

Les Systèmes MF-FeF₃ (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, NH₄)

ALAIN TRESSAUD, JOSIK PORTIER, ROBERT DE PAPE, 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 16, 1970

The binary systems MF-FeF₃ (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, NH₄) have been investigated. The structures of the fluoroferrites M₂Fe₅F₁₇ (M = K, Rb, Cs, Tl), MFeF₄ (M = Na, K, Rb, Cs, NH₄), Na₅Fe₃F₁₄, M₂FeF₅ (M = K, Rb, Cs) and M₃FeF₆ (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, NH₄) can be deduced from networks of (FeF₆)³⁻ octahedra. The Néel temperatures decrease with the number of nearest neighbours iron atoms; these temperatures can be predicted according to the molecular field approach.

Ce mémoire relatif aux fluoferrites d'éléments monovalents se place dans le cadre d'une étude générale des propriétés des composés fluorés des éléments de transition (1, 2). Dans des publications antérieures nous avons décrit divers systèmes fluorés à base de fer divalent et trivalent (3-6), dégageant une classification structurale relativement simple basée sur l'arrangement des octaèdres fluorés (FeF₆) (7). Ceux-ci, lorsqu'ils ne sont pas isolés, sont généralement liés par leurs sommets. Les seules exceptions, LiFe₂F₆ dans lequel les octaèdres comportent des arêtes communes et CsFeF₃ où ils ont des faces communes, correspondent à un cation de très petite ou de très grande taille.

La plupart des travaux antérieurs relatifs aux fluoferrites avaient été effectués en solution aqueuse et conduisaient à des résultats souvent contradictoires en raison de la facilité d'échange entre ions OH⁻ et F⁻ (8, 9). Aucune étude systématique des systèmes MF-FeF₃ (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, NH₄) n'avait été entreprise jusqu'ici à l'état solide. Nous nous sommes efforcés en outre de relier les propriétés magnétiques de ces composés à leur arrangement structural.

I. Préparation

Les fluoferrites sont obtenus par synthèse directe à partir des fluorures élémentaires. Les réactions sont effectuées en tubes scellés d'or à 700°C sauf pour les composés à base de thallium et d'ammonium

qui, en raison de leur faible stabilité thermique, ont été étudiés à 300°C. Les phases de formule M₂FeF₅ ont été préparées à 600°C pour le même motif.

II. Étude Cristallographique

L'étude cristallographique nous a permis de mettre en évidence des phases de formulations M₂Fe₅F₁₇, MFeF₄, Na₅Fe₃F₁₄, M₂FeF₅ et M₃FeF₆, M ne correspondant pas nécessairement à l'ensemble des cations envisagés.

A. Phases de formule M₂Fe₅F₁₇ (M = K, Rb, Cs, Tl)

Les spectres de diffraction X des phases de formule M₂Fe₅F₁₇ présentent de grandes analogies avec ceux des phases hexagonales M_xFeF₃α précédemment étudiées (1, 4) et ne se distinguent de celles-ci que par l'existence de raies de faible intensité. Nous avons étudié plus spécialement Rb₂Fe₅F₁₇ pour lequel l'obtention d'un monocristal nous a permis de déterminer les paramètres cristallins.

Nous avons effectué des diagrammes de Weissenberg et de cristal tournant. Les clichés révèlent l'existence d'un sous-réseau hexagonal dont les paramètres sont très proches de ceux de Rb₂FeF₃α. L'examen des diagrammes de Laue effectués par transmission montre cependant qu'il n'existe pas d'axe de symétrie senaire. Rb₂Fe₅F₁₇ cristallise dans le système monoclinique avec une maille pseudo-hexagonale et un angle β voisin de 120°

TABLEAU I

Rb ₂ Fe ₅ F ₁₇	
Symétrie	Monoclinique
Paramètres	$a = 14.80 \pm 0.02 \text{ \AA}$
	$b = 7.53 \pm 0.02 \text{ \AA}$
	$c = 14.80 \pm 0.03 \text{ \AA}$
	$\beta \approx 120^\circ$
Densité exp.	$d_{\text{exp}} = 3.66 \pm 0.03$
Nombre de motifs par maille	$Z = 4$ ($d_{\text{calc}} = 3.68$)

Ces caractères cristallographiques sont réunis au Tableau I.

Compte tenu de la complexité de cette structure il nous était difficile de préciser les rapports existant entre Rb₂Fe₅F₁₇ et les phases hexagonales M_xFeF₃α.

L'examen de la structure des phases MoW₁₁O₃₆ et MoW₁₄O₄₅ est cependant susceptible d'apporter une solution à ce problème. Ces deux phases, qui ont été étudiées par J. Graham et A. D. Wadsley, dérivent également des phases hexagonales M_xWO₃α (10). L'arrangement des atomes d'oxygène est conservé mais un atome de tungstène sur douze est remplacé par le molybdène dans MoW₁₁O₃₆, un sur quinze dans MoW₁₄O₄₅. La figure 1 (a) représente la structure de MoW₁₁O₃₆. Les octaèdres MoO₆ s'alignent en formant des plans parallèles au plan xOz.

Il est possible de déduire de la maille monoclinique de Rb₂Fe₅F₁₇ une maille orthorhombique dont les paramètres sont très voisins de ceux de MoW₁₁O₃₆

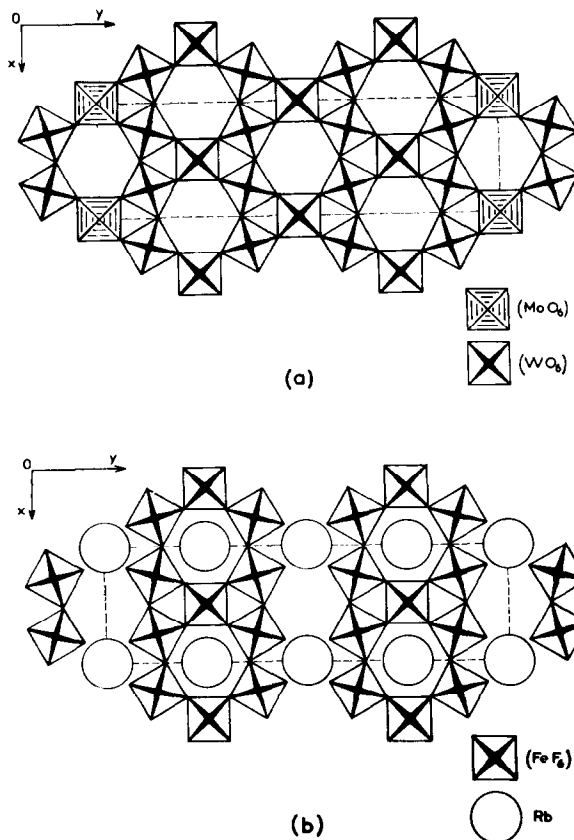


FIG. 1. (a) Structure de MoW₁₁O₃₆; (b) Structure proposée pour Rb₂Fe₅F₁₇.

(Tableau II). Dans le réseau des phases M₂Fe₅F₁₇ où les groupements (FeF₆)³⁻ se substitueriaient aux motifs (WO₆)⁶⁻, les octaèdres (MoO₆)⁶⁻ seraient remplacés par des atomes de rubidium dans les plans parallèles à xOz; ceux-ci seraient liés aux atomes de fluor voisins dont les octaèdres comporte-

TABLEAU II

	MoW ₁₁ O ₃₆	Rb ₂ Fe ₅ F ₁₇	Rb ₂ Cr ₅ F ₁₇ (II)	
Symétrie	Orthorhombique	Monoclinique	Orthorhombique	Orthorhombique
Paramètres	$2a = 14.58 \text{ \AA}$	$a = 14.80 \text{ \AA}$	$a = 14.80 \text{ \AA}$	$c = 14.69 \text{ \AA}$
	$b = 25.26 \text{ \AA}$	$b = 7.53 \text{ \AA}$	$b = 25.63 \text{ \AA}$	$a = 25.59 \text{ \AA}$
	$2c = 7.66 \text{ \AA}$	$c = 14.80 \text{ \AA}$	$c = 7.53 \text{ \AA}$	$b = 7.40 \text{ \AA}$
		$\beta \approx 120^\circ$		
Nombre de motifs par maille élémentaire	1	4	8	8

TABLEAU III

K ₂ Fe ₅ F ₁₇		Cs ₂ Fe ₅ F ₁₇		Tl ₂ Fe ₅ F ₁₇	
<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>l</i> / <i>l</i> ₀	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>l</i> / <i>l</i> ₀	<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>l</i> / <i>l</i> ₀
14.2	2	13.63	5	6.40	18
12.76	2	6.54	10	3.74 ₅	27
6.37	40	4.39	5	3.57 ₀	10
4.82	10	4.13	8	3.24 ₀	100
3.75	28	3.77	12	3.20 ₀	86
3.69 ₀	80	3.66	10	2.666	13
3.34 ₀	24	3.29 ₅	100	2.644	18
3.23 ₂	92	3.16 ₈	80	2.462	5
3.19 ₀	100	3.02 ₅	10	2.442	30
2.629	28	2.883	5	2.335	3
2.417	9	2.808	15	2.254	1
2.334	9	2.745	5	2.140	1
2.310	<2	2.680	40	2.075	3
2.298	<2	2.497	5	2.047	10
2.219	10	2.411	10	1.882	12
2.125	<2	2.377	12	1.862	20
2.092	20	2.264	5	1.805	2
2.070	10	2.199	<5	1.791	<1
2.036	12	2.171	5	1.633	11
1.937	16	2.081	5	1.623	20
1.901	9	2.057	5	1.607	6
1.874	16	2.014	15		
1.850	20	1.945	10		
1.841	5	1.904	40		
1.799	20	1.877	5		
1.776	4	1.650	30		
1.659	20	1.632	<5		
1.649	6	1.405	10		
1.616	24				

raient donc un sommet libre. Les atomes de rubidium, au nombre de 50 %, assumeraient la soudure des feuillettes (Fe₅F₁₇)_n²ⁿ⁻; le reste occuperait les tunnels à section hexagonale. Ceux-ci seraient totalement remplis dans nos conditions expérimentales. Cette hypothèse, schématisée à la figure 1 (b) rendrait parfaitement compte de la formule M₂Fe₅F₁₇, ainsi que du nombre de motifs par maille tel qu'il se déduit des mesures de densité; elle serait parfaitement compatible avec les paramètres observés. Elle expliquerait également que la phase M₂Fe₅F₁₇ n'existe que pour des cations de grande taille. Signalons que récemment A. de Kozak et J. C. Cousseins ont isolé une phase Rb₂Cr₅F₁₇ qui possède une symétrie orthorhombique et des paramètres également très voisins de ceux de MoW₁₁O₃₆ (11).

Le Tableau III groupe les distances réticulaires de K₂Fe₅F₁₇, Cs₂Fe₅F₁₇ et Tl₂Fe₅F₁₇.

TABLEAU IV

NaFeF ₄	
Symétrie	Monoclinique, C _{2v} ^s
Paramètres	<i>a</i> = 7.921 ± 0.005 Å <i>b</i> = 5.353 ± 0.005 Å <i>c</i> = 7.543 ± 0.005 Å <i>β</i> = 101.88°
Densité exp.	<i>d</i> _{exp} = 3.28 ± 0.02
Nombre de motifs par maille	<i>Z</i> = 4 (<i>d</i> _{calc} = 3.287)

B. Phases de formule MFeF₄ (M = Na, K, Rb, Cs, NH₄)

Le fluorure d'ammonium ainsi que tous les fluorures alcalins sauf LiF réagissent avec FeF₃ pour former des composés de formule MFeF₄. Bien que toutes caractérisées par des feuillettes d'octaèdres (FeF₆)_n³ⁿ⁻ séparés par des couches de cations monovalents, ces phases peuvent être classées en deux types structuraux différents: NaFeF₄ est isotype de NaNbO₂F₂, tandis que les autres phases possèdent des structures voisines des fluoaluminates alcalins MAIF₄.

1. NaFeF₄. NaFeF₄ fond sans se décomposer à 660° ± 10°C. Son spectre Debye-Scherrer s'indexe dans le système monoclinique. Les paramètres cristallins de NaFeF₄ sont groupés au Tableau IV. Les caractères cristallographiques et les règles d'extinction (*h0l*: *l* = 2*n* + 1 et *0k0*: *k* = 2*n* + 1) mettent en évidence une isotypie entre NaFeF₄ et NaNbO₂F₂, dont la structure a été récemment établie par S. Andersson et J. Galy (12).

Le réseau est formé de couches de composition (FeF₄)_nⁿ⁻ se développant perpendiculairement au plan (*xOz*). Les octaèdres (FeF₆)³⁻, sont reliés entre eux par quatre de leurs sommets. Les atomes de fluor constituent un empilement quasi-hexagonal compact. Les atomes de sodium sont situés au centre d'octaèdres fluorés distordus.

Une étude structurale des phases NaMe^{III}F₄ de type NaNbO₂F₂ (Me^{III} étant un élément de transition) sera publiée prochainement.

2. MFeF₄ (M = K, Rb, Cs, NH₄). Lors de publications antérieures nous avons dégagé les caractères structuraux de KFeF₄ (13), ainsi que des variétés haute et basse température de RbFeF₄ (14), précisant les distorsions que présentaient ces phases

TABLEAU V

	KFeF ₄	RbFeF _{4,α}	RbFeF _{4,β}	CsFeF _{4,α}	NH ₄ FeF ₄	TlAlF ₄ (15)
Symétrie	Orthorhombique C _{2v} ou D _{2h} ⁸	Orthorhombique C _{2v} ³	Quadratique D _{4h} ¹	Orthorhombique C _{2v} ³	Orthorhombique C _{2v} ⁵	Quadratique D _{4h} ¹
Paramètres (Å)	a = 7.76 ± 0.02 b = 7.59 ± 0.02 c = 12.30 ± 0.05	a = 7.61 ₅ ± 0.01 c = 7.62 ± 0.01 b = 6.24 ₃ ± 0.01	a = 3.85 ± 0.02 c = 6.29 ± 0.03	a = 7.73 ± 0.01 c = 7.78 ± 0.01 b = 6.56 ± 0.01	a = 7.58 ± 0.01 c = 7.58 ± 0.01 b = 6.36 ± 0.01	a = 3.61 c = 6.37
Densité exp.	d _{exp} = 3.12 ± 0.03	d _{exp} = 4.05 ± 0.05	d _{exp} = 3.82 ± 0.03	d _{exp} = 4.88 ± 0.03	d _{exp} = 2.68 ± 0.03	
Nombre de motifs par maille	Z = 8 (d _{calc} = 3.134)	Z = 4 (d _{calc} = 3.98)	Z = 1 (d _{calc} = 3.87)	Z = 4 (d _{calc} = 4.92)	Z = 4 (d _{calc} = 2.72 ₃)	Z = 1

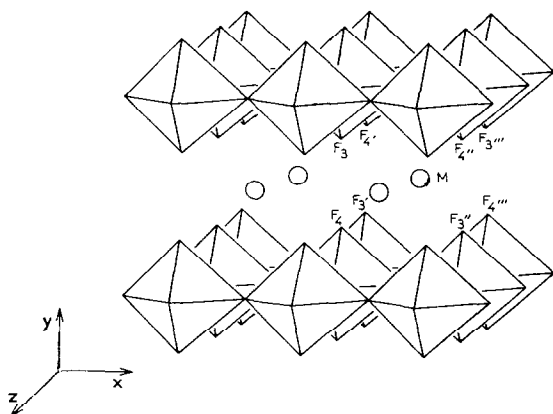


FIG. 2. Vue schématique des phases MF₄ (M = K, Rb, Cs, NH₄).

par rapport à la structure de TlAlF₄ établie par Brosset (15).

Le Tableau V groupe les données cristallographiques des fluoferrites MF₄. Les composés à base de rubidium et de césium comportent deux variétés allotropiques. Mais dans les conditions expérimentales dans lesquelles nous opérons, nous n'avons pu stabiliser par trempe la variété haute température β de CsFeF₄.

CsFeF₄ α et NH₄FeF₄ sont isotopes de RbFeF₄ α dont le réseau est représenté schématiquement à la figure 2. Ces phases sont caractérisées par une distorsion des octaèdres fluorés entourant le fer. L'élément monovalent est situé à l'intérieur de prismes parallélépipédiques distordus dont les sommets sont occupés par les atomes de fluor; il occupe une position légèrement décalée par rapport au centre de ces prismes.

Les fluoferrites MF₄ (M = Na, K, Rb, Cs) sont donc caractérisés par la présence de couches d'octaèdres fluorés comportant quatre sommets communs. Le passage d'une variété moins symétrique α à une variété β qui l'est davantage est lié à une moindre distorsion des octaèdres (FeF₆)³⁻. Un faible apport d'énergie (agitation thermique) suffit pour entraîner le déplacement correspondant du rubidium qui est très faible, de sorte que l'obtention à 25°C de la variété de haute température nécessite une trempe extrêmement brutale.

Des phases de type ABF₄ ont été isolées récemment lors de l'étude des systèmes MF-GaF₃ (M = K, Rb, Cs) et MF-CrF₃ (M = K, Rb, Tl) (16, 11). Il est possible d'indexer les spectres de poudre correspondants par isotypie avec nos propres composés.

Pendant la rédaction de ce mémoire nous avons eu connaissance d'une publication de Babel relative aux phases MF₄ (17). Ses résultats sont en bon

accord avec les nôtres en ce qui concerne KFeF₄. Ils en diffèrent toutefois pour RbFeF₄. L'auteur annonce en effet une phase quadratique comportant les paramètres: $a = 7.63 \text{ \AA}$ et $c = 6.27 \text{ \AA}$; ces paramètres sont du même ordre que ceux que nous observons nous-mêmes pour la phase α , mais la variété haute température n'est pas mise en évidence.

Lors de l'étude structurale de RbFeF₄ (14) nous avons discuté le travail de Gladney et Street qui décrivaient une préparation de RbFeF₄, TlFeF₄ et NH₄FeF₄ par voie aqueuse; ces auteurs obtiennent en fait des hydroxyfluoferrites (9).

C. Na₅Fe₃F₁₄

La phase Na₅Fe₃F₁₄ a été préparée et étudiée par Knox et Geller (18). Ces auteurs annoncent deux variétés allotropiques: une variété de basse température à structure complexe et une variété de haute température isotype de la chiolithe Na₅Al₃F₁₄. Cette dernière structure est caractérisée par des chaînes d'octaèdres (FeF₆)³⁻ reliés entre elles par d'autres octaèdres qui jouent le rôle de ponts de manière à former des feuillettes (Fe₃F₁₄)_n⁵⁻. Deux tiers des octaèdres comportent deux sommets communs avec leurs voisins, un troisième tiers en comporte quatre.

D. Phases de Formule M₂FeF₅ (M = K, Rb, Cs)

Les phases de formule M₂MeF₅ sont relativement rares; exception faite des fluoantimoniates M₂SbF₅ (M = K, Rb, NH₄, Tl), dans lesquels l'antimoine est entouré de cinq atomes de fluor, seuls Tl₂AlF₅ (15) et (NH₄)₂MnF₅ (19) avaient été étudiés par voie radiocristallographique. Dans l'un et l'autre réseaux apparaissent des chaînes d'octaèdres fluorés liés entre eux par deux sommets.

Nous avons mis en évidence trois phases de formule M₂FeF₅: K₂FeF₅, Rb₂FeF₅ et Cs₂FeF₅. Nous n'avons pu obtenir de monocristaux de ces phases en raison de leur faible stabilité thermique, celles-ci se décomposant en dessous de la température de fusion avec formation de M₃FeF₆ et MF₄.

K₂FeF₅ a pu être indexé dans le système orthorhombique par isotypie avec K₂AlF₅ obtenu par Brosset (15). Signalons que récemment deux phases analogues ont été préparées: K₂GaF₅ (16) et K₂CrF₅ (20); elles ont été indexées dans le même système (Tableau VI).

Les spectres de poudre de Rb₂FeF₅ et de Cs₂FeF₅ présentent de grandes analogies; il n'existe pas toutefois d'isotypie entre eux et K₂FeF₅. Une indexation peut être proposée avec la phase Rb₂CrF₅ dont de Pape et Jacoboni ont récemment obtenu des monocristaux (21) (Tableau VII).

TABLEAU VI

	K ₂ AlF ₅	K ₂ FeF ₅	K ₂ CrF ₅
Symétrie	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Paramètres (Å)	<i>a</i> = 7.10 <i>b</i> = 12.60 <i>c</i> = 19.60	<i>a</i> = 7.35 ± 0.02 <i>b</i> = 12.76 ± 0.03 <i>c</i> = 19.66 ± 0.03	<i>a</i> = 7.37 <i>b</i> = 12.84 <i>c</i> = 19.60
Densité exp.	<i>d</i> _{exp} = 3.05	<i>d</i> _{exp} = 3.24 ± 0.03	<i>d</i> _{exp} = 3.20
Nombre de motifs par maille	<i>Z</i> = 16	<i>Z</i> = 16 (<i>d</i> _{calc} = 3.30)	<i>Z</i> = 16

TABLEAU VII

	Rb ₂ CrF ₅	Rb ₂ FeF ₅	Cs ₂ FeF ₅
Symétrie	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Paramètres (Å)	<i>a</i> = 7.515 <i>b</i> = 11.985 <i>c</i> = 5.724	<i>a</i> = 7.53 ± 0.02 <i>b</i> = 11.985 ± 0.03 <i>c</i> = 5.78 ± 0.02	<i>a</i> = 7.84 ± 0.02 <i>b</i> = 12.49 ± 0.03 <i>c</i> = 5.96 ± 0.02

E. Phases de formule M₃FeF₆ (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, NH₄)

Pour chacun des systèmes MF-FeF₃ nous avons mis en évidence des phases de formule M₃FeF₆. Lors d'une étude récente nous avons déterminé les propriétés cristallographiques, spectroscopiques et magnétiques de ces hexafluoferrites M₃FeF₆ (22).

Ces composés dérivent de la structure cryolithe et sont caractérisés par la présence d'octaèdres (FeF₆)³⁻ isolés les uns des autres. Ils comportent en général deux variétés allotropiques, mais seule la variété haute température β de Li₃FeF₆ se conserve par trempe.

Le Tableau VIII groupe les données cristallographiques de Li₃FeF₆β qui a pu être indexé par isotypie avec Li₃AlF₆α (23). Les variétés haute température des phases M₃FeF₆ (M = Na, K, Rb, Cs, Tl, NH₄) possèdent la structure (NH₄)₃AlF₆. A température ambiante Na₃FeF₆ est isotype de la cryolithe Na₃AlF₆, K₃FeF₆, Rb₃FeF₆ et Cs₃FeF₆ cristallisent dans le système quadratique avec les paramètres

$$a_{\text{quadr.}} \simeq \frac{a_{\text{cub.}}}{\sqrt{2}}, c_{\text{quadr.}} \simeq a_{\text{cub.}} \text{ (Tableau IX).}$$

La figure 3 schématise les arrangements

d'octaèdres (FeF₆)³⁻ dans les diverses structures étudiées.

III. Étude Magnétique

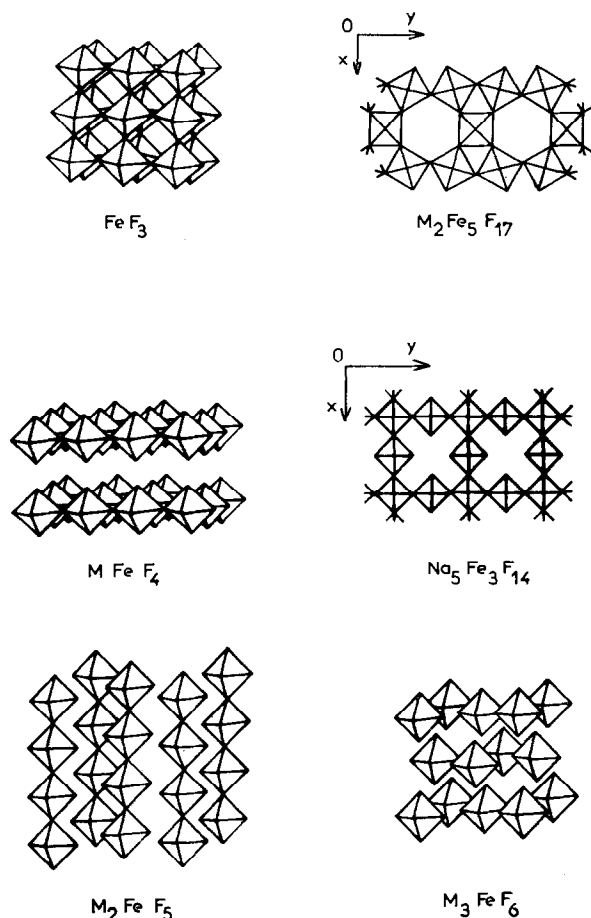
Le fluorure ferrique FeF₃ est antiferromagnétique avec un point de Néel à 365°K et apparition d'une composante ferromagnétique en dessous de 362°K (26, 27).

TABLEAU VIII

Li ₃ FeF ₆ β	
Symétrie	Orthorhombique C _{2v}
Paramètres (Å)	<i>a</i> = 9.68 ± 0.02 <i>b</i> = 8.43 ± 0.02 <i>c</i> = 5.01 ± 0.02
Densité exp.	<i>d</i> _{exp} = 3.06 ± 0.03
Nombre de motifs par maille	<i>Z</i> = 4 (<i>d</i> _{calc} = 3.097)

TABLEAU IX

	Na ₃ FeF ₆	K ₃ FeF ₆	Rb ₃ FeF ₆	(NH ₄) ₃ FeF ₆	Tl ₃ FeF ₆	Cs ₃ FeF ₆
$r_M + (\text{Å})$	0.97	1.33	1.47	1.43	1.47	1.67
Variété α (20°C)	Monoclinique $a = 5.52 \pm 0.02 \text{ Å}$ $b = 5.74 \pm 0.02 \text{ Å}$ $c = 7.97 \pm 0.02 \text{ Å}$ $\beta = 90.40^\circ$	Quadratique $a\sqrt{2} = 8.59_s \pm 0.010 \text{ Å}$ $c = 8.66_0 \pm 0.010 \text{ Å}$ (24)	Quadratique $a\sqrt{2} = 8.89 \pm 0.01 \text{ Å}$ $c = 8.96 \pm 0.01 \text{ Å}$	—	—	Quadratique $a\sqrt{2} = 9.31 \pm 0.01 \text{ Å}$ $c = 9.37 \pm 0.01 \text{ Å}$
Variété β cubique	$a = 8.03 \pm 0.02 \text{ Å}$ (700°C)	$a = 8.70_s \pm 0.010 \text{ Å}$ (300°C)	$a = 9.11_s \pm 0.010 \text{ Å}$ (500°C)	$a = 9.10 \pm 0.01 \text{ Å}$ (20°C) (25)	$a = 8.944 \pm 0.005 \text{ Å}$ (20°C)	$a = 9.46_s \pm 0.010 \text{ Å}$ (400°C)

FIG. 3. Agencement schématique des octaèdres $(FeF_6)^{3-}$.

Les composés de formule $MFeF_4$ sont également antiferromagnétiques. $RbFeF_4$ possède un point de Néel à $190 \pm 10K$; le moment effectif mesuré dans le domaine paramagnétique ($\mu_{eff} = 5.25 \mu_B$) est légèrement inférieur à la valeur théorique pour l'ion Fe^{3+} ($\mu = 5.92 \mu_B$). Le point d'ordre antiferromagnétique de $KFeF_4$ déterminé par Babel se situe à $230K$ (17).

Knox et Geller ont mis en évidence le caractère ferrimagnétique de $Na_5Fe_3F_{14}$, qui résulte de

l'existence de deux sous-réseaux inégalement occupés. Le point de Curie est à $80K$ (18).

Les phases de formule M_2FeF_5 caractérisées par une structure à chaînes $(FeF_6)^{3n-}$ isolées sont antiferromagnétiques. Les points d'ordre de K_2FeF_5 , Rb_2FeF_5 et Cs_2FeF_5 sont situés à basse température, respectivement à 60, 90 et $60K$.

Nous avons étendu jusqu'à $4.2K$ l'étude magnétique des fluoferrites M_3FeF_6 entreprise par Figgis entre 93 et $293K$ (28). Les phases M_3FeF_6 ($M = Li, Na, K, Tl$) sont paramagnétiques avec des points de Curie très voisins du zéro absolu, la loi de Curie $1/\chi = C_m \cdot T$ est pratiquement vérifiée jusqu'à $4.2K$ (22).

Les fluoferrites étudiés obéissent en général aux lois du superéchange et leurs couplages magnétiques sont liés à la nature et au nombre de liaisons entre octaèdres fluorés (29). La théorie du champ moléculaire laissait prévoir que les températures de Néel dépendraient du nombre de voisins magnétiques:

$$k\theta_N = -\frac{2}{3}Z \mathcal{J} S(S+1)$$

où Z est le nombre de cations Fe^{3+} proches voisins de spin $S = \frac{5}{2}$; \mathcal{J} l'intégrale d'échange et k la constante de Boltzmann.

Les températures de transition antiferromagnétique décroissent effectivement depuis FeF_3 qui possède un réseau tridimensionnel d'octaèdres $(FeF_6)^{3-}$ ($Z = 6$) jusqu'aux structures à chaînes isolées de formule M_2FeF_5 ($Z = 2$). Les phases $MFeF_4$ qui présentent un ordre antiferromagnétique bidimensionnel ($Z = 4$) ont des points de transition intermédiaires. Enfin les phases de formule M_3FeF_6 sont paramagnétiques, les octaèdres étant suffisamment éloignés pour que les interactions soient faibles. Ces résultats sont résumés au Tableau X où nous comparons les températures de Néel mesurées et celles calculées dans l'approximation du champ moléculaire en supposant que l'intégrale d'échange de tous les composés est identique à celle de FeF_3 .

Nous avons déjà motivé le caractère ferrimagnétique de $Na_5Fe_3F_{14}$.

TABLEAU X

Z	6	4		2	0	
Composés	FeF_3	$KFeF_4$	$RbFeF_4$	K_2FeF_5	Rb_2FeF_5	M_3FeF_6
$\theta_{N_{calc}}$ (K)	365	240		120		0
$\theta_{N_{exp}}$ (K)	365	230	190	60	90	<4

Conclusions

Les structures des diverses phases observées dans les systèmes MF-FeF₃ répondent à la classification cristallographique que nous avons proposée récemment pour les composés fluorés du fer (7). Les atomes de fer sont toujours situés au centre d'octaèdres fluorés. Lorsque ceux-ci sont associés, ils comportent exclusivement des sommets communs. Le schéma structural se déduit de la formule chimique.

L'expérience montre qu'il est possible de lier les propriétés magnétiques aux structures obtenues. A partir du mode d'assemblage des octaèdres fluorés on peut prévoir la nature de ces propriétés et même avec une assez bonne approximation l'ordre de grandeur des températures de transition observées.

Bibliographie

1. R. DE PAPE, *C. R. Acad. Sci. Paris* **260**, 4527 (1965).
2. J. RAVEZ, thèse de Doctorat ès Sciences, Bordeaux, 1968.
3. A. TRESSAUD, R. DE PAPE, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *C. R. Acad. Sci. Paris* **266**, 984 (1968).
4. R. DE PAPE, A. TRESSAUD, ET J. PORTIER, *Mat. Res. Bull.* **3**, 753 (1968).
5. J. PORTIER, A. TRESSAUD, R. PAUTHENET, ET P. HAGENMULLER, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **267**, 1329 (1968).
6. J. PORTIER, A. TRESSAUD, R. DE PAPE, ET P. HAGENMULLER, *C. R. Acad. Sci. Paris* **267**, 1711 (1968).
7. J. PORTIER, A. TRESSAUD, R. DE PAPE, ET P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **3**, 433 (1968).
8. B. COX ET A. G. SHARPE, *J. Chem. Soc.* 1798 (1954).
9. H. M. GLADNEY ET G. B. STREET, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 2949 (1968).
10. J. GRAHAM ET A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **14**, 379 (1961).
11. A. DE KOZAK ET J. C. COUSSEINS, *C. R. Acad. Sci. Paris* **267**, 74 (1968).
12. S. ANDERSSON ET J. GALY, *Acta Crystallogr. Ser. B.* **25**, 847 (1969).
13. A. TRESSAUD, thèse de 3^e cycle, Bordeaux, 1967.
14. A. TRESSAUD, J. GALY, ET J. PORTIER, *Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr.* **92**, 335 (1969).
15. C. BROSSET, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **235**, 139 (1937).
16. J. CHASSAING, *C. R. Acad. Sci. Paris* **264**, 90 (1967).
17. D. BABEL, *Z. Naturforsch.* **23**, 1417 (1968).
18. K. KNOX ET S. GELLER, *Phys. Rev.* **110**, 771 (1958).
19. D. R. SEARS ET J. L. HOARD, *J. Chem. Phys.* **50**, 1066 (1969).
20. A. DE KOZAK, *C. R. Acad. Sci. Paris* **268**, 416 (1969).
21. C. JACOBONI, thèse de 3^e cycle, Caen, 1970.
22. A. TRESSAUD, J. PORTIER, S. SHEARER, J. L. DUPIN, ET P. HAGENMULLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, en cours de parution.
23. J. H. BURNS, A. C. TENNISSEN, ET G. D. BRUNTON, *Acta Crystallogr. Ser. B.* **24**, 225 (1968).
24. R. D. PEACOCK, *J. Chem. Soc.* 4684 (1957).
25. L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.* **46**, 2738 (1924).
26. G. K. WERTHEIM, H. J. GUGGENHEIM, ET D. N. E. BUCHANAN, *Solid State Commun.* **5**, 537 (1967).
27. L. M. LEVINSON, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1331 (1968).
28. B. N. FIGGIS, thèse de Doctorat, Univ. of New South Wales, Australie, 1955.
29. A. TRESSAUD, thèse de Doctorat ès Sciences, Bordeaux, 1969.