

Nous avons recherché un quatrième type structural inconnu à pression ordinaire.  $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ , de basse pression, que nous appellerons  $\beta$ , se transforme à  $700^\circ\text{C}$  et  $70 \text{ kb}$  en une nouvelle variété  $\alpha$  (tableau). Nous n'avons pu trouver de composés isotypes parmi les fluorures et les oxydes de formules homologues. Il est vraisemblable que le type IV correspond à un nouvel empilement des anions assurant une coordinence plus élevée du zirconium. En l'absence de monocristaux il nous est difficile de préciser ce point.

TABLEAU

 $\text{Li}_2\text{ZrF}_6 \alpha$ 

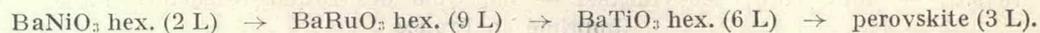
$d_{\text{obs}}$ (Å)	$\frac{I}{I_0}$	$d_{\text{obs}}$ (Å)	$\frac{I}{I_0}$
5,25.....	90	2,048.....	5
4,48.....	100	2,030.....	10
3,554.....	20	2,007.....	15
3,445.....	30	1,927.....	10
2,969.....	35	1,796.....	10
2,854.....	25	1,750.....	10
2,626.....	10	1,724.....	5
2,540.....	15	1,701.....	15
2,394.....	5	1,585.....	5
2,236.....	5	1,533.....	10
2,138.....	10		

Dans la série étudiée, température et pression jouent des rôles opposés : une augmentation de pression entraîne la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$ , une élévation de température la transformation inverse. Si on considère l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \frac{\Delta H}{T \Delta V},$$

$\partial P/\partial T$  et  $\Delta V$  étant négatifs lors de la transition  $\beta \rightarrow \alpha$ , on voit que la transformation induite par la pression correspond à un accroissement d'entropie.

Cette étude a permis de mettre en évidence une série de transformations cristallines provoquées par la pression. Pour les types I, II et III l'augmentation des forces de répulsion électrostatiques se manifeste non pas par un changement de coordinence des ions les plus chargés, mais par une nouvelle disposition de ces derniers au sein du même empilement anionique. Ils tendent à occuper des sites qui possèdent le moins possible d'arêtes communes avec les octaèdres occupés voisins. Cette observation est d'ailleurs en parfait accord avec la troisième règle de Pauling. On peut la rapprocher de l'évolution structurale en fonction de la pression suivie par les fluorures  $\text{ABF}_3$  (<sup>10</sup>) :



Les octaèdres ( $\text{BF}_6$ ) qui, dans la structure initiale  $\text{BaNiO}_3$  hex. (2 L), partagent deux de leurs faces avec les octaèdres voisins n'ont plus que des sommets communs dans la perovskite.

(\*) Séance du 15 novembre 1971.

- (<sup>1</sup>) J. PORTIER, F. MÉNIL et P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3485.
- (<sup>2</sup>) R. D. SHANNON et C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 925.
- (<sup>3</sup>) B. COX, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3251.
- (<sup>4</sup>) H. HENKEL et R. HOPPE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 359, 1968, p. 160.
- (<sup>5</sup>) R. HOPPE et W. DÄHNE, *Naturwiss.*, 47, 1960, p. 397.
- (<sup>6</sup>) CH. HEBECKER et R. HOPPE, *Naturwiss.*, 53, 1966, p. 106.
- (<sup>7</sup>) G. BRUNTON, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 555.
- (<sup>8</sup>) J. PORTIER, F. MÉNIL et J. GRANNEC, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 327.
- (<sup>9</sup>) J. PORTIER, A. TRESSAUD, F. MÉNIL, J. CLAVERIE, R. DE PAPE et P. HAGENMULLER, *J. Sol. State Chem.*, 1, 1969, p. 100.
- (<sup>10</sup>) J. M. LONGO et J. A. KAFALAS, *J. Sol. State Chem.*, 1, 1969, p. 103.
- (<sup>11</sup>) R. HOPPE, W. LIEBE et W. DÄHNE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 307, 1961, p. 276.

Service de Chimie minérale structurale  
de l'Université de Bordeaux I,  
associé au C. N. R. S.,  
351, cours de la Libération,  
33-Talence,  
Gironde.