



**HAL**  
open science

## Sur quelques composés fluorés ternaires des métaux alcalino-terreux

Jean Ravez

► **To cite this version:**

Jean Ravez. Sur quelques composés fluorés ternaires des métaux alcalino-terreux. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1968. Français. NNT: . tel-00145362

**HAL Id: tel-00145362**

**<https://theses.hal.science/tel-00145362>**

Submitted on 9 May 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 222

---

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**Jean RAVEZ**

---

1<sup>re</sup> Thèse : **Sur quelques composés fluorés ternaires  
des métaux alcalino-terreux.**

2<sup>e</sup> Thèse : **Propositions données par la Faculté.**

---

*Soutenues le 30 mars 1968, devant la Commission d'Examen :*

MM. P. HAGENMULLER .....	<i>Président.</i>
J. AUBRY.....	} <i>Examineurs.</i>
J. LASCOMBE.....	
R. de PAPE.....	

---

— 1968 —

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. CALAS

Professeurs honoraires :

M. KASTLER .....	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT .....	Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN .....	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	
M. GENEVOIS	

Professeurs :

M. BRUS .....	Chimie
M. AVEL .....	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET .....	Physique générale
M. ROGER .....	Mécanique rationnelle
M. WEILL .....	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY .....	Mathématiques générales
M. LAFON .....	Physiologie générale
M. BOUNHIOL .....	Biologie animale
M. SERVANT .....	Physique
M. CALAS .....	Chimie organique
M. GAY .....	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT .....	Chimie physique
M. SCHOELLER .....	Géologie
M. DAVID .....	Physiologie végétale
M. COLMEZ .....	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR .....	Biologie animale
M. VIGNEAUX .....	Géologie
M. PANOUSE .....	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. ARZELIES .....	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON .....	Oenologie et chimie agricole
M. RISS .....	Mathématiques
M. GUIZONNIER .....	Physique
M. HAGET .....	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT .....	Astronomie
M. CHASTEL .....	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER .....	Chimie minérale
M. CREAC'H .....	Biologie animale
M. LOUDETTE .....	Mécanique physique
M. PATY .....	Chimie
M. BORDES .....	Préhistoire
M. SECHET .....	Botanique
M. BAGANAS .....	Mathématiques
M. VALENTIN .....	Radioélectricité
M. LAFARGUE .....	Physique - C. S. U. de PAU
M. ENNOUCHI .....	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. EYME .....	Botanique
M. RUAMPS .....	Physique électronique
M. DESCHAMPS .....	Chimie - C. S. U. de PAU
M. FRAINNET .....	Chimie organique
M. HOARAU .....	Chimie physique
M. MARCHAND .....	Chimie
M. LALANDE .....	Chimie appliquée
M. GOTTIS .....	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU .....	Chimie
M. CARDO .....	Psychophysiologie
M. ROCH .....	Physique
M. CLASTRE .....	Cristallographie physique
M. SURDIN .....	Automatique
M. JOUSSOT-DUBIEN .....	Chimie

M. VALADE .....	Chimie organique
M. BLONDEL .....	Mathématiques
M. SOURISSEAU .....	Chimie
M. MAYER .....	Physique - C.S.U. de PAU
Mlle FAURE-MURET .....	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLIN .....	Géologie
M. LOCHET .....	Physique
M. VINDT .....	Biologie végétale
M. REGNIER .....	Mathématiques
Mlle LAFFITTE .....	Physique
M. DESTRIAU .....	Chimie
M. PETIT .....	Physique corpusculaire
M. BARAUD .....	Chimie biologique
M. EMBERGER .....	Géologie
M. BOTHOREL .....	Chimie
M. CHARRU .....	Physique
M. SIMONOFF .....	Chimie physique
M. LASCOMBE .....	Chimie
M. RIMPAULT .....	Physique théorique
M. BONASTRE .....	Chimie - C.S.U. de PAU
M. BELLON .....	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. BARETS .....	Biologie animale
M. GROMB .....	Chimie - C.S.U. de PAU
M. PINEAU .....	Chimie
M. LEVEQUE .....	Géologie approfondie
M. BOUSSEAU .....	Physique
M. MENNRATH .....	Physique
M. ANDRE .....	Biologie générale
M. BOUAS-LAURENT .....	Chimie organique
M. N.....	Biochimie
M. N.....	Informatique
M. N.....	Calcul infinitésimal

Maître de conférences honoraire : M. de PUYMALY

Maîtres de conférences :

M. RIBEREAU-GAYON Pascal	.....	Chimie œnologie
M. DUPUY	.....	Physique - C.S.U. de PAU
M. LACAZE	.....	Physique - C.S.U. de PAU
Mlle DUTRIEU	.....	Physiologie animale
M. RAULT	.....	Chimie minérale
Mme PETIT	.....	Physique
M. BERNET	.....	Génétique
M. GOMEL	.....	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. BABIN	.....	Physique - C.S.U. de PAU
M. FRESNEL	.....	Mathématiques
M. MOYES	.....	Géologie
M. LUTZ	.....	Botanique
M. MOULINES	.....	Chimie
M. METRAS	.....	Chimie - C.S.U. de PAU
M. POUCHARD	.....	Chimie minérale
M. SARDOS	.....	Physique
M. MATTENET	.....	Mathématiques - C.S.U. de PAU
M. LESCA	.....	Mathématiques
M. ARTOLA	.....	Mathématiques
M. DUMERY	.....	Mécanique
M. de MAHTAN	.....	Mathématiques
M. BECKER	.....	Mathématiques
M. N.....	.....	Physique - C.S.U. de PAU
M. N.....	.....	Physique théorique
M. N.....	.....	Physique théorique
M. N.....	.....	Mathématiques - C.S.U. de PAU

Conseiller Administratif : M. LLORENS

A mon Maître

Monsieur le Professeur HAGENMULLER

Hommage de ma profonde  
et respectueuse reconnaissance.

A mes parents,

A ma femme,

A ma fille,

Témoignage d'affection.

Ce travail a été effectué au Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de BORDEAUX, associé au C. N. R. S. , sous la direction de M. le Professeur HAGENMULLER.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre Maître pour l'accueil qu'il nous a réservé et les conseils judicieux qu'il nous a prodigués.

M. le Professeur AUBRY, Doyen de la Faculté des Sciences de NANCY, M. le Professeur LASCOMBE ont bien voulu nous faire l'honneur de constituer notre Jury de thèse. Nous les prions d'agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

M. le Professeur de PAPE qui nous a initié au travail de recherche et n'a cessé de nous prodiguer conseils et encouragements a accepté de venir juger notre travail. Qu'il nous soit permis de lui adresser nos vifs remerciements.

Nous exprimons notre reconnaissance à M. le Professeur TURREL qui, par son aide précieuse, nous a permis de mener à bien nos études de spectroscopie infra-rouge.

Nous voulons également remercier toute l'équipe du laboratoire pour l'esprit d'entraide dont elle a toujours fait preuve, et tout particulièrement Mlle VIOLLET, M. DUMORA et M. von der MÜHLL pour leur efficace collaboration.

SUR QUELQUES COMPOSES FLUORES TERNAIRES  
DES METAUX ALCALINO-TERREUX

## SOMMAIRE

### Introduction

#### I - Techniques de mesures

- 1) Identification radiocristallographique
- 2) Mesure de densité
- 3) Préparation et étude des monocristaux
- 4) Spectrométrie infra-rouge

#### II - Les systèmes $\text{MF}_2 - \text{BF}_3$ (M = Ca, Sr, Ba). Les fluoborates alcalino-terreux

##### 1) Préparations

- A) Action de  $\text{BF}_3$  gazeux
- B) Action de l'éthérate de trifluorure de bore

##### 2) Identification radiocristallographique et infra-rouge

##### 3) Dissociation thermique. Diagramme d'équilibre pression-température

- A) Principe et mode opératoire
- B) Appareillage
- C) Résultats obtenus
- D) Formation de l'hémifluoborate de baryum à partir du fluorure et du fluoborate
- E) Déterminations directes des enthalpies de formation des fluoborates alcalino-terreux

##### 4) Le système $\text{BaF}_2 - \text{BF}_3$ . L'hémifluoborate de baryum

##### 5) Action de $\text{BF}_3$ sur les deux variétés allotropiques de $\text{PbF}_2$ . Le système $\text{PbF}_2 - \text{BF}_3$

- A) Identification des phases obtenues
- B) Dissociation thermique des diverses phases du système  $\text{PbF}_2 - \text{BF}_3$
- C) Equilibres de dissociation
- D) Caractères physiques

III - Les systèmes  $\text{MF}_2 - \text{AlF}_3$  (M = Ca, Sr, Ba)

- 1) Préparation du fluorure d'aluminium
- 2) Techniques expérimentales
- 3) Le système  $\text{CaF}_2 - \text{AlF}_3$
- 4) Le système  $\text{SrF}_2 - \text{AlF}_3$
- 5) Le système  $\text{BaF}_2 - \text{AlF}_3$ 
  - A) Etude des spectres d'absorption infra-rouge
  - B) Caractères cristallographiques des diverses phases obtenues

IV - Les systèmes  $\text{MF}_2 - \text{FeF}_3$  (M = Ca, Sr, Ba)

- 1) Préparation et dosage du fluorure ferrique
- 2) Techniques expérimentales
- 3) Le système  $\text{CaF}_2 - \text{FeF}_3$
- 4) Le système  $\text{SrF}_2 - \text{FeF}_3$
- 5) Le système  $\text{BaF}_2 - \text{FeF}_3$
- 6) Le système ternaire  $\text{SrF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{FeF}_3$

V - Les systèmes  $\text{MF}_2 - \text{FeF}_2 - \text{FeF}_3$  (M = Ca, Sr, Ba)

- 1) Techniques expérimentales
- 2) Les systèmes  $\text{MF}_2 - \text{FeF}_2$ 
  - A) Préparation et dosage du fluorure ferreux
  - B) Les systèmes  $\text{CaF}_2 - \text{FeF}_2$  et  $\text{SrF}_2 - \text{FeF}_2$
  - C) Le système  $\text{BaF}_2 - \text{FeF}_2$
- 3) Le système  $\text{CaF}_2 - \text{FeF}_2 - \text{FeF}_3$
- 4) Le système  $\text{SrF}_2 - \text{FeF}_2 - \text{FeF}_3$
- 5) Le système  $\text{BaF}_2 - \text{FeF}_2 - \text{FeF}_3$

Résumé et Conclusions.

De nombreux composés oxygénés ternaires  $M^{II}AO$  contenant un élément alcalino-terreux ou le plomb ont été signalés et étudiés au cours des cinquante dernières années. Certains se sont révélés particulièrement importants en raison de leurs propriétés physiques : les ferrites ferrimagnétiques de structure magnétoplombite  $M^{II}Fe_{12}^{III}O_{19}$  ( $M = Ba, Pb$ ) et les composés ferroélectriques à basse température contenant des motifs perovskite tels  $PbNb_2O_6$  ou  $BaTiO_3$ .

Les travaux sur les composés fluorés correspondants sont par contre rares et isolés. Nous nous sommes proposé d'étudier un certain nombre de systèmes ternaires dans lesquels l'anion était le fluor, l'un des deux cations étant un élément alcalino-terreux et exceptionnellement le plomb, dont le rayon ionique est proche de celui du baryum.

Le premier chapitre est relatif aux fluoborates alcalino-terreux, dans lesquels le bore est au centre de motifs discrets  $BF_4^-$ . Les fluoborates des éléments monovalents - alcalins, argent ou thallium - étaient connus à l'état anhydre, leur stabilité thermique avait été étudiée : elle est d'autant plus élevée que l'anion  $BF_4^-$  est moins polarisé par le cation. Tous les fluoborates connus dont le cation compor-

tait le degré d'oxydation 2 ou 3 étaient obtenus sous forme hydratée.

Nous nous sommes efforcé de préparer et d'isoler l'ensemble des fluoborates anhydres des éléments alcalino-terreux ou du plomb qui étaient accessibles sous pression de  $\text{BF}_3$  inférieure ou égale à 1 atmosphère ; leurs propriétés thermodynamiques, ainsi que quelques données structurales ont été précisées.

L'élément le plus proche du bore est l'aluminium dont la charge formelle est identique, mais le rayon plus élevé. Cette propriété entraîne une élévation de la coordinence : dans les fluoaluminates alcalins l'aluminium est au centre de motifs hexacoordinés  $\text{AlF}_6^{3-}$ . Les fluoaluminates alcalins de formule  $\text{M}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{M}_2\text{AlF}_5$  ou  $\text{MAlF}_4$  ont été étudiés, mais les fluoaluminates alcalino-terreux n'étaient pas connus. La seconde partie de notre travail était donc consacrée à l'étude des systèmes  $\text{MF}_2 - \text{AlF}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) : un grand nombre de phases ont été isolées, leurs caractères cristallographiques ont été déterminés.

L'importance des composés oxygénés du fer et du baryum de type magnétoplombite nous a conduit à remplacer l'aluminium par le fer dans les systèmes éléments alcalino-terreux - aluminium - fluor. L'ion  $\text{Fe}^{3+}$  dont le rayon n'est que légèrement supérieur à celui de  $\text{Al}^{3+}$  forme des groupements semblables de formule  $(\text{FeF}_6)^{3-}$  : les fluoferrites s'apparentent beaucoup aux fluoaluminates.

Les fluoferrites alcalins ont été étudiés récemment au laboratoire par J. PORTIER, R. de PAPE et A. TRESSAUD, qui en ont proposé une classification structurale (1). Une étude systématique des binaires alcalino-terreux correspondants a permis de mettre en évidence et de caractériser un grand nombre de phases nouvelles.

On sait l'intérêt suscité par les combinaisons dans lesquelles un même élément possède deux degrés d'oxydation différents. Les degrés 2 et 3 du fer se prêtent commodément à de telles synthèses : les ions  $\text{Fe}^{2+}$

et  $\text{Fe}^{3+}$  dont les rayons ioniques ne diffèrent que de 0,14 Å environ en coordinence octaédrique, peuvent en effet occuper des sites cristallo-graphiques équivalents\*. Tel est le cas du spinelle  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dont les sites B accueillent des quantités identiques d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  : cette distribution est à l'origine des propriétés magnétiques et électriques de la magnétite. Il en est probablement de même pour le cyanure  $\text{KFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ .

Le seul composé fluoré anhydre contenant simultanément le fer divalent et trivalent antérieurement signalé était  $\text{Fe}_2\text{F}_5$ , obtenu par G. BRAUER et M. EICHNER par déshydratation de l'heptahydrate  $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (5).

Plus récemment R. de PAPE a mis en évidence plusieurs phases de formule  $\text{K}_x\text{FeF}_3$ , isotypes des bronzes de tungstène  $\text{K}_x\text{WO}_3$  et des bronzes oxyfluorés de niobium  $\text{K}_x\text{NbO}_{2+x}\text{F}_{1-x}$ , et en a déterminé les domaines d'existence (3). Nous nous sommes efforcé d'étendre ce travail aux composés alcalino-terreux. En fait l'expérience devait montrer qu'une étude générale des systèmes  $\text{MF}_2 - \text{FeF}_2 - \text{FeF}_3$  (M = Ca, Sr, Ba) était indispensable pour préciser formules et domaines d'homogénéité des phases obtenues ; nous avons limité dans un premier temps cette étude à la température de 650°C.

\* Cette valeur se déduit des distances minima Fe - O relevées par P. POIX dans les spinelles ( $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{O} = 2,154 \text{ \AA}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}} - \text{O} = 2,020 \text{ \AA}$ ) (2) et des distances minima Fe - F au sein des fluorures  $\text{KFeF}_3$  et  $\text{FeF}_3$  ( $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{F} = 2,06 \text{ \AA}$  (3),  $\text{Fe}^{\text{III}} - \text{F} = 1,92 \text{ \AA}$  (4)).

I

TECHNIQUES DE MESURES

Les techniques expérimentales de préparation des fluoborates, fluoaluminates et composés fluorés du fer ne peuvent être traitées dans un même chapitre, car elles sont très différentes, ne serait-ce que par l'état physique des constituants de départ :  $\text{BF}_3$  est gazeux, les autres fluorures utilisés sont des solides. Nous avons groupé cependant dans un même ensemble les techniques de mesures communes à tous les systèmes envisagés.

1) Identification radiocristallographique

Nous utilisons la méthode Debye-Scherrer. Le rayonnement X provient d'une anticathode de cuivre ; la radiation  $\text{K}\beta$  est absorbée par un filtre en nickel. La poudre finement broyée dans un mortier d'agate est passée au tamis à mailles fines (0,1 mm), puis introduite dans un tube de verre de faible épaisseur (longueur : 15 mm, diamètre : 0,3 mm). Les extrémités du tube sont scellées à la flamme. Les intensités des raies de diffraction sont déterminées à l'aide d'un compteur à scintillations. Un planimètre permet de les mesurer de manière précise.

## 2) Mesure de densité

Les densités ont été mesurées par une méthode pycnométrique classique utilisant l'orthophtalate de diéthyle.

## 3) Préparation et étude des monocristaux

Lorsque la stabilité thermique le permettait, nous avons préparé des monocristaux de phases pures par fusion, puis refroidissement lent.

Une quantité de produit assez importante, supérieure en général à 5 grammes, est portée 30°C au-dessus de son point de fusion dans un four à grande zone isotherme. La descente en température (2,5°C/heure) est assurée par un régulateur à programme associé à une régulation "tout ou peu" ; celle-ci évite de trop brusques variations de température lors de l'ouverture ou de la fermeture du circuit de chauffe.

L'étude des monocristaux par diagrammes de Laue a permis d'en déterminer les symétries. La mesure des paramètres a été réalisée à l'aide de diagrammes de cristal tournant et de cristal oscillant. Le groupe d'espace a été déterminé après examen des rétigrammes.

## 4) Spectrométrie infra-rouge

L'étude des spectres d'absorption infra-rouge a été effectuée pour des fréquences comprises entre 200 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . De 600 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  l'appareil utilisé est un spectromètre Perkin-Elmer 421 à double faisceau pour les fréquences inférieures à 600  $\text{cm}^{-1}$  nous utilisons soit un spectromètre Infra-Cord Perkin-Elmer à prisme de KBr soit un spectromètre Perkin-Elmer 225. La poudre cristalline en suspension dans le nujol est insérée entre deux faces parallèles de NaCl ou de CsI.

## II

LES SYSTEMES  $MF_2 - BF_3$  (M = Ca, Sr, Ba)LES FLUOBORATES ALCALINO-TERREUX

Les fluoborates anhydres des métaux alcalino-terreux n'avaient fait l'objet jusqu'ici que d'un nombre limité de travaux. Plusieurs auteurs avaient préparé des fluoborates alcalino-terreux sous forme hydratée par action de l'acide fluoborique sur les carbonates ou les hydroxydes : les fluoborates obtenus comportaient 2 ou 5 molécules d'eau dans le cas du calcium, 4 dans celui du strontium, 2 dans celui du baryum. (H. FUNK et F. BINDER) (6), (E. WILKE-DORFURT et G. BALZ) (7). Leur déshydratation à chaud ou sous pression réduite s'accompagnait d'une hydrolyse d'autant plus notable que le cation était plus petit.

R. PÂRIS, G. TRIDOT et J.F. LAURENT avaient proposé de préparer  $Ca(BF_4)_2$  anhydre par action du complexe  $BF_3, (C_2H_5)_2O$  sur le fluorure de calcium, au sein du cyclohexane à température d'ébullition ( $80^\circ C$ ) (8). Mais le fluoborate obtenu n'est pas exempt de fluorure ; nous avons vérifié que, dans les meilleures conditions, le taux de transformation de  $CaF_2$  en  $Ca(BF_4)_2$  ne dépassait pas 72 %.

Il nous a paru intéressant d'opérer soit en faisant agir directement le trifluorure de bore sur le fluorure soit en utilisant comme source de  $BF_3$  le complexe  $BF_3, (C_2H_5)_2O$  en l'absence de solvant, mais à des

températures beaucoup plus élevées que les auteurs précédents.\*

### 1) Préparations

#### A) Action de $\text{BF}_3$ gazeux -----

C'est la méthode que nous avons utilisée dans le cas des composés du strontium et du baryum, thermiquement les plus stables. Nous verrons que la réaction n'est pas complète dans le cas du calcium.

Le processus réactionnel est le suivant :



Le trifluorure de bore est fabriqué par la Société d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine. Les fluorures de calcium, de strontium et de baryum utilisés sont des produits purs "Prolabo", tirant 99,9%. Nous les desséchons soigneusement avant emploi par traitement sous vide à 200°C.

#### a) Mode opératoire

L'appareil utilisé comprend un tube en acier inoxydable 18/8 Mo relié par rodages verre-métal à un manomètre M et à un ballon B d'une contenance de deux litres servant de réserve de gaz. Le fluorure est placé dans une nacelle en fer doux réduit au préalable par l'hydrogène à 800°C (fig. 1). La réaction est effectuée sous pression voisine d'une

\* Ce travail était déjà rédigé lorsque nous avons eu connaissance de l'étude de S. PAWLENKO sur les fluoborates alcalino-terreux (9). L'auteur propose une méthode de préparation de  $\text{M}(\text{BF}_4)_2$  (M = Ca, Sr, Ba) par action d'une solution aqueuse de  $\text{BF}_3$  sur  $\text{MF}_2$  ; les fluoborates obtenus sont séparés des fluorures présents par dissolution dans l'acétone.

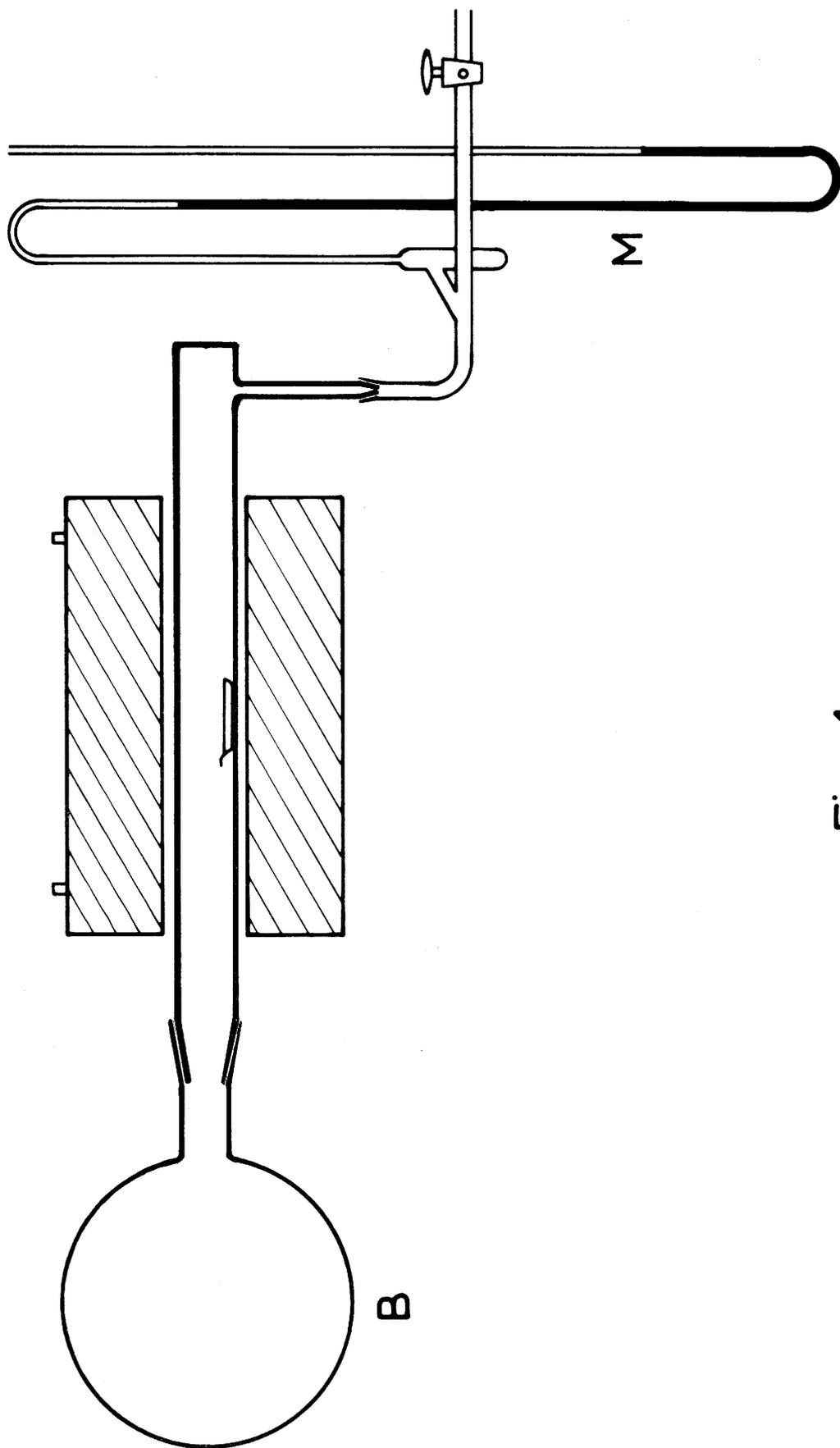


Fig. 1

atmosphère ; les températures optima de préparation sont les suivantes :

Ca (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	:	230°C
Sr (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	:	300°C
Ba (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	:	350°C

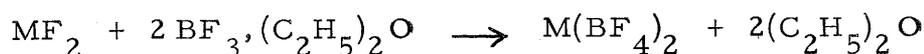
Le chauffage est arrêté lorsque l'absorption de BF<sub>3</sub> est terminée (absorption nulle pendant 24 heures). La quantité de BF<sub>3</sub> fixée est déterminée avec précision par la prise de poids de la nacelle après réaction.

#### b) Résultats obtenus

Les fluoborates de strontium et de baryum ont un taux de pureté supérieur à 99,8%. Mais dans le cas du calcium, malgré un temps de chauffe élevé (96 heures) et l'utilisation de CaF<sub>2</sub> fraîchement précipité, la méthode donne un rendement optimal de 33% seulement.

#### B) Action de l'éthérate de trifluorure de bore

Le schéma réactionnel est le suivant :



L'éthérate de trifluorure de bore est préparé par barbotage du trifluorure dans l'éther éthylique préalablement desséché sur hydrure de lithium. Au-dessus de sa température d'ébullition (126°C), l'éthérate subit une importante dissociation en BF<sub>3</sub> et en éther. La pression partielle des constituants gazeux augmente rapidement ; elle atteint 3,3 atm. à 150°C en enceinte fermée.

#### a) Mode opératoire

Le fluorure et l'éthérate sont introduits dans un tube de verre de forte épaisseur qui est ensuite scellé à la flamme. Une enveloppe mé-

tallique sert de gaine de protection. Le chauffage est assuré par un four électrique dont la température reste constante grâce à un régulateur à thermocouple.

Après réaction le tube est ouvert à la "perle de verre", l'une des extrémités étant plongée dans l'azote liquide. Le solide obtenu est séparé de l'éther libéré et des résines provenant de la pyrolyse de l'éthérate par lavage au benzène préalablement desséché. Après filtration sur verre fritté, le produit blanc obtenu est débarrassé des traces de solvant par chauffage prolongé sous vide à 160°C.

#### b) Conditions optima de préparation

La pureté de la phase obtenue est fonction de l'excès de  $\text{BF}_3$  présent, de la température et de la durée de chauffe. Les conditions optima de préparation sont les suivantes :

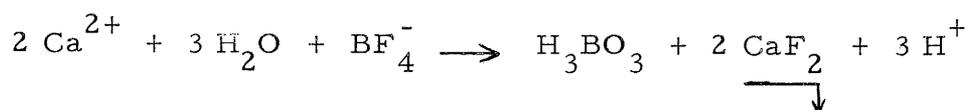
- un excès de trifluorure de bore correspondant à un rapport molaire initial  $\frac{\text{BF}_3}{\text{MF}_2} = 3$
- une température de 165°C
- un temps de contact de 20 heures.

#### c) Détermination de la teneur en fluoborate obtenu

L'analyse du fluoborate obtenu est effectuée par calcination. L'expérience est conduite en creuset de platine sur un échantillon de 0,5 g. Par chauffage les fluoborates se dissocient en trifluorure de bore et en fluorure alcalino-terreux ; la variation de poids permet de déterminer la composition du produit. Le degré de pureté est dans tous les cas supérieur à 99,5%.

La présence éventuelle de composés organiques volatils non éliminés lors du lavage au benzène nous a amené à doser chacun des trois

éléments dans le cas du fluoborate de calcium : élément alcalino-terreux, bore et fluor. Le processus analytique est le suivant : un échantillon de 1 g de  $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$  est dissous dans l'eau, puis hydrolysé par ébullition à reflux en présence de  $\text{CaCl}_2$  :



Les ions  $\text{H}^+$  sont neutralisés par une solution normale de soude. Le fluor qui précipite à l'état de  $\text{CaF}_2$  est dosé pondéralement. Le bore est ensuite titré sous forme d'acide borique par une solution normale de soude, en présence de mannitol. La moyenne des résultats relatifs à plusieurs préparations est donnée par le tableau suivant :

	exp. %	théor. %
Ca	18,8	18,81
B	10,1	10,12
F	70,4	71,07

Le bilan  $\text{Ca} + \text{B} + \text{F}$  est supérieur à 99,3%. Ce résultat est en bon accord avec ceux que nous avons obtenus lors de l'analyse effectuée par calcination ; les produits obtenus sont donc exempts de matières organiques volatiles.

Remarque :

Le fluoborate de magnésium beaucoup moins stable thermi-

quement, ne peut pas être obtenu par les méthodes précédentes. Nous avons toutefois réussi à le préparer, mélangé au fluorure, par action d'une solution de  $\text{BF}_3$  dans le benzène sur  $\text{MgF}_2$  à  $20^\circ\text{C}$  ; après 72 heures de contact le taux de transformation du fluorure est de 44%.

## 2) Identification radiocristallographique et infra-rouge

La comparaison des spectres X des trois phases  $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$  et  $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$  montre que les fluoborates de calcium et de strontium sont isotypes : nous avons réussi à les indexer à partir du spectre de poudre dans le système orthorhombique ; le fluoborate de baryum est indexable dans ce même système.

Les paramètres obtenus sont les suivants :

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$	$13,34 \pm 0,03$	$9,26 \pm 0,01$	$8,94 \pm 0,02$
$\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$	$13,80 \pm 0,02$	$9,55 \pm 0,01$	$9,23 \pm 0,02$
$\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$	$13,76 \pm 0,04$	$9,17 \pm 0,03$	$8,86 \pm 0,03$

Les tableaux I, II et III donnent le dépouillement des spectres Debye-Scherrer ainsi que l'indexation correspondante.

Les densités expérimentales :

$$\begin{aligned}
 d_{\text{Ca}(\text{BF}_4)_2} &= 2,56 \pm 0,03 \\
 d_{\text{Sr}(\text{BF}_4)_2} &= 2,79 \pm 0,03 \\
 d_{\text{Ba}(\text{BF}_4)_2} &= 3,64 \pm 0,04
 \end{aligned}$$

Tableau I

Ca(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>							
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
6,7	6,670	2 0 0	100		{ 2,162	6 1 0	
5,78	5,793	1 1 1	37	2,160	{ 2,161	4 1 3	12
5,42	5,412	2 1 0	12		{ 2,158	6 0 1	
4,63	{ 4,630	0 2 0	57	2,103	2,101	6 1 1	44
	{ 4,630	2 1 1			{ 2,056	0 4 2	
4,45	{ 4,470	0 0 2	38	2,053	{ 2,053	3 4 0	25
	{ 4,447	3 0 0			{ 2,053	5 2 2	
4,21	4,238	1 0 2	12	2,032	2,032	1 4 2	11
4,10	4,111	0 2 1	6		{ 2,003	4 2 3	
3,93	3,929	1 2 1	38	2,000	{ 2,001	3 4 1	82
3,80	3,803	2 2 0	18		{ 1,997	3 0 4	
3,69	3,713	2 0 2	43	1,961	1,964	2 4 2	4
3,50	3,500	2 2 1	18	1,861	1,860	4 4 1	25
3,44	3,446	2 1 2	50		{ 1,829	6 2 2	
3,34	3,335	4 0 0	12	1,827	{ 1,828	0 4 3	25
3,21	{ 3,216	0 2 2	63		{ 1,827	7 1 1	
	{ 3,207	3 2 0			{ 1,827	5 2 3	
	{ 3,152	3 0 2			{ 1,788	0 0 5	
3,14	{ 3,138	4 1 0	15	1,785	{ 1,784	2 5 0	15
	{ 3,126	1 2 2			{ 1,782	6 0 3	
2,96	2,961	4 1 1	23		{ 1,750	2 5 1	
2,89	2,897	2 2 2	16	1,750	{ 1,750	4 4 2	12
2,80	2,801	2 3 0	26		{ 1,750	6 1 3	
2,76	2,775	1 1 3	12		{ 1,749	5 4 0	
2,71	2,706	4 2 0	5	1,732	1,729	7 2 1	2
	{ 2,673	2 3 1		1,689	1,691	3 4 3	4
2,67	{ 2,673	4 0 2	6	1,659	{ 1,659	3 0 5	6
	{ 2,668	5 0 0			{ 1,657	2 5 2	
2,59	2,590	4 2 1	18	1,643	1,641	8 1 0	4
2,34	2,346	2 2 3	18	1,603	{ 1,603	6 4 0	3
2,269	2,265	4 3 0	3		{ 1,603	4 4 3	
	{ 2,210	1 4 1			{ 1,576	6 0 4	
2,206	{ 2,206	3 3 2	26	1,574	{ 1,576	4 0 5	2
	{ 2,204	1 0 4			{ 1,573	0 5 3	
				1,543	{ 1,543	0 6 0	8
					{ 1,543	6 3 3	

Tableau II

Sr(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>							
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
6,9	6,900	2 0 0	28		{ 2,277	3 3 2	
5,98	5,981	1 1 1	11	2,273	{ 2,276	1 0 4	24
5,60	5,593	2 1 0	4		{ 2,268	4 3 1	
4,78	{ 4,783	2 1 1	100	2,226	2,231	6 0 1	5
	{ 4,775	0 2 0		2,172	2,173	6 1 1	41
4,62	{ 4,615	0 0 2	38		{ 2,122	5 2 2	
	{ 4,600	3 0 0		2,124	{ 2,120	0 4 2	18
4,05	4,054	1 2 1	15		{ 2,119	3 4 0	
3,78	3,781	3 1 1	10	2,103	2,107	2 3 3	8
3,56	3,560	2 1 2	46		{ 2,069	4 2 3	
3,45	3,450	4 0 0	13	2,068	{ 2,065	3 4 1	49
3,32	{ 3,318	0 2 2	57	2,007	2,008	5 1 3	8
	{ 3,313	3 2 0		1,921	1,920	4 4 1	24
3,25	3,245	4 1 0	12		{ 1,892	1 5 0	
3,06	{ 3,077	0 0 3	15	1,890	{ 1,890	6 2 2	28
	{ 3,061	4 1 1			{ 1,890	7 1 1	
2,99	2,990	2 2 2	8		{ 1,842	6 0 3	
2,83	2,810	2 0 3	32	1,840	{ 1,841	2 5 0	9
2,79	2,796	4 2 0	9	1,802	1,803	2 3 4	18
2,76	{ 2,763	4 0 2	21	1,752	{ 1,753	2 1 5	12
	{ 2,760	5 0 0			{ 1,751	1 5 2	
	{ 2,758	2 3 1		1,734	1,733	3 5 1	8
2,69	{ 2,696	2 1 3	8	1,712	{ 1,713	3 0 5	8
	{ 2,691	3 2 2			{ 1,710	2 5 2	
2,45	2,450	2 3 2	9	1,675	1,676	7 3 0	7
2,39	{ 2,392	4 2 2	8	1,662	1,660	7 0 3	5
	{ 2,390	5 2 0		1,635	1,635	7 1 3	4
	{ 2,388	0 4 0		1,600	1,598	8 2 1	8
2,34	2,340	4 3 0	5	1,576	1,575	7 3 2	5
2,303	{ 2,307	0 0 4	14	1,542	1,542	6 2 4	5
	{ 2,300	6 0 0					
	{ 2,299	5 1 2					

Tableau III

Ba(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>							
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
5,8	5,782	1 1 1	72	2,113	{ 2,112 2,108	2 4 1 2 0 4	83
4,57	{ 4,588 4,585	3 0 0 0 2 0	49	2,080	2,083	5 2 2	14
4,37	{ 4,430 4,350	0 0 2 1 2 0	54	1,920	{ 1,923 1,920 1,916	7 1 0 7 0 1 2 2 4	21
3,43	{ 3,451 3,441	2 1 2 4 0 0	100	1,901	1,908	4 4 0	23
3,06	{ 3,057 3,046	0 3 0 3 2 1	73	1,875	1,879	7 1 1	19
3,01	{ 3,028 3,010	4 1 1 3 1 2	30	1,730	{ 1,728 1,726	5 4 1 1 1 5	6
2,98	2,984	1 3 0	45	1,695	{ 1,696 1,695 1,695	5 1 4 0 5 2 6 3 2	26
2,96	2,953	0 0 3	30				
2,50	2,516	0 3 2	19	1,655	{ 1,654 1,653 1,653	7 3 0 3 0 5 0 2 5	15
2,39	2,397	3 1 3	19				
2,295	{ 2,294 2,293	6 0 0 0 4 0	12	1,590	{ 1,592 1,591 1,590	4 5 1 4 3 4 3 5 2	9
2,225	{ 2,225 2,221	6 1 0 6 0 1	18	1,575	1,575	4 0 5	16
2,215	{ 2,219 2,215 2,213	0 4 1 0 0 4 4 3 1	52	1,535	1,533	0 3 5	9
2,185	{ 2,187 2,184	1 0 4 3 2 3	70	1,520	{ 1,520 1,520 1,519	2 5 3 4 5 2 1 6 0	16

imposent 8 motifs par maille dans chaque cas. Les densités calculées correspondantes sont respectivement égales à : 2,57, 2,85 et 3,69.

Le tableau IV donne le dépouillement du spectre X du fluoborate de magnésium (les raies de diffraction du fluorure de magnésium présent ne sont pas mentionnées).

Nous avons réalisé une étude des spectres d'absorption infra-rouge des fluoborates alcalino-terreux. Ces spectres sont identiques et renferment toutes les bandes caractéristiques attribuées par J. A. KETELAAR et R. L. FULTON à l'ion  $\text{BF}_4^-$  :

- $\nu_4$  : bande de déformation dégénérée à  $525 \text{ cm}^{-1}$ ,
- $\nu_1$  : bande de valence symétrique à  $765 \text{ cm}^{-1}$ ,
- $\nu_3$  : bande de valence dégénérée à  $1100 \text{ cm}^{-1}$ ,
- $\nu_1 + \nu_4$  : combinaison de  $\nu_1$  et  $\nu_4$  à  $1300 \text{ cm}^{-1}$  (10) (fig. 2).

Les fluoborates alcalino-terreux sont donc constitués, comme les fluoborates alcalins, de groupements  $\text{BF}_4^-$  individualisés.

### 3) Dissociation thermique, Diagramme d'équilibre pression-température

#### A) Principe et mode opératoire

Les fluoborates alcalins se dissocient de manière réversible ; leur stabilité croît régulièrement du lithium au césium. Ces phases fondent avant de se décomposer ; l'équilibre de dissociation correspondant est bivariant, le fluorure formé étant soluble dans la phase liquide. Il n'en est pas de même des fluoborates alcalino-terreux qui, sous pression normale de  $\text{BF}_3$ , se décomposent avant de fondre. Leur équilibre de dis-

Tableau IV

Mg(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>
8,7	12
6,6	30
4,85	50
4,54	5
3,67	3
3,44	70
3,33	100
3,20	90
2,89	2
2,61	20
2,51	15
2,42	35
2,316	25
2,050	80
1,967	2
1,901	4
1,661	10
1,608	2
1,509	6
1,471	5
1,442	8

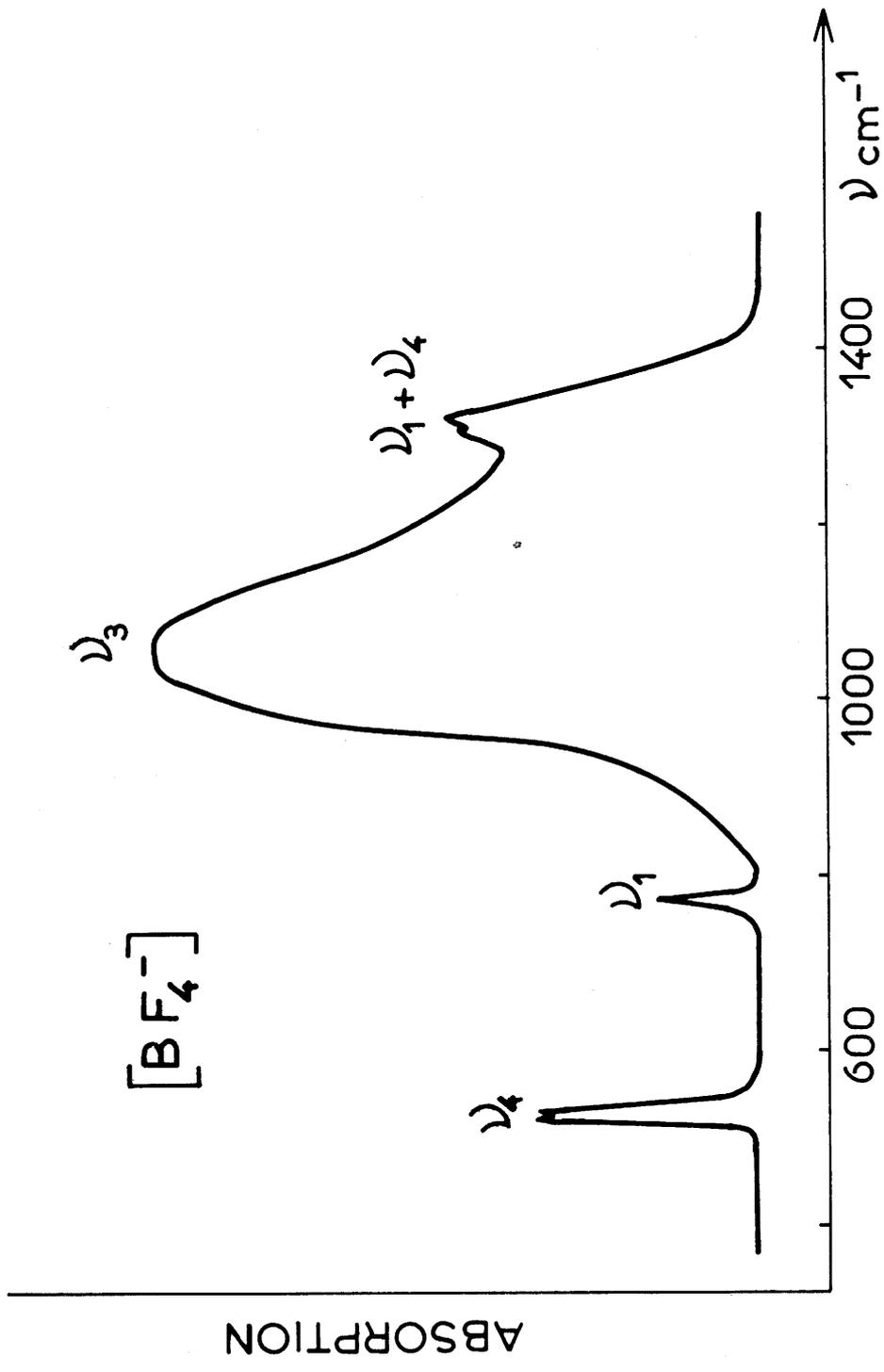


Fig. 2

sociation est donc monovariant.

L'expérience a montré que la détermination purement statique des tensions de dissociation conduisait à des valeurs systématiquement trop faibles aux basses températures, les systèmes étudiés se trouvant alors en faux équilibre. Nous avons utilisé une méthode de tensiométrie isotherme qui devait permettre une détermination précise et sûre des conditions d'équilibre dans la totalité des intervalles de composition fluoborate - fluorure.

A température donnée, nous soumettons le fluoborate à une pression de  $\text{BF}_3$  suffisante pour éviter toute dissociation. Une série de prélèvements abaisse graduellement la pression  $p_1$  du trifluorure de bore en équilibre avec la ou les phases solides. Les quantités de  $\text{BF}_3$  prélevées sont envoyées dans une enceinte auxiliaire où une mesure de la pression  $p_2$ , effectuée à température ordinaire, permet de les apprécier. Un équilibre monovariant se traduit sur la courbe  $p_1 = f(p_2)$  par un palier horizontal de longueur proportionnelle aux quantités de  $\text{BF}_3$  libérées par dissociation.

La pression  $p_1$  ne s'établit, à température donnée, qu'après un temps de chauffe prolongé - au moins 24 heures. Des études cinétiques entreprises pour chacune des dissociations montrent que dans tous les cas envisagés la fonction  $\frac{1}{p_1 - p}$  varie linéairement avec le temps

$$\frac{1}{p_1 - p} = kt + b$$

Les réactions sont donc du second ordre :

$$\frac{dp}{dt} = k(p_1 - p)^2$$

relation qui explique la lenteur des réactions lorsque  $p$  tend vers  $p_1$ .

## B) Appareillage

L'appareil utilisé comprend un tube en acier inoxydable 18/8 Mo relié par un rodage verre-métal à un dispositif de verre comprenant un piège P, un manomètre à mercure  $M_1$  et un robinet d'entrée  $R_1$ . Un appareil annexe possède un robinet d'entrée  $R_2$ , un manomètre à mercure  $M_2$  et un ballon de 2 litres servant de réservoir. Les manomètres  $M_1$  et  $M_2$  permettent de déterminer respectivement les pressions  $p_1$  et  $p_2$ .

Les deux appareils communiquent par l'intermédiaire d'un robinet à vide R. L'étanchéité des rodages et robinets est assurée par la graisse fluorée Kel'f que n'altère pas la présence de  $BF_3$  (fig. 3).

Le fluoborate est placé dans une nacelle N de fer doux réduit à  $800^\circ C$  par l'hydrogène. Une canne pyrométrique d'acier inoxydable plonge dans le tube labo, son extrémité est au voisinage immédiat de la nacelle. Les rodages sont protégés de la propagation de la chaleur par un dispositif de réfrigération à eau courante (r).

La pression  $p_1$  est très sensible aux variations de température ; nous utilisons un dispositif de régulation "tout ou peu". Le régime fort est réglé à 110% de l'intensité d'équilibre, le régime faible à 90%. Ces précautions permettent d'obtenir une régulation à  $0,5^\circ C$  près.

Le fluoborate introduit à froid est desséché deux heures à  $200^\circ C$  sous vide. Le trifluorure de bore utilisé est préalablement redistillé avant sa mise en contact avec le fluoborate.

## C) Résultats obtenus

Alors que les dissociations isothermes de  $Ca(BF_4)_2$  et  $Sr(BF_4)_2$  donnent directement naissance au fluorure le long d'un palier

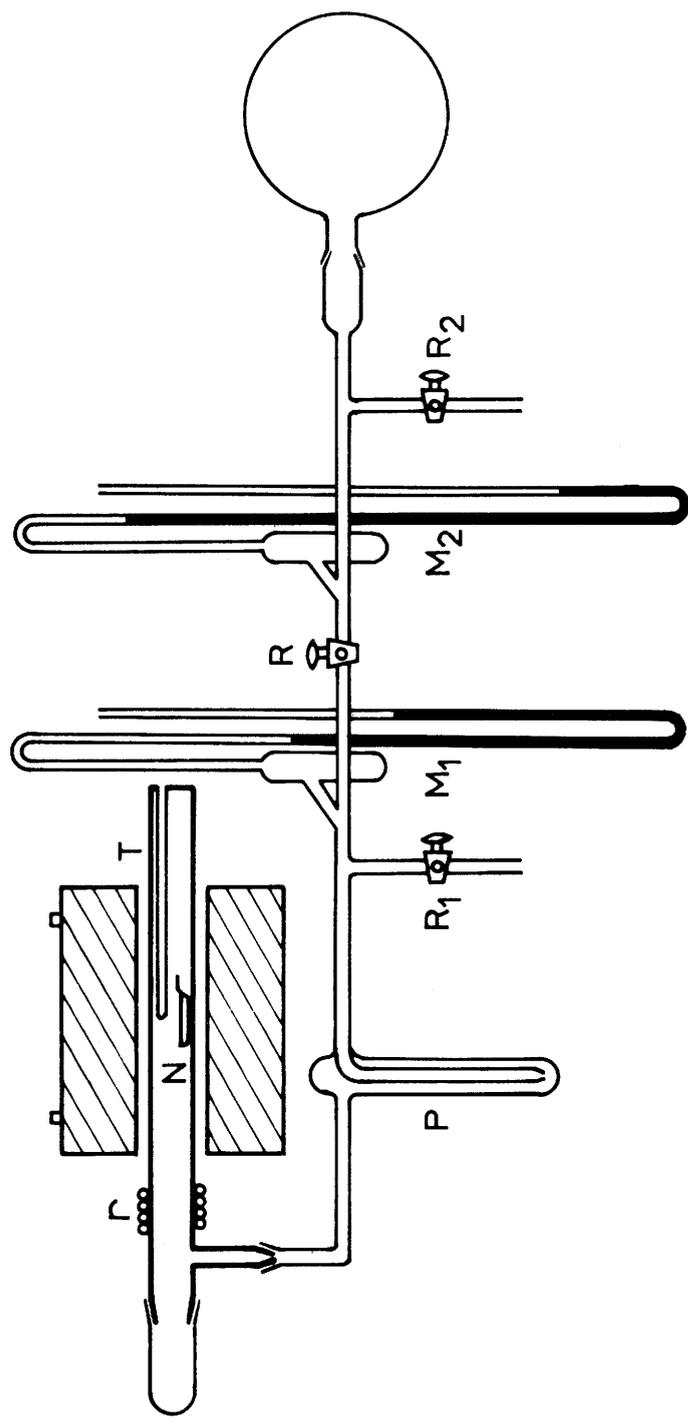
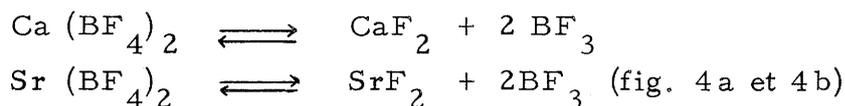
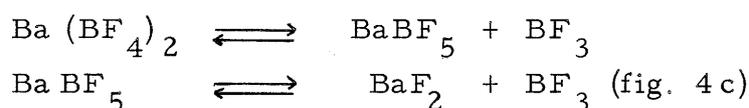


Fig. 3

de pression unique :



l'étude de la décomposition de  $\text{Ba(BF}_4)_2$  laisse apparaître deux paliers de pression de longueurs égales ; sa dissociation s'effectue donc en deux temps par l'intermédiaire d'une phase de composition  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{BF}_3$  ou  $\text{BaBF}_5$ .



Les figures 5 a, 5 b et 5 c représentent la variation logarithmique des pressions de dissociation des fluoborates de calcium, de strontium et de baryum, ainsi que celle de  $\text{BaBF}_5$  en fonction de l'inverse de la température absolue. Les courbes obtenues sont sensiblement des droites ; elles délimitent les domaines d'existence des fluoborates, des fluorures et de  $\text{BaBF}_5$ . Les valeurs des enthalpies et des entropies de dissociation ont été calculées à partir des équations des droites correspondantes par la relation de Van't Hoff. Le tableau V illustre les résultats obtenus ; la pression p est exprimée en mm de mercure.

L'enthalpie et l'entropie de dissociation de  $\text{Ba(BF}_4)_2$  en  $\text{BaF}_2$  sont donc respectivement égales à  $47 \pm 1$  kcal. et  $63 \pm 0,4$  cal.  $^\circ\text{K}^{-1}$ .

Le tableau suivant permet de comparer les enthalpies libres de formation des fluoborates alcalino-terreux à partir des fluorures.

Nous constatons qu'à température donnée l'enthalpie libre de formation décroît du fluoborate de calcium au fluoborate de baryum. Dans les domaines de température envisagés, les fluoborates alcalino-terreux, comme leurs homologues alcalins, sont donc thermiquement d'autant plus stables que le rayon ionique des cations correspondants est plus élevé.

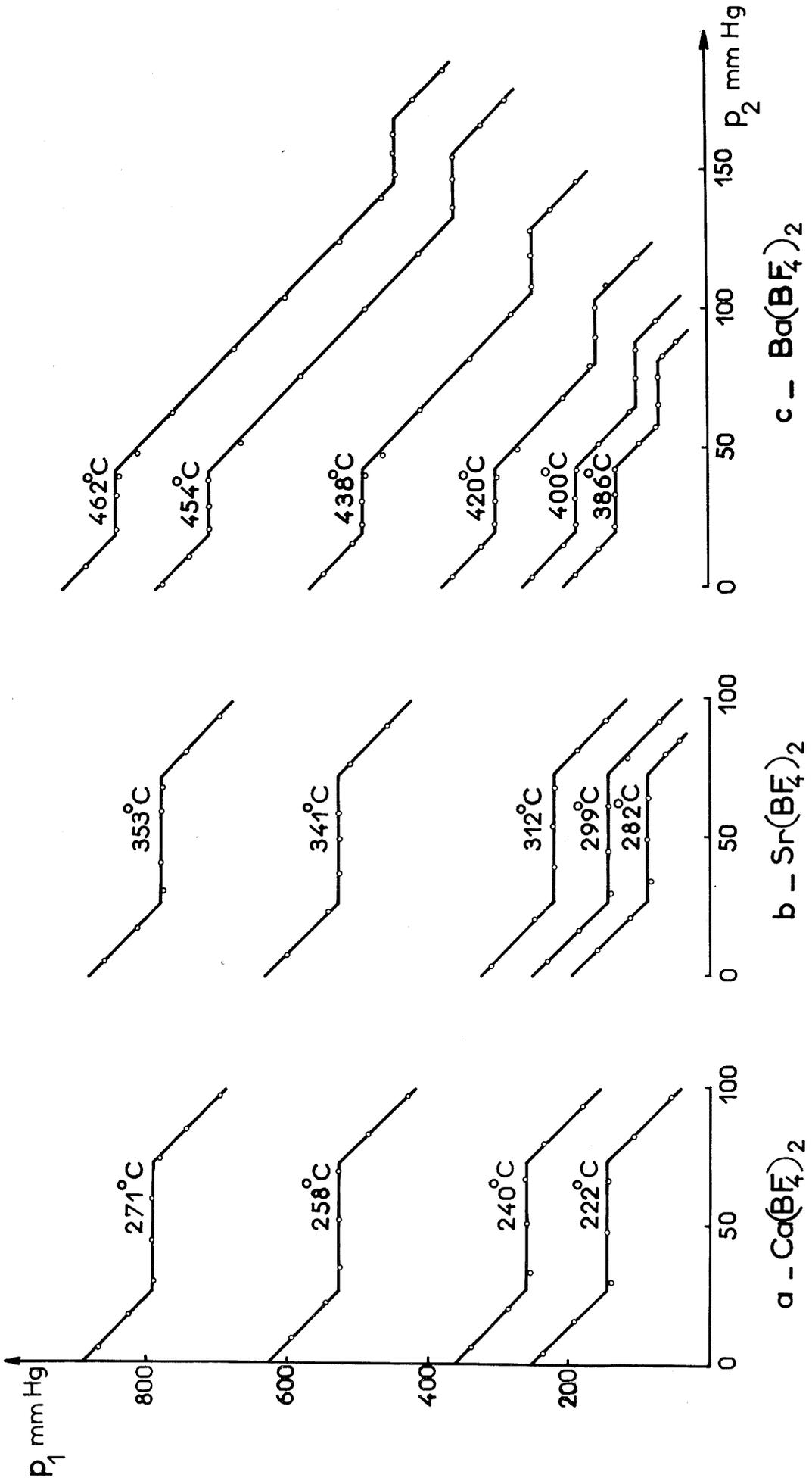


Fig. 4

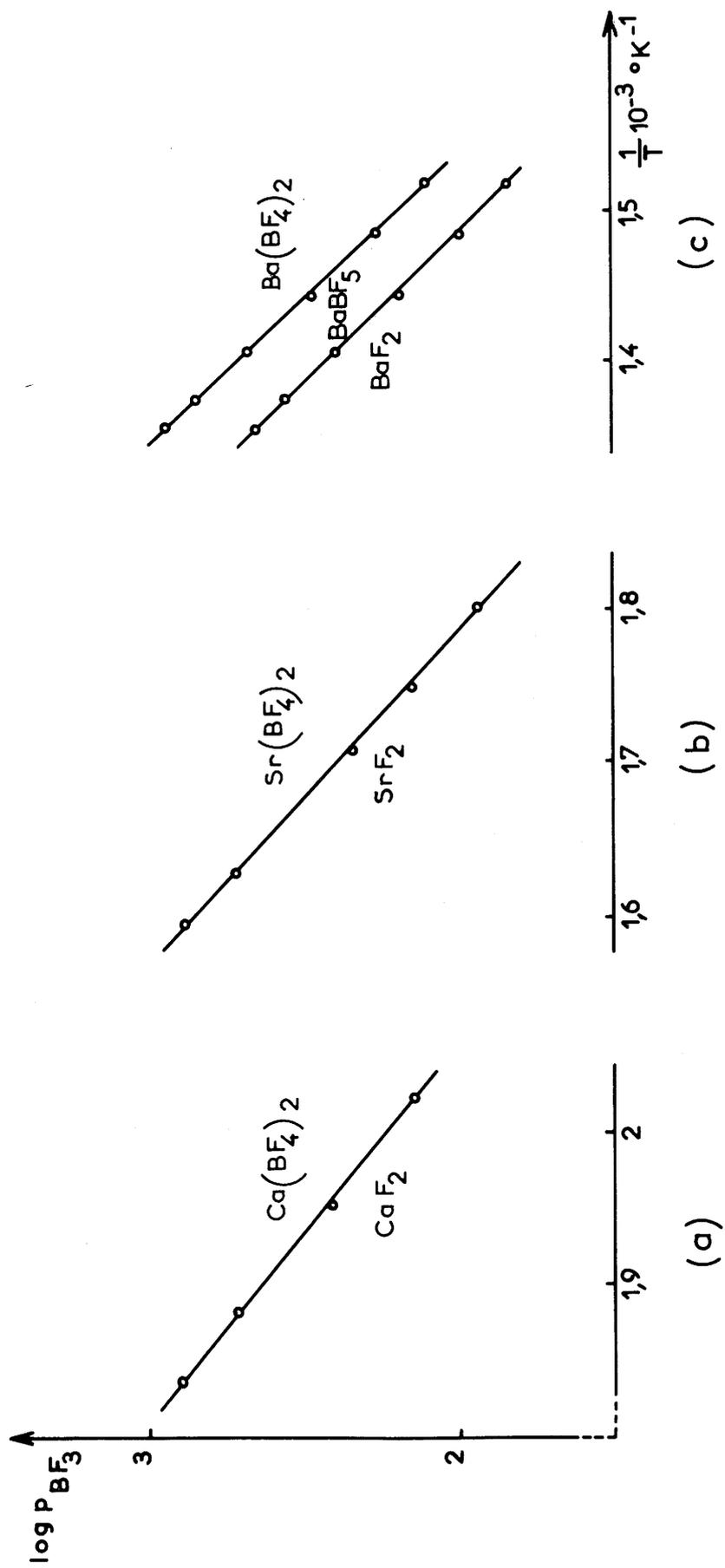


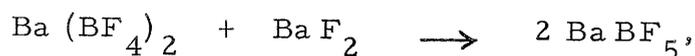
Fig. 5

Tableau V

Dissociation de $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ en $\text{CaF}_2$	$\log_{10} P(\text{mmHg}) = -\frac{4075}{T} + 10,38$	$\Delta H = 37 \pm 1 \text{ kcal}$ $\Delta S = 68,6 \pm 0,4 \text{ cal. } ^\circ\text{K}^{-1}$
Dissociation de $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ en $\text{SrF}_2$	$\log_{10} P(\text{mmHg}) = -\frac{4635}{T} + 10,27$	$\Delta H = 42 \pm 1 \text{ kcal}$ $\Delta S = 67,6 \pm 0,4 \text{ cal. } ^\circ\text{K}^{-1}$
Dissociation de $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$ en $\text{BaBF}_5$	$\log_{10} P(\text{mmHg}) = -\frac{5250}{T} + 10,07$	$\Delta H = 24,0 \pm 0,5 \text{ kcal}$ $\Delta S = 32,9 \pm 0,2 \text{ cal. } ^\circ\text{K}^{-1}$
Dissociation de $\text{BaBF}_5$ en $\text{BaF}_2$	$\log_{10} P(\text{mmHg}) = -\frac{5050}{T} + 9,50$	$\Delta H = 23,1 \pm 0,5 \text{ kcal}$ $\Delta S = 30,3 \pm 0,2 \text{ cal. } ^\circ\text{K}^{-1}$

	$\Delta G$ (kcal)
Ca (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- 37 + 68,6 . 10 <sup>-3</sup> T
Sr (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- 42 + 67,6 . 10 <sup>-3</sup> T
Ba (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- 47 + 63,2 . 10 <sup>-3</sup> T

Les énergies nécessaires à l'arrachement de chacune des deux molécules de BF<sub>3</sub> à Ba(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sont sensiblement identiques. On peut donc prévoir que la formation de BaBF<sub>5</sub> à partir du fluorure et du fluoborate :



correspondra à une enthalpie sensiblement nulle.

D) Formation de l'hémifluoborate de baryum à partir du fluorure et du fluoborate

Cette étude est réalisée par analyse thermique différentielle. Pour éviter la dissociation des phases solides en cours de réaction, nous opérons en enceinte fermée.

Un mélange équimoléculaire de fluoborate et de fluorure est introduit dans une bombe étanche dont la température est comparée à celle d'une substance inerte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> α) placée dans une bombe identique et soumise au même régime de chauffe (250°C par heure).

L'appareil utilisé a été mis au point en collaboration avec L. RABARDEL ; il comprend trois parties principales : la tête de mesure des températures T, deux creusets étanches ou bombes B, une enceinte

porte-creusets E. L'ensemble est placé dans un four vertical F dont le régime de chauffe est commandé par un régulateur à programme (fig. 6).

a) Tête de mesure des températures

La détection des transformations s'effectue au moyen de thermocouples en chromel-alumel, gainés et isolés de type "thermocoax". Ils sont au nombre de quatre : un couple de mesure de la température  $t_1$ , un couple de régulation  $t_2$  et deux couples en opposition servant à détecter les effets thermiques. Les quatre soudures correspondantes sont disposées aux sommets d'un carré et placées à la même hauteur au sein du four vertical.

b) Creusets étanches ou bombes

Les creusets sont en acier inoxydable. L'étanchéité est assurée par l'écrasement d'un joint de cuivre conique J sur une partie également conique. Une canne pyrométrique C permet de placer la soudeure du thermocouple différentiel au niveau de la substance, elle accroît la sensibilité des mesures (fig. 7).

c) Enceinte porte-creusets

Elle se compose d'une enveloppe de faible épaisseur en acier inoxydable dans laquelle a été coulée une masse de "béton réfractaire silico-alumineux" R. Celui-ci assure une température homogène dans l'enceinte. Des logements pratiqués dans le ciment permettent la mise en place des bombes et le passage des thermocouples.

Les thermogrammes révèlent un effet faiblement endothermique entre 280 et 320°C ; l'examen radiocristallographique des produits de réaction après trempes à diverses températures permet de l'attribuer

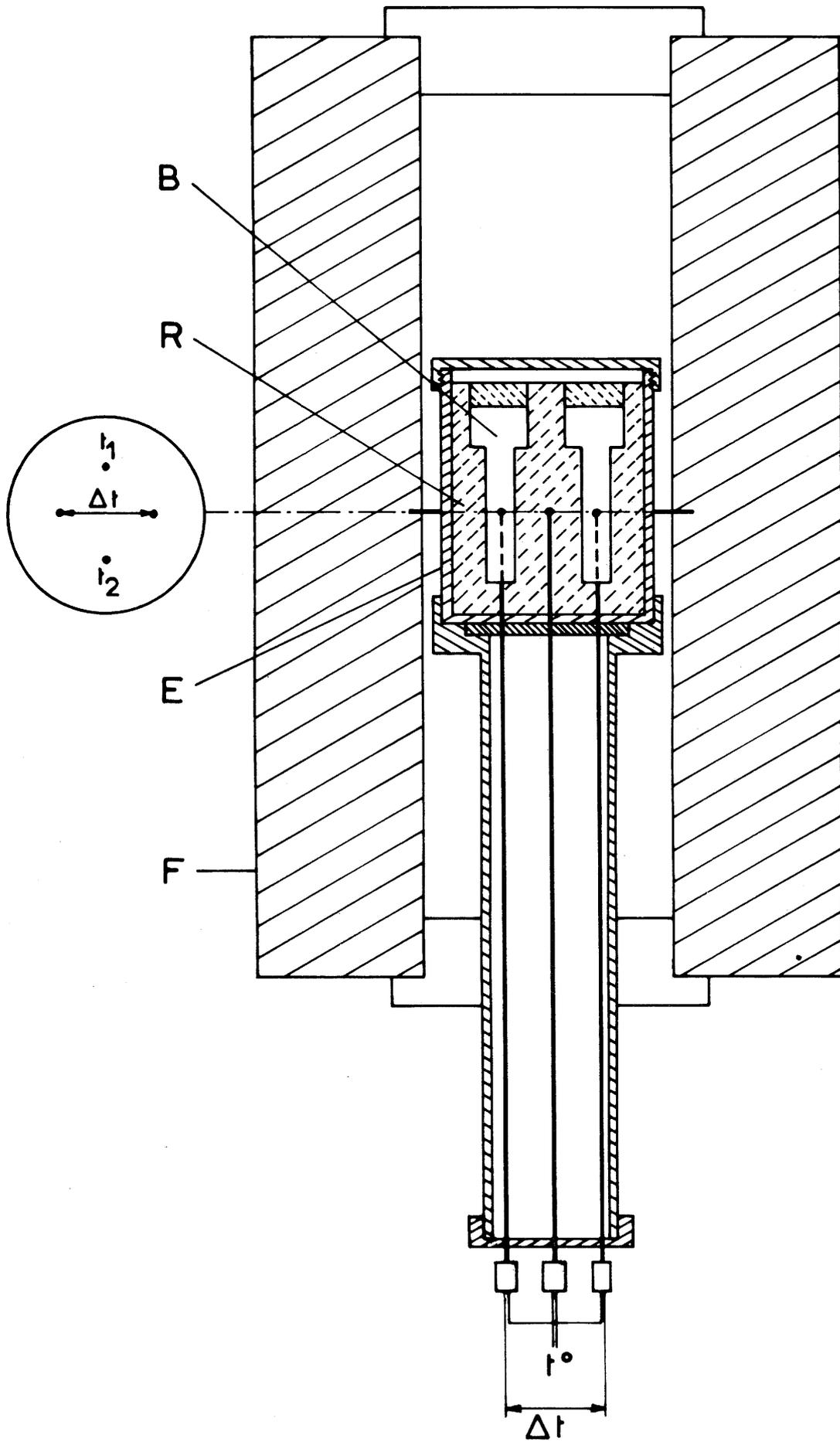
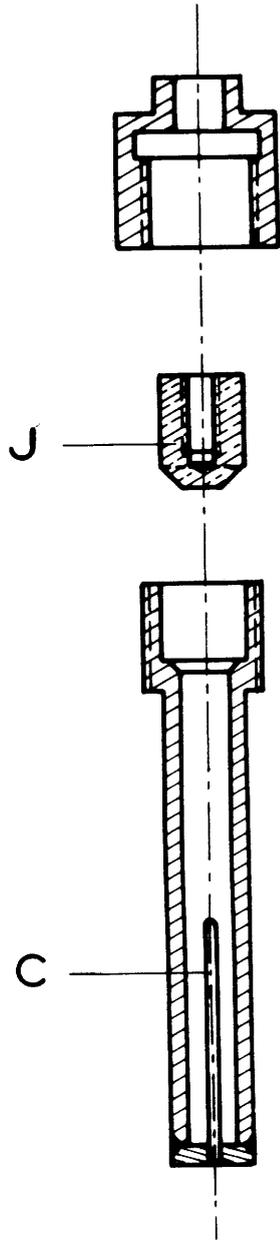


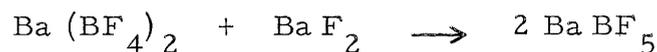
Fig. 6



Creuset étanche ou bombe

Fig. 7

à la formation de  $\text{BaBF}_5$  :



Un étalonnage réalisé à l'aide des enthalpies de fusion du plomb et du zinc, qui ont été relevées dans les tables de constantes, a permis la détermination de l'enthalpie de la réaction :

$$\Delta H_R = 0,7 \pm 0,3 \text{ kcal.}$$

Cette valeur est en bon accord avec celle déterminée à partir des enthalpies de dissociation de  $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$  et de  $\text{BaBF}_5$  :

$$\Delta H'_R = \Delta H_{\text{Ba}(\text{BF}_4)_2} - \Delta H_{\text{BaBF}_5}$$

$$\Delta H'_R = 0,9 \pm 1,0 \text{ kcal.}$$

#### E) Déterminations directes des enthalpies de formation des fluoroborates alcalino-terreux

Les enthalpies de dissociation des fluoroborates alcalino-terreux ont été calculées à partir de mesures tensiométriques isothermes. Afin de recouper nos résultats nous avons déterminé par une méthode calorimétrique les chaleurs de réaction de  $\text{BF}_3$  avec les fluorures  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  et  $\text{BaF}_2$ .

A température ordinaire, un volume connu de  $\text{BF}_3$  sous une pression d'une atmosphère (0,15 mole) est mis en contact dans un calorimètre avec un excès de fluorure (0,25 mole) en suspension dans du benzène (150 ml). Les quantités de chaleur dégagées sont rapportées aux quantités de  $\text{BF}_3$  effectivement fixées par le fluorure et ultérieurement déterminées par un dosage.

Un vase Dewar sert de calorimètre. Un montage de verre, collé par joint d'araldite au corps du calorimètre, comprend deux entrées latérales permettant l'introduction d'un thermomètre et d'un ajustage pour le trifluorure de bore. Un agitateur maintient le fluorure alcalino-terreux en suspension dans le benzène ; l'étanchéité est assurée par un joint de mercure (fig. 8).

Les valeurs des enthalpies de réaction de deux moles de  $\text{BF}_3$  avec les fluorures  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  et  $\text{BaF}_2$  ainsi mesurées sont respectivement égales à  $- 34 \pm 4$  kcal. ,  $- 38 \pm 4$  kcal. et  $- 48 \pm 4$  kcal. Malgré des marges d'erreurs relativement importantes, dues principalement à la faible réactivité de  $\text{BF}_3$  à température ordinaire, ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues à partir des études tensiométriques. Le tableau suivant permet de comparer les diverses valeurs des enthalpies de dissociation :

Déterminations	tensiométriques(kcal)	calorimétriques(kcal)
$\text{Ca}(\text{BF}_4)_2 \rightarrow \text{CaF}_2$	$37 \pm 1$	$34 \pm 4$
$\text{Sr}(\text{BF}_4)_2 \rightarrow \text{SrF}_2$	$42 \pm 1$	$39 \pm 4$
$\text{Ba}(\text{BF}_4)_2 \rightarrow \text{BaF}_2$	$47 \pm 1$	$48 \pm 4$

#### 4) Le système $\text{BaF}_2 - \text{BF}_3$ . L'hémifluoborate de baryum

Au cours de la dissociation du fluoborate de baryum, nous avons mis en évidence une nouvelle phase intermédiaire entre le fluo-

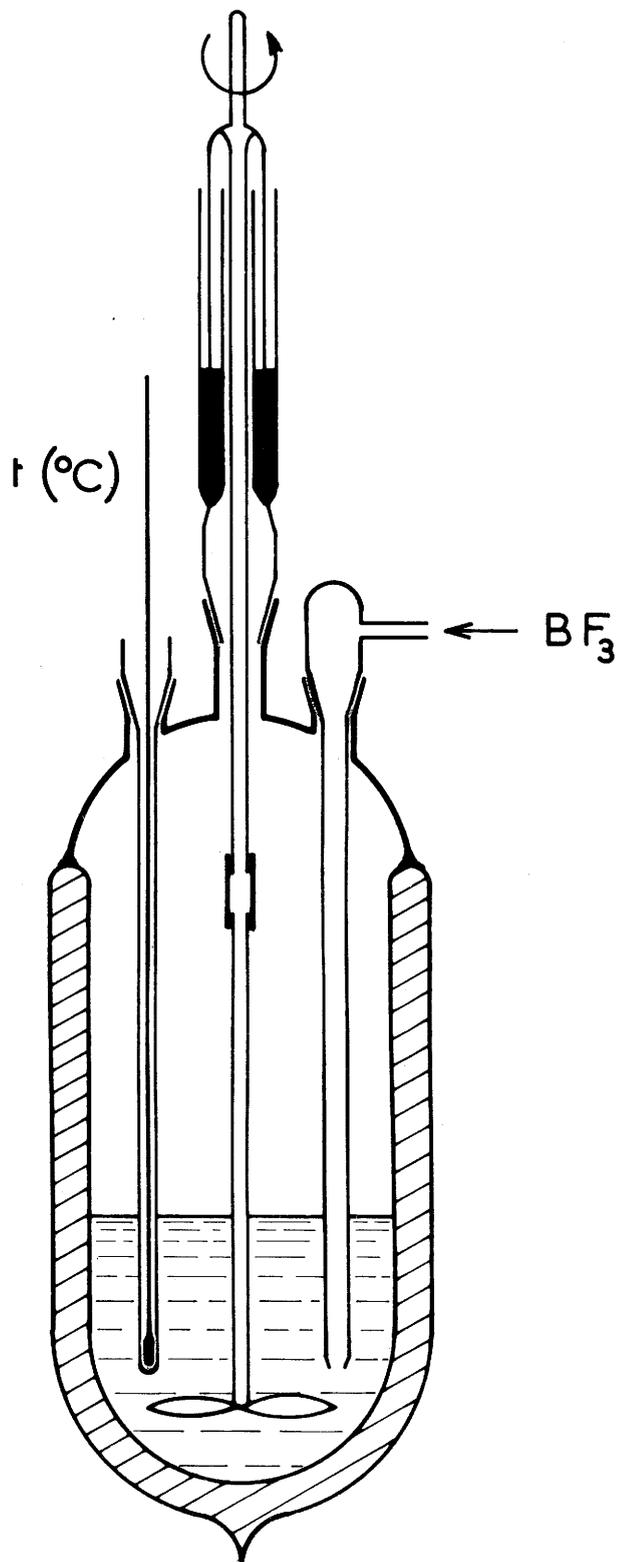


Fig. 8

rure et le fluoborate. Il nous a paru intéressant de confirmer ce résultat par une étude radiocristallographique du système  $\text{BaF}_2 - \text{BF}_3$ , réalisée pour une série d'échantillons homogènes de composition moléculaire  $0 < \frac{\text{BF}_3}{\text{BaF}_2} < 2$ .

La préparation des produits correspondants est effectuée dans un appareil analogue à celui représenté à la figure 1 et d'un volume égal à  $750 \text{ cm}^3$ . Un gramme de fluorure de baryum est placé en nacelle de fer doux. A température ordinaire, des quantités variables de  $\text{BF}_3$  sont introduites, elles sont repérées grâce à la pression P qui s'établit dans l'appareil. La température est portée à  $450^\circ\text{C}$ , puis elle est ramenée très lentement à  $20^\circ\text{C}$ .  $\text{BF}_3$  étant presque entièrement absorbé, la variation du rapport  $\frac{\text{BF}_3 \text{ fixé}}{\text{BaF}_2}$  en fonction de P est sensiblement linéaire (fig. 9). Cette méthode permet de préparer tous les mélanges de composition comprise entre le fluorure et le fluoborate purs.

$\text{BaF}_2$  et  $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$  ne sont jamais présents simultanément, la phase intermédiaire coexiste avec  $\text{BaF}_2$  seul pour  $0 < \frac{\text{BF}_3}{\text{BaF}_2} < 1$  et avec  $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$  seul pour  $1 < \frac{\text{BF}_3}{\text{BaF}_2} < 2$ . Une comparaison des raies individuelles les plus fortes dans les divers spectres montre que la nouvelle phase correspond effectivement au rapport  $\frac{\text{BF}_3}{\text{BaF}_2} = 1$  et que sa composition globale est donc bien  $\text{BaBF}_5$  (fig. 10).

$\text{BaBF}_5$  est obtenu pur par action de  $\text{BaF}_2$  sur  $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$  en quantités équimoléculaires. Le fluorure et le fluoborate sont desséchés sous vide à  $200^\circ\text{C}$  pendant 3 heures, puis broyés finement et tamisés. Ils sont ensuite mélangés en proportions stoechiométriques et pastillés. Les pastilles sont introduites dans une bombe identique à celles utilisées précédemment (fig. 7). La température est alors portée à  $450^\circ\text{C}$  pendant 6 heures. La bombe est ensuite refroidie lentement. Il n'y a aucune surpression gazeuse et la réaction  $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2 + \text{BaF}_2 \longrightarrow 2 \text{BaBF}_5$

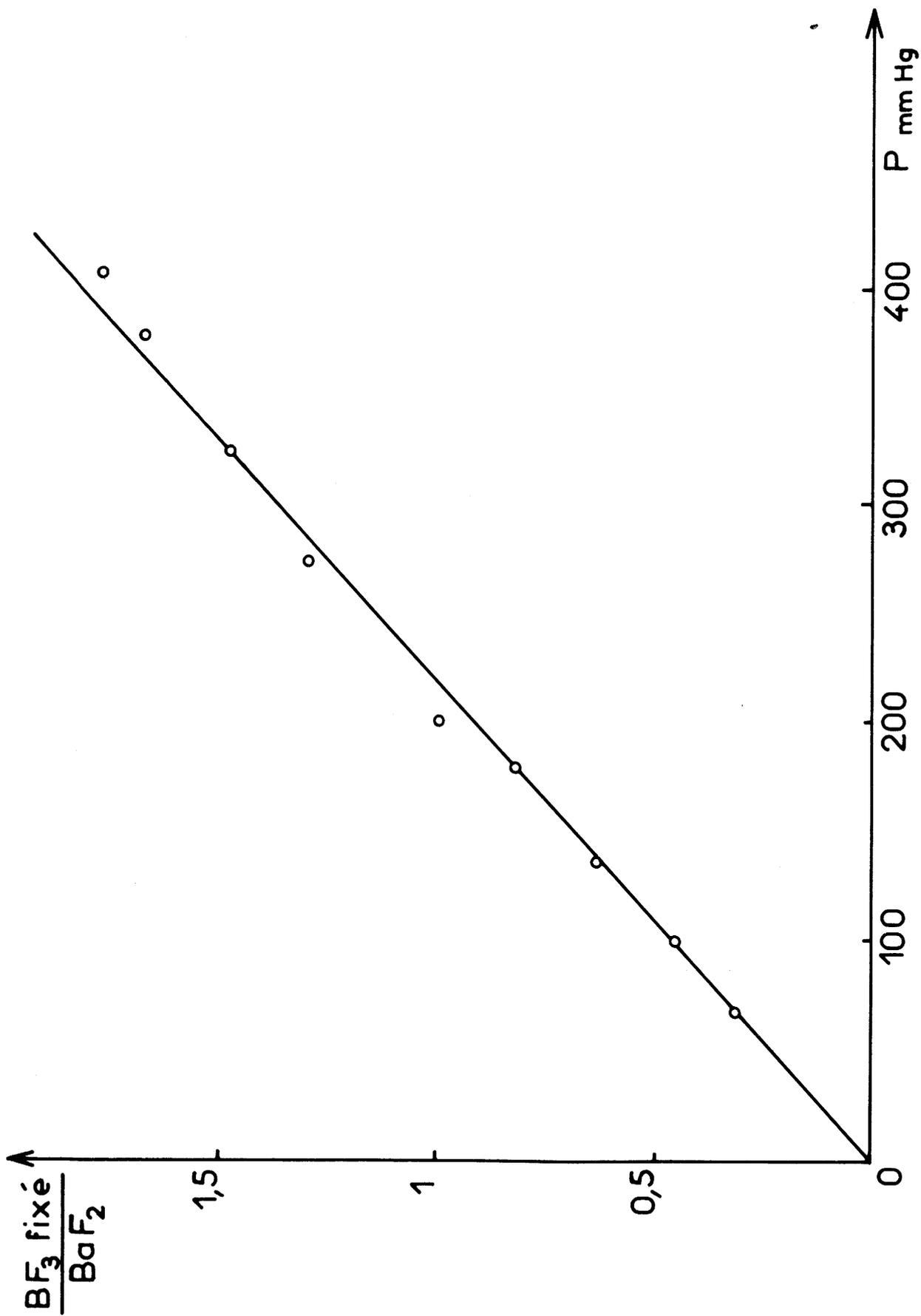


Fig. 9

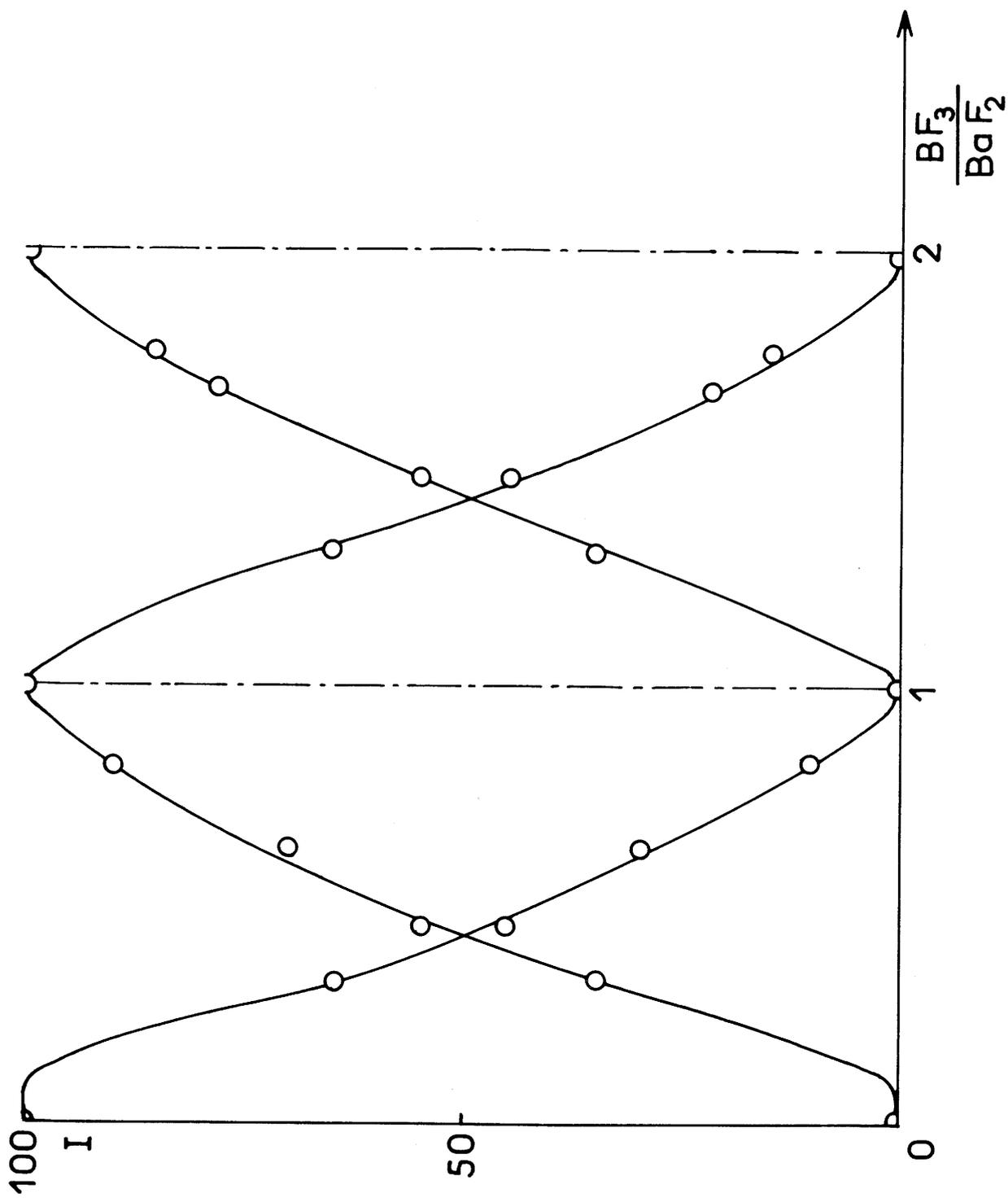


Fig. 10

est totale.

Le spectre Debye-Scherrer de  $\text{BaBF}_5$  a été indexé dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 13,41 \pm 0,06 \text{ \AA} \\ b &= 8,47 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ c &= 6,89 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad (\text{Tableau VI}) \end{aligned}$$

La densité déterminée expérimentalement ( $d_{\text{exp.}} = 4,12 \pm 0,05$ ) entraîne 8 motifs par maille ( $d_{\text{calc.}} = 4,13$ ).

Une étude comparée des spectres d'absorption infra-rouge de  $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$  et de  $\text{BaBF}_5$  a été réalisée pour des fréquences comprises entre 300 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La tableau VII illustre les résultats obtenus.

Tableau VII

	$\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$	$\text{BaBF}_5$
$\nu_4 \text{ cm}^{-1}$	525	535
$\nu_1 \text{ cm}^{-1}$	765	775
$\nu_3 \text{ cm}^{-1}$	1 100	( 1 010 1 170
$\nu_1 + \nu_4 \text{ cm}^{-1}$	1 300	1 310

La figure 11 permet de comparer les spectres de  $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$  et de  $\text{BaBF}_5$ . Leur analogie montre que  $\text{BaBF}_5$  contient des groupements  $\text{BF}_4^-$  analogues à ceux des fluoborates. L'éclatement de la bande  $\nu_3$  en deux bandes à 1 010 et 1 170  $\text{cm}^{-1}$  résulte vraisemblablement d'une mo-

Tableau VI

Ba B F <sub>5</sub>							
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
8,4	8,470	0 1 0	15	1,990	1,986	3 1 3	25
4,25	4,235	0 2 0	70	1,950	1,946	5 3 0	16
3,96	3,953	3 1 0	60	1,934	{ 1,938 1,933	2 4 1 2 2 3	15
3,32	{ 3,352 3,337	4 0 0 1 0 2	95	1,914	{ 1,916 1,914	7 0 0 3 4 0	12
3,22	3,191	0 1 2	100	1,863	1,869	7 1 0	15
3,08	{ 3,104 3,074 3,064	1 1 2 3 2 0 2 0 2	65	1,842	{ 1,844 1,840	3 4 1 3 2 3	30
2,83	{ 2,840 2,823	4 1 1 0 3 0	12	1,788	{ 1,790 1,788	4 4 0 1 4 2	7
2,62	{ 2,621 2,613	1 2 2 0 3 1	19	1,755	1,752	6 3 0	8
2,48	2,483	2 2 2	27	1,667	1,668	2 0 4	10
2,38	2,387	3 3 0	17	1,635	{ 1,637 1,633	2 1 4 1 5 1	6
2,250	2,256	3 3 1	45	1,610	{ 1,613 1,607	5 2 3 3 0 4	5
2,160	{ 2,161 2,160 2,155	6 1 0 4 3 0 1 3 2	96	1,591	{ 1,596 1,589	0 2 4 4 4 2	5
2,112	{ 2,118 2,116	0 4 0 5 0 2	90	1,551	1,552	2 2 4	5
				1,521	1,516	2 4 3	4

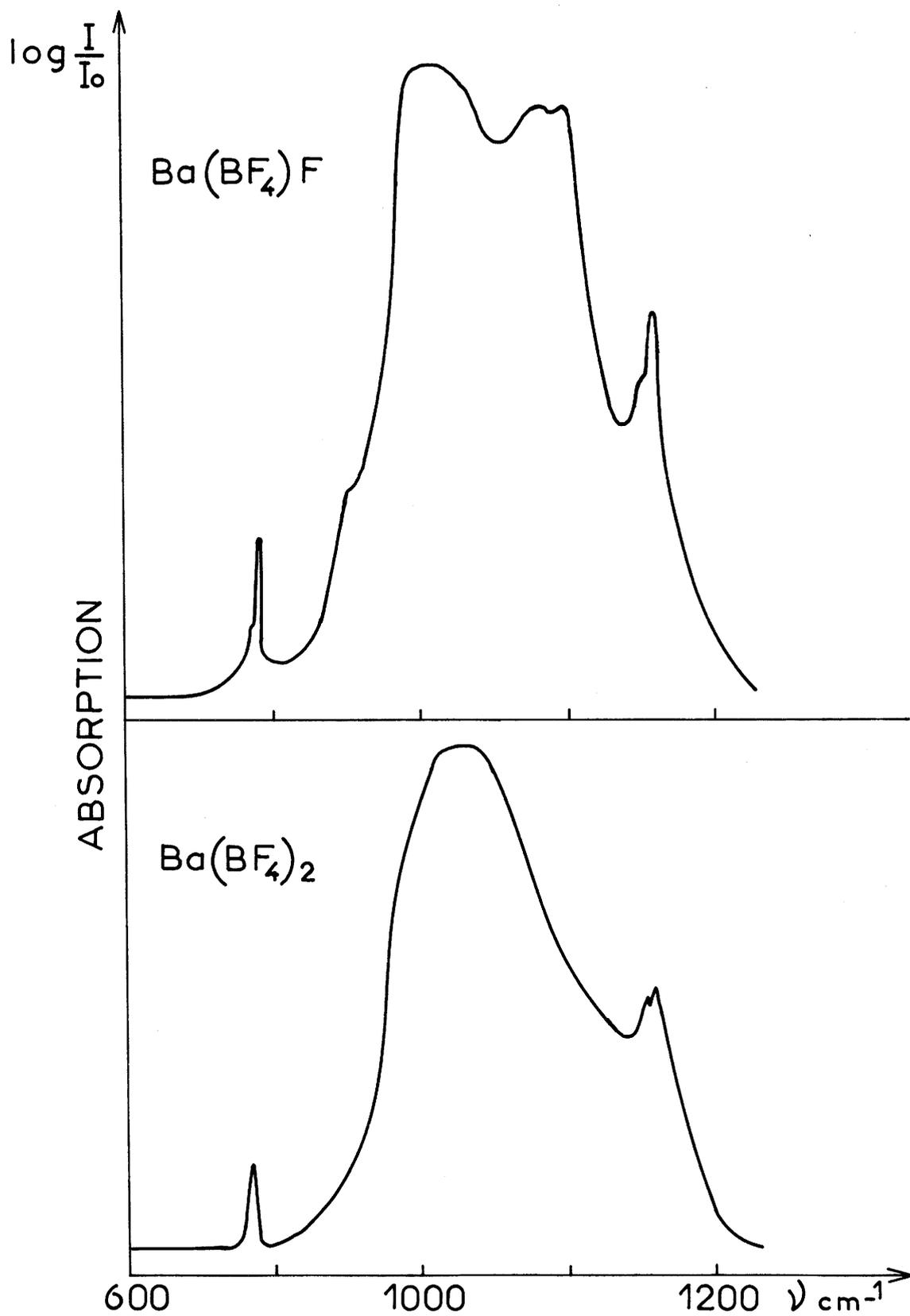


Fig. 11

dification du champ cristallin, la diminution du nombre d'ions  $\text{BF}_4^-$  entraînant un abaissement de leur symétrie.

Il paraît donc raisonnable de considérer  $\text{BaBF}_5$  comme un hémifluoborate de formule structurale  $\text{Ba}(\text{BF}_4)\text{F}$ , dans lequel les ions fluoborates alterneraient avec les ions fluorures.

#### 5) Action de $\text{BF}_3$ sur les deux variétés allotropiques de $\text{PbF}_2$ .

##### Le système $\text{PbF}_2 - \text{BF}_3$

Le comportement du fluoborate de baryum se distinguant de celui de ses homologues du calcium et du strontium il nous a paru intéressant d'étendre cette étude au système  $\text{PbF}_2 - \text{BF}_3$ . Le rayon ionique du plomb divalent ( $r_{\text{Pb}^{2+}} = 1,21 \text{ \AA}$  dans la classification de PAULING pour la coordinence 6) est en effet intermédiaire entre celui du strontium ( $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,13 \text{ \AA}$ ) et celui du baryum ( $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,35 \text{ \AA}$ ).

Plusieurs auteurs antérieurs ont signalé l'existence de fluoborates de plomb hydratés. H. FUNK et F. BINDER annonçaient la formation d'un composé  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2, \text{PbF}_2, 5\text{H}_2\text{O}$  par action d'une solution d'acide fluoborique sur le carbonate de plomb (11). Par une méthode analogue, E. WILKE-DORFURT et G. BALZ obtenaient un composé  $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$  (7).

Contrairement aux fluorures alcalino-terreux, le fluorure de plomb existe sous deux formes allotropiques : une phase  $\alpha$  orthorhombique de type  $\text{PbCl}_2$  et une phase  $\beta$  cubique de type  $\text{CaF}_2$ . La transformation :  $\text{PbF}_2 \alpha \longrightarrow \text{PbF}_2 \beta$  n'est pas réversible. Les auteurs antérieurs étant en désaccord sur la température de transformation  $\alpha \longrightarrow \beta$ , (12, 13), nous l'avons déterminée par ATD ; elle est de  $350 \pm 5^\circ\text{C}$ .

Nous avons entrepris une étude systématique de l'action de  $\text{BF}_3$  à pression inférieure ou égale à 1 atmosphère sur les deux variétés  $\alpha$  et  $\beta$  de  $\text{PbF}_2$ . La variété  $\alpha$  de  $\text{PbF}_2$  est obtenue par précipitation à

partir de solutions de nitrate de plomb et de fluorure de sodium.

#### A) Identification des phases obtenues

Des quantités croissantes de  $\text{BF}_3$  sont mises en contact avec un gramme de chacune des variétés  $\alpha$  et  $\beta$ . A  $300^\circ\text{C}$  l'équilibre est atteint au bout de quelques heures, à  $350^\circ\text{C}$  au bout d'une heure environ. Les quantités de  $\text{BF}_3$  fixées sont déterminées par pesée. La réaction a lieu dans un tube en acier 18/8 Mo; la nacelle utilisée est en fer doux (fig. 1). Les phases obtenues sont identifiées par voie radiocristallographique.

##### a) Action de $\text{BF}_3$ sur $\text{PbF}_2 \alpha$

L'étude a naturellement été effectuée à température inférieure à celle de la transformation  $\text{PbF}_2 \alpha \rightarrow \text{PbF}_2 \beta$  ( $t < 350^\circ\text{C}$ ).

Les quantités de  $\text{BF}_3$  fixées par  $\text{PbF}_2 \alpha$  correspondent à un rapport moléculaire  $\frac{\text{BF}_3}{\text{PbF}_2}$  au plus égal à 0,50. L'examen des spectres Debye-Scherrer obtenus pour les divers rapports  $r = \frac{\text{BF}_3 \text{ fixé}}{\text{PbF}_2}$  permet de conclure à la présence de deux phases nouvelles dont les compositions répondent aux valeurs 0,25 et 0,50 (fig. 12). Les phases correspondantes s'expriment selon les formules dualistiques  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3$  et  $2 \text{PbF}_2, \text{BF}_3$ . Nous affecterons la phase  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3$  de la notation  $\alpha$  pour la distinguer d'une variété allotropique obtenue ultérieurement à partir de  $\text{PbF}_2 \beta$ .

On obtient  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \alpha$  non seulement par action de  $\text{BF}_3$  sur  $\text{PbF}_2 \alpha$ , mais également par action de  $\text{PbF}_2 \alpha$  sur la phase  $2\text{PbF}_2, \text{BF}_3$ .

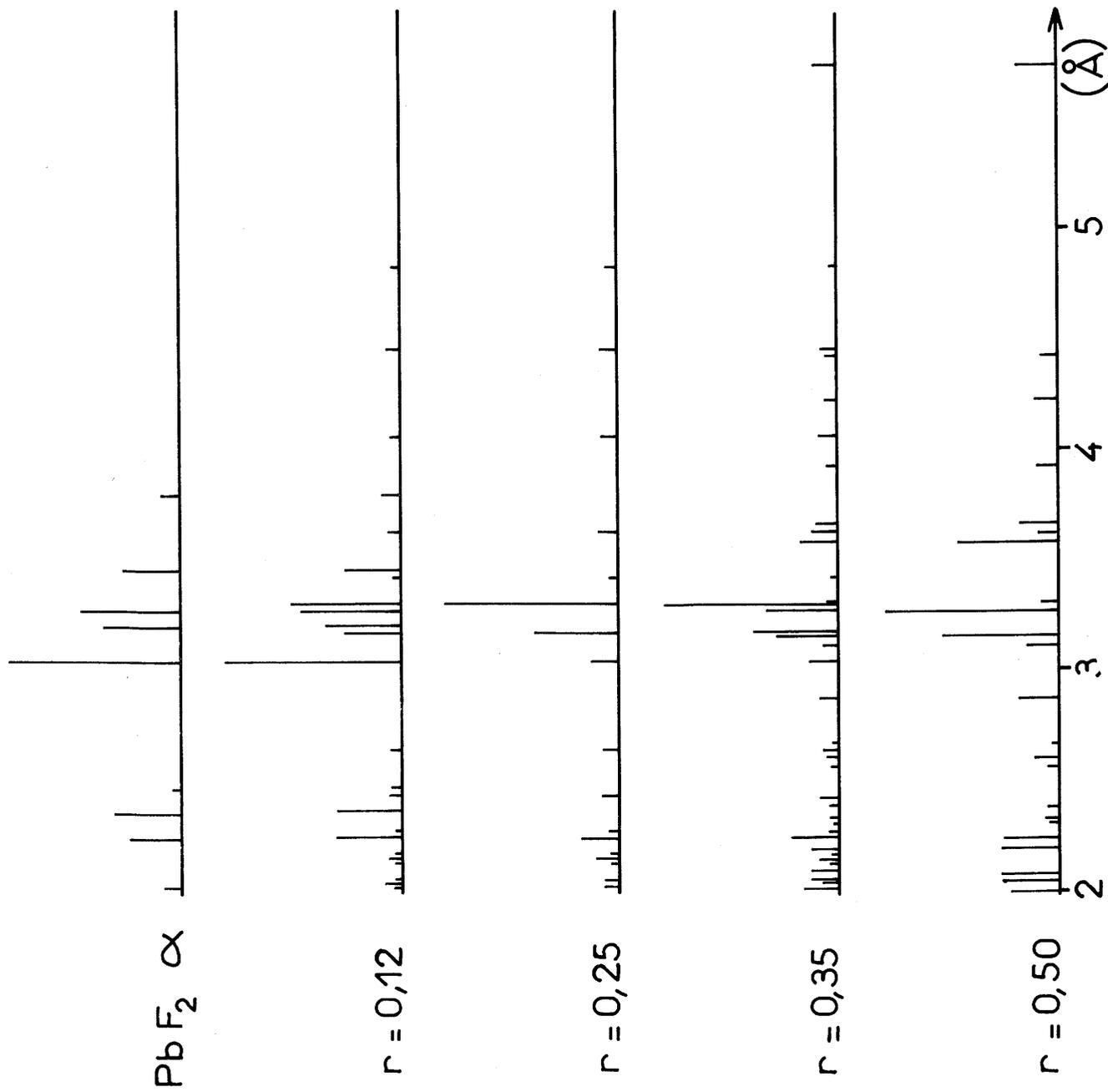


FIG.12

b) Action de  $\text{BF}_3$  sur  $\text{PbF}_2 \beta$

Nous avons fait agir des quantités croissantes de  $\text{BF}_3$  sur  $\text{PbF}_2 \beta$  dans les mêmes conditions expérimentales, mais à température toujours supérieure à  $300^\circ\text{C}$ .

Pour un rapport moléculaire  $\frac{\text{BF}_3 \text{ fixé}}{\text{PbF}_2}$  compris entre 0 et 0,25 une nouvelle phase apparaît à côté de  $\text{PbF}_2 \beta$  (fig. 13). C'est la seule phase présente pour le rapport  $\frac{\text{BF}_3}{\text{PbF}_2} = 0,25$ . Nous l'appellerons  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \beta$  pour la distinguer de  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \alpha$  qui possède la même composition, mais présente un spectre Debye-Scherrer très différent. Pour un rapport moléculaire compris entre 0,25 et 0,50 nous observons la coexistence des deux phases  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \alpha$  et  $2 \text{PbF}_2, \text{BF}_3$ ; ces phases sont donc identiques à celles obtenues pour les mêmes compositions à partir de  $\text{PbF}_2 \alpha$ .

Le tableau VIII donne les dépouillements des spectres de poudre des nouvelles phases préparées.

Le tableau IX résume les résultats obtenus.

B) Dissociation thermique des diverses phases du système  $\text{PbF}_2 - \text{BF}_3$

Les réactions de formation des fluoborates de plomb sont réversibles.

La dissociation de la phase  $2 \text{PbF}_2, \text{BF}_3$  donne naissance dans tout le domaine de température exploré, c'est-à-dire de  $250$  à  $500^\circ\text{C}$ , à  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \alpha$ .

La dissociation de  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \alpha$ , aussi bien que celle de  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \beta$ , donne naissance à toute température à  $\text{PbF}_2 \beta$ .

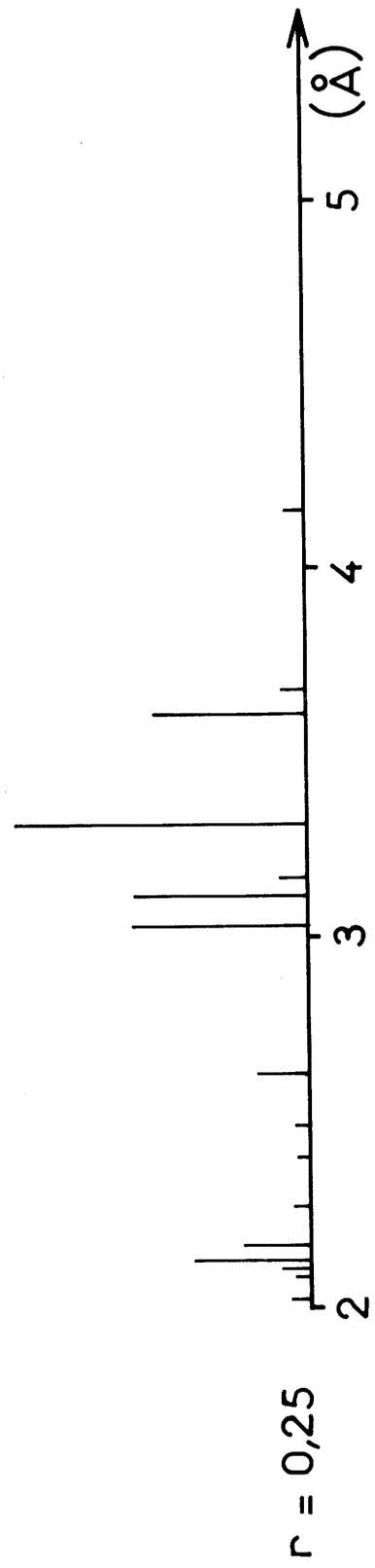
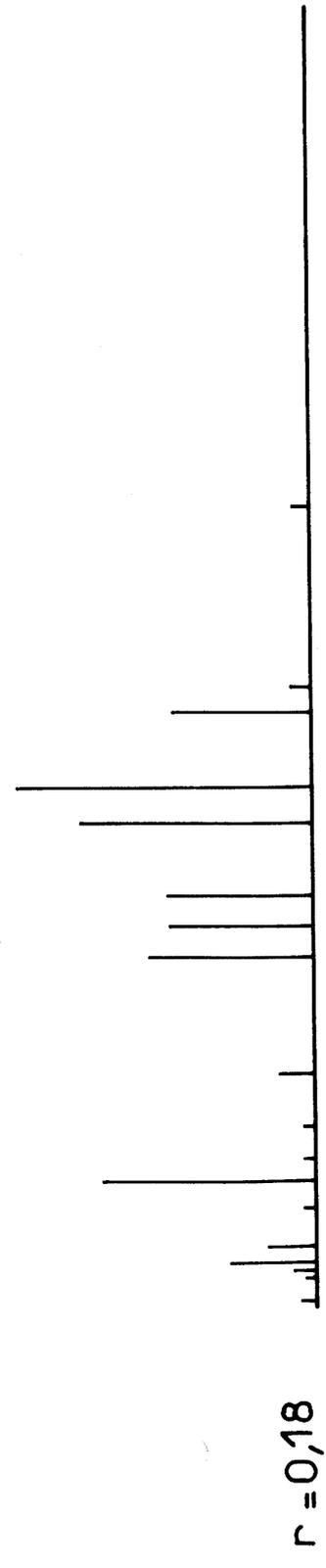
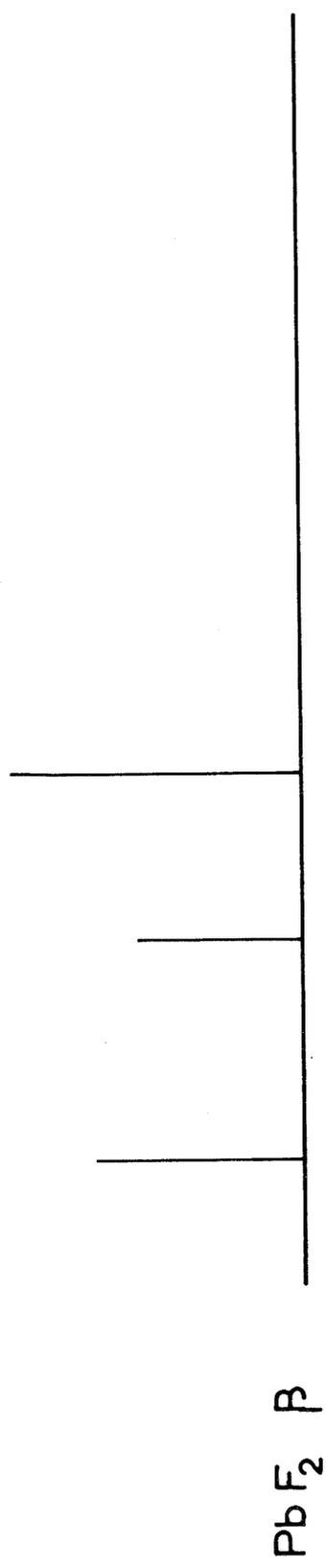


Fig. 13

Tableau VIII

4 PbF <sub>2</sub> , BF <sub>3</sub> <sup>α</sup>		2 PbF <sub>2</sub> , BF <sub>3</sub>		4 PbF <sub>2</sub> , BF <sub>3</sub> <sup>β</sup>	
d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>
9,7	17	9,2	37	6,2	22
6,2	3	5,75	23	4,16	5
4,83	6	4,42	8	3,67	7
4,45	10	4,22	13	3,61	52
4,05	10	3,92	13	3,31	100
3,62	11	3,66	24	3,16	10
3,41	5	3,61	12	3,11	60
3,29	100	3,57	58	3,03	60
3,16	49	3,30	11	2,63	17
3,03	19	3,26	100	2,49	6
2,63	10	3,15	66	2,41	4
2,42	11	3,10	50	2,271	6
2,260	7	2,86	25	2,167	22
2,226	23	2,66	5	2,131	40
2,160	5	2,60	15	2,100	11
2,134	13	2,56	8	2,078	4
2,105	5	2,37	7	2,017	7
2,033	8	2,325	9	1,895	22
2,003	9	2,305	8	1,839	15
1,925	24	2,240	33	1,795	17
1,853	32	2,184	35	1,763	34
1,793	8	2,067	35	1,743	25
1,760	7	2,041	35	1,658	4
1,740	2	2,005	30	1,624	4
1,647	8	1,974	8	1,563	4
1,585	5	1,940	13	1,549	7
1,545	6	1,889	5		
1,520	4	1,865	11		
		1,853	7		
		1,838	38		
		1,794	16		
		1,779	18		
		1,752	15		
		1,717	14		
		1,658	11		
		1,570	8		
		1,520	12		

Tableau IX

$\frac{\text{BF}_3}{\text{PbF}_2} = r$	$0 < r < 0,25$	$0,25 < r < 0,50$
$\text{PbF}_2 \alpha$ $t < 350^\circ\text{C}$	$\text{PbF}_2 \alpha +$ $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \alpha$	$4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \alpha$ $+ 2 \text{PbF}_2, \text{BF}_3$
$\text{PbF}_2 \beta$ $t > 300^\circ\text{C}$	$\text{PbF}_2 \beta +$ $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \beta$	$4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \alpha$ $+ 2 \text{PbF}_2, \text{BF}_3$

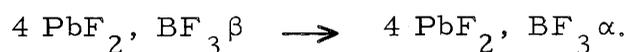
Nous avons étudié les conditions de transformation allotropique des variétés  $\alpha$  et  $\beta$  du composé  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3$ . Il peut paraître surprenant en effet que dans le domaine de température que nous avons envisagé ( $t > 300^\circ\text{C}$ ) l'action de  $\text{BF}_3$  sur  $\text{PbF}_2 \beta$  mène à  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \beta$  pour un rapport  $\frac{\text{BF}_3}{\text{PbF}_2}$  inférieur ou égal à 0,25, mais que, dès ce rapport dépassé, nous aboutissons à un mélange de  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \alpha$  et de  $2 \text{PbF}_2, \text{BF}_3$ ; la présence d'une seconde phase solide ne saurait évidemment expliquer la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$ .

L'expérience montre que, si la phase  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \alpha$  est placée en enceinte fermée, dans des conditions de pression et de température telles qu'elle subit une perte relativement sensible de  $\text{BF}_3$  elle fait place lors du refroidissement à  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \beta$ . Cette transformation s'explique par la formation de  $\text{PbF}_2 \beta$  par dissociation,  $\text{PbF}_2 \beta$  se recombinaison alors à  $\text{BF}_3$  pour donner naissance à  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \beta$ .

Par contre lorsque dans nos conditions expérimentales le composé  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \beta$  est chauffé en présence d'un léger excès de  $\text{BF}_3$ , il se transforme au refroidissement en  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \alpha$ , l'excès de  $\text{BF}_3$  étant fixé sous forme de  $2 \text{PbF}_2, \text{BF}_3$ . La variété  $\beta$  est donc métastable par rapport à la variété  $\alpha$ , pourvu bien entendu que sa dissociation soit entravée.

Deux phénomènes se font ainsi concurrence dans le domaine de composition proche de  $\frac{\text{BF}_3}{\text{PbF}_2} = 0,25$  :

- a) la dissociation de  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \alpha$  ou  $\beta$  qui donne naissance à  $\text{PbF}_2 \beta$  avec recombinaison en  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \beta$
- b) la transformation allotropique

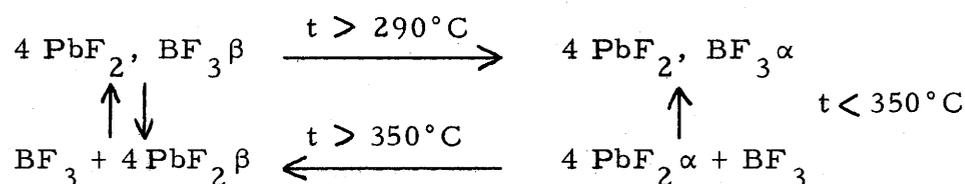


La nature de la phase obtenue dépend des vitesses respectives de ces diverses réactions dans les conditions de pression et de

température envisagées.

L'expérience montre que le point de transformation  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \beta \rightarrow 4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \alpha$  se place aux environs de  $290^\circ\text{C}$ .

Le schéma suivant permet de condenser ces résultats :



Lors de l'action de  $\text{BF}_3$  sur  $\text{PbF}_2 \beta$ , tant que le rapport  $\frac{\text{BF}_3}{\text{PbF}_2 \beta}$  est inférieur à une valeur proche de 0,25, la vitesse de dissociation en  $\text{PbF}_2 \beta$  et  $\text{BF}_3$  et de recombinaison en  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \beta$  est supérieure à la vitesse de transformation  $\beta \rightarrow \alpha$ . Pour un rapport  $\frac{\text{BF}_3}{\text{PbF}_2}$  plus élevé c'est le phénomène opposé qui se produit à température supérieure à  $290^\circ\text{C}$ .

La transformation de  $\text{PbF}_2 \alpha$  en  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \alpha$  sans apparition de  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \beta$  s'explique par les températures peu élevées auxquelles cette réaction est effectuée, températures auxquelles la dissociation de  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \alpha$  en  $\text{PbF}_2 \beta$  et  $\text{BF}_3$  est négligeable.

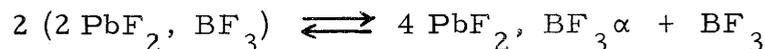
### C) Equilibres de dissociation

Les diagrammes d'équilibre ont été établis par tensiométrie isotherme selon le mode opératoire décrit précédemment.

Les équilibres sont monovariants.

a) Dissociation de la phase  $2 \text{PbF}_2, \text{BF}_3$ 

L'étude de dissociation thermique met en évidence un palier de pression correspondant à la formation de  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3^\alpha$  :



La figure 14 représente la variation du logarithme de la pression de  $\text{BF}_3$  à l'équilibre en fonction de l'inverse de la température absolue. La courbe obtenue est sensiblement une droite d'équation :

$$\log p = - \frac{6186}{T} + 12,59$$

$p$  étant exprimée en mmHg et  $T$  en degrés K.

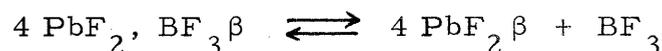
L'enthalpie et l'entropie correspondant à l'équation de dissociation ci-dessus ont été calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine :

$$\Delta H = 28,4 \pm 0,5 \text{ kcal.}$$

$$\Delta S = 44,4 \pm 0,2 \text{ cal. } ^\circ\text{K}^{-1}$$

b) Dissociation de la phase  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3^\beta$ 

La dissociation isotherme de  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3^\beta$  conduit à la formation de  $\text{PbF}_2^\beta$  :



La variation du logarithme de la pression de  $\text{BF}_3$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  est également linéaire, elle correspond à l'équation :

$$\log p = - \frac{5875}{T} + 10,82$$

( $p$  en mmHg et  $T$  en  $^\circ\text{K}$ ).

La figure 15 représente les équilibres de dissociation.

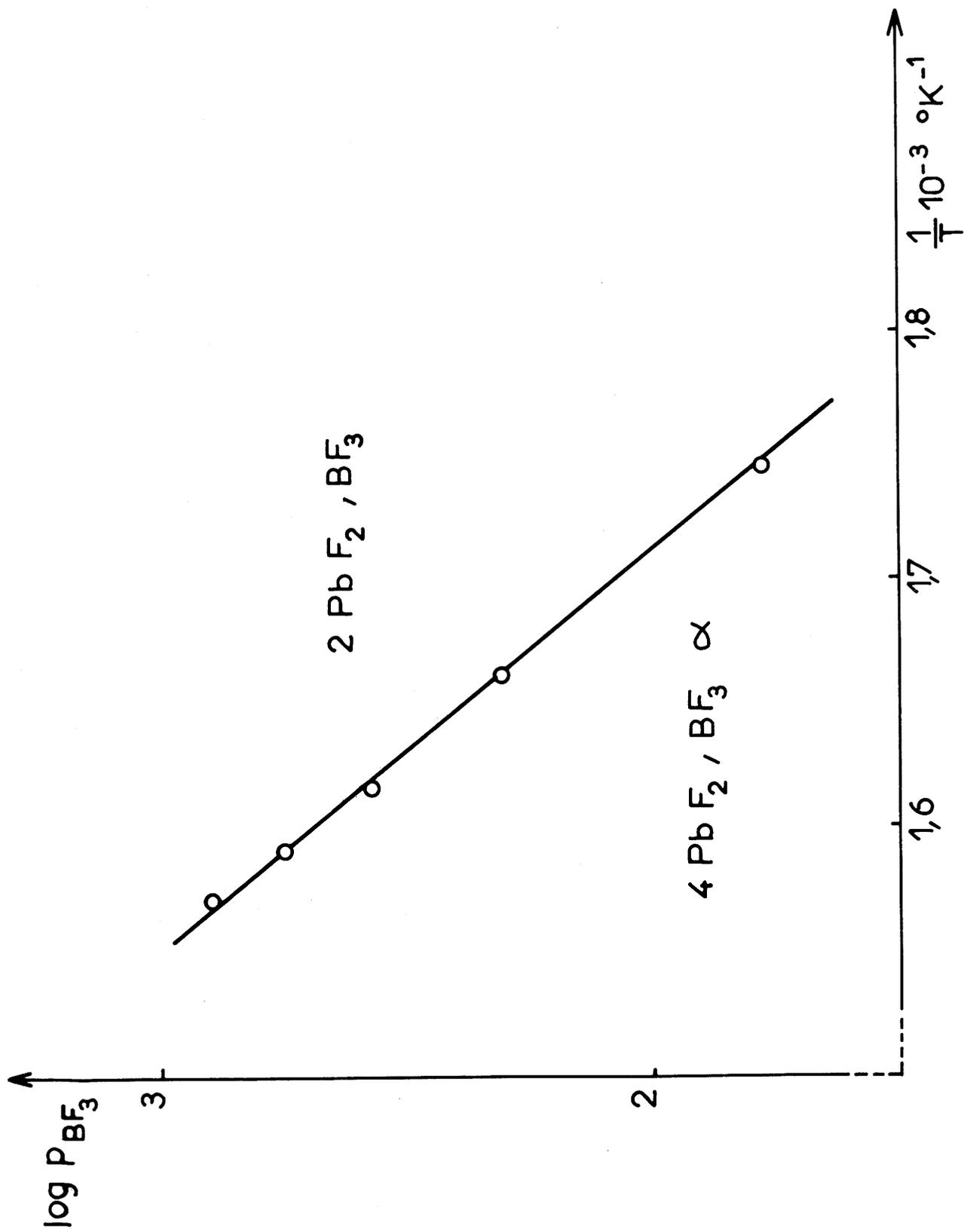


Fig. 14

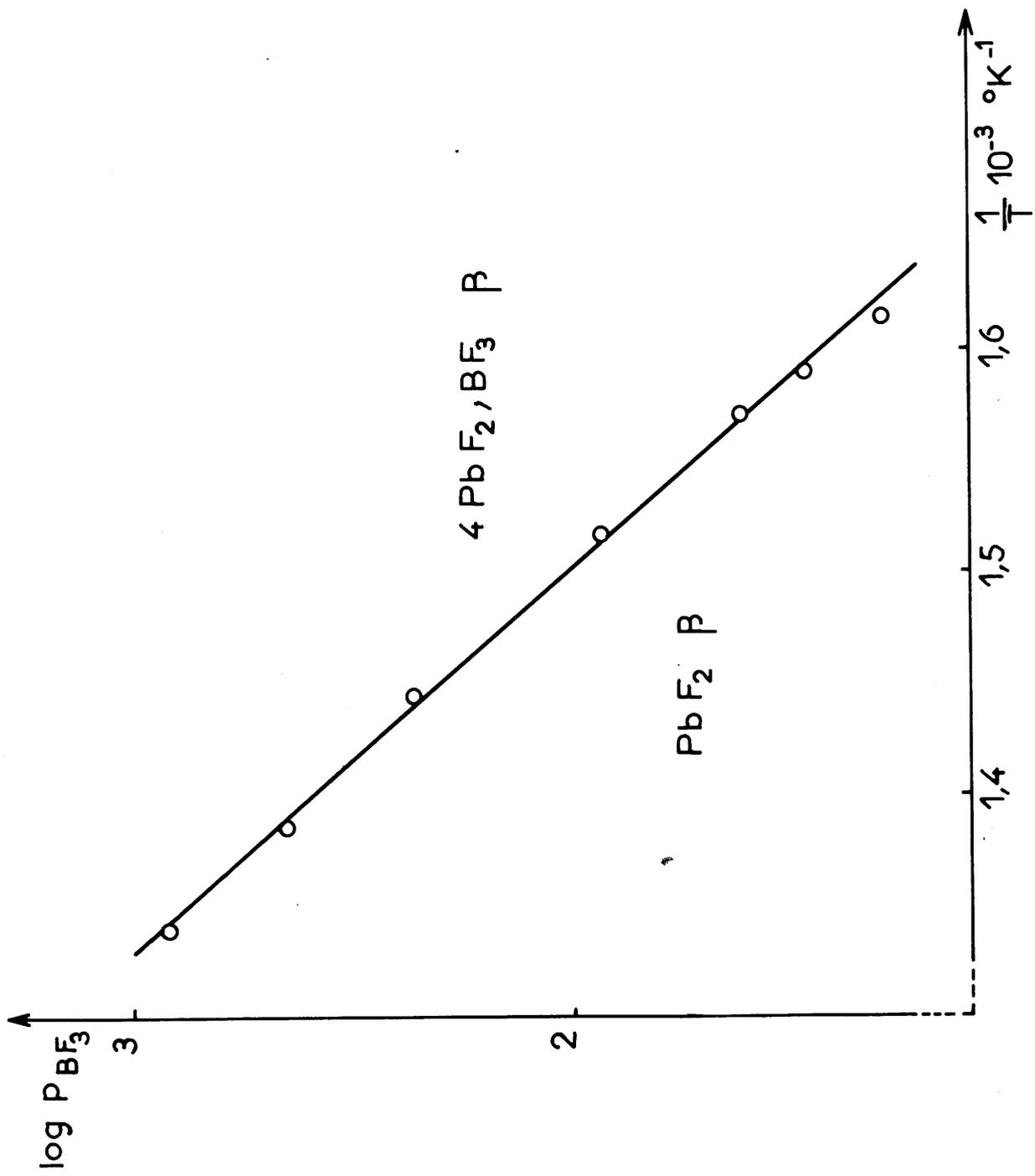


Fig. 15

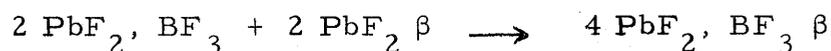
L'enthalpie et l'entropie de dissociation sont les suivantes :

$$\Delta H = 26,9 \pm 0,5 \text{ kcal.}$$

$$\Delta S = 36,3 \pm 0,2 \text{ cal. } ^\circ\text{K}^{-1}$$

Les enthalpies correspondant à la libération d'une mole de  $\text{BF}_3$  à partir des phases  $2 \text{PbF}_2, \text{BF}_3$  et  $4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \beta$  sont sensiblement du même ordre, remarque que nous avons déjà faite précédemment à propos de  $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$  et de  $\text{Ba}(\text{BF}_4)\text{F}$ .

L'étude de la réaction :



par analyse thermique différentielle suivant la méthode décrite précédemment ne met effectivement en évidence qu'une faible absorption de chaleur entre 270 et 300°C :

$$\Delta H = 0,55 \pm 0,25 \text{ kcal.}$$

Le résultat obtenu est en accord avec la valeur calculée à partir des enthalpies de dissociation précédentes :

$$\Delta H = 0,7 \pm 1,0 \text{ kcal.}$$

#### D) Caractères physiques

Les phases obtenues ne sont pas hygroscopiques.

Les densités expérimentales sont les suivantes :

$$d_{4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \alpha} = 6,77 \pm 0,04$$

$$d_{2 \text{PbF}_2, \text{BF}_3} = 6,13 \pm 0,04$$

$$d_{4 \text{PbF}_2, \text{BF}_3 \beta} = 6,70 \pm 0,04$$

Les trois nouvelles phases ont fait l'objet d'une étude par spectrométrie infra-rouge. Le spectre de  $2\text{PbF}_2, \text{BF}_3$  laisse apparaître toutes les bandes caractéristiques attribuées par J. A. A. KETELAAR et R. L. FULTON au groupement  $\text{BF}_4^-$  (10) : une bande de déformation dégénérée  $\nu_4 = 525 \text{ cm}^{-1}$ , une bande de valence symétrique  $\nu_1 = 775 \text{ cm}^{-1}$ , une bande de valence dégénérée  $\nu_3$  vers  $1060 \text{ cm}^{-1}$  et une bande correspondant à la combinaison de  $\nu_1$  et de  $\nu_4$  :  $\nu_1 + \nu_4 = 1295 \text{ cm}^{-1}$ ; La bande  $\nu_3$  éclate en deux parties correspondant à  $1020$  et  $1100 \text{ cm}^{-1}$ ; nous avons fait la même observation pour le spectre de  $\text{Ba}(\text{BF}_4)\text{F}$ , attribuant cet éclatement à une dissymétrie du réseau. Comme pour les fluoborates alcalins (10) et alcalino-terreux la bande  $\nu_1$  de valence symétrique qui devrait être active seulement dans le spectre Raman l'est également dans le spectre d'absorption infra-rouge par suite d'un effet de cristal.

Les spectres des variétés  $\alpha$  et  $\beta$  de  $4\text{PbF}_2, \text{BF}_3$  sont analogues. Il ne diffèrent de celui de  $2\text{PbF}_2, \text{BF}_3$  que par l'absence de la bande de valence symétrique  $\nu_1$  (fig. 16). Nous en déduisons que  $4\text{PbF}_2, \text{BF}_3$   $\alpha$  et  $\beta$  contiennent des groupements  $\text{BF}_4^-$  dont la symétrie est un peu perturbée ; cette disparition de la bande  $\nu_1$  a déjà été observée par J. A. A. KETELAAR et R. L. FULTON sur le spectre de  $\text{KBF}_4$  dans une matrice de  $\text{KBr}$  (10).

L'étude des spectres d'absorption infra-rouge permet donc d'attribuer aux phases  $4\text{PbF}_2, \text{BF}_3$  et à  $2\text{PbF}_2, \text{BF}_3$  les formules structurales  $\text{Pb}_4(\text{BF}_4)\text{F}_7$  et  $\text{Pb}_2(\text{BF}_4)\text{F}_3$ .

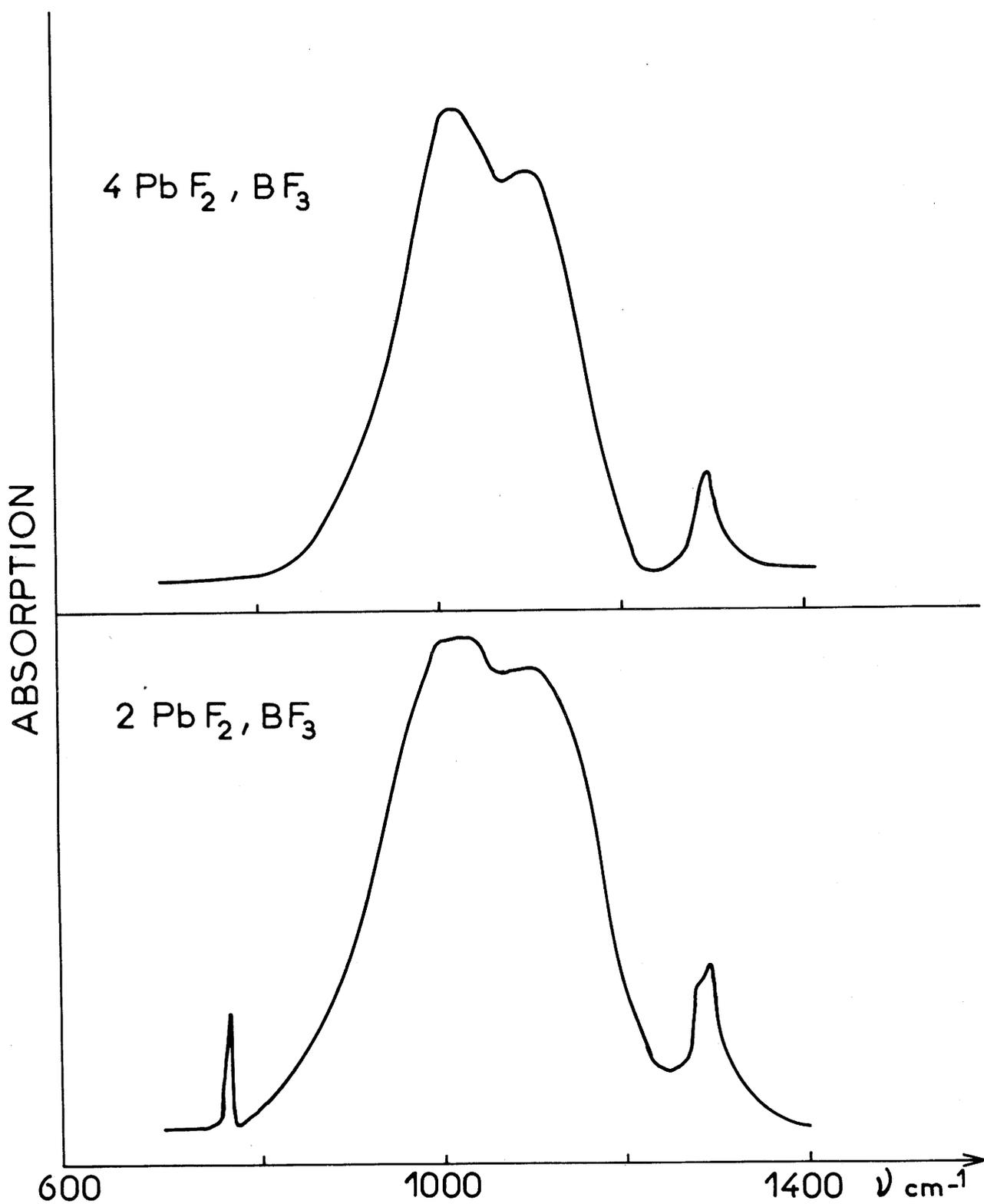


Fig. 16

Trois fluoborates alcalino-terreux ont ainsi été isolés par action soit de  $\text{BF}_3$  soit de l'éthérate correspondant sur le fluorure. Les fluoborates alcalino-terreux subissent une dissociation thermique réversible ; l'équilibre est monovariant. Au cours de la thermolyse du fluoborate de baryum nous avons mis en évidence un hémifluoborate de formule  $\text{Ba}(\text{BF}_4)\text{F}$  intermédiaire entre  $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$  et  $\text{BaF}_2$ . Les domaines d'existence des fluoborates et de l'hémifluoborate ont été déterminés au sein d'un diagramme pression-température. Les enthalpies et entropies de dissociation ont été déterminées. Les fluoborates alcalino-terreux sont d'autant plus stables que le rayon ionique du cation est plus élevé. Les spectres de diffraction X des quatre nouvelles phases ont été indexés dans le système orthorhombique à partir des spectres de poudre ; les fluoborates de calcium et de strontium sont isotypes.

L'étude systématique de l'action de  $\text{BF}_3$  sur les deux variétés allotropiques  $\alpha$  et  $\beta$  de  $\text{PbF}_2$  a permis de mettre en évidence trois phases inédites : deux variétés allotropiques d'un composé  $\text{Pb}_4(\text{BF}_4)\text{F}_7$  obtenues respectivement à partir de  $\text{PbF}_2 \alpha$  et de  $\text{PbF}_2 \beta$  et une phase  $\text{Pb}_2(\text{BF}_4)\text{F}_3$ . Les conditions d'existence de ces diverses phases ont été précisées grâce à une étude minutieuse de leurs interconversions. Les données relatives aux équilibres de dissociation ont été déterminées.

Bien que la proximité des rayons ioniques du strontium, du baryum et du plomb divalent permettait d'espérer l'apparition de composés similaires, les phases obtenues dans les systèmes  $\text{SrF}_2 - \text{BF}_3$ ,  $\text{BaF}_2 - \text{BF}_3$  et  $\text{PbF}_2, \text{BF}_3$  diffèrent donc totalement, tout au moins pour des pressions de  $\text{BF}_3$  inférieures à une atmosphère. Ce résultat est à rapprocher de la structure électronique particulière de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$ .

### III

#### LES SYSTEMES $MF_2 - AlF_3$ (M = Ca, Sr, Ba)

La proximité du bore et de l'aluminium nous a amené à étendre ce travail aux systèmes contenant simultanément l'aluminium, le fluor et un élément alcalino-terreux.

Les systèmes  $CaF_2 - AlF_3$ ,  $SrF_2 - AlF_3$  et  $BaF_2 - AlF_3$  n'étaient pas connus en effet jusqu'ici. Seul avait été signalé un composé hydraté, l'évigtokite, de formule  $2 CaF_2, AlF_3, 2 H_2O$ , qui existe à l'état naturel.

#### 1) Préparation du fluorure d'aluminium

Le fluorure d'aluminium utilisé est préparé par action du gaz fluorhydrique sur le chlorure d'aluminium fraîchement sublimé ; ce dernier étant très hydrolysable, les manipulations préalables sont faites en boîte sèche. L'appareil utilisé est représenté par la figure 17. Les canalisations de HF sont en cuivre, les joints des vannes et de la flasque en téflon, le tube laboratoire en inconel. Une quinzaine de grammes de  $AlCl_3$  placés dans une nacelle en or sont introduits dans l'appareil sous courant d'azote "R" préalablement desséché. La fluoration

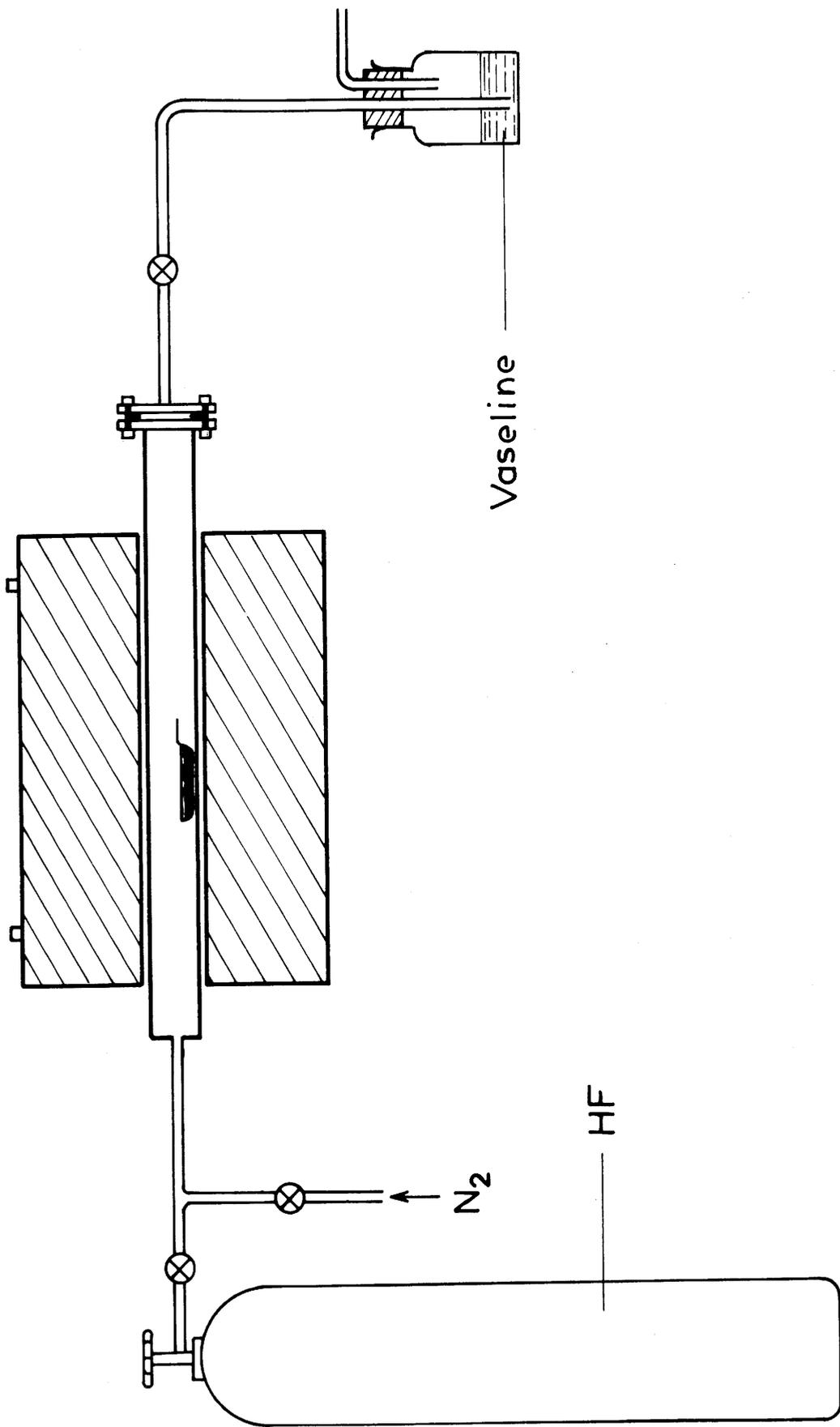


Fig. 17

est effectuée à 150°C pendant 48 heures. Le chlorure qui n'a pas réagi est éliminé par sublimation à 300°C.

Le produit obtenu est dosé par calcination modérée (au bain de sable) en présence d'acide sulfurique concentré :



La variation de poids donne le taux d'aluminium dans le produit de départ. Le fluorure d'aluminium préparé titre 99,3%.

## 2) Techniques expérimentales

Les mélanges de fluorure d'aluminium et de fluorure alcalino-terreux sont broyés, puis pastillés sous une pression de 3 tonnes. cm<sup>-2</sup>. Les réactions sont terminées après 15 heures de chauffe à 700°C. Les produits obtenus ont été soumis à des séries de recuits de 48 heures, suivis de trempes, à des températures comprises entre 500 et 1 000°C.

A ces températures, le fluorure d'aluminium présente une volatilité appréciable ; il est donc indispensable d'opérer en vase clos. Nous avons eu recours à des tubes de cuivre scellés au chalumeau oxyacétylénique.

## 3) Le système CaF<sub>2</sub> - AlF<sub>3</sub>

Une étude radiocristallographique effectuée sur les divers échantillons obtenus n'a permis de mettre en évidence qu'un seul composé, qui correspondrait à un rapport molaire  $r = \frac{\text{CaF}_2}{\text{AlF}_3}$  égal à 1 :

$\text{CaAlF}_5$  ; celui-ci existe sous deux formes allotropiques que nous appellerons  $\text{CaAlF}_5 \alpha$  et  $\text{CaAlF}_5 \beta$  (fig. 18 et 19).

L'analyse thermique différentielle révèle l'existence de deux pics réversibles à  $820 \pm 10^\circ\text{C}$  et  $850 \pm 10^\circ\text{C}$ . Le premier correspond à la transformation réversible  $\text{CaAlF}_5 \alpha \rightleftharpoons \text{CaAlF}_5 \beta$ , le second à la fusion de la variété  $\beta$ .

#### A) La phase $\text{CaAlF}_5 \alpha$

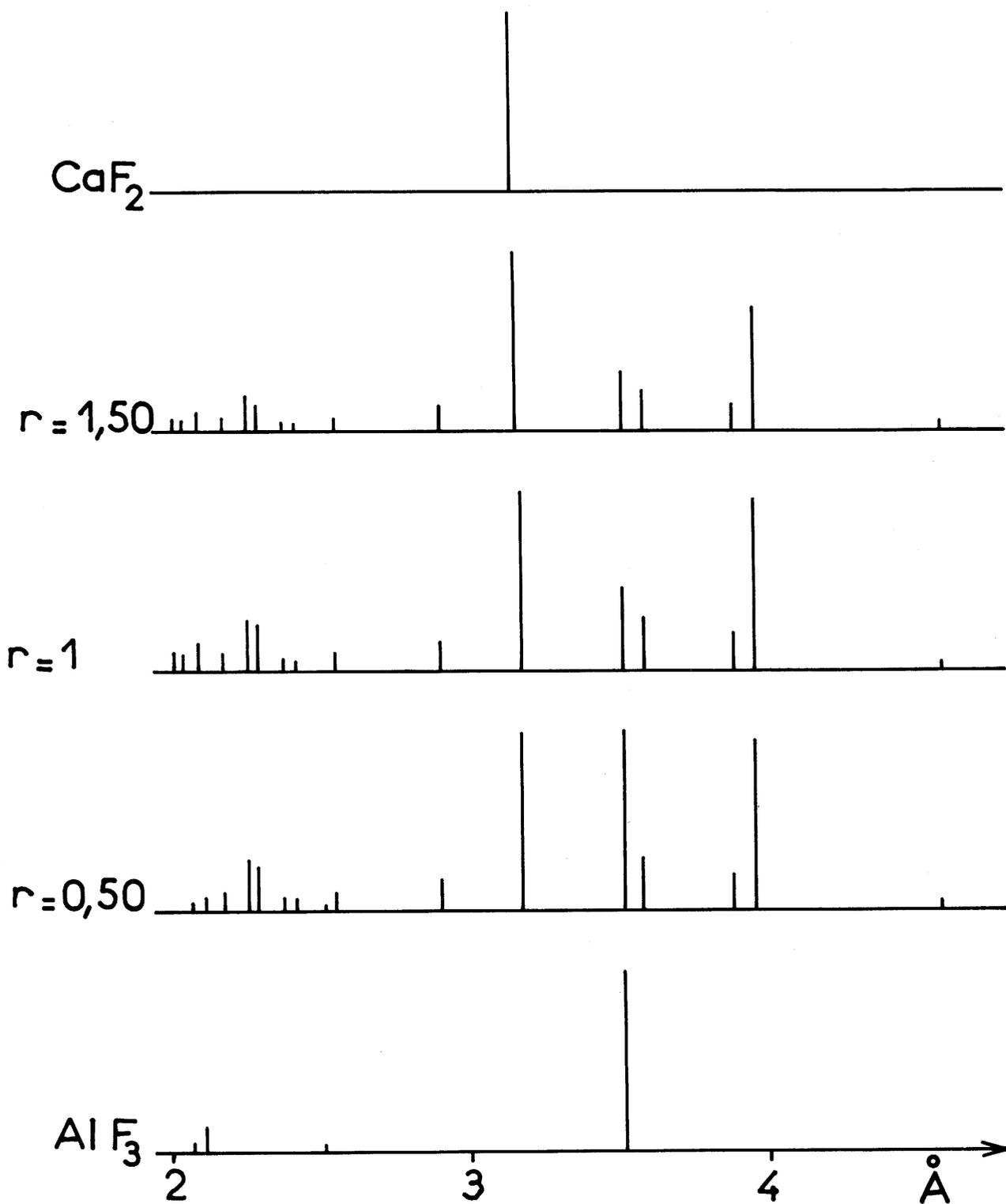
Le spectre Debye-Scherrer a été indexé dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 11,81 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ b &= 9,16 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 6,35 \pm 0,01 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le tableau X donne le dépouillement du spectre et l'indexation correspondante. La densité mesurée ( $d_{\text{exp.}} = 3,09 \pm 0,04$ ) impose huit motifs  $\text{CaAlF}_5 \alpha$  par maille ( $d_{\text{calc.}} = 3,13$ ).

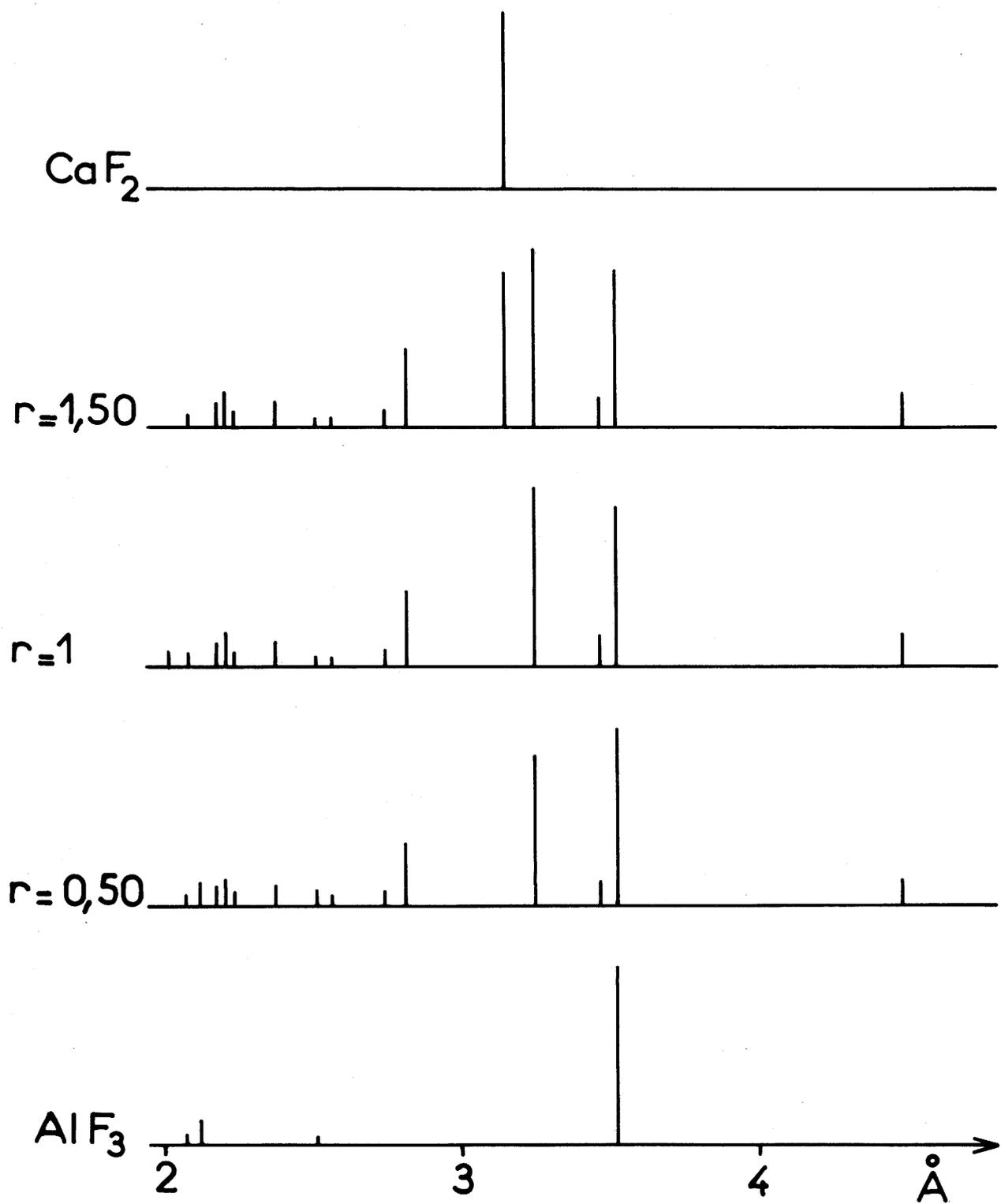
#### B) La phase $\text{CaAlF}_5 \beta$

L'étude du spectre X de  $\text{CaAlF}_5 \beta$  a permis de constater l'isotypie de cette phase et du fluoferrite  $\text{CaFeF}_5$ , de symétrie orthorhombique, que nous avons étudié ultérieurement. Grâce à cette remarque, le spectre Debye-Scherrer a été indexé à l'aide des paramètres suivants :



Le système CaF<sub>2</sub> - AlF<sub>3</sub> à 700 °C

Fig. 18



Le système  $\text{CaF}_2 - \text{AlF}_3$  à  $840^\circ\text{C}$

Fig. 19

Tableau X

CaAlF <sub>5</sub> α			
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
4,58	4,580	0 2 0	6
3,95	3,937	3 0 0	95
3,88	3,910	2 1 1	21
3,58	3,616	3 1 0	30
3,51	3,543	1 2 1	46
3,17	3,175	0 0 2	100
2,90	2,907	1 1 2	16
2,55	2,548	1 2 2	9
2,42	2,413	3 3 0	4
2,38	{ 2,387	2 2 2	6
	{ 2,386	3 1 2	
2,291	{ 2,290	0 4 0	24
	{ 2,287	5 1 0	
2,259	2,255	3 3 1	27
2,174	2,175	3 2 2	8
2,088	2,083	1 0 3	15
2,036	2,032	1 1 3	7
2,009	2,013	4 3 1	10
1,972	1,969	6 0 0	29
1,952	1,955	4 2 2	8
1,886	1,889	3 4 1	16
1,833	{ 1,835	1 4 2	35
	{ 1,832	0 5 0	
1,771	{ 1,772	2 4 2	14
	{ 1,741	1 5 1	
1,742	{ 1,740	4 4 1	5
	{ 1,740	0 3 3	
1,676	{ 1,679	3 4 2	18
	{ 1,673	6 0 2	
1,605	{ 1,607	3 5 1	10
	{ 1,605	7 1 1	
1,587	{ 1,587	0 0 4	13
	{ 1,587	0 5 2	
1,535	{ 1,536	7 2 1	4
	{ 1,533	2 0 4	
1,510	1,511	4 5 1	3

$$\begin{aligned}
 a &= 20,04 \pm 0,03 \text{ \AA} \\
 b &= 7,31 \pm 0,01 \text{ \AA} \\
 c &= 9,81 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad (\text{tableau XI})
 \end{aligned}$$

La densité mesurée ( $d_{\text{exp.}} = 2,96 \pm 0,04$ ) implique 16 motifs  $\text{CaAlF}_5$  par maille ( $d_{\text{calc.}} = 3,00$ ).

Les raies de diffraction obéissent aux règles d'existence :

$$\begin{array}{ll}
 h k l & h + k = 2n \\
 0 0 l & l = 2n
 \end{array}$$

qui entraînent comme pour  $\text{CaFeF}_5$  le groupe d'espace :  $C 222_1, D_2^5$ .

Les paramètres de  $\text{CaAlF}_5 \beta$  sont nettement inférieurs à ceux de  $\text{CaFeF}_5$  ( $a = 20,57 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,58 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,02 \text{ \AA}$ ), propriété qu'explique sans nul doute le rayon ionique moins élevé de  $\text{Al}^{3+}$ .

#### 4) Le système $\text{SrF}_2 - \text{AlF}_3$

Une étude radiocristallographique des divers échantillons a permis la mise en évidence de deux phases correspondant aux rapports molaires  $\frac{\text{SrF}_2}{\text{AlF}_3}$  1 et 2. Nous les formulerons donc :  $\text{SrAlF}_5$  et  $\text{Sr}_2\text{AlF}_7$  (fig. 20). Les températures de fusion des deux nouveaux composés ont été déterminées par A. T. D. :

$$\begin{array}{ll}
 T_{\text{SrAlF}_5} & : \quad 870 \pm 10^\circ \text{C} \\
 T_{\text{Sr}_2\text{AlF}_7} & : \quad 860 \pm 10^\circ \text{C}
 \end{array}$$

Tableau XI

CaAlF <sub>5</sub> β			
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
4,47	4,462	4 0 1	19
3,51	3,505	4 0 2	87
3,46	{ 3,477	3 1 2	17
	{ 3,434	2 2 0	
3,24	3,241	2 2 1	100
2,81	2,813	2 2 2	42
2,74	{ 2,738	4 0 3	8
	{ 2,725	3 1 3	
2,56	2,572	7 1 1	4
2,505	2,505	8 0 0	4
2,369	2,368	2 2 3	14
2,231	{ 2,231	8 0 2	8
	{ 2,229	3 3 1	
2,203	{ 2,203	6 2 2	18
	{ 2,203	4 0 4	
2,170	2,169	1 3 2	14
2,080	2,081	9 1 1	7
2,013	2,011	5 1 4	9
1,991	1,989	8 0 3	48
1,879	1,876	3 3 3	2
1,829	{ 1,828	0 4 0	33
	{ 1,827	4 0 5	
1,804	1,805	7 1 4	2
1,766	1,768	11 1 0	11
1,740	1,740	11 1 1	32
1,691	1,691	4 4 1	5
1,672	{ 1,673	3 3 4	2
	{ 1,670	12 0 0	
1,653	1,654	10 2 2	9
1,621	{ 1,621	9 3 1	31
	{ 1,620	4 4 2	
1,591	1,591	1 1 6	5
1,555	{ 1,555	11 1 3	8
	{ 1,554	4 0 6	

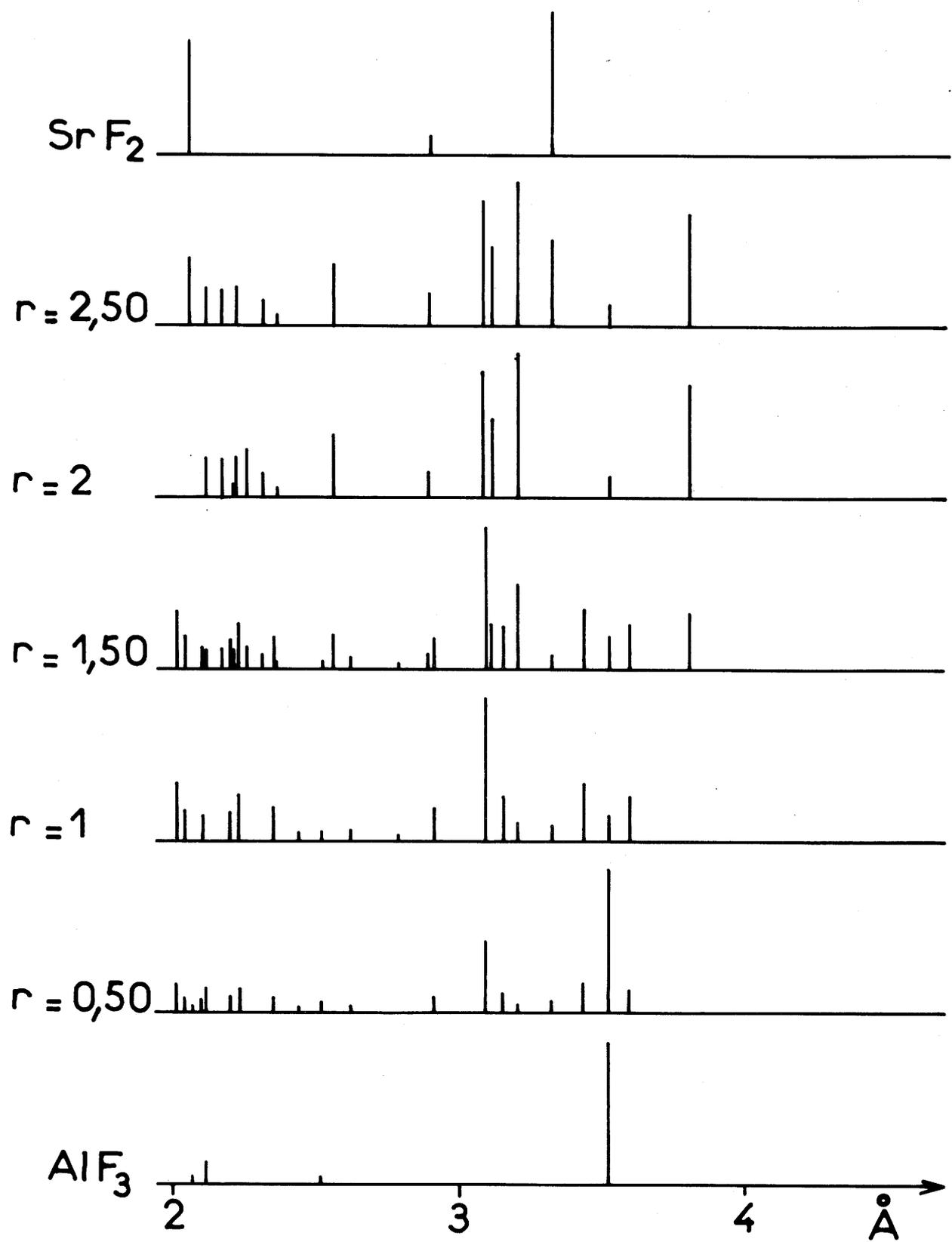


Fig. 20

A) La phase  $\text{SrAlF}_5$   
 -----

Le spectre Debye-Scherrer a pu être indexé dans le système quadratique par isotypie avec la phase  $\text{BaFeF}_5$  étudiée ultérieurement.

Les paramètres obtenus correspondent à une symétrie quadratique :

$$\begin{aligned} a &= 14,10 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 7,17 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad (\text{tableau XII}) \end{aligned}$$

La densité mesurée ( $d_{\text{exp.}} = 3,86 \pm 0,04$ ) impose 16 motifs par maille ( $d_{\text{calc.}} = 3,90$ ).

Les raies de diffraction obéissent à la règle d'existence :

$$h + k + l = 2n$$

qui entraîne comme pour  $\text{BaFeF}_5$  l'un des groupes d'espace :

$$I4, C_4^5; I\bar{4}, S_4^2 \text{ ou } I4/m, C_{4h}^5.$$

Le remplacement des ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  par  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  de tailles plus petites entraîne une contraction sensible de la maille de  $\text{BaFeF}_5$  ( $a = 14,92 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,61 \text{ \AA}$ ).

Il est intéressant également de comparer les mailles élémentaires de  $\text{CaAlF}_5 \beta$  et de  $\text{SrAlF}_5$ . Elles présentent une incontestable analogie ; le passage du réseau orthorhombique de  $\text{CaAlF}_5 \beta$  au réseau quadratique de  $\text{SrAlF}_5$  correspond aux relations suivantes :

$$\begin{aligned} a_{\text{SrAlF}_5} &\# \frac{1}{\sqrt{2}} a_{\text{CaAlF}_5 \beta} \\ a_{\text{SrAlF}_5} &\# \sqrt{2} b_{\text{CaAlF}_5 \beta} \\ c_{\text{SrAlF}_5} &\# c_{\text{CaAlF}_5 \beta} \end{aligned}$$

Cette remarque implique une évidente analogie de structure.

Tableau XII

SrAlF <sub>5</sub>							
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
4,98	4,985	2 2 0	6	1,869	1,870	7 2 1	9
4,74	4,735	2 1 1	4	1,849	1,851	7 3 0	5
3,59	3,585	0 0 2	32	1,823	1,823	{ 5 0 3	14
3,52	3,525	4 0 0	19			{ 4 3 3	
3,43	3,433	3 2 1	39	1,791	1,792	0 0 4	13
3,32	3,323	3 3 0	10		{ 1,765	5 2 3	
3,20	3,195	2 0 2	13	1,764	{ 1,764	1 1 4	7
3,15	3,153	4 2 0	31		{ 1,763	8 0 0	
3,09	3,087	4 1 1	100			{ 7 1 2	12
2,91	2,910	2 2 2	24	1,742	1,743	{ 5 5 2	
2,79	2,794	3 1 2	2	1,714	1,716	6 4 2	22
2,62	2,624	{ 5 0 1	8	1,660	1,662	6 6 0	12
2,52	2,513	4 0 2	6	1,641	1,639	7 5 0	6
2,44	2,437	3 3 2	5	1,619	1,619	5 4 3	5
2,35	{ 2,356	1 0 3	23	1,597	1,598	4 0 4	8
	{ 2,350	6 0 0			{ 1,578	6 3 3	
	{ 2,235	2 1 3	32	1,576	1,578	3 3 4	8
2,234	{ 2,229	6 2 0	20		{ 1,576	8 4 0	
2,194	2,190	5 1 2	17	1,558	{ 1,558	4 2 4	4
2,103	2,105	5 4 1	22		{ 1,557	9 1 0	8
2,041	{ 2,046	4 4 2	41	1,541	{ 1,543	8 2 2	9
	{ 2,039	3 2 3	55		{ 1,540	7 0 3	
2,015	2,017	6 3 1		1,505	{ 1,505	7 2 3	
1,957	{ 1,959	4 1 3			{ 1,504	5 1 4	
	{ 1,955	6 4 0					

B) La phase  $\text{Sr}_2\text{AlF}_7$

Cette phase est à fusion non congruente, propriété qui n'a pas permis de préparer de monocristaux ; de plus aucune isotypie n'a pu être relevée. Le spectre Debye-Scherrer a pu être indexé cependant dans le système quadratique avec les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 12,74 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ c &= 7,07 \pm 0,03 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le tableau XIII donne le dépouillement et l'indexation du spectre. La densité mesurée ( $d_{\text{exp.}} = 3,86 \pm 0,04$ ) implique 8 motifs par maille ( $d_{\text{calc.}} = 3,88$ ).

5) Le système  $\text{BaF}_2 - \text{AlF}_3$

Une étude systématique par diffraction X des divers produits obtenus a permis d'isoler cinq composés nouveaux répondant aux rapports molaires  $\frac{\text{BaF}_2}{\text{AlF}_3}$  0,5, 1, 1,5, 2,5 et 4,5. Ceux-ci correspondent aux formules  $\text{BaAl}_2\text{F}_8$ ,  $\text{BaAlF}_5$ ,  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ ,  $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{F}_{16}$  et  $\text{Ba}_9\text{Al}_2\text{F}_{24}$ .  $\text{BaAlF}_5$  et  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$  existent sous deux formes allotropiques que nous appellerons  $\alpha$  et  $\beta$  ; les transformations correspondantes sont réversibles.

Une série d'analyses thermiques différentielles a permis de déterminer :

a) les températures de ces transformations :

$$\begin{aligned} \text{BaAlF}_5 &: 760 \pm 8^\circ\text{C} \\ \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12} &: 885 \pm 10^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Tableau XIII

Sr <sub>2</sub> AlF <sub>7</sub>			
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
7,1	7,070	0 0 1	13
5,8	5,698	2 1 0	20
4,73	4,732	2 0 1	14
3,80	3,799	2 2 1	77
3,52	{ 3,535	0 0 2	11
	{ 3,533	3 2 0	
	{ 3,500	3 1 1	
3,20	3,185	4 0 0	100
3,11	3,091	2 0 2	56
3,08	3,089	4 1 0	89
2,89	2,904	4 0 1	18
2,56	2,548	{ 5 0 0	44
		{ 4 3 0	
2,36	{ 2,357	0 0 3	7
	{ 2,356	5 1 1	
2,31	2,317	1 0 3	17
2,243	2,243	5 2 1	34
2,214	{ 2,218	4 2 2	29
	{ 2,210	2 0 3	
2,171	2,177	2 1 3	26
2,118	2,123	6 0 0	27
1,985	1,989	5 4 0	82
1,940	1,937	6 2 1	16
1,921	1,916	5 4 1	20
1,861	1,859	5 3 2	11
1,815	1,816	4 2 3	27
1,798	1,801	{ 7 1 0	23
		{ 5 5 0	
1,768	{ 1,768	0 0 4	29
	{ 1,767	6 4 0	
1,647	1,645	2 2 4	5
1,630	1,631	6 5 0	7
1,594	1,593	8 0 0	34
1,547	1,546	4 0 4	10

b) les températures de fusion relatives à chaque composé obtenu :

$\text{BaAl}_2\text{F}_8$	:	855	$\pm$	12°C
$\text{BaAlF}_5$	:	895	$\pm$	8°C
$\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$	:	970	$\pm$	10°C
$\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{F}_{16}$	:	905	$\pm$	10°C
$\text{Ba}_9\text{Al}_2\text{F}_{24}$	:	900	$\pm$	10°C

Le refroidissement rapide des liquides obtenus après fusion montre que  $\text{BaAl}_2\text{F}_8$ ,  $\text{BaAlF}_5$ ,  $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{F}_{16}$  et  $\text{Ba}_9\text{Al}_2\text{F}_{24}$  sont caractérisés par une fusion non congruente.

La température de fusion de la phase  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ , nettement plus élevée que celle des autres fluoaluminates de baryum, implique une structure de stabilité plus grande. Sa composition semble correspondre en fait à des groupements  $\text{AlF}_6^{3-}$  individualisés,  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$  pouvant en effet s'écrire  $\text{Ba}_3(\text{AlF}_6)_2$ .

Dans le but de vérifier cette hypothèse et pour tenter de déterminer les motifs structuraux des autres fluoaluminates de baryum, nous avons étudié les spectres d'absorption infra-rouge des diverses phases obtenues.

#### A) Etude des spectres d'absorption infra-rouge\*

Les valeurs respectives des rayons ioniques de l'aluminium et du fluor permettent de prévoir la formation de groupements hexacoor-

\*Cette étude a été réalisée en collaboration avec G. TURELL du laboratoire de spectroscopie infra-rouge de la Faculté des Sciences de BORDEAUX.

dinés. Ces anions fluoaluminates peuvent être soit des entités isolées de formule  $\text{AlF}_6^{3-}$  soit des ensembles plus importants formés par mise en commun entre les octaèdres de sommets ou même de côtés ou de faces.

L'examen des diverses opérations de symétrie dans un octaèdre  $\text{AlF}_6^{3-}$  isolé et non distordu permet d'attribuer les vibrations correspondantes au groupe ponctuel  $O_h$ . Nous avons obtenu les  $3N - 6 = 15$  modes normaux de vibration par application de la théorie des groupes :

$$\int \text{vibr.} = A_{1g} + E_g + 2F_{1u} + F_{2g} + F_{2u}$$

Les diverses vibrations fondamentales peuvent être classées en deux catégories :

a) les vibrations de valence :

$$\int \text{vibr. (v)} = A_{1g} + E_g + F_{1u}$$

Les bandes correspondantes sont désignées par  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  et  $\nu_4$ .

b) les vibrations de déformation :

$$\int \text{vibr. (d)} = F_{1u} + F_{2g} + F_{2u}$$

$\nu_3$ ,  $\nu_5$  et  $\nu_6$  sont les bandes correspondantes.

L'analyse précédente est relative à une molécule gazeuse ; elle semble cependant pouvoir être appliquée à l'état solide avec une bonne approximation dans le cas du groupement  $\text{AlF}_6^{3-}$ .

Seules les vibrations de type  $F_{1u}$  sont actives en infra-rouge c'est-à-dire  $\nu_3$  et  $\nu_4$ . Nous avons rassemblé au tableau XIV les valeurs correspondant à quelques fluorures de structure octaédrique de manière à déterminer l'ordre de grandeur prévisible des fréquences de vibration.

Tableau XIV\*

Molécule	$\nu_1(A_{1g})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_2(E_g)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_3(F_{1u})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_4(F_{1u})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_5(F_{2g})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_6(F_{2u})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
S F <sub>6</sub>	775	644	940	615	524	363
Se F <sub>6</sub>	708	662	780	437	405	260
Te F <sub>6</sub>	701	674	752	327	313	197

\* Ce tableau est tiré de l'ouvrage de K. NAKAMOTO "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" (John Wiley and Sons, New York, 1963)

A. de LATTRE a réalisé une étude par absorption infra-rouge de la cryolithe  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Il donne une valeur de  $600 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\nu_3$  et il prévoit pour  $\nu_4$  une valeur comprise entre  $300$  et  $420 \text{ cm}^{-1}$ , limite inférieure du domaine spectral de l'appareil dont il disposait (14).

La figure 21 donne les spectres d'absorption infra-rouge des sept fluoaluminates de baryum déterminés entre  $200$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , la poudre cristalline, en suspension dans le muid étant insérée entre deux faces parallèles de CsI.

Nous constatons immédiatement que le spectre de  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}^\beta$  est très simple. Les deux bandes de fréquence  $400$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées respectivement à  $\nu_4$  et  $\nu_3$ . Ces valeurs sont très voisines de celles obtenues par A. de LATTRE pour  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . La base du motif est sans aucun doute le groupement  $\text{AlF}_6^{3-}$ . Un faible épaulement à  $270 \text{ cm}^{-1}$  peut être détecté sur la large bande d'absorption donnée par le dispositif à iodure de césium aux basses fréquences ; on peut l'attribuer à la bande de déformation  $\nu_6$  qui devient active par abaissement de symétrie (par exemple avec formation du groupe  $D_{4h}$  qui correspondrait à une maille quadratique centrée), le très faible épaulement observé à  $530 \text{ cm}^{-1}$  en serait la première harmonique.

Les spectres de  $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{F}_{16}$  et  $\text{Ba}_9\text{Al}_2\text{F}_{24}$  sont presque identiques. Ils diffèrent cependant par le fait que les deux bandes précédentes sont dédoublées. Ce résultat implique vraisemblablement l'existence de groupements  $\text{AlF}_6^{3-}$  individualisés ; l'éclatement des deux bandes provenant d'une diminution de la symétrie du champ cristallin.

La complexité des spectres des phases  $\text{BaAl}_2\text{F}_8$ ,  $\text{BaAlF}_5^\alpha$  et  $\beta$  et  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}^\alpha$  laisse supposer une symétrie plus basse de la maille ou tout au moins du motif de base. Si on considère les motifs compatibles avec la composition chimique de ces phases, il apparaît que les trois premières ne peuvent comporter d'anions  $\text{AlF}_6^{3-}$  isolés. Nous sommes conduit à envisager l'existence de groupements anioniques dimérisés, trimérisés ou même de polymères supérieurs (tableau XV).

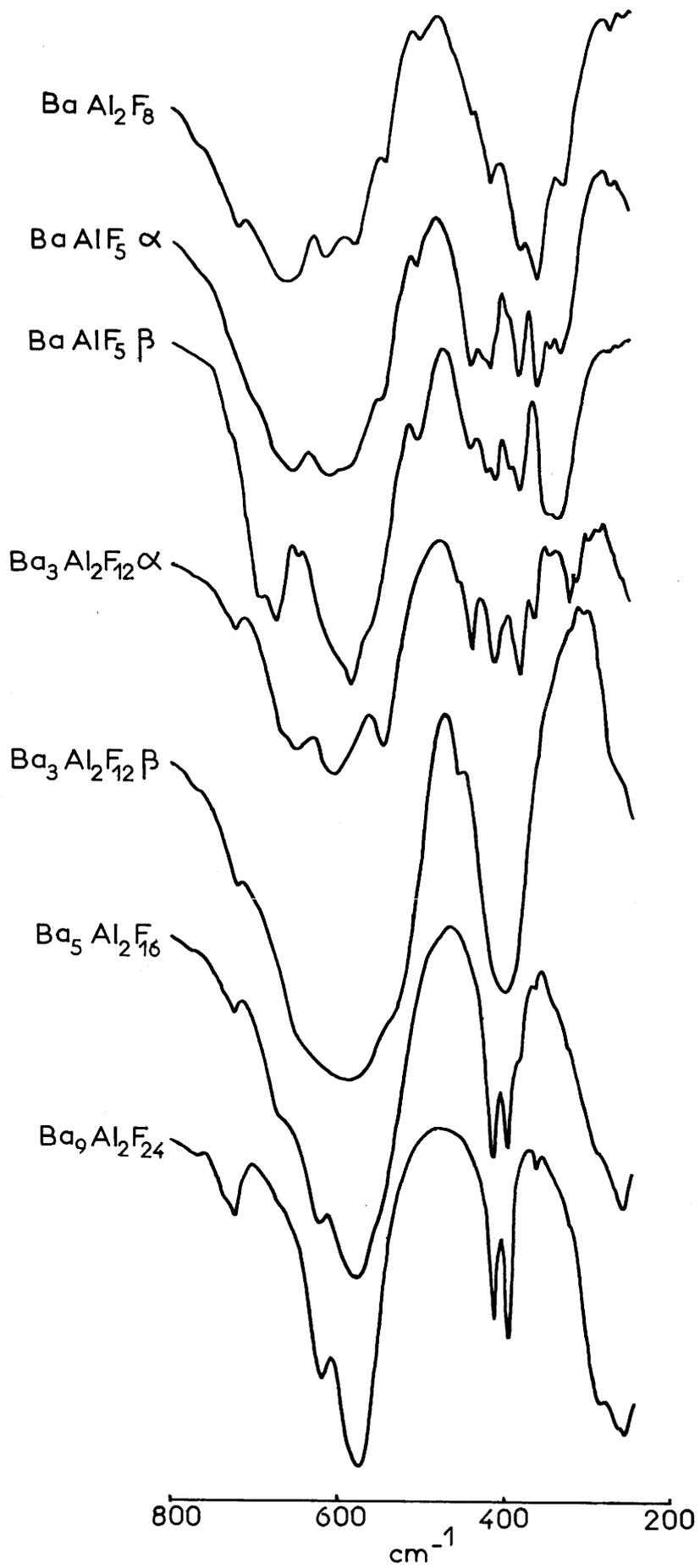


Fig. 21

Tableau XV

Composés	Formules structurales possibles
$BaAl_2F_8$	$Ba_3(Al_3F_{12})_2, Ba_n(AlF_4)_{2n}$
$BaAlF_5$	$Ba_2(Al_2F_{10}), Ba_2(Al_2F_9)F, \text{etc.}\dots, Ba_n(AlF_5)_n$
$Ba_3Al_2F_{12}$	$Ba_3(AlF_6)_2, Ba_3(Al_2F_{11})F, Ba_3(Al_2F_{10})F_2, Ba_3(Al_2F_9)F_3, \text{etc.}\dots, Ba_{3n}(AlF_5)_{2n}F_{2n}$
$Ba_5Al_2F_{16}$	$Ba_5(AlF_6)_2F_4, Ba_5(Al_2F_{11})F_5, Ba_5(Al_2F_{10})F_6, Ba_5(Al_2F_9)F_7, \text{etc.}\dots$
$Ba_9Al_2F_{24}$	$Ba_9(AlF_6)_2F_{12}, Ba_9(Al_2F_{11})F_{13}, Ba_9(Al_2F_{10})F_{14}, Ba_9(Al_2F_9)F_{15}, \text{etc.}\dots$

Le tableau XVI indique pour chaque groupement anionique possible les groupes ponctuels et le nombre de vibrations correspondant à chacun.

J. PORTIER, R. de PAPE et A. TRESSAUD ont montré que les composés fluorés ternaires du fer et des éléments monovalents contiennent des motifs  $\text{FeF}_6$  dont les assemblages peuvent constituer divers types de chaînes ou de couches. Des structures du même genre peuvent être envisagées dans le cas de nos fluoaluminates (1).

Des chaînes linéaires de type  $[\text{AlF}_5]_n^{2n-}$  obtenues par la mise en commun de deux sommets opposés de chaque octaèdre peuvent avoir une symétrie égale à celle du groupe  $D_{4h}$ , pour peu que les motifs ne soient pas déformés les uns par rapport aux autres. Le nombre de vibrations actives en I. R. obtenu dans l'hypothèse d'une chaîne linéaire est lié au choix de la maille unité. Ainsi s'il y a 1 groupement  $\text{AlF}_6^{3-}$  par maille élémentaire, il y aura 5 vibrations fondamentales actives en infra-rouge, leur nombre passe de 5 à 9 s'il y a 2 groupements  $\text{AlF}_6^{3-}$  par maille. Si une chaîne de ce type n'est pas linéaire mais disposée en "zig-zag", la symétrie est celle du groupe  $C_{2v}$ , le nombre de bandes infra-rouge actives est alors égal à 26.

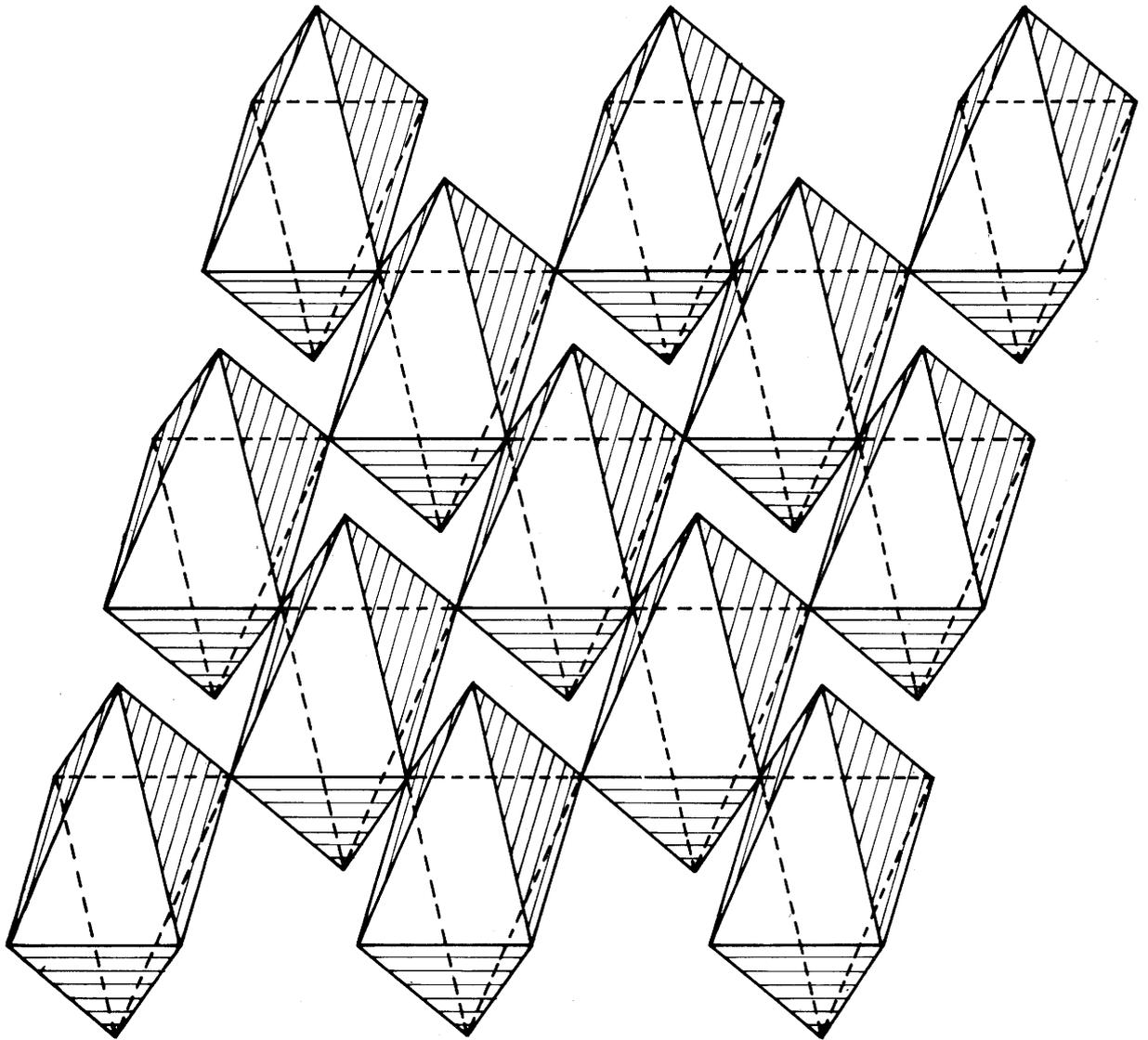
La figure 22 représente une couche d'octaèdres. On peut également envisager un réseau à couches  $\text{AlF}_6^{3-}$  obtenu grâce à la mise en commun de 4 sommets dans un même plan. Si les atomes de fluor mis en commun constituent un plan de symétrie au sein du cristal, la symétrie est effectivement celle du groupe  $D_{4h}$  sinon elle se réduit à celle de  $C_{4v}$ .

Il faut souligner que les analyses précédentes sont toutes basées sur l'hypothèse que les motifs structuraux ont une symétrie maximale. Ainsi le nombre de vibrations proposé pour chaque phase est-il toujours une limite inférieure. Une analyse complète sur la base

Tableau XVI

Motif	Formule	Groupe de symétrie	$\int$ structure de la représentation vibr.	Nombre de vibrations infrarouge actives
Monomère	$\text{AlF}_6^{3-}$	$\text{O}_h$	$A_{1g} + E_g + 2F_{1u} + F_{2g} + F_{2u}$	2
Dimères	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Al}_2\text{F}_{11}^{5-} \\ \text{Al}_2\text{F}_{10}^{4-} \\ \text{Al}_2\text{F}_9^{3-} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} D_{4h} \\ D_{4d} \end{array} \right\}$	$4A_{1g} + 2B_{1g} + B_{2g} + 4E_g + A_{1u} + 4A_{2u} + B_{1u} + 2B_{2u} + 5E_u$	9
		$D_{2h}$	$6A_g + 2B_{1g} + 3B_{2g} + 4B_{3g} + 2A_u + 5B_{1u} + 4B_{2u} + 4B_{3u}$	
		$D_{3h}$	$4A'_1 + A'_2 + 5E'_1 + A''_1 + 3A''_2 + 4E''$	
Trimères	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Al}_3\text{F}_{16}^{7-} \\ \text{Al}_3\text{F}_{14}^{5-} \\ \text{Al}_3\text{F}_{12}^{3-} \end{array} \right\}$	$D_{4h}$	$\left\{ \begin{array}{l} 6A_{1g} + A_{2g} + 2B_{1g} + 3B_{2g} + 6E_g + A_{1u} + 6A_{2u} + 3B_{1u} + B_{2u} + 8E_u \\ 6A_{1g} + A_{2g} + 2B_{1g} + 3B_{2g} + 6E_g + A_u + 6A_{2u} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 8E_u \end{array} \right\}$	14
		$D_{2h}$	$7A_g + 4B_{1g} + 6B_{2g} + 4B_{3g} + 4A_u + 7B_{1u} + 6B_{2u} + 7B_{3u}$	
		$D_{3d}$	$5A_{1g} + A_{2g} + 6E_g + 2A_{1u} + 5A_{2u} + 7E_u$	20
				> 20
Chaînes linéaires	$(\text{AlF}_5)_n^{2n-}$	$D_{4h}$	$A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + B_{2u} + 3E_u$	5
Chaînes linéaires	$(\text{Al}_2\text{F}_{10})_n^{4n-}$	$D_{4h}$	$3A_{1g} + 2B_{1g} + B_{2g} + 4E_g + A_{1u} + 4A_{2u} + B_{1u} + 2B_{2u} + 5E_u$	9
Chaînes en zig-zag	$(\text{Al}_2\text{F}_{10})_n^{4n-}$	$C_{2v}$	$10A_1 + 6A_2 + 6B_1 + 10B_2$	26
Couches	$(\text{AlF}_4)_n^{n-}$	$\left\{ \begin{array}{l} D_{4h} \\ C_{4v} \end{array} \right\}$	$A_{1g} + E_g + 2A_{2u} + B_{2u} + 3E_u$	5
			$3A_1 + B_1 + 4E$	7

ainsi que des structures de symétrie inférieure



Couche d'octaèdres

Fig. 22

de la théorie des groupes exigerait la connaissance précise des positions atomiques dans le réseau cristallin.

On peut déduire du tableau XV que seule une structure à couches ou l'ion trimère  $\text{Al}_3\text{F}_{12}^{3-}$  au sein duquel trois octaèdres admettent deux faces communes, peut servir de motif de base pour  $\text{BaAl}_2\text{F}_8$ . Le spectre donné par la figure 21 est suffisamment complexe pour être compatible avec une structure à couches. Mais il est également compatible avec l'existence d'un ion  $\text{Al}_3\text{F}_{12}^{3-}$ . Celui-ci nous paraît toutefois beaucoup moins probable, aucune structure de ce type n'ayant été signalée jusqu'ici dans la chimie des composés fluorés.

Enfin les spectres des phases  $\text{BaAlF}_5 \alpha$ ,  $\text{BaAlF}_5 \beta$  et  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12} \alpha$  sont relativement proches. Ces spectres étant très complexes l'existence de groupements  $\text{AlF}_6^{3-}$  isolés s'avérant incompatible avec la formule chimique  $\text{BaAlF}_5$ , nous rejeterons cette hypothèse. Comme le spectre diffère nettement, d'autre part, de celui de  $\text{BaAl}_2\text{F}_8$ , phase à laquelle nous attribuons une structure à couches, nous ne retiendrons pas davantage cette possibilité.

Par analogie avec les composés fluorés du fer de structure connue, nous serons plus tenté d'admettre l'existence de chaînes  $(\text{AlF}_5)_n^{2n-}$  que celle des ions dimères  $\text{Al}_2\text{F}_{10}^{4-}$  ou  $\text{Al}_2\text{F}_9^{3-}$  dans lesquels les groupements  $\text{AlF}_6^{3-}$  comportent une arête ou une face commune ; les spectres infra-rouge permettent d'envisager toutes ces possibilités. Mais seule une étude radiocristallographique autorisera ici encore à trancher de manière définitive d'autant que les spectres I. R. obtenus, dans l'hypothèse des chaînes, sont très sensibles aux distorsions des octaèdres élémentaires.

En conclusion cette étude par absorption infra-rouge des divers fluoaluminates de baryum montre que :

1) la phase  $Ba_3Al_2F_{12}\beta$  contient des groupements  $AlF_6^{3-}$  isolés dans une maille cristalline de symétrie élevée.

2)  $Ba_5Al_2F_{16}$  et  $Ba_9Al_2F_{24}$  sont formés également d'anions  $AlF_6^{3-}$  isolés, mais dans une maille élémentaire dont la symétrie est un peu plus basse.

3)  $BaAl_2F_8$  est probablement composé de couches bi-dimensionnelles de composition  $(AlF_4)_n^{n-}$ , bien que l'existence d'un ion trimère  $Al_3F_{12}^{3-}$  ne puisse être totalement exclue.

4) les spectres de  $BaAlF_5\alpha$  et  $\beta$  et de  $Ba_3Al_2F_{12}\alpha$  permettent de prévoir une structure constituée de chaînes de formule  $(AlF_5)_n^{2n-}$ , bien que la possibilité d'ions dimères  $Al_2F_{10}^{4-}$  et  $Al_2F_9^{3-}$  ne puisse être absolument rejetée.

Il est évident que ces conclusions devront être précisées par une étude radiocristallographique. Une étude ultérieure des spectres I. R. de très basse fréquence facilitera alors l'attribution des diverses vibrations observées.

#### B) Caractères cristallographiques des diverses phases obtenues

a) Les phases  $BaAl_2F_8$ ,  $BaAlF_5\alpha$  et  $\beta$ ,  $Ba_3Al_2F_{12}\alpha$  et  $Ba_9Al_2F_{24}$

Nous n'avons pu obtenir de monocristaux de ces cinq phases : deux d'entre elles sont des variétés basse température, les trois autres fondent de manière non congruente. Nous avons réussi cependant à les indexer dans le système orthorhombique à partir de leur spectre de poudre. Les densités mesurées ont permis pour chacune d'elles de déterminer le nombre de motifs par maille. Le tableau XVII résume les résultats obtenus. Les tableaux XVIII, XIX, XX, XXI et XXII donnent le dépouillement des spectres Debye-Scherrer et les indexations cor-

Tableau XVII

	BaAl <sub>2</sub> F <sub>8</sub>	BaAlF <sub>5</sub> α	BaAlF <sub>5</sub> β	Ba <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> F <sub>12</sub> α	Ba <sub>9</sub> Al <sub>2</sub> F <sub>24</sub>
a	13,90 ± 0,03	14,72 ± 0,05	14,12 ± 0,04	15,69 ± 0,02	10,54 ± 0,02
b	8,00 ± 0,01	14,29 ± 0,03	7,81 ± 0,02	14,17 ± 0,01	9,95 ± 0,02
c	7,41 ± 0,02	7,00 ± 0,01	6,92 ± 0,02	9,54 ± 0,02	5,75 ± 0,02
d <sub>exp.</sub>	4,08 ± 0,04	4,63 ± 0,05	4,43 ± 0,05	4,35 ± 0,04	4,75 ± 0,05
Z	6	16	8	8	1
d <sub>calc.</sub>	4,15	4,68	4,51	4,35	4,81

Tableau XVIII

BaAl <sub>2</sub> F <sub>8</sub>							
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
6,9	6,936	1 1 0	4	2,283	2,285	5 2 0	30
5,07	{ 5,067	2 0 1	3	2,201	2,206	3 3 1	18
	{ 5,057	1 1 1					
4,29	4,280	2 1 1	5	2,143	{ 2,142	5 1 2	43
					{ 2,140	4 2 2	
4,00	{ 4,014	3 1 0	25	2,112	2,116	4 3 0	18
	{ 4,000	0 2 0					
3,69	3,695	0 0 2	26	2,017	2,011	4 0 3	15
3,57	3,571	1 0 2	55	2,000	2,000	0 4 0	13
3,52	{ 3,527	3 1 1	100	1,980	1,980	1 4 0	11
	{ 3,518	0 2 1					
3,41	3,410	1 2 1	24	1,952	1,950	4 1 3	12
2,92	2,930	4 1 1	4	1,849	1,848	0 0 4	5
2,88	2,890	3 0 2	9	1,831	1,831	1 0 4	8
2,80	2,803	3 2 1	28		{ 1,798	5 1 3	4
				1,796	{ 1,796	4 2 3	
					{ 1,794	1 3 3	
2,73	2,718	3 1 2	18	1,740	1,740	8 0 0	27
2,51	2,508	0 3 1	5	1,674	1,675	5 2 3	2
2,46	{ 2,468	1 3 1	8	1,634	1,632	4 0 4	6
	{ 2,463	0 0 3					
2,37	2,360	2 3 1	14	1,620	1,624	5 4 0	7
2,320	{ 2,322	2 0 3	5	1,565	1,564	0 5 1	10
	{ 2,321	1 1 3					
	{ 2,320	6 0 0			1,552	1,553	0 4 3

Tableau XIX

BaAlF <sub>5</sub> α							
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
4,86	4,907	3 0 0	6	2,154	2,156	2 6 1	22
4,13	4,136	2 2 1	5	2,107	2,107	3 0 3	17
4,05	4,045	3 2 0	14	2,077	{ 2,080	7 1 0	16
3,93	3,938	0 3 1	19		{ 2,075	1 3 3	
3,80	3,804	1 3 1	11	2,041	2,041	0 7 0	32
3,58	3,573	0 4 0	13	1,961	1,960	0 7 1	6
3,50	{ 3,502	3 2 1	100	1,926	1,927	3 3 3	1
	{ 3,500	0 0 2		1,882	1,885	3 7 0	4
3,31	3,312	1 1 2	2		{ 1,751	6 4 2	9
3,22	3,214	2 4 0	9	1,750	{ 1,751	1 7 2	
3,12	3,110	1 4 1	3		{ 1,750	0 0 4	
3,05	3,071	3 3 1	5		{ 1,748	7 2 2	4
2,97	2,964	4 2 1	9		{ 1,679	6 1 3	
2,94	2,944	5 0 0	13	1,679	{ 1,678	3 8 0	4
	{ 2,890	2 2 2			{ 1,678	5 7 0	
2,89	{ 2,888	3 4 0	8	1,655	{ 1,656	2 2 4	8
	{ 2,883	5 1 0			{ 1,656	1 6 3	
2,84	2,849	3 0 2	6		{ 1,631	5 7 1	9
2,60	2,604	1 5 1	5	1,630	{ 1,629	8 0 2	
2,56	2,563	4 4 0	15	1,602	1,603	2 3 4	7
2,45	{ 2,453	6 0 0	3	1,579	{ 1,580	4 0 4	4
	{ 2,445	3 3 2			{ 1,579	1 9 0	
2,42	2,418	6 1 0	4		{ 1,578	3 6 3	9
2,382	2,382	0 6 0	2		{ 1,548	0 9 1	
2,367	2,367	2 4 2	2	1,547	{ 1,547	8 5 0	
2,313	2,315	6 0 1	15		{ 1,547	9 3 0	
2,267	2,266	2 6 0	24				
2,236	2,238	4 3 2	22				
2,195	{ 2,198	2 1 3	29				
	{ 2,193	1 2 3					

Tableau XX

BaAlF <sub>5</sub> β							
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
4,84	4,862	1 1 1	17	2,195	2,193	2 0 3	72
4,19	4,176	2 1 1	12	2,148	2,143	6 1 1	16
4,02	4,031	3 1 0	30	2,095	2,095	4 3 0	24
3,90	{ 3,905 3,892	0 2 0 3 0 1	39	2,068	2,071	3 0 3	24
3,54	3,530	4 0 0	100	1,953	{ 1,953 1,953	7 1 0 0 4 0	21
3,48	3,483	3 1 1	72	1,874	1,874	4 1 3	9
3,41	{ 3,417 3,401	2 2 0 0 2 1	67	1,841	1,844	5 3 1	8
3,17	3,163	0 1 2	30	1,763	1,765	8 0 0	20
2,93	2,917	4 1 1	51	1,726	1,726	0 3 3	11
2,88	2,887	2 1 2	19	1,642	1,643	2 1 4	10
2,83	2,824	5 0 0	23	1,600	1,599	3 4 2	8
2,61	{ 2,619 2,615 2,603	4 2 0 5 0 1 0 3 0	17	1,581	1,582	0 2 4	7
2,43	{ 2,436 2,431	0 3 1 2 2 2	25	1,556	{ 1,558 1,554	6 3 2 7 3 1	7
2,36	{ 2,356 2,353	4 1 2 6 0 0	8	1,546	1,544	2 2 4	6
2,300	{ 2,307 2,303	0 0 3 2 3 1	44	1,514	1,515	1 5 1	13

Tableau XXI

Ba <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> F <sub>12</sub> α							
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
4,47	4,521	0 1 2	17	2,253	2,253	2 1 4	62
3,96	3,957	0 2 2	57	2,190	2,189	4 3 3	55
3,54	3,542	0 4 0	99	2,142	2,145	3 1 4	20
3,48	3,505	3 3 0	100	2,116	{2,116	0 6 2	28
3,42	{3,432	4 2 0	77	2,097	{2,116	0 5 3	
	{3,420	3 1 2			{2,097	1 6 2	
3,33	3,321	0 4 1	54	2,043	{2,097	1 5 3	32
3,28	{3,290	3 3 1	53		{2,043	2 6 2	
	{3,282	1 3 2		{2,043	2 5 3		
3,25	3,249	1 4 1	65	2,013	{2,017	4 1 4	24
3,22	{3,229	4 2 1	60	1,997	{2,008	7 1 2	
	{3,228	2 4 0			1,999	6 1 3	22
3,14	{3,155	3 2 2	80	1,974	1,972	3 3 4	43
	{3,138	5 0 0		1,954	{1,958	4 2 4	38
3,05	{3,058	2 4 1	41	1,938	{1,950	7 2 2	
	{3,044	1 1 3			1,942	6 2 3	10
3,03	3,030	4 0 2	33	1,910	1,908	0 0 5	17
2,97	{2,981	5 0 1	44	1,894	{1,896	0 6 3	47
	{2,963	4 1 2			{1,894	7 4 0	
2,90	2,901	0 2 3	22		{1,894	1 0 5	
2,80	{2,803	3 4 1	9	1,867	{1,871	4 3 4	6
	{2,798	1 4 2			{1,864	7 3 2	
2,47	2,470	4 0 3	10	1,838	1,838	2 1 5	12
2,39	2,385	0 0 4	48	1,796	1,794	2 2 5	17
2,38	2,376	6 2 1	72	1,773	1,774	7 2 3	26
	2,330	{2,335	1 6 0	20	1,713	1,715	9 0 1
{2,332		4 2 3	1,701		{1,702	9 1 1	
2,293	{2,327	2 5 2		18	1,690	{1,701	5 7 0
	{2,297	4 5 0	{1,700			2 8 1	
2,293	{2,293	6 0 2	18	1,677	1,689	8 4 1	24
	{2,292	0 6 1			{1,678	0 6 4	11
	{2,292	5 3 2			{1,678	3 8 0	

Tableau XXII

Ba <sub>9</sub> Al <sub>2</sub> F <sub>24</sub>			
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
5,2	5,269	2 0 0	3
4,97	4,975	0 2 0	13
3,92	3,887	2 0 1	5
3,52	3,513	3 0 0	42
3,31	3,310	0 3 0	100
3,05	3,061	2 2 1	27
2,87	2,870	3 2 0	13
2,63	2,633	4 0 0	2
2,41	2,411	3 3 0	21
2,244	2,249	2 4 0	32
2,108	2,107	5 0 0	6
2,065	2,063	4 3 0	4
2,034	2,032	3 2 2	59
1,993	1,990	0 5 0	16
1,884	1,886	1 0 3	15
1,735	1,732	5 3 0	26
1,692	1,694	5 0 2	7
1,672	1,676	1 5 2	9
1,502	1,504	4 1 3	7

respondantes.

b) La phase  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}\beta$

Une étude effectuée sur monocristal montre que la phase  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}\beta$  cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 15,55 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ b &= 13,03 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c &= 7,17 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad (\text{tableau XXIII}) \end{aligned}$$

Les règles d'existence relevées sur des rétigrammes établis selon l'axe Oz sont les suivantes :

$$\begin{aligned} h k l &: h + l = 2n \\ 0 k 0 &: k = 2n \end{aligned}$$

Elles impliquent le groupe spatial  $C222_1, D_2^5$ . La densité mesurée ( $d_{\text{exp.}} = 4,69 \pm 0,05$ ) impose 6 motifs  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$  par maille ( $d_{\text{calc.}} = 4,76$ ).

c) La phase  $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{F}_{16}$

L'examen du spectre Debye-Scherrer a permis d'indexer cette phase dans le système quadratique par isotypie avec  $\text{SrAlF}_5$ , et  $\text{BaFeF}_5$  étudié ultérieurement. Les paramètres sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 14,43 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ c &= 7,48 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad (\text{tableau XXIV}) \end{aligned}$$

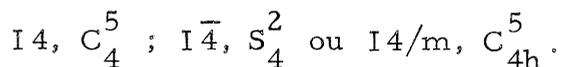
La règle d'existence ( $h + k + l = 2n$ ) est la même que pour  $\text{BaFeF}_5$  ; elle implique l'un des trois groupes spatiaux :

Tableau XXIII

Ba <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> F <sub>12</sub> β							
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
3,99	3,998	3 1 1	36	2,089	2,092	2 6 0	29
3,53	3,530	3 2 1	100	2,025	2,028	6 4 0	38
3,44	3,456	0 1 2	70	1,996	1,999	6 2 2	8
3,26	{ 3,258 3,256	0 4 0 2 0 2	52	1,931	1,929	3 6 1	3
3,17	3,159	2 1 2	29	1,895	{ 1,896 1,895 1,891	4 6 0 5 0 3 6 3 2	3
2,99	3,004	2 4 0	16	1,865	1,863	8 2 0	5
2,86	2,853	5 0 1	10	1,832	1,837	6 5 0	14
2,77	2,787	5 1 1	17	1,781	1,778	7 4 1	14
2,41	{ 2,419 2,411 2,408	1 5 1 0 4 2 6 2 0	12	1,752	1,750	1 5 3	5
2,37	2,362	1 0 3	16	1,712	1,709	8 0 2	16
2,319	2,324	1 1 3	26	1,652	{ 1,653 1,652	8 2 2 0 7 2	7
2,218	{ 2,221 2,214	1 2 3 3 5 1	35	1,635	1,635	6 5 2	14
2,168	2,170	3 0 3	58				

Tableau XXIV

$\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{F}_{16}$			
$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	h k l	I/I <sub>0</sub>
4,92	4,886	2 1 1	12
4,58	4,563	3 1 0	10
3,74	3,740	0 0 2	21
3,61	3,608	4 0 0	18
3,52	{ 3,529	3 2 1	100
	{ 3,512	1 1 2	
3,40	3,401	3 3 0	15
3,31	3,320	2 0 2	87
3,23	3,227	4 2 0	47
3,16	3,170	4 1 1	97
3,03	3,016	2 2 2	57
2,41	2,405	6 0 0	26
2,33	2,326	2 1 3	17
2,279	2,281	6 2 0	12
2,259	2,261	6 1 1	30
2,250	2,255	5 1 2	38
2,160	2,158	5 4 1	19
2,117	2,116	3 2 3	32
2,068	{ 2,067	6 3 1	47
	{ 2,064	5 3 2	
2,032	2,031	4 1 3	98
1,991	1,987	7 0 1	12
1,896	1,895	7 3 0	11
1,883	1,887	{ 5 0 3	24
		{ 4 3 3	
1,795	1,794	6 5 1	10
1,768	1,765	6 4 2	10
1,734	1,731	3 1 4	18
1,691	1,690	7 3 2	8
1,664	1,661	4 0 4	7
1,627	{ 1,629	6 3 3	8
	{ 1,625	8 0 2	
1,553	1,552	7 2 3	5
1,506	1,507	4 4 4	6



La densité mesurée ( $d_{\text{exp.}} = 4,45 \pm 0,04$ ) impose 4 motifs  $Ba_5Al_2F_{16}$  par maille ( $d_{\text{calc.}} = 4,46$ ).

Le tableau suivant permet de comparer les mailles élémentaires des phases  $SrAlF_5$  et  $Ba_5Al_2F_{16}$  :

	Z	Sr ou Ba	Al	F
$SrAlF_5$	16	16	16	80
$Ba_5Al_2F_{16}$	4	20	8	64

Le passage de la maille de  $Ba_5Al_2F_{16}$  à celle de  $SrAlF_5$  correspondrait donc au remplacement de 4 atomes alcalino-terreux par 8 atomes d'aluminium et 16 de fluor. Le départ d'un atome alcalino-terreux est compensé par l'insertion de 2 atomes d'aluminium et de 4 de fluor.

L'étude des systèmes  $MF_2 - AlF_3$  (M = Ca, Sr, Ba) nous a permis de mettre en évidence onze phases inédites :

- $CaAlF_5$   $\alpha$  et  $\beta$  dans le système  $CaF_2 - AlF_3$
- $SrAlF_5$  et  $Sr_2AlF_7$  dans le système  $SrF_2 - AlF_3$
- $BaAl_2F_8$ ,  $BaAlF_5$   $\alpha$  et  $\beta$ ,  $Ba_3Al_2F_{12}$   $\alpha$  et  $\beta$ ,  $Ba_5Al_2F_{16}$  et  $Ba_9Al_2F_{24}$  dans le système  $BaF_2 - AlF_3$ .

Les caractères cristallographiques de ces phases ont été déterminés. Une étude par absorption infra-rouge des fluoaluminates de baryum a permis de formuler des hypothèses pour chaque phase

sur la nature des anions aluminiques.

Nous constatons que les systèmes étudiés comportent un nombre de phases croissant lorsqu'on passe du calcium au baryum ; ce fait avait déjà été observé pour les systèmes  $MF_2 - BF_3$ . Il concorde avec les remarques faites par P. PERROT sur les systèmes  $CaO - Fe_2O_3$ ,  $SrO - Fe_2O_3$  et  $BaO - Fe_2O_3$  (15).

IV

LES SYSTEMES  $MF_2 - FeF_3$  (M = Ca, Sr, Ba)

Les fluoferrites anhydres des éléments alcalino-terreux n'avaient jamais été étudiés jusqu'ici. Deux fluoferrites seulement étaient connus, tous deux hydratés :  $Ba [FeF_5(H_2O)]$  et  $Sr [FeF_5(H_2O)]$  obtenus par action des carbonates alcalino-terreux sur  $FeCl_3$  en milieu fluorhydrique (16, 17).

1) Préparation et dosage du fluorure ferrique

Le fluorure ferrique est préparé par action du gaz fluorhydrique sur  $FeCl_3$  ; ce dernier étant très hydrolysable, les manipulations préalables sont faites en boîte à gants. L'appareil utilisé est analogue à celui décrit à la figure 17. Une vingtaine de grammes de  $FeCl_3$  placés dans une nacelle en or sont introduits sous courant d'azote "R" desséché. A  $200^\circ C$  la fluoration est terminée au bout de 24 heures. Le chlorure ferrique qui n'a pas réagi est éliminé par sublimation à  $400^\circ C$ .

Le fluorure ferrique se présente sous forme d'une poudre de couleur vert clair. Nous avons contrôlé le degré de pureté du pro-

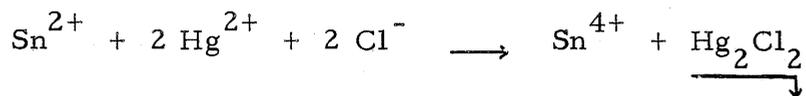
duit obtenu par un certain nombre de dosages :

a) Dosage du chlore par la méthode de Charpentier-Volhard pour vérifier que la transformation de  $\text{FeCl}_3$  en  $\text{FeF}_3$  est complète.

b) Dosage du fer et détermination éventuelle des quantités d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  présents.

Le produit est mis en solution à chaud dans l'acide chlorhydrique 5 N ; le fer ferreux est dosé volumétriquement à l'aide du bichromate de potassium N/10 en présence de diphénylaminésulfonate de baryum.

Pour obtenir le taux du fer total présent, nous traitons préalablement une partie aliquote de la solution par le chlorure stanneux qui réduit les ions  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ , nous éliminons l'excès de  $\text{SnCl}_2$  en l'oxydant par le chlorure mercurique selon la réaction :



Les résultats sont les suivants :

	exp. %	théor. %
$\text{Fe}^{3+}$	49,3	49,49
$\text{Fe}^{2+}$	0,02	-
$\text{Cl}^-$	0,02	-

Le taux en  $\text{FeF}_3$  est donc de 99,6%.

## 2) Techniques expérimentales

Les mélanges de fluorure alcalino-terreux et de fluorure ferrique sont broyés finement en boîte à gants desséchée, puis comprimés en pastilles sous  $3 \text{ tonnes.cm}^{-2}$ . La réaction est effectuée en creuset de platine pendant 2 heures à  $700^\circ\text{C}$  dans l'appareil représenté à la figure 23.  $\text{FeF}_3$  subit en présence de vapeur d'eau une hydrolyse libérant HF, qui en attaquant la paroi du tube réfractaire d'alumine, régénère l'eau. Avant réaction on élimine donc dans toute la mesure du possible les traces d'eau contenues dans l'appareil par un pompage préalable sous vide de  $10^{-5}$  mmHg d'une durée de 30 minutes. Le creuset réactionnel C est suspendu à une tige de silice, solidaire d'un noyau de fer doux qui peut coulisser librement le long du tube de verre pyrex. Le noyau manoeuvré de l'extérieur par un aimant annulaire permet d'amener presque instantanément le creuset de la température ordinaire à la température de réaction ; on évite ainsi, en limitant le temps de réaction, l'action de la vapeur d'eau que pourrait encore contenir l'appareil. Ce mode opératoire a déjà été décrit par J. PORTIER (18).

Des recuits de  $500$  à  $900^\circ\text{C}$  suivis de trempes ont montré que les résultats obtenus sont indépendants de la température : aucune transformation allotropique n'a été décelée dans les divers systèmes étudiés.

## 3) Le système $\text{CaF}_2 - \text{FeF}_3$

Une étude radiocristallographique effectuée pour divers rapports molaires  $r = \frac{\text{CaF}_2}{\text{FeF}_3}$  a permis de conclure à la formation

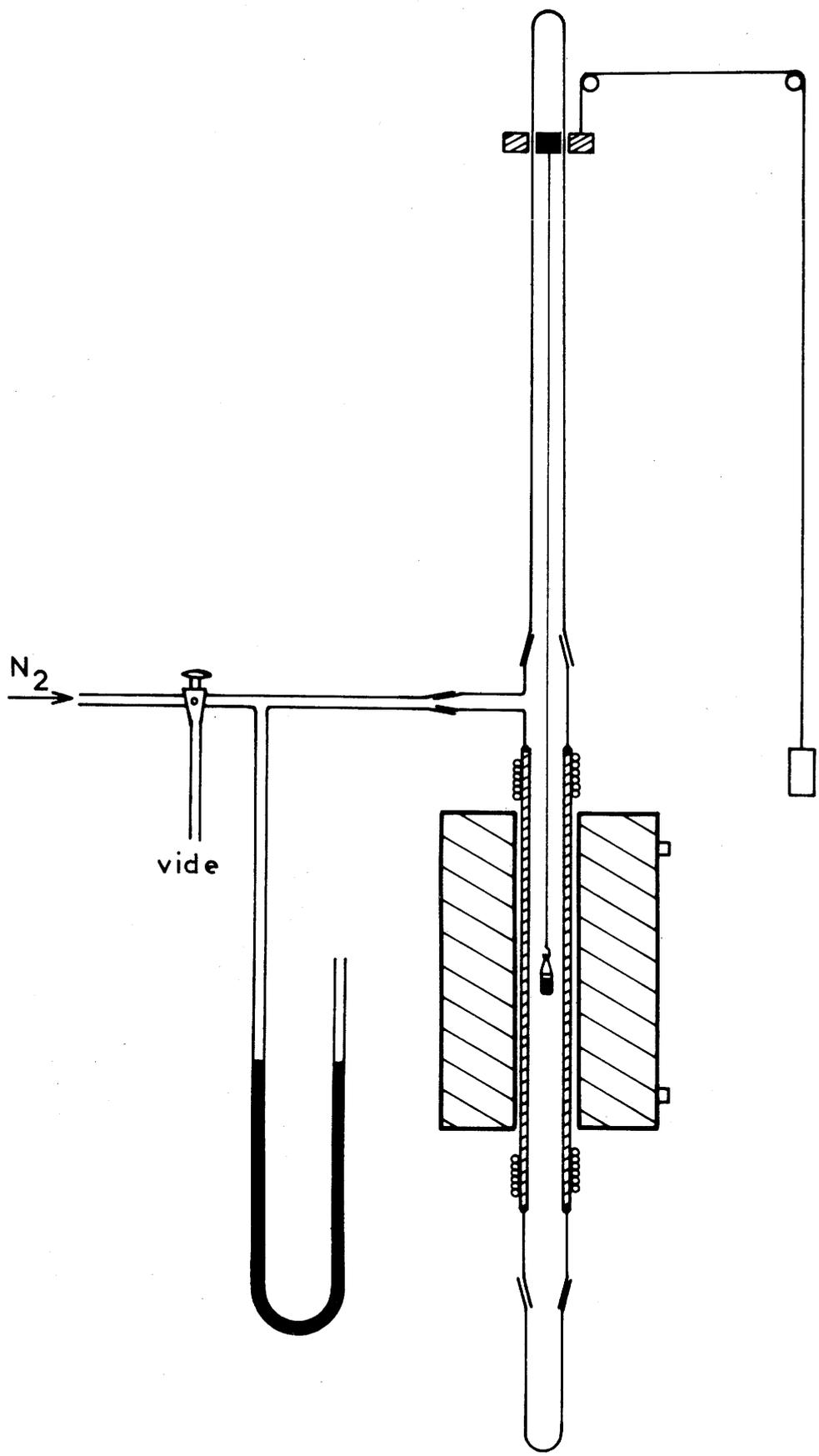


Fig. 23

d'une phase nouvelle correspondant à  $r = 1$  :  $\text{CaFeF}_5$  (fig. 24).

La température de fusion a été déterminée par A. T. D. :  
 $t_F = 790 \pm 10^\circ\text{C}$ . Une étude effectuée sur monocristal a montré que  $\text{CaFeF}_5$  cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$a = 20,57 \pm 0,06 \text{ \AA}$$

$$b = 7,58 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 10,02 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

Le tableau XXV donne le dépouillement du spectre Debye-Scherrer et l'indexation correspondante.

Les règles d'existence relevées sur les rétigrammes :

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

$$0 0 l \quad : \quad l = 2n$$

entraînent le groupe spatial  $C222_1$ ,  $D_2^5$ .

La densité mesurée ( $d_{\text{exp.}} = 3,22 \pm 0,03$ ) impose seize motifs  $\text{CaFeF}_5$  par maille ( $d_{\text{calc.}} = 3,24$ ).

$\text{CaFeF}_5$  est isotype de  $\text{CaAlF}_5 \beta$ .

#### 4) Le système $\text{SrF}_2 - \text{FeF}_3$

L'examen des spectres X obtenus pour les divers rapports molaires  $r = \frac{\text{SrF}_2}{\text{FeF}_3}$  a permis de mettre en évidence deux phases nouvelles ; leurs formules,  $\text{SrFeF}_5$  et  $\text{Sr}_3(\text{FeF}_6)_2$  correspondent respec-

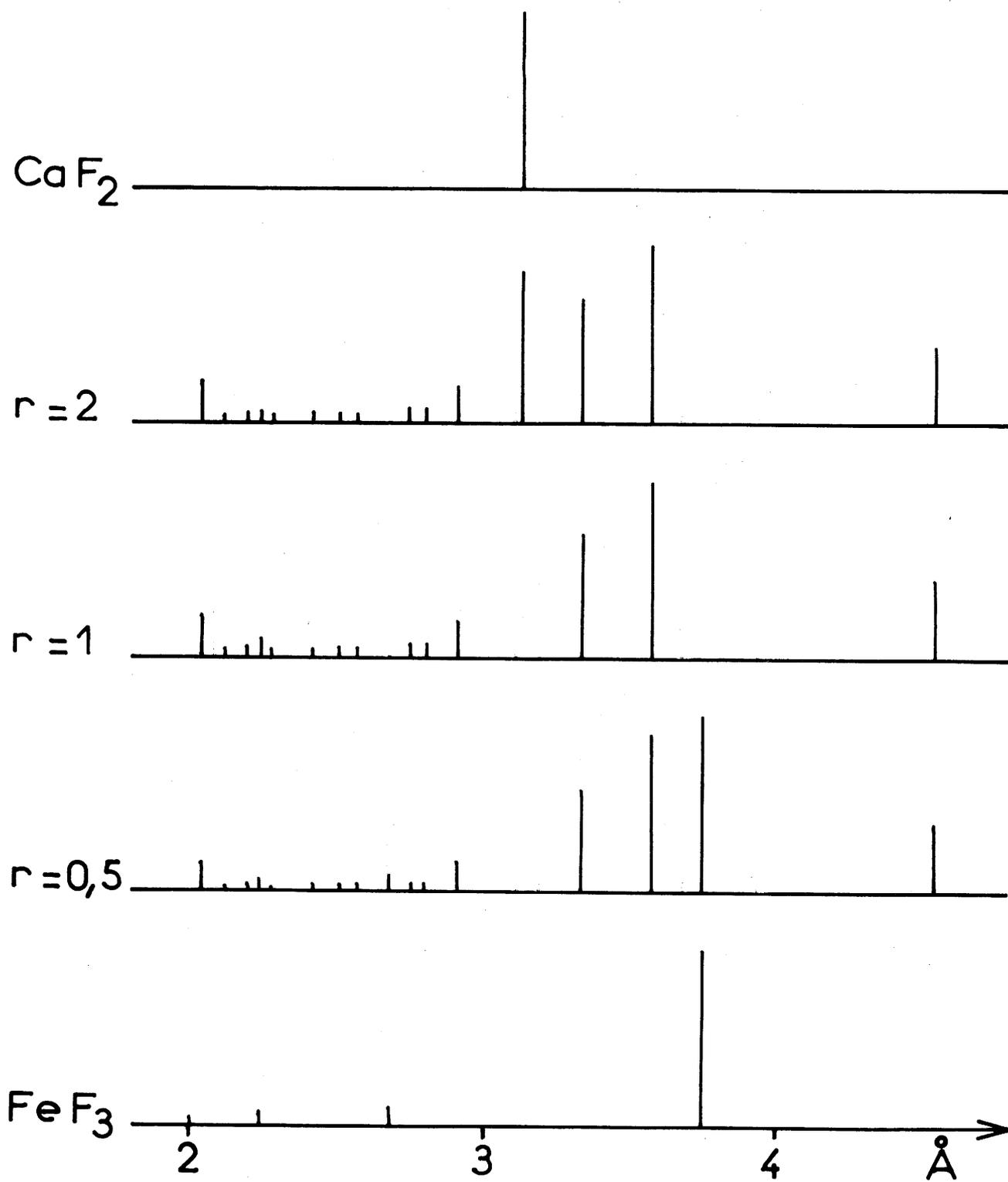


Fig. 24

Tableau XXV

CaFeF <sub>5</sub>			
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
5,00	5,010	0 0 2	11
4,55	{ 4,575	4 0 1	44
	{ 4,535	3 1 1	
3,58	{ 3,588	4 0 2	100
	{ 3,569	3 1 2	
3,34	3,351	2 2 1	70
2,91	2,900	2 2 2	21
2,80	{ 2,801	4 0 3	7
	{ 2,792	3 1 3	
2,75	2,740	7 1 0	8
2,57	2,571	8 0 0	5
2,51	{ 2,508	1 3 0	7
	{ 2,505	0 0 4	
2,43	{ 2,434	2 2 3	6
	{ 2,433	1 3 1	
2,283	2,287	8 0 2	4
2,245	{ 2,247	3 1 4	9
	{ 2,243	1 3 2	
2,196	2,189	9 1 0	5
2,117	2,118	7 1 3	3
2,043	{ 2,048	2 2 4	24
	{ 2,038	8 0 3	
1,974	1,978	5 3 2	3
1,925	1,928	1 1 5	11
1,895	1,895	0 4 0	18
1,871	1,868	4 0 5	5
1,851	1,849	7 1 4	6
1,834	1,832	9 1 3	21
1,678	1,676	4 4 2	20
1,596	1,595	11 1 3	6
1,581	1,581	8 0 5	5

tivement à  $r = 1$  et  $r = 1,5$  (fig. 25).

A) La phase  $\text{SrFeF}_5$

$\text{SrFeF}_5$  fond à  $775 \pm 10^\circ\text{C}$ .

Les diagrammes de cristal tournant et de cristal oscillant montrent que la phase cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 14,65 \pm 0,06 \text{ \AA} \\ b &= 7,23 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c &= 7,03 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ \beta &= 95^\circ 30' \pm 30' \end{aligned} \quad (\text{tableau XXVI})$$

L'étude des rétigrammes a permis de relever les règles d'existence suivantes :

$$\begin{aligned} h 0 l &: l = 2n \\ 0 k 0 &: k = 2n \end{aligned}$$

Ces règles correspondent au groupe spatial :  $P2_1/c$ ,  $C_{2h}^5$ .

La densité ( $d_{\text{exp.}} = 4,17 \pm 0,05$ ) impose huit motifs par maille ( $d_{\text{calc.}} = 4,27$ ).

B) La phase  $\text{Sr}_3(\text{FeF}_6)_2$

Cette phase fond à  $t = 788 \pm 12^\circ\text{C}$ .

Le spectre Debye-Scherrer a pu être indexé dans le système quadratique par isotypie avec  $\text{BaFeF}_5$  étudié ultérieurement :

$$\begin{aligned} a &= 14,31 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c &= 7,28 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (\text{tableau XXVII})$$

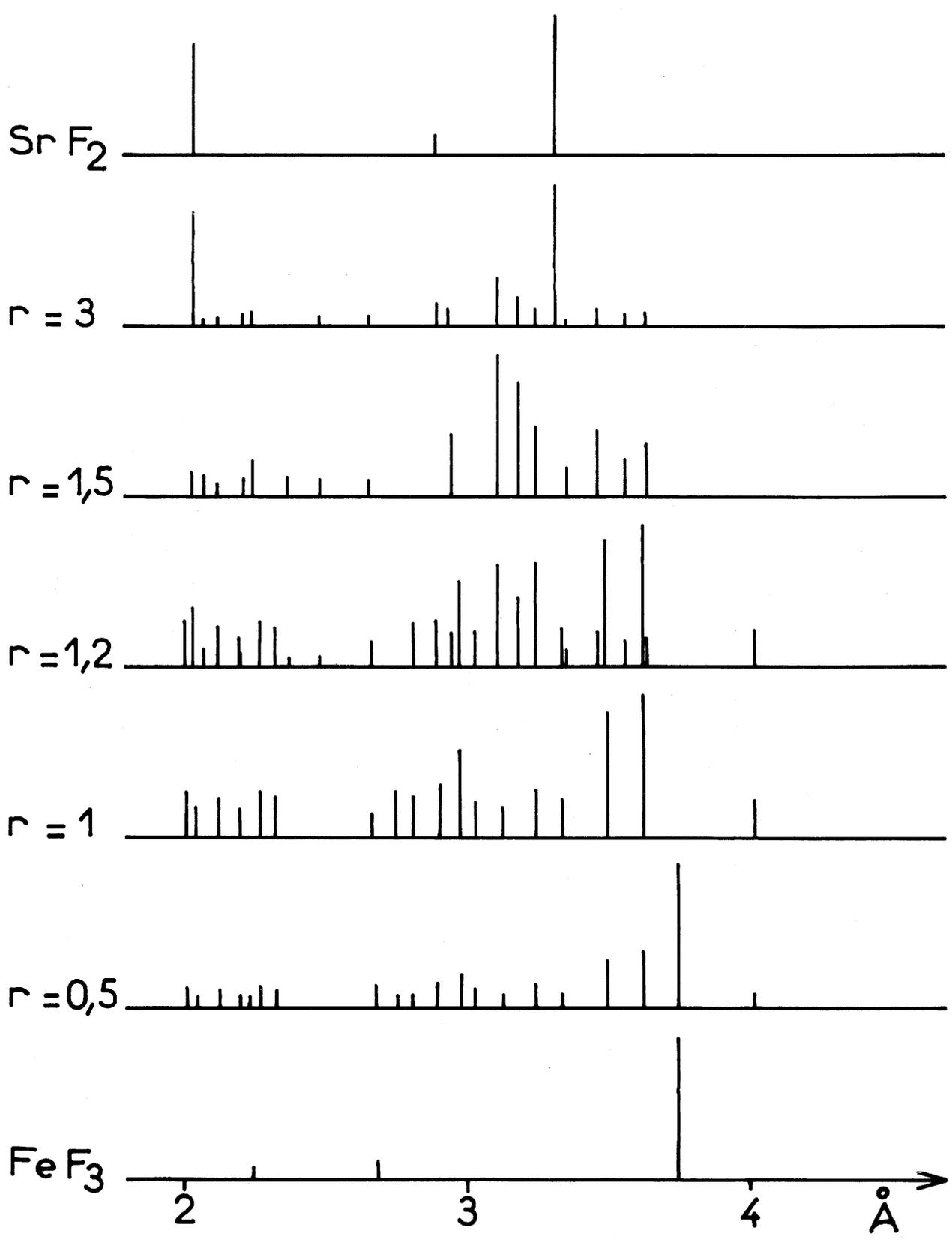


Fig. 25

Tableau XXVI

SrFeF <sub>5</sub>							
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
4,01	4,017	2 1 1	27	2,268	{ 2,270 2,262	5 2 0 1 3 $\bar{1}$	31
3,63	{ 3,647 3,618 3,615	4 0 0 3 1 1 0 2 0	100	2,211	2,207	5 2 $\bar{1}$	17
3,51	{ 3,509 3,500	1 2 0 0 0 2	89	2,133	{ 2,137 2,134	4 2 $\bar{2}$ 6 1 1	27
3,34	3,334	1 0 2	27	2,045	2,040	3 3 1	23
3,25	{ 3,256 3,239	4 1 0 2 2 0	35	2,010	{ 2,011 2,009 2,007	4 3 0 4 2 $\bar{2}$ 6 1 $\bar{2}$	33
3,13	{ 3,150 3,150 3,133	0 1 2 0 1 $\bar{2}$ 1 1 $\bar{2}$	21	1,960	{ 1,960 1,959 1,956	0 2 3 4 3 $\bar{1}$ 3 1 3	48
3,03	{ 3,050 3,047 3,028	4 1 $\bar{1}$ 2 0 2 1 1 2	25	1,915	1,915	6 0 2	12
2,98	{ 2,987 2,984 2,974	2 2 $\bar{1}$ 2 1 $\bar{2}$ 3 0 $\bar{2}$	62	1,875	1,873	3 3 $\bar{2}$	27
2,91	{ 2,917 2,901	5 0 0 3 2 0	36	1,849	{ 1,852 1,847	6 1 2 5 1 $\bar{3}$	29
2,81	2,808	2 1 2	31	1,811	{ 1,809 1,808	6 2 $\bar{2}$ 0 4 0	14
2,75	2,750	3 1 $\bar{2}$	33	1,772	{ 1,771 1,770	3 2 3 5 3 1	6
2,66	2,650	4 0 $\bar{2}$	15	1,747	1,749	0 0 4	14
2,34	{ 2,350 2,333 2,330	5 0 $\bar{2}$ 0 0 3 2 2 2	25	1,693	{ 1,694 1,693 1,693	3 4 0 2 4 1 6 2 2	12
				1,625	1,624	2 1 4	12
				1,586	1,587	6 2 $\bar{3}$	8

Tableau XXVII

Sr <sub>3</sub> (FeF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>			
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
3,63	3,640	0 0 2	30
3,55	3,577	4 0 0	25
3,47	3,484	3 2 1	49
3,35	3,373	3 3 0	20
3,24	3,244	2 0 2	50
3,18	3,199	4 2 0	60
3,12	3,133	4 1 1	100
2,95	2,955	2 2 2	32
2,66	2,663	{ 4 3 1	12
		{ 5 0 1	
2,49	2,496	5 2 1	11
2,38	{ 2,388	4 4 1	11
	{ 2,385	6 0 0	
2,262	2,269	2 1 3	26
2,223	2,222	5 1 2	13
2,132	2,136	5 4 1	8
2,076	2,077	4 4 2	15
2,043	2,047	6 3 1	16
1,990	{ 1,995	6 0 2	40
	{ 1,989	4 1 3	
1,921	1,922	6 2 2	6
1,896	1,898	7 2 1	11
1,853	1,851	{ 5 0 3	16
		{ 4 3 3	
1,823	1,820	0 0 4	17
1,793	{ 1,792	5 2 3	10
	{ 1,791	1 1 4	
	{ 1,787	8 0 0	
1,771	1,769	{ 7 1 2	8
		{ 5 5 2	
1,742	1,742	6 4 2	28
1,687	{ 1,689	6 1 3	15
	{ 1,688	3 1 4	
	{ 1,687	6 6 0	
1,666	1,664	7 5 0	6
1,624	1,622	4 0 4	4
1,604	{ 1,605	8 0 2	12
	{ 1,602	6 3 3	
1,584	1,582	4 2 4	6
1,529	1,527	5 1 4	11

La condition d'existence ( $h + k + l = 2n$ ) des raies de diffraction entraîne, comme pour  $\text{BaFeF}_5$ , trois possibilités de groupe :

$$I4, C_4^5; I\bar{4}, S_4^2 \text{ ou } I4/m, C_{4h}^5.$$

La densité mesurée ( $d_{\text{exp.}} = 4,01 \pm 0,04$ ) implique six motifs  $\text{Sr}_3(\text{FeF}_6)_2$  par maille ( $d_{\text{calc.}} = 4,03$ ).

### 5) Le système $\text{BaF}_2 - \text{FeF}_3$

Une étude radiocristallographique effectuée pour divers rapports molaires  $r = \frac{\text{BaF}_2}{\text{FeF}_3}$  a permis d'isoler deux phases nouvelles pour  $r = 1$  et  $r = 1,5$ , de compositions homologues par conséquent à celles des composés du strontium :  $\text{BaFeF}_5$  et  $\text{Ba}_3(\text{FeF}_6)_2$  (fig. 26).

#### A) La phase $\text{BaFeF}_5$

La température de fusion a été déterminée par A.T.D. :  
 $t_F = 800 \pm 10^\circ\text{C}$ .

Une étude sur monocristal montre que  $\text{BaFeF}_5$  cristallise dans le système quadratique avec les paramètres :

$$a = 14,92 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$b = 7,61 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Le tableau XXVIII donne le dépouillement du spectre X et l'indexation correspondante.

Il n'apparaît qu'une seule règle d'existence :

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

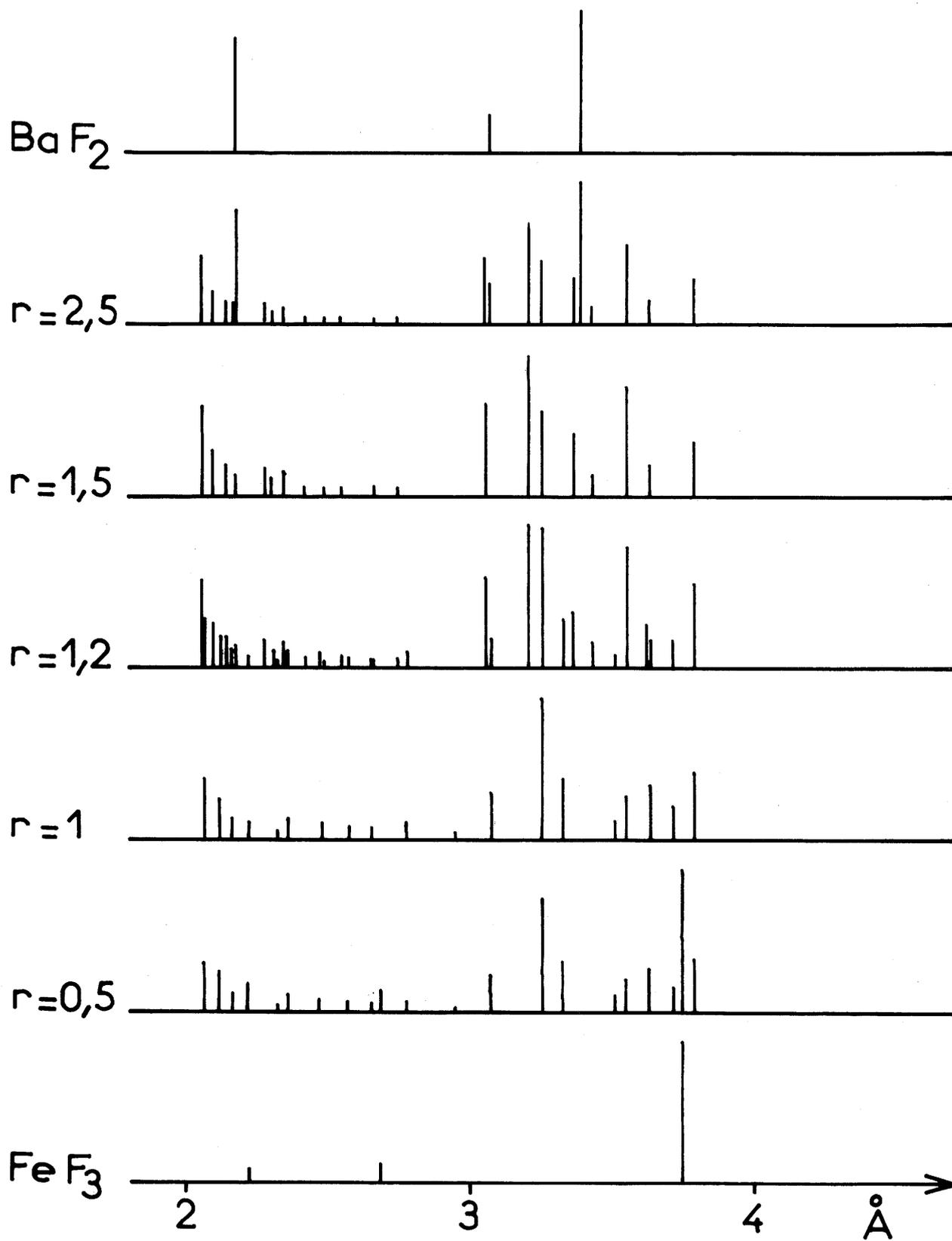


Fig. 26

Tableau XXVIII

BaFeF <sub>5</sub>			
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
3,79	3,804	0 0 2	46
3,72	3,729	4 0 0	23
3,63	3,634	3 2 1	41
3,56	3,578	1 1 2	26
3,52	3,515	3 3 0	12
3,33	3,335	4 2 0	45
3,26	3,267	4 1 1	100
3,08	3,085	2 2 2	28
2,95	2,961	3 1 2	5
2,78	{ 2,777	4 3 1	13
	{ 2,777	5 0 1	
2,66	2,663	4 0 2	9
2,58	2,582	3 3 2	11
2,48	2,486	6 0 0	13
2,37	2,370	2 1 3	18
2,33	2,334	6 1 1	7
2,228	2,227	5 4 1	11
2,164	{ 2,167	4 4 2	15
	{ 2,162	3 2 3	
2,135	2,134	6 3 1	25
2,074	2,076	4 1 3	44
1,980	1,978	7 2 1	11
1,933	{ 1,932	4 3 3	12
	{ 1,932	5 0 3	
1,902	1,902	0 0 4	11
1,872	{ 1,872	1 1 4	7
	{ 1,870	5 2 3	
1,845	{ 1,845	5 5 2	13
	{ 1,845	7 1 2	
	{ 1,843	2 0 4	
1,817	1,817	6 4 2	18
1,765	1,764	3 1 4	12
1,716	1,715	5 4 3	7
1,694	1,694	4 0 4	8
1,675	1,674	8 0 2	11
1,654	1,652	4 2 4	5
1,635	1,633	8 2 2	6
	{ 1,596	6 6 2	
1,595	{ 1,595	5 1 4	12
	{ 1,594	7 2 3	
1,581	{ 1,582	7 6 1	10
	{ 1,582	9 2 1	
1,528	1,527	8 4 2	4

Cette condition impliquerait huit groupes d'espace possibles :

$$I4, C_4^5 ; I\bar{4}, S_4^2 ; I4/m, C_{4h}^5 ; I422, D_4^9 ; I4mm, C_{4v}^9 ; \\ I\bar{4}2m, D_{2d}^9 ; I\bar{4}m2, D_{2d}^{11} \text{ ou } I4/mmm, D_{4h}^{17} .$$

Mais l'observation des taches de diffraction effectuée sur les rétigrammes laisse apparaître des valeurs différentes pour les facteurs de structure  $F(h, k, l)$  et  $F(\bar{h}, k, l)$ . Nous n'avons retenu ainsi que trois groupes spatiaux possibles :

$$I4, C_4^5 ; I\bar{4}, S_4^2 \text{ ou } I4/m, C_{4h}^5 .$$

La densité mesurée ( $d_{\text{exp.}} = 4,49 \pm 0,05$ ) impose 16 motifs  $BaFeF_5$  par maille ( $d_{\text{calc.}} = 4,52$ ).

Les réseaux de  $CaFeF_5$  et de  $SrFeF_5$  semblent se déduire de celui de  $BaFeF_5$  par de légères distorsions. Le tableau XXIX permet de comparer les paramètres correspondants.

Les deux mailles de  $CaFeF_5$  et de  $BaFeF_5$  présentent une incontestable analogie ; le passage de la structure quadratique à la structure orthorhombique correspond aux relations :

$$\begin{array}{l} a_{CaFeF_5} \quad \# \quad \sqrt{2} a_{BaFeF_5} \\ b_{CaFeF_5} \quad \# \quad \frac{1}{\sqrt{2}} a_{BaFeF_5} \\ c_{CaFeF_5} \quad \# \quad c_{BaFeF_5} \end{array}$$

Si nous comparons les mailles de  $SrFeF_5$  et de  $BaFeF_5$ , nous constatons que les paramètres  $a$  et  $c$  possèdent le même ordre de grandeur, la substitution du strontium au baryum entraînant une légère contraction. Le dédoublement du paramètre  $b$  réduit de moitié le nombre de motifs par maille.

Nous nous sommes efforcé de préparer des cristaux mixtes

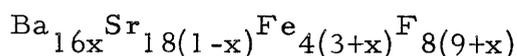
Tableau XXIX

	CaFeF <sub>5</sub>	SrFeF <sub>5</sub>	BaFeF <sub>5</sub>
a (Å)	20,57	14,55	14,92
b (Å)	10,02	7,23	
c (Å)	7,58	7,03	7,61
β	90°	95° 30'	90°
Z	16	8	16

de formule  $Ba_x Sr_{1-x} FeF_5$  par substitution progressive des ions  $Ba^{2+}$  aux ions  $Sr^{2+}$ . Un vaste domaine d'homogénéité correspondant à une symétrie quadratique a pu être mis en évidence pour  $0,18 \leq x \leq 1$ . La variation des paramètres  $a$  et  $c$  en fonction de la composition suit une loi de Végard (fig. 27). Pour un rapport constitutif  $x = \frac{BaFeF_5}{BaFeF_5 + SrFeF_5}$  compris entre 0 et 0,18, nous observons une lacune de miscibilité pour laquelle les phases quadratique et monoclinique coexistent.

Les ions  $Ba^{2+}$  ne peuvent donc se substituer de manière appréciable aux ions  $Sr^{2+}$  dans la structure monoclinique de  $SrFeF_5$ . La presque totalité des ions  $Ba^{2+}$  peut par contre être remplacée par des ions  $Sr^{2+}$  dans la maille quadratique de  $BaFeF_5$ .

Des séries continues de cristaux mixtes de symétrie quadratique et de formule :



ont été obtenues en toutes proportions entre  $BaFeF_5$  et  $Sr_3(FeF_6)_2$ . La variation des paramètres  $a$  et  $c$  en fonction de la composition suit une loi de Végard (fig. 28).

B) La phase  $Ba_3(FeF_6)_2$

$Ba_3(FeF_6)_2$  fond à  $870 \pm 12^\circ C$ .

Le spectre Debye-Scherrer présente une grande analogie avec celui de  $BaFeF_5$ . Nous avons indexé le spectre de  $Ba_3(FeF_6)_2$ , par isotypie, dans le système quadratique avec les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 14,58 \pm 0,06 \text{ \AA} \\ c &= 7,62 \pm 0,04 \text{ \AA} \quad (\text{tableau XXX}) \end{aligned}$$

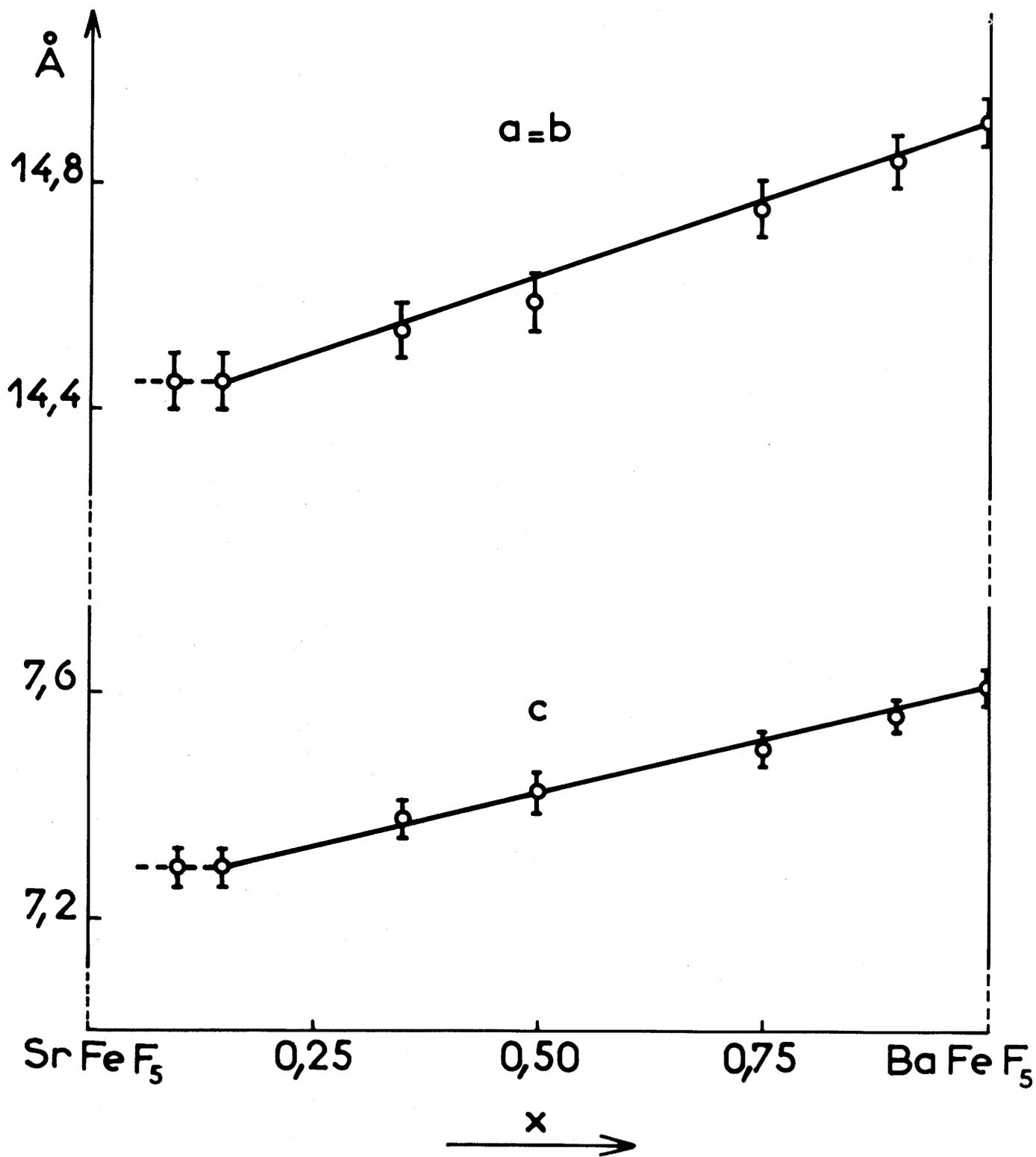


Fig. 27

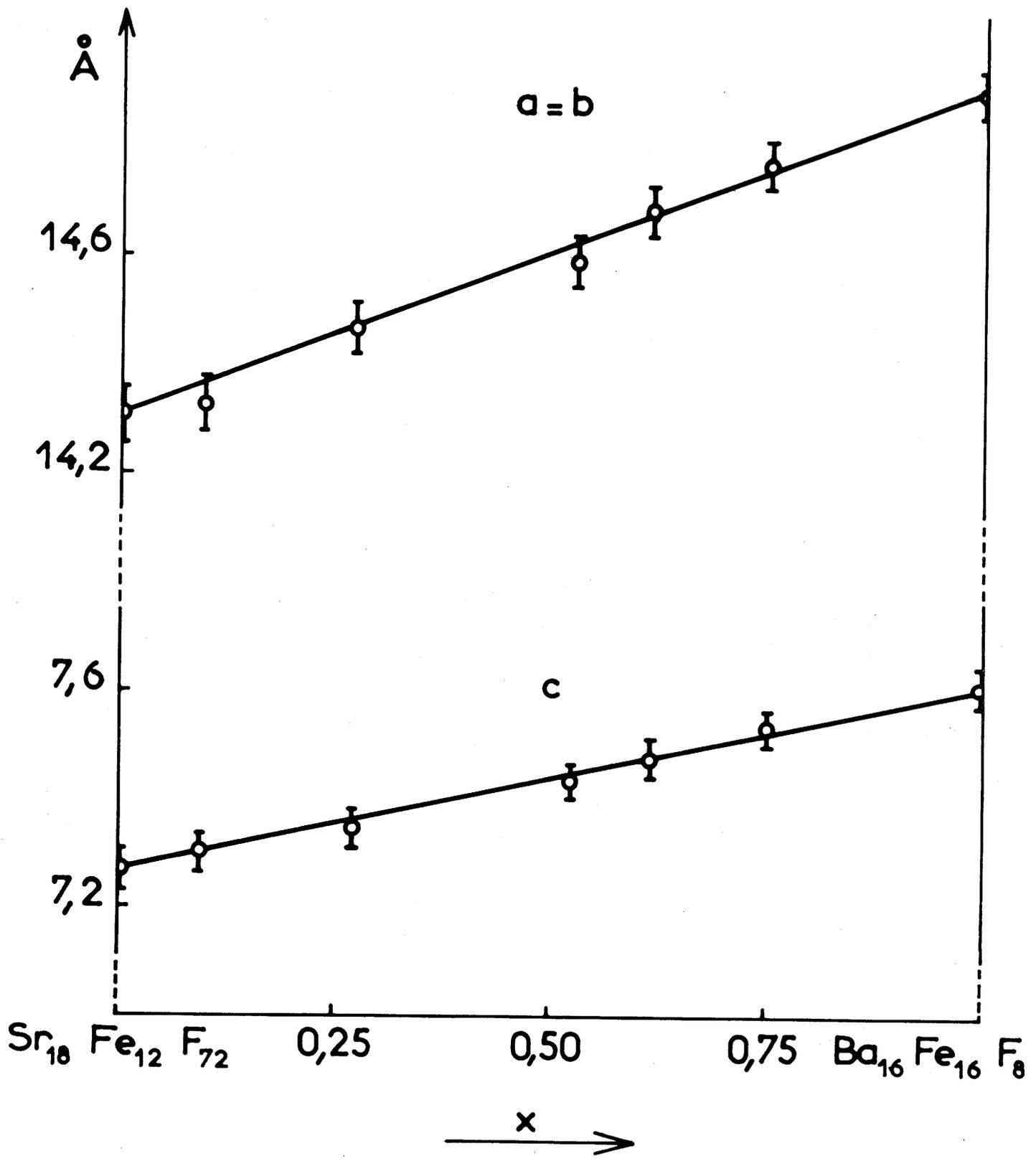


Fig. 28

Tableau XXX

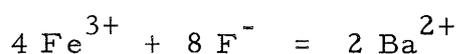
$\text{Ba}_3(\text{FeF}_6)_2$			
$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	h k l	I/I.
3,79	3,809	0 0 2	38
3,63	3,645	4 0 0	22
3,56	{ 3,577	3 2 1	75
	{ 3,571	1 1 2	
3,44	3,436	3 3 0	14
3,37	3,377	2 0 2	45
3,26	3,259	4 2 0	58
3,21	3,208	4 1 1	100
3,06	3,064	2 2 2	65
2,66	2,640	4 0 2	7
2,56	2,551	3 3 2	7
2,50	2,502	1 0 3	4
2,43	2,430	6 0 0	5
2,36	2,367	2 1 3	14
2,310	2,306	6 2 0	12
2,293	{ 2,286	6 1 1	21
	{ 2,287	5 1 2	
2,184	2,182	5 4 1	14
2,154	2,151	3 2 3	21
2,096	2,091	6 3 1	32
2,068	2,063	4 1 3	63
1,906	1,905	0 0 4	15
1,858	1,853	5 2 3	10
1,826	1,823	8 0 0	8
1,691	{ 1,694	5 4 3	2
	{ 1,689	4 0 4	
1,650	{ 1,651	6 3 3	7
	{ 1,645	8 0 2	
	{ 1,646	4 2 4	
1,582	1,584	{ 5 1 4	6
		{ 9 0 1	
1,546	1,548	{ 7 6 1	2
		{ 9 2 1	
1,512	1,515	5 3 4	2

La condition d'existence :  $h + k + l = 2n$  entraîne le même groupe d'espace que pour  $BaFeF_5$ . La densité mesurée ( $d_{exp.} = 4,56 \pm 0,04$ ) impose 6 motifs  $Ba_3(FeF_6)_2$  par maille ( $d_{calc.} = 4,62$ ).

Bien que  $BaFeF_5$  et  $Ba_3(FeF_6)_2$  soient isotypes, aucune solution solide n'a pu être obtenue entre les deux phases. Le tableau suivant permet de comparer les mailles élémentaires des deux composés :

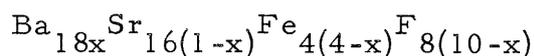
	Z	Ba	Fe	Fe
$BaFeF_5$	16	16	16	80
$Ba_3(FeF_6)_2$	6	18	12	72

Les deux mailles possèdent un nombre d'atomes comparable. Le passage de  $BaFeF_5$  à  $Ba_3(FeF_6)_2$  correspond au remplacement de quatre atomes de fer et de huit atomes de fluor par deux atomes de baryum :



Une comparaison des paramètres montre que  $c$  est pratiquement constant, alors que  $a$  subit une importante contraction. Cette remarque semble impliquer que les substitutions n'affectent pas le squelette structural parallèlement à  $Oz$ , mais entraînent des modifications similaires selon  $Ox$  et  $Oy$ .

$Ba_3(FeF_6)_2$  donne, comme  $BaFeF_5$ , une série de cristaux mixtes avec  $SrFeF_5$ . Le système  $SrFeF_5 - Ba_3(FeF_6)_2$  comporte comme le précédent un large domaine monophasé correspondant à une solution solide dérivée de  $Ba_3(FeF_6)_2$  de formule :



avec  $0,23 \leq x \leq 1$ . Un domaine biphasé voisin de  $\text{SrFeF}_5$  correspond à

un rapport constitutif  $x = \frac{\text{Ba}_{18}\text{Fe}_{12}\text{F}_{72}}{\text{Ba}_{18}\text{Fe}_{12}\text{F}_{72} + \text{Sr}_{16}\text{Fe}_{16}\text{F}_{80}}$  tel que

$0 < x < 0,23$ . Les paramètres  $a$  et  $c$  de la phase quadratique varient linéairement avec  $x$  (fig. 29).

Il existe donc de larges possibilités de substitution des ions baryum par les ions strontium dans  $\text{Ba}_3(\text{FeF}_6)_2$  aussi bien que dans  $\text{BaFeF}_5$ , mais la distorsion monoclinique interdit la substitution inverse dans  $\text{SrFeF}_5$ .

$\text{Ba}_3(\text{FeF}_6)_2$  et  $\text{Sr}_3(\text{FeF}_6)_2$  sont miscibles en toutes proportions. Les paramètres varient également avec la composition selon une loi de Végard (fig. 30).

#### 6) Le système ternaire $\text{SrF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{FeF}_3$

L'existence de séries continues de cristaux mixtes entre les fluoferrites de baryum et  $\text{Sr}_3(\text{FeF}_6)_2$  nous a conduit à envisager l'éventualité d'un domaine d'existence homogène dans le système ternaire  $\text{SrF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{FeF}_3$ .

L'étude radiocristallographique des produits de réaction correspondants a permis la détermination d'un domaine de solutions solides limité par les deux droites de composition  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeF}_5$  et  $\text{Ba}_{3x}\text{Sr}_{3(1-x)}(\text{FeF}_6)_2$ . Ces solutions solides sont ainsi caractérisées par deux types de substitutions possibles : remplacement du baryum par le strontium, remplacement de l'atome alcalino-terreux par deux atomes de fer et quatre de fluor. Des zones de lacune de miscibilité ont été mises en évidence pour les mixtes riches soit en strontium soit en baryum.

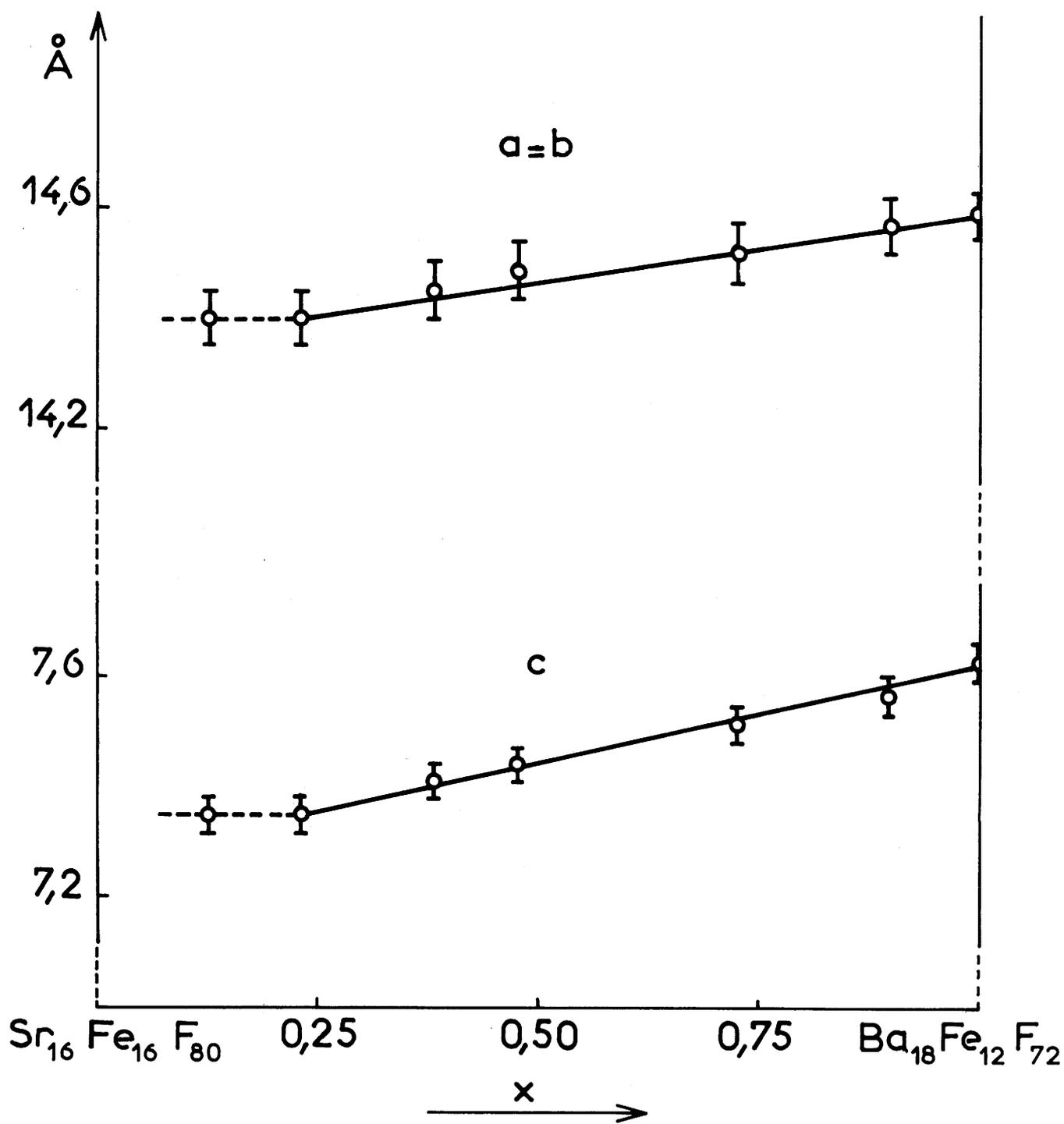


Fig. 29

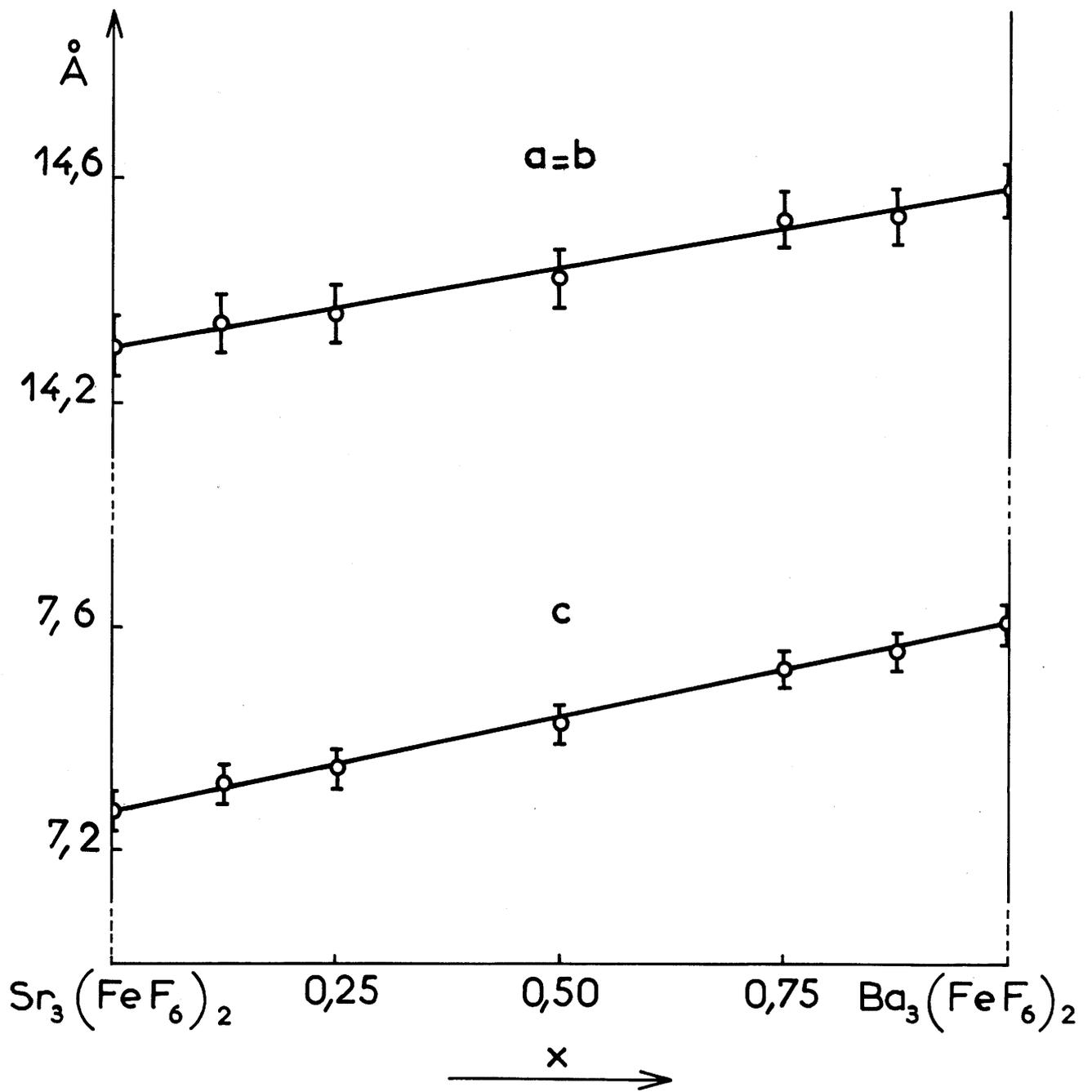


Fig. 30

Le diagramme d'équilibre à 700°C est donné par la figure 31. Il comporte plusieurs domaines biphasés et un domaine triphasé :

a) Pour des rapports molaires : 
$$\frac{x \text{BaF}_2 + (1-x) \text{SrF}_2}{\text{FeF}_3} < 1 ,$$

$\text{FeF}_3$  coexiste avec des cristaux mixtes de composition  $\text{Ba}_x \text{Sr}_{1-x} \text{FeF}_5$ .

b) Dans une zone pauvre en baryum,  $\text{SrFeF}_5$  est en équilibre avec la solution solide ternaire.

c) Un domaine situé dans une région riche en baryum comprend simultanément deux solutions solides, de paramètres voisins de ceux de  $\text{BaFeF}_5$  et de  $\text{Ba}_3(\text{FeF}_6)_2$ .

d) Pour des rapports molaires : 
$$\frac{x \text{BaF}_2 + (1-x) \text{SrF}_2}{\text{FeF}_3} > 1,5 ,$$

$\text{SrF}_2$  coexiste soit avec des cristaux mixtes de formule  $\text{Ba}_{3x} \text{Sr}_{3(1-x)}(\text{FeF}_6)_2$  soit avec un mélange de  $\text{Ba}_3(\text{FeF}_6)_2$  et de  $\text{BaF}_2$ .

Ce dernier résultat implique que le système

$\text{Ba}_{3x} \text{Sr}_{3(1-x)}(\text{FeF}_6)_2 - \text{BaF}_2$  est thermodynamiquement moins stable que le système  $\text{Ba}_{3x} \text{Sr}_{3(1-x)}(\text{FeF}_6)_2 - \text{SrF}_2$ , et ce quel que soit la composition de la solution solide.

Une étude complète des systèmes  $\text{CaF}_2 - \text{FeF}_3$ ,  $\text{SrF}_2 - \text{FeF}_3$  et  $\text{BaF}_2 - \text{FeF}_3$  a permis de mettre en évidence les phases inédites  $\text{CaFeF}_5$ ,  $\text{SrFeF}_5$ ,  $\text{Sr}_3(\text{FeF}_6)_2$ ,  $\text{BaFeF}_5$  et  $\text{Ba}_3(\text{FeF}_6)_2$ . Leurs caractères cristallographiques ont été déterminés :  $\text{CaFeF}_5$  est orthorhombique,  $\text{SrFeF}_5$  est monoclinique,  $\text{Sr}_3(\text{FeF}_6)_2$ ,  $\text{BaFeF}_5$  et  $\text{Ba}_3(\text{FeF}_6)_2$

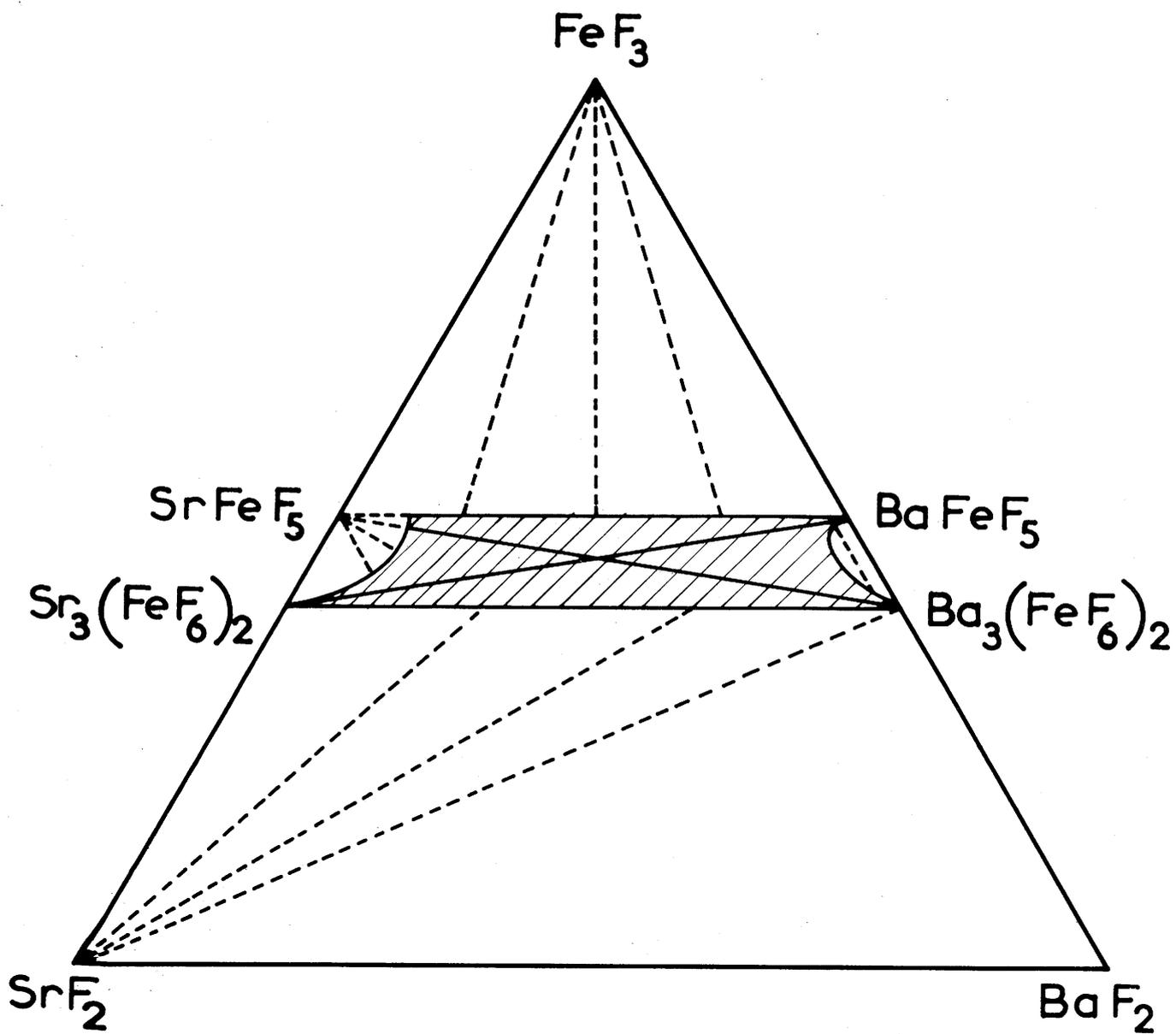


Fig. 31

sont quadratiques et isotypes ; les paramètres ont été précisés.

Un vaste domaine d'homogénéité ternaire a été mis en évidence au sein du diagramme ternaire  $\text{SrF}_2$  -  $\text{BaF}_2$  -  $\text{FeF}_3$ , des lacunes de miscibilité n'apparaissent qu'au voisinage de  $\text{SrFeF}_5$ , de  $\text{BaFeF}_5$  et de  $\text{Ba}_3(\text{FeF}_6)_2$ . La substitution du baryum par le strontium au sein de ces solutions solides est relativement aisée.

## V

LES SYSTEMES  $MF_2 - FeF_2 - FeF_3$  (M = Ca, Sr, Ba) à 650°C

Les systèmes  $MF_2 - FeF_2 - FeF_3$  n'avaient fait l'objet d'aucune investigation antérieure. Avant de les étudier il nous a paru nécessaire de préciser la nature des phases qui se forment dans les systèmes binaires adjacents.

a) Le système  $FeF_2 - FeF_3$

Nous avons tenté vainement de préparer  $Fe_2F_5$  signalé par G. BRAUER et M. EICHNER, qui pensaient l'obtenir par voie sèche à partir d'un mélange équimoléculaire de  $FeF_2$  et de  $FeF_3$  (5) : aucune réaction ne se produit même à l'état liquide. Nous en avons déduit que  $Fe_2F_5$ , s'il existait, était métastable.

b) Les systèmes  $MF_2 - FeF_3$

Nous avons précédemment mis en évidence cinq nouvelles phases :  $CaFeF_5$ ,  $SrFeF_5$ ,  $Sr_3(FeF_6)_2$ ,  $BaFeF_5$  et  $Ba_3(FeF_6)_2$ .

c) Les systèmes  $\text{MF}_2 - \text{FeF}_2$

Ces systèmes totalement inconnus jusqu'ici feront l'objet d'un travail préliminaire.

1) Techniques expérimentales

Les réactions ont été réalisées à partir des fluorures simples  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{FeF}_3$  et  $\text{MF}_2$ , qui sont mélangés, broyés et pastillés. L'appareillage utilisé et le mode opératoire sont identiques à ceux signalés lors de l'étude des systèmes  $\text{MF}_2 - \text{FeF}_3$ . Les réactions sont complètes après deux heures de chauffe à  $700^\circ\text{C}$ . Les produits obtenus sont soumis à des recuits à  $650^\circ\text{C}$ , température à laquelle aucune phase liquide ne se manifeste.

2) Les systèmes  $\text{MF}_2 - \text{FeF}_2$

A) Préparation et dosage du fluorure ferreux

Le fluorure ferreux est obtenu par action du fluorure d'hydrogène sur  $\text{FeCl}_2$ .

a) Préparation du chlorure ferreux

Une solution d'acide chlorhydrique R. P. (12 N) est laissée 24 heures en contact avec un excès de fer dans une enceinte fermée par une soupape permettant l'évacuation de l'hydrogène dégagé. Il se forme

du chlorure ferreux qui est dissous dans l'eau chaude soigneusement dégazée par ébullition. La solution vert clair obtenue est séparée des impuretés insolubles par filtration ; évaporée à 100°C sous pression réduite, elle laisse déposer des cristaux verts de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , dont la déshydratation est effectuée sous vide par chauffage progressif jusqu'à 250°C.

b) Préparation du fluorure ferreux

L'appareil utilisé est celui décrit pour la préparation de  $\text{AlF}_3$  et de  $\text{FeF}_3$  (fig. 17). Le chlorure ferreux (20 g) placé dans une nacelle en or est introduit sous courant d'azote "R". La fluoration est terminée au bout de 48 heures à 500°C.

c) Contrôle du produit obtenu

On procède aux mêmes contrôles que pour  $\text{FeF}_3$  : dosage du chlore, dosage du  $\text{Fe}^{2+}$ , dosage du fer total présent. La moyenne des résultats relatifs à plusieurs préparations est donnée au tableau suivant :

	exp. %	théor. %
$\text{Fe}^{2+}$	59,1	59,51
$\text{Fe}^{3+}$	0,06	-
$\text{Cl}^-$	0,03	-

Le fluorure ferreux obtenu titre 99,3% en  $\text{Fe}^{2+}$ .

B) Les systèmes  $\text{CaF}_2 - \text{FeF}_2$  et  $\text{SrF}_2 - \text{FeF}_2$

Nous n'avons pu mettre en évidence aucune phase ternaire lors de l'étude de ces systèmes. Après traitement à diverses températures, les diagrammes de diffraction X ne laissent apparaître que les spectres des constituants de départ.

C) Le système  $\text{BaF}_2 - \text{FeF}_2$

L'examen des spectres Debye-Scherrer obtenus pour les divers rapports  $r = \frac{\text{BaF}_2}{\text{FeF}_2}$  permet de conclure à la formation de deux nouvelles phases correspondant respectivement à  $r = 1$  et  $r = 2$  :  $\text{BaFeF}_4$  et  $\text{Ba}_2\text{FeF}_6$  (fig. 32). Des recuits dans le domaine de températures compris entre 500 et 900°C montrent que ce résultat est indépendant de la température : aucune transformation allotropique n'apparaît.

a) La phase  $\text{BaFeF}_4$

$\text{BaFeF}_4$  fond à  $760 \pm 10^\circ\text{C}$ . Nous avons réussi à obtenir des monocristaux par fusion et refroidissement lent. Cette phase cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 14,77 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ b &= 4,25 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 5,78 \pm 0,03 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le tableau XXXI donne le dépouillement et l'indexation des raies du spectre Debye-Scherrer. Les règles d'existence sont les suivantes :

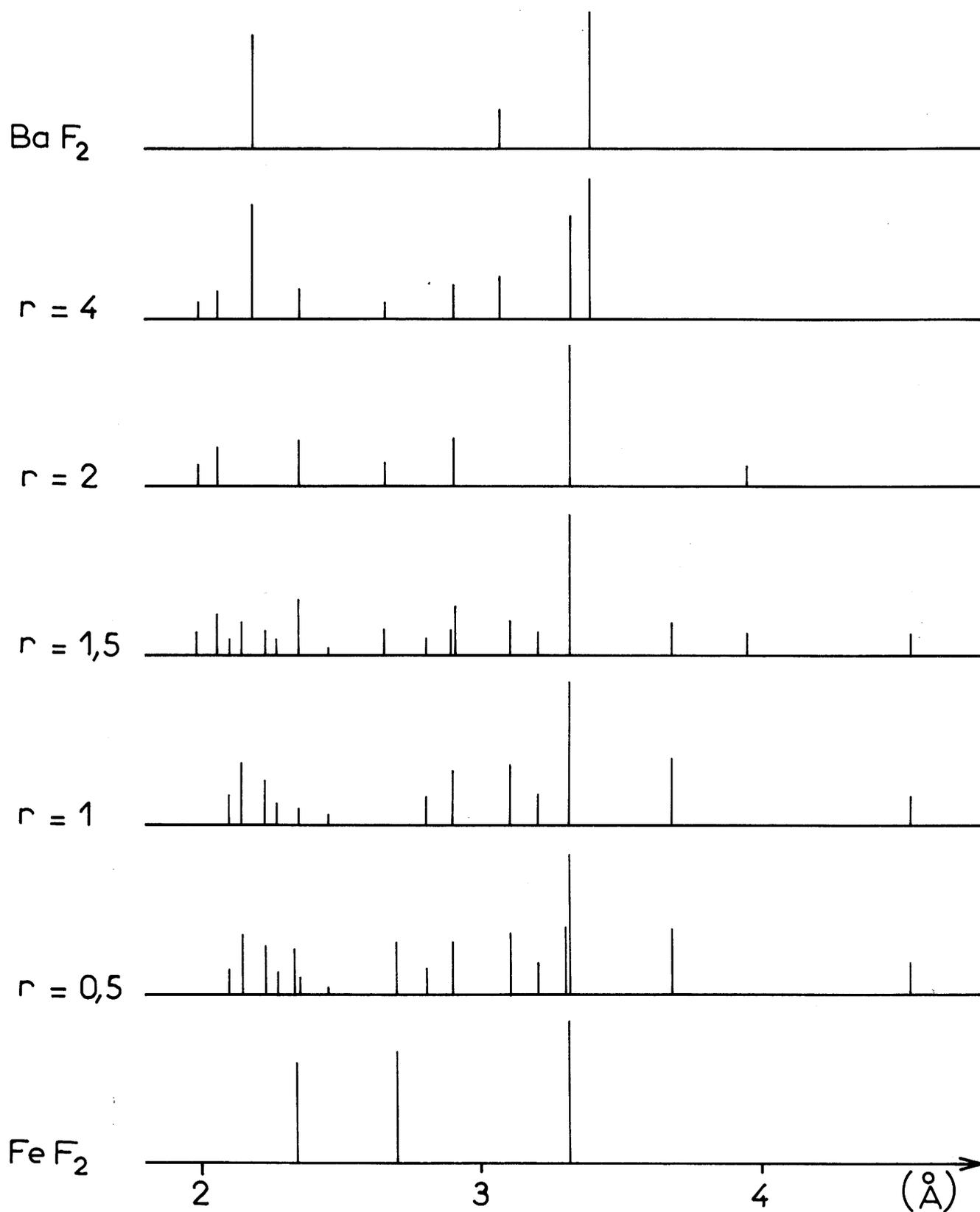


Fig. 32

Tableau XXXI

BaFeF <sub>4</sub>			
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
4,54	4,552	2 0 1	19
3,69	3,693	4 0 0	46
3,32	3,335	1 1 1	100
3,21	3,217	3 1 0	22
3,11	3,112	4 0 1	44
2,90	2,890	0 0 2	37
2,81	2,811	3 1 1	18
2,46	2,462	6 0 0	7
2,36	2,359	1 1 2	12
2,282	2,276	4 0 2	15
2,240	2,237	5 1 1	32
2,155	2,150	3 1 2	44
2,119	2,125	0 2 0	18
1,921	1,925	2 2 1	3
1,894	1,890	7 1 0	13
1,876	1,874	6 0 2	5
1,862	1,864	2 0 3	3
1,840	1,842	4 2 0	6
1,764	1,759	8 0 1	19
1,754	1,755	4 2 1	25
1,714	1,712	0 2 2	15
1,664	1,667	2 2 2	7
1,587	1,582	7 1 2	9
1,554	1,553	4 2 2	13
1,517	1,517	6 0 3	4

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

$$0 0 l \quad : \quad l = 2n$$

Elles ont permis de déterminer le groupe spatial :  $C222_1$ ,  $D_2^5$ . La densité ( $d_{\text{exp.}} = 4,89 \pm 0,05$ ) implique 4 motifs  $BaFeF_4$  par maille ( $d_{\text{calc.}} = 4,93$ ).

b) La phase  $Ba_2FeF_6$

Cette phase fond à  $830 \pm 10^\circ C$ . Une étude effectuée sur monocristal a montré que la symétrie est quadratique :

$$a = 4,15 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 16,05 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

Le tableau XXXII donne l'indexation des raies du spectre Debye-Scherrer.

La densité mesurée ( $d_{\text{exp.}} = 5,24 \pm 0,06$ ) implique 2 motifs  $Ba_2FeF_6$  par maille ( $d_{\text{calc.}} = 5,33$ ).

Il n'apparaît qu'une seule règle d'existence :

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

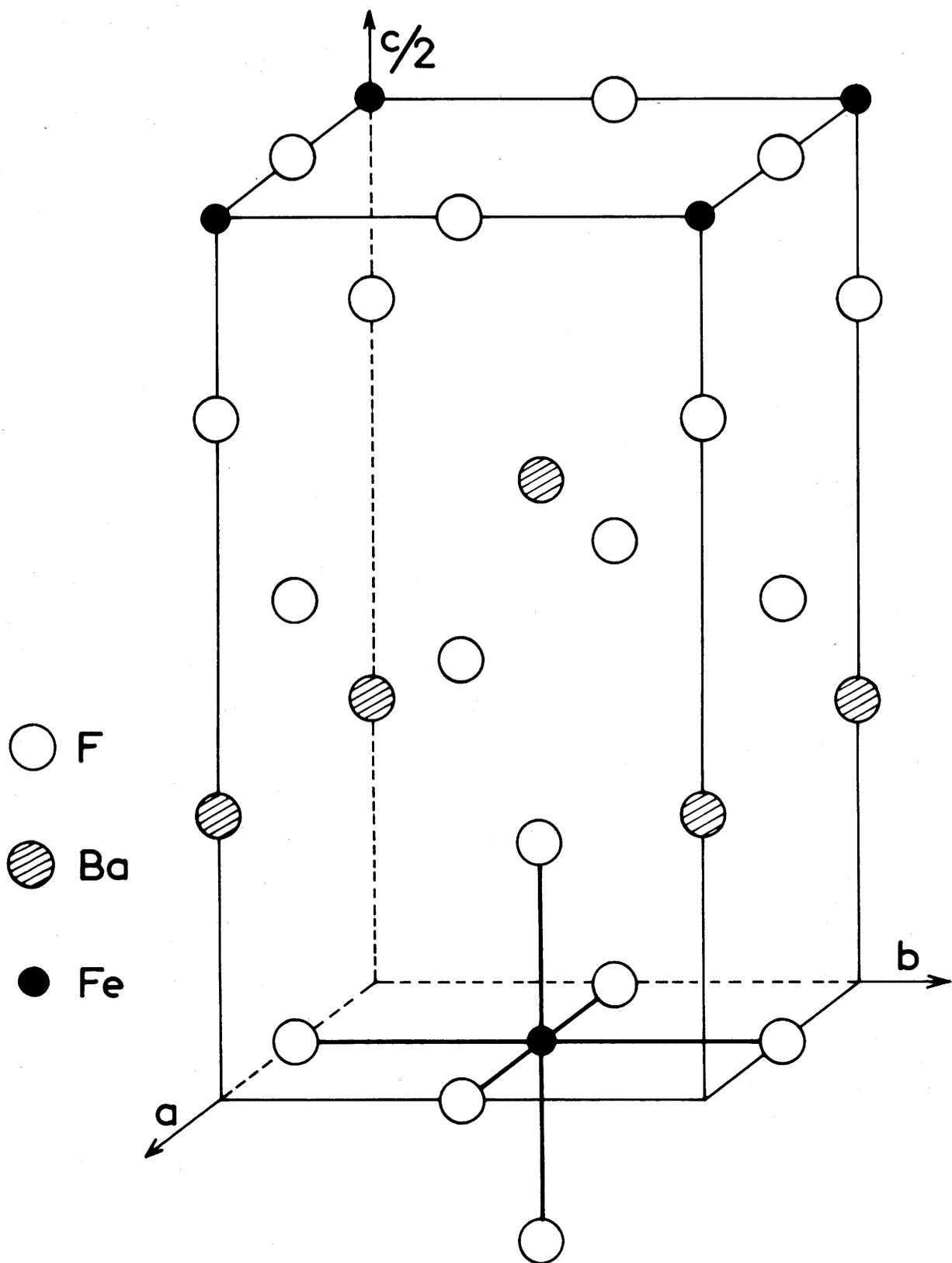
Comme dans le cas de  $BaFeF_5$ , ces conditions impliquent 8 groupes d'espace possibles :

$$I4, C_4^5 ; I\bar{4}, S_4^2 ; I4/m, C_{4h}^5 ; I422, D_4^9 ; I4mm, C_{4v}^9 ; I\bar{4}2m, D_{2d}^9 ; I\bar{4}m2, D_{2d}^{11} \text{ ou } I4/mmm, D_{4h}^{17}.$$

Dans une récente publication qui a paru alors que ce travail était déjà terminé, H.G. SCHNERING a déterminé la structure cristalline des fluorométallates de formule  $Ba_2M^{II}F_6$  ( $M = Zn, Cu, Ni, Co, Fe$ ). La maille cristalline de  $Ba_2FeF_6$  comprend des couches alternées d'octaèdres  $FeF_6^{4-}$ , et d'ions baryum ou fluor constituant eux-mêmes un réseau à couches. La figure 33 représente une demi-maille (16).

Tableau XXXII

Ba <sub>2</sub> FeF <sub>6</sub>			
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
4,01	4,013	0 0 4	12
3,28	3,279	1 0 3	100
2,93	2,934	1 1 0	35
2,67	2,675	0 0 6	14
2,37	2,369	1 1 4	33
2,068	2,075	2 0 0	28
2,008	2,006	0 0 8	14
1,975	1,976	1 1 6	22
1,838	1,841	2 0 4	6
1,752	1,753	2 1 3	37
1,641	1,640	2 0 6	20
1,468	1,467	2 2 0	5
1,444	1,443	2 2 2	9
1,338	1,337	0 0 12	5



Structure de  $\text{Ba}_2\text{FeF}_6$

Fig. 33

SCHNERING a obtenu les valeurs suivantes pour les paramètres :  
 $a = 4,154 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,084 \text{ \AA}$ . Le groupe spatial est  $I422, D_4^9$ . Ces résultats sont en bon accord avec nos propres déterminations.

3) Le système  $\text{CaF}_2 - \text{FeF}_2 - \text{FeF}_3$

Le diagramme ternaire ne comporte aucune phase nouvelle quelle que soit la température envisagée. Suivant la composition, les domaines d'existence comportent les phases  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$  et  $\text{CaFeF}_5$  ou  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{FeF}_3$  et  $\text{CaFeF}_5$  (fig. 34).

4) Le système  $\text{SrF}_2 - \text{FeF}_2 - \text{FeF}_3$

L'examen radiocristallographique permet de conclure à la présence d'une seule phase nouvelle correspondant aux rapports atomiques :  $\frac{\text{Fe}^{\text{II}}}{\text{Fe}^{\text{III}}} = 1$  et  $\frac{\text{Sr}}{\text{Fe}} = 1$  que nous formulons :  $\text{Sr}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_9$ . Sa température de fusion est de  $660 \pm 10^\circ\text{C}$ . La figure 35 donne une délimitation des domaines d'existence obtenus.

$\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{F}_9$  cristallise dans le système quadratique. Il est isotype des phases  $\text{Sr}_3(\text{FeF}_6)_2$ ,  $\text{BaFeF}_5$  et  $\text{Ba}_3(\text{FeF}_6)_2$  dont les groupes d'espace possibles sont :

$$I4, C_4^5; \bar{I}4, S_4^2 \text{ ou } I4/m, C_{4h}^5.$$

Le spectre X de  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{F}_9$  a été indexé avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 13,86 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ c &= 7,26 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{aligned}$$

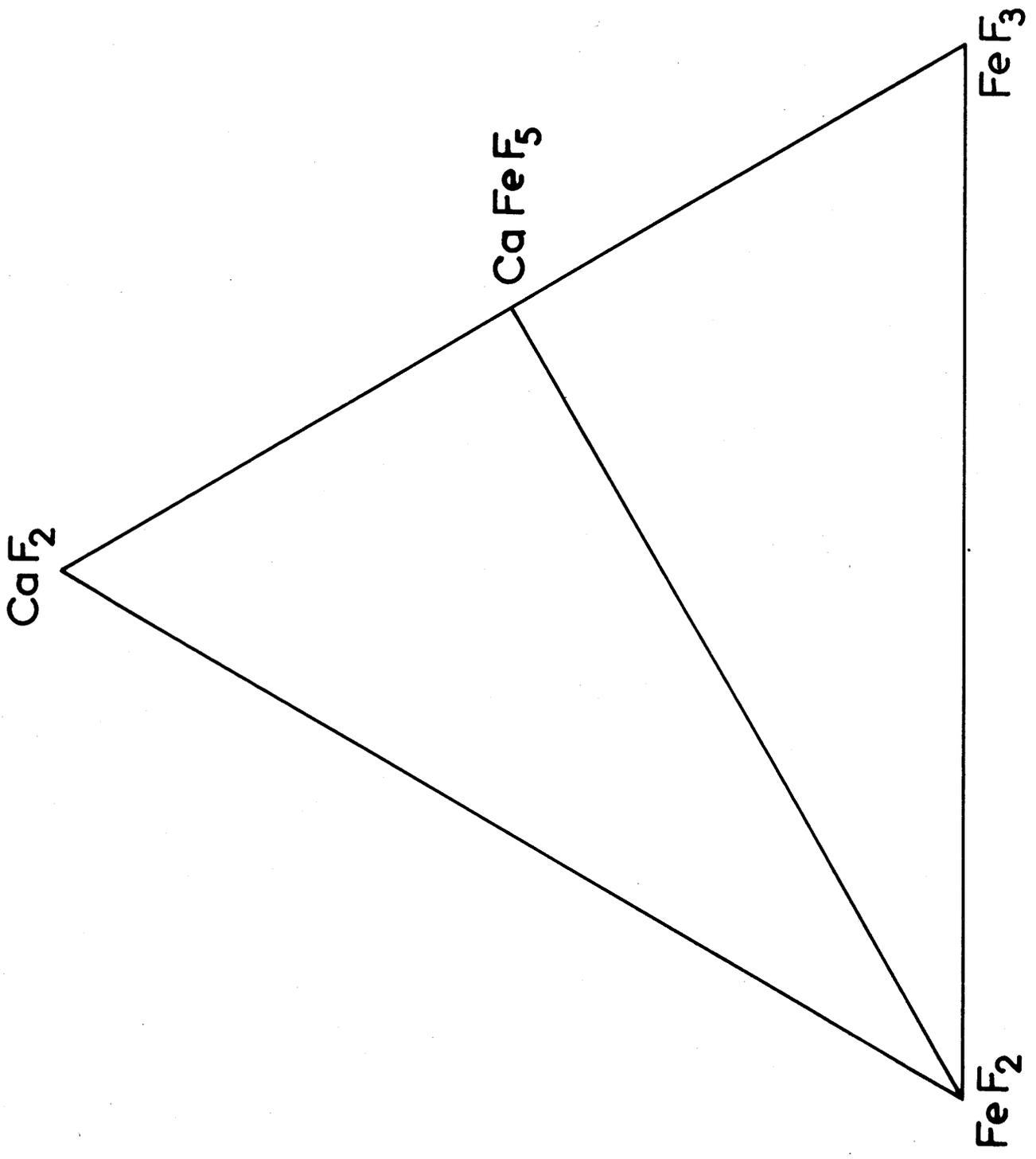
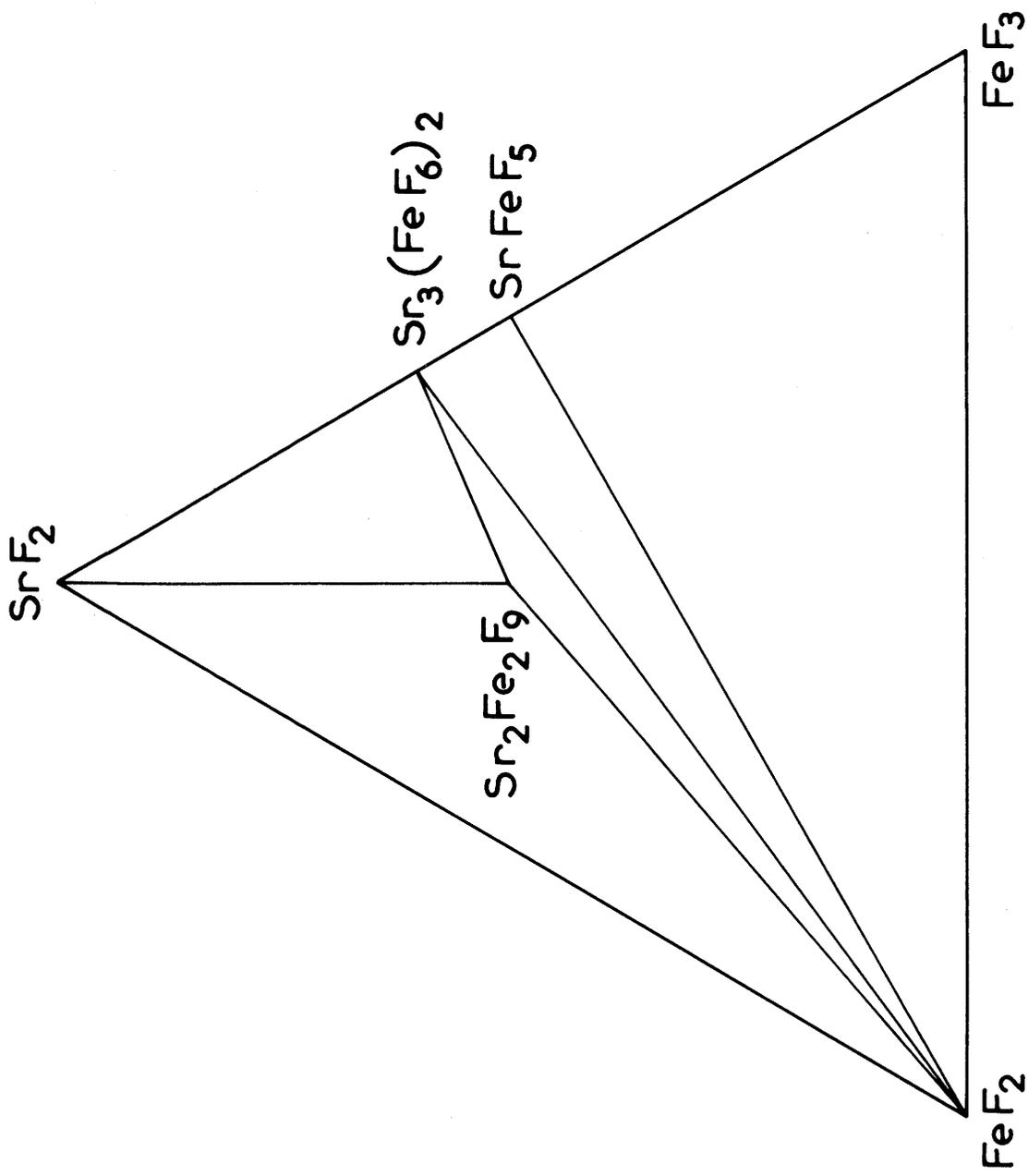


Fig. 34



Le système  $\text{SrF}_2 - \text{FeF}_2 - \text{FeF}_3$  à  $650\text{ }^\circ\text{C}$

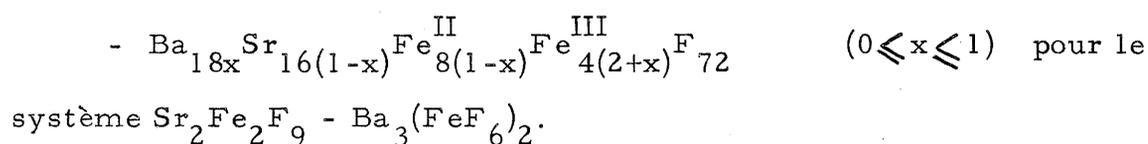
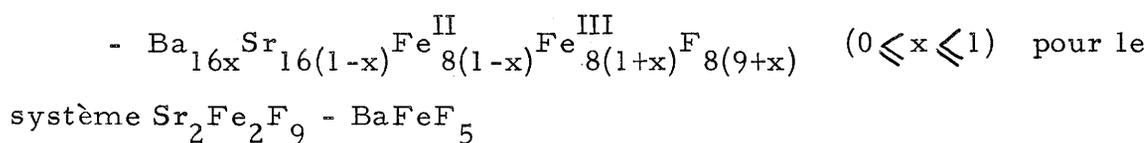
Fig. 35

Son dépouillement est donné au tableau XXXIII. La densité mesurée ( $d_{\text{exp.}} = 4,29 \pm 0,05$ ) impose 8 motifs  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{F}_9$  par maille quadratique ( $d_{\text{calc.}} = 4,36$ ).

Il est intéressant de comparer les formules constitutives des mailles cristallines des quatre phases isotypes :

	Z	Sr ou Ba	Fe	F
$\text{Sr}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_9$	8	16	16	72
$\text{BaFe}^{\text{III}}\text{F}_5$	16	16	16	80
$\text{Sr}_3(\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6)_2$	6	18	12	72
$\text{Ba}_3(\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6)_2$	6	18	12	72

La phase  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{F}_9$  ne donne des cristaux mixtes avec aucune des phases du système  $\text{SrF}_2 - \text{FeF}_2 - \text{FeF}_3$ , même avec  $\text{Sr}_3(\text{FeF}_6)_2$ . Mais elle donne par contre des solutions solides sans lacune de miscibilité tant avec  $\text{BaFeF}_5$  qu'avec  $\text{Ba}_3(\text{FeF}_6)_2$ . Celles-ci comportent les formules :



La variation des paramètres a et c en fonction de la composition suit sensiblement une loi de Végard (fig. 36 et 37).

Tableau XXXIII

$\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{F}_9$			
$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	h k l	I/I <sub>0</sub>
3,62	3,630	0 0 2	47
3,46	3,465	4 0 0	17
3,39	{ 3,404	1 1 2	60
	{ 3,397	3 2 1	
3,25	3,267	3 3 0	35
3,21	3,215	2 0 2	55
3,10	3,099	4 2 0	66
3,05	3,050	4 1 1	100
2,91	2,917	2 2 2	40
2,70	2,718	5 1 0	23
2,50	2,506	4 0 2	19
2,42	2,426	5 2 1	17
2,252	2,254	2 1 3	19
2,195	2,191	6 2 0	26
2,078	2,074	5 4 1	15
2,045	2,048	3 2 3	25
1,992	1,989	5 3 2	85
1,951	1,949	6 0 2	47
1,815	1,815	0 0 4	30
1,765	1,763	5 2 3	13
1,734	1,733	8 0 0	17
1,705	1,702	2 2 4	23
1,685	1,681	8 2 0	20
1,615	1,614	5 4 3	8
1,573	1,571	6 3 3	17
1,547	1,549	8 4 0	8
1,505	1,506	9 0 1	9

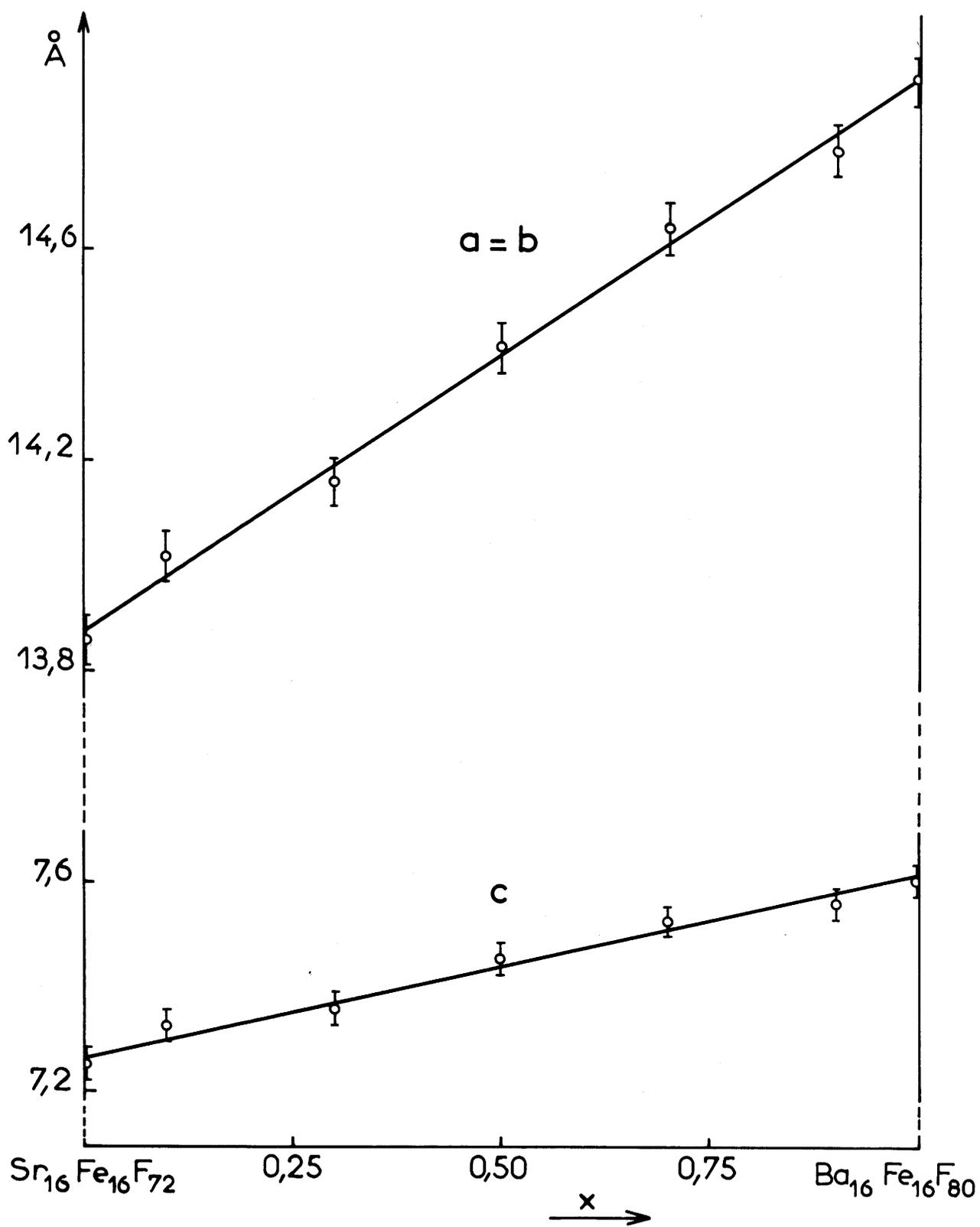


Fig. 36

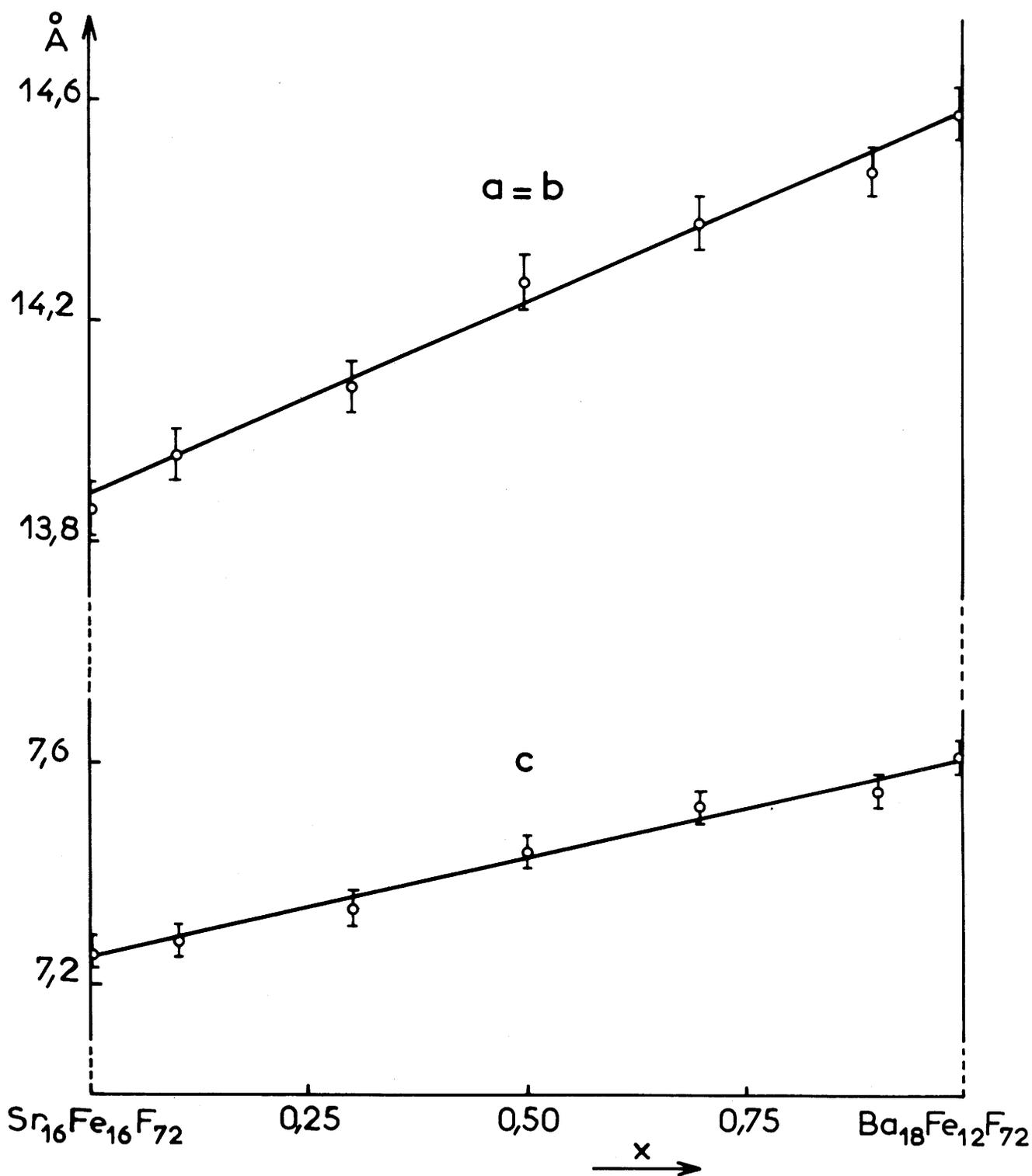


Fig. 37

De même, bien que la composition  $Ba_2Fe_2F_9$  ne corresponde à aucune phase pure au moins dans le domaine de température envisagé, il est possible de remplacer dans le réseau de  $Sr_2Fe_2F_9$  des quantités importantes d'ions strontium par des ions baryum. Le large domaine monophasé obtenu correspond à des solutions solides de formule :

$Ba_{2x}Sr_{2(1-x)}Fe_2F_9$  avec  $0 \leq x \leq 0,9$  à  $650^\circ C$ . Les paramètres  $a$  et  $c$  varient linéairement avec  $x$  (fig. 38).

La substitution du baryum au strontium tend donc assez curieusement à stabiliser le réseau de la phase  $Sr_2Fe_2F_9$  au point d'y autoriser soit des insertions d'ions fluor, soit des substitutions d'ions couplés.

Les solutions solides  $Ba_{16x}Sr_{16(1-x)}Fe^{II}_{8(1-x)}Fe^{III}_{8(1+x)}F_{8(9+x)}$  de formules limites  $Sr_2Fe_2F_9$  et  $BaFeF_5$  possèdent une particularité intéressante. Le passage de la maille élémentaire de  $Sr_2Fe_2F_9$  à celle de  $BaFeF_5$  s'effectue par insertions de 8 atomes de fluor à supposer, ce qui paraît extrêmement vraisemblable, que les atomes de strontium et de baryum occupent des sites cristallographiques équivalents. Dans toute l'étendue du domaine d'existence, le fer possède simultanément les charges 2 et 3, mais le degré d'oxydation moyen passe progressivement de 2,5 à 3 au fur et à mesure de l'introduction des ions fluorure.

Cette série  $Ba_{16x}Sr_{16(1-x)}Fe^{II}_{8(1-x)}Fe^{III}_{8(1+x)}F_{8(9+x)}$  est à notre connaissance la première solution solide dans laquelle l'accroissement du degré d'oxydation du fer est compensé par insertion anionique. Dans les diverses phases du type "bronze fluoré" de formule  $K_xFe^{II}_xFe^{III}_{1-x}F_3$  le passage du degré d'oxydation 2 au degré 3 s'effectue en effet par retrait progressif des cations potassium insérés dans les réseaux.

Des mesures de conductivité électrique ont été effectuées à température ambiante tant sur la phase  $Sr_2Fe_2F_9$  que sur les solutions solides  $Ba_{16x}Sr_{16(1-x)}Fe^{II}_{8(1-x)}Fe^{III}_{8(1+x)}F_{8(9+x)}$

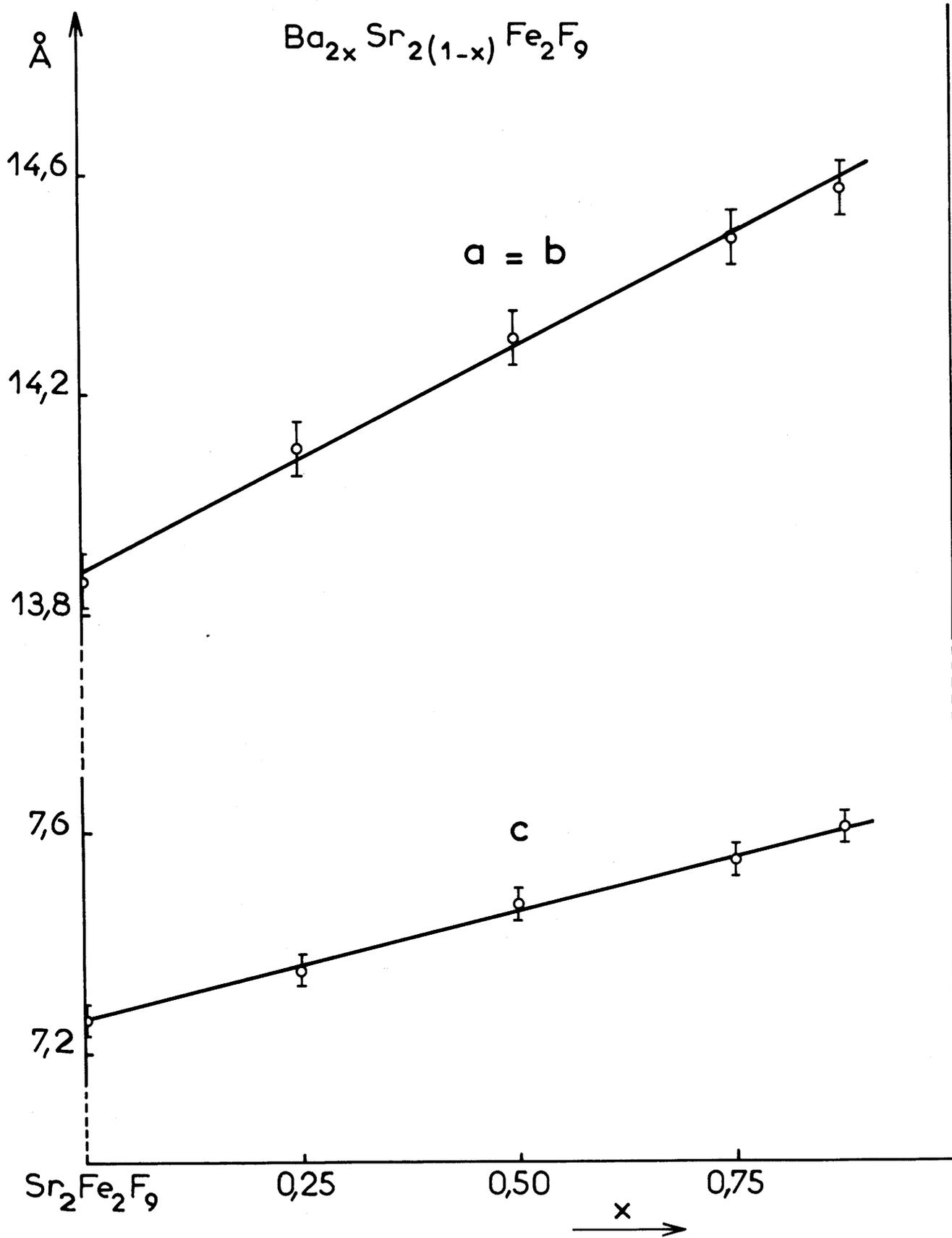


Fig. 38

$Ba_{18x}Sr_{16(1-x)}Fe^{II}_8(1-x)Fe^{III}_4(2+x)F_{72}$  et  $Ba_{2x}Sr_{2(1-x)}Fe_2F_9$ . Les valeurs mesurées sont dans tous les cas inférieures à  $10^{-9} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ .

Le caractère isolant de ces phases déjà observé au laboratoire pour les bronzes  $K_xFeF_3$  semble lié d'une part à la faible extension des orbitales 3d, d'autre part à la forte électronégativité du fluor, qui fait obstacle à un superéchange.

5) Le système  $BaF_2 - FeF_2 - FeF_3$

La figure 39 résume les résultats obtenus lors de l'étude du système ternaire  $BaF_2 - FeF_2 - FeF_3$ .

Deux phases contenant simultanément le fer divalent et le fer trivalent ont été mises en évidence à  $650^\circ C$ .  $BaFe^{II}Fe^{III}F_7$  et  $Ba_4Fe^{II}_3Fe^{III}_2F_{20}$ ; leurs points de fusion ont été déterminés par A. T. D. :

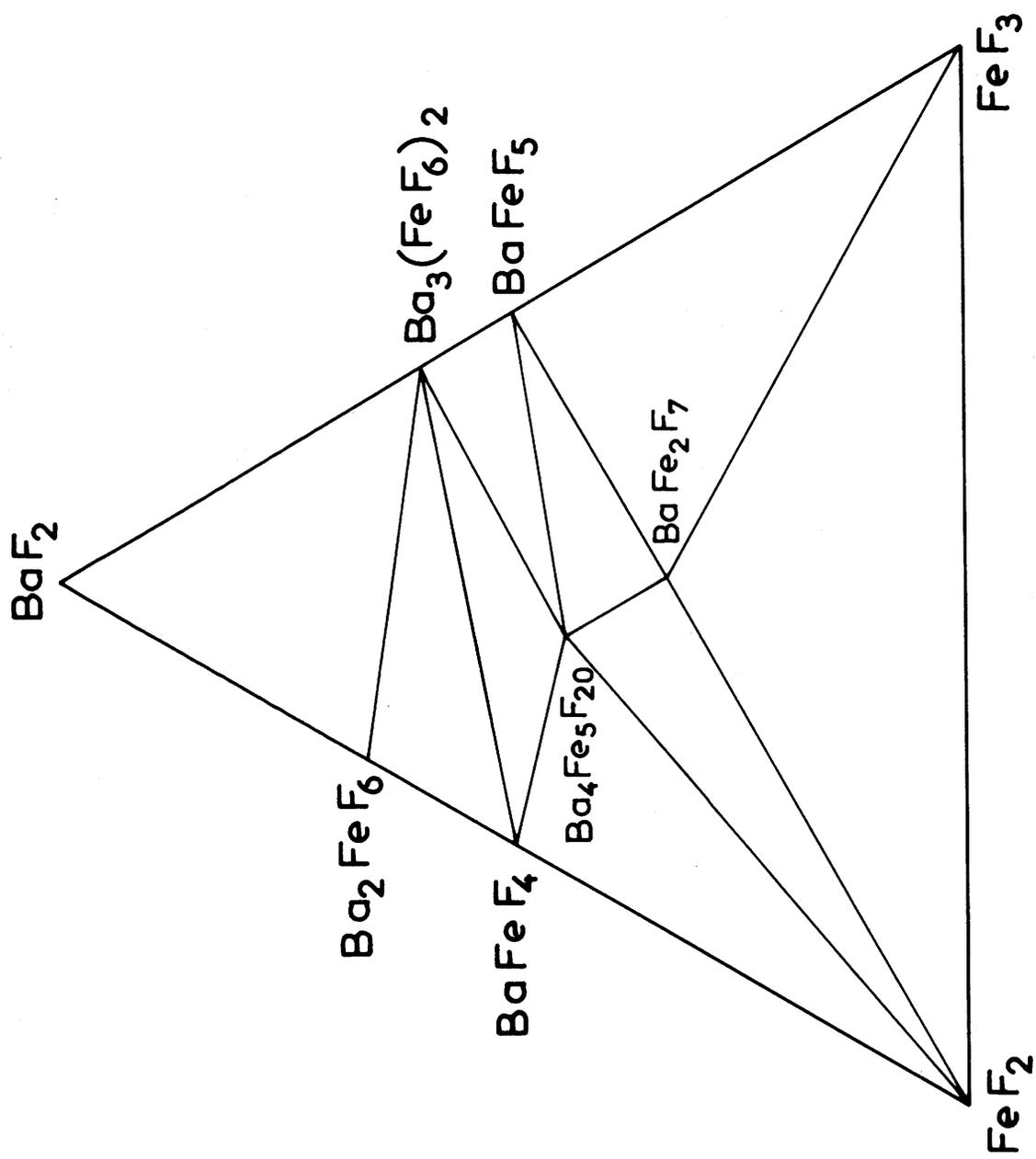
$$BaFe_2F_7 \quad : \quad t_F = 690 \pm 10^\circ C$$

$$Ba_4Fe_5F_{20} \quad : \quad t_F = 745 \pm 10^\circ C$$

A) La phase  $BaFe_2F_7$

$BaFe_2F_7$  cristallise dans le système monoclinique ; ses paramètres sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 5,47 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 10,93 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 9,10 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ \beta &= 94^\circ 50' \pm 30' \end{aligned} \quad (\text{tableau XXXIV})$$



Le système  $BaF_2 - FeF_2 - FeF_3$  à  $650\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 39

Tableau XXXIV

BaFe <sub>2</sub> F <sub>7</sub>			
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
3,80	3,855	1 2 0	19
3,61	{ 3,633 3,627	1 0 $\bar{2}$ 1 2 $\bar{1}$	86
3,44	3,448	1 1 $\bar{2}$	100
3,35	3,346	1 0 2	66
3,20	3,199	1 1 2	44
3,02	{ 3,029 3,027	1 3 0 1 2 $\bar{2}$	30
2,90	{ 2,914 2,914	1 3 $\bar{1}$ 0 1 3	26
2,82	2,834	1 3 1	9
2,71	2,715	2 0 0	31
2,63	2,635	2 1 0	38
2,58	{ 2,588 2,575	2 1 $\bar{1}$ 1 3 $\bar{2}$	26
2,47	{ 2,477 2,466	2 1 1 1 3 2	11
2,43	{ 2,432 2,421	2 2 0 2 0 $\bar{2}$	9
2,364	2,363	2 1 2	22
2,325	2,328	0 3 3	33
2,263	2,267	0 0 4	20
2,244	2,248	2 0 2	20
2,212	2,214	2 2 $\bar{2}$	25
2,181	2,179	2 3 0	26
2,149	2,151	2 3 $\bar{1}$	22
2,114	2,116	1 1 $\bar{4}$	18
2,072	2,072	2 1 $\bar{3}$	25
2,020	2,017	2 3 $\bar{2}$	22
1,972	1,972	0 5 2	22
1,927	{ 1,928 1,926	2 4 0 0 3 4	30
1,864	1,863	2 4 1	12
1,824	1,825	0 6 $\bar{0}$	22
1,792	1,792	2 1 4	12
1,738	1,737	2 4 2	9
1,707	{ 1,708 1,705	1 6 $\bar{1}$ 2 5 0	18
1,660	{ 1,660 1,659	2 5 1 1 1 5	22
1,622	{ 1,624 1,624 1,622	0 3 5 2 5 $\bar{2}$ 3 3 0	12
1,589	1,589	1 3 $\bar{5}$	9
1,523	{ 1,525 1,521	1 3 5 2 3 4	15

Nous avons relevé les règles d'existence sur des rétigrammes établis perpendiculairement à l'axe  $Ox$  :

$$0\ k\ 0 \quad k = 2n$$

$$h\ 0\ l \quad l = 2n$$

elles correspondent au groupe spatial  $P2_1/c, C_{2h}^5$ .

La densité mesurée ( $d_{\text{exp.}} = 4,62 \pm 0,05$ ) implique 4 motifs  $BaFe_2F_7$  par maille ( $d_{\text{calc.}} = 4,68$ ).

B) La phase  $Ba_4Fe_5F_{20}$

$Ba_4Fe_5F_{20}$  cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$a = 17,59 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$b = 7,59 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 5,70 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad (\text{tableau XXXV})$$

Les règles d'existence relevées sur des rétigrammes établis perpendiculairement à l'axe  $Oz$  :

$$h\ 0\ l \quad h = 2n$$

$$0\ k\ l \quad k + l = 2n$$

entraînent l'un des groupes spatiaux :  $Pna2_1, C_{2v}^9$  ou  $Pnma, D_{2h}^{16}$ .

La densité ( $d_{\text{exp.}} = 5,15 \pm 0,06$ ) impose 2 motifs  $Ba_4Fe_5F_{20}$  par maille ( $d_{\text{calc.}} = 5,26$ ).

Des mesures de conductivité effectuées sur  $BaFe_2F_7$  et  $Ba_4Fe_5F_{20}$  ont montré que les deux phases sont des isolants. Ce résultat recoupe les remarques faites à propos des autres composés fluorés

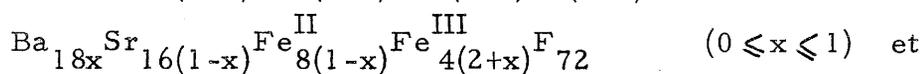
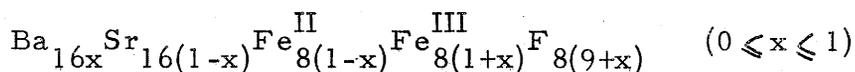
Tableau XXXV

Ba <sub>4</sub> FeF <sub>5</sub> 20							
d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs.</sub> (Å)	d <sub>calc.</sub> (Å)	h k l	I/I <sub>0</sub>
4,56	4,553	0 1 1	25	2,210	2,204	2 2 2	41
4,40	{ 4,408	1 1 1	18	2,130	2,125	5 1 2	50
	{ 4,398	4 0 0		2,097	2,093	7 2 0	100
3,79	{ 3,802	4 1 0	25	2,050	{ 2,051	8 0 1	22
	{ 3,785	0 2 0			{ 2,050	5 3 0	
3,71	3,700	1 2 0	28	2,038	{ 2,043	6 0 2	12
3,59	3,596	3 1 1	60		{ 2,043	4 3 1	
3,48	3,482	4 0 1	91	1,960	1,965	7 2 1	12
3,46	3,477	2 2 0	62	1,929	1,929	5 3 1	9
3,18	{ 3,190	5 1 0	94	1,912	{ 1,912	6 3 0	28
	{ 3,180	3 2 0			{ 1,911	5 2 2	
3,14	3,163	4 1 1	70	1,883	1,882	1 4 0	19
3,11	3,104	1 2 1	97	1,798	{ 1,798	3 3 2	19
2,97	2,968	2 2 1	37		{ 1,798	6 2 2	
2,85	2,850	0 0 2	41	1,763	1,760	2 4 1	25
2,70	2,711	2 0 2	9	1,722	1,718	3 4 1	19
2,57	2,576	5 2 0	16		{ 1,700	4 1 3	
2,50	2,498	1 3 0	16	1,698	{ 1,699	7 3 1	41
2,38	2,385	7 1 0	37		{ 1,697	8 1 2	
2,320	{ 2,318	3 3 0	34	1,676	1,680	10 0 1	22
	{ 2,318	6 2 0			{ 1,588	6 3 2	
2,293	2,288	1 3 1	41	1,587	{ 1,581	8 2 2	18
2,269	2,276	0 2 2	38		{ 1,577	0 4 2	
2,238	2,232	2 3 1	22	1,579	{ 1,577	9 1 2	18

dans lesquels le fer est simultanément présent aux degrés d'oxydation 2 et 3 et dont aucun n'est conducteur.

Les phases  $BaFe_2F_7$  et  $Ba_4Fe_5F_{20}$  ne donnent des solutions solides ni entre elles ni avec aucune des phases des systèmes  $BaF_2 - FeF_3$  ou  $BaF_2 - FeF_2$ . Aucune isotypie n'a pu être mise en évidence.

L'étude à  $650^\circ C$  des systèmes ternaires  $MF_2 - FeF_2 - FeF_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) a permis de mettre en évidence, outre les composés précédemment caractérisés lors de l'étude des systèmes binaires  $MF_2 - FeF_3$ , deux nouvelles phases du fer divalent :  $BaFeF_4$  et  $Ba_2FeF_6$ , dont les symétries sont respectivement orthorhombique et quadratique et trois phases inédites dans lesquelles le fer existe simultanément aux degrés d'oxydation 2 et 3 :  $Sr_2Fe_2F_9$  quadratique,  $BaFe_2F_7$  monoclinique et  $Ba_4Fe_5F_{20}$  orthorhombique.  $Sr_2Fe_2F_9$  est isotype des fluoferrites  $Sr_3(FeF_6)_2$ ,  $BaFeF_5$  et  $Ba_3(FeF_6)_2$ . Trois séries de solutions solides de formules :



ont été caractérisées et étudiées. L'expérience montre ainsi que la substitution du baryum au strontium tend à stabiliser le réseau de la phase  $Sr_2Fe_2F_9$  au point d'y autoriser un certain nombre de modifications.

Les diagrammes ternaires étudiés ne contiennent aucun "bronze fluoré" homologue des phases  $K_xFeF_3$  antérieurement étudiées

au laboratoire. Nous avons montré par contre que la série  
 $\text{Ba}_{16x} \text{Sr}_{16(1-x)} \text{Fe}_{8(1-x)}^{\text{II}} \text{Fe}_{8(1+x)}^{\text{III}} \text{F}_{8(9+x)}$  de compositions limites  
 $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{F}_9$  et  $\text{BaFeF}_5$  est caractérisée par un mode de non-stoechiométrie très particulier : lors du passage du fer du degré d'oxydation moyen 2,5 au degré 3, l'équilibre des charges est assuré par insertion progressive d'ions fluorure.

Toutes les phases dans lesquelles le fer se trouve simultanément aux degrés d'oxydation 2 et 3 sont des isolants.

## RESUME ET CONCLUSIONS

Au cours de ce travail nous nous étions proposé l'étude des systèmes binaires  $\text{MF}_2 - \text{BF}_3$ ,  $\text{MF}_2 - \text{AlF}_3$ ,  $\text{MF}_2 - \text{FeF}_3$  et des systèmes ternaires  $\text{MF}_2 - \text{FeF}_2 - \text{FeF}_3$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).

Les fluoborates alcalino-terreux ont pu être isolés pour la première fois ; une étude comparative de leur dissociation thermique montre qu'ils sont thermiquement d'autant plus stables que l'élément alcalino-terreux est plus lourd. La thermolyse du fluoborate de baryum a permis de mettre en évidence un hémifluoborate de formule  $\text{Ba}(\text{BF}_4)\text{F}$  de type inédit intermédiaire entre  $\text{BaF}_2$  et  $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2$  ; les domaines d'existence respectifs de ces phases ont été précisés, ainsi que les données thermodynamiques relatives à leur interconversion.

La proximité des rayons ioniques du plomb et du baryum nous a conduit à étudier le système  $\text{PbF}_2 - \text{BF}_3$ , dans l'espoir de préparer un hémifluoborate analogue à  $\text{Ba}(\text{BF}_4)\text{F}$ . En fait, par suite vraisemblablement du pouvoir polarisant élevé du plomb, les trois phases nouvelles obtenues sont relativement pauvres en  $\text{BF}_4^-$ , tout au moins pour des pressions de  $\text{BF}_3$  inférieures à une atmosphère : ce sont deux variétés allotropiques d'un composé  $\text{Pb}_4(\text{BF}_4)\text{F}_7$  et une phase  $\text{Pb}_2(\text{BF}_4)\text{F}_3$ . Leurs équilibres de dissociation ont été déterminés, les données thermo-

dynamiques correspondantes calculées.

L'étude des systèmes  $\text{MF}_2 - \text{AlF}_3$  a permis d'isoler onze phases nouvelles :

- $\text{CaAlF}_5$   $\alpha$  et  $\beta$
- $\text{SrAlF}_5$  et  $\text{Sr}_2\text{AlF}_7$
- $\text{BaAl}_2\text{F}_8$ ,  $\text{BaAlF}_5$   $\alpha$  et  $\beta$ ,  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$   $\alpha$  et  $\beta$ ,  $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{F}_{16}$  et  $\text{Ba}_9\text{Al}_2\text{F}_{24}$ .

Les caractères cristallographiques de ces diverses phases ont été précisés. Des motifs anioniques ont été proposés pour les fluoaluminates de baryum à la suite d'une étude par spectroscopie infra-rouge.

Une étude radiocristallographique des systèmes  $\text{MF}_2 - \text{FeF}_3$  a permis d'isoler cinq nouvelles phases :

- $\text{CaFeF}_5$
- $\text{SrFeF}_5$  et  $\text{Sr}_3(\text{FeF}_6)_2$
- $\text{BaFeF}_5$  et  $\text{Ba}_3(\text{FeF}_6)_2$ .

Les caractères cristallographiques ont été précisés. Les trois phases  $\text{Sr}_3(\text{FeF}_6)_2$ ,  $\text{BaFeF}_5$  et  $\text{Ba}_3(\text{FeF}_6)_2$  sont quadratiques et isotypes de  $\text{SrAlF}_5$  et de  $\text{Ba}_5\text{Al}_2\text{F}_{16}$ . Un domaine d'homogénéité ternaire a été mis en évidence au sein du diagramme  $\text{SrF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{FeF}_3$ .

Nous nous sommes attachés enfin à l'étude des systèmes ternaires  $\text{MF}_2 - \text{FeF}_2 - \text{FeF}_3$ . Une étude préliminaire a montré l'existence de deux composés du fer divalent :  $\text{BaFeF}_4$  et  $\text{Ba}_2\text{FeF}_6$ . Trois phases dans lesquelles le fer existe simultanément aux degrés d'oxydation 2 et 3 ont été isolées :  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{F}_9$ ,  $\text{BaFe}_2\text{F}_7$  et  $\text{Ba}_4\text{Fe}_5\text{F}_{20}$ . La phase  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{F}_9$  est isotype des cinq phases quadratiques de type  $\text{BaFeF}_5$ . Trois séries de cristaux mixtes ont été obtenues soit avec les fluoferri-tes de baryum soit par substitution partielle du baryum au strontium. La série  $\text{Ba}_{16x}\text{Sr}_{16(1-x)}\text{Fe}_{8(1-x)}^{\text{II}}\text{Fe}_{8(1+x)}^{\text{III}}\text{F}_{8(9+x)}$  dont les compositions limites correspondent aux phases  $\text{BaFeF}_5$  et  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{F}_9$  est caractérisée

par un type inédit de non-stoechiométrie : lors du passage progressif du fer du degré d'oxydation moyen 2,5 au degré 3, l'équilibre des charges est assuré par insertion d'ions fluorure.

Toutes les phases dans lesquelles le fer se trouve simultanément aux degrés d'oxydation 2 et 3 sont des isolants, résultat qui semble lié à la fois à la faible extension des orbitales 3d du fer et au caractère fortement électronégatif du fluor.

En règle générale le nombre de phases obtenues dans chaque système s'élève lorsqu'on passe du calcium au strontium puis au baryum. Cette remarque rejoint d'ailleurs celle faite par P. PERROT à propos des systèmes oxygénés homologues.

Les composés fluorés ont des points de fusion nettement inférieurs à ceux des composés oxygénés correspondants, propriété qu'explique leur plus faible énergie réticulaire et qui présente un indéniable avantage : la facilité d'obtention des monocristaux.

## BIBLIOGRAPHIE

- 73 -

- (1) J. PORTIER, R. de PAPE et A. TRESSAUD  
C. R. Acad. Sc. (en cours de parution).
- (2) P. POIX  
Bull. Soc. Chim. 4 - 1085 - 1965.
- (3) R. de PAPE  
C. R. Acad. Sc. 260 - 4527 - 1965.
- (4) M.A. HEPWORTH, K.H. JACK, R.D. PEACOCK et G.J. WESTLAND  
Acta Cryst. 10 - 63 - 1957.
- (5) G. BRAUER et M. EICHNER  
Z. anorg. allg. Chem. 296 - 13 - 1958.
- (6) H. FUNK et F. BINDER  
Z. anorg. allg. Chem. 327 - 155 - 1926.
- (7) E. WILKE-DORFURT et G. BALZ  
Z. anorg. allg. Chem. 159 - 197 - 1927.
- (8) R. PARIS, G. TRIDOT et J.F. LAURENT  
Bull. Soc. Chim. 1 - 142 - 1954.
- (9) S. PAWLENKO  
Z. anorg. allg. Chem. 315 - 136 - 1962.
- (10) J.A.A. KETELAAR et R.L. FULTON  
Z. Electrochem. 641 - 1960.
- (11) H. FUNK et F. BINDER  
Z. anorg. allg. Chem. 159 - 121 - 1926.
- (12) H. SCHUMANN  
Cent. Miner. Geol. A - 122 - 1933.
- (13) E.I. BANASHEK, N.N. PATSUKOVA et I.S. RASSONKAYA  
Comptes-rendus d'analyses physico-chimiques de l'Institut  
de chimie générale et minérale de l'Académie des Sciences  
d'U. R. S. S. 27 - 223 - 1956.
- (14) A. de LATTRE  
J. chem. Phys. 19 - 1610 - 1951.
- (15) P. PERROT  
Thèse de Doctorat d'Etat - Nancy 1966.
- (16) A.H. NIELSEN  
Z. anorg. allg. Chem. 226 - 222 - 1936.
- (17) A.H. NIELSEN  
Z. anorg. allg. Chem. 227 - 423 - 1936.
- (18) J. PORTIER  
Thèse de Doctorat d'Etat - Bordeaux 1966.
- (19) H.G. SCHNERING  
Z. anorg. allg. Chem. 353 - 13 - 1967.

Vu et approuvé,  
BORDEAUX, le  
Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer,  
BORDEAUX, le  
Le Recteur de l'Académie de BORDEAUX

J. BABIN