

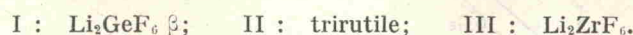
CHIMIE MINÉRALE. — *Évolution structurale sous haute pression des hexafluorures* Li_2MF_6 . Note (*) de MM. GÉRARD DEMAZEAU, FRANCIS MÉNIL, JOSIK PORTIER et PAUL HAGENMULLER, présentée par M. Henri Moureu.

Le comportement sous haute pression des hexafluorures Li_2GeF_6 , Li_2TlF_6 , Li_2SnF_6 , Li_2ZrF_6 est étudié. Les transformations structurales : type



sont observées. Une variété haute pression de Li_2ZrF_6 est mise en évidence.

Au cours des dernières années nous avons étudié de nombreux hexafluorures de formule Li_2MF_6 (1). Trois types structuraux apparaissent :



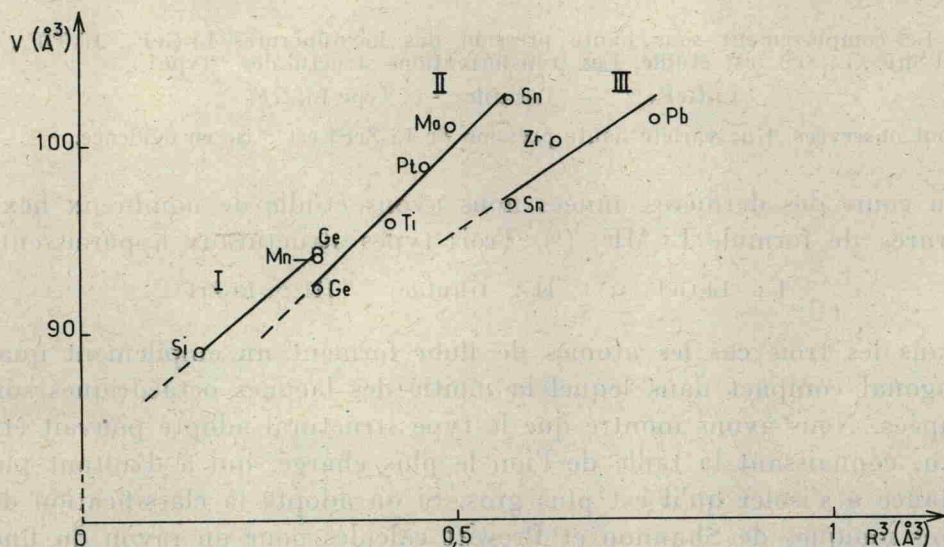
Dans les trois cas les atomes de fluor forment un empilement quasi hexagonal compact dans lequel la moitié des lacunes octaédriques sont occupées. Nous avons montré que le type structural adopté pouvait être prévu, connaissant la taille de l'ion le plus chargé, qui a d'autant plus tendance à s'isoler qu'il est plus gros. Si on adopte la classification des rayons ioniques de Shannon et Prewitt calculés pour un rayon du fluor égal à 1,19 Å (2), les limites pour une préparation sous pression de 1 bar sont les suivantes :

Structure	Rayon du cation le plus chargé (Å)
$\text{Li}_2\text{GeF}_6 \beta$	$r < 0,68$
Trirutile.....	$0,68 < r < 0,83$
Li_2ZrF_6	$0,83 < r$

Cette règle résulte de l'augmentation des forces de répulsion électrostatique due à l'accroissement du rayon ionique. Cette augmentation n'est pas compensée par un éloignement des ions les plus chargés, mais par un réarrangement des cations : les octaèdres MF_6 partagent trois de leurs arêtes avec les octaèdres occupés voisins dans la structure de type I, deux dans celle du type II tandis que dans celle de type III il n'y a plus d'arête commune.

Dans un mémoire précédent nous avons suggéré que l'augmentation de la pression devait jouer un rôle analogue à celui de l'accroissement de taille des ions M^{4+} (1). L'évolution du volume occupé par un motif Li_2MF_6 en fonction du cube du rayon ionique vient à l'appui de cette hypothèse. Le volume du motif a été calculé à partir des données cristallographiques

publiées par Cox pour Li_2SiF_6 (³), par Hoppe et coll. pour Li_2MnF_6 (¹¹), Li_2PtF_6 (⁴), Li_2ZrF_6 (⁵) et Li_2PbF_6 (⁶), par Brunton pour Li_2MoF_6 (⁷) et par nous-mêmes pour Li_2GeF_6 (⁸) et Li_2TiF_6 (⁹). La figure montre que pour un ion donné le passage de I à II et de II à III correspond à une diminution relative du volume du motif Li_2MF_6 , condition nécessaire pour que les transformations sous pression aient lieu dans le sens prévu.



Variation du volume du motif Li_2MF_6 en fonction du cube du rayon de l'ion M^{2+} (²).

Afin de vérifier l'hypothèse précédente nous avons étudié le comportement sous pression de $\text{Li}_2\text{GeF}_6 \beta$, Li_2TiF_6 , $\text{Li}_2\text{SnF}_6 \beta$ et Li_2ZrF_6 . Le dispositif générateur de la pression était une enceinte annulaire de type « Belt ». La capsule d'or contenant les échantillons était placée à l'intérieur d'une cellule haute pression en pyrophyllite. Le chauffage était réalisé à l'aide d'un microfour alimenté en courant continu sous basse tension.

La transformation $\text{Li}_2\text{GeF}_6 \beta$ (type I) \rightarrow $\text{Li}_2\text{GeF}_6 \alpha$ (type II) est observée à 20°C sous une pression de 75 kb, mais elle n'est pas complète même après des traitements prolongés.

Le passage du type II au type III a été observé pour Li_2TiF_6 et $\text{Li}_2\text{SnF}_6 \beta$. La transformation $\text{Li}_2\text{SnF}_6 \beta \rightarrow \text{Li}_2\text{SnF}_6 \alpha$ est totale au bout de 1 h à 20°C sous 75 kb. La forme haute pression de Li_2TiF_6 a pu être obtenue par chauffage de quelques minutes de la phase trirutile à 500°C sous 75 kb. Isotype de Li_2ZrF_6 elle possède une symétrie hexagonale ($a = 4,880 \pm 0,005 \text{ \AA}$; $c = 4,550 \pm 0,005 \text{ \AA}$). Nous conviendrons d'appeler cette nouvelle variété allotropique α et la variété basse pression β par analogie avec Li_2SnF_6 .