

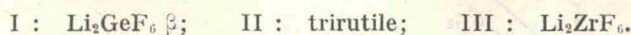
CHIMIE MINÉRALE. — *Évolution structurale sous haute pression des hexafluorures*  $\text{Li}_2\text{MF}_6$ . Note (\*) de MM. GÉRARD DEMAZEAU, FRANCIS MÉNIL, JOSIK PORTIER et PAUL HAGENMULLER, présentée par M. Henri Moureu.

Le comportement sous haute pression des hexafluorures  $\text{Li}_2\text{GeF}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{TlF}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{SnF}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$  est étudié. Les transformations structurales : type



sont observées. Une variété haute pression de  $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$  est mise en évidence.

Au cours des dernières années nous avons étudié de nombreux hexafluorures de formule  $\text{Li}_2\text{MF}_6$  (1). Trois types structuraux apparaissent :



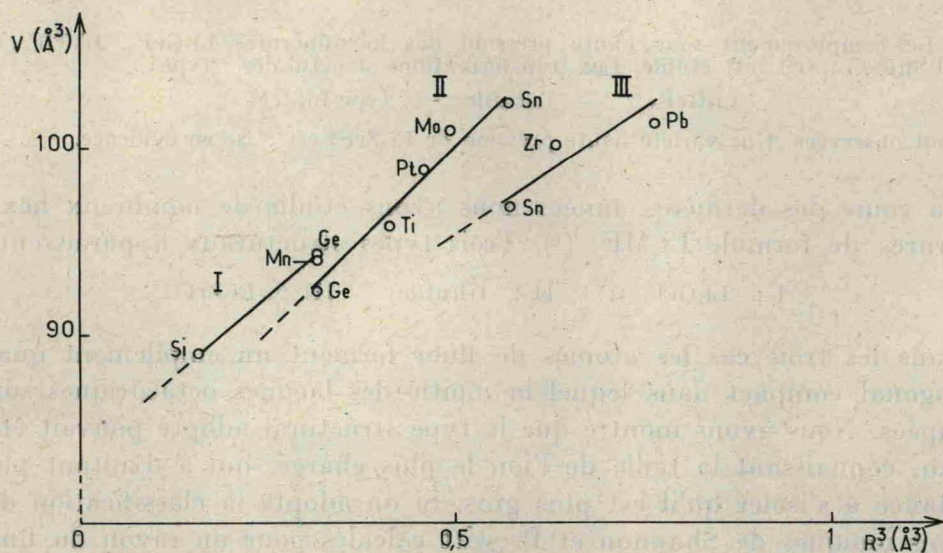
Dans les trois cas les atomes de fluor forment un empilement quasi hexagonal compact dans lequel la moitié des lacunes octaédriques sont occupées. Nous avons montré que le type structural adopté pouvait être prévu, connaissant la taille de l'ion le plus chargé, qui a d'autant plus tendance à s'isoler 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<br>le plus chargé<br>(Å) |
|---------------------------------------|--|
| $\text{Li}_2\text{GeF}_6 \beta$ ..... | $r < 0,68$                               |
| Trirutile .....                       | $0,68 < r < 0,83$                        |
| $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ .....       | $0,83 < r$                               |

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  $\text{MF}_6$  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  $\text{M}^{4+}$  (1). L'évolution du volume occupé par un motif  $\text{Li}_2\text{MF}_6$  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  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  (<sup>3</sup>), par Hoppe et coll. pour  $\text{Li}_2\text{MnF}_6$  (<sup>11</sup>),  $\text{Li}_2\text{PtF}_6$  (<sup>4</sup>),  $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$  (<sup>5</sup>) et  $\text{Li}_2\text{PbF}_6$  (<sup>6</sup>), par Brunton pour  $\text{Li}_2\text{MoF}_6$  (<sup>7</sup>) et par nous-mêmes pour  $\text{Li}_2\text{GeF}_6$  (<sup>8</sup>) et  $\text{Li}_2\text{TiF}_6$  (<sup>9</sup>). 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  $\text{Li}_2\text{MF}_6$ , condition nécessaire pour que les transformations sous pression aient lieu dans le sens prévu.



Variation du volume du motif  $\text{Li}_2\text{MF}_6$  en fonction du cube du rayon de l'ion  $\text{M}^{2+}$  (<sup>2</sup>).

Afin de vérifier l'hypothèse précédente nous avons étudié le comportement sous pression de  $\text{Li}_2\text{GeF}_6 \beta$ ,  $\text{Li}_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{SnF}_6 \beta$  et  $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$ . 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  $\text{Li}_2\text{TiF}_6$  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  $\text{Li}_2\text{TiF}_6$  a pu être obtenue par chauffage de quelques minutes de la phase trirutile à 500°C sous 75 kb. Isotype de  $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$  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  $\alpha$  et la variété basse pression  $\beta$  par analogie avec  $\text{Li}_2\text{SnF}_6$ .

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°C et 70 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.