

## Deux Nouvelles Structures Difluorine et Trifluorine

RÉGNAULT VON DER MÜHLL, DENIS DUMORA, JEAN RAVEZ, 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, France*

Received January 15, 1970

The structures of the tetragonal  $\text{SrCrF}_4$  and  $\text{Sr}_2\text{CuF}_6$  phases have been determined. The ordering of the cations imposes doubling and tripling of the unit cell. These cations occupy ideal positions; whereas the anionic sublattice is distorted.  $\text{CaCrF}_4$ ,  $\text{CaCuF}_4$ , and  $\text{SrCuF}_4$  have the same structure as  $\text{SrCrF}_4$ .

Les structures des phases  $\text{SrCrF}_4$  et  $\text{Sr}_2\text{CuF}_6$  ont été déterminées. L'existence d'un ordre cationique entraîne doublement et triplement de l'un des paramètres. Les cations occupent les positions idéales au sein des mailles élémentaires, mais le sous-réseau anionique est fortement distordu.  $\text{CaCrF}_4$ ,  $\text{CaCuF}_4$ , et  $\text{SrCuF}_4$  ont même structure que  $\text{SrCrF}_4$ .

Au cours des dernières années l'étude des systèmes  $\text{MF}_2\text{-TF}_2$  dans lesquels M est un élément alcalino-terreux et T un élément de transition, a permis de mettre en évidence un certain nombre de phases de formules  $\text{MTF}_4$  et  $\text{M}_2\text{TF}_6$  (Tableau I).

Les phases de formules  $\text{SrNiF}_4$  et  $\text{BaTF}_4$  ( $T = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$ ) sont orthorhombiques et isotypes; leur structure a été déterminée par H. G. Schnering (9): la maille cristalline est constituée de couches ondulées d'octaèdres  $\text{TF}_6^{4-}$  dont les ions

baryum assurent la cohésion.  $\text{CaZnF}_4$  et  $\text{SrZnF}_4$  comportent une structure de type scheelite. La maille de  $\text{BaCrF}_4$  présente une grande analogie avec celle de  $\text{BaFeF}_5$  (10, 11); elle est en cours d'étude au laboratoire. Les structures des composés de formule  $\text{Ba}_2\text{TF}_6$  ( $T = \text{Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$ ) ont été précisées par Schnering (12): elles résultent d'une alternance de plans  $\text{TF}_4^{2-}$ , de plans alcalino-terreux et de plans fluor.

Seules les quatre phases  $\text{CaCrF}_4$ ,  $\text{SrCrF}_4$ ,

TABLEAU I

M <sup>2+</sup>	T <sup>2+</sup>						
	Cr <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
Ca <sup>2+</sup>	$\text{CaCrF}_4$ (1)	*	*	*	*	$\text{CaCuF}_4$ (6)	$\text{CaZnF}_4$ (8)
Sr <sup>2+</sup>	$\text{SrCrF}_4$ (1)	*	*	*	$\text{SrNiF}_4$ (5)	$\text{SrCuF}_4$ $\text{Sr}_2\text{CuF}_6$ (6)	$\text{SrZnF}_4$ (8)
Ba <sup>2+</sup>	$\text{BaCrF}_4$ $\text{Ba}_2\text{CrF}_6$ (1)	$\text{BaMnF}_4$ (2)	$\text{BaFeF}_4$ $\text{Ba}_2\text{FeF}_6$ (3)	$\text{BaCoF}_4$ $\text{Ba}_2\text{CoF}_6$ (4, 5)	$\text{BaNiF}_4$ $\text{Ba}_2\text{NiF}_6$ (2, 5)	$\text{BaCuF}_4$ $\text{Ba}_2\text{CuF}_6$ (5, 7)	$\text{BaZnF}_4$ $\text{Ba}_2\text{ZnF}_6$ (5, 9)

\* Aucun composé ternaire n'a été mis en évidence dans ces systèmes.

TABLEAU II

SrF <sub>2</sub> Cubique	SrCuF <sub>4</sub> Quadratique	Sr <sub>2</sub> CuF <sub>6</sub> Quadratique
$a_0 = 5.799 \text{ \AA}$	$a_1 = 5.642 \text{ \AA}$	$a_2 = 5.710 \text{ \AA}$
	$c_1 = 10.668 \text{ \AA}$	$c_2 = 16.458 \text{ \AA}$

CaCuF<sub>4</sub>, SrCuF<sub>4</sub> qui sont isotypes et Sr<sub>2</sub>CuF<sub>6</sub> possèdent des structures totalement inédites; il nous a semblé intéressant de les déterminer en vue d'établir une classification structurale complète des composés signalés au Tableau I.

### I. Remarques et Hypothèses Préliminaires

Le Tableau II permet de comparer les spectres Debye-Scherrer et les paramètres du réseau cristallin de SrF<sub>2</sub>, SrCuF<sub>4</sub> et Sr<sub>2</sub>CuF<sub>6</sub>: ils possèdent une incontestable analogie (Fig. 1).

Le passage de la maille élémentaire de SrF<sub>2</sub> à celles de SrCuF<sub>4</sub> et de Sr<sub>2</sub>CuF<sub>6</sub> s'effectue au moyen des transformations:

$$a_1 = b_1 \approx a_0; c_1 \approx 2a_0$$

et

$$a_2 = b_2 \approx a_0; c_2 \approx 3a_0$$

correspondant sensiblement à un doublement et à un triplement de la maille de SrF<sub>2</sub>.

Dans une récente Note relative aux systèmes MF<sub>2</sub>-CuF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr) nous avons proposé l'hypothèse structurale suivante: la structure dériverait de celle de la fluorine observée pour SrF<sub>2</sub>, la distorsion quadratique correspondant à un ordre

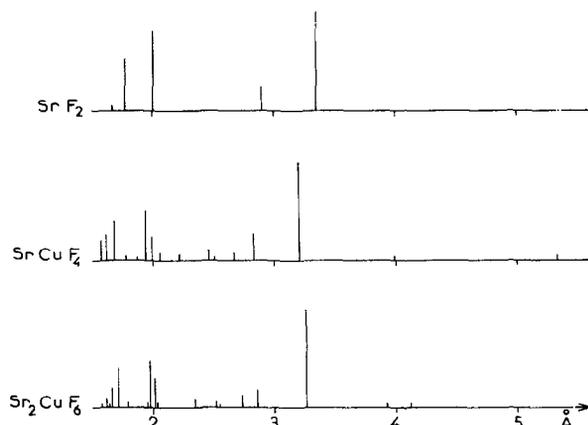


FIG. 1. Diagrammes Debye-Scherrer de SrF<sub>2</sub>, SrCuF<sub>4</sub> et Sr<sub>2</sub>CuF<sub>6</sub>.

cationique au sein d'un réseau pseudo-cubique à faces centrées, dans lequel les atomes de fluor occuperaient les sites tétraédriques. L'empilement des cations serait du type *ABAB* dans SrCuF<sub>4</sub>, du type *ABBABB* dans Sr<sub>2</sub>CuF<sub>6</sub> (*A* = Cu, *B* = Sr) (1). On pourrait étendre cette hypothèse au cas du chrome +II, qui présente une grande analogie avec le cuivre +II.

### II. Choix du Composé, Préparation et Caractérisation d'un Monocristal, Détermination de la Structure

#### A. Cas des Phases MTF<sub>4</sub> (M = Ca, Sr), (T = Cr, Cu)

1. *Choix de la Phase étudiée.* Notre étude a porté sur SrCrF<sub>4</sub> pour deux raisons: d'une part espérant utiliser la méthode de l'atome lourd nous avons préféré comme élément alcalino-terreux le strontium au calcium, d'autre part Sr<sup>2+</sup> et Cr<sup>2+</sup> sont les cations dont l'écart entre numéros atomiques, donc entre facteurs de diffusion, est le plus important, propriété qui rend leur différenciation plus aisée.

2. *Obtention d'un Monocristal.* SrCrF<sub>4</sub> est préparé par action de SrF<sub>2</sub> sur CrF<sub>2</sub> pendant 15 heures à 700°C; il fond de manière congruente à 875 ± 15°C. Des monocristaux ont été obtenus par refroidissement lent de la phase fondue: SrCrF<sub>4</sub> cristallise en plaquettes bleues clivables perpendiculairement à l'axe A4; les dimensions du monocristal utilisé sont de 0.26, 0.06 et 0.02 mm.

3. *Caractérisation.* Les données cristallographiques sont reportées dans le Tableau III, elles permettent d'indexer parfaitement le spectre de poudre (Tableau IV).

4. *Détermination de la Structure.* Les intensités des diverses taches de diffraction ont été collectées en utilisant la technique des "films multiples," à l'aide

TABLEAU III

 SrCrF<sub>4</sub>

Symétrie	Quadratique
Paramètres	$a = 5.673 \pm 0.003 \text{ \AA}$ $c = 10.920 \pm 0.006 \text{ \AA}$
Groupe spatial	$I4cm, I\bar{4}c2$ , ou $I4/mcm$
$d_{exp}$	$4.11 \pm 0.04$
$d_{calc}$	4.074
Z	4

TABLEAU IV  
SrCrF<sub>4</sub>

$d_{\text{obs}}$ (Å)	$d_{\text{calc}}$ (Å)	$hkl$	$I/I_0$
5.47	5.460	002	5
4.01	4.011	110	2
3.235	3.233	112	100
2.837	2.836	020	17
2.732	2.730	004	3
2.518	2.517	022	4
2.471	2.471	121	12
2.257	2.257	114	5
2.081	2.081	123	6
2.006	2.006	220	38
1.967	1.967	024	48
1.794	1.794	130	5
1.704	1.704	132	30
1.657	1.657	116	13
1.616	1.616	224	6
1.418	1.418	040	5
1.365	1.365	008	6
1.298	1.299	332	10
1.277	1.277	136	8
1.268	1.268	240	8
1.258	1.258	044	10
1.230	1.230	028	2
1.201	1.201	334	4

TABLEAU VI  
Sr<sub>2</sub>CuF<sub>6</sub>

$d_{\text{obs}}$ (Å)	$d_{\text{calc}}$ (Å)	$hkl$	$I/I_0$
8.24	8.229	002	<1
4.12	4.114	004	1
3.93	3.921	111	<1
3.258	3.252	113	100
2.858	2.855	020	12
2.744	2.743	006	2
2.553	{ 2.553 2.551	{ 115 120	{ 2 2
2.525	2.523	121	<1
2.348	2.345	024	2
2.032	2.032	117	2
2.019	2.019	220	15
1.978	1.978	026	36
1.962	1.961	222	1
1.796	1.795	131	2
1.716	1.715	133	25
1.665	1.666	119	12
1.645	1.646	0010	1
1.626	1.626	226	7
1.427	1.427	040	3
1.407	1.406	042	1
1.371	1.371	0012	2
1.307	1.307	333	7
1.285	1.285	139	9
1.277	1.277	240	4
1.266	1.266	046	4
1.236	1.236	0212	3
1.219	1.219	244	1

d'une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration (rayonnement CuK $\alpha$ ). La mesure des intensités a été faite visuellement par comparaison avec une échelle photographique préalablement étalonnée. Seule une correction par le facteur de Lorentz-polarisation a été effectuée.

Les facteurs de diffusion utilisés pour le strontium, le chrome et le fluor sont ceux des tables internationales. Tous les calculs ont été réalisés sur I.B.M. 1130 à l'aide des programmes établis par M. Saux et J. Galy.

TABLEAU V  
Sr<sub>2</sub>CuF<sub>6</sub>

Symétrie	Quadratique
Paramètres	$a = 5.710 \pm 0.003 \text{ \AA}$ $c = 16.458 \pm 0.006 \text{ \AA}$
$d_{\text{exp}}$	$4.29 \pm 0.04$
$d_{\text{calc}}$	4.366
Z	4

#### B. Cas de la Phase Sr<sub>2</sub>CuF<sub>6</sub>

Sr<sub>2</sub>CuF<sub>6</sub> est préparé par action de SrF<sub>2</sub> sur CuF<sub>2</sub> pendant 15 heures à 650°C. Cette phase fond de manière non congruente, nous n'avons pu en préparer de monocristaux.

Les données cristallographiques reportées au Tableau V permettent cependant d'indexer parfaitement le spectre de poudre (Tableau VI).

Une détermination structurale à partir du spectre de poudre ne pouvait être envisagée que grâce à l'analogie, illustrée par les hypothèses préliminaires, entre Sr<sub>2</sub>CuF<sub>6</sub>, SrF<sub>2</sub> et SrCuF<sub>4</sub>.

Les intensités des raies de diffraction ont été obtenues à partir d'un diffractogramme réalisé à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips; un planimètre permet de les mesurer de manière précise. L'introduction d'un plastifiant évite toute orientation monocristalline préjudiciable à la précision de ces mesures.

Nous avons utilisé le programme d'affinement

TABLEAU VII

	$x$	$y$	$z$
Sr	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
Cr	0	0	0

des positions atomiques à partir du spectre de poudre mis au point par G. Perez et M. Saux (13).

### III. Structure de $\text{SrCrF}_4$

Les 90 réflexions  $0kl$ ,  $1kl$ ,  $2kl$ , et  $3kl$  observées sur les diagrammes de Weissenberg relatifs à l'axe  $a$  ont permis d'établir la fonction de Patterson tridimensionnelle à partir de laquelle ont été précisées les positions des atomes de strontium et de chrome (Tableau VII).

Le facteur de reliabilité calculé  $R = 0.33$  justifie les coordonnées choisies pour les cations.

Appliquant ensuite la méthode de l'atome lourd nous avons localisé les atomes de fluor en  $x = 0.32$ ,  $y = 0.32$ , et  $z = 0.12$ . Cette position générale nécessite un site à 16 équivalents: la maille cristalline possédant 16 atomes de fluor, nous avons pu éliminer le groupe spatial  $I4/mcm$  pour lequel 32 équivalents seraient nécessaires.

Une série de cycles d'affinement utilisant la méthode des moindres carrés a été entreprise pour trancher entre les deux groupes spatiaux restants:  $I4cm$  et  $I4c2$ . Alors que le facteur de reliabilité se stabilise à 0.23 pour  $I4cm$ , il s'abaisse à 0.084 pour  $I4c2$ . Cette valeur très faible confirme les coordonnées réduites des atomes et les facteurs d'agitation thermique isotrope donnés au Tableau VIII. Les valeurs des facteurs de structure observés et calculés sont rassemblés au Tableau IX.

La figure 2 représente les projections du réseau sur les plans  $xOy$  et  $xOz$ . Les cations occupent les

TABLEAU VIII

$\text{SrCrF}_4^a$				
	$x$	$y$	$z$	$B(\text{Å}^2)$
Sr	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0.67
Cr	0	0	0	1.70
F	0.3186	0.3186	0.1238	1.66

<sup>a</sup> Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique.

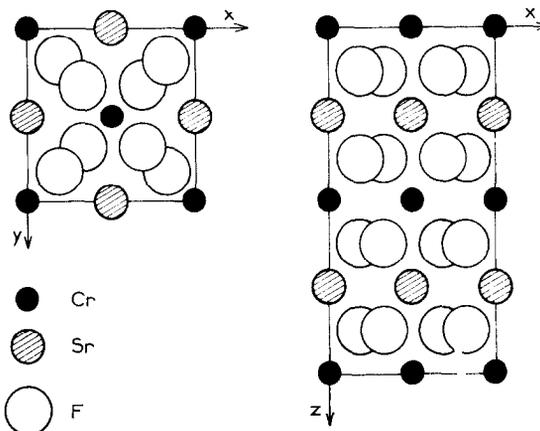


FIG. 2. Projections de la structure de  $\text{SrCrF}_4$  sur les plans  $xOy$  et  $xOz$ .

sites du calcium dans la fluorine; ils constituent des plans équidistants perpendiculaires à l'axe  $Oz$ , qui contiennent tantôt le strontium, tantôt le chrome. Le déplacement des atomes de fluor par rapport aux positions occupées dans  $\text{CaF}_2$  entraîne des environnements différents suivant la nature du cation: le strontium est au centre d'un prisme droit de base carrée qui est très proche en fait d'un cube, le chrome occupe le centre d'un tétraèdre légèrement allongé dans la direction de l'axe  $Oz$  (Fig. 3). Sur cette figure sont reportées les valeurs des distances interatomiques et des angles de liaison.

La structure de  $\text{SrCrF}_4$  rappelle celle de  $\text{KBrF}_4$  par la répartition des cations, elle s'en écarte par la disposition des anions (14, 15).

### IV. Structure de $\text{Sr}_2\text{CuF}_6$

La position des cations étant supposée identique à celle des atomes de calcium dans la fluorine, deux types d'empilements sont théoriquement possibles dans la direction de l'axe  $Oz$ :  $ABBABB$  ou  $ABBBAB$  ( $A = \text{Cu}$ ,  $B = \text{Sr}$ ). Un calcul de facteurs de structure

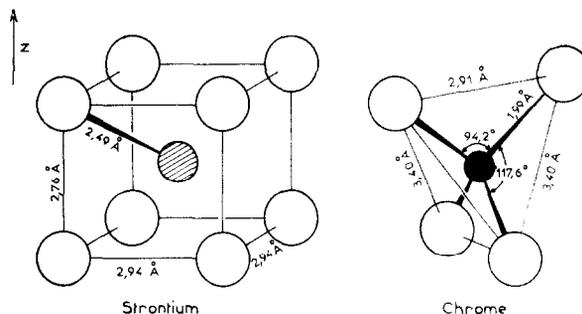


FIG. 3. Environnements fluorés des cations dans  $\text{SrCrF}_4$ .

TABLEAU IX

SrCrF<sub>4</sub>

<i>hk l</i>	<i>F<sub>o</sub></i>	<i>F<sub>c</sub></i>	<i>hk l</i>	<i>F<sub>o</sub></i>	<i>F<sub>c</sub></i>	<i>hk l</i>	<i>F<sub>o</sub></i>	<i>F<sub>c</sub></i>
00 2	4.8	5.8	11 12	4.7	4.5	22 6	4.6	4.8
00 4	8.5	9.0	12 1	7.6	6.3	22 8	14.1	15.2
00 6	5.4	5.3	12 3	5.8	5.7	22 10	3.9	4.0
00 8	19.5	22.2	12 5	4.6	4.1	22 12	9.2	8.0
00 10	4.4	4.0	12 7	3.6	3.3	23 1	1.5	1.1
00 12	8.8	7.2	12 9	2.7	2.0	24 0	13.9	15.2
00 14	3.4	3.8	12 11	2.1	1.6	24 2	5.4	4.5
02 0	14.2	14.0	13 0	8.5	8.8	24 4	12.1	12.8
02 2	5.4	5.4	13 2	17.7	18.2	24 6	4.0	4.3
02 4	26.1	26.9	13 6	13.0	14.8	24 8	11.0	10.9
02 6	5.0	4.6	13 8	6.3	6.2	24 10	4.2	3.8
02 8	11.3	10.5	13 10	12.0	10.5	25 1	2.4	1.2
02 10	4.7	4.5	13 12	2.2	2.8	25 3	1.6	1.1
02 12	13.8	11.4	14 1	5.1	4.2	25 5	1.1	0.9
04 0	15.0	14.9	14 3	4.3	3.9	25 7	1.8	0.8
04 2	5.7	4.7	14 5	3.2	3.1	26 0	8.4	8.4
04 4	15.4	15.4	14 7	2.2	2.7	26 2	3.7	4.0
04 6	4.7	4.4	14 9	1.9	1.8	26 4	10.1	10.9
04 8	10.3	10.7	14 11	1.3	1.6	26 6	3.5	3.6
04 10	2.9	3.9	15 0	3.3	2.8	31 4	1.6	1.7
06 0	13.1	13.6	15 2	12.9	12.7	33 0	2.4	1.3
06 2	4.3	4.1	15 4	5.6	5.7	33 2	13.9	15.0
06 4	7.8	7.5	15 6	11.0	10.8	33 4	9.3	9.5
06 6	3.1	3.9	15 8	2.5	2.9	33 6	10.9	12.3
11 0	3.9	2.8	17 0	2.4	3.8	33 10	11.0	9.5
11 2	23.7	24.4	17 2	8.5	8.5	35 0	7.4	7.1
11 4	7.0	7.3	21 13	1.5	1.0	35 2	10.7	10.9
11 6	14.6	17.9	22 0	23.9	24.8	35 4	1.4	1.5
11 8	3.7	3.5	22 2	5.6	4.9	35 6	9.3	9.6
11 10	13.3	12.3	22 4	12.6	14.0	35 8	6.1	5.5

réalisé à l'aide des 39 raies du spectre de poudre a permis d'éliminer la seconde solution; la valeur du facteur de reliabilité calculé dans le premier cas

( $R = 0.21$ ) justifie l'hypothèse relative aux cations. Le Tableau X donne les positions correspondantes.

Aucune condition d'espace n'a été relevée, ce qui impose un groupe simple  $P$ . La proximité du réseau cristallin de Sr<sub>2</sub>CuF<sub>6</sub> et de ceux de SrF<sub>2</sub> et SrCrF<sub>4</sub> a permis de retenir le groupe spatial  $P\bar{4}b2$ .

Des positions de départ identiques à celles observées pour SrCrF<sub>4</sub> ont donc été envisagées pour les anions (Tableau XI).

TABLEAU X

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Sr <sub>1</sub>	0	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$
Sr <sub>2</sub>	0	0	$\pm\frac{1}{2}$
Sr <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$
Cu <sub>1</sub>	0	0	0
Cu <sub>2</sub>	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Cu <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0

TABLEAU XI

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
F <sub>1</sub>	0.30	0.30	$\frac{1}{12}$
F <sub>2</sub>	0.30	0.30	$\frac{3}{12}$
F <sub>3</sub>	0.30	0.30	$\frac{5}{12}$

TABLEAU XII

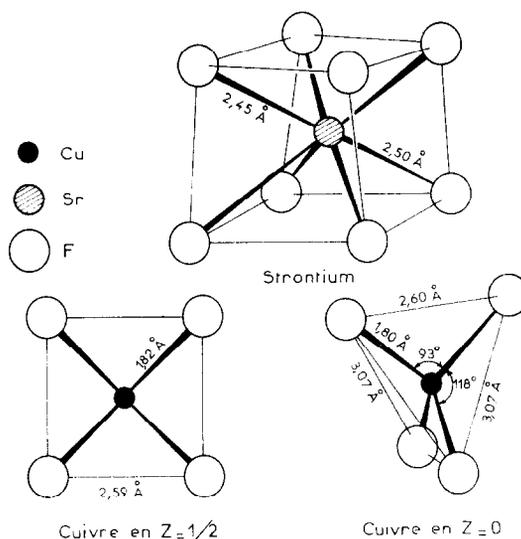


	$x$	$y$	$z$	$B(\text{\AA}^2)$
Sr <sub>1</sub>	0	$\frac{1}{2}$	0.162	0.86
Sr <sub>2</sub>	0	0	0.337	0.86
Cu <sub>1</sub>	0	0	0	0.86
Cu <sub>2</sub>	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.86
F <sub>1</sub>	0.357	0.323	0.075	1.40
F <sub>2</sub>	0.235	0.259	0.251	1.20
F <sub>3</sub>	0.323	0.142	0.422	1.40

<sup>a</sup> Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique.

Après une série de cycles d'affinement, le facteur de reliabilité a été abaissé jusqu'à la valeur  $R = 0.057$ ; cette valeur extrêmement faible confirme pour les atomes les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique isotrope donnés au Tableau XII. Les facteurs de structure observés et calculés sont rassemblés au Tableau XIII.

La Figure 4 décrit les trois sortes d'environnement que constituent les atomes de fluor autour des cations dans le réseau de  $\text{Sr}_2\text{CuF}_6$ : le strontium est entouré de huit fluors, qui constituent un cube légèrement déformé, le cuivre est au centre d'un

FIG. 4. Environnements fluorés des cations dans  $\text{Sr}_2\text{CuF}_6$ .

carré ou d'un tétraèdre déformé. Sur cette figure sont également reportées les distances interatomiques et les angles de liaison.

## V. Conclusions

Les structures cristallines des phases  $\text{SrCrF}_4$  et  $\text{Sr}_2\text{CuF}_6$  ont été déterminées, leur symétrie est quadratique;  $\text{SrCrF}_4$  possède le groupe spatial  $I\bar{4}c2$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuF}_6$  le groupe  $P\bar{4}b2$ . Les phases  $\text{CaCrF}_4$ ,  $\text{CaCuF}_4$ , et  $\text{SrCuF}_4$  ont même structure que  $\text{SrCrF}_4$ .

La figure 5 permet de comparer les mailles

TABLEAU XIII



$hkl$	$F_o$	$F_c$	$hkl$	$F_o$	$F_c$	$hkl$	$F_o$	$F_c$
002	2.5	2.7	13 3	118.5	120.6	0015	1.4	1.5
004	6.8	6.3	11 9	85.5	81.3	15 3	85.8	87.6
111	6.0	3.1	0010	19.3	16.7	33 9	58.2	55.1
113	112.7	116.2	22 6	64.6	68.0	1115	59.2	58.1
020	45.6	51.5	04 0	57.6	53.0	44 0	47.8	45.9
006	23.1	24.3	04 2	25.3	24.5	0412	48.5	53.1
115	9.7	10.1	0012	47.1	49.6	25 6	5.8	6.4
120	13.4	13.9	33 3	87.0	73.6	35 3	77.8	75.5
121	10.9	16.1	13 9	102.6	103.1	2215	1.5	1.4
024	26.0	31.4	24 0	70.3	67.3	15 9	71.4	72.4
117	28.0	29.8	04 6	72.4	70.8	44 6	41.4	44.6
220	74.4	81.7	0212	57.2	51.7	06 3	0.2	0.2
026	118.3	121.9	24 4	36.4	33.2	1315	67.8	64.7
222	24.2	20.2	24 6	98.6	95.1	2412	67.6	66.9
131	32.3	34.1	2212	64.9	70.3			

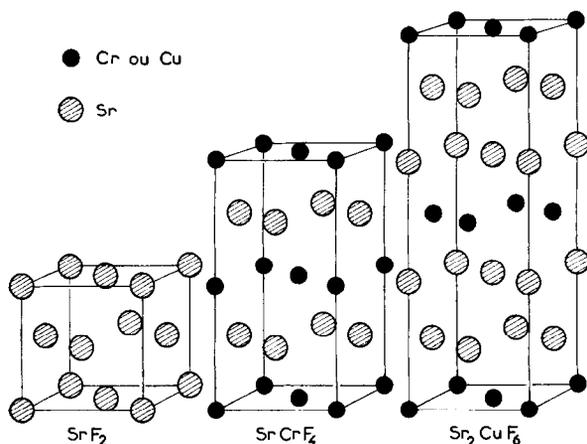


FIG. 5. Réseau cationique des phases  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{SrCrF}_4$  et  $\text{Sr}_2\text{CuF}_6$ .

élémentaires de ces phases avec celle de  $\text{SrF}_2$  de type fluorine: elles s'en déduisent par un doublement et un triplement de l'un des paramètres. Les cations occupent des positions identiques, mais l'ordre qui s'établit dans les réseaux de  $\text{SrCrF}_4$  et  $\text{Sr}_2\text{CuF}_6$  entraîne un déplacement des anions au sein du réseau, déplacement qui modifie les environnements cationiques, tout spécialement ceux du chrome et du cuivre. C'est là vraisemblablement une conséquence de l'effet Jahn-Teller, qui caractérise à basse température le chrome +II et le cuivre +II (16).

### Bibliographie

1. D. DUMORA ET J. RAVEZ, *C. R. Acad. Sci., Paris* **268**, 337 (1969).
2. J. C. COUSSEINS ET M. SAMOUEL, *C. R. Acad. Sci. Paris* **265**, 1121 (1967).
3. R. DE PAPE ET J. RAVEZ, *Bull. Soc. Chim. France*, **10**, 3283 (1966).
4. J. C. COUSSEINS ET M. SAMOUEL, *C. R. Acad. Sci. Paris* **266**, 915 (1968).
5. H. G. SCHNERING, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **353**, 1 (1967).
6. D. DUMORA ET J. RAVEZ, *Bull. Soc. Chim. France*, en cours de parution.
7. M. SAMOUEL ET A. DE KOZAK, *C. R. Acad. Sci. Paris* **268**, 1789 (1969).
8. H. G. SCHNERING ET P. BLECKMANN, *Naturwiss.* **52**, 538 (1965).
9. H. G. SCHNERING ET P. BLECKMANN, *Naturwiss.* **55**, 342 (1968).
10. J. RAVEZ, J. VIOLLET, R. DE PAPE, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. France*, **4**, 1325 (1967).
11. R. VON DER MÜHLL, J. GALY, ET S. ANDERSSON, *C. R. Acad. Sci.* **267**, 569 (1968).
12. H. G. SCHNERING, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **353**, 13 (1967).
13. G. PEREZ ET M. SAUX, *Bull. Soc. Chim. France*, en cours de parution.
14. S. SIEGEL, *Acta Crystallogr.* **9**, 493 (1956).
15. W. G. SLY ET R. E. MARSH, *Acta Crystallogr.* **10**, 378 (1957).
16. La Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine nous a apporté son aide matérielle.