Classification structurale des divers composés fluores du fer et de cations monovalents. Application à leurs propriétés magnétiques

Josik Portier, Alain Tressaud, Robert de Pape, Paul Hagenmuller

► To cite this version:

Josik Portier, Alain Tressaud, Robert de Pape, Paul Hagenmuller. Classification structurale des divers composés fluores du fer et de cations monovalents. Application à leurs propriétés magnétiques. Materials Research Bulletin, 1968, 3 (5), pp.433-436. hal-01944483

HAL Id: hal-01944483

<https://hal.science/hal-01944483>

Submitted on 4 Dec 2018

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.

CLASSIFICATION STRUCTURALE DES DIVERS COMPOSES FLUORES
DU FER ET DE CATIONS MONOVALENTS. APPLICATION A LEURS
PROPRIETES MAGNETIQUES.

par MM. J. PORTIER, A. TRESSAUD, R. de PAPE et P. HAGENMULLER
(Service de chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de
BORDEAUX associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération,
TALENCE, Gironde, FRANCE
et Laboratoire de chimie minérale du C.S.U. du MANS, route de Laval,
LE MANS, Sarthe, France).

ABSTRACT

The structures of the phases occurring in the FeF_3 - FeF_2 - MF (M = Li, Na, K, Rb, Tl) systems differ in the manner in which the FeF_6 octahedra are connected. These structures may assume the form of : a) tridimensional $(\text{FeF}_3)_n$ networks, b) double layers of $(\text{Fe}_2\text{F}_7)_n$, c) single layers of $(\text{FeF}_4)_n$, d) bridged chains of $(\text{Fe}_3\text{F}_{14})_n$, e) isolated chains of $(\text{FeF}_5)_n$ or f) isolated FeF_6 octahedra. This classification, which can be extended to other compounds of transition elements, aluminium and gallium, accounts for the magnetic properties of the iron fluoro-compounds.

Nous avons décrit dans des mémoires antérieurs les systèmes FeF_3 - FeF_2 - MF (M = Li, Na, K, Rb, Tl) (1, 2, 3). La détermination des réseaux cristallins des diverses phases observées permet de dégager une classification structurale qui rappelle celle des borates ou des silicates. Cette systématique s'appuie sur trois règles essentielles :

- le fer, qu'il soit au degré d'oxydation deux ou trois, possède toujours la coordinence 6,
- les octaèdres (FeF_6) sont liés par leurs sommets ; ils n'ont ni arêtes ni faces communes,
- tous les atomes de fluor participent à la formation de ces

octaèdres.

Les phases de formulation M_xFeF_3 ($0 < x < 1$) sont caractérisées par un réseau tridimensionnel dans lequel tous les octaèdres (FeF_6) ont leurs sommets communs. Ce sera le cas du fluorure FeF_3 lui-même (4), des perovskites $KFeF_3$ (5), $RbFeF_3$ (6), $TlFeF_3$ (3), de $NaFeF_3$ isotype de $GdFeO_3$ (7), ainsi que des bronzes fluorés M_xFeF_3 ($M = Na, K, Rb, Tl$) (1, 3), dont les structures sont analogues à celles des bronzes oxygénés de tungstène M_xWO_3 .

$K_3Fe_2F_7$, seul composé connu de ce type, est constitué de doubles couches d'octaèdres de composition $(Fe_2F_7)_n$ (2). Chaque octaèdre est lié à ses voisins par cinq de ses sommets.

K_2FeF_4 , $KFeF_4$, les variétés basse température α et haute température β de $RbFeF_4$, Rb_2FeF_4 sont caractérisés par des couches simples $(FeF_4)_n$ d'octaèdres séparés par des couches d'ions alcalins. Les octaèdres sont donc liés par quatre de leurs sommets.

$Na_5Fe_3F_{14}$ (8), isotype de la chiolite, comporte des couches $(Fe_3F_{14})_n$ formées de files pontées d'octaèdres. Un tiers des octaèdres est lié à ses voisins par quatre sommets communs, deux tiers le sont par deux seulement.

Rb_2FeF_5 est sans doute isotype de Tl_2AlF_5 . Il serait alors constitué de chaînes d'octaèdres $(FeF_5)_n$ mettant deux sommets en commun.

Na_3FeF_6 isotype de la cryolithe d'une part, K_3FeF_6 , Rb_3FeF_6 (9) et Tl_3FeF_6 isotopes de $(NH_4)_3AlF_6$ d'autre part sont caractérisés par des octaèdres FeF_6 isolés.

La Fig. 1 schématise les divers types structuraux observés.

L'expérience montre que cette classification peut être étendue aux composés correspondants de l'aluminium et du gallium ainsi qu'à tous les éléments de transition du titane au zinc. Signalons cependant que Na_2CuF_4 , dont la structure a été déterminée par D. Babel, fait exception (11). En effet dans ce composé chaque octaèdre est lié par deux de ses arêtes aux octaèdres voisins.

Elle rend compte également des propriétés magnétiques des di-

FIG. 1

Représentation idéalisée des diverses structures des composés fluorés du fer et des cations monovalents.

vers composés du fer étudiés. On peut prévoir en effet, pour les phases dans lesquelles le rapport $\frac{F}{Fe}$ est faible, des couplages magnétiques importants en raison de la proximité des atomes de fer. $KFeF_3$ (10) et $TlFeF_3$ sont effectivement antiferromagnétiques avec des points de Néel situés respectivement à 120°K et 100°K. La Fig. 1 montre que seul $Na_5Fe_3F_{14}$ possède deux types de sites cristallographiques différents ; l'un des sous-réseaux contient deux fois plus d'atomes de fer que l'autre ; on peut donc prévoir des propriétés ferrimagnétiques. Knox a effectivement montré que $Na_5Fe_3F_{14}$ est ferrimagnétique à basse température avec un point de Curie à 80°K (8). On peut s'attendre enfin à ce que les couplages magnétiques soient faibles pour un rapport $\frac{F}{Fe}$ élevé, tout particulièrement lorsque les octaèdres sont isolés. Na_3FeF_6 et Tl_3FeF_6 ne sont effectivement que paramagnétiques. Ils suivent une loi de Curie-Weiss avec des températures de Curie respectivement de - 12°K et - 6°K (12).

Références

1. R. de Pape, C.R. Acad. Sc., 260, 4527, 1965.
2. R. de Pape, Bull. Soc. Chim. Fr., 12, 3489, 1965.
3. A. Tressaud, Thèse de 3° Cycle, Bordeaux 1967.
4. F. Ebert, Z. anorg. allg. Chem., 196, 395, 1931.
5. K. Knox, Acta Cryst., 14, 583, 1961.
6. M. Kestigian, F.D. Leipziger, W. J. Croft, R. Guidoboni, Inorg. Chem., 5, 1462, 1966.
7. D. J. Machin, R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., 1798, 1954.
8. K. Knox, S. Geller, Phys. Rev., 110, 771, 1958.
9. H. Bode, E. Voss, Z. anorg. allg. Chem., 290, 1, 1957.
10. D. J. Machin, R. Martin, R. S. Nyholm, J. Chem. Soc., 1490, 1963.
11. D. Babel, Z. anorg. allg. Chem., 336, 200, 1965.
12. Les mesures magnétiques ont été effectuées au laboratoire d'Electros-tatique et de Physique du Métal de Grenoble, dans le service de M. le Professeur Pauthenet.