



HAL
open science

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

Jean Granneec, Jean Ravez

► **To cite this version:**

Jean Granneec, 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.

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes* $\text{MF}_2\text{-InF}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Note (*) de
MM. JEAN GRANNEC et JEAN RAVEZ, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude des systèmes $\text{CaF}_2\text{-InF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-InF}_3$ et $\text{BaF}_2\text{-InF}_3$ a permis de mettre en évidence plusieurs phases nouvelles : $(\text{Ca}_{1-x}\text{In}_x)\text{F}_{2+x}$ qui dérive de CaF_2 , Sr_2InF_7 , BaInF_5 monoclinique, $\text{Ba}_3(\text{InF}_6)_2\alpha$ et $\text{Ba}_3(\text{InF}_6)_2\beta$ quadratique.

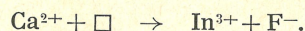
L'étude des systèmes $\text{MF}_2\text{-GaF}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) avait permis d'isoler cinq phases nouvelles : $\text{CaGaF}_5\alpha$, $\text{CaGaF}_5\beta$, SrGaF_5 , $\text{Ba}_3(\text{GaF}_6)_2$ et $\text{Ba}_3\text{Ga}_3\text{F}_{21}$ (1). Nous l'avons étendue en remplaçant 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 $\text{CaF}_2\text{-InF}_3$. — L'étude radiocristallographique du système $\text{CaF}_2\text{-InF}_3$ a permis de mettre en évidence une seule phase, de type fluorine, dont les limites d'existence correspondent à 650°C à $0 \leq \text{InF}_3/\text{CaF}_2 \leq 0,08$.

Le paramètre de la phase cubique varie linéairement avec la composition de $a_{\text{CaF}_2} = 5,464 \text{ \AA}$ jusqu'à la valeur limite $a = 5,456 \pm 0,003 \text{ \AA}$.

Le mécanisme de substitution a été explicité par J. A. A. Ketelaar et P. J. H. Willems pour le système $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ (2). 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 $(\text{Ca}_{1-x}\text{In}_x)\text{F}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,07$).

2. LE SYSTÈME $\text{SrF}_2\text{-InF}_3$. — Une seule phase a été isolée, Sr_2InF_7 , qui correspond au rapport molaire $\text{InF}_3/\text{SrF}_2 = 0,50$. Elle fond de manière incongruente à $826 \pm 15^\circ\text{C}$. 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 $\text{BaF}_2\text{-InF}_3$. — Une étude radiocristallographique du système $\text{BaF}_2\text{-InF}_3$ a permis de mettre en évidence deux composés répondant aux rapports molaires $\text{InF}_3/\text{BaF}_2$, 1 et 0,67 : BaInF_5 et $\text{Ba}_3(\text{InF}_6)_2$. $\text{Ba}_3(\text{InF}_6)_2$ existe sous deux formes allotropiques α et β ; la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ est réversible et se situe à $630 \pm 12^\circ\text{C}$.

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 :

$$\begin{aligned} a &= 15,575 \pm 0,008 \text{ \AA}, & c &= 7,593 \pm 0,005 \text{ \AA}, \\ b &= 7,718 \pm 0,004 \text{ \AA}, & \beta &= 95^\circ 37' \pm 30' \text{ (3)}. \end{aligned}$$

TABLEAU I.

Sr ₂ InF ₇ .	
$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$.	$\frac{I}{I_0}$.
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 α.	
$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$.	$\frac{I}{I_0}$.
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 ($d_{\text{exp}} = 5,05 \pm 0,05$) implique huit motifs par maille ($d_{\text{calc}} = 5,078$).

B. *La phase* Ba₃(InF₆)₂α. — Aucune isotypie n'ayant pu être relevée, nous n'avons pu indexer le spectre Debye-Scherrer de Ba₃(InF₆)₂α, dont le dépouillement est donné au tableau II.

C. *La phase* Ba₃(InF₆)₂β. — Le spectre X a été indexé par isotypie avec Ba₃(FeF₆)₂ dans le système quadratique avec les paramètres :

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

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 ($d_{\text{exp}} = 4,68 \pm 0,05$) implique six motifs Ba₃(InF₆)₂ par maille ($d_{\text{calc}} = 4,737$).

L'étude des systèmes $\text{MF}_2\text{-InF}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) a donc permis d'isoler et de caractériser plusieurs phases nouvelles. Les systèmes $\text{MF}_2\text{-GaF}_3$ et $\text{MF}_2\text{-InF}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ne présentent que peu d'analogies : seules les phases homologues $\text{Ba}_3(\text{GaF}_6)_2$ et $\text{Ba}_3(\text{InF}_6)_2$ sont isotypes. L'apparition de la phase $(\text{Ca}_{1-x}\text{In}_x)\text{F}_{2+x}$ dérivée de la fluorine peut s'expliquer par la proximité relative des rayons ioniques de In^{3+} et de Ca^{2+} ($r_{\text{In}^{3+}} = 0,81 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,99 \text{ \AA}$ d'après la classification de L. H. Ahrens pour la coordination 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.)