

Le Système $\text{PbF}_2\text{-InF}_3$. Étude Comparative Des Systèmes $\text{PbF}_2\text{-TF}_3$ ($T = \text{Al, Ti, V, Cr, Fe, Ga, In}$)

JEAN RAVEZ, MONIQUE DARRIET, RÉGNAULT 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, France

Received November 3, 1970

L'étude des systèmes $\text{PbF}_2\text{-TF}_3$ ($T = \text{Al, Ti, V, Cr, Fe, Ga, In}$) a permis de mettre en évidence un grand nombre de phases nouvelles: des phases $(\text{Pb}_{1-x}\text{T}_x)\text{F}_{2+x\alpha}$ ($T = \text{Al, Ti, V, Cr, Fe, Ga, In}$) qui dérivent de $\text{PbF}_2\beta$, des phases $(\text{Pb}_{1-x}\text{T}_x)\text{F}_{2+x\beta}$ ($T = \text{Ti, V, Cr, Fe, Ga}$) dont les réseaux correspondent à des distorsions orthorhombiques d'une maille de type fluorine, les phases PbTF_5 ($T = \text{Al, Ga}$) et $\text{Pb}_3(\text{TF}_6)_2$ ($T = \text{Ti, V, Cr, Fe, Ga}$) de mêmes structures que BaFeF_5 et $\text{Ba}_3(\text{FeF}_6)_2$, PbAl_2F_8 , $\text{Pb}_9\text{Al}_2\text{F}_{24}$ et $\text{Pb}_3\text{In}_4\text{F}_{22}$. Les conditions géométriques d'existence des phases PbTF_5 et $\text{Pb}_3(\text{TF}_6)_2$ ont été précisées en fonction des rapports des rayons des ions T^{3+} et Pb^{2+} .

Many new phases have been detected: cubic $\alpha\text{-}(\text{Pb}_{1-x}\text{T}_x)\text{F}_{2+x}$ ($T = \text{Al, Ti, V, Cr, Fe, Ga, In}$) phases which are derived from $\beta\text{-PbF}_2$; orthorhombic $\beta\text{-}(\text{Pb}_{1-x}\text{T}_x)\text{F}_{2+x}$ ($T = \text{Ti, V, Cr, Fe, Ga}$) phases related to the fluorite type; and PbTF_5 ($T = \text{Al, Ga}$) and $\text{Pb}_3(\text{TF}_6)_2$ ($T = \text{Ti, V, Cr, Fe, Ga}$) phases which are isostructural with BaFeF_5 and $\text{Ba}_3(\text{FeF}_6)_2$. The $r_{\text{T}^{3+}}/r_{\text{Pb}^{2+}}$ ratio accounts for the existence of both latter phases.

L'étude radiocristallographique des systèmes $\text{PbF}_2\text{-TF}_3$ ($T = \text{Al, Ti, V, Cr, Fe, Ga}$) avait permis la mise en évidence d'un grand nombre de phases nouvelles (1-6). Nous nous sommes proposés d'étendre ce travail au cas de l'indium.

I. Le Système $\text{PbF}_2\text{-InF}_3$

Les réactions de préparation sont effectuées en tubes scellés d'or à 500°C . Les produits obtenus ont été soumis à des recuits de 48 heures à des températures comprises entre 400 et 650°C suivis de trempes.

L'étude radiocristallographique du système $\text{PbF}_2\text{-InF}_3$ a permis de mettre en évidence deux phases nouvelles: une phase α dérivant de $\text{PbF}_2\beta$ dont les limites correspondent à 500°C à $0 \leq \text{InF}_3/\text{PbF}_2 \leq 0.36$ et une phase de formule $\text{Pb}_3\text{In}_4\text{F}_{22}$.

A. La Phase α

L'action de faibles quantités de InF_3 sur $\text{PbF}_2\beta$ n'en modifie pas la structure. Le paramètre de la phase cubique varie linéairement avec la composi-

tion jusqu'à la valeur limite $a = 5.804 \pm 0.005 \text{ \AA}$ obtenue à 500°C pour $\text{InF}_3/\text{PbF}_2 = 0.36 \pm 0.03$. Au-delà de cette valeur α coexiste avec $\text{Pb}_3\text{In}_4\text{F}_{22}$ (Fig. 1).

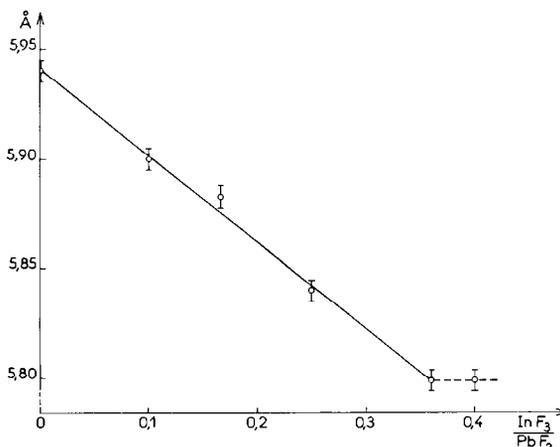


FIG. 1. Evolution du paramètre a de la phase α en fonction du rapport $\text{InF}_3/\text{PbF}_2$.

TABLEAU I

$\text{Pb}_5\text{In}_4\text{F}_{22}$	
$d(\text{\AA})$	I/I_0
5.64	3
5.24	3
4.75	2
4.01	5
3.74	13
3.437	100
3.383	60
3.320	8
3.224	10
3.179	8
3.157	45
2.980	9
2.962	10
2.882	20
2.850	17
2.687	10
2.127	19
2.118	20
2.048	16
1.874	17
1.740	10
1.721	12
1.694	9

L'ion trivalent se substitue à l'ion divalent, le fluor se plaçant dans les lacunes de la maille fluorine :



La phase α correspond donc à la formule structurale $(\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x)\text{F}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0.26$) à 500°C .

B. La Phase $\text{Pb}_5\text{In}_4\text{F}_{22}$

Aucune isotopie n'a été relevée pour cette nouvelle phase; son spectre Debye-Scherrer est donné au Tableau I.

II. Les Systèmes $\text{PbF}_2\text{-TF}_3$ (T = Al, Ti, V, Cr, Fe, Ga, In)

L'étude radiocristallographique des systèmes $\text{PbF}_2\text{-TF}_3$ (T = Al, Ti, V, Cr, Fe, Ga, In) a donc permis d'isoler et de caractériser un grand nombre de phases nouvelles :

(1) Des phases de formule $(\text{Pb}_{1-x}\text{T}_x)\text{F}_{2+x}\alpha$ (T = Al, Ti, V, Cr, Fe, Ga, In) de symétrie cubique, dont la structure dérive de celle de la fluorine. Ces phases possèdent un domaine d'existence d'autant plus étendu que le rayon du cation T^{3+} est plus grand, c'est-à-dire plus proche de celui de Pb^{2+} . La Figure 2

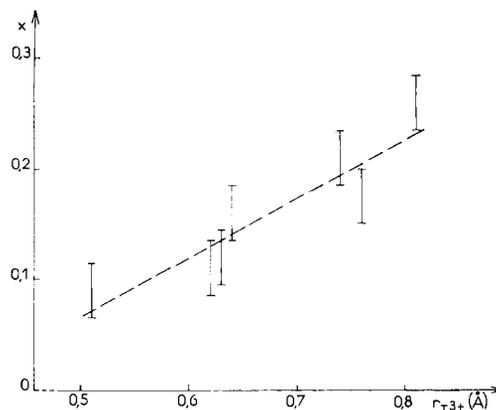


FIG. 2. Variation de la limite supérieure du domaine d'existence des phases α en fonction du rayon de l'ion T^{3+} .

donne la variation de la limite supérieure du domaine d'existence à 500°C en fonction du rayon de l'ion T^{3+} . Les valeurs des rayons ioniques sont celles proposées par Ahrens (7) pour la coordination 6.

(2) Des phases de formule $(\text{Pb}_{1-x}\text{T}_x)\text{F}_{2+x}\beta$ (T = Ti, V, Cr, Fe, Ga) de symétrie orthorhombique dont les structures dérivent de celle de la fluorine.

Lorsque le rayon du cation T^{3+} est inférieur ou égal à 0.63\AA (c'est le cas de Ga^{3+} et de Cr^{3+}) x prend une valeur proche de 0.20 et la maille orthorhombique correspond à la distorsion d'une maille fluorine double.

Lorsque $r_{\text{T}^{3+}} \geq 0.64 \text{\AA}$ (c'est le cas des ions Fe^{3+} , V^{3+} , et Ti^{3+}) x est compris entre 0.25 et 0.27 et la maille orthorhombique correspond à la distorsion d'un maille fluorine simple. Le Tableau II donne les valeurs des volumes des mailles des phases $(\text{Pb}_{1-x}\text{T}_x)\text{F}_{2+x}\beta$.

L'absence de phase de ce type dans le cas de Al^{3+} peut s'expliquer par la différence importante de rayon ionique entre Al^{3+} et Pb^{2+} . Dans le cas de l'indium en revanche, pour des valeurs de x comparables à celles des phases $(\text{Pb}_{1-x}\text{T}_x)\text{F}_{2+x}\beta$, la substitution cationique peut se faire au sein même du réseau cubique de PbF_2 sans entraîner de distorsion orthorhombique par suite de la proximité des rayons des ions Pb^{2+} et de In^{3+} .

Le remplacement du plomb par un ion T^{3+} au sein du réseau fluorine des phases $(\text{Pb}_{1-x}\text{T}_x)\text{F}_{2+x}\beta$

TABLEAU II

$\text{Pb}_{1-x}\text{T}_x\text{F}_{2+x}\beta$	Ga	Cr	Fe	V	Ti
$r_{\text{T}^{3+}} (\text{\AA})$	0.62	0.63	0.64	0.74	0.76
$V (\text{\AA}^3)$	398.6	399.7	190.7	192.4	194.2

modifie donc d'autant plus la structure que la taille de l'ion T^{3+} est plus éloignée de celle de Pb^{2+} . L'aluminium est trop petit pour qu'une phase β puisse se former.

Les phases β se décomposent avant fusion en donnant la phase α et une phase $Pb_3(TF_6)_2$.

(3) Des phases de formules $PbAl_2F_8$, $Pb_9Al_2F_{24}$ et $Pb_3In_4F_{22}$ dont nous n'avons pas encore déterminé la structure.

(4) Des phases de formule $PbTF_5$ ou $Pb_3(TF_6)_2$.

(a) Les phases $PbTF_5$ ($T = Al, Ga$) possèdent la symétrie quadratique et sont isotypes de $BaFeF_5$; le groupe spatial est $I4, C_4^5$. Les paramètres des deux mailles cristallines sont les suivants:

$$PbAlF_5, a = 14.25 \pm 0.02 \text{ \AA}, c = 7.230 \pm 0.006 \text{ \AA},$$

$$PbGaF_5, a = 14.489 \pm 0.006 \text{ \AA}, c = 7.324 \pm 0.002 \text{ \AA}.$$

(b) Les phases $Pb_3(TF_6)_2$ ($T = Ti, V, Cr, Fe, Ga$) cristallisent dans le système quadratique et sont isotypes de $Ba_3(FeF_6)_2$.¹ Le groupe spatial est $I4, C_4^5$; $I\bar{4}, S_4^2$ ou $I4/m, C_{4h}^5$; les paramètres des diverses mailles cristallines sont les suivants:

$$Pb_3(GaF_6)_2 \\ a = 14.349 \pm 0.006 \text{ \AA}, c = 7.443 \pm 0.003 \text{ \AA},$$

$$Pb_3(CrF_6)_2 \\ a = 14.424 \pm 0.008 \text{ \AA}, c = 7.417 \pm 0.006 \text{ \AA},$$

$$Pb_3(FeF_6)_2 \\ a = 14.449 \pm 0.008 \text{ \AA}, c = 7.441 \pm 0.005 \text{ \AA},$$

$$Pb_3(VF_6)_2 \\ a = 14.510 \pm 0.005 \text{ \AA}, c = 7.444 \pm 0.004 \text{ \AA},$$

$$Pb_3(TiF_6)_2 \\ a = 14.576 \pm 0.008 \text{ \AA}, c = 7.424 \pm 0.006 \text{ \AA}.$$

Contrairement au cas des phases de type $PbTF_5$ où a et c augmentent avec le rayon ionique de T^{3+} , seul le paramètre a croît ici avec la taille de T^{3+} , c restant pratiquement constant. La structure de $PbTF_5$ comporte un nombre égal de chaînes simples et ramifiées d'octaèdres (TF_6) parallèles à l'axe Oz (8). Bien que la structure de $Pb_3(TF_6)_2$ ne soit pas encore déterminée, nous pouvons avancer l'hypothèse suivante: les chaînes de l'un des deux types disparaîtraient, elles seraient remplacées par des files d'ions Pb^{2+} , d'où une moindre influence de la taille de T^{3+} sur le paramètre c . Le passage de la maille élémentaire de $PbTF_5$ ($Pb_{16}T_{16}F_{80}$) à celle de $Pb_3(TF_6)_2$ ($Pb_{18}T_{12}F_{72}$) semble devoir justifier

¹ Dans un mémoire antérieur nous annonçons une phase de formule $PbVF_5$ au lieu de $Pb_3(VF_6)_2$. Cette erreur était due au fait que VF_3 de départ utilisé était un produit commercial souillé d'oxygène (3).

TABLEAU III

* ^a	A	Ga	Cr	Fe	V	Ti	In
$Pb_{1-x}T_xF_{2+x}\alpha$	$Pb_{1-x}Al_xF_{2+x}\alpha$	$Pb_{1-x}Ga_xF_{2+x}\alpha$	$Pb_{1-x}Cr_xF_{2+x}\alpha$	$Pb_{1-x}Fe_xF_{2+x}\alpha$	$Pb_{1-x}V_xF_{2+x}\alpha$	$Pb_{1-x}Ti_xF_{2+x}\alpha$	$Pb_{1-x}In_xF_{2+x}\alpha$
$Pb_{1-x}T_xF_{2+x}\beta$		$Pb_{1-x}Ga_xF_{2+x}\beta$	$Pb_{1-x}Cr_xF_{2+x}\beta$	$Pb_{1-x}Fe_xF_{2+x}\beta$	$Pb_{1-x}V_xF_{2+x}\beta$	$Pb_{1-x}Ti_xF_{2+x}\beta$	
$PbTF_5$	$PbAlF_5$	$PbGaF_5$					
$Pb_3(TF_6)_2$		$Pb_3(GaF_6)_2$	$Pb_3(CrF_6)_2$	$Pb_3(FeF_6)_2$	$Pb_3(VF_6)_2$	$Pb_3(TiF_6)_2$	
Autres phases	$PbAl_2F_8$ $Pb_9Al_2F_{24}$						$Pb_3In_4F_{22}$

*^a, Les phases sont classées par valeurs croissantes du rayon ionique de T^{3+} .

cette hypothèse: diminution du nombre des ions T^{3+} et augmentation de celui des ions Pb^{2+} .

Cette étude comparative nous a permis de préciser les conditions d'existence des phases PbTF_5 et $\text{Pb}(\text{TF}_6)_2$ en fonction du rapport des rayons des ions T^{3+} et Pb^{2+} : la composition PbTF_5 n'existe que pour $r_{\text{T}^{3+}}/r_{\text{Pb}^{2+}} \leq 0.52$, la composition $\text{Pb}_3(\text{TF}_6)_2$ pour $0.52 \leq r_{\text{T}^{3+}}/r_{\text{Pb}^{2+}} \leq 0.64$. Un résultat analogue avait déjà été observé lors de l'étude des systèmes $\text{MF}_2\text{-TF}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ($\text{T} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$): lorsque le rapport $r_{\text{T}^{3+}}/r_{\text{Pb}^{2+}}$ est faible, c'est la phase MTF_5 qui se forme plutôt que $\text{M}_3(\text{TF}_6)_2$ (9-16).

Le tableau III donne l'ensemble des phases obtenues au sein des systèmes $\text{PbF}_2\text{-TF}_3$.

Bibliographie

1. J. RAVEZ ET D. DUMORA, *C.R.H. Acad. Sci.* **269**, 331 (1969).
2. J. RAVEZ ET M. VASSILIADIS, *C.R.H. Acad. Sci.* **270**, 219 (1970).
3. J. RAVEZ ET D. DUMORA, *C.R.H. Acad. Sci.* **269**, 235 (1969).
4. A. DE KOZAK, *C.R.H. Acad. Sci.* **268**, 2186 (1969).
5. J. RAVEZ ET M. DUALE, *C.R.H. Acad. Sci.* **279**, 56 (1970).
6. J. GRANNEC ET J. RAVEZ, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, 1753 (1970).
7. L. H. AHRENS, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2**, 155 (1952).
8. R. VON DER MÜHLL, J. GALY, ET S. ANDERSSON, *C.R.H. Acad. Sci.* **267**, 569 (1968).
9. J. RAVEZ ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **7**, 2545 (1967).
10. J. RAVEZ, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, 1583 (1969).
11. J. RAVEZ, M. VASSILIADIS ET P. HAGENMULLER, *C.R.H. Acad. Sci.* **268**, 1876 (1969).
12. J. C. CRETENET, *C.R.H. Acad. Sci.* **268**, 945 (1969).
13. D. DUMORA ET J. RAVEZ, *C.R.H. Acad. Sci.* **268**, 1246 (1969).
14. J. RAVEZ, J. VIOLLET, R. DE PAPE, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4**, 1325 (1967).
15. J. RAVEZ, J. GRANNEC, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1**, 64 (1970).
16. J. GRANNEC ET J. RAVEZ, *C.R.H. Acad. Sci.* **270**, 2059 (1970).