

Sur quelques composés fluorés à structure rutile et trirutile

JOSIK PORTIER, ALAIN TRESSAUD, FRANCIS MENIL, JEAN CLAVERIE,
ROBERT DE PAPE, ET PAUL HAGENMULLER

*Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C.N.R.S.,
33/Talence, France*

Reçu le 18 février 1969

ABC₂F₆ type compounds have been studied. When all the cations are in the same oxidation state, the structure has the rutile type, whereas a trirutile structure is obtained when the cations valencies are different.

L'une des structures les plus courantes pour les composés de formule ABCX₆ est la structure trirutile. Lorsque X est l'oxygène, elle se rencontre pour les composés de type A⁺B⁵⁺C⁶⁺O₆ comme LiNbWO₆, A²⁺B⁵⁺C⁵⁺O₆ comme MgTa₂O₆ ou A³⁺B³⁺C⁶⁺O₆ comme Cr₂WO₆ (1-3).

Les fluorures sont susceptibles de posséder la même structure en raison de la proximité des rayons ioniques de l'oxygène et du fluor. La charge unique de l'ion fluor réduit cependant le nombre de formules possibles à trois: A⁺B²⁺C³⁺F₆, A²⁺B²⁺C²⁺F₆ et A⁺B⁺C⁴⁺F₆.

Quelques fluorures du premier type ont été préparés par Viebahn, Rüdorff et Kornelson. Dans ces composés, qui possèdent effectivement la structure trirutile, A est le lithium, B le cobalt, le cuivre, le zinc ou le nickel, C le chrome ou le fer (4). La même structure a été retrouvée par trois d'entre nous pour LiFe²⁺Fe³⁺F₆ (a = 4,673 ± 0,005 Å, c = 9,29 ± 0,02 Å) dont nous avons étudié les propriétés magnétiques (5).

Nous avons préparé divers composés du second type: MgFe₂F₆, Mg₂FeF₆, MnMg₂F₆, MgMn₂F₆, FeCoNiF₆. Ils ont été obtenus par interaction en tube scellé d'or à 900C des fluorures divalents

correspondants. En fait ces composés possèdent la structure rutile qui permet d'indexer toutes les raies des spectres de poudre (Tableau I). Des recuits à diverses températures suivis de trempes n'ont jamais permis de mettre en évidence de surstructure.

Pour les fluorures de type A⁺B⁺C⁴⁺F₆, le seul ion monovalent suffisamment petit pour conduire à une structure trirutile était le lithium. Par ailleurs le titane tétravalent, compte tenu de la stabilité de son fluorure semblait l'élément de choix pour réaliser un tel composé. Li₂TiF₆ avait déjà été signalé, les auteurs le préparaient en solution par action du carbonate de lithium sur l'acide hexafluotitanique sans parvenir à indexer son spectre de poudre (6, 7).

La méthode précédente conduisant à un composé difficile à déshydrater sans décomposition partielle (7), nous avons cherché à le préparer par voie sèche. Nous avons obtenu Li₂TiF₆ en chauffant à 400C sous pression de fluor d'un bar un mélange de fluorure de lithium et d'oxyde de titane IV en proportions stoechiométriques. Le composé obtenu possède la structure trirutile (Fig. 1 et Tableau II).

TABLEAU I

Composé	a (Å)	c (Å)	Couleur
MgFe ₂ F ₆	4,69 ± 0,01	3,120 ± 0,005	Gris
Mg ₂ FeF ₆	4,65 ± 0,01	3,130 ± 0,005	Gris
Mg ₂ MnF ₆	4,67 ± 0,01	3,110 ± 0,005	Gris
MgMn ₂ F ₆	4,77 ± 0,01	3,215 ± 0,005	Gris
FeCoNiF ₆	4,68 ± 0,01	3,175 ± 0,005	Orangé

TABLEAU II

Li ₂ TiF ₆	
Symétrie	quadratique
Paramètres	a = 4,630 ± 0,005 Å c = 8,93 ₅ ± 0,010 Å
Groupe d'espace	D _{4h} ¹⁴ P4 ₂ /mmm
Densité calculée	3,05
Densité expérimentale	2,95 ± 0,05
Nombre de motifs par maille	Z = 2

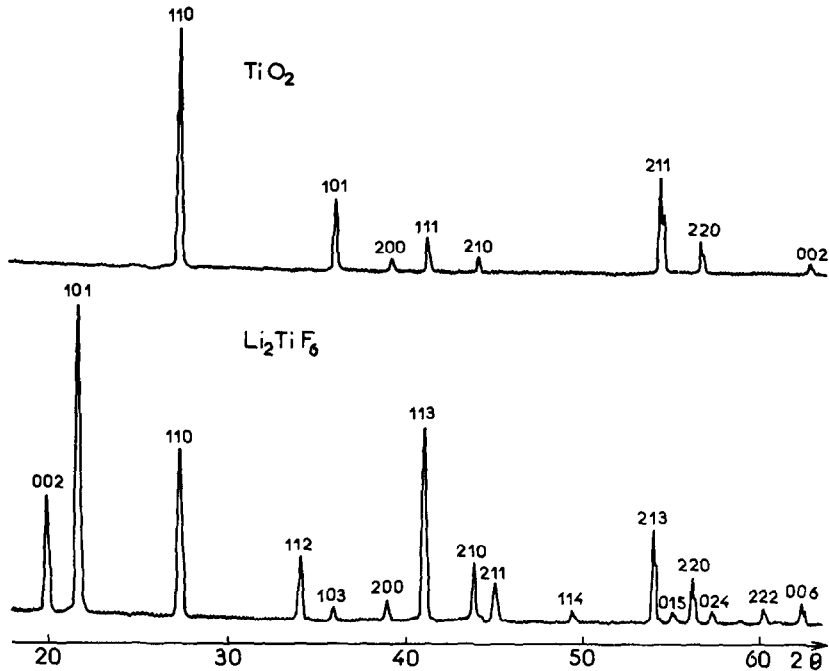


FIG. 1. Diffractogrammes de TiO_2 et de Li_2TiF_6 .

Une étude structurale a permis de déterminer la position des atomes dans la maille :

$$Li:(4e) \pm (00 \frac{1}{3}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{6})$$

$$Ti:(2a) \quad 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

$$F_{(1)}:(4f) \pm (u_1 u_1 0; u_1 + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u_1, \frac{1}{2})$$

avec $u_1 = 0,289 \pm 0,002$

$$F_{(2)}:(8j) \pm (u_2 u_2 \frac{1}{3}; \bar{u}_2 \bar{u}_2 \frac{1}{3}; u_2 + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u_2, \frac{5}{6}; \frac{1}{2} - u_2, u_2 + \frac{1}{2}, \frac{5}{6})$$

avec $u_2 = 0,309 \pm 0,002$.

Les facteurs de structure observés et calculés sont en bon accord (Tableau III). Le facteur de reliabilité est égal à 0, 11.

Dans la maille de Li_2TiF_6 les ions Ti^{4+} constituent un réseau centré, répartition qui assure des distances élevées entre atomes de titane plus proches voisins les polyèdres (TiF_6^{2-}) sont alors complètement indépendants les uns des autres. Cette structure est donc en bon accord avec la troisième règle de Pauling relative aux solides ioniques selon laquelle dans une structure stable les polyèdres anioniques contenant les ions les plus chargés tendent à mettre le moins possible d'éléments géométriques en commun. Elle satisfait également à la seconde règle de Pauling dite de la valence électrostatique, puisque chaque atome de fluor a pour plus proches voisins un ion Ti^{4+} et deux ions Li^+ (8).

TABLEAU III

Li_2TiF_6					
hkl	I/I_0	d_{obs}	d_{calc}	KF_0	F_c
002	36	4,46	4,47	77	60
101	100	4,10	4,11	71	68
110	57	3,27	3,27	97	101
112	23	2,637	2,641	56	50
103	5	2,50 ₀	2,505	28	20
200	8	2,31 ₅	2,315	54	54
113	79	2,202	2,202	129	139
210	28	2,070	2,071	83	85
211	16	2,016	2,017	46	48
114	5	1,844	1,845	40	44
213	52	1,700	1,700	101	94
015	5	1,667	1,667	45	50
024	23	1,637	1,637	141	136
220	6	1,607	1,607	56	38
222	6	1,537	1,537	54	51
006	2	1,518	1,518	22	6
006	9	1,489	1,489	137	165
006	6	1,392	1,391	42	45
006	29	1,371	1,370	130	135
006	4	1,315	1,314	35	48
006	3	1,272	1,271	30	39

