

Filiation Structurale des Phases Dérivées de BaFeF₅

JEAN RAVEZ, RÉGNAULT VON DER MÜHLL, ET
PAUL HAGENMULLER

*Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, CNRS, 33405
Talence, France*

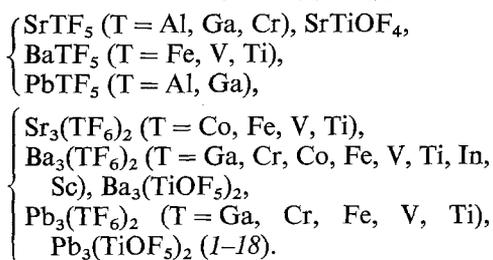
Received March 1, 1974

Au sein d'un réseau de type BaFeF₅ des chaînes d'octaèdres fluorés à sommets communs peuvent disparaître en donnant naissance à des canaux dont l'occupation partielle ou totale par des files de cations Sr²⁺ et de couples d'anions F⁻, conduit respectivement aux phases Sr₃(FeF₆)₂ ou Sr₅T₃F₁₉ (T = Cr, Co, Ga). Une discussion cristalochimique permet d'expliquer l'existence d'un domaine de solutions solides au sein du diagramme ternaire SrF₂-BaF₂-FeF₃.

The BaFeF₅, Sr₃(FeF₆)₂, and Sr₅T₃F₁₉ (T = Ga, Cr, Co) structures are narrowly related; the octahedral chains of the BaFeF₅ structure can be replaced partially or completely by rows of (Sr²⁺ + 2F⁻) units leading to Sr₃(FeF₆)₂ or Sr₅T₃F₁₉ phases. The existence of solid solutions within the ternary system SrF₂-BaF₂-FeF₃ is explained in structural terms.

1. Introduction

Au cours des dix dernières années les travaux sur les composés fluorés et oxyfluorés des métaux alcalino-terreux et du plomb ont permis de mettre en évidence un certain nombre de phases de symétrie quadratique et de structure BaFeF₅ ou Sr₃(FeF₆)₂:



2. Comparaison des Structures BaFeF₅ et Sr₃(FeF₆)₂

Les structures cristallines de BaFeF₅ et de Sr₃(FeF₆)₂ ont été récemment déterminées au laboratoire (19, 20). La Figure 1 permet de les comparer: la structure de Sr₃(FeF₆)₂ dérive de celle de BaFeF₅ par évidement des chaînes ramifiées du réseau de BaFeF₅ et insertion dans un tunnel ainsi créé de

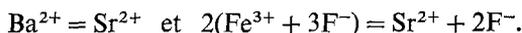
cations Sr²⁺ et de couples d'anions F⁻ (Fig. 2). La maille de Sr₃(FeF₆)₂ se déduit ainsi de celle de BaFeF₅ par les transformations

$$a_{\text{Sr}_3(\text{FeF}_6)_2} \simeq \sqrt{2} a_{\text{BaFeF}_5}$$

et

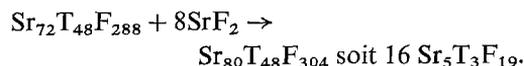
$$c_{\text{Sr}_3(\text{FeF}_6)_2} \simeq 2c_{\text{BaFeF}_5}$$

et par les substitutions



3. Hypothèse Structurale Relative aux Phases Sr₅T₃F₁₉ (T = Ga, Cr, Co)

Le réseau de Sr₃(FeF₆)₂ comporte des octaèdres isolés qui délimitent au voisinage des axes 4₁ de la maille des canaux fluorés dont la moitié seulement est occupée. Il était tentant de se demander s'il pouvait exister des phases correspondant au remplissage total de ces canaux. Pour une maille élémentaire contenant 24 motifs Sr₃(TF₆)₂, le processus d'insertion pouvait être formulé de la façon suivante:



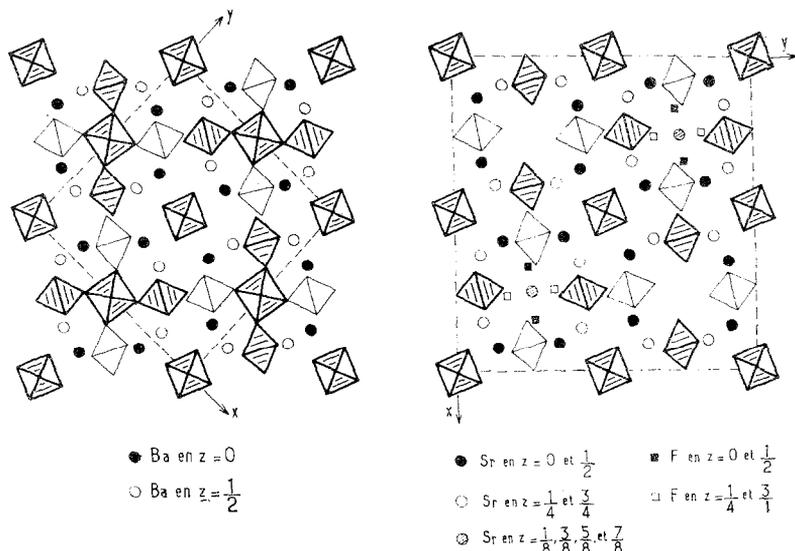


FIG. 1. Projections des structures de BaFeF₅ et de Sr₃(FeF₆)₂ sur le plan xOy.

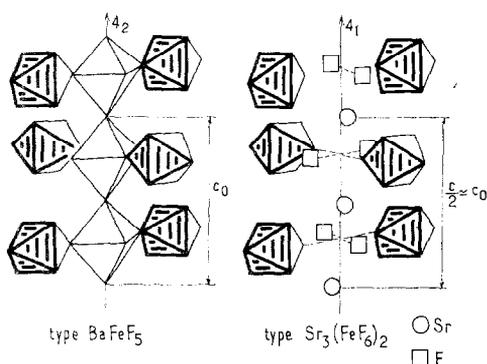


FIG. 2. Mode de passage du type BaFeF₅ au type Sr₃(FeF₆)₂.

De telles phases, de symétrie quadratique et dont le spectre de diffraction X est effectivement très voisin de ceux de BaFeF₅ et de Sr₃(FeF₆)₂ ont été mises en évidence lorsque T = Ga, Cr, Co (2, 10, 21).

4. Stabilité Relative des Phases de Types BaFeF₅, Sr₃(FeF₆)₂, et Sr₅Cr₃F₁₉ en Fonction du Rayon de l'Ion Alcalino-Terreux (ou Plomb) et du rapport $r_{T^{3+}}/r_{M^{2+}}$

La Figure 3 montre les domaines d'existence des phases quadratiques MTF₅, M₃(TF₆)₂, et Sr₅T₃F₁₉ en fonction du rayon de l'ion

alcalino-terreux ou plomb M²⁺ et du rapport $r_{T^{3+}}/r_{M^{2+}}$ (les valeurs des rayons ioniques sont tirées de la classification de Ahrens (22)). Ces phases n'apparaissent jamais lorsque l'élément M est le calcium de taille trop faible ($r_{Ca^{2+}} = 0,99 \text{ \AA}$) (22).

a. Phases de Type BaFeF₅

Le type BaFeF₅ apparaît lorsque $0,39 < r_{T^{3+}}/r_{M^{2+}} < 0,57$, c'est-à-dire pour des ions T³⁺ de petite taille (T = Al, Ga, Cr), lorsque M est le strontium ou le plomb, et pour des ions T³⁺ de plus grande taille (T = Fe, V, Ti) lorsque M est le baryum. L'ion Co³⁺ de taille intermédiaire donne naissance à BaCoF₅ de structure inconnue (10).

Lorsque le rapport $r_{T^{3+}}/r_{M^{2+}}$ augmente sensiblement le volume des canaux fluorés devient trop exigu pour permettre l'insertion d'octaèdres (TF₆)³⁻ formant l'axe des chaînes ramifiées; le réseau quadratique n'est plus stable et laisse place au réseau monoclinique de type SrFeF₅ entièrement différent (5, 23). Dans le cas contraire lorsque $r_{T^{3+}}/r_{M^{2+}}$ devient trop faible, le volume disponible pour les ions M²⁺ de grande taille entre les enchaînements fluorés est trop exigu: c'est le cas de BaAlF₅ qui possède également une structure différente (24).

projection sur le plan xOy des atomes de fluor entourant l'axe 4_1 de $Sr_3(FeF_6)_2$ ou l'axe 4_2 de $BaFeF_5$. Les volumes des canaux ainsi délimités sont donnés au Tableau II pour les phases de composition limites.

a. Le Système $SrFeF_5$ - $BaFeF_5$

Il apparaît une solution solide de structure $BaFeF_5$ et de composition $Ba_{1-x}Sr_xFeF_5$ ($0 \leq x \leq 0,82$). La substitution d'une partie des ions baryum par des ions strontium s'accompagne d'un rétrécissement de la maille. La limite supérieure $x = 0,82$ correspond à la composition à partir de laquelle les octaèdres formant l'axe de la chaîne ramifiée ne peuvent plus s'insérer entre les octaèdres satellites.

b. Le Système $Sr_3(FeF_6)_2$ - $Ba_3(FeF_6)_2$

L'existence d'une solution solide continue est conforme à l'isotypie des deux phases. On observe une contraction progressive de la maille lors du remplacement du baryum par le strontium.

c. Le Système $Sr_3(FeF_6)_2$ - $SrFeF_5$

Au sein de la phase $Sr_3(FeF_6)_2$ les canaux fluorés sont trop étroits pour permettre l'insertion de chaînes $(FeF_5)_n^{2n-}$: la solution solide AE n'existe pas (Fig. 4). En revanche le remplacement d'une faible quantité de strontium par le baryum, que caractérise un déplacement de la composition vers la droite du domaine d'existence ABCD des solutions solides, entraîne une dilatation de la maille élémentaire et permet ainsi à la solution solide de se former.

d. Le Système $Ba_3(FeF_6)_2$ - $BaFeF_5$

Ce système est comparable au précédent. Mais à l'encontre de ce qui se passait pour le binaire $Sr_3(FeF_6)_2$ - $SrFeF_5$ le volume disponible entre les octaèdres isolés du réseau $Ba_3(FeF_6)_2$ est trop grand pour permettre l'insertion cohérente de chaînes $(FeF_5)_n^{2n-}$. En revanche une faible substitution du baryum par le strontium entraîne une contraction de la maille suffisante pour donner naissance à nouveau à la solution solide.

e. Le Système $Sr_3(FeF_6)_2$ - $BaFeF_5$

L'existence d'un domaine continu de solution solide entre les deux phases limites peut s'expliquer par la similitude des volumes des canaux fluorés délimités par les octaèdres satellites de $BaFeF_5$ ou isolés de $Sr_3(FeF_6)_2$ (Tableau II). Au fur et à mesure du remplacement du strontium par le baryum les axes 4_1 de $Sr_3(FeF_6)_2$ sont occupés par des files d'octaèdres $(FeF_5)_n^{2n-}$. Simultanément le strontium et les deux atomes de fluor isolés sont éliminés des positions qu'ils occupaient au voisinage de ces axes 4_1 . Nous n'avons pu préciser jusqu'ici si cette évolution était statistique ou se produisait de manière ordonnée.

f. Le Système $SrFeF_5$ - $Ba_3(FeF_6)_2$

La solution solide se forme à partir de $Ba_3(FeF_6)_2$ par substitution du strontium au baryum. Cette substitution, en entraînant une contraction du volume de la maille, permet l'insertion de files d'octaèdres $(FeF_5)_n^{2n-}$ au sein des canaux fluorés devenus suffisamment étroits. Mais lorsque la contraction devient trop importante, apparaît une phase de structure entièrement distincte et de composition $SrFeF_5$ (5, 22).

6. Conclusions

Un grand nombre de phases fluorées ou oxyfluorées des métaux alcalino-terreux ou du plomb possédait des structures dérivées de celle de $BaFeF_5$. Au sein du réseau de type $BaFeF_5$ des chaînes d'octaèdres fluorés à sommets communs peuvent disparaître, donnant naissance à des canaux dont l'occupation partielle ou totale par des files d'ions Sr^{2+} et des couples d'ions F^- , conduit à des phases de type $Sr_3(FeF_6)_2$ ou $Sr_5T_3F_{19}$ ($T = Ga, Cr, Co$).

La stabilité des réseaux cristallins de type $BaFeF_5$, $Sr_3(FeF_6)_2$, et $Sr_5T_3F_{19}$ a été déterminée en fonction du rayon ionique du cation divalent et du rapport $r_{M^{2+}}/r_{T^{3+}}$.

Une discussion basée sur les tailles respectives des canaux obtenus par disparition de chaînes d'octaèdres a permis d'expliquer la formation d'un domaine de solution solide au sein du diagramme ternaire SrF_2 - BaF_2 - FeF_3 .

Bibliographie

1. J. RAVEZ ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **7**, 2545 (1967).
2. J. RAVEZ, J. GRANNEC, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1**, 63 (1970).
3. D. DUMORA ET J. RAVEZ, *C.R. Acad. Sci.* **268**, 1246 (1969).
4. J. RAVEZ ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3**, 800 (1971).
5. J. RAVEZ, J. VIOLLET, R. DE PAPE, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4**, 1325 (1967).
6. J. C. CRETENET, *C.R. Acad. Sci.* **268**, 945 (1969).
7. J. RAVEZ, M. VASSILIADIS, ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci.* **268**, 1876 (1969).
8. J. RAVEZ ET D. DUMORA, *C.R. Acad. Sci.* **269**, 331 (1969).
9. J. GRANNEC ET J. RAVEZ, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, 1753 (1970).
10. J. RAVEZ, J. GRANNEC, ET R. VON DER MÜHLL, *C.R. Acad. Sci.* **272**, 1042 (1971).
11. J. GRANNEC ET J. RAVEZ, *C.R. Acad. Sci.* **270**, 2059 (1970).
12. J. RAVEZ ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10**, 3452 (1971).
13. J. GRANNEC ET J. RAVEZ, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, 1753 (1970).
14. A. DE KOZAK, *C.R. Acad. Sci.* **268**, 2186 (1969).
15. J. RAVEZ ET M. DUALE, *C.R. Acad. Sci.* **270**, 56 (1970).
16. J. RAVEZ, M. DARRIET, R. VON DER MÜHLL, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **3**, 234 (1971).
17. J. RAVEZ ET M. VASSILIADIS, *C.R. Acad. Sci.* **270**, 219 (1970).
18. J. RAVEZ, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3**, 803 (1971).
19. R. VON DER MÜHLL, S. ANDERSSON, ET J. GALY, *Acta Crystallogr. B* **27**, 2345 (1971).
20. R. VON DER MÜHLL, *C.R. Acad. Sci.* **278**, 713 (1974).
21. P. JULIEN ET J. CHASSAING, *C.R. Acad. Sci.* **271**, 139 (1970).
22. L. H. AHRENS, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2**, 155 (1952).
23. R. VON DER MÜHLL, F. DAUT, ET J. RAVEZ, *J. Solid State Chem.* **8**, 206 (1973).
24. J. RAVEZ, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, 1583 (1969).