,017	14
4	2	0	1,966	1,967	3
4	2	2	1,795	1,795	36
3	3	3	1,692	1,693	15
5	1	1			
4	4	0	1,554	1,555	17
5	3	1	1,486	1,487	12
6	0	0	1,465	1,465	1
4	4	2			
6	2	0	1,390	1,390	18
5	3	3	1,341	1,342	3
4	4	4	1,269	1,269	7
5	5	1	1,231	1,232	5
7	1	1			
6	4	2	1,175	1,175	14
7	3	3	1,074	1,074	1
6	4	4	1,066	1,066	3
8	2	0			
6	6	0	1,036	1,036	5
8	2	2			

TABLEAU XL

Cs ₂ Na Tl F ₆						
h	k	l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀	
1	1	1	5,194	5,19	34	
2	2	0	3,181	3,182	100	
3	1	1	2,712	2,712	22	
2	2	2	2,597	2,596	6	
4	0	0	2,249	2,249	35	
3	1	1	2,064	2,064	9	
4	2	2	1,836	1,836	38	
3	3	3	1,731	1,731	10	}
5	1	1				
4	4	0	1,590	1,590	16	
5	3	1	1,521	1,521	6	
6	2	0	1,422	1,422	13	
5	3	3	1,372	1,372	3	
4	4	4	1,298	1,298	2	
5	5	1	1,260	1,259	2	}
7	1	1				
6	4	2	1,202	1,202	14	
5	5	3	1,171	1,171	6	}
7	3	1				
8	0	0	1,124	1,124	2	
7	3	3	1,099	1,099	1	
6	6	0	1,060	1,060	8	}
8	2	2				
5	5	5	1,039	1,039	3	}
7	5	1				

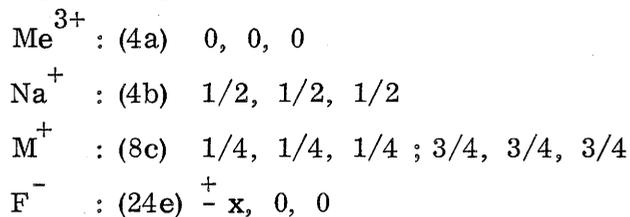
TABLEAU XLI

Tl ₂ Na Tl F ₆						
h	k	l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀	
1	1	1	5,085	5,08	18	
2	0	0	4,403	4,40	5	
2	2	0	3,114	3,116	100	
3	1	1	2,655	2,655	11	
2	2	2	2,542	2,542	10	
4	0	0	2,202	2,202	26	
3	3	1	2,020	2,021	4	
4	2	0	1,969	1,969	1	
4	2	2	1,798	1,797	32	
3	3	3	1,695	1,695	4	}
5	1	1				
4	4	0	1,557	1,557	18	
5	3	1	1,489	1,489	3	
4	4	2	1,468	1,467	1	}
6	0	0				
6	2	0	1,393	1,393	15	
5	3	3	1,343	1,343	1	
4	4	4	1,271	1,271	4	
5	5	1	1,233	1,233	2	}
7	1	1				
6	4	2	1,177	1,177	12	
5	5	3	1,147	1,146	2	}
7	3	1				
8	0	0	1,101	1,101	1	
7	3	3	1,076	1,076	1	
6	6	0	1,038	1,038	5	}
8	2	2				

TABLEAU XLII

(NH ₄) ₂ Na Tl F ₆					
h	k	l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀
1	1	1	5,071	5,07	98
2	0	0	4,391	4,39	92
2	2	0	3,105	3,106	100
3	1	1	2,648	2,649	77
2	2	2	2,535	2,536	4
4	0	0	2,196	2,196	50
3	3	1	2,015	2,015	35
4	2	0	1,964	1,964	54
4	2	2	1,793	1,793	42
3	3	3	1,690	1,690	23
5	1	1			
4	4	0	1,553	1,553	21
5	3	1	1,483	1,484	24
4	4	2	1,464	1,463	25
6	0	0			
6	2	0	1,389	1,389	13
5	3	3	1,339	1,339	9
6	2	2	1,324	1,324	5
4	4	4	1,268	1,267	7
5	5	1	1,230	1,230	11
7	1	1			
6	4	0	1,218	1,218	6
6	4	2	1,174	1,174	14
5	5	3	1,143	1,143	13
7	3	1			
8	0	0	1,098	1,098	2
7	3	3	1,073	1,073	3
6	4	4	1,065	1,065	10
8	2	0			
6	6	0	1,035	1,035	8
8	2	2			
5	5	5	1,014	1,014	7
7	5	1			

Les ions occupent les positions suivantes :



Dans le cas de la phase K_2NaInF_6 , pour laquelle nous avons comparé les facteurs de structure observés et calculés pour les plans de distances réticulaires supérieures à 1 \AA , l'accord entre intensités calculées et observées est satisfaisant, une fois effectuée la correction d'absorption de l'échantillon. Le facteur de reliabilité est égal à 10,4 % pour la valeur optimale de la coordonnée :

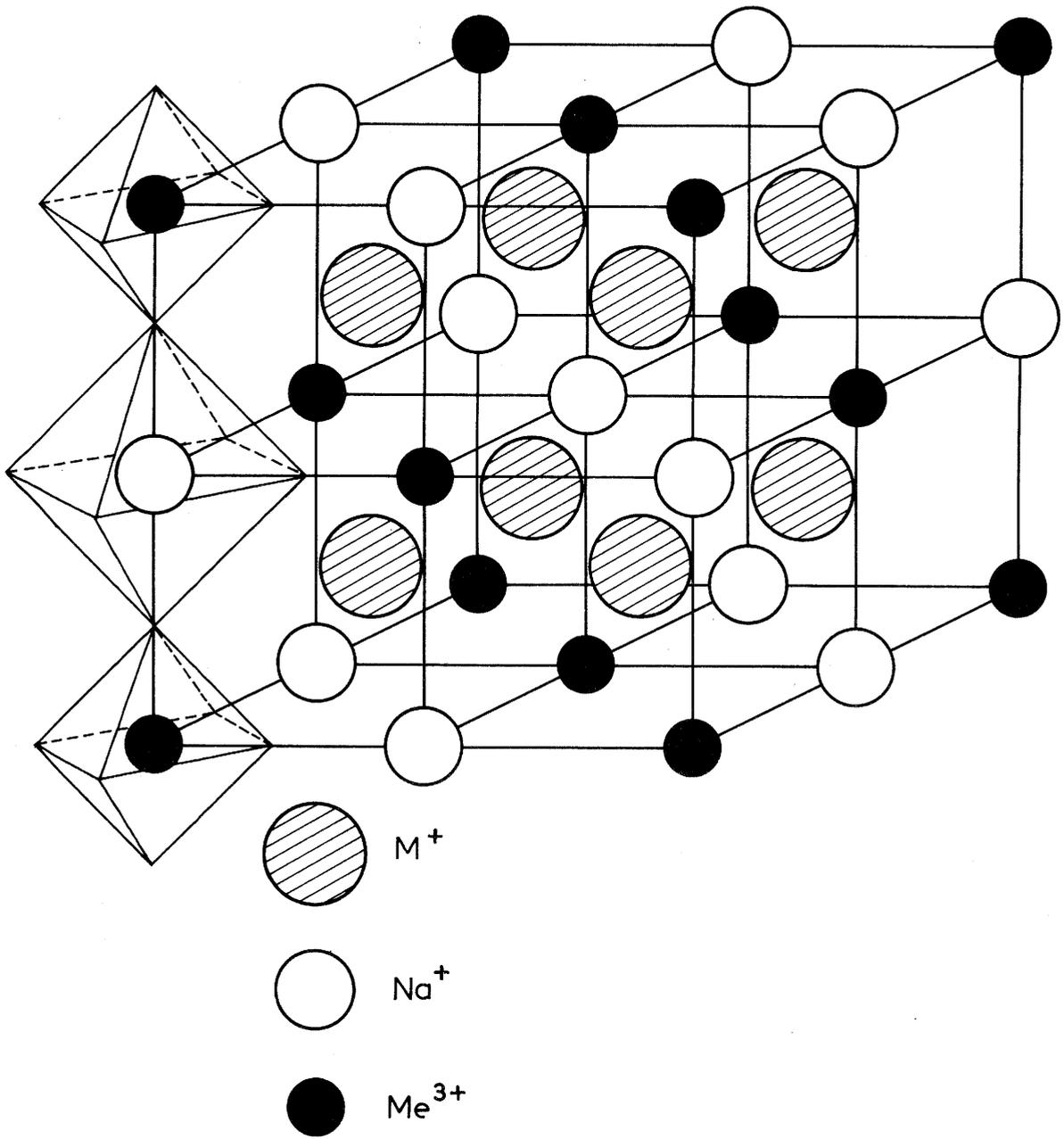
$$x = 0,2400 \pm 0,0004$$

La figure 21 représente la maille de l'elpasolite.

L'ion M^+ est entouré de douze atomes de fluor, Na^+ et Me^{3+} possèdent une coordination octaédrique. Chaque fluor a comme proches voisins quatre ions M^+ , un ion Na^+ et un ion Me^{3+} .

La distribution ordonnée de ces derniers éléments explique que le paramètre de la maille est deux fois plus grand que celui des perovskites ABX_3 dont dérive l'elpasolite.

L'obtention de phases de type elpasolite dans le cas du thallium confirme notre remarque antérieure selon laquelle le thallium a d'autant plus tendance à adopter la coordination 6 que le rapport du nombre d'atomes monovalents au nombre d'atomes de thallium est plus élevé.



Structure de type elpasolite

Fig. 21

IV - 4 - LES SYSTEMES M'F₂ - GaF₃, M'F₂ - InF₃ et M'F₂ - TlF₃ (M' = Ca, Sr, Ba)

Aucune étude n'avait été réalisée jusqu'ici par voie sèche sur les composés fluorés ternaires des éléments III B et alcalino-terreux.

Les fluorures de calcium, de strontium et de baryum utilisés pour les réactions de préparation sont des produits purs titrant 99,9 %. Nous les desséchons soigneusement avant emploi par traitement sous vide à 200°C.

IV - 4 - 1 - Les systèmes M'F₂ - GaF₃

Les réactions de préparation ont été effectuées en tubes scellés d'or à 700°C. Les produits obtenus, de couleur blanche, ont été soumis à des recuits de 48 heures, suivis de trempes, à des températures comprises entre 500 et 750°C.

IV - 4 - 1 - 1 - Le système CaF₂ - GaF₃

L'étude radiocristallographique du système CaF₂ - GaF₃ a permis de mettre en évidence un seul composé correspondant au rapport molaire $\frac{\text{GaF}_3}{\text{CaF}_2} = 1$. Celui-ci comporte deux variétés allotropiques α et β . La transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ est réversible, elle se situe à $690 \pm 10^\circ\text{C}$.

IV-4-1-1-1- La phase CaGaF₅ α
.....5

Le spectre Debye-Scherrer de CaGaF₅ α a été indexé dans le système monoclinique par isotypie avec la phase CaCrF₅ (95) avec les paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 7,47 \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 0,01 \text{ \AA} \\ b = 6,42 \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 0,01 \text{ \AA} \\ c = 8,88 \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 0,01 \text{ \AA} \\ \beta = 115^\circ 12' \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 20' \text{ (tableau XLIII)} \end{array} \right.$$

Les règles d'existence :

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

impliquent le groupe spatial $P2_1/c$, C_{2h}^5 . La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 3,57 \pm 0,05$) impose quatre motifs CaGaF₅ par maille ($d_{\text{calc.}} = 3,546$).

TABLEAU XLIII

Ca Ga F ₅ α						
h	k	l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀	
0	1	$\bar{1}$	5,010	5,02	37	
1	1	$\bar{1}$	4,663	4,68	4	
0	0	2	4,013	4,02	100	
1	1	2	3,609	3,61	2	
0	1	$\bar{2}$	3,402	3,42	11	
2	1	$\bar{1}$	3,226	3,240	74	
0	2	0	3,207	3,208	39	
1	1	$\bar{2}$	2,673	2,674	4	
2	1	3	2,523	2,526	11	
2	1	1	2,505	2,506	11	
0	2	2	2,505			
2	2	0	2,324	2,321	5	
1	1	$\bar{4}$	2,078	2,077	2	
2	1	$\bar{4}$	2,067	2,066	8	
0	3	$\bar{1}$	2,066			
1	3	$\bar{1}$	2,039	2,041	3	
1	3	0	2,038			
0	0	$\bar{4}$	2,006	2,007	20	
3	1	$\bar{4}$	1,887	1,889	12	
0	3	2	1,887			
4	0	$\bar{2}$	1,866	1,862	19	
2	1	$\bar{5}$	1,709	1,710	17	
0	2	4	1,701	1,703	12	
4	0	0	1,687	1,688	8	
2	3	$\bar{3}$	1,687			
0	3	3	1,670	1,670	3	
3	1	2	1,624	1,626	8	
0	4	0	1,603	1,603	3	

IV-4-1-1-2- La phase CaGaF_5 β

Le spectre X a été indexé dans le système orthorhombique par isotypie avec CaFeF_5 (96), avec les paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 20,39 \overset{+}{-} 0,02 \text{ \AA} \\ b = 7,541 \overset{+}{-} 0,004 \text{ \AA} \\ c = 9,981 \overset{+}{-} 0,005 \text{ \AA} \end{array} \right. \quad (\text{tableau XLIV})$$

Les règles d'existence :

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

$$0 \ 0 \ l \qquad l = 2n$$

entraînent le groupe d'espace $C 2 2 2_1, D_2^5$. La densité expérimentale ($d_{\text{exp.}} = 3,55 \overset{+}{-} 0,05$) impose 16 motifs CaGaF_5 par maille ($d_{\text{calc.}} = 3,544$).

IV - 4 - 1 - 2 - Le système $\text{SrF}_2 - \text{GaF}_3$

Dans le domaine de température envisagée (500 à 750°C), une seule phase a été isolée, sa formule est SrGaF_5 . Le spectre Debye-Scherrer a été indexé par isotypie avec BaFeF_5 dans le système quadratique (96) avec les paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 14,23 \overset{+}{-} 0,01 \text{ \AA} \\ c = 7,270 \overset{+}{-} 0,005 \text{ \AA} \end{array} \right. \quad (\text{tableau XLV})$$

La règle d'existence ($h + k + l = 2n$) impliquerait l'un des trois groupes spatiaux : $I 4, C_4^5$; $I \bar{4}, S_4^2$ ou $I 4/m, C_{4h}^5$. Mais la détermination de la structure de BaFeF_5 par R. VON DER MÜHLL, J. GALY et S. ANDERSSON permet de ne retenir que le groupe $I 4, C_4^5$ (97).

La figure 22 représente la projection de la structure de BaFeF_5 sur le plan $x \ 0 \ y$. Le réseau cristallin comporte deux types différents de chaînes formées d'octaèdres $(\text{FeF}_6)^{3-}$ associés par leurs sommets ; elles sont parallèles à l'axe Oz . La première chaîne est formée d'une file simple d'octaèdres, la seconde est ramifiée.

La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 4,56 \overset{+}{-} 0,05$) impose 16 motifs SrGaF_5 par maille ($d_{\text{calc.}} = 4,554$).

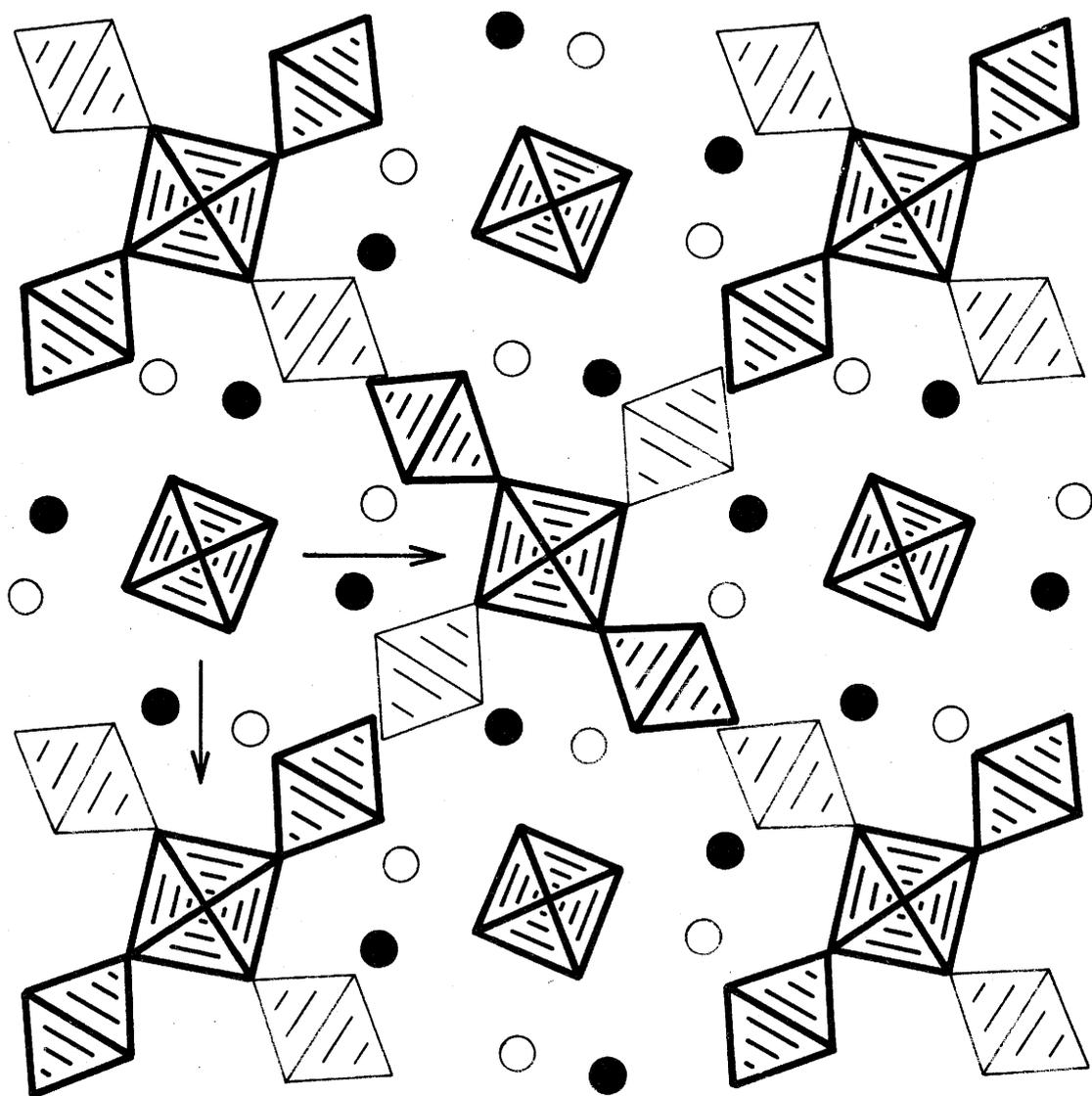
Dans une publication très récente P. JULIEN et J. CHASSAING annonçaient une phase de formule $\text{Sr}_5\text{Ga}_3\text{F}_{19}$ (98) ; celle-ci s'indexe par isotypie avec SrGaF_5

TABLEAU XLIV

Ca Ga F ₅ β							
h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀	h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀
4 0 0	5,100	5,10	6	0 4 0	1,885	1,885	21
0 0 2	4,990	4,99	32	8 0 4	1,783	1,783	5
4 0 1	4,541	4,54	46	8 2 3	1,783		
4 0 2	3,567	3,57	95	7 3 2	1,778	1,777	19
2 2 1	3,333	3,332	100	6 2 4	1,775	1,773	20
2 2 2	2,885	2,886	25	11 1 1	1,772		
4 0 3	2,786	2,787	12	10 2 1	1,766	1,764	5
8 0 1	2,471	2,469	5	1 3 4	1,764		
1 3 1	2,420	2,419	7	4 4 1	1,741	1,740	9
1 3 2	2,231	2,232	9	10 0 3	1,739		
10 0 0	2,040	2,039	7	11 1 2	1,693	1,691	10
2 2 4	2,039			10 2 2	1,688	1,686	11
8 0 3	2,024	2,024	28	12 0 1	1,676	1,675	7
6 0 4	2,011	2,009	8	4 4 2	1,666	1,665	16
6 2 3	2,011			8 0 5	1,571	1,572	10
				6 2 5	1,566	1,567	9
				6 4 2	1,565	1,564	7

TABLEAU XLV

Sr Ga F ₅							
h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀	h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀
0 2 0	7,115	7,1	3	4 4 2	2,068	2,066	15
1 2 1	4,788	4,79	3	2 3 3	2,065		
1 3 0	4,500	4,50	6	3 6 1	2,036	2,035	18
0 3 1	3,972	3,98	2	3 5 2	2,026	2,026	14
0 0 2	3,635	3,63	64	1 4 3	1,983	1,983	48
0 4 0	3,557	3,56	21	4 6 0	1,973	1,973	12
2 3 1	3,468	3,47	40	2 6 2	1,913	1,912	5
1 1 2	3,419	3,42	15	2 7 1	1,888	1,886	12
3 3 0	3,354	3,352	17	3 4 3	1,845	1,846	16
0 2 2	3,237	3,234	51	0 5 3	1,845		
2 4 0	3,182	3,182	50	0 0 4	1,817	1,818	16
1 4 1	3,118	3,119	100	2 5 3	1,786	1,786	9
2 2 2	2,946	2,947	38	4 6 2	1,734	1,734	23
3 4 1	2,650	2,650	9	2 8 0	1,725	1,725	10
0 5 1	2,650			4 7 1	1,715	1,714	3
2 5 1	2,483	2,483	13	6 6 0	1,677	1,676	10
3 3 2	2,465	2,466	12	0 4 4	1,618	1,619	3
0 6 0	2,371	2,370	6	3 3 4	1,598	1,597	10
1 2 3	2,265	2,265	12	0 8 2	1,598		
2 6 0	2,250	2,248	10	3 6 3	1,596		
1 5 2	2,213	2,214	7	2 4 4	1,578	1,579	7



● Ba en $z=0$

○ Ba en $z=\frac{1}{2}$

Projection de la maille de BaFeF₅ sur le plan xOy

Fig. 22

avec les paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 14,22 \text{ \AA} \\ c = 7,272 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

Nous avons effectivement isolé cette phase, mais uniquement pour des températures de préparation supérieures à 750°C, donc en dehors du domaine dans lequel nous avons travaillé.

IV - 4 - 1 - 3 - Le système $\text{BaF}_2 - \text{GaF}_3$

L'étude radiocristallographique du système a permis de mettre en évidence deux phases nouvelles : $\text{Ba}_3(\text{GaF}_6)_2$ et $\text{Ba}_3\text{Ga}_5\text{F}_{21}$.

IV-4-1-3-1- La phase $\text{Ba}_3(\text{GaF}_6)_2$

Le spectre Debye-Scherrer a été indexé par isotypie avec $\text{Ba}_3(\text{FeF}_6)_2$ dans le système quadratique (96) avec les paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 14,655 \text{ \AA} \\ c = 7,630 \text{ \AA} \end{array} \right. \quad (\text{tableau XLVI})$$

La règle d'existence ($h + k + l = 2n$) entraîne l'un des trois groupes spatiaux : $I4, C_4^5$; $I\bar{4}, S_4^2$ ou $I4/m, C_{4h}^5$. La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 4,74 \pm 0,05$) implique six motifs $\text{Ba}_3(\text{GaF}_6)_2$ par maille ($d_{\text{calc.}} = 4,741$).

IV-4-1-3-2- La phase $\text{Ba}_3\text{Ga}_5\text{F}_{21}$

Le spectre X a été indexé par isotypie avec $\text{Ba}_3\text{Cr}_5\text{F}_{21}$ dans le système orthorhombique (95) avec les paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 13,945 \text{ \AA} \\ b = 5,671 \text{ \AA} \\ c = 4,945 \text{ \AA} \end{array} \right. \quad (\text{tableau XLVII})$$

La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 4,94 \pm 0,05$) impose un motif $\text{Ba}_3\text{Ga}_5\text{F}_{21}$ par maille ($d_{\text{calc.}} = 4,924$).

TABLEAU XLVI

Ba ₃ (Ga F ₆) ₂							
h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀	h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀
2 0 0	7,327	7,33	3	5 1 2	2,295	2,295	18
2 2 0	5,181	5,19	3	5 4 1	2,192	2,192	10
2 1 1	4,972	4,97	3	3 2 3	2,156	2,156	14
3 1 0	4,634	4,63	3	5 3 2	2,099	2,099	28
0 0 2	3,815	3,81	26	4 1 3	2,068	2,067	32
4 0 0	3,664	3,66	15	6 0 2	2,057	2,057	10
3 2 1	3,587	3,59	60	6 4 0	2,032	2,032	3
3 3 0	3,454	3,454	13	7 2 1	1,946	1,945	4
2 0 2	3,384	3,383	43	0 0 4	1,907	1,907	11
4 2 0	3,277	3,277	51	6 5 1	1,822	1,821	8
4 1 1	3,222	3,223	100	7 1 2	1,821		
2 2 2	3,072	3,072	43	6 4 2	1,793	1,793	12
4 3 1	2,736	2,735	3	8 2 0	1,777	1,777	6
5 2 1	2,563	2,561	8	6 6 0	1,727	1,727	5
3 3 2	2,560			7 3 2	1,718	1,718	3
6 0 0	2,442	2,442	3	8 3 1	1,673	1,673	3
2 1 3	2,371	2,370	6	3 3 4	1,669	1,669	3
6 2 0	2,317	2,317	11	4 2 4	1,648	1,648	8

TABLEAU XLVII

Ba ₃ Ga ₅ F ₂₁					
h	k	l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I/I ₀
1	0	1	4,661	4,68	7
2	0	1	4,034	4,04	8
0	1	1	3,727	3,74	42
1	1	1	3,601	3,60	100
4	0	0	3,486	3,485	29
4	1	0	2,970	2,970	12
3	1	1	2,908	2,913	22
4	0	1	2,850	2,855	34
1	2	0	2,779	2,779	21
4	1	1	2,546	2,547	11
5	1	0	2,502	2,500	10
1	2	1	2,422	2,422	8
6	0	0	2,324	2,325	21
1	1	2	2,237	2,237	14
4	2	0	2,199	2,197	6
3	2	1	2,175	2,177	28
3	1	2	2,036	2,031	14
4	2	1	2,010	2,012	13
4	1	2	1,901	1,904	7
7	1	0	1,880	1,880	7
5	0	2	1,850	1,853	10
7	0	1	1,848	1,847	8
1	2	2	1,847		
2	2	2	1,800	1,801	8
0	3	1	1,766	1,766	9
8	0	0	1,743	1,741	3
8	1	0	1,666	1,665	3
4	3	0	1,662	1,662	5
8	0	1	1,644	1,645	11
4	2	2	1,644		
1	0	3	1,637	1,638	12
0	1	3	1,583	1,583	10
8	1	1	1,579	1,578	4
5	2	2	1,549	1,549	12
0	3	2	1,501	1,500	4
3	1	3	1,498		
4	1	3	1,441	1,440	6
9	1	1	1,431	1,432	4

IV - 4 - 2 - Les systèmes $M'F_2 - InF_3$

Les réactions de préparation ont été effectuées en tubes scellés d'or à 650°C. Comme dans le cas du gallium les produits obtenus ont été soumis à des recuits de 48 heures, suivis de trempes, à des températures comprises entre 450 et 850°C. Ils sont de couleur blanche dans tous les cas.

IV - 4 - 2 - 1 - Le système $CaF_2 - InF_3$

L'étude radiocristallographique du système $CaF_2 - InF_3$ a permis de mettre en évidence une seule phase, de type fluorine, dont les limites d'existence correspondent à 650°C à $0 \ll \frac{InF_3}{CaF_2} \ll 0,08$.

Le paramètre de la phase cubique varie linéairement avec la composition, de $a_{CaF_2} = 5,464 \text{ \AA}$ jusqu'à la valeur limite $a = 5,456 + 0,003 \text{ \AA}$.

Le mécanisme de substitution a été explicité par J. A. A. KETELAAR et P. J. H. WILLEMS pour le système $SrF_2 - LaF_3$ (70). L'ion trivalent se substitue à l'ion divalent, le fluor se plaçant dans les lacunes de la maille fluorine :



Cette phase répond donc à la formule structurale $Ca_{1-x} In_x F_{2+2x}$ ($0 \ll x \ll 0,07$).

IV - 4 - 2 - 2 - Le système $SrF_2 - InF_3$

Une seule phase a été isolée, sa formule $Sr_2 InF_7$ correspond au rapport molaire $\frac{InF_3}{SrF_2} = 0,50$. Elle fond de manière incongruente à $826 + 15^\circ C$. Il ne nous a donc pas été possible d'en préparer des monocristaux. Aucune isotypie n'ayant été relevée, nous n'avons pu proposer d'indexation du spectre Debye-Scherrer (tableau XLVIII).

IV - 4 - 2 - 3 - Le système $BaF_2 - InF_3$

L'étude radiocristallographique du système $BaF_2 - InF_3$ a permis de mettre en évidence deux composés répondant aux rapports molaires $\frac{InF_3}{BaF_2} = \frac{2}{3}$ et 1 : $Ba_3(InF_6)_2$ et $BaInF_5$. $Ba_3(InF_6)_2$ existe sous deux formes allotropiques α et β ; la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ est réversible et se situe à $630 + 15^\circ C$.

TABLEAU XLVIII

$\text{Sr}_2 \text{ In F}_7$			
$d_{\text{obs.}}$ (Å)	I / I_0	$d_{\text{obs.}}$ (Å)	I / I_0
6, 14	4	2, 192	10
5, 01	11	2, 151	9
4, 93	24	2, 135	12
4, 30	4	2, 045	59
4, 14	22	2, 003	9
3, 67	22	1, 987	35
3, 43	18	1, 928	8
3, 321	27	1, 864	17
3, 282	100	1, 854	8
3, 206	50	1, 848	9
3, 181	32	1, 843	11
3, 056	24	1, 839	14
3, 045	31	1, 744	23
2, 910	19	1, 668	13
2, 743	28	1, 607	7
2, 466	6	1, 572	4
2, 429	6	1, 370	5
2, 241	6	1, 343	6

IV-4-2-3-1- La phase $Ba_3(InF_6)_2 \alpha$
₃.....₆.....₂

Cette phase cristallise dans le système quadratique avec les paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 13,500 \overset{+}{-} 0,006 \text{ \AA} \\ c = 5,640 \overset{+}{-} 0,003 \text{ \AA} \end{array} \right. \quad (\text{tableau XLIX})$$

La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 5,52 \overset{+}{-} 0,05$) impose quatre motifs $Ba_3(InF_6)_2$ par maille ($d_{\text{calc.}} = 5,619$).

IV-4-2-3-2- La phase $Ba_3(InF_6)_2 \beta$
₃.....₆.....₂

Le spectre X a été indexé par isotypie avec $Ba_3(FeF_6)_2$ (96) et $Ba_3(GaF_6)_2$ dans le système quadratique (tableau L). Le tableau LI permet de comparer les données structurales de ces trois phases :

TABLEAU LI

	$Ba_3(FeF_6)_2$	$Ba_3(GaF_6)_2$	$Ba_3(InF_6)_2 \beta$
Symétrie	quadratique	quadratique	quadratique
Paramètres	$a = 14,58 \overset{+}{-} 0,06 \text{ \AA}$ $c = 7,62 \overset{+}{-} 0,04 \text{ \AA}$	$a = 14,655 \overset{+}{-} 0,005 \text{ \AA}$ $c = 7,630 \overset{+}{-} 0,004 \text{ \AA}$	$a = 15,018 \overset{+}{-} 0,006 \text{ \AA}$ $c = 7,756 \overset{+}{-} 0,004 \text{ \AA}$
$d_{\text{exp.}}$	$4,56 \overset{+}{-} 0,04$	$4,74 \overset{+}{-} 0,05$	$4,68 \overset{+}{-} 0,05$
Z	6 ($d_{\text{calc.}} = 4,622$)	6 ($d_{\text{calc.}} = 4,741$)	6 ($d_{\text{calc.}} = 4,737$)

IV-4-2-3-3- La phase $BaInF_5$
₅

Le spectre Debye-Scherrer de $BaInF_5$ a été indexé dans le système monoclinique par isotypie avec $SrFeF_5$ (96) avec les paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 15,575 \overset{+}{-} 0,008 \text{ \AA} \\ b = 7,718 \overset{+}{-} 0,004 \text{ \AA} \\ c = 7,593 \overset{+}{-} 0,005 \text{ \AA} \\ \beta = 95^\circ 37' \overset{+}{-} 30' \end{array} \right. \quad (\text{tableau LII})$$

Les règles d'existence :

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

imposent le groupe spatial $P 2_1/c$, C_{2h}^5 . La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 5,05 \overset{+}{-} 0,05$) implique huit motifs $BaInF_5$ par maille ($d_{\text{calc.}} = 5,078$).

TABLEAU XLIX

$\text{Ba}_3 (\text{InF}_6)_2 \alpha$						
h	k	l	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	I / I ₀	
2	0	0	6,750	6,75	4	
0	0	1	5,640	5,64	9	
2	2	0	4,773	4,77	2	
2	0	1	4,328	4,33	4	
2	2	1	3,643	3,64	32	
3	1	1	3,404	3,40	100	
4	0	0	3,375	3,372	9	
4	2	0	3,019	3,019	27	
0	0	2	2,820	2,818	12	
4	2	1	2,661	2,662	7	
2	2	2	2,428	2,427	1	
5	1	1	2,397	2,398	2	
5	3	0	2,315	2,316	11	
6	0	0	2,250	2,252	6	
4	0	2	2,164	2,164	10	
5	3	1	2,142	2,142	10	
6	2	0	2,135	2,136	9	
4	2	2	2,061	2,060	27	
5	1	2	1,930	1,929	10	
4	4	2	1,822	1,822	2	
5	3	2	1,789	1,790	2	
6	4	1	1,777	1,777	6	
3	1	3	1,721	1,720	8	
7	3	1	1,691	1,691	7	
8	0	1	1,617	1,617	3	
6	6	0	1,591	1,592	2	
5	3	3	1,459	1,459	4	

TABLEAU L

Ba ₃ (InF ₆) ₂ β						
h	k	l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I _o	
2	1	1	5,077	5,09	8	
3	1	0	4,750	4,77	5	
0	0	2	3,878	3,88	45	
4	0	0	3,754	3,74	13	
3	2	1	3,670	3,67	62	
3	3	0	3,540	3,54	20	
2	0	2	3,445	3,45	76	
4	2	0	3,358	3,361	67	
4	1	1	3,300	3,302	100	
5	2	1	2,624	2,624	17	
6	2	0	2,374	2,375	12	
5	1	2	2,345	2,346	7	
3	2	3	2,196	2,197	23	
6	3	1	2,151	2,150	20	
4	1	3	2,108	2,108	46	
0	0	4	1,939	1,939	50	
5	2	3	1,896	1,896	7	
7	1	2	1,863	1,862	13	
6	4	2	1,835	1,835	20	
6	3	3	1,692	1,692	7	
4	2	4	1,679	1,679	15	
4	1	5	1,427	1,427	8	

TABLEAU LII

Ba In F ₅						
h	k	l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀	
3	1	0	4,293	4,29	20	
4	0	0	3,875	3,88	100	
1	2	0	3,744	3,74	83	
1	0	2	3,591	3,59	7	
4	1	0	3,463	3,46	20	
0	1	2	3,394	3,40	46	
2	0	2	3,273	3,274	18	
4	1	$\bar{1}$	3,258	3,260	22	
2	1	2	3,214	3,212	49	
3	2	0	3,092	3,092	29	
4	1	1	3,049	3,049	8	
2	1	2	3,013	3,011	38	
3	1	2	2,958	2,957	21	
5	1	0	2,877	2,877	6	
3	1	2	2,729	2,730	6	
4	2	1	2,516	2,517	7	
5	2	0	2,417	2,416	8	
5	2	$\bar{1}$	2,354	2,353	6	
3	2	2	2,327	2,327	3	
6	1	1	2,269	2,271	11	
6	0	2	2,237	2,239	4	
6	1	2	2,148	2,148	14	
7	1	0	2,128	2,130	9	
1	3	2	2,091	2,088	25	
6	0	2	2,042	2,042	10	
3	3	2	2,005	2,003	16	
5	2	2	1,968	1,967	14	

IV - 4 - 3 - Les systèmes $M'F_2 - TlF_3$

Les réactions de préparation ont été effectuées en tubes scellés d'or à 550°C ; le choix de cette température a été imposé par la valeur relativement basse du point de fusion de TlF_3 . Des recuits de 48 heures ont ensuite été réalisés à des températures comprises entre 350 et 750°C. Tous les produits obtenus sont blancs.

IV - 4 - 3 - 1 - Le système $CaF_2 - TlF_3$

L'étude radiocristallographique du système $CaF_2 - TlF_3$ a permis de mettre en évidence trois phases nouvelles : une phase α pour un rapport molaire $0 \ll \frac{TlF_3}{CaF_2} \ll 0,35$ à 550°C, la phase Ca_2TlF_7 et une phase β correspondant à des rapports molaires $3,6 \ll \frac{TlF_3}{CaF_2} \ll 8,8$ à 550°C.

IV-4-3-1-1- La phase α
.....

L'action de faibles quantités de TlF_3 sur CaF_2 n'en modifie pas la structure. Le paramètre de la phase cubique varie linéairement avec la composition jusqu'à la valeur limite $a = 5,500 \pm 0,002 \text{ \AA}$ pour $\frac{TlF_3}{CaF_2} = 0,35 \pm 0,03$ (à 550°C) ; au-delà de cette valeur un domaine biphasé apparaît : α et Ca_2TlF_7 coexistent (fig. 23).

Comme dans le cas de l'indium l'ion trivalent se substitue à l'ion divalent, le fluor se plaçant dans les lacunes de la maille fluorine



La phase α répond donc à la formule structurale $Ca_{1-x}Tl_xF_{2+x}$ ($0 \ll x \ll 0,26$).

Le domaine d'existence plus étendu que celui de la phase correspondante de l'indium s'explique par la proximité plus grande des rayons ioniques.

IV-4-3-1-2- La phase Ca_2TlF_7
.....

Cette phase fond de manière non congruente à $625 \pm 20^\circ\text{C}$: nous n'avons donc pu en préparer des monocristaux. Le refroidissement de la phase liquide laisse cristalliser une phase de type α dérivée de la fluorine. Ceci implique que la limite d'existence de la phase α ($\frac{TlF_3}{CaF_2} = 0,35$ à 550°C) croît avec la température.

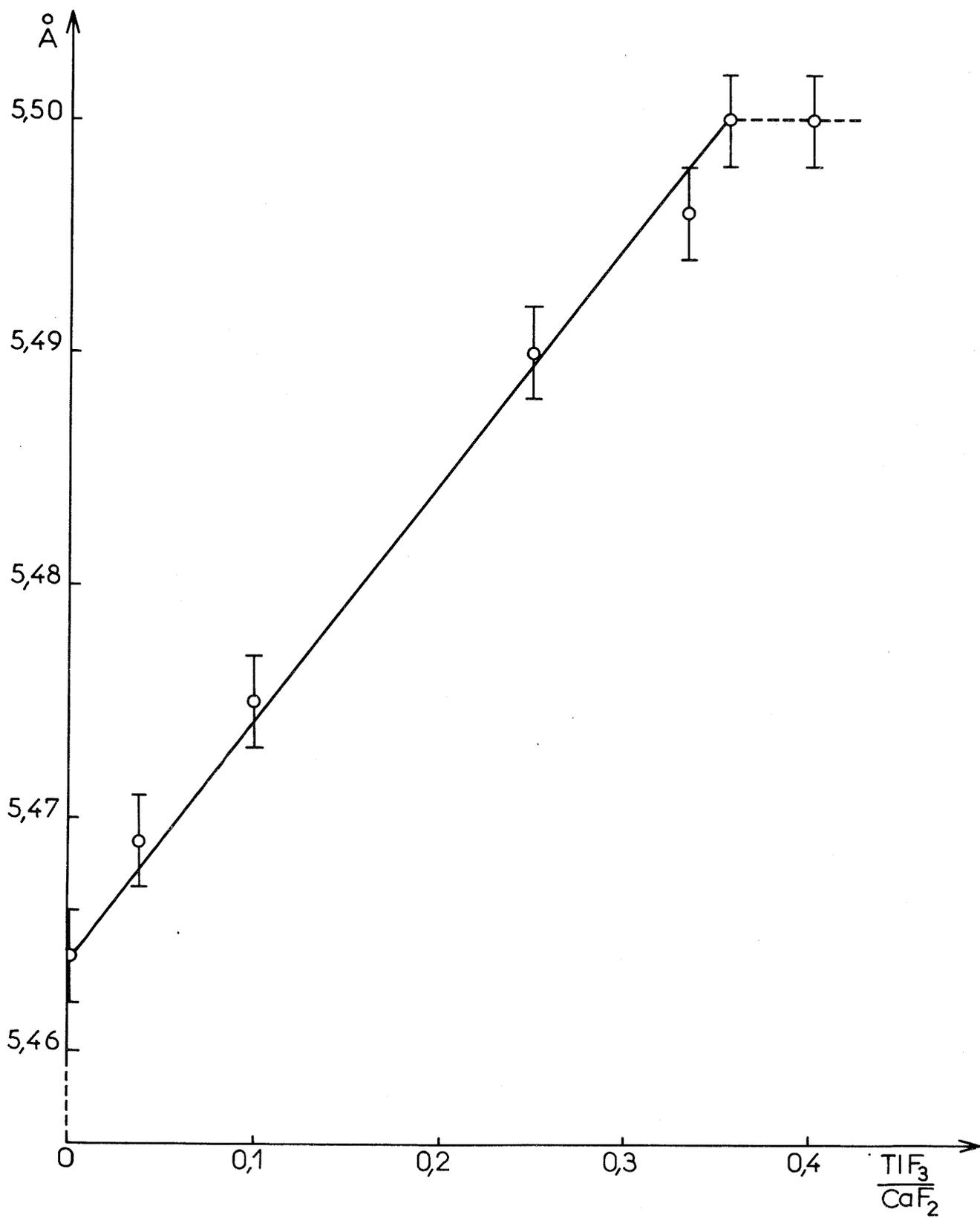


Fig. 23

La figure 24 permet de comparer les spectres Debye-Scherrer de Ca_2TlF_7 et de CaF_2 .

Le dédoublement des raies fortes correspondant à des indices différents semble impliquer une distorsion quadratique de la maille fluorine ; mais l'existence de nombreuses raies de faible intensité laisse supposer une maille multiple quadratique : des essais effectués dans ce sens n'ont pas abouti. Le spectre X est donné au tableau LIII.

IV-4-3-1-3- La phase β
 β ..

Cette phase possède un large domaine d'existence. A 550°C le rapport molaire est tel que :

$$3,6 \ll \frac{\text{TlF}_3}{\text{CaF}_2} \ll 8,8$$

La figure 25 montre que la structure de β dérive de celle de $\text{UO}_3\alpha$ hexagonal (73) ; elle est également voisine de celle de U_3O_8 de haute température (75).

La phase β répond donc à la formule structurale : $\text{Ca}_x\text{Tl}_{1-x}\text{F}_{3-x}$ ($0,10 \ll x \ll 0,22$). Le spectre Debye-Scherrer de $\text{Ca}_{0,11}\text{Tl}_{0,89}\text{F}_{2,89}$ a pu être indexé également dans le système hexagonal avec les paramètres :

$$\left. \begin{array}{l} a = 4,001 \overset{+}{-} 0,002 \text{ \AA} \\ c = 4,142 \overset{+}{-} 0,002 \text{ \AA} \end{array} \right\} \text{ (tableau LIV)}$$

La figure 26 montre la variation linéaire des paramètres a et c de $\text{Ca}_x\text{Tl}_{1-x}\text{F}_{3-x}$ avec la composition ; à 550°C les valeurs limites sont les suivantes :

$$\begin{array}{l} 3,999 \overset{+}{-} 0,002 \text{ \AA} \ll a \ll 4,016 \overset{+}{-} 0,002 \text{ \AA} \\ 4,134 \overset{+}{-} 0,002 \text{ \AA} \ll c \ll 4,219 \overset{+}{-} 0,002 \text{ \AA} \end{array}$$

La densité expérimentale ($d_{\text{exp.}} = 6,82 \overset{+}{-} 0,05$) impose un motif $\text{Ca}_{0,11}\text{Tl}_{0,89}\text{F}_{2,89}$ par maille ($d_{\text{calc.}} = 6,973$).

IV - 4 - 3 - 2 - Le système $\text{SrF}_2 - \text{TlF}_3$

L'étude radiocristallographique du système $\text{SrF}_2 - \text{TlF}_3$ a permis de mettre en évidence sept phases nouvelles : une phase α dérivant de SrF_2 pour $0 \ll \frac{\text{TlF}_3}{\text{SrF}_2} \ll 0,40$, Sr_2TlF_7 , $\text{Sr}_3\text{Tl}_2\text{F}_{12}$, deux variétés allotropiques du composé

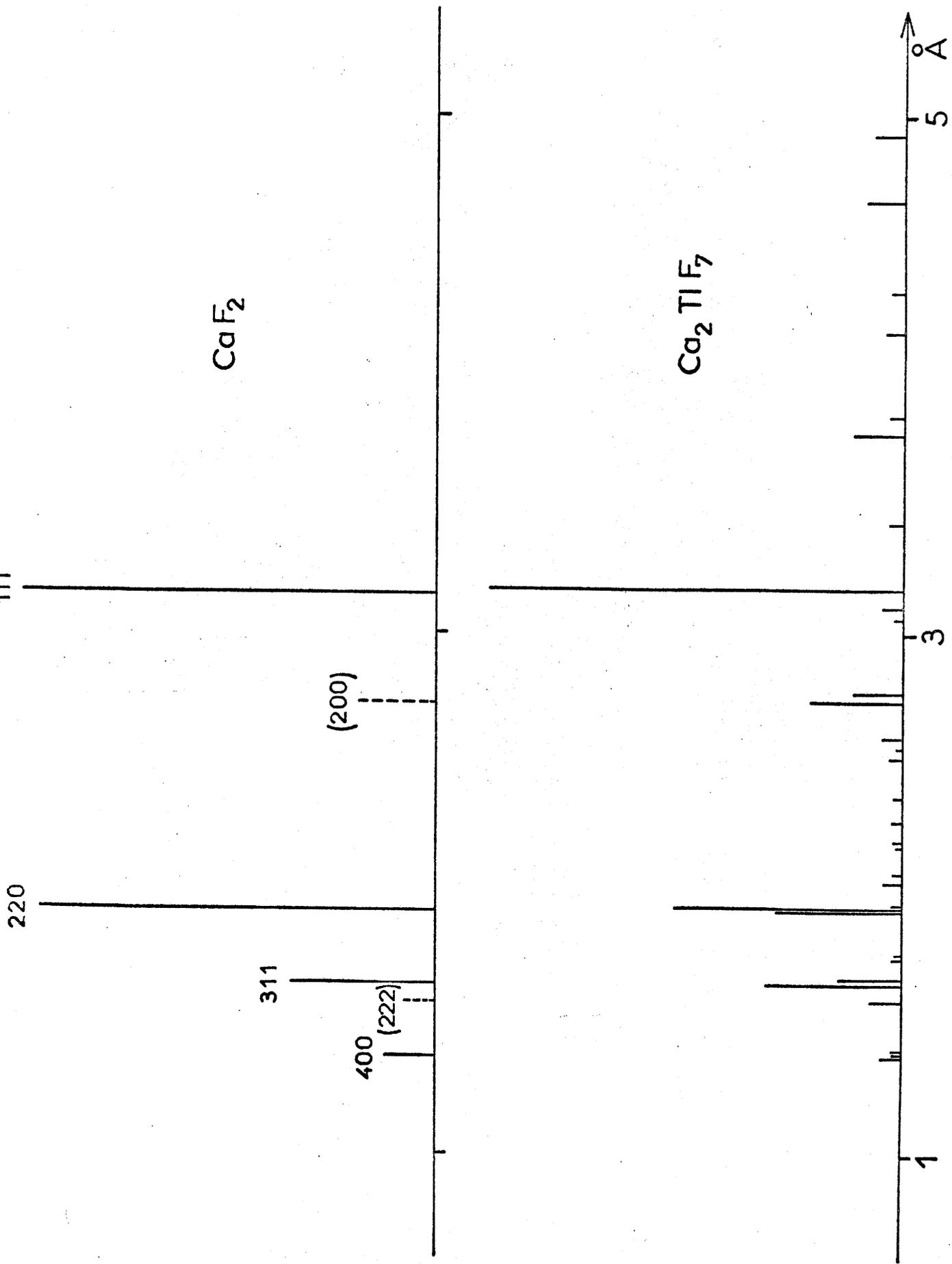


Fig. 24

TABLEAU LIII

Ca ₂ Ti F ₇			
d _{obs.} (Å)	I / I _o	d _{obs.} (Å)	I / I _o
8,32	6	2,374	2
7,69	3	2,284	3
6,13	3	2,202	2
4,93	7	2,179	1
4,67	9	2,082	2
4,32	3	2,025	5
4,16	5	1,963	3
3,84	3	1,948	48
3,77	13	1,936	28
3,429	3	1,775	1
3,175	100	1,755	2
3,105	4	1,721	2
3,064	2	1,669	14
2,772	10	1,653	32
2,738	21	1,587	6
2,598	5	1,400	2
2,557	1	1,387	2
2,523	3	1,368	5

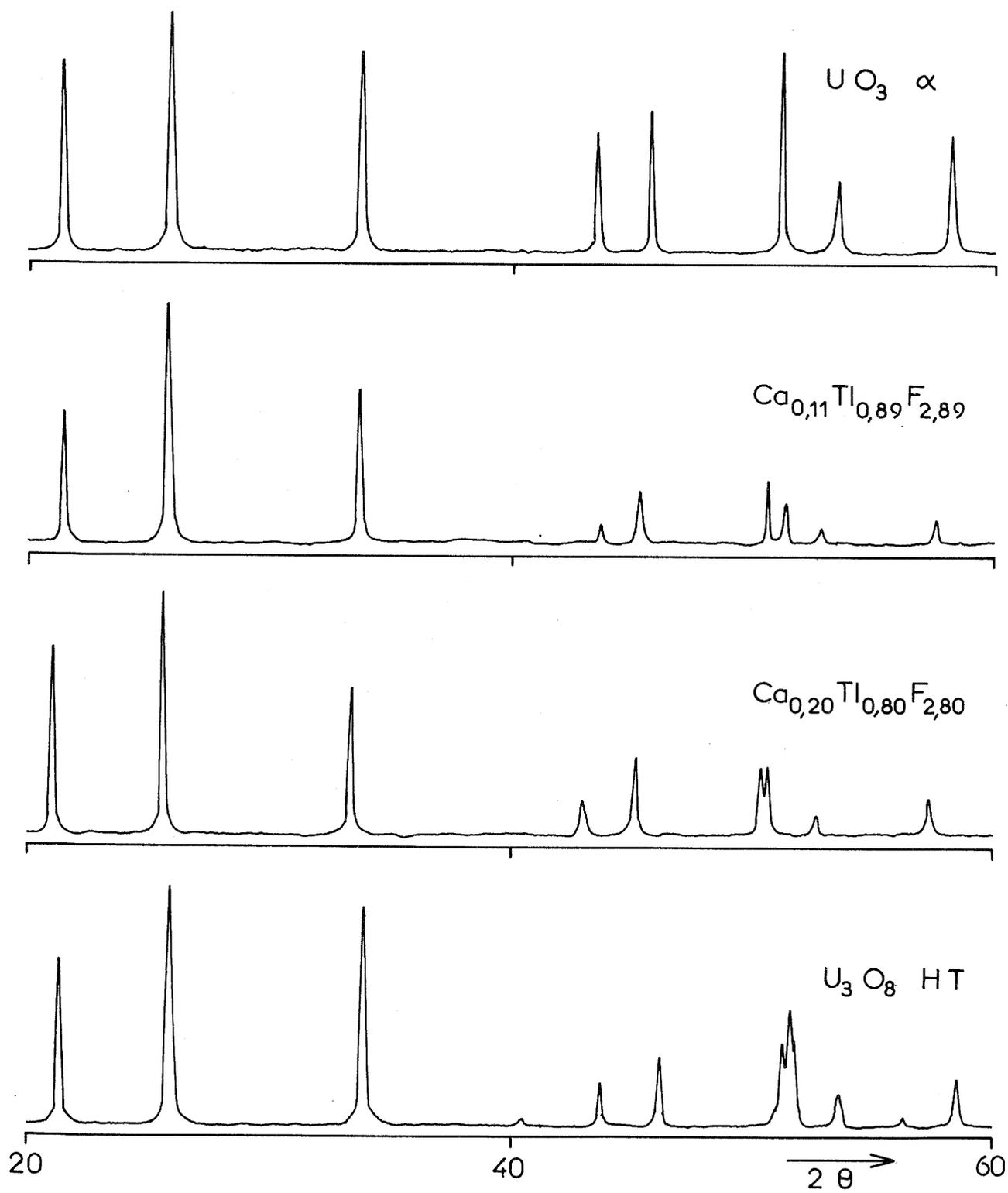


Fig. 25

TABLEAU LIV

$\text{Ca}_{0,11} \text{Tl}_{0,89} \text{F}_{2,89}$					
h	k	l	$d_{\text{calc.}} \text{ (Å)}$	$d_{\text{obs.}} \text{ (Å)}$	I / I ₀
0	0	1	4,142	4,14	55
1	0	0	3,465	3,466	100
0	1	0			
1	0	1	2,658	2,658	65
0	1	1			
0	0	2	2,071	2,071	10
1	1	0	2,000	2,000	22
1	1	1	1,801	1,801	25
1	0	2	1,778	1,777	16
0	1	2			
2	0	0	1,732	1,732	7
0	2	0			
2	0	1	1,598	1,598	10
0	2	1			
1	1	2	1,439	1,439	6
2	0	2	1,329	1,329	2
0	2	2			
2	1	0	1,310	1,310	4
1	2	0			
2	1	1	1,249	1,249	4
1	2	1			

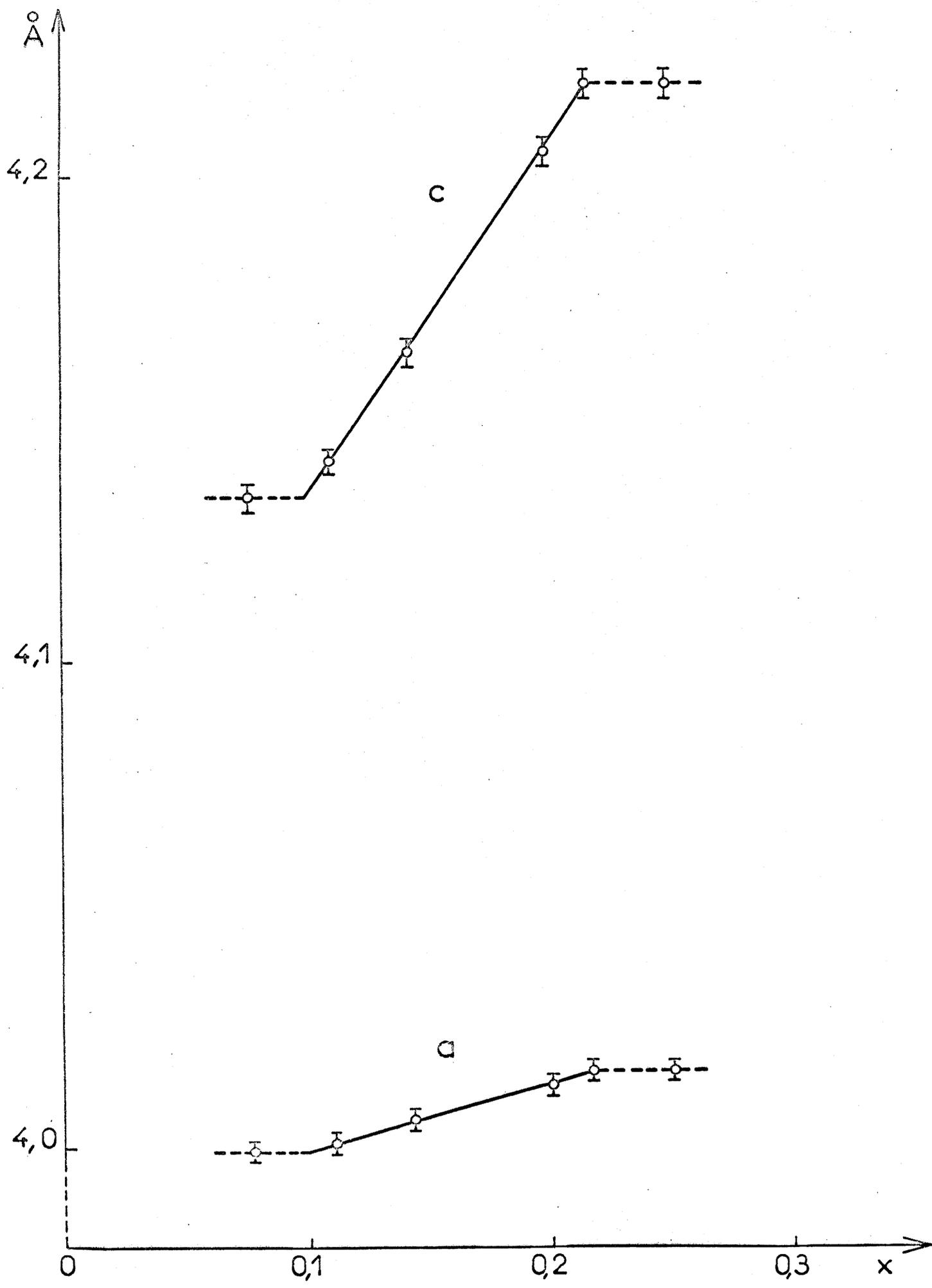


Fig. 26

SrTl_2F_8 , et deux phases β et γ correspondant respectivement à des rapports molaires $2,2 \ll \frac{\text{TlF}_3}{\text{SrF}_2} \ll 2,5$ et $7,5 \ll \frac{\text{TlF}_3}{\text{SrF}_2} \ll 9,2$ à 550°C .

IV-4-3-2-1- La phase α
.....

La figure 27 permet de comparer les spectres Debye-Scherrer de SrF_2 et de la phase α pour la composition Sr_3TlF_9 . Nous constatons que toutes les raies relatives à la maille fluorine éclatent en trois : ce résultat implique une distorsion orthorhombique. Le triplement des raies d'indice 111 et 222 indique cependant que cette nouvelle maille n'est pas dérivée directement de la fluorine par les transformations : $a' \neq a_{\text{SrF}_2}$, $b' \neq a_{\text{SrF}_2}$ et $c' \neq a_{\text{SrF}_2}$.

Des essais effectués avec des transformations de type $a' = \sqrt{2} a_{\text{SrF}_2}$ n'ont pas abouti. L'imprécision sur la détermination des distances réticulaires est en effet très grande, malgré des recuits prolongés : les nouvelles raies de diffraction observées sont très floues sur le spectre X et très larges ou réduites à des épaulements lors de l'utilisation d'un compteur à scintillations.

La déformation orthorhombique est d'autant plus faible que la composition est plus proche de SrF_2 . Pour des rapports $\frac{\text{TlF}_3}{\text{SrF}_2} < 0,10$ il devenait difficile de trancher nettement entre l'existence d'une phase orthorhombique ou simplement cubique de type fluorine dont le paramètre varierait alors linéairement avec la composition. La distorsion orthorhombique s'atténue lorsque la température croît : à partir de 700°C seule apparaît une phase cubique.

IV-4-3-2-2- La phase Sr_2TlF_7
.....7

Cette phase est isotype de Ca_2TlF_7 . Comme cette dernière elle fond de manière non congruente et laisse cristalliser au refroidissement une phase dérivée de la fluorine.

Les raies de surstructure sont moins nombreuses que dans le cas de Ca_2TlF_7 ; il n'a cependant pas été possible d'indexer le spectre Debye-Scherrer qui est donné au tableau LV.

$Sr_3 TlF_9$

$Sr F_2$

Å

3

2

Fig. 27

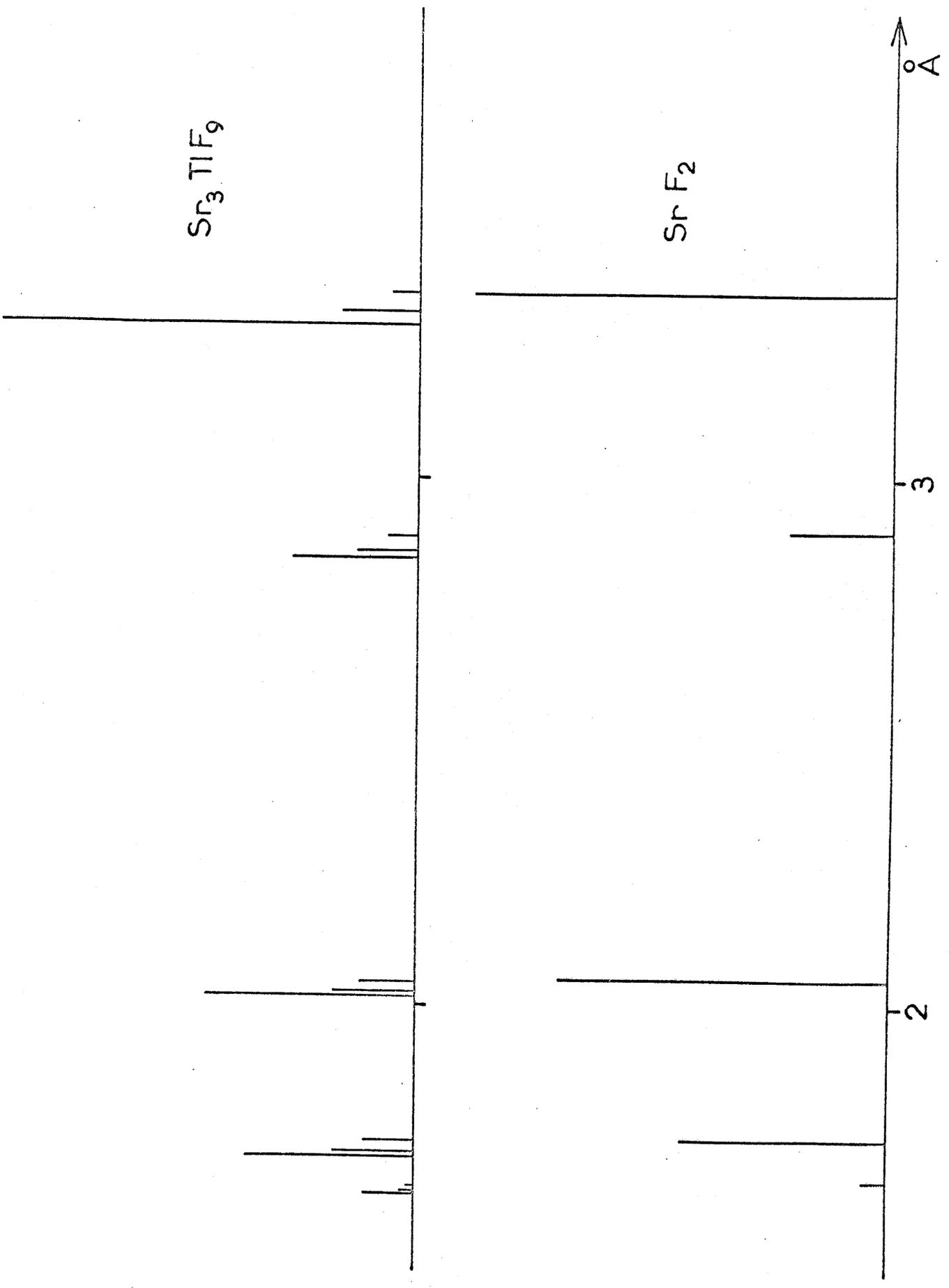


TABLEAU LV

Sr_2TlF_7	
$d_{\text{obs.}}^{\circ}$ (Å)	I / I _o
5,10	5
4,84	3
3,98	2
3,90	3
3,293	100
3,221	3
3,168	2
2,878	9
2,844	25
2,156	2
2,101	3
2,019	27
2,012	41
1,731	9
1,716	25
1,711	27
1,644	7
1,423	3
1,417	2
1,310	5
1,306	7
1,302	4
1,273	4

IV-4-3-2-3- La phase $\text{Sr}_3\text{Tl}_2\text{F}_{12}$
3.2.12

La figure 28 permet de comparer les spectres X de SrF_2 et de $\text{Sr}_3\text{Tl}_2\text{F}_{12}$. Les raies fortes correspondent à un réseau cubique de type fluorine. Mais l'existence de nombreuses raies de faible intensité nous impose de considérer une maille multiple cubique. Le spectre Debye-Scherrer s'indexe parfaitement en prenant le paramètre :

$$a \neq 3 a_0 \quad (\text{tableau LVI})$$

$$\text{soit} \quad a = 17,028 \pm 0,009 \text{ \AA}$$

Cette phase peut aussi se formuler : $\text{Sr}_{0,60}\text{Tl}_{0,40}\text{F}_{2,40}$.

Elle correspond par conséquent à une insertion anionique dans les lacunes de la maille fluorine.

IV-4-3-2-4- La phase $\text{SrTl}_2\text{F}_8 \alpha$
2.8

Comme le montre la figure 29 les spectres Debye-Scherrer de $\text{SrTl}_2\text{F}_8 \alpha$ et de la tysonite LaF_3 comportent certaines analogies : dans LaF_3 le lanthane possède la coordinence 11, cinq atomes de fluor plus proches constituant une bipyramide triangulaire. Ce résultat ne saurait surprendre étant donné la proximité des rayons ioniques du thallium et du strontium de celui des lanthanides de structure tysonite.

Mais le dédoublement de certaines raies semble impliquer une distorsion de la maille hexagonale. D'autre part l'existence d'un certain nombre de raies de faible intensité nous impose de considérer une maille multiple : des essais effectués dans ce sens n'ont pas abouti à l'indexation du spectre qui est donné au tableau LVII.

IV-4-3-2-5 - La phase $\text{SrTl}_2\text{F}_8 \beta$
2.8

Cette phase a pu être mise en évidence après recuit suivi de trempe de la phase α au voisinage du point de fusion. Il ne nous a cependant jamais été possible de l'obtenir rigoureusement pure. Les raies de diffraction dues aux impuretés étant très faibles, il nous était possible d'indexer le spectre Debye-Scherrer par analogie avec celui de LaF_3 (fig. 29), soit dans le système hexagonal avec les paramètres :

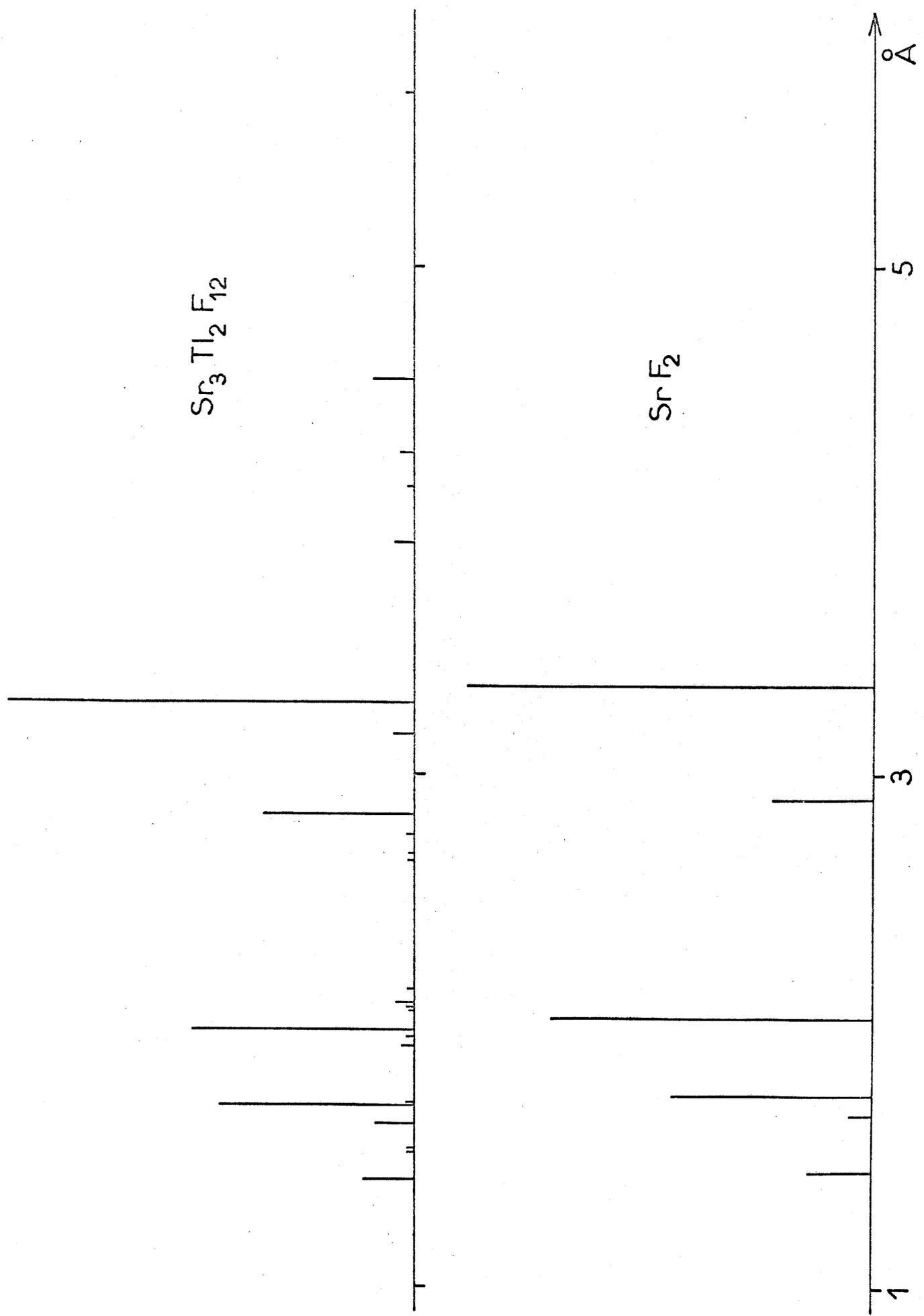


Fig. 28

TABLEAU LVI

Sr ₃ (Tl ¹ F ₆ ²) ₂							
h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀	h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀
0 0 2	8,514	8,52	4	3 3 7	2,080	2,079	1
0 1 2	7,615	7,62	6	0 6 6)	2,007	2,008	54
0 0 3)	5,676	5,67	1	2 2 8)			
1 2 2)				4,551	4,55	10	0 5 7)
1 2 3	4,257	4,26	3				1 3 8)
0 0 4				4,130	4,13	2	3 4 7)
0 1 4)	3,906	3,91	5				2 3 8)
2 2 3)				3,277	3,278	100	4 5 6)
1 3 3	3,162	3,160	5				1 4 9)
1 1 5)				2,838	2,838	37	0 7 7)
3 3 3)	2,762	2,764	2				3 5 8)
0 2 5)				2,692	2,692	1	1 7 7)
2 3 4)	2,659	2,661	2				3 3 9)
2 4 4)				2,162	2,162	2	5 5 7)
0 0 6)	2,112	2,112	5				6 6 6)
1 1 6)				2,096	2,095	1	2 2 10)
2 3 5)	2,162	2,162	2				0 1 11)
0 2 6				2,112	2,112	5	3 7 8)
1 2 6)	2,162	2,162	2				4 5 9)
0 4 5)				2,112	2,112	5	3 4 10)
3 4 4)	2,162	2,162	2				0 2 11)
1 5 6)				2,112	2,112	5	0 5 10)
2 3 7)	2,096	2,095	1				5 6 8)
0 4 7)				2,096	2,095	1	4 8 8)
0 1 8)	2,096	2,095	1				0 0 12)
2 5 6)							
1 1 8)							
1 4 7)							
4 5 5)							

TABLEAU LVII

Sr Tl ₂ F ₈ α			
d _{obs.} (Å)	I / I _o	d _{obs.} (Å)	I / I _o
6,16	11	1,964	6
5,85	3	1,953	15
4,61	3	1,947	20
4,43	3	1,938	25
4,24	2	1,760	15
3,907	5	1,756	10
3,876	4	1,732	9
3,573	34	1,710	12
3,529	41	1,705	12
3,416	12	1,673	3
3,188	23	1,662	7
3,165	14	1,658	7
3,080	100	1,538	10
2,511	15	1,475	2
2,110	4	1,466	3
2,032	17	1,423	3
2,012	11	1,383	2

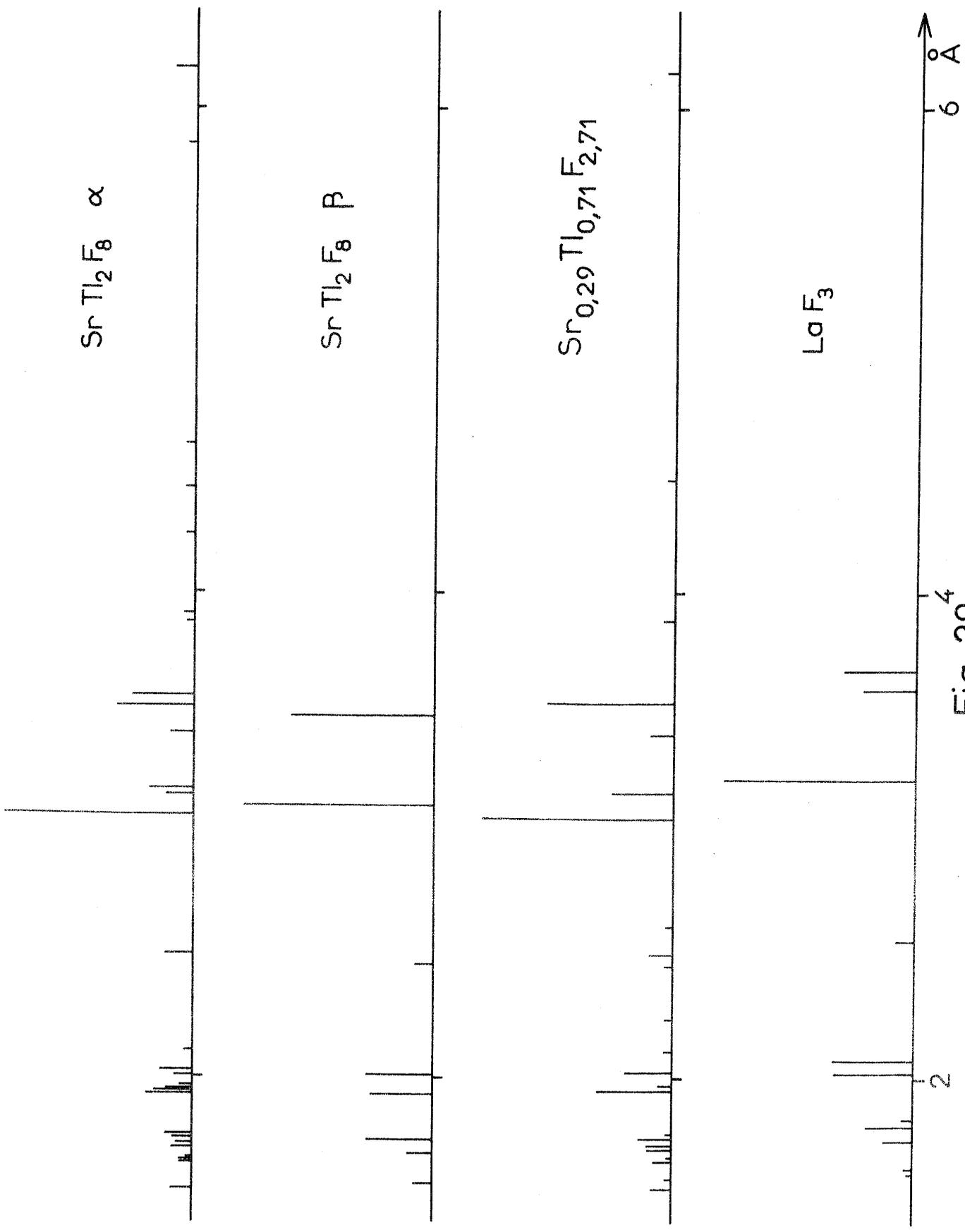


Fig. 29⁴

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 4,024 \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 0,005 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ c = 6,974 \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 0,003 \overset{\circ}{\text{Å}} \end{array} \right. \quad (\text{tableau LVIII})$$

IV-4-3-2-6- La phase β

Cette phase possède un domaine d'existence très étroit. A 550°C le rapport molaire est tel que $2,2 \ll \frac{\text{TlF}}{\text{SrF}_2} \ll 2,5$. Son spectre X comporte de grandes analogies avec celui de LaF_3 . Cette phase répond donc à la formule structurale $\text{Sr}_x \text{Tl}_{1-x} \text{F}_{3-x}$ ($0,28 \ll x \ll 0,31$). La figure 29 permet de comparer le spectre X de $\text{Sr}_{0,29} \text{Tl}_{0,71} \text{F}_{2,71}$ avec celui de LaF_3 . Comme dans le cas de $\text{SrTl}_2 \text{F}_8 \alpha$ la présence de raies de faible intensité, moins nombreuses cependant, semble impliquer une maille multiple. Il n'a pas été possible cependant d'indexer ce spectre qui est consigné au tableau LIX.

A notre connaissance $\text{SrTl}_2 \text{F}_8 \alpha$ et β et $\text{Sr}_x \text{Tl}_{1-x} \text{F}_{3-x}$ ($0,28 \ll x \ll 0,31$) sont les seules phases connues, dont la structure dérive de celle de la tysonite par lacunes de fluor.

IV-4-3-2-7- La phase γ

Cette phase est isotype de la phase $\text{Ca}_x \text{Tl}_{1-x} \text{F}_{3-x}$ pour laquelle $0,10 \ll x \ll 0,22$. Sa structure dérive donc également de celle de $\text{UO}_3 \alpha$. Nous la formulons donc $\text{Sr}_y \text{Tl}_{1-y} \text{F}_{3-y}$ ($0,10 \ll y \ll 0,12$) à 550°C.

Le domaine d'existence est beaucoup plus étroit dans le cas du strontium. Ce résultat peut s'expliquer par la différence des rayons ioniques de Sr^{2+} et de Tl^{3+} , beaucoup plus grande que celle de Ca^{2+} et de Tl^{3+} ; en effet Tl^{3+} et M'^{2+} ($\text{M}' = \text{Ca}, \text{Sr}$) occupent vraisemblablement des positions équivalentes.

Le spectre Debye-Scherrer de $\text{Sr}_{0,11} \text{Tl}_{0,89} \text{F}_{2,89}$ a pu ainsi être indexé dans le système hexagonal avec les paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 4,019 \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 0,004 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ c = 4,177 \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 0,003 \overset{\circ}{\text{Å}} \end{array} \right. \quad (\text{tableau LX})$$

La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 6,94 \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 0,05$) impose un motif $\text{Sr}_{0,11} \text{Tl}_{0,89} \text{Tl}_{2,89}$ par maille ($d_{\text{calc.}} = 7,002$).

TABLEAU LVIII

Sr Tl ₂ F ₈ β					
h	k	l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I/I ₀
0	0	2	3,487	3,487	75
1	0	0	3,485		
1	0	1	3,117	3,117	100
1	0	2	2,465	2,465	8
1	1	0	2,012	2,012	37
1	0	3	1,934	1,932	32
1	1	1	1,933		
0	0	4	1,743	1,743	36
1	1	2	1,743		
2	0	0	1,742		
2	0	1	1,690	1,691	13
1	0	4	1,559	1,558	6
2	0	2	1,559		

TABLEAU LIX

Sr _{0,29} Tl _{0,71} F _{2,71}			
d _{obs.} (Å)	I / I ₀	d _{obs.} (Å)	I / I ₀
6,14	5	1,753	17
4,46	3	1,718	14
3,88	6	1,705	15
3,54	68	1,669	2
3,41	13	1,657	9
3,170	32	1,584	2
3,072	100	1,536	8
2,616	1	1,466	5
2,505	12	1,416	3
2,457	2	1,382	2
2,243	2	1,330	8
2,105	3	1,310	2
2,018	24	1,287	8
1,964	7	1,267	1
1,941	39	1,255	5
1,770	3	1,228	2

TABLEAU LX

$\text{Sr}_{0,11} \text{Tl}_{0,89} \text{F}_{2,89}$					
h	k	l	$d_{\text{calc.}} \text{ (Å)}$	$d_{\text{obs.}} \text{ (Å)}$	I/I ₀
0	0	1	4,177	4,18	37
1	0	0	3,480	3,485	100
1	0	1	2,674	2,675	69
0	0	2	2,088	2,085	5
1	1	0	2,009	2,011	7
1	1	1	1,811	1,812	25
1	0	2	1,790	1,789	17
2	0	0	1,740	1,743	7
2	0	1	1,606	1,608	10
1	1	2	1,448	1,449	7
2	0	2	1,337	1,337	5
2	1	0	1,316	1,318	4
1	0	3	1,292	1,291	2
2	1	1	1,256	1,255	5

A l'intérieur de l'étroit domaine d'existence les paramètres a et c de $Sr_y Tl_{1-y} F_{3-y}$ varient très peu avec la composition.

IV - 4 - 3 - 3 - Le système $BaF_2 - TlF_3$

L'étude radiocristallographique du système $BaF_2 - TlF_3$ a permis de mettre en évidence cinq phases nouvelles : $Ba_2 TlF_7$, $Ba_3 (TlF_6)_2$, $BaTlF_5$, $BaTl_2 F_8$ et $BaTl_6 F_{20}$.

IV-4-3-3-1- La phase $Ba_2 TlF_7$
.....2...7

Cette phase est isotype de $Sr_2 InF_7$ signalée antérieurement ; comme cette dernière elle fond de manière non congruente : nous n'avons donc pu obtenir des monocristaux. Aucune isotypie n'ayant été relevée, nous ne proposons aucune indexation du spectre Debye-Scherrer donné au tableau LXI.

IV-4-3-3-2- La phase $Ba_3 (TlF_6)_2$
.....3...6)2

Cette phase est isotype de $Ba_3 (InF_6)_2 \alpha$; elle cristallise dans le système quadratique avec les paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 13,569 \pm 0,006 \text{ \AA} \\ c = 5,717 \pm 0,003 \text{ \AA} \end{array} \right. \text{ (tableau LXII)}$$

La densité mesurée ($d_{exp.} = 6,54 \pm 0,05$) impose quatre motifs $Ba_3 (TlF_6)_2$ par maille ($d_{calc.} = 6,617$).

IV-4-3-3-3- La phase $BaTlF_5$
.....5

La comparaison des spectres Debye-Scherrer de $BaTlF_5$ et de $BaFeF_5$ montre que ces deux phases présentent une certaine analogie (96). Les transformations :

$$a_{BaTlF_5} \neq 2 c_{BaFeF_5} ; b_{BaTlF_5} \neq \frac{a_{BaFeF_5}}{\sqrt{2}} \text{ et } c_{BaTlF_5} \neq \frac{a_{BaFeF_5}}{\sqrt{2}}$$

permettent d'indexer $BaTlF_5$ dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 14,020 \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 0,005 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ b = 10,616 \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 0,005 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ c = 11,440 \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 0,005 \overset{\circ}{\text{Å}} \end{array} \right. \quad (\text{tableau LXIII})$$

Les règles d'existence :

$$0 \ k \ 1 \quad k + 1 = 2n$$

$$h \ 0 \ 1 \quad h + 1 = 2n$$

impliquent l'un des groupes spatiaux

$$P \ n \ n \ 2, \ C_{2v}^{10} \quad \text{ou} \quad P \ n \ n \ m, \ D_{2h}^{12}$$

La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 6,87 \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 0,05$) impose seize motifs BaTlF_5 par maille ($d_{\text{calc.}} = 6,814$).

Par analogie avec SrFeF_5 et BaFeF_5 on peut donc penser que BaTlF_5 comporte une structure voisine de celle de BaInF_5 , bien que les symétries des deux phases soient en fait différentes, puisque l'une est monoclinique et l'autre orthorhombique.

IV-4-3-3-4- La phase BaTl_2F_8
.....2.8

Cette phase cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 6,864 \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 0,005 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ b = 10,463 \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 0,008 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ c = 4,229 \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 0,005 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ \beta = 98^\circ 59' \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 30' \end{array} \right. \quad (\text{tableau LXIV})$$

La règle d'existence ($h \ k \ l : h + k = 2n$) implique l'un des trois groupes spatiaux :

$$C_2, C_2^3 \quad ; \quad C_m, C_s^3 \quad \text{ou} \quad C_{2/m}, C_{2h}^3$$

La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 7,64 \begin{array}{l} + \\ - \end{array} 0,05$) impose deux motifs BaTl_2F_8 par maille ($d_{\text{calc.}} = 7,728$).

IV-4-3-3-5- La phase $\text{BaTl}_6\text{F}_{20}$
.....6.20

Cette phase est très hygroscopique. Des monocristaux ont pu être préparés par refroidissement de la phase fondue, mais leur extrême hygroscopicité ne nous a pas permis de les étudier par diffraction X. Aucune isotypie n'a pu être

TABLEAU LXI

$Ba_2 Tl F_7$			
$d_{obs.}$ (Å)	I / I_0	$d_{obs.}$ (Å)	I / I_0
5,26	8	2,099	25
5,23	17	2,053	2
4,53	3	2,037	7
4,38	20	2,029	6
3,89	18	1,977	10
3,63	24	1,963	9
3,501	20	1,958	11
3,469	100	1,948	10
3,382	37	1,940	12
3,355	32	1,929	7
3,222	29	1,844	7
3,080	21	1,839	6
3,049	3	1,804	1
2,879	25	1,753	12
2,725	4	1,734	15
2,665	7	1,720	8
2,612	11	1,700	7
2,562	4	1,697	9
2,495	3	1,663	4
2,419	3	1,624	3
2,396	2	1,611	4
2,371	4	1,567	3
2,309	7	1,542	4
2,263	6	1,514	3
2,247	8	1,510	4
2,169	9	1,417	7
2,159	22	1,412	6
2,104	24	1,403	2

TABLEAU LXII

$Ba_3 (Tl F_6)_2$							
h k l	$d_{calc.} (\text{Å})$	$d_{obs.} (\text{Å})$	I / I _o	h k l	$d_{calc.} (\text{Å})$	$d_{obs.} (\text{Å})$	I / I _o
2 0 0	6,784	6,79	5	4 4 2	1,837	1,838	6
0 0 1	5,717	5,72	13	6 4 1	1,787	1,787	7
2 2 0	4,797	4,80	2	6 0 2	1,774	1,774	4
3 1 0	4,291	4,29	6	3 1 3	1,741	1,741	14
2 2 1	3,675	3,68	17	7 3 1	1,701	1,701	12
3 1 1	3,432	3,433	100	8 0 1	1,626	1,626	10
4 0 0	3,392	3,391	6	4 2 3	1,614	1,614	5
4 2 0	3,034	3,034	28	6 6 0	1,600	1,599	3
0 0 2	2,858	2,857	17	8 2 1	1,581	1,582	2
4 2 1	2,680	2,679	15	7 5 0	1,577	1,578	3
5 1 0	2,661	2,660	6	5 1 3	1,549	1,550	1
2 2 2	2,455	2,455	2	7 5 1	1,520	1,521	1
5 1 1	2,413	2,414	8	7 3 2	1,512	1,513	2
5 3 0	2,327	2,326	7	5 3 3	1,474	1,475	2
6 0 0	2,262	2,262	9	8 4 1	1,466	1,467	2
4 4 1	2,212	2,212	2	8 0 2	1,459	1,459	3
4 0 2	2,186	2,186	7	9 1 1	1,450	1,450	1
5 3 1	2,155	2,155	10	9 3 0	1,430	1,430	4
4 2 2	2,080	2,079	33	6 6 2	1,396	1,396	3
6 2 1	2,009	2,009	1	7 5 2	1,381	1,382	4
5 1 2	1,948	1,948	12	6 4 3	1,339	1,339	2

TABLEAU LXIII

Ba Ti F ₅							
h k l	d _{calc.} ^o (Å)	d _{obs.} ^o (Å)	I / I _o	h k l	d _{calc.} ^o (Å)	d _{obs.} ^o (Å)	I / I _o
2 0 0	7, 010	7, 01	9	0 4 4	1, 945	1, 945	7
0 0 2	5, 720	5, 72	15	0 0 6	1, 907	1, 907	5
0 2 0	5, 308	5, 31	6	3 5 1	1, 906		
2 0 2	4, 432	4, 43	9	0 5 3	1, 855	1, 857	2
2 1 2	4, 089	4, 07	4	2 0 6	1, 840	1, 841	11
0 2 2	3, 891	3, 89	16	1 5 3	1, 839		
4 0 0	3, 505	3, 50	96	6 0 4	1, 809	1, 809	4
3 1 2	3, 425	3, 42	20	3 4 4	1, 796	1, 799	6
4 1 0	3, 328	3, 32	50	1 6 0	1, 755	1, 754	37
4 1 1	3, 196	3, 211	18	6 4 0	1, 754		
3 2 2	2, 990	2, 998	100	8 0 0	1, 752	1, 752	30
0 0 4	2, 860	2, 860	32	8 1 0	1, 729	1, 727	8
0 4 0	2, 654	2, 654	6	6 2 4	1, 713	1, 712	6
0 4 2	2, 407	2, 402	3	2 5 4	1, 656	1, 657	14
6 0 0	2, 336	2, 335	17	3 6 0	1, 654	1, 653	10
3 4 0	2, 308	2, 308	23	4 1 6	1, 654		
6 1 1	2, 238	2, 240	3	2 6 2	1, 643	1, 643	11
4 0 4	2, 216	2, 215	6	6 3 4	1, 611	1, 609	15
3 4 2	2, 140	2, 145	11	4 5 4	1, 533	1, 533	3
6 2 0	2, 138	2, 138	23	0 6 4	1, 505	1, 505	4
1 5 1	2, 065	2, 069	42	5 6 0	1, 496	1, 495	8
2 5 0	2, 032	2, 034	45	1 6 4	1, 496		
6 2 2	2, 003	2, 002	7	6 4 4	1, 495		
2 5 1	2, 000			1 7 1	1, 495		
7 1 0	1, 968	1, 968	2	9 2 0	1, 495		

TABLEAU LXIV

Ba Ti ₂ F ₈							
h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀	h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I / I ₀
1 1 0	5,689	5,69	7	2 2 $\bar{2}$	1,800	1,802	2
$\bar{0}$ 2 0	5,231	5,23	10	1 3 $\bar{2}$	1,793	1,792	23
001 - $\bar{0}$ 01	4,177	4,17	35	1 5 1	1,772	1,769	11
1 1 1	3,600	3,60	65	0 6 0	1,744	1,743	10
$\bar{2}$ 0 0	3,390	3,393	84	4 0 0	1,695	1,695	11
021 - 021	3,264	3,260	57	1 3 1	1,678	1,673	15
1 1 1	3,174	3,167	34	4 0 $\bar{1}$	1,664	1,660	10
1 3 $\bar{0}$	3,101	3,100	100	3 3 1	1,647	1,644	6
2 0 1	2,860	2,868	14	4 2 0	1,612	1,613	2
2 2 $\bar{0}$	2,845	2,844	5	0 6 1	1,609	1,607	7
1 3 $\bar{1}$	2,580	2,580	8	2 2 2	1,587	1,589	5
2 2 1	2,509	2,514	21	2 6 $\bar{0}$	1,551	1,549	10
$\bar{1}$ 3 1	2,409	2,403	16	2 4 $\bar{2}$	1,546		
041 - $\bar{0}$ 41	2,217	2,215	39	3 3 $\bar{2}$	1,506	1,509	12
$\bar{3}$ 1 1	2,089	2,094	24	3 5 1	1,493	1,495	6
002 - 002	2,088	2,085	19	4 0 $\bar{1}$	1,491	1,489	6
2 4 0	2,071	2,067	3	2 6 1	1,489		
1 5 $\bar{0}$	1,999	1,997	5	4 2 $\bar{1}$	1,434	1,434	8
2 4 1	1,930	1,932	9	$\bar{1}$ 7 1	1,393	1,392	5
3 3 $\bar{0}$	1,896	1,897	33	003 - 003	1,392		
1 5 $\bar{1}$	1,837	1,836	24	023 - 023	1,346	1,345	2
3 3 1	1,819	1,822	7	5 1 $\bar{0}$	1,345		
				$\bar{5}$ 1 1	1,342	1,342	4
				062 - 062	1,338	1,337	7

TABLEAU LXV

Ba Tl ₆ F ₂₀			
$d_{\text{obs.}}^{\circ}$ (Å)	I / I _o	$d_{\text{obs.}}^{\circ}$ (Å)	I / I _o
7,99	7	2,297	3
6,64	12	2,280	3
6,39	14	2,231	9
6,13	4	2,190	4
5,10	36	2,165	7
4,23	7	2,129	3
4,15	5	2,115	2
4,09	55	2,074	8
3,99	7	2,045	20
3,78	4	1,995	11
3,64	16	1,932	20
3,485	20	1,889	6
3,423	100	1,850	14
3,317	42	1,826	3
3,255	4	1,792	7
3,195	36	1,755	26
3,101	4	1,748	18
3,063	3	1,741	15
2,904	2	1,730	4
2,858	9	1,709	12
2,815	2	1,657	4
2,659	4	1,622	3
2,626	46	1,582	3
2,577	18	1,577	8
2,546	3	1,552	3
2,453	9	1,536	3
2,391	3	1,476	4
2,297	3	1,453	3
2,280	3	1,449	8
2,231	9	1,428	4

relevée. Le spectre Debye-Scherrer présente de grandes analogies avec celui de la phase riche en thallium dans le système $\text{KF} - \text{TlF}_3$ et de formule $\text{K}_2\text{Tl}_7\text{F}_{23}$, résultat qui implique une certaine analogie structurale avec $\text{UO}_3 \alpha$. Mais comme lui il n'a pu être indexé. Le dépouillement est donné au tableau LXV.

IV - 4 - 4 - Conclusions

La figure 30 permet de comparer les résultats obtenus lors de l'étude de nos divers systèmes.

IV - 4 - 4 - 1 - Les systèmes $\text{CaF}_2 - \text{MeF}_3$

Une seule conclusion peut être tirée de l'examen des résultats relatifs à l'action de CaF_2 sur les différents fluorures trivalents : la phase de type fluorine, absente dans le cas du gallium, a pu être mise en évidence en revanche avec l'indium et le thallium ; son domaine d'existence est d'ailleurs relativement important dans ce dernier cas.

Il n'est pas douteux que l'existence de cette phase est liée à la présence d'un cation Me^{3+} de taille suffisamment proche de celle de Ca^{2+} , les ions Me^{3+} et Ca^{2+} occupant les mêmes sites cristallographiques ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,12$; $r_{\text{In}^{3+}} = 0,92$; $r_{\text{Tl}^{3+}} = 1,00 \text{ \AA}$ (34)).

Cette interprétation est confirmée par l'existence de la phase $\text{Ca}_x\text{Tl}_{1-x}\text{F}_{3-x}$ où Tl^{3+} et Ca^{2+} occupent également les mêmes positions. Les ions In^{3+} sont certainement trop petits pour donner naissance à une phase de ce type.

IV - 4 - 4 - 2 - Les systèmes $\text{SrF}_2 - \text{MeF}_3$

Il n'est pas possible de trouver une analogie entre les diverses phases formées : en effet même dans le cas des phases de même formulation comme Sr_2InF_7 et Sr_2TlF_7 aucune isotypie n'a pu être relevée.

Il est intéressant de noter que dans le cas du thallium la phase hexagonale $\text{Sr}_y\text{Tl}_{1-y}\text{F}_{3-y}$ comporte un domaine d'existence beaucoup plus étroit que celui de son homologue $\text{Ca}_x\text{Tl}_{1-x}\text{F}_{3-x}$: c'est là certainement une conséquence de

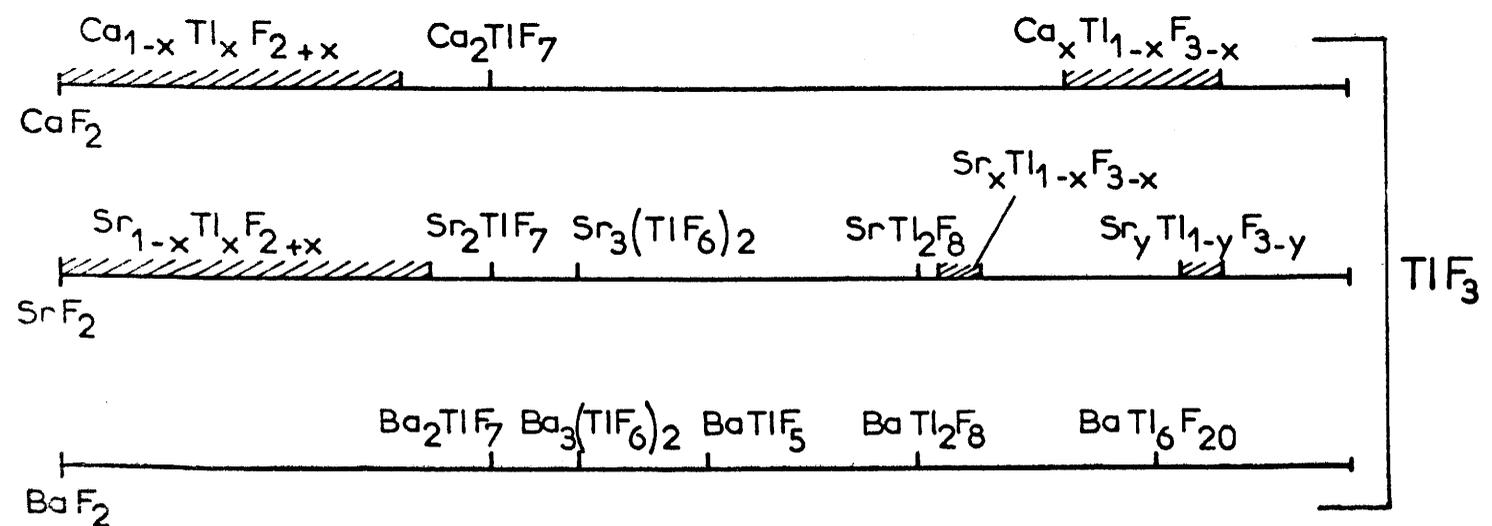
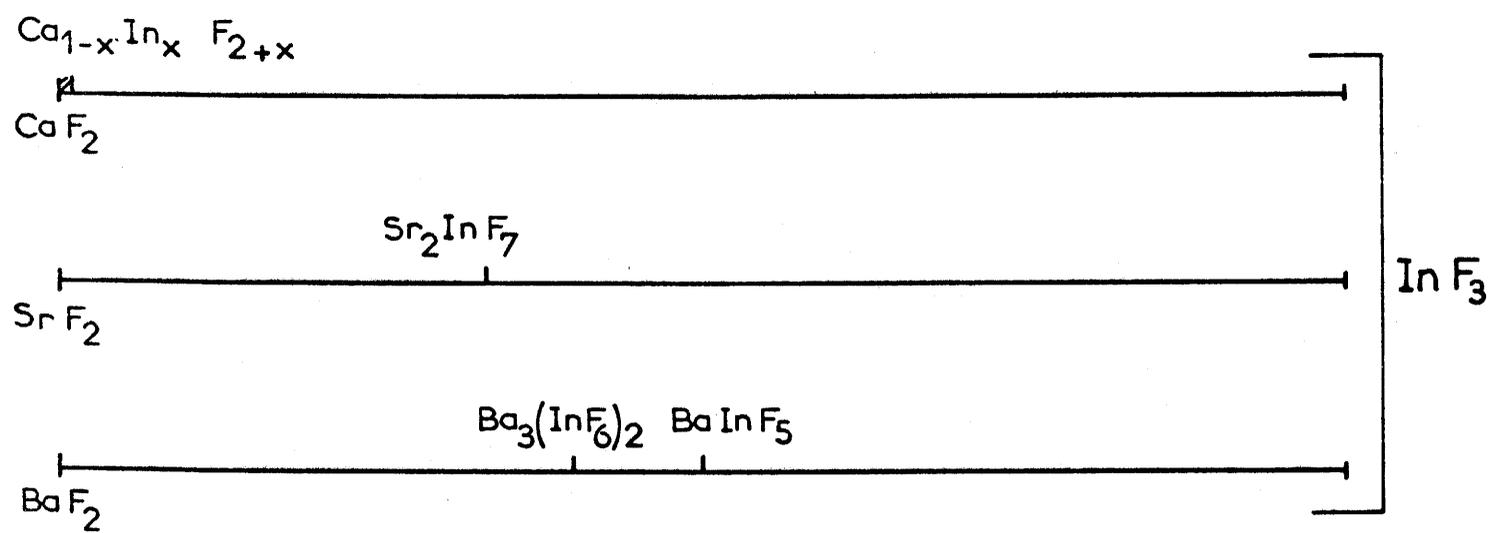
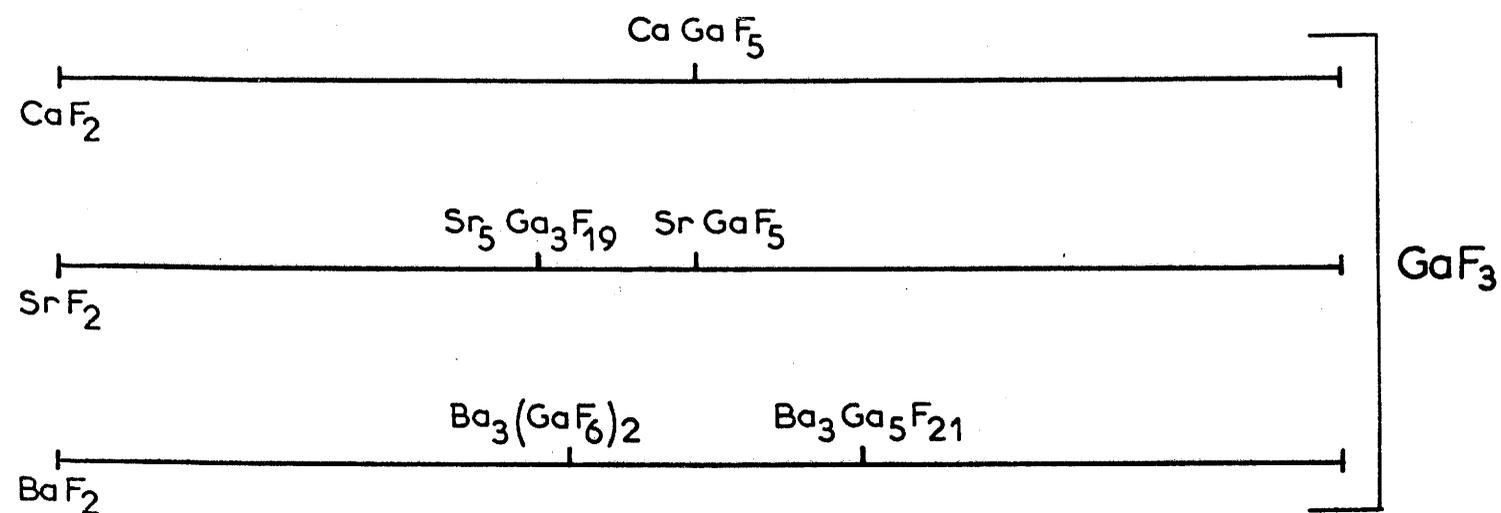


Fig. 30

l'écart accru entre les rayons des ions Sr^{2+} et Tl^{3+} .

IV - 4 - 4 - 3 - Les systèmes $\text{BaF}_2 - \text{MeF}_3$

Dans le cas du baryum deux phases isotypes ont été obtenues :

$\text{Ba}_3(\text{GaF}_6)_2$ et $\text{Ba}_3(\text{InF}_6)_2 \beta$. Des phases homologues avaient d'ailleurs été mises en évidence pour d'autres ions trivalents de petite taille : Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} (99) (100) (95) (96). Dans le cas du thallium la phase de même formulation possède une structure différente. Il semble donc que la phase de type $\text{Ba}_3(\text{GaF}_6)_2$ n'existe que lorsque le cation Me^{3+} est suffisamment petit. En fait le même phénomène se rencontre également lorsque l'ion Me^{3+} est de taille trop réduite : $\text{Ba}_3(\text{AlF}_6)_2$ n'est pas isostructural de $\text{Ba}_3(\text{GaF}_6)_2$.

Il est donc relativement difficile de mettre en évidence des analogies structurales entre les diverses phases. Nous constatons cependant qu'en règle générale le nombre des phases obtenues dans chaque système s'élève lorsqu'on passe du calcium au strontium puis au baryum. Ce fait avait déjà été remarqué par J. RAVEZ pour les systèmes $\text{M}'\text{F}_2 - \text{AlF}_3$ et $\text{M}'\text{F}_2 - \text{FeF}_3$.

Nous avons nous-mêmes observé que pour les éléments III B les composés fluorés ternaires étaient d'autant plus nombreux également avec les cations alcalins que ceux-ci étaient plus gros.

Comme dans le cas des composés alcalins la coordinence croît avec la taille de l'élément III B. La coordinence 8 apparaît déjà pour l'indium, mais c'est uniquement le cas apparemment pour une solution solide avec CaF_2 qu'explique la taille très proche des ions Ca^{2+} et In^{3+} . Le thallium donne naissance à des phases très nombreuses qui dérivent souvent non seulement des structures fluorine et $\text{UO}_3 \alpha$, mais également de la tysonite. Comme dans le cas des composés alcalins la coordinence 6 n'est qu'exceptionnelle pour le thallium.

CONCLUSIONS GENERALES

Le but de notre travail était l'étude de composés oxyfluorés, hydroxyfluorés et fluorés du gallium, de l'indium et du thallium. Cette perspective se justifiait par le fait que les recherches relatives à ces éléments n'avaient connu qu'un développement relativement limité comparé à celui de l'aluminium. Compte tenu de la différence de taille des ions trivalents correspondant aux éléments III B nous pouvions prévoir en outre une évolution cristallographique particulièrement intéressante.

Dans les conditions thermodynamiques que nous avons envisagées nous n'avons pu mettre en évidence ni AlOF ni GaOF. Par contre plusieurs méthodes de préparation ont permis d'isoler l'oxyfluorure InOF. Il en est de même pour $TlO_{1-x}F$ ($0 < x \leq 0,07$) dont la structure est proche de celle de la fluorine. Cette phase est particulièrement intéressante en raison des écarts à la stœchiométrie qu'elle comporte : peu stable elle perd en effet de l'oxygène dès la température ordinaire. Elle possède des propriétés métalliques que nous avons attribuées au recouvrement des orbitales 6s du thallium.

Au cours de la préparation de cet oxyfluorure sous pression d'oxygène nous avons pu mettre en évidence une phase intermédiaire de formule $Tl^I Tl^{III} OF_2$. Cette phase est à notre connaissance la première perovskite dans laquelle les cations placés dans des sites A et B appartiennent à un même élément.

L'action de l'acide fluorhydrique fortement comprimé sur les oxydes de gallium, d'indium et de thallium a permis de caractériser deux phases : l'hydroxyfluorure de gallium dont nous avons précisé la structure de type pyrochlore comme celle du composé homologue de l'aluminium et l'hydroxyfluorure d'indium dont la structure dérive de celle de ReO_3 .

L'étude des systèmes $MF - MeF_3$ ($M = Li, Na, K$) a permis de mettre en évidence un grand nombre de phases nouvelles. L'existence de certaines d'entre elles est liée au rapport des rayons des cations considérés : c'est ainsi que nous avons pu mettre en évidence les phases $LiInF_4$ et $LiTlF_4$ alors leur homologue du gallium n'a pas été isolé. Il en est de même pour les phases de formule $M_5Me_3F_{14}$ et de type chiolithe : leur existence est liée au rapport $\frac{r_{M^+}}{r_{Me^{3+}}}$. Elles ont été isolées en effet dans le cas des cations Me^{3+} de petite taille lorsque l'élément monovalent est le sodium ; nous n'avons jamais pu mettre en évidence $Na_5In_3F_{14}$ ni a fortiori $Na_3Tl_3F_{14}$, le rapport des rayons ioniques devenant trop faible. $K_5In_3F_{14}$ et $K_3Tl_3F_{14}$ ont en revanche été caractérisées : ce sont d'ailleurs les premières phases de type chiolithe signalées avec le potassium. D'autres phases ont pu être caractérisées par isotypie : c'est le cas en particulier de $Na_3InF_6 \alpha$ et $Na_3TlF_6 \alpha$ homologues de la cryolithe Na_3AlF_6 . Nous avons constaté dans ces systèmes l'existence de nombreuses variétés allotropiques. L'impossibilité d'obtenir à température ambiante les variétés de haute température pour presque tous les composés est due vraisemblablement à la faible quantité d'énergie nécessaire aux transformations allotropiques ; on peut penser que celles-ci s'effectuent sans diffusion.

Le système $NaF - TlF_3$ est particulièrement intéressant : toutes les phases mises en évidence, à l'exception de celle de formule Na_3TlF_6 , dérivent de structures fluorine ou $UO_3 \alpha$; cette propriété est liée à la proximité des rayons ioniques du sodium et du thallium, ces cations pouvant occuper les mêmes positions.

Onze fluorures triples ont en outre été isolés et caractérisés : il s'agit de $Na_3Li_3In_2F_{12}$ de structure grenat et des phases M_2NaInF_6 et M_2NaTlF_6 ($M = K, Rb, Cs, Tl, NH_4$) de structure elpasolite.

Tl_2NaTlF_6 est particulièrement remarquable : comme $Tl^I Tl^{III} OF_2$ c'est une perovskite dans laquelle un même cation occupe des sites différents.

Une étude radiocristallographique des systèmes $M'F_2 - MeF_3$ ($M' = Ca, Sr, Ba$) a permis d'isoler également un très grand nombre de phases inédites, la plupart d'entre elles ont été caractérisées. Les corrélations entre les phases obtenues sont plus rares encore que dans le cas des éléments alcalins.

Les phases $\text{Ca}_x \text{In}_x \text{F}_{2+x}$ et $\text{Ca}_x \text{Tl}_x \text{F}_{2+x}$ d'une part, $\text{Ba}_3 (\text{GaF}_6)_2$ et $\text{Ba}_3 (\text{InF}_6)_2 \beta$ d'autre part sont cependant isostructurales. On est tenté d'en déduire que les rayons des ions trivalents III B diffèrent trop pour permettre d'importantes analogies structurales, celles-ci se limitant aux structures les plus ouvertes.

Il est intéressant de remarquer à ce sujet que l'analogie entre les systèmes $\text{M}'\text{F}_2 - \text{GaF}_3$ et $\text{M}'\text{F}_2 - \text{CrF}_3$ est plus grande pour un même élément M' qu'entre $\text{M}'\text{F}_2 - \text{GaF}_3$ et $\text{M}'\text{F}_2 - \text{AlF}_3$ ou $\text{M}'\text{F}_2 - \text{InF}_3$, la proximité des rayons ioniques de Ga^{3+} et de Cr^{3+} jouant donc un rôle prépondérant.

Les nombreuses phases nouvelles obtenues avec le thallium montrent que celui-ci occupe une place particulière dans cette étude. Nous avons noté en effet une série d'analogies entre phases mises en évidence au sein des systèmes $\text{NaF} - \text{TlF}_3$, $\text{CaF}_2 - \text{TlF}_3$ et $\text{SrF}_2 - \text{TlF}_3$. Cette similitude est due à la proximité des rayons des ions Na^+ , Ca^{2+} , Tl^{3+} et à un degré moindre Sr^{2+} ; ces cations peuvent donc occuper des positions équivalentes et il n'est pas surprenant d'obtenir des structures voisines malgré le changement de degré d'oxydation lors du passage du sodium au calcium et au strontium.

D'une façon générale dans les composés du gallium et de l'indium l'élément III B comporte un environnement octaédrique. Celui-ci est beaucoup plus rare par contre dans le cas du thallium qui donne le plus souvent des phases de type fluorine ou dérivées de celle-ci, mais également de structure voisine de la tysonite ou de $\text{UO}_3 \alpha$. La coordinence 8 est la plus fréquente. Le thallium tend donc à se rapprocher à ce point de vue des éléments des terres rares.

Les phases obtenues aussi bien pour les composés alcalins que pour les alcalino-terreux sont d'autant plus nombreuses en général que le second cation est plus gros. C'est là un fait assez général pour les fluorures d'éléments homologues que nous avons attribué à une diminution de la polarisation due à l'alcalin ou l'alcalino-terreux.

Les recherches dans ce domaine de la chimie du fluor se sont donc avérées particulièrement fructueuses. La grande diversité des phases obtenues

et la nouveauté de certaines structures devraient permettre une extension intéressante de ce travail sur le plan cristallographique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. GILLARDEAU, Y. MACHETEAU, P. PLURIEN et J. OUDAR,
Oxidation of Metals, à parafitre.
- (2) G. DEMAZEAU
thèse 3^e cycle, Bordeaux - 1969.
- (3) L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER
Brevet C.N.R.S. n° 72.118
- (4) J. PORTIER et J. ROUX
Rev. chim. anal. 50 - 390 - 1968.
- (5) W. FINKELNBURG et A. STEIN
J. chem. Phys. 18 - 1296 - 1950.
- (6) W. H. ZACHARIASEN
Acta Cryst. 4 - 231 - 1951.
- (7) L. MAZZA et A. IANDELLI
Atti accad. ligure Sci. e lettere 7 - 44 - 1951
- (8) A. ZALKIN et D. H. TEMPLETON
J. amer. chem. Soc. 75 - 2453 - 1953.
- (9) P. HAGENMULLER, J. PORTIER, J. CADIOU et R. de PAPE
C.R. Acad. Sc. 260 - 4768 - 1965.
- (10) B. L. CHAMBERLAND et A. W. SLEIGHT
Solid State Comm. 5 - 765 - 1967.
- (11) B. L. CHAMBERLAND et A. W. SLEIGHT
E.I. du Pont de Nemours and Co
Central Research Department. Contribution n° 1353 - 1967

- (12) J. LUCAS et J. P. RANNOU
C. R. Acad. Sc. 266 - 1056 - 1968.
- (13) B. SIEGEL et R. L. JOHNSON
Nature 204 - 375 - 1964
- (14) R. L. JOHNSON et B. SIEGEL
Nature 210 - 1256 - 1966
- (15) A. M. LEFONDRE
Diplôme d'Etudes Supérieures - Rennes - 1961.
- (16) H. HAHN et H. KATSCHER
Z. anorg. allg. Chem. 321 - 85 - 1963.
- (17) F. M. BREWER, P. L. GOGGIN et G. S. REDDY
J. inorg. nucl. Chem. 28 - 361 - 1966.
- (18) E. N. DEICHMAN et I. V. TANANAEV
Khim. Redkikh Elementov, Akad. Nauk SSSR 1 - 95 - 1954.
- (19) H. HAHN et W. NICKELS
Z. anorg. allg. Chem. 314 - 303 - 1962.
- (20) G. MERMANT, C. BELINSKI et F. LALAU-KERALY
C. R. Acad. Sc. 263 - 1216 - 1966.
- (21) P. L. GOGGIN, I. J. Mc COLM et R. SHORE
J. Chem. Soc., A Inorg., Phys. Theoret., 1004 - 1966.
- (22) J. GEWECKE
Liebigs Ann. 336 - 218 - 1909.
- (23) B. SIEGEL
Inorg. Chem. Acta Rev. 2 - 137 - 1968.
- (24) J. GRANNEC, J. PORTIER, R. de PAPE et P. HAGENMULLER
Bull. Soc. Chim. Fr. 11 - 4281 - 1967.

- (25) B. L. CHAMBERLAND et K. R. BABCOCK
Mat. Res. Bull. 2 - n° 7 - 661 - 1967.
- (26) A.I. POPOV et G. E. KNUDSON
J. amer. chem. Soc. 76 - 3921 - 1954.
- (27) N. BAENZIGER, J. HOLDEN, G.E. KNUDSON et A. I. POPOV
J. amer. chem. Soc. 76, n° 18 - 4734 - 1954.
- (28) H. E. FORSBERG
Acta chem. scand. 11, n° 4 - 676 - 1957.
- (29) J. GRANNEC, J. PORTIER, R. VON DER MÜHLL, G. DEMAZEAU et
P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull. 5-n° 3 - 185 - 1970.
- (30) W. H. ZACHARIASEN
Z. Krist. 67 - 455 - 1928.
- (31) L. PAULING et M. D. SHAPPEL
Z. Krist. 75 - 128 - 1930.
- (32) SWANSON et FUYAT
NBS Circular 539 - vol. 2 - 28 - 1953.
- (33) G. DEMAZEAU, J. GRANNEC, A. MARBEUF, J. PORTIER et
P. HAGENMULLER
C. R. Acad. Sc. 269 - 987 - 1969.
- (34) R. D. SHANNON et C. T. PREWITT
Acta Cryst. B 25 - 925 - 1969.
- (35) J. M. COWLEY et T. R. SCOTT
J. amer. chem. Soc. 70 - 105 - 1948.
- (36) M. RAULT †, G. DEMAZEAU, J. PORTIER et J. GRANNEC
Bull. Soc. Chim. Fr. 1 - 74 - 1970.
- (37) V. G. HILL, R. ROY et E. F. OSBORN
J. amer. ceram. Soc. 35 (6) - 136 - 1952.

- (38) M. W. S. SHAFER et R. ROY
Z. anorg. allg. Chem. 276 - 275 - 1954.
- (39) D. BABEL, G. PAUSEWANG et W. VIEBAHN
Z. Naturforschg. 22 b - 1219 - 1967.
- (40) A. TRESSAUD, R. de PAPE, J. PORTIER et P. HAGENMULLER
Bull. Soc. Chim. Fr., en cours de parution.
- (41) C. JACOBONI
Thèse 3^e cycle - Caen - 1970.
- (42) F. JONA, G. SHIRANE et R. PEPINSKI
Phys. Rev. 98 - 903 - 1955.
- (43) P. TARTE et M. Th. PAQUES-LEDENT
Colloque International sur les phosphates minéraux solides.
Bull. Soc. Chim. Fr. - 1750 - 1968.
- (44) L. COT, M. TIESI et M. MAURIN
C. R. Acad. Sc. 267 - 1407 - 1968.
- (45) BULGAKOV, UVAROV et ANTIPINA
Zh. Fiz. Khim. 43 (4), 859 - 1969.
- (46) J. LEFEBVRE
Communication à la Division de Chimie Physique et de Chimie minérale.
Société Chimique de France. 10 février 1970.
- (47) W. PUGH
J. Chem. Soc. 1959 - 1937.
- (48) F. ENSSLIN et H. DREYER
Z. anorg. allg. Chem. 249 - 119 - 1942.
- (49) N. SUNDEN
Svensk. Kem. Tidskr. 66 - 50 - 1954.
- (50) H. BODE et E. VOSS
Z. anorg. allg. Chem. 290 - 1 - 1957.

- (51) J. E. ROBERTS et A. W. LAUBENGAYER
J. amer. chem. Soc. 79 - 5895 - 1957.
- (52) E. N. DEICHMAN et Zh. A. BRITSYNA
Zh. Neorg. Khim. 9 (4) - 803 - 1964.
- (53) E. N. DEICHMAN et L. S. KRYSSINA
Zh. Neorg. Khim. 10 (2) - 476 - 1965.
- (54) E. N. DEICHMAN, R. D. YARTSEVA et Zh. A. EZHOVA
Zh. Neorg. Khim. 13 (5) - 1404 - 1968.
- (55) E. N. DEICHMAN et R. D. YARTSEVA
Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. Nauk 1 - 19 - 1968.
- (56) I. V. TANANAIEV et T. B. VOROTILINA
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater. 5 (4) - 752 - 1969.
- (57) E. N. DEICHMAN et R. D. YARTSEVA
Zh. Neorg. Khim. 14 (8) - 2204 - 1969.
- (58) R. HOPPE et C. HEBECKER
Z. anorg. allg. Chem. 335 - 85 - 1965.
- (59) J. CHASSAING
Rev. Chim. Min. 5 - 1115 - 1968.
- (60) J. CHASSAING
C.R. Acad. Sc. 269 - 774 - 1969.
- (61) J. RAVEZ et P. HAGENMULLER
Bull. Soc. Chim. Fr. 7 - 2545 - 1967.
- (62) J. RAVEZ
Bull. Soc. Chim. Fr. 5 - 1583 - 1969.
- (63) J. H. BURNS, A. C. TENNISSEN et G. D. BRUNTON
Acta Cryst. B 24 - 225 - 1968.

- (64) A. TRESSAUD
Thèse Doctorat d'Etat Sciences Physiques - Bordeaux - 1969.
- (65) St. V. NARAY-SZABO et K. SASVARI
Z. Krist. 99 - 27 - 1938.
- (66) R.E. THOMA et R.H. KARRAKER
Inorg. Chem. 5 - 1933 - 1966.
- (67) E. G. STEWARD et H.P. ROOKSBY
Acta Cryst. 6 - 49 - 1953.
- (68) C. BROSSET
Z. anorg. allg. Chem. 238 - 201 - 1938.
- (69) J.J. STEKOWSKI et H.A. EICK
Inorg. Chem. 9 (5) - 1102 - 1970.
- (70) J.A.A. KETELAAR et P.J. WILLEMS
Rec. Trav. Chim. 56 - 29 - 1937.
- (71) R.E. THOMA, G.M. HEBERT, H. INSLEY et C.F. WEAVER
Inorg. Chem. 2 (5) - 1005 - 1963.
- (72) R.E. THOMA, H. INSLEY et G.M. HEBERT
Inorg. Chem. 5 (7) - 1222 - 1966.
- (73) W.H. ZACHARIASEN
Acta Cryst. 1 - 265 - 1948.
- (74) K. KNOX et S. GELLER
Phys. Rev. 110 - 771 - 1958.
- (75) B.O. LOOPSTRA
Acta Cryst. 17 - 651 - 1964.
- (76) R. HERAK
Acta Cryst. B 25 - 2505 - 1969.

- (77) A. de KOZAK
C.R. Acad. Sc. 268 - 416 - 1969.
- (78) G. GARTON et B.M. WANKLIN
J. Inorg. Nucl. Chem. 27 - 2461 - 1965.
- (79) R.E. THOMA, C.F. WEAVER, H.A. FRIEDMAN, H. INSLEY, L.A. HARRIS
et H. A. YAKEL
J. Phys. Chem. 65 - 1096 - 1961.
- (80) E.P. BABAEVA et G.A. BUKHALOVA
Zh. Neorg. Khim. 11 (2) - 402 - 1966.
- (81) G. MENZER
Z. Krist. 75 - 266 - 1930.
- (82) R. de PAPE, J. PORTIER, G. GAUTHIER et P. HAGENMULLER
C.R. Acad. Sc. 265 - 1244 - 1967.
- (83) R. de PAPE, J. PORTIER, J. GRANNEC, G. GAUTHIER et P. HAGENMULLER
C. R. Acad. Sc. 269 - 1120 - 1969.
- (84) M. A. GILLES et S. GELLER
Phys. Rev. 110 - 73 - 1958.
- (85) G. VILLERS, P. LOMBARD et J. LORIERIS
C.R. Acad. Sc. 257 - 2419 - 1963.
- (86) G. MENZER
Fortschr. Min. 17 - 61 - 1932.
- (87) C. FRONDEL
Amer. Min. 33 - 84 - 1948.
- (88) N. F. H. BRIGHT et J. G. WURM
Canad. J. Chem. 36 - 615 - 1958.
- (89) L. HELMHOLZ
J. Chem. Phys. 31 - 172 - 1959.

- (90) K. KNOX et D. W. MITCHELL
J. Inorg. Nucl. Chem. 21 - 253 - 1961.
- (91) J. P. BESSE et M. CAPESTAN
C.R. Acad. Sc. 266 - 551 - 1968.
- (92) J. C. CRETENET
C.R. Acad. Sc. 268 - 2092 - 1969.
- (93) S. ALEONARD et C. POUZET
J. Appl. Cryst. I (Pt 2) - 113 - 1968.
- (94) R. HOPPE et S. SCHNEIDER
Z. anorg. allg. Chem. 361 - 113 - 1968.
- (95) D. DUMORA et J. RAVEZ
C.R. Acad. Sc. 268 - 1246 - 1969.
- (96) J. RAVEZ, J. VIOLLET, R. de PAPE et P. HAGENMULLER
Bull. Soc. Chim. Fr. 4 - 1325 - 1967.
- (97) R. VON DER MÜHLL, J. GALY et S. ANDERSSON
C.R. Acad. Sc. 267 - 569 - 1968.
- (98) P. JULIEN et J. CHASSAING
C.R. Acad. Sc. 271 - 139 - 1970.
- (99) J. RAVEZ, M. VASSILIADIS et P. HAGENMULLER
C.R. Acad. Sc. 268 - 1876 - 1969.
- (100) J.C. CRETENET
C.R. Acad. Sc. 268 - 945 - 1969.

Vu et approuvé,

BORDEAUX, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. VALADE

