

Variations structurales dans les fluorures complexes

Ariel de Kozak* maître de conférences

Summary : *Structural movements in complex fluorides*

Crystal chemistry of inorganic complex fluorides considerably grew up these last years and numerous structures were described : they correspond simultaneously to new and complicated formulations and to new architectures. This paper is an expression of the vitality of this research and has for ambition to give the reader an image of this attractive and delicate crystal chemistry.

Mots clés : *Fluorures minéraux, structures cristallines, chimie du solide.*

Key-words : *Inorganic fluorides, crystal structures, solid state chemistry.*

Dans le domaine de la chimie du solide, la cristallographie des fluorures complexes s'est considérablement enrichie ces dernières années et de nombreuses structures nouvelles ont été décrites : elles correspondent à la fois à des formulations de plus en plus compliquées et à des architectures souvent originales. Cet article se veut un témoignage de la vitalité de cette recherche : il n'a donc pas pour objet le recensement des structures des fluorures comme il en existe dans des publications plus exhaustives [1, 2], mais a pour ambition de faire découvrir au lecteur une cristallographie aussi attrayante que délicate, surtout en raison de la grande facilité qu'ont ces composés à réagir à la fois avec l'oxygène de l'air et l'humidité ambiante, ce qui rend leur synthèse toujours très difficile, nécessitant des techniques et des installations adaptées.

Le fluor en chimie du solide

Le fluor est le plus électronégatif des éléments, celui qui donne à la fois les liaisons les plus ioniques et les coordinats les plus petits et les plus rigides qui soient. Ces caractéristiques font que la cristallographie des fluorures solides minéraux, composés ioniques par nature, est principalement gouvernée par des critères géométriques et électrostatiques. Les fluorures sont donc un terrain de choix pour vérifier la validité et les limites de concepts, comme celui du modèle des sphères dures, dans lequel le rapport des rayons ioniques détermine l'environnement d'un ion, c'est-à-dire sa coordination, ou celui de la valence électrostatique de Pauling, qui à la fois postule l'équilibre local des charges et renseigne sur la force de la liaison cation-anion.

Il serait cependant illusoire de penser que les structures cristallines des fluorures ne sont gouvernées que par les seuls effets de tailles d'ions et de charges : ce serait sous-estimer le rôle de la configuration électronique des cations. En particulier, dans le cas des métaux de transition, la nature

des cations affecte grandement les structures des composés dans lesquels ils sont engagés et cela par divers effets électroniques : l'état de spin dû au champ cristallin, l'effet Jahn-Teller qui correspond à une distorsion spontanée du polyèdre de coordination dû à un remplissage dissymétrique d'orbitales *d*, la covalence partielle, la rétrodonation, etc.

Coordination des cations dans les fluorures

Pour qu'une structure ionique puisse exister et être stable, le postulat « les cations doivent être suffisamment gros pour maintenir à distance les anions et réciproquement » est fréquemment retenu. En effet, si des ions de même nature venaient à entrer en contact, cela rendrait la structure « cassante », donc instable, à cause des répulsions électrostatiques. Il est ainsi possible de prédire avec un certain succès, pour n'importe quelle structure, la coordination des ions en fonction du rapport *R* des rayons ioniques ($R = r^+/r^-$), cela indépendamment de la formule chimique et du type structural. Toutefois, sachant que le rayon ionique n'est pas une constante pour un ion donné et qu'il augmente avec la coordination, la prédiction ne peut être raisonnablement appliquée que pour des valeurs de *R* éloignées des valeurs limites données dans le *tableau I*, qui ne prend en compte que les coordinances les plus courantes, pour des environnements

* Laboratoire de cristallographie du solide, Université Pierre-et-Marie-Curie, Case postale 176, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.55.43. Fax : 01.44.27.25.48. E-mail : adk@ccr.jussieu.fr

réguliers. On notera que le rayon ionique de l'anion fluorure F^- varie de 1,285 Å en coordinence 2 à 1,33 Å en coordinence 6 [3].

Tableau I - Relation entre R (rapport des rayons ioniques) et coordinence.

| $R = r_{cat.}/r_{an.}$ | $R > 0,225$ | $R > 0,414$ | $R > 0,732$ | $R > 1$ |
|------------------------|--------------|-------------|-------------|---------------|
| Coordinence | 4 | 6 | 8 | 12 |
| | tétraédrique | octaédrique | cubique | dodécaédrique |

Dans la plupart des structures de fluorures, la prédiction de la coordinence est satisfaite, ce qui montre la validité du concept précédent. Cela est tout particulièrement vérifié pour les cations des métaux de transition pour lesquels le rapport R des rayons ioniques ($R = r_{M^{n+}}/r_{F^-}$), quel que soit le degré d'oxydation n du métal, est souvent compris entre 0,414 et 0,732, c'est-à-dire que ces cations adoptent en général la coordinence 6 octaédrique. Il s'en suit que la description des structures de ces fluorures fait appel essentiellement à des octaèdres fluorés centrés sur le cation métallique.

La coordinence octaédrique n'est toutefois pas observée dans un certain nombre de cas. Tout d'abord, on peut considérer un changement de coordinence lié à la configuration électronique. C'est le cas des cations ayant une configuration d^8 et correspondant à des éléments 4d et 5d principalement. Ils adoptent une coordinence 4 plan-carré très stabilisée par les effets du champ cristallin. Par contre, une coordinence 4 tétraédrique est souvent observée pour le cation Zn^{2+} de configuration électronique d^{10} non stabilisée par le champ cristallin, comme dans $CaZnF_4$ de type structural scheelite. Ensuite, pour quelques « gros » cations des éléments de transition, en général de configuration d^0 , d^5 ou d^{10} , tels Sc^{3+} , Mn^{2+} ou Cd^{2+} , il arrive qu'une coordinence supérieure à 6 soit observée pour toute ou partie des cations de la structure, comme dans $BaMnGaF_7$ [1] où les coordinences 6 et 8 sont adoptées par Mn^{2+} , ou dans $Ba_3Sc_2F_{12}$ qui ne comporte que des ions Sc^{3+} en coordinence 7 [4].

Une autre raison pour laquelle la coordinence d'un cation ne peut pas être prédite avec certitude, à partir de la valeur du rapport R des rayons ioniques, est tout simplement l'énergie réticulaire qui reste *in fine* le critère déterminant de stabilité. Un exemple simple est apporté par l'examen de la structure du fluorure de sodium NaF pour lequel le rapport R vaut 0,77 : cation et anion devraient donc adopter la coordinence 8 comme dans CsCl. En fait, on observe pour NaF une structure de type NaCl et une coordinence 6. Le calcul de l'énergie réticulaire montre effectivement que la structure de type NaCl est plus stable que le type structural CsCl.

Architectures structurales dans les fluorures complexes

Les types structuraux dans lesquels cristallisent les fluorures complexes, qui seront notés ici $A_mM_nF_z$, sont très variés et il serait illusoire de vouloir les décrire tous.

Toutefois, comme dans la majorité des cas les petits cations métalliques M adoptent une coordinence 6 et forment avec les ions fluorures des anions complexes octaédriques formulés $[MF_6]^x$, un mode de description commode consiste à considérer des assemblages d'octaèdres fluorés entre lesquels viennent s'insérer de gros cations A, en général d'éléments alcalins ou alcalino-terreux, voire de plomb, qui assurent l'électronéutralité et la cohésion du solide. Les structures des fluorures seront donc généralement décrites en termes d'arrangements d'octaèdres fluorés, ce qui montrera à la fois que certains types d'arrangements prévisibles sont actuellement inconnus et que tous les types structuraux ne peuvent pas être classés de manière aisée. En allant du plus simple au plus compliqué, on peut d'abord considérer les structures à octaèdres isolés, puis associés par paires, associés unidimensionnellement pour former des chaînes, bidimensionnellement pour former des plans plus ou moins complexes et enfin tridimensionnellement. Une prédiction du mode d'association des octaèdres peut être proposée, avec beaucoup de prudence toutefois car rien ne remplace l'expérience, à partir de la composition chimique. Par exemple, pour un fluorure dans lequel le rapport atomique F/M = 6, on peut prévoir l'existence d'octaèdres $[MF_6]$ isolés, pour celui dans lequel le rapport F/M = 5, on supposera des chaînes d'octaèdres liées par 2 sommets, puisque 2 fluors peuvent être mis en commun et ainsi de suite. Dans le *tableau II* sont proposés quelques modes d'associations simples d'octaèdres en fonction du rapport F/M.

Tableau II - Quelques modes d'associations d'octaèdres en fonction du rapport atomique F/M.

| Rapport atomique F/M | Mode d'association des octaèdres | Fluorures $A_mM_nF_z$ |
|----------------------|--|------------------------------------|
| 6 | Octaèdres isolés $[MF_6]$ | Elpasolithe $NaK_2[AlF_6]$ |
| 5,5 | Unités bioctaédriques isolées $[M_2F_{11}]$ (2 octaèdres liés par un sommet) | $CsBa_2[Cr_2F_{11}]$ |
| 5 | Chaînes d'octaèdres liés par 2 sommets, en position <i>trans</i> ou <i>cis</i> | K_2AlF_5 $BaAlF_5$ |
| 4,5 | Unités bioctaédriques isolées $[M_2F_9]$ (2 octaèdres partagent une face) | $Cs_3[Fe_2F_9]$ $Cs_3[Ga_2F_9]$ |
| 4 | Chaînes d'octaèdres liés par 2 arêtes | Na_2CuF_4 |
| 4 | Chaînes triples d'octaèdres liés par 4 sommets | $KCrF_4$ $CsCrF_4$ |
| 4 | Plans d'octaèdres liés par 4 sommets, avec les 2 fluors terminaux en position <i>trans</i> (plan simple) ou <i>cis</i> (plan plissé) | $KFeF_4$ $BaZnF_4$ |
| 3,5 | Doubles plans d'octaèdres | $K_3Zn_2F_7$ |
| 3 | Chaînes d'octaèdres partageant 2 faces | $CsNiF_3$ |
| 3 | Enchaînement tridimensionnel d'octaèdres partageant tous leurs sommets | Pérovskite $KMnF_3$ |

La cristallographie des fluorures ayant un rapport atomique $F/M \leq 6$ comporte de nombreuses structures à octaédres isolés (dans ce cas : $F/M = 6$). En effet, cet arrangement permet le mieux, compte tenu du fort caractère ionique de la liaison métal-fluor, de minimiser les répulsions électrostatiques entre cations M de charges élevées. Il devrait donc en résulter, *a priori*, une faible probabilité d'existence d'associations d'octaédres, puisque de telles « condensations » rapprochent les petits ions M les uns des autres et augmentent les répulsions intercationiques. La plupart des exemples suivants ont été choisis pour illustrer une réalité qui défie souvent cette prédiction.

Fluorures à octaédres isolés

Les fluorures de type elpasolithe, du nom du minéral NaK_2AlF_6 [5], ne comportent que des octaédres $[\text{MF}_6]$ isolés. Des anions complexes $[\text{AlF}_6]^{3-}$ sont aux nœuds d'un réseau cubique à faces centrées, tandis que les cations Na^+ et K^+ occupent la totalité des interstices « octaédriques » et « tétraédriques » (figure 1). Si la coordinence de Na^+ est bien 6, celle de K^+ est en fait 12, conformément à sa taille ($r_{\text{Na}^+} = 1,02 \text{ \AA}$; $r_{\text{K}^+} = 1,64 \text{ \AA}$ [3]) et au fait que ce sont les anions $[\text{AlF}_6]^{3-}$ qui créent les interstices. En effet, chaque Na^+ « voit » un sommet F de 6 octaédres différents, alors que chaque K^+ « voit » une face triangulaire de 4 octaédres différents ($3 \times 4 = 12$). De très nombreux fluorures présentant cette structure ont été identifiés, en raison d'une substitution aisée du cation Al^{3+} par d'autres cations trivalents, y compris Cu^{3+} , qui pourtant est relativement peu fréquent, car il ne peut être obtenu, dans le cas des fluorures, que par oxydation sous difluor d'un sel de cuivre II. La cryolithe Na_3AlF_6 , fluorure naturel de symétrie monoclinique, est une elpasolithe distordue.

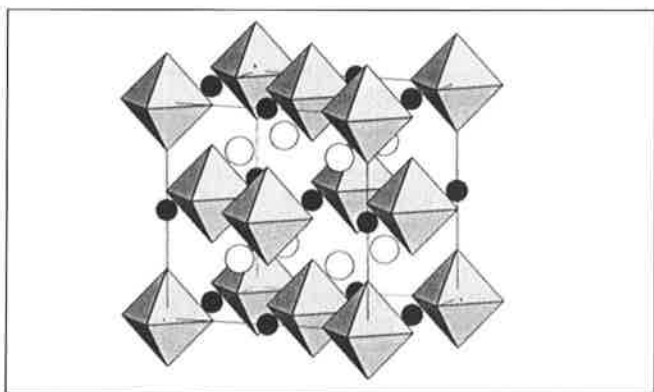


Figure 1 - Vue en perspective de la maille de NaK_2AlF_6 (cercles clairs : atomes de potassium ; cercles foncés : atomes de sodium).

Fluorures à unités bioctaédriques isolées

Il existe 3 façons d'associer 2 octaédres $[\text{MF}_6]$: par un sommet, par une arête ou par une face ; les répulsions intercationiques croissant avec le nombre des fluors partagés.

– Les 2 octaédres sont liés par un sommet. Bien que les répulsions intercationiques soient relativement faibles dans ce cas, seul un exemple est connu : celui du fluorure

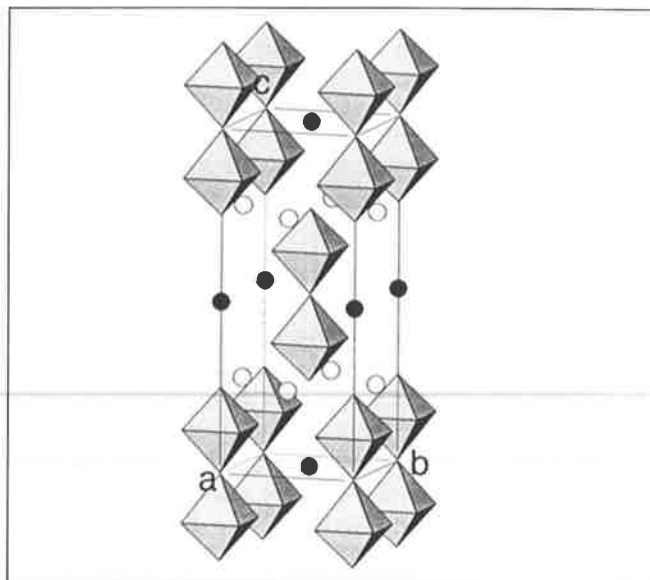


Figure 2 - Vue en perspective de la maille de $\text{CsBa}_2\text{Cr}_2\text{F}_{11}$ (cercles clairs : atomes de baryum ; cercles foncés : atomes de césium).

$\text{CsBa}_2\text{Cr}_2\text{F}_{11}$, de symétrie quadratique, dans lequel il est impossible de substituer, sans que l'on sache exactement pourquoi, le cation Cr^{3+} par n'importe quel autre (figure 2) [6]. Cette structure peut être considérée comme un cas d'école, car mettant en jeu des unités bioctaédriques isolées, elle est une matrice de choix pour l'étude des interactions magnétiques entre 2 cations d^3 isolés.

– Les 2 octaédres sont liés par une arête : aucun fluorure présentant uniquement cette forme d'association n'a été signalé. Sa formulation serait du type $\text{A}_m[\text{M}_2\text{F}_{10}]$. Toutefois, de telles entités bioctaédriques ont été mises en évidence dans des structures plus complexes, comme dans $\text{Sr}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$ par exemple [7].

– Les 2 octaédres sont liés par une face : ce mode de liaison ne devrait pas être observé, puisqu'il contraint les cations métalliques situés dans les octaédres à se rapprocher énormément. Deux fluorures correspondant à ce type de condensation de deux octaédres ont cependant été identifiés : $\text{Cs}_3\text{Fe}_2\text{F}_9$ [1] et $\text{Cs}_3\text{Ga}_2\text{F}_9$ [8]. Il est remarquable qu'à chaque fois que des octaédres se lient par des faces, que ce soit dans des entités bioctaédriques, des chaînes (CsNiF_3 [1]) ou des plans ($\text{Cs}_7\text{Ni}_4\text{F}_{15}$, $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{F}_{10}$, $\text{Cs}_6\text{Ni}_5\text{F}_{16}$ [1]), le contre-ion qui assure la cohésion du solide est le césium !

Fluorures à unités polyoctaédriques isolées

Ce groupe inclut de très nombreuses dispositions, puisqu'il est possible d'y classer des composés à unités isolées tri-, tétra-, penta-, hexa-... polyoctaédriques. Pourtant, il ne comporte que très peu de représentants, car on observe que dès que plusieurs octaédres s'associent, ils forment préférentiellement des chaînes, des plans ou des arrangements tridimensionnels, plutôt que des unités polyoctaédriques isolées. La structure de $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ peut cependant se classer ici, car elle présente, cas unique pour un fluorure complexe, des unités tétraoctaédriques isolées (figure 3) [9].

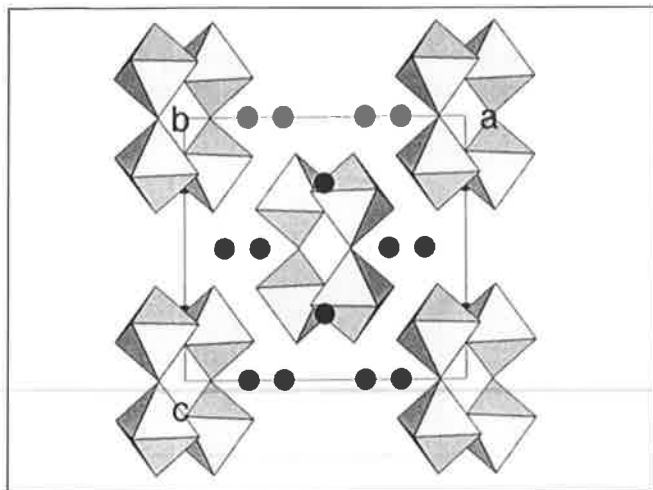


Figure 3 - Projection sur le plan (010) de la structure de $Ba_3Al_2F_{12}$ montrant les entités tétraoctaédriques $[Al_4F_{20}]$ (cercles foncés : atomes de baryum).

Fluorures à chaînes d'octaèdres

Le caractère non directionnel de la liaison ionique devrait naturellement conduire à des empilements tridimensionnels d'ions : des anions $[MF_6]^-$ isolés pour minimiser les répulsions intercationiques d'une part, des gros cations A^{9+} d'autre part. Échappant à cette logique les enchaînements unidimensionnels d'octaèdres sont fréquents et diversifiés à l'extrême : octaèdres liés par sommets positionnés en *trans* (K_2AlF_5 [10]) ou en *cis* (figure 4 : γ - $BaAlF_5$ [11]), liés par arêtes (Na_2CuF_4 [1]) ou même par faces ($CsNiF_3$ [1]).

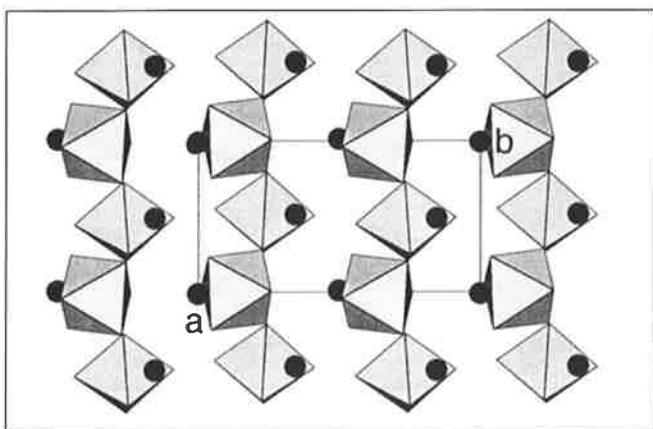


Figure 4 - Projection sur le plan (001) de la structure de γ - $BaAlF_5$ montrant les chaînes infinies $[AlF_5]$ (cercles foncés : atomes de baryum).

Ces chaînes d'octaèdres peuvent aussi s'associer en partageant des ions fluorures, donnant naissance à des doubles-chaînes comme dans Ba_2CoFeF_9 (figure 5) [12] et plus rarement à des chaînes triples comme dans $KCrF_4$ et $CsCrF_4$ [1]. Ces derniers composés sont intéressants d'un point de vue magnétique, car il y a coexistence de différents types d'interactions entre les cations paramagnétiques Cr^{3+} .

Les chaînes peuvent être encore plus complexes lorsque les octaèdres contiennent des cations différents, favorisant ainsi des associations diversifiées. C'est ainsi que l'on observe la formation d'une double-hélice dans $Ba_7CuFe_6F_{34}$: un octaèdre fluoré $[CuF_6]$ partage 4 sommets

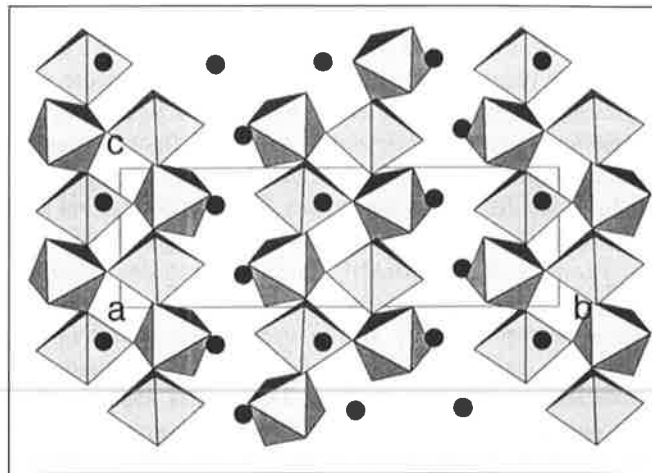


Figure 5 - Projection sur le plan (100) de la structure de Ba_2CoFeF_9 montrant les doubles-chaînes infinies $[CoFeF_9]$ (cercles foncés : atomes de baryum).

avec des octaèdres $[FeF_6]$, eux-mêmes connectés par 2 sommets positionnés en *cis*, le tout formant des chaînes isolées $[CuFe_6F_{34}]$ séparées par les cations Ba^{2+} (figure 6) [13]. On observe que dans ce composé l'octaèdre de cuivre est comprimé, fait rarissime pour un cation « Jahn-Teller » de configuration d^9 : il y a, en général, élongation de l'octaèdre de coordination.

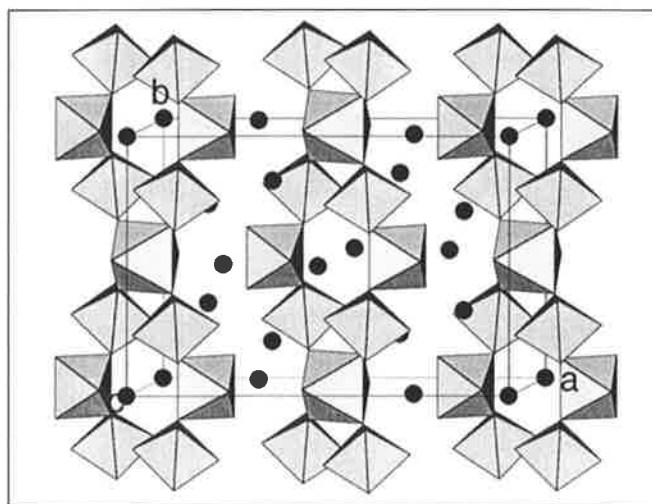


Figure 6 - Vue en perspective de la maille de $Ba_7CuFe_6F_{34}$ (cercles foncés : atomes de baryum).

Un autre mode d'enchaînement des octaèdres peut conduire à la formation de chaînes ramifiées, qui ne seront pas décrites ici, mais dont on peut imaginer à la fois la diversité et la complexité. C'est ce que l'on observe dans des fluorures comme $Ba_6Zn_7F_{26}$, $Ba_2Ni_3F_{10}$, $Ba_6Cu_{11}F_{34}$, $Ba_2Zn_7F_{18}$ [14], qui possèdent une chaîne centrale dont les octaèdres sont reliés par arêtes comme dans Na_2CuF_4 [1] et autour de laquelle viennent se greffer des octaèdres satellites liés par sommets ou arêtes.

Fluorures à plans d'octaèdres

Dans ces composés où 4 des 6 sommets des octaèdres sont partagés, le rapport $F/M = 4$. Les octaèdres se lient en

général par les sommets pour minimiser les répulsions intercationiques. Les cas les plus simples correspondent à la formation de plans qui ont, soit l'épaisseur d'un octaèdre avec les 2 fluors terminaux en *trans* comme dans KFeF_4 [1], soit l'épaisseur d'environ 2 octaèdres avec les 2 fluors terminaux en *cis* comme dans BaZnF_4 [1] : les plans sont alors plissés.

Par le jeu des connexions mixtes, les plans d'octaèdres vont pouvoir présenter des architectures d'une très grande diversité. Par exemple dans $\beta\text{-RbAlF}_4$, la disposition des octaèdres conduit à la formation de tunnels à sections triangulaires, carrées et pentagonales [1]. A titre anecdotique, la structure de $\text{CsBaCr}_3\text{F}_{12}$ peut être comparée à la mosaïque du plafond du Palais Beyt-el-Tcheleby du Caire. Des artistes Arabes avaient déjà imaginé au XVIII^e siècle un dessin qui correspond tout à fait au mode d'enchaînement des octaèdres fluorés $[\text{CrF}_6]$ dans la structure de $\text{CsBaCr}_3\text{F}_{12}$ avec formation de motifs hexagonaux, triangulaires et losanges (figure 7) [15].

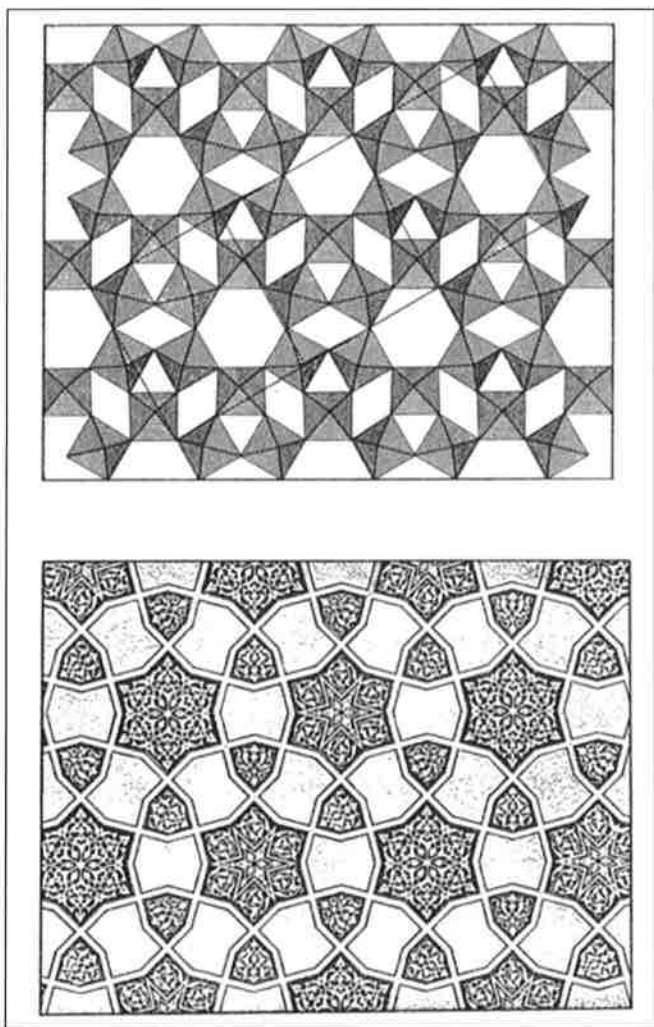


Figure 7 - Vue d'une couche $[\text{Cr}_3\text{F}_{12}]$ d'octaèdres dans la structure de $\text{CsBaCr}_3\text{F}_{12}$ et comparaison avec la mosaïque du plafond du Palais Beyt-el-Tcheleby du Caire.

Fluorures à enchaînements tridimensionnels d'octaèdres

Une famille très importante de fluorures présentant cette caractéristique est celle des perovskites AMF_3 , car A et M

peuvent être très divers ($\text{A}^I = \text{K, Rb, Cs ...}$, $\text{M}^{II} = \text{Ni, Fe, Co...}$ [1]). On observe dans ce type structural des enchaînements tridimensionnels d'octaèdres qui partagent tous leurs sommets (figure 8), minimisant ainsi les répulsions électrostatiques entre cations M bivalents.

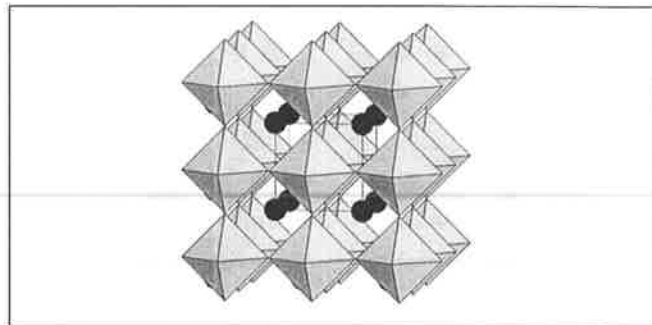


Figure 8 - Vue en perspective de la maille perovskite AMF_3 (cercles foncés : atomes A).

Certaines structures peuvent également présenter des associations d'octaèdres mettant en jeu des nombres différents de sommets. C'est le cas de $\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{AlF}_{11}$ dans lequel des chaînes vrillées d'octaèdres de cuivre, liés entre eux alternativement par une arête et un sommet, sont connectées par des octaèdres d'aluminium qui partagent une arête et deux sommets (figure 9) [16]. Ce genre de connexion est nécessairement rare, car il rapproche notablement les petits cations et augmente ainsi les répulsions intercationiques.

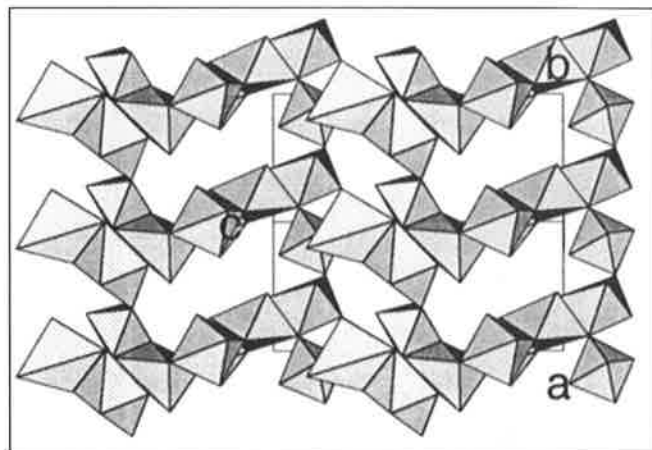


Figure 9 - Projection sur le plan (110) de la structure partielle de $\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{AlF}_{11}$ montrant un enchaînement tridimensionnel de chaînes vrillées d'octaèdres $[\text{CuF}_6]$ connectées par des octaèdres $[\text{AlF}_6]$.

Fluorures à ions fluorures « indépendants »

Dans toutes les structures de fluorures décrites jusqu'ici le rapport F/M est inférieur ou égal à 6. Quand ce rapport est supérieur à 6, ce qui est observé pour un certain nombre de composés, Ba_2ZrF_8 (F/Zr = 8) [17], Ba_3AlF_9 (F/Al = 9) [18] par exemple, deux possibilités peuvent être envisagées : ou bien la coordinence du métal est supérieure à 6, ce qui est le cas dans Ba_2ZrF_8 où le zirconium IV, assez volumineux ($r^+ = 0,84 \text{ \AA}$ [3]), adopte la coordinence 8 ; ou bien il existe dans la structure, en plus des octaèdres fluorés, des ions fluorures « indépendants » qui ne sont pas liés au métal M.

Ces ions fluorures sont dans ce cas en environnement tétraédrique $[FA_4]$ des gros cations A^{2+} .

Un exemple est donné par le composé $Pb_8Fe^{III}_2Fe^{II}F_{24}$ ($F/M = 8$). Dans ce fluorure, il n'existe pas d'octaèdres fluorés isolés, mais des chaînes infinies $[Fe^{II}Fe^{III}_2F_{14}]$ dans lesquelles un octaèdre de fer(II) partage 4 sommets avec 4 octaèdres de fer(III), chacun étant connecté aux octaèdres de fer(II) par 2 sommets positionnés en *cis*. Les fluors « indépendants » se retrouvent dans des tétraèdres $[FPb_4]$, connectés entre eux comme dans la structure fluorine (figure 10) [19].

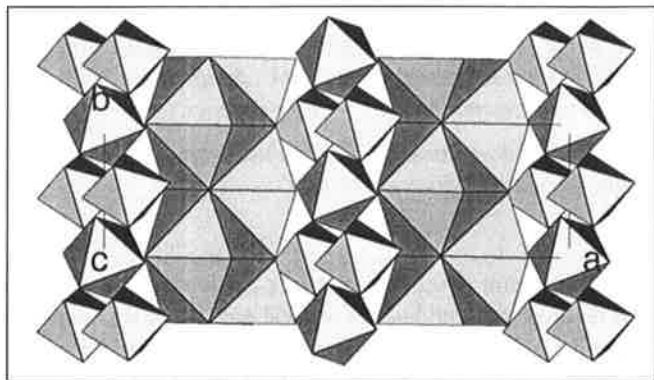


Figure 10 - Projection de la structure de $Pb_8Fe_3F_{24}$ montrant les chaînes infinies $[Fe^{II}Fe^{III}_2F_{14}]$ séparées par des blocs de tétraèdres $[FPb_4]$ de type fluorine.

Peu fréquents, pour l'instant, sont les fluorures complexes dans lesquels existent des ions fluorures « indépendants » ; mais depuis quelques années de nouveaux composés ont été trouvés, notamment dans une grande famille de formule générale $A_5M_3F_{19}$.

Conclusion

La description des structures cristallines des fluorures complexes est principalement basée sur des modes d'arrangements d'octaèdres fluorés. Ces arrangements sont très variés, ce qui conduit à une cristallographie passionnante par la diversité et même l'esthétique de certains types structuraux rencontrés.

Le cristallographe peut imaginer un mode d'arrangement, en déduire la composition chimique et essayer de synthétiser le fluorure correspondant. L'expérience n'est pas toujours concluante, car l'énergie réticulaire reste le vrai critère déterminant la stabilité du solide ionique. C'est donc surtout la recherche systématique de nouveaux fluorures qui a permis de découvrir des types structuraux nouveaux, révélant des architectures atomiques que le chimiste n'aurait jamais osé imaginer s'il s'en était tenu aux règles du modèle ionique traditionnel.

Références

- [1] Massa W., Babel D., *Chem. Rev.*, **1988**, 88, p. 275.
- [2] Babel D., Tressaud A., *Materials Science Series, Inorganic Solid Fluorides*, Academic Press, P. Hagenmuller Editor, **1985**, p. 78.
- [3] Shannon R.D., *Acta Cryst.*, **1976**, A32, p. 751.

- [4] Gredin P., thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie, Paris, **1994**.
- [5] Morss L.R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1974**, 36, p. 3876.
- [6] Férey G., Renaudin J., de Kozak A., Mary Y., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1989**, 26, p. 427.
- [7] Graulich J., Babel D., *Z. anorg. allg. Chem.*, **1991**, 597, p. 51.
- [8] de Kozak A., Mary Y., Gredin P., Renaudin J., Férey G., Babel D., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1994**, 31, p. 115.
- [9] Domesle R., Hoppe R., *Z. anorg. allg. Chem.*, **1982**, 495, p. 27.
- [10] de Kozak A., Gredin P., Pierrard A., Renaudin J., *J. Fluorine Chem.*, **1996**, 77, p. 39.
- [11] Le Bail A., Férey G., Mercier A.M., de Kozak A., Samouël M., *J. Solid State Chem.*, **1990**, 89, p. 282.
- [12] de Kozak A., Leblanc M., Samouël M., Férey G., de Pape R., *Rev. Chim. Min.*, **1981**, 18, p. 659.
- [13] Renaudin J., Férey G., de Kozak A., Samouël M., *Rev. Chim. Min.*, **1987**, 24, p. 295.
- [14] Renaudin J., Férey G., de Kozak A., Samouël M., *Rev. Chim. Min.*, **1986**, 23, p. 497.
- [15] Férey G., Renaudin J., de Kozak A., Mary Y., *Z. Krist.*, **1989**, 189, p. 181.
- [16] Dupont N., de Kozak A., Gredin P., Samouël M., *Z. anorg. allg. Chem.*, **1998**, 624, p. 331.
- [17] Laval J.P., thèse de doctorat, université de Limoges, **1984**.
- [18] Renaudin J., Férey G., de Kozak A., Samouël M., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1990**, 27, p. 571.
- [19] Pierrard A., de Kozak A., Gredin P., Renaudin J., *Z. anorg. allg. Chem.*, **1995**, 621, p. 1053.



La recherche en Chimie à l'USTL et à l'ENSCL

Principaux thèmes de recherche :

- Nouveaux matériaux (céramiques, polymères, verres)
- Chimie de formulation - Composés à action biologique et médicaments - Synthèse organique
- Catalyse
- Métallurgie
- Caractérisations mécaniques, optiques, électriques
- Analyse et Traitement de surfaces - Ignifugation
- Instrumentation spectroscopique
- Combustion

En chiffres :

- 7 laboratoires associés au CNRS
- 2 laboratoires de recherche propres de l'enseignement supérieur
- 1 école doctorale pluridisciplinaire
- Effectif : 400 personnes

Correspondants pour toute information :

- Jean-Claude BOIVIN
Responsable Recherche de l'ENSCL
BP 108 - 59652 Villeneuve D'Ascq cedex
Tél. : 03 20 43 48 95 ou 03 20 43 41 24
- Jean-Pierre SAWERYSYN
Responsable Recherche de l'UFR de Chimie - USTL
59655 Villeneuve d'Ascq cedex
Tél. : 03 20 43 65 62 ou 03 20 43 45 58