

## Les Séries $M_xCrF_3$ ( $M = \text{Élément Alcalin}$ )

DENIS DUMORA, JEAN RAVEZ ET PAUL HAGENMULLER

(Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351, cours de la libération, 33—Talence, France)

Received September 27, 1971

New phases with formula  $M_xCrF_3$ ,  $M$  being an alkali element, have been prepared and characterized:  $M_xCrF_3 \alpha$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) isostructural with hexagonal  $K_{0.27}WO_3$ ,  $K_xCrF_3 \beta'$ ,  $M_xCrF_3 \delta$  ( $M = Rb, Cs$ ) related to the pyrochlore type and  $K_xCrF_3 \gamma$  derived from  $KCrF_3$ . The homogeneity domains have been determined at 700°C. The phases obtained are all insulators.

L'étude des séries  $M_xCrF_3$  ( $M = \text{élément alcalin}$ ) a permis de mettre en évidence un certain nombre de phases nouvelles:  $M_xCrF_3 \alpha$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) dont la structure dérive de celle de  $K_{0.27}WO_3$  hexagonal,  $K_xCrF_3 \beta'$ ,  $M_xCrF_3 \delta$  ( $M = Rb, Cs$ ) de structure voisine de celle du pyrochlore et  $K_xCrF_3 \gamma$  qui dérive de  $KCrF_3$ . Les limites des domaines d'existence à 700°C ont été précisées. Toutes les phases obtenues sont des isolants.

L'étude des séries  $M_xFeF_3$  ( $M = \text{élément alcalin}$ ) entreprise par Tressaud, de Pape, Portier et Hagenmuller avait permis d'isoler un grand nombre de phases nouvelles (1). Leur structure dépendait à la température considérée de la nature de l'élément  $M$  et de la valeur du taux d'insertion  $x$ ; elles dérivait pour la plupart de celles des bronzes de tungstène de formule homologue ou de celle du pyrochlore.

Récemment Dumora, Ravez et Hagenmuller ont mis en évidence un certain nombre de phases nouvelles au sein de la série  $K_xCrF_3$ : une phase  $\alpha$  de symétrie hexagonale, isotype de  $K_{0.27}WO_3$ , une phase  $\beta'$  présentant une certaine analogie avec  $BaTa_2O_6$  et une phase  $\gamma$  qui dérive de  $KCrF_3$  cubique (2). Nous nous proposons d'étendre cette dernière étude au cas des autres éléments alcalins.

Les réactions de préparation sont effectuées soit à partir de  $CrF_3$  et de  $MCrF_3$  ( $M = Na, Rb, NH_4$ ), soit à partir de  $CrF_2$ ,  $CrF_3$  et  $MF$  ( $M = Li, Cs$ ), en tubes d'or scellés sous argon.  $CrF_2$  est obtenu par décomposition de  $NH_4CrF_3$  sous vide à 300°C,  $CrF_3$  par action du gaz fluorhydrique sur  $CrCl_3$  à 550°C. Les phases  $MCrF_3$  ( $M = Na, Rb, NH_4$ ) sont préparées par voie aqueuse par action des fluorures acides alcalins sur l'acétate de chrome divalent. Les composés de formule  $MCrF_3$  n'ont pu être obtenus dans la cas du lithium et du césium ni par voie aqueuse ni par voie sèche.

### I. Essais de Préparation des Séries $M_xCrF_3$ ( $M = Li, Na, NH_4$ )

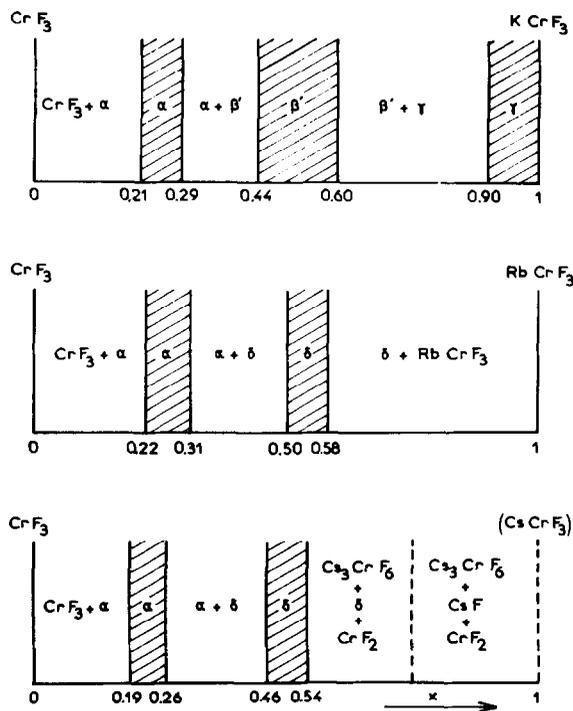
Dans nos conditions expérimentales, aucune phase n'a pu être obtenue au sein de ces systèmes; celui du lithium a été étudié jusqu'à 1000°, celui du sodium jusqu'à 800° et celui de l'ammonium jusqu'à 450°.

Nous n'avons pas retrouvé en particulier de phase  $Na_xCrF_3$  analogue à  $Na_xFeF_3$  ( $0 \leq x \leq 0, 14$  à 700°). Dans le composé du fer, les ions  $Na^+$  sont insérés dans les lacunes du réseau rhomboédrique de  $FeF_3$ . Le réseau de  $CrF_3$  ( $a = 5.264 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 56.56^\circ$ ,  $V = 46.3 \text{ \AA}^3$ ) étant nettement plus compact que celui de  $FeF_3$  ( $a = 5.362 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 57.99^\circ$ ,  $V = 52.0 \text{ \AA}^3$ ), il est raisonnable de penser que dans la cas du chrome les lacunes sont trop petites pour contenir les ions  $Na^+$ .

### II. Les Séries $Rb_xCrF_3$ et $Cs_xCrF_3$

Cette étude a été réalisée à 700°. Ces deux systèmes présentent de grandes analogies en raison des tailles relativement voisines des cations insérés. Nous observons dans les deux cas une phase  $\alpha$  hexagonale et une phase  $\delta$  orthorhombique isotypes respectivement des phases  $M_xFeF_3 \alpha$  et  $\delta$ .

Ces systèmes diffèrent seulement par la présence pour  $x = 1$  de la phase  $RbCrF_3$  quad-

FIG. 1. Les systèmes  $M_x\text{CrF}_3$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) à  $700^\circ\text{C}$ .

ratique et isotype de  $\text{KCrF}_3$  de basse température, alors que nous n'observons aucune réaction entre  $\text{CsF}$  et  $\text{CrF}_2$ .

Les limites des domaines monophasés sont représentés à la Fig. 1 sur laquelle sont également reportés les résultats relatifs au potassium.

(a) Les phases  $\text{Rb}_x\text{CrF}_3$   $\alpha$  et  $\text{Cs}_x\text{CrF}_3$   $\alpha$

Comme  $\text{K}_x\text{CrF}_3$   $\alpha$  ces deux phases présentent la symétrie hexagonale. Les limites observées à  $700^\circ$  sont  $0.22 \leq x \leq 0.26$  pour le césium. Leurs paramètres sont voisins de ceux des bronzes de tungstène  $\text{K}_{0.27}\text{WO}_3$  et  $\text{Rb}_{0.29}\text{WO}_3$  (3, 4); ils varient légèrement avec la composition. La Fig. 2 montre par exemple la variation des paramètres de  $\text{Rb}_x\text{CrF}_3$   $\alpha$  avec le taux d'insertion  $x$ . Cette évolution qui présente une discontinuité pour  $x \simeq 0.25$  pourrait correspondre à l'existence de deux types différents d'occupation des sites de section hexagonale.

L'ensemble des données cristallographiques est rassemblé au Tableau I.

(b) Les phases  $\text{Rb}_x\text{CrF}_3$   $\delta$  et  $\text{Cs}_x\text{CrF}_3$   $\delta$

Les spectres Debye-Scherrer de  $\text{Rb}_x\text{CrF}_3$   $\delta$  et de  $\text{Cs}_x\text{CrF}_3$   $\delta$  ont été indexés dans le système orthorhombique par isotypie avec les phases

$\text{M}_x\text{FeF}_3$   $\delta$  ( $M = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4$ ); la règle d'existence:

$$hkl \quad h + k + l = 2n$$

implique un groupe centré. Le Tableau II réunit les données cristallographiques de ces phases.

Leur structure dérive de celle du pyrochlore cubique  $\text{RbNiCrF}_6$ , récemment étudiée par

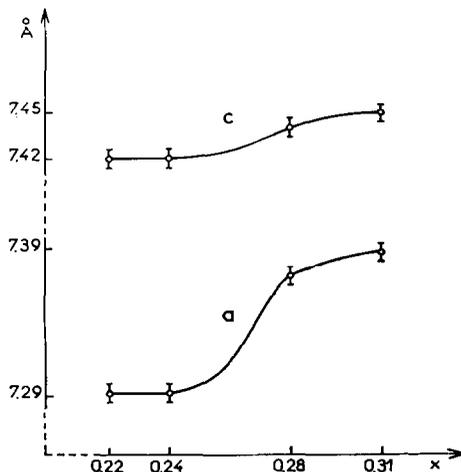
FIG. 2. Variation des paramètres de  $\text{Rb}_x\text{CrF}_3$   $\alpha$  avec le taux d'insertion  $x$ .

TABLEAU I  
PHASES HEXAGONALES  $M_x\text{CrF}_3 \alpha$

Phases $\alpha$	Paramètres cristallins (Å)	Densités expérimentales	Nombre de motifs par maille
$\text{K}_{0.22}\text{CrF}_3$	$a = 7.287 \pm 0.004$ $c = 7.365 \pm 0.004$	$3.40 \pm 0.04$	$Z = 6$ ( $d_{\text{calc.}} = 3.460$ )
$\text{Rb}_{0.24}\text{CrF}_3$	$a = 7.291 \pm 0.004$ $c = 7.421 \pm 0.004$	$3.73 \pm 0.04$	$Z = 6$ ( $d_{\text{calc.}} = 3.776$ )
$\text{Cs}_{0.20}\text{CrF}_3$	$a = 7.410 \pm 0.004$ $c = 7.500 \pm 0.004$	$3.75 \pm 0.04$	$Z = 6$ ( $d_{\text{calc.}} = 3.787$ )

Babel, Pausewang et Viebahn (5). Cette dernière possède un squelette tridimensionnel constitué d'octaèdres ( $\text{MeF}_6$ ) ( $\text{Me} = \text{Cr}$  ou  $\text{Ni}$  répartis statistiquement) plus ou moins déformés, tous reliés entre eux par des sommets communs et s'agencant de manière à constituer des tunnels distordus à section octaédrique; les ions alcalins occupent les lacunes de plus grandes dimensions. Les relations entre les paramètres des phases  $\delta$  orthorhombiques et celui du pyrochlore cubique sont les suivantes:

$$a_{\text{orth}} \quad \frac{a_{\text{cub}}}{2} \quad b_{\text{orth}} \quad a_{\text{cub}} \quad c_{\text{orth}} \quad \frac{a_{\text{cub}}}{2}$$

Ils ne varient pratiquement pas dans l'intervalle de composition.

La distorsion orthorhombique observée résulte vraisemblablement d'un effet Jahn-Teller.

### III. Conclusions

L'étude des séries  $M_x\text{CrF}_3$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) à  $700^\circ$  a permis de mettre en évidence:

—pour de faibles taux d'insertion des phases de symétrie hexagonale isotypes des phases  $M_x\text{FeF}_3 \alpha$  et des bronzes de tungstène hexagonaux.

—pour des taux voisins de  $x = 0.50$  une phase  $\text{K}_x\text{CrF}_3 \beta'$ , dont la structure dérive de celle de  $\text{BaTa}_2\text{O}_6$  hexagonal, et deux phases  $M_x\text{CrF}_3 \delta$  ( $M = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) isotypes de  $\text{Rb}_x\text{FeF}_3$  et  $\text{Cs}_x\text{FeF}_3 \delta$ , de structure voisine de celle du pyrochlore.

—des phases perovskite  $\text{KCrF}_3$  et  $\text{RbCrF}_3$  pouvant devenir lacunaire dans le cas du potassium pour des taux d'insertion proches de  $x = 1$ .

Toutes ces phases sont des isolants, au contraire de leurs homologues oxygénés du tungstène,

TABLEAU II  
PHASES ORTHORHOMBIQUES  $M_x\text{CrF}_3 \delta$

Phases $\delta$	Paramètres cristallins (Å)	Densités expérimentales	Nombre de motifs par maille
$\text{Rb}_{0.53}\text{CrF}_3$	$a = 7.959 \pm 0.005$ $b = 10.182 \pm 0.005$ $c = 7.042 \pm 0.005$	$3.82 \pm 0.05$	$Z = 8$ ( $d_{\text{calc.}} = 3.884$ )
$\text{Cs}_{0.50}\text{CrF}_3$	$a = 7.416 \pm 0.005$ $b = 10.486 \pm 0.005$ $c = 7.243 \pm 0.005$	$4.10 \pm 0.05$	$Z = 8$ ( $d_{\text{calc.}} = 4.137$ )

sans doute à cause du caractère fortement électro-négatif du fluor, mais également à cause de la faible extension des orbitales  $d_{2g}$  du chrome par rapport à celles du tungstène, responsables selon Goodenough du mécanisme de conduction indirecte des bronzes de tungstène (6, 7).

### Bibliographie

1. A. TRESSAUD, R. DE PAPE, J. PORTIER ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim.* **10**, 3411 (1970).
2. D. DUMORA, J. RAVEZ ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim.* **5**, 1751 (1970).
3. A. MAGNELI *Ark. Kemi.* **1**, 213 (1949).
4. A. MAGNELI, *Acta Chem. Scand.* **7**, 315 (1953).
5. D. BABEL, G. PAUSEWANG ET W. VIEBAHN, *Z. Naturforsch.* **22b**, 1219 (1967).
6. A. FERRETTI, D. B. ROGERS ET J. B. GOODENOUGH, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 2007 (1965).
7. Recherche effectuée dans le cadre de la R.C.P. n° 219 du Centre National de la Recherche Scientifique.