

## Les Systèmes MF-TlF<sub>3</sub> (M = Li, Na, K)\*

JEAN GRANNEC, JOSIK PORTIER 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 October 28, 1970

A large number of new phases have been prepared and characterized in the MF-TlF<sub>3</sub> system: Na<sub>3</sub>TlF<sub>6</sub> isostructural with cryolite, Na<sub>3</sub>Tl<sub>2</sub>F<sub>9</sub>, Na<sub>x</sub>Tl<sub>1-x</sub>F<sub>3-2x</sub> (0.425 < x < 0.565 at 500°C) and Na<sub>5</sub>Tl<sub>9</sub>F<sub>32</sub> related to the fluorite type, K<sub>3</sub>TlF<sub>6</sub> with a structure similar to that of (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub>, K<sub>5</sub>Tl<sub>3</sub>F<sub>14</sub> with the chiolite structure, Na<sub>y</sub>Tl<sub>1-y</sub>F<sub>3-2y</sub> (0.12 < y < 0.14 at 500°C) and K<sub>2</sub>Tl<sub>7</sub>F<sub>23</sub> affiliated to α-UO<sub>3</sub>, KTlF<sub>4</sub>, and KTl<sub>2</sub>F<sub>7</sub>.

L'étude des systèmes MF-InF<sub>3</sub> (M = Li, Na, K) nous avait permis d'isoler et de caractériser un certain nombre de phases inédites: M<sub>3</sub>InF<sub>6</sub> et MInF<sub>4</sub> pour les trois alcalins, K<sub>5</sub>In<sub>3</sub>F<sub>14</sub> et KIn<sub>2</sub>F<sub>7</sub> dans le système relatif au potassium (1).

Aucun travail d'ensemble n'avait par contre été réalisé sur les systèmes MF-TlF<sub>3</sub> (M = Li, Na, K). Seules quelques études fragmentaires avaient été effectuées par Bode et Voss qui obtenaient K<sub>3</sub>TlF<sub>6</sub> (2) et par Hoppe et Hebecker qui mettaient en évidence LiTlF<sub>4</sub> et NaTlF<sub>4</sub> par fluoration de LiTlO<sub>2</sub> et NaTlO<sub>2</sub> (3).

Nous nous sommes donc proposés d'effectuer une étude systématique de l'action des fluorures alcalins sur le fluorure de thallium TlF<sub>3</sub>. Les réactions de préparation ont été réalisées à 350°C sous pression de fluor d'une atmosphère sur des mélanges de fluorures alcalins et d'oxyde de thallium Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette fluoration était suivie d'un recuit de 24 heures sous argon en tubes d'or scellés à des températures comprises entre 500 et 550°C suivant le système étudié.

### I. Le Systeme LiF-TlF<sub>3</sub>

L'étude radiocristallographique du système LiF-TlF<sub>3</sub> n'a permis d'identifier qu'une seule phase de formule LiTlF<sub>4</sub>. Aucune phase de formule Li<sub>3</sub>TlF<sub>6</sub> n'a pu être mise en évidence.

Nous avons retrouvé pour LiTlF<sub>4</sub> la symétrie quadratique proposée par Hoppe et Hebecker: a = 5.118 ± 0.003 Å, c = 10.63 ± 0.01 Å.

\* Extrait de thèse soutenue à Bordeaux, le 10 Octobre 1970.

La densité mesurée ( $d_{\text{exp}} = 6.80 \pm 0.05$ ) implique quatre motifs LiTlF<sub>4</sub> par maille ( $d_{\text{calc}} = 6.852$ ). La maille est du type fluorine ordonnée, l'ordre du thallium et du lithium entraîne un doublement du paramètre c.

### II. Le Systeme NaF-TlF<sub>3</sub>

L'étude radiocristallographique du système NaF-TlF<sub>3</sub> a permis d'isoler cinq composés. Trois d'entre eux répondent aux formules Na<sub>3</sub>TlF<sub>6</sub>, Na<sub>3</sub>Tl<sub>2</sub>F<sub>9</sub>, et Na<sub>5</sub>Tl<sub>9</sub>F<sub>32</sub>, les deux autres sont des solutions solides de formule Na<sub>x</sub>Tl<sub>1-x</sub>F<sub>3-2x</sub>.

#### A. Le Composé Na<sub>3</sub>TlF<sub>6</sub>

Contrairement à son homologue de l'indium, qui comportait trois variétés, ce composé n'existe que sous deux formes allotropiques, décelées à l'analyse thermique différentielle: la transformation se situe à 620 ± 10°C.

Seule la variété α de basse température a pu être isolée, aucune trempe ne permettant de conserver l'autre variété.

La variété α est isotype de la cryolithe et de Na<sub>3</sub>InF<sub>6</sub>α. Nous avons pu l'indexer dans le système monoclinique avec un angle voisin de 90°. Le Tableau I permet de comparer les données structurales des phases α de l'indium et du thallium.

Comme dans le cas de Na<sub>3</sub>InF<sub>6</sub> il est raisonnable de supposer que la variété de haute température est une variété cubique de type (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (4) comme Na<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub>β (5).

TABLEAU I

$\text{Na}_3\text{InF}_6\alpha$	$\text{Na}_3\text{TlF}_6\alpha$
$a = 5.643 \pm 0.006 \text{ \AA}$	$a = 5.723 \pm 0.006 \text{ \AA}$
$b = 5.844 \pm 0.006 \text{ \AA}$	$b = 5.897 \pm 0.006 \text{ \AA}$
$c = 8.190 \pm 0.008 \text{ \AA}$	$c = 8.287 \pm 0.008 \text{ \AA}$
$\beta = 90^\circ 52' \pm 20'$	$\beta = 90^\circ 42' \pm 20'$
$d_{\text{exp}} = 3.62 \pm 0.02$	$d_{\text{exp}} = 4.55 \pm 0.02$
$Z = 2$ ( $d_{\text{calc}} = 3.661$ )	$Z = 2$ ( $d_{\text{calc}} = 4.600$ )

B. La Phase  $\text{Na}_3\text{Tl}_2\text{F}_9$ 

Le spectre X de cette phase comporte un très grand nombre de raies dont les plus fortes correspondent à celles de la fluorine (Tableau II). Mais le dédoublement des raies fortes et l'existence

TABLEAU II

$\text{Na}_3\text{Tl}_2\text{F}_9$			
$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I/I_0$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I/I_0$
8.16	9	2.320	3
6.29	24	2.259	4
5.83	22	2.240	7
5.59	15	2.221	8
5.50	6	2.195	3
4.80	25	2.184	4
4.47	9	2.150	6
4.08	10	2.121	6
3.97	13	2.103	6
3.87	24	2.099	5
3.78	3	2.028	5
3.68	22	2.023	6
3.61	12	2.016	6
3.53	14	2.011	5
3.394	15	1.984	4
3.307	13	1.977	4
3.131	100	1.949	5
3.104	38	1.917	42
3.058	2	1.909	25
2.831	1	1.902	13
2.800	7	1.830	3
2.701	25	1.807	4
2.682	3	1.740	3
2.588	6	1.737	6
2.566	5	1.681	2
2.547	2	1.634	20
2.517	2	1.628	14
2.490	3	1.623	8
2.460	2	1.597	2
2.362	5	1.565	5

de nombreuses raies de surstructure, d'intensité parfois importante, semblent impliquer une distorsion du réseau et une maille multiple. Mais les essais d'indexation que nous avons entrepris dans ce sens n'ont pas abouti.

C. Les Solutions Solides de Composition  $\text{Na}_x\text{Tl}_{1-x}\text{F}_{3-2x}$  ( $0.425 \leq x \leq 0.565$ )

Nous avons préparé  $\text{NaTlF}_4$  signalé par Hoppe et Hebecker (3), par fluoration d'un mélange 2 NaF +  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  à  $350^\circ\text{C}$  suivie d'un recuit de 24 heures à  $500^\circ\text{C}$  en tube scellé d'or.

Cette phase cristallise dans le système cubique de type fluorine. La valeur du paramètre:  $a = 5.451 \pm 0.003 \text{ \AA}$  est très voisine de celle des auteurs précédents ( $a = 5.447 \text{ \AA}$ ) qui obtenaient une densité de 5.85. La valeur que nous mesurons ( $d_{\text{exp}} = 6.24 + 0.02$ ) est en meilleur accord avec la densité théorique ( $d_{\text{calc}} = 6.222$ ): elle implique quatre motifs  $\text{Na}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{F}_2$  par maille. L'absence de l'ordre observé pour  $\text{LiTlF}_4$  résulte sans doute de la proximité des rayons ioniques du sodium et du thallium.

Lorsque nous augmentons le taux en NaF ou en  $\text{TlF}_3$  par rapport à la composition moyenne  $\text{NaTlF}_4$ , nous n'observons pas de variation de structure. Le paramètre de la maille fluorine passe de  $5.424 \pm 0.003 \text{ \AA}$  pour la composition 1.30 NaF + 1  $\text{TlF}_3$  à  $5.472 \pm 0.003 \text{ \AA}$  pour la composition 1 NaF + 1.35  $\text{TlF}_3$ ; ces compositions sont les limites du domaine d'existence de la solution solide lorsque les réactions sont effectuées à  $500^\circ\text{C}$ . Nous avons noté que ce domaine s'élargissait pour une température croissante. La Figure 1 représente la variation du paramètre de la maille fluorine en fonction de la composition de la solution solide  $\text{Na}_x\text{Tl}_{1-x}\text{F}_{3-2x}$ .

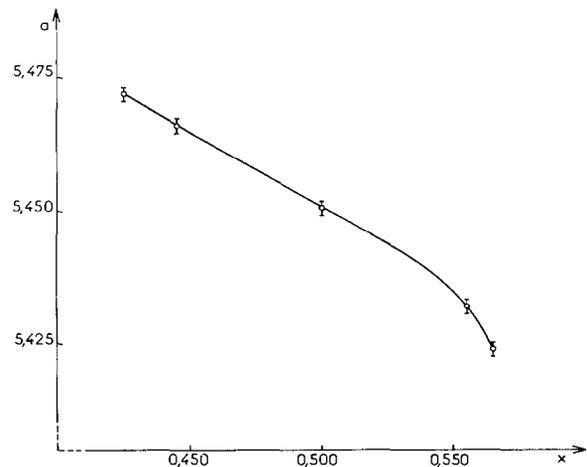
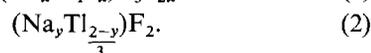
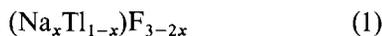


FIG. 1. Variation du paramètre de la maille fluorine de  $\text{Na}_x\text{Tl}_{1-x}\text{F}_{3-2x}$  en fonction de la composition.

TABLEAU III

	1.30 NaF + 1 TIF <sub>3</sub>	NaTIF <sub>4</sub>	1 NaF + 1.35 TIF <sub>3</sub>
Hypothèse 1	5.72	6.22	6.82
Hypothèse 2	6.12	6.22	6.34
$d_{\text{exp}} (\pm 0.02)$	5.73	6.24	6.80

Deux types de mécanismes sont susceptibles de rendre compte de ces solutions solides: le premier correspondrait à une insertion ou à un défaut d'anions dans le réseau cationique de Na<sub>0,5</sub>Tl<sub>0,5</sub>F<sub>2</sub>, le second au maintien du réseau anionique, les cations se trouvant soit en excès soit en défaut par rapport à la structure fluorine. Suivant le cas envisagé la solution solide pourrait alors se formuler:



Nous avons mesuré les densités des deux phases limites obtenues à 500°C. La comparaison avec les valeurs théoriques correspondant aux formulations précédentes est donnée au Tableau III.

De toute évidence c'est la première hypothèse qu'il faut retenir: défaut d'anions pour les phases riches en sodium, insertion anionique au contraire pour les phases riches en thallium.

Ce résultat n'est pas surprenant: d'autres phases dont la structure dérive de la fluorine possèdent en effet des lacunes anioniques: c'est le cas des phases M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à structure bixbyite. Nos solutions solides semblent différer cependant des phases à structure bixbyite et de leurs homologues au sein desquelles les lacunes sont ordonnées. L'absence de raies de surstructure, dans la mesure où un spectre Debye-Scherrer est suffisamment probant, implique dans le cas des phases Na<sub>x</sub>Tl<sub>1-x</sub>F<sub>3-2x</sub> une distribution statistique des lacunes.

Une insertion anionique est tout aussi courante dans ce type de structure: les anions supplémentaires se placent dans les sites de coordinence octaédrique du sous-réseau cationique de la maille fluorine idéale. C'est le cas par exemple des solutions solides que donnent les fluorures de terres rares aux degrés d'oxydation +II et +III (SmF<sub>2</sub>-SmF<sub>3</sub>) (6): ce mécanisme a également été explicité par Ketelaar et Willems (7).

#### D. La Phase Na<sub>5</sub>Tl<sub>9</sub>F<sub>32</sub>

De nombreuses phases de ce type ont été mises en évidence dans les systèmes NaF-YF<sub>3</sub> et NaF-LnF<sub>3</sub> (8, 9): elles possèdent toutes une symétrie cubique de type fluorine à haute température. Une

transformation se produit à température plus basse dans le cas des phases contenant des lanthanides de faible rayon ionique (du dysprosium au lutétium): cette transformation conduit à une structure ordonnée avec passage à une symétrie orthorhombique avec les paramètres:

$$a_{\text{orth}} = \sqrt{2} a_{\text{cub}},$$

$$b_{\text{orth}} = 5\sqrt{2} a_{\text{cub}},$$

$$c_{\text{orth}} = a_{\text{cub}}.$$

Nous n'avons jamais observé de variété de haute température pour Na<sub>5</sub>Tl<sub>9</sub>F<sub>32</sub>. Le spectre Debye-Scherrer de la phase obtenue comporte un très grand nombre de raies de diffraction dont la plupart possèdent une intensité très faible. Les raies les plus fortes correspondent à la structure fluorine. Nous sommes donc certainement en présence d'une surstructure d'un réseau de type fluorine, comparable à celle observée pour les phases de basse température des composés lanthanidiques.

Aucune indexation du spectre n'a cependant pu être mise en évidence (Tableau IV).

#### E. La phase Na<sub>y</sub>Tl<sub>1-y</sub>F<sub>3-2y</sub> (0.12 ≤ y ≤ 0.14)

Pour des rapports molaires TIF<sub>3</sub>/NaF > 1.8 la phase Na<sub>5</sub>Tl<sub>9</sub>F<sub>32</sub> coexiste avec une autre phase comportant un petit domaine d'existence. Le domaine monophasé correspond à des rapports 6.1 ≤ TIF<sub>3</sub>/NaF ≤ 7.3 à 500°C.

La Figure 2 montre que cette phase possède de grandes analogies avec UO<sub>3</sub>α dont la structure a été déterminée par Zachariassen (10). Elle répond donc à la formule structurale Na<sub>y</sub>Tl<sub>1-y</sub>F<sub>3-2y</sub> (0.12 ≤ y ≤ 0.14).

Mais la présence de raies de surstructure implique soit une distorsion de la maille hexagonale soit l'existence d'une maille multiple. Des essais effectués dans ce sens n'ont pas cependant permis d'indexer le spectre X de Na<sub>0.14</sub>Tl<sub>0.86</sub>F<sub>2.72</sub> qui est donné au Tableau V.

Des cinq composés obtenus lors de l'étude du système NaF-TIF<sub>3</sub> un seul, le plus riche en sodium, semble donc comporter des octaèdres (TIF<sub>6</sub>)<sup>3-</sup> relativement réguliers, dans les quatre autres la coordinence du thallium est supérieure à six.

TABLEAU IV

Na <sub>5</sub> Tl <sub>9</sub> F <sub>32</sub>			
$d_{\text{obs}}$ (Å)	$I/I_0$	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$I/I_0$
8.74	1	2.460	3
8.11	1	2.410	2
7.54	4	2.365	2
6.74	12	2.314	2
6.54	6	2.265	1
6.08	2	2.232	1
5.90	3	2.210	2
5.09	2	2.173	3
4.67	2	2.139	3
4.50	6	2.107	2
4.46	14	2.056	2
4.40	6	2.021	2
4.37	3	1.953	8
4.27	9	1.948	11
4.21	5	1.944	12
4.14	3	1.939	11
4.05	6	1.935	10
3.97	2	1.917	13
3.89	1	1.860	1
3.73	2	1.855	1
3.65	5	1.827	2
3.472	7	1.801	1
3.398	2	1.754	3
3.323	1	1.677	5
3.184	33	1.673	7
3.164	100	1.668	12
2.914	2	1.652	5
2.780	15	1.647	10
2.723	28	1.641	12
2.632	3	1.593	2
2.598	1	1.582	4
2.516	1		

TABLEAU V

Na <sub>0.14</sub> Tl <sub>0.86</sub> F <sub>2.72</sub>			
$d_{\text{obs}}$ (Å)	$I/I_0$	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$I/I_0$
7.23	7	2.108	16
6.99	5	2.006	11
6.40	1	2.002	9
5.37	8	1.891	3
5.26	14	1.808	37
4.22	72	1.803	40
4.06	3	1.734	10
3.62	3	1.653	2
3.474	100	1.603	11
3.290	4	1.451	3
2.680	70	1.339	5
2.295	2	1.302	2
2.117	4		

### III. Le Systeme KF-TlF<sub>3</sub>

Plusieurs phases nouvelles ont pu être mises en évidence: K<sub>3</sub>TlF<sub>6</sub>, K<sub>5</sub>Tl<sub>3</sub>F<sub>14</sub>, KTlF<sub>4</sub>, KTi<sub>2</sub>F<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>Tl<sub>7</sub>F<sub>23</sub>.

#### A. La Phase K<sub>3</sub>TlF<sub>6</sub>

Cette phase, déjà caractérisée par Bode et Voss cristallise dans le système cubique avec un paramètre  $a = 17.86$  Å (2). La densité mesurée ( $d_{\text{exp}} = 3.96 \pm 0.05$ ) implique 32 motifs K<sub>3</sub>TlF<sub>6</sub> par maille ( $d_{\text{calc}} = 4.053$ ).

Cette phase est isotype de K<sub>3</sub>InF<sub>6</sub>.

#### B. La Phase K<sub>5</sub>Tl<sub>3</sub>F<sub>14</sub>

Comme dans le cas de la phase homologue de l'indium plusieurs recuits à 550°C se sont avérés

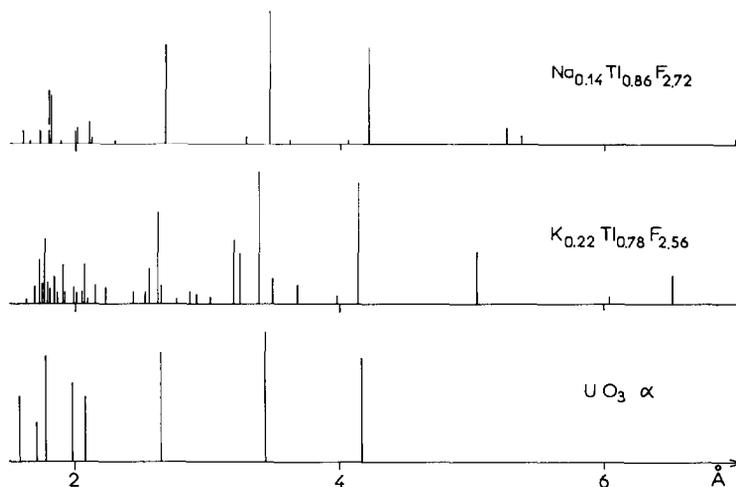


FIG. 2. Diagrammes Debye-Scherrer des phases dérivées de UO<sub>3</sub>α.

TABLEAU VI

	Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub>	K <sub>5</sub> In <sub>3</sub> F <sub>14</sub>	K <sub>5</sub> Tl <sub>3</sub> F <sub>14</sub>
Symétrie	Quadratique	Quadratique	Quadratique
Paramètres	$a = 7.01 \text{ \AA}$ $c = 10.41 \text{ \AA}$	$a = 7.933 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $c = 11.882 \pm 0.008 \text{ \AA}$	$a = 8.122 \pm 0.006 \text{ \AA}$ $c = 11.802 \pm 0.008 \text{ \AA}$
$d_{\text{exp}}$	3.01	$3.60 \pm 0.02$	$4.60 \pm 0.02$
Z	2 ( $d_{\text{calc}} = 2.998$ )	2 ( $d_{\text{calc}} = 3.581$ )	2 ( $d_{\text{calc}} = 4.584$ )

nécessaires pour l'obtenir exempt de traces de phases voisines, particulièrement de K<sub>3</sub>TIF<sub>6</sub>.

Elle est isotype de K<sub>5</sub>In<sub>3</sub>F<sub>14</sub>. C'est donc la seconde phase de type chiolithe obtenue avec le potassium, dont la présence semble ainsi être liée à celle d'un ion trivalent de grande taille.

Le Tableau VI rassemble les données cristallographiques de ces deux phases et de la chiolithe.

Le groupe d'espace de Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub> est  $P4/mnc$ ,  $D_{4h}^6 (11)$ ; celui de son homologue du fer Na<sub>5</sub>Fe<sub>3</sub>F<sub>14</sub> étudié par Knox et Geller serait  $P4_22_12$ ,  $D_4^6 (12)$ . Les extinctions observées sont compatibles avec chacun de ces groupes.

#### C. Le Composé KTIF<sub>4</sub>

Ce composé, isolé après deux recuits de 12 heures à 500°C, fond à 570 ± 10°C. Aucune isotypie n'ayant été relevée avec des phases de même formulation, il n'a pas été possible d'indexer le spectre X (Tableau VII). Certaines analogies apparaissent cependant avec la fluorine.

L'analyse thermique différentielle nous a permis de déceler une amorce de transformation vers 540 ± 20°C. L'épaule obtenue à proximité immédiate du pic de fusion pourrait correspondre à l'existence d'une variété de haute température que nous n'avons pu toutefois mettre en évidence par trempe.

#### D. Le Composé KTI<sub>2</sub>F<sub>7</sub>

Ce composé est obtenu après recuit de 10 heures à 500°C. En l'absence d'isotypie le spectre Debye-Scherrer n'a pu être indexé: il est consigné au Tableau VIII. Il possède d'incontestables analogies avec celui de KIn<sub>2</sub>F<sub>7</sub>. Une grande partie de l'indium peut d'ailleurs être remplacée par le thallium dans KIn<sub>2</sub>F<sub>7</sub>: le taux de la solution solide dépasse 50% à 500°C.

Comme pour KTIF<sub>4</sub> l'analyse thermique différentielle laisse apparaître un épaulement vers 560

± 25°C: celui-ci pourrait être dû à l'existence d'une variété de haute température. Effectivement des recuits suivis de trempes ont permis de mettre en évidence sur le spectre X de nouvelles raies de diffraction, mais la variété de basse température est toujours prépondérante dans le produit trempé.

#### E. Le Composé K<sub>2</sub>Tl<sub>7</sub>F<sub>23</sub>

Ce composé existe sous trois formes allotropiques décelées à l'analyse thermique différentielle: les transformations se situent respectivement à 490

TABLEAU VII

KTIF <sub>4</sub>			
$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I/I_0$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I/I_0$
6.95	25	1.928	2
5.74	72	1.894	8
4.10	36	1.802	6
4.01	12	1.754	18
3.73	21	1.726	36
3.385	40	1.712	26
3.288	100	1.692	10
3.149	16	1.675	4
3.043	7	1.643	18
2.867	55	1.607	5
2.627	6	1.574	10
2.587	2	1.521	9
2.542	4	1.499	4
2.384	7	1.453	4
2.333	8	1.434	11
2.258	7	1.423	5
2.144	4	1.398	2
2.107	17	1.338	8
2.075	22	1.320	5
2.049	44	1.302	12
2.006	34	1.271	10
1.949	4		

TABLEAU VIII

KTI <sub>2</sub> F <sub>7</sub>			
<i>d</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	<i>d</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>
5.89	13	1.954	3
5.54	78	1.902	8
4.57	8	1.896	30
4.05	60	1.845	10
3.328	100	1.835	7
3.269	75	1.764	6
3.138	18	1.729	22
2.940	14	1.701	14
2.768	6	1.679	22
2.618	6	1.667	2
2.570	38	1.662	7
2.481	22	1.637	2
2.426	3	1.623	6
2.380	16	1.538	6
2.344	1	1.507	8
2.286	18	1.489	5
2.145	15	1.473	4
2.125	7	1.463	4
2.060	1	1.408	5
2.025	18	1.364	7
1.995	15	1.352	1
1.960	11	1.310	2

TABLEAU IX

K <sub>2</sub> Tl <sub>7</sub> F <sub>23</sub>			
<i>d</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>	<i>d</i> <sub>obs</sub> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>
7.99	15	2.092	4
6.52	18	2.072	30
6.04	4	2.054	10
5.04	40	2.006	9
4.14	95	1.987	14
3.98	6	1.916	10
3.68	16	1.904	31
3.496	21	1.862	10
3.393	100	1.840	24
3.255	45	1.805	12
3.201	55	1.791	18
3.013	4	1.767	48
2.917	5	1.747	18
2.868	10	1.729	35
2.772	3	1.696	16
2.651	15	1.633	4
2.626	70	1.627	3
2.559	28	1.617	3
2.525	10	1.569	10
2.436	10	1.554	2
2.232	14	1.543	5
2.148	18	1.507	4

± 10°C et à 560 ± 10°C. Quelle que soit la température de réaction la phase obtenue après trempe est toujours la phase α de basse température dont le spectre Debye-Scherrer est donné au Tableau IX.

Ce spectre présente certaines analogies avec celui de la phase la plus riche en thallium dans le système NaF-TlF<sub>3</sub>, celle de formule Na<sub>*y*</sub>Tl<sub>*1-y*</sub>F<sub>*3-2y*</sub> (0.12 ≤ *x* ≤ 0.14), comme le montre la Figure 2. Les raies les plus intenses correspondent ainsi à celle de UO<sub>3</sub> α étudié par Zachariasen (10). Nous pouvons donc formuler la phase α de basse température: K<sub>0.22</sub>Tl<sub>0.78</sub>F<sub>2.56</sub>.

Mais la présence de nombreuses raies impose l'existence d'une maille plus complexe. Des essais réitérés effectués dans l'hypothèse d'une symétrie orthorhombique au moyen des transformations:

$$a_{\text{orth}} \neq \sqrt{3} a_{\text{hex}},$$

$$b_{\text{orth}} \neq a_{\text{hex}},$$

$$c_{\text{orth}} \neq c_{\text{hex}},$$

n'ont pas permis d'indexer le spectre X. Il en était de même avec les transformations (*a*<sub>orth</sub>; 3*b*<sub>orth</sub>; *c*<sub>orth</sub>) correspondant aux paramètres de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (13, 14).

#### IV. Conclusions

L'étude des systèmes MF-TlF<sub>3</sub> (M = Li, Na, K) a donc permis de mettre en évidence onze phases nouvelles. La Figure 3 résume l'ensemble des résultats obtenus et permet de les comparer aux résultats relatifs à l'étude des systèmes MF-InF<sub>3</sub> (M = Li, Na, K) (1).

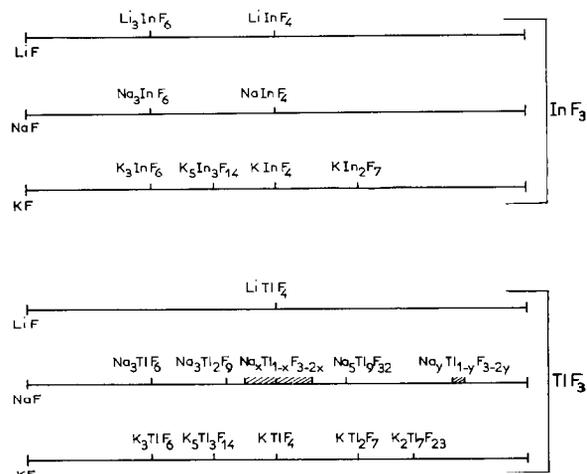


FIG. 3. Les systèmes MF-InF<sub>3</sub> et MF-TlF<sub>3</sub> (M = Li, Na, K).

Il n'a pas été possible d'obtenir une phase Li<sub>3</sub>TlF<sub>6</sub>, alors que des phases homologues existent pour les autres éléments III et IIIB. Ce résultat est cohérent avec les observations faites sur d'autres systèmes LiF-MeF<sub>3</sub>; lorsque le cation Me<sup>3+</sup> est de taille trop importante seuls apparaissent les composés LiMeF<sub>4</sub>: si Li<sub>3</sub>InF<sub>6</sub> et LiInF<sub>4</sub> ont pu être mis évidence, par contre dans le système LiF-YF<sub>3</sub> par exemple seul LiYF<sub>4</sub> a été isolé (15, 16) [ $r_{\text{In}^{3+}} = 0.92 \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{Y}^{3+}} = 1.01 \text{ \AA}$ ;  $r_{\text{Tl}^{3+}} = 1.00 \text{ \AA}$  en coordinence huit (17)].

Il est intéressant de noter que, comme dans le cas de l'indium, nous avons pu isoler et caractériser la phase K<sub>5</sub>Tl<sub>3</sub>F<sub>14</sub> isotype de la chiolithe Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>: dans cette structure les chaînes d'octaèdres (AlF<sub>6</sub>)<sup>3-</sup> sont reliées entre elles par d'autres octaèdres qui jouent le rôle de ponts de manière à former des feuillets (Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>)<sub>n</sub><sup>5n-</sup>; il semble que la taille plus grande de In<sup>3+</sup> et de Tl<sup>3+</sup> par rapport à Al<sup>3+</sup> permette d'insérer des ions potassium au sein de ces feuillets, qui ne sont susceptibles de contenir que du sodium dans le cas des composés fluorés de l'aluminium.

Dans cet ensemble, le système NaF-TlF<sub>3</sub> est particulièrement intéressant: toutes les phases mises en évidence, à l'exception de celle de formule Na<sub>3</sub>TlF<sub>6</sub>, dérivent des structures fluorine ou UO<sub>3</sub>α; cette propriété est certainement liée à la proximité des rayons ioniques du sodium et du thallium, ces cations pouvant occuper des sites cristallographiques équivalents. Cette propriété est d'ailleurs confirmée par les résultats relatifs aux systèmes CaF<sub>2</sub>-TlF<sub>3</sub> et SrF<sub>2</sub>-TlF<sub>3</sub> que nous avons étudiés récemment (18): de nombreuses phases dérivées de la fluorine et de UO<sub>3</sub> α ont également été mises en évidence.

Nous avons d'autre part constaté, comme dans le cas de l'indium, l'existence de nombreuses variétés allotropiques. L'impossibilité d'obtenir par trempe les variétés de haute température pour presque tous les composés est due vraisemblablement à la faible quantité d'énergie nécessaire aux transformations allotropiques.

D'une manière générale dans les systèmes MF-MeF<sub>3</sub> (M = Li, Na, K; Me = In, Tl) la coordinence tend à passer de 6 à 8 lorsqu'on remplace l'indium par le thallium, dont la taille est plus grande. Cette tendance semble d'autant plus marquée dans l'ensemble que l'ion alcalin est plus gros et moins abondant. Le thallium tend ainsi à se rapprocher des éléments des terres rares.

## Bibliographie

1. J. GRANNEC, J. C. CHAMPARNAUD ET J. PORTIER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, en cours de parution.
2. H. BODE ET E. VOSS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **290**, 1 (1957).
3. R. HOPPE ET C. HEBECKER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **335**, 85 (1965).
4. E. G. STEWARD ET H. P. ROOKSBY, *Acta Crystallogr.* **6**, 49 (1953).
5. A. TRESSAUD, J. PORTIER, S. SHEARER-TURRELL, J. L. DUPIN ET P. HAGENMULLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 2179 (1970).
6. J. J. STEKOWSKI ET H. A. EICK, *Inorg. Chem.* **9**, 1102 (1970).
7. J. A. A. KETELAAR ET P. J. WILLEMS, *Rec. Trav. Chim.* **56**, 29 (1937).
8. R. E. THOMA, G. M. HEBERT, H. INSLEY ET C. F. WEAVER, *Inorg. Chem.*, **2**, 1005 (1963).
9. R. E. THOMA, H. INSLEY ET G. M. HEBERT, *Inorg. Chem.* **5**, 1222 (1966).
10. W. H. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr.* **1**, 265 (1948).
11. C. BROSSET, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **238**, 201 (1938).
12. K. KNOX ET S. GELLER, *Phys. Rev.* **110**, 771 (1958).
13. B. O. LOOPSTRA, *Acta Crystallogr.* **17**, 651 (1964).
14. R. HERAK, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 2505 (1969).
15. R. E. THOMA, C. F. WEAVER, H. A. FRIEDMAN, H. INSLEY, L. A. HARRIS ET H. A. YAKEL, *J. Phys. Chem.* **65**, 1096 (1961).
16. E. P. BABAEVA ET G. A. BUKHALOVA, *Zh. Neorg. Khim.* **11**, 402 (1966).
17. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 925 (1969).
18. J. RAVEZ, J. GRANNEC ET J. PORTIER *Rev. Chim. Min.*, en cours de parution.