



Les systèmes MF₂-TiF₄ (M = Ca, Sr, Ba)

Jean Ravez, Marc Vassiliadis, Régnauld von Der Mühl, Paul Hagenmuller

► To cite this version:

Jean Ravez, Marc Vassiliadis, Régnauld von Der Mühl, Paul Hagenmuller. Les systèmes MF₂-TiF₄ (M = Ca, Sr, Ba). *Revue de Chimie Minérale*, 1970, 7, pp.967-973. hal-00128360

HAL Id: hal-00128360

<https://hal.science/hal-00128360>

Submitted on 6 Apr 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.

Les systèmes $\text{MF}_2\text{-TiF}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

par

Jean RAVEZ, Marc VASSILIADIS,

Régnauld Von der MÜHLL et Paul HAGENMULLER

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.

Les systèmes $\text{MF}_2\text{-TiF}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) n'avaient fait jusqu'ici l'objet d'aucune investigation complète. Seul le fluotitanate de baryum BaTiF_6 avait été préparé de manière impure par B. Cox par action du trifluorure de brome sur un mélange de chlorure de baryum et de dioxyde de titane [1].

I. Préparation.

Les réactions sont réalisées par synthèse directe à partir des fluorures TiF_4 et MF_2 , par traitement de 24 heures en tube d'or scellé sous argon, à 400°C dans le cas du calcium, 450°C dans celui du strontium et 500°C dans celui du baryum. Des recuits de 48 heures sont ensuite effectués dans les mêmes conditions à des températures comprises entre 350 et 550°C .

L'étude radiocristallographique des systèmes $\text{MF}_2\text{-TiF}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) a permis d'isoler trois phases : CaTiF_6 , SrTiF_6 et BaTiF_6 .

II. Stabilité des fluotitanates alcalino-terreux.

A. HYGROSCOPICITÉ

Le fluotitanate de calcium est hygroscopique : abandonné à l'air à température ordinaire, il s'hydrolyse rapidement avec formation de TiO_2 et de CaF_2 . Les fluotitanates de strontium et de baryum sont stables à l'air jusqu'à 200°C .

B. STABILITÉ THERMIQUE SOUS VIDE

Les fluotitanates se décomposent par chauffage sous vide en TiF_4 et en fluorure alcalino-terreux :



Une étude thermogravimétrique a permis de déterminer les températures de décomposition sous vide :

$$\text{CaTiF}_6 : 355 \pm 15^\circ \text{C}$$

$$\text{SrTiF}_6 : 390 \pm 15^\circ \text{C}$$

$$\text{BaTiF}_6 : 450 \pm 15^\circ \text{C}$$

La stabilité croît donc avec la taille du cation alcalino-terreux.

III. Étude cristallographique.

A. LA PHASE CaTiF_6

La figure 1 permet de comparer les spectres Debye-Scherrer de CaTiF_6 et de ReO_3 . Ils présentent une incontestable analogie, mais l'apparition de raies de faible intensité dans le cas du fluotitanate laisse prévoir une surstructure de la maille cubique de ReO_3 . Le spectre X a pu être indexé dans le système cubique en prenant un paramètre sensiblement double de celui de la maille de ReO_3 :

$$a = 8,162 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

Les règles d'existence des raies du spectre :

$$hkl : h + k = 2n; k + l = 2n; (h + l = 2n)$$

imposent un mode à faces centrées.

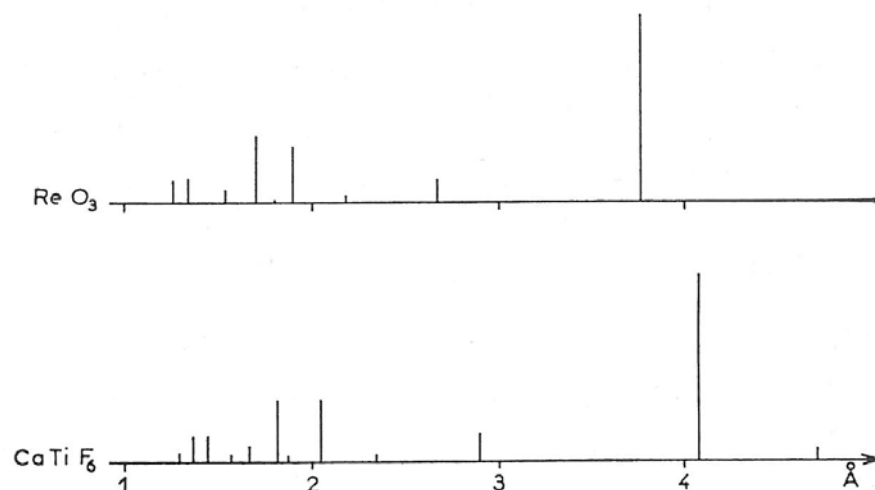


Fig. 1. — Spectres Debye-Scherrer comparés de ReO_3 et CaTiF_6 .

Les positions du titane et du fluor étant supposées identiques à celles des atomes de rhénium et d'oxygène dans ReO_3 , le calcium occupant un site sur deux de manière ordonnée, un calcul de facteurs de structure a été réalisé à l'aide des 32 raies du spectre du poudre; cette hypothèse permet d'obtenir un facteur de reliabilité égal à 0,10.

Le modèle structural envisagé présentait cependant deux inconvénients : la distance Ti-F ($d = 1,80 \text{ \AA}$) était anormalement courte

$$(r_{\text{Ti}^{4+}} + r_{\text{F}^-} = 2,01 \text{ \AA})$$

selon Ahrens [2], l'agitation thermique des atomes de fluor était particulièrement élevée. Un essai a alors été entrepris avec une maille rhomboédrique, dont l'axe ternaire coïncidait avec l'un de ceux de la maille cubique envisagée, les paramètres étant :

$$a = 5,771 \pm 0,004 \text{ \AA}, \quad \alpha = 60^\circ \text{ (fig. 2 a)}$$

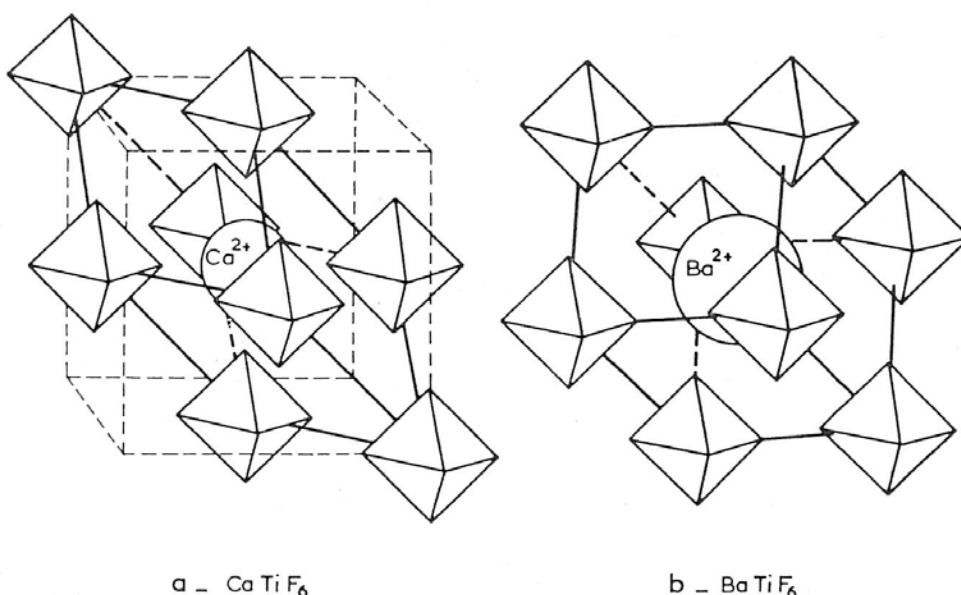


Fig. 2. — Structure de CaTiF_6 et BaTiF_6 .

Une série de cycles d'affinement effectués avec le groupe spatial $R\bar{3}m$, D_{3d}^5 permet d'abaisser le facteur de reliabilité à la valeur $R = 0,065$. Cette valeur très faible, les distances moyennes Ti-F obtenues ($d = 1,93 \text{ \AA}$) et les facteurs d'agitation thermique beaucoup plus faibles des atomes de fluor nous conduisent à adopter cette solution.

La densité expérimentale ($d_{\text{exp.}} = 2,52 \pm 0,03$) impose 1 motif CaTiF_6 par maille ($d_{\text{calc.}} = 2,475$).

Les valeurs des intensités observées et calculées sont données au tableau I où est également indexé le spectre de CaTiF_6 , les coordonnées réduites

TABLEAU I

CaTiF₆.

$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$h k l$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$
4,69	4,712	$\left\{ \begin{array}{l} 100 \\ 111 \end{array} \right\}$	6,6	4,7
4,07	4,080	$\left\{ \begin{array}{l} 110 \\ 10\bar{1} \end{array} \right\}$	100	135,7
2,87	2,885	$\left\{ \begin{array}{l} 211 \\ 2\bar{1}1 \end{array} \right\}$	15	11,6
2,34	2,356	$\left\{ \begin{array}{l} 200 \\ 222 \end{array} \right\}$	1,0	1,0
2,036	2,040	$\left\{ \begin{array}{l} 220 \\ 20\bar{1} \end{array} \right\}$	34	38,7
1,866	1,872	$\left\{ \begin{array}{l} 311 \\ 322 \end{array} \right\}$	2,1	3,0
1,821	1,825	$\left\{ \begin{array}{l} 211 \\ 321 \end{array} \right\}$	33	33,3
1,661	1,666	$\left\{ \begin{array}{l} 11\bar{2} \\ 310 \\ 332 \end{array} \right\}$	8,0	8,0
1,567	1,570	$\left\{ \begin{array}{l} 320 \\ 22\bar{1} \\ 300 \\ 331 \\ 333 \end{array} \right\}$	2,9	3,2
1,439	1,443	$\left\{ \begin{array}{l} 20\bar{2} \\ 422 \end{array} \right\}$	13	11,4
1,377	1,379	$\left\{ \begin{array}{l} 21\bar{2} \\ 421 \\ 311 \\ 432 \end{array} \right\}$	0,6	0,7
1,358	1,360	$\left\{ \begin{array}{l} 30\bar{1} \\ 330 \\ 411 \\ 433 \end{array} \right\}$	13	12,3
1,289	1,290	$\left\{ \begin{array}{l} 32\bar{1} \\ 431 \end{array} \right\}$	4,0	3,9
1,227	1,230	$\left\{ \begin{array}{l} 22\bar{2} \\ 420 \\ 442 \end{array} \right\}$	0,9	0,9
1,176	1,178	$\left\{ \begin{array}{l} 400 \\ 444 \end{array} \right\}$	3,5	3,9
1,142	1,143	$\left\{ \begin{array}{l} 430 \\ 33\bar{1} \\ 302 \\ 441 \\ 533 \\ 522 \end{array} \right\}$	1,1	1,0
1,130	1,131	$\left\{ \begin{array}{l} 31\bar{2} \\ 532 \end{array} \right\}$	5,5	5,7
1,089	1,090	$\left\{ \begin{array}{l} 213 \\ 41\bar{1} \\ 31\bar{2} \\ 543 \\ 521 \end{array} \right\}$	5,1	4,5
1,058	1,062	$\left\{ \begin{array}{l} 32\bar{2} \\ 42\bar{1} \\ 511 \\ 40\bar{1} \\ 531 \\ 542 \\ 544 \end{array} \right\}$	0,1	0,1

TABLEAU I (suite)

$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$h k l$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$
1,020	1,020	4 4 0	2,0	1,6
0,9890	0,9897	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \bar{1} \bar{1} \\ 4 3 \bar{1} \\ 5 1 0 \\ 5 4 1 \\ 5 5 4 \end{array} \right.$	7,4	6,4
0,9615	0,9618	$\left\{ \begin{array}{l} 3 0 \bar{3} \\ 3 3 \bar{2} \\ 5 3 0 \\ 5 5 2 \\ 6 3 3 \end{array} \right.$	3,3	3,0
0,9354	0,9361	$\left\{ \begin{array}{l} 6 2 2 \\ 6 4 4 \end{array} \right.$	1,6	1,4
0,9119	0,9124	$\left\{ \begin{array}{l} 4 2 \bar{2} \\ 6 4 2 \end{array} \right.$	4,9	4,7
0,8905	0,8904	$\left\{ \begin{array}{l} 3 2 \bar{3} \\ 6 3 1 \\ 5 2 \bar{1} \\ 6 5 3 \end{array} \right.$	6,1	7,3
0,8699	0,8700	$\left\{ \begin{array}{l} 6 1 1 \\ 5 0 \bar{1} \\ 6 5 5 \end{array} \right.$	2,0	2,8
0,8558	0,8555	$\left\{ \begin{array}{l} 4 3 \bar{2} \\ 6 4 1 \\ 5 3 \bar{1} \\ 6 5 2 \end{array} \right.$	0,8	0,5
0,8330	0,8329	$\left\{ \begin{array}{l} 2 2 \bar{4} \\ 6 2 0 \\ 6 6 4 \end{array} \right.$	5,3	5,6
0,8165	0,8161	$\left\{ \begin{array}{l} 4 1 \bar{3} \\ 5 5 0 \\ 7 4 3 \end{array} \right.$	6,7	6,9
0,8005	0,8002	$\left\{ \begin{array}{l} 5 1 \bar{2} \\ 7 3 2 \\ 5 4 \bar{1} \\ 6 5 1 \\ 3 1 \bar{4} \\ 4 1 \bar{3} \\ 7 5 4 \end{array} \right.$	12	12,4
0,7890	0,7889	$\left\{ \begin{array}{l} 4 2 \bar{3} \\ 7 2 2 \\ 5 0 \bar{2} \\ 5 2 \bar{2} \\ 7 4 2 \\ 7 5 5 \\ 7 5 3 \end{array} \right.$	2,6	1,3
0,7855	0,7853	$\left\{ \begin{array}{l} 4 4 \bar{2} \\ 6 4 0 \\ 6 0 0 \\ 6 6 2 \\ 6 6 6 \end{array} \right.$	7,4	6,7

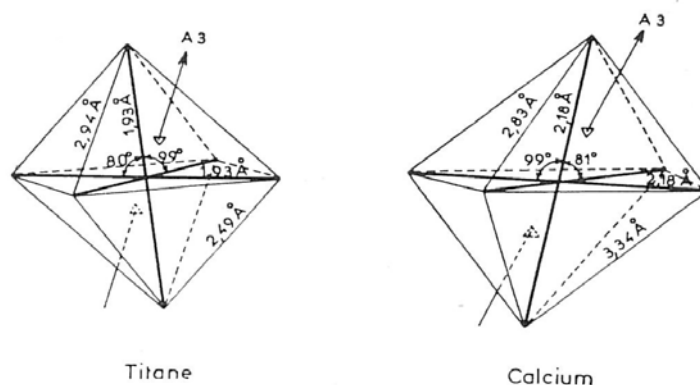
relatives aux axes hexagonaux et les facteurs d'agitation thermique sont reportés au tableau II.

Les octaèdres $(\text{TiF}_6)^{3-}$ isolés sont situés aux sommets de la maille rhomboédrique. Les plans de calcium et de titane se succèdent de manière ordonnée perpendiculairement à l'axe ternaire.

TABLEAU II

	Sites	x	y	z	B ($\text{\AA}$) ²
Ca	3 b	0	0	1/2	0,34
Ti	3 a	0	0	0	-0,10
F	18 h	0,170	0,170	0,064	1,54

La figure 3 donne les environnements du titane et du calcium : l'octaèdre $(\text{TiF}_6)^{2-}$ est légèrement aplati suivant l'axe ternaire de la maille, le calcium est lui-même entouré octaédriquement par les atomes de fluor.

Fig. 3. — Environnements fluorés des cations dans CaTiF_6 .

B. LA PHASE SrTiF_6

Cette phase se décomposant bien avant le point de fusion, nous n'avons pu obtenir de monocristaux. Aucune isotypie n'ayant été relevée, nous ne proposons aucune indexation pour les raies du spectre Debye-Scherrer, dont le dépouillement est donné dans le tableau III.

TABLEAU III

 SrTiF_6 .

$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	I/I_0	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	I/I_0
10,70	2	2,415	9
6,76	7	2,274	11
4,83	5	2,252	8
4,68	6	2,228	18
4,22	6	2,160	10
3,93	14	2,118	8
3,88	19	2,042	23
3,68	14	1,996	11
3,54	9	1,964	28
3,42	60	1,941	21
3,38	100	1,894	17
3,15	10	1,867	11
3,05	13	1,766	6
2,768	6	1,701	7
2,580	5	1,685	9

C. LA PHASE BaTiF₆

Le spectre Debye-Scherrer de BaTiF₆ avait été indexé par B. Cox, dans le système rhomboédrique, par isotypie avec BaSiF₆ avec les paramètres :

$$a = 4,87 \text{ \AA} \quad \alpha = 98^{\circ}12'$$

Les paramètres que nous avons calculés sont en bon accord avec ceux donnés par cet auteur :

$$a = 4,908 \pm 0,005 \text{ \AA} \quad \alpha = 96^{\circ}42' \pm 30'$$

L'absence de conditions d'extinction implique le groupe spatial $R\bar{3}m$, D_{3d}^5 . La densité mesurée ($d_{\text{exp.}} = 4,32 \pm 0,05$) impose 1 motif BaTiF₆ par maille ($d_{\text{calc.}} = 4,422$).

La figure 2 *b* donne la maille cristalline de BaTiF₆. Elle présente une certaine analogie avec celle de CaTiF₆ : dans les deux réseaux, les octaèdres (TiF₆)²⁻ et les ions alcalino-terreux occupent respectivement les sommets et le centre de la maille rhomboédrique. Mais par suite de la taille plus grande du baryum la maille de BaTiF₆ se rapproche de celle d'un cube. Le spectre X de SrTiF₆ n'a pu être indexé par référence avec CaTiF₆ et BaTiF₆, le nombre très élevé de raies laisse présager une déformation au moins de symétrie monoclinique. Des essais de mise en évidence d'une variété de haute température plus symétrique par trempe après chauffage pendant 48 heures à 750° C sous 3 kbars n'ont pas abouti.

Conclusions.

L'étude des systèmes MF₂-TiF₄ (M = Ca, Sr, Ba) a donc permis d'isoler et de caractériser les phases CaTiF₆, SrTiF₆ et BaTiF₆. CaTiF₆ et BaTiF₆ cristallisent dans le système rhomboédrique. La structure du fluotitanate de calcium a été précisée.

Toutes ces phases se décomposent à la chaleur en TiF₄ et fluorure alcalino-terreux. Les fluotitanates alcalino-terreux sont comme les fluoborates homologues thermiquement d'autant plus stables que l'élément alcalino-terreux est plus lourd [3] [4].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. COX, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 876.
- [2] L. H. AHRENS, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1952, t. 2, p. 155.
- [3] R. DE PAPE et J. RAVEZ, *C. R. Acad. Sc.*, t. 254, 1962, p. 4171.
- [4] R. DE PAPE et J. RAVEZ, *C. R. Acad. Sc.*, t. 259, 1964, p. 3549.