Les systèmes MF2-InF3 (M = Ca, Sr, Ba)

Jean Grannec, Jean Ravez

▶ **To cite this version:**

Jean Grannec, Jean Ravez. Les systèmes MF2-InF3 (M = Ca, Sr, Ba). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Série C, Sciences chimiques, 1970, 270, pp.2059-2061. hal-00091106

HAL Id: hal-00091106
https://hal.science/hal-00091106

Submitted on 5 Sep 2006

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.

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 270, p. 2059-2061 (22 juin 1970). Série C

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes* MF_2-InF_3 (M = Ca, Sr, Ba). Note (*) de MM. **Jean Grannec** et **Jean Ravez**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude des systèmes CaF_2-InF_3, SrF_2-InF_3 et BaF_2-InF_3 a permis de mettre en évidence plusieurs phases nouvelles : $(Ca_{1-x}In_x)F_{2+x}$ qui dérive de CaF_2, Sr_2InF_7, $BaInF_5$ monoclinique, $Ba_3(InF_6)_2\alpha$ et $Ba_3(InF_6)_2\beta$ quadratique.

L'étude des systèmes MF_2-GaF_3 (M = Ca, Sr, Ba) avait permis d'isoler cinq phases nouvelles : $CaGaF_5\alpha$, $CaGaF_5\beta$, $SrGaF_5$, $Ba_3(GaF_6)_2$ et $Ba_3Ga_3F_{21}$ (1). Nous l'avons étendue en remplaçant le gallium par l'indium.

Les réactions de préparation sont effectuées en tube scellé d'or à 650°C. Les produits obtenus ont été soumis à des recuits de 48 h, suivis de trempes, à des températures comprises entre 450 et 850°C.

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 $0 \leq InF_3/CaF_2 \leq 0{,}08$.

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

Le mécanisme de substitution a été explicité par J. A. A. Ketelaar et P. J. H. Willems pour le système SrF_2-LaF_3 (2). L'ion trivalent se substitue à l'ion divalent, le fluor se plaçant dans les lacunes de la maille fluorine :

$$Ca^{2+} + \square \rightarrow In^{3+} + F^-.$$

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

2. Le système SrF_2-InF_3. — Une seule phase a été isolée, Sr_2InF_7, qui correspond au rapport molaire $InF_3/SrF_2 = 0{,}50$. Elle fond de manière incongruente à 826 ± 15°C. Il ne nous a donc pas été possible d'en préparer des monocristaux. Aucune isotypie n'ayant été relevée, nous ne proposons aucune indexation du spectre Debye-Scherrer donné au tableau I.

3. Le système BaF_2-InF_3. — Une étude radiocristallographique du système BaF_2-InF_3 a permis de mettre en évidence deux composés répondant aux rapports molaires InF_3/BaF_2, 1 et 0,67 : $BaInF_5$ et $Ba_3(InF_6)_2$. $Ba_3(InF_6)_2$ existe sous deux formes allotropiques α et β; la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ est réversible et se situe à 630 ± 12°C.

A. *La phase* $BaInF_5$. — Le spectre Debye-Scherrer de $BaInF_5$ a été indexé dans le système monoclinique par isotypie avec $SrFeF_5$ avec les paramètres :

$$a = 15{,}575 \pm 0{,}008 \text{ Å}, \quad c = 7{,}593 \pm 0{,}005 \text{ Å},$$
$$b = 7{,}718 \pm 0{,}004 \text{ Å}, \quad \beta = 95°37' \pm 30' \ (3).$$

TABLEAU I.

Sr_2InF_7.

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

TABLEAU II.

$Ba_3(InF_6)_2\alpha$.

d_{obs} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
6,75	4
5,64	9
4,77	2
4,33	4
3,64	32
3,40	100
3,37	9
3,019	27
2,818	12
2,662	7
2,427	1
2,398	2
2,316	11
2,252	6
2,164	10
2,142	10
2,136	9
2,091	4
2,060	27
1,929	10
1,822	2
1,790	2
1,777	6
1,720	8
1,691	7
1,617	3
1,592	2
1,459	4

Les règles d'existence ($h\,0\,l$, $l = 2n$ et $0\,k\,0$, $k = 2n$) imposent le groupe spatial $P\,2_1/c$, C_{2h}^5. La densité mesurée ($d_{exp} = 5{,}05 \pm 0{,}05$) implique huit motifs par maille ($d_{calc} = 5{,}078$).

B. *La phase* $Ba_3(InF_6)_2\alpha$. — Aucune isotypie n'ayant pu être relevée, nous n'avons pu indexer le spectre Debye-Scherrer de $Ba_3(InF_6)_2\alpha$, dont le dépouillement est donné au tableau II.

C. *La phase* $Ba_3(InF_6)_2\beta$. — Le spectre X a été indexé par isotypie avec $Ba_3(FeF_6)_2$ dans le système quadratique avec les paramètres :

$$a = 15{,}018 \pm 0{,}006\ \text{Å}; \qquad c = 7{,}756 \pm 0{,}004\ \text{Å} \quad (^3).$$

La règle d'existence ($h + k + l = 2n$) entraîne l'un des trois groupes spatiaux : $I\,4$, C_4^5; $I\,\bar{4}$, S_4^2 ou $I\,4/m$, C_{4h}^5. La densité mesurée ($d_{exp} = 4{,}68 \pm 0{,}05$) implique six motifs $Ba_3(InF_6)_2$ par maille ($d_{calc} = 4{,}737$).

L'étude des systèmes MF_2-InF_3 (M = Ca, Sr, Ba) a donc permis d'isoler et de caractériser plusieurs phases nouvelles. Les systèmes MF_2-GaF_3 et MF_2-InF_3 (M = Ca, Sr, Ba) ne présentent que peu d'analogies : seules les phases homologues $Ba_3(GaF_6)_2$ et $Ba_3(InF_6)_2$ sont isotypes. L'apparition de la phase $(Ca_{1-x}In_x)F_{2+x}$ dérivée de la fluorine peut s'expliquer par la proximité relative des rayons ioniques de In^{3+} et de Ca^{2+} ($r_{In^{3+}} = 0{,}81$ Å et $r_{Ca^{2+}} = 0{,}99$ Å d'après la classification de L. H. Ahrens pour la coordinence 6) (4).

(*) Séance du 15 juin 1970.

(1) J. Ravez, J. Grannec, J. Portier et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 64.

(2) J. A. A. Ketelaar et P. J. H. Willems, *Rec. Trav. Chim.*, 56, 1937, p. 29.

(3) J. Ravez, J. Viollet, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1325.

(4) L. H. Ahrens, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2, 1952, p. 155.

(*Service de Chimie minérale structurale*
de la Faculté des Sciences
de Bordeaux
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération*,
33-*Talence*, *Gironde*.)