

## SUR LA PREPARATION DU DIFLUORURE DE VANADITUM $\text{VF}_2$

C. CROS, R. FEURER et M. POUCHARD

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence (France)

### RESUME

Deux nouvelles méthodes de préparation du difluorure de vanadium  $\text{VF}_2$  sont décrites. La première consiste à faire réagir le vanadium métallique sur le trifluorure  $\text{VF}_3$  en tube scellé à 800°C, mais elle conduit à des résultats souvent aléatoires. La seconde fait intervenir la substitution du chlore par le fluor dans le dichlorure  $\text{VCl}_2$  et elle permet d'obtenir, à des températures relativement basses (650°C), du difluorure  $\text{VF}_2$  pur.

### SUMMARY

Two new preparation methods of vanadium (+II) fluoride are discussed :  $\text{VF}_2$  is obtained by action of vanadium metal on  $\text{VF}_3$  or substitution of chlorine by fluorine in  $\text{VCl}_2$ . The later method gives very pure  $\text{VF}_2$  at relatively low temperature.

Les difluorures des éléments 3d sont tous connus à l'exception du difluorure de titane  $\text{TiF}_2$ . Leur préparation ne pose guère de problèmes, un certain nombre de méthodes générales étant connues [1]. Le difluorure de vanadium  $\text{VF}_2$  fait exception : son obtention à l'état pur a longtemps tenu en échec les expérimentateurs.

Seifert et ses collaborateurs ont préparé par voie aqueuse un fluorure hydraté de formule  $\text{VF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  qui s'hydrolyse par déshydratation [2]. Par réduction électrolytique ces mêmes auteurs ont obtenu un hydrate de formule  $\text{V}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  qui conduit par dégradation thermique à un fluorure  $\text{V}_2\text{F}_5$  caractérisé par un spectre Debye-Scherrer dont la plupart des raies semblent

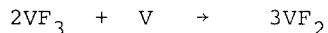
pouvoir être indexées dans un système quadratique de type rutile [3].

Stout et Boo ont réussi à obtenir le difluorure pur par réduction à 1150°C du trifluorure  $\text{VF}_3$  à l'aide d'un mélange contrôlé d'hydrogène et de fluorure d'hydrogène [4, 5]. Cette méthode a été reprise et perfectionnée par Shafer, qui a établi le diagramme d'équilibre vanadium-fluor en fonction de la température et du rapport des pressions partielles des deux gaz [6]. La préparation de  $\text{VF}_2$  par cette méthode pose cependant de sérieuses difficultés expérimentales.

Ce travail est relatif à la préparation du difluorure de vanadium  $\text{VF}_2$  à l'aide de deux méthodes nouvelles. La première consiste à faire réagir le vanadium métallique et le trifluorure de vanadium en proportions stoechiométriques en tube scellé à 800°C. La seconde, qui s'est avérée la meilleure, est la substitution du chlore par le fluor dans le dichlorure  $\text{VCl}_2$  vers 650°C.

#### ACTION DU VANADIUM METALLIQUE SUR LE TRIFLUORURE $\text{VF}_3$ EN TUBE SCELLE

La réaction est la suivante :

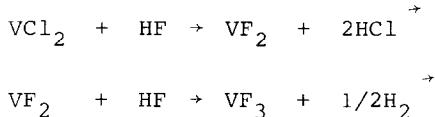


Les produits de départ, en proportions stoechiométriques, sont intimement mélangés et placés dans un tube en or scellé sous atmosphère d'argon sec. A 800°C et après vingt heures de chauffe, nous avons pu obtenir des échantillons dont les diffractogrammes comportent uniquement les raies du difluorure  $\text{VF}_2$ .

Cette méthode ne conduit cependant pas de manière systématique au difluorure pur; nous avons très souvent observé dans le produit de réaction la présence de traces de  $\text{VF}_3$ . Il se produit vraisemblablement une légère attaque du tube d'or par le vanadium métallique utilisé qui concurrence la formation de  $\text{VF}_2$ .

SUBSTITUTION DU CHLORE PAR LE FLUOR DANS LE DICHLORURE DE VANADIUM

Emeléus et Gutmann ont montré que le fluorure d'hydrogène anhydre réagissait sur le dichlorure  $VCl_2$  en donnant non pas le difluorure, mais le trifluorure suivant le processus réactionnel [7] :



Ces deux réactions constituent d'ailleurs une méthode de préparation classique du trifluorure  $VF_3$  [8].

Nous avons pensé qu'il pouvait être possible d'éviter la formation du trifluorure par une fluoruration plus ménagée consistant à diluer le gaz fluorhydrique dans l'hydrogène. Les premiers essais effectués en ce sens vers  $600^{\circ}C$  conduisant effectivement à un mélange de difluorure et de trifluorure, il restait à préciser les conditions dans lesquelles pouvait s'obtenir le difluorure pur.

Le dichlorure de vanadium  $VCl_2$ , qui constitue le produit de départ, était obtenu par dismutation du trichlorure  $VCl_3$  [8].

#### Appareillage

L'appareillage utilisé est représenté à la figure 1. On peut y distinguer trois parties.

La première comprend les arrivées de HF et de  $H_2$  avec les systèmes de régulation et de contrôle de débits correspondants. En fait la mesure de débits de HF pose quelques problèmes : les difficultés sont inhérentes à la nature corrosive du gaz, au fait que sa température d'ébullition est voisine de l'ambiante et qu'il est le siège d'associations par liaisons hydrogène ( $nHF \rightleftharpoons (HF)_n$ ).

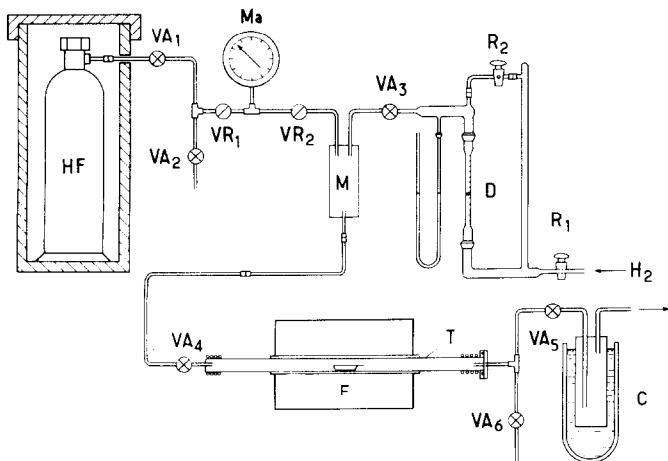


Fig. 1. Appareil de fluoration. C : condenseur ; D : débitmètre ; F : four électrique ; M : mélangeur ; Ma : manomètre ; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> : robinets ; T : tube-laboratoire ; VA<sub>1</sub> à VA<sub>6</sub> : vannes d'arrêt ; VR<sub>1</sub>, VR<sub>2</sub> : vannes de réglage.

Nous avons étalonné la microvanne VR<sub>2</sub> avec l'azote sec et exprimé les débits de HF en "débits équivalents d'azote" (soit les débits d'azote mesurés dans les mêmes conditions de température, de pression et de réglage de la microvanne). Dans ce qui suit nous désignons par P(HF\*) les pressions partielles déterminées à partir de ces débits équivalents.

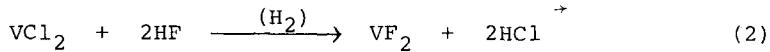
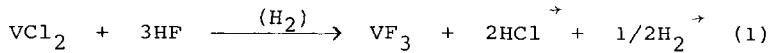
La seconde partie de l'appareil est constituée par un tube-laboratoire dans lequel on introduit une nacelle contenant le dichlorure. Le tube est placé dans l'axe d'un four tubulaire (F) chauffé par effet Joule.

La troisième partie comporte un piège (C) placé dans un bain réfrigérant à -70°C, dont le rôle est de condenser les vapeurs de fluorure et de chlorure d'hydrogène. Par mesure de sécurité ce condenseur est suivi d'une colonne remplie de fluorure de potassium KF destinée à fixer d'éventuelles vapeurs de HF.

#### Mise au point de la méthode

Selon les débits relatifs des deux gaz, c'est-à-dire selon le rapport de leurs pressions partielles, il est possible

d'obtenir soit le trifluorure, soit le difluorure suivant les réactions :



Si  $P(\text{H}_2)/P(\text{HF}^*)$  n'est pas très élevé  $\text{VF}_3$  et  $\text{VF}_2$  peuvent apparaître simultanément en cours de réaction. Si  $n$  est la fraction molaire de  $\text{VF}_2$  dans le mélange de fluorures formés, respectivement égale à 0 ou à 1 dans les réactions (1) et (2), la variation relative de masse  $\Delta m/m$  de l'échantillon en cours de réaction est liée à  $x$  par la relation  $\Delta m/m = 0,1142 + 0,1559x$ , qui tient compte des masses molaires des phases solides en présence.

Une étude radiocristallographique permet d'identifier la nature de celles-ci. Nous n'avons pu mettre en évidence ni phase intermédiaire entre  $\text{VF}_2$  et  $\text{VF}_3$  ni réduction en vanadium métallique. La présence de dichlorure  $\text{VCl}_2$  n'a jamais été observée dans le produit final obtenu, ce qui implique que la réaction de fluoration est toujours totale.

### Résultats expérimentaux

La figure 2 reproduit les résultats obtenus au cours d'une série de manipulations d'une durée de cinq heures à des températures comprises entre 600 et 700°C pour diverses valeurs du rapport  $P(\text{H}_2)/P(\text{HF}^*)$ . Sur ce diagramme on peut voir que le difluorure  $\text{VF}_2$  se forme seul pour des valeurs de  $P(\text{H}_2)/P(\text{HF}^*)$  supérieures à 40 environ. Quant au trifluorure il peut être isolé lorsque le gaz fluorhydrique est très peu dilué ( $P(\text{H}_2)/P(\text{HF}^*) \leq 0,5$ ).

### Remarque

Le diagramme tracé à la figure 2 ne saurait naturellement constituer un diagramme d'équilibre pression-température. Un tel diagramme ne permettrait en effet l'existence des deux

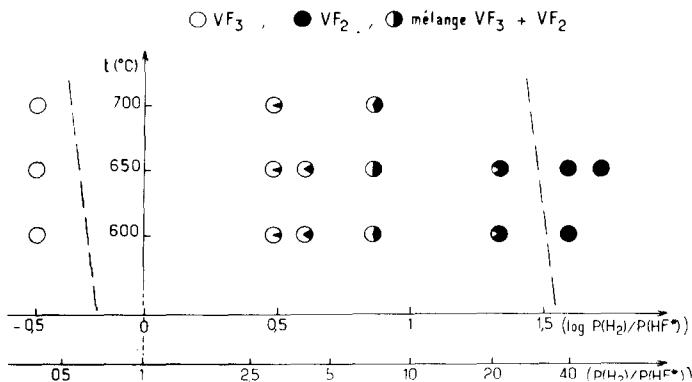


Fig. 2. Fluoration du dichlorure  $VCl_2$  par des mélanges  $H_2 + HF$ . Nature des phases formées dans les conditions expérimentales indiquées en fonction du rapport des pressions partielles.

fluorures en équilibre à une température donnée que pour un rapport  $P(H_2)/P(HF^*)$  bien déterminé. La mise en évidence d'un large domaine de pressions partielles dans lequel les deux phases coexistent montre bien que l'équilibre n'est en fait pas atteint dans le temps que nous nous sommes impartis.

#### CARACTERISATION DU DIFLUORURE $VF_2$

Le difluorure  $VF_2$  est obtenu sous forme d'une poudre de couleur gris clair, peu sensible à l'humidité atmosphérique.

#### Etude analytique

Une étude analytique effectuée sur une série d'échantillons montre que le difluorure  $VF_2$  obtenu était bien stoechiométrique (tableau I) [9].

TABLEAU I

Données analytiques relatives à  $VF_2$

Echantillon	V %		F %		Total
	calc.	exp.	calc.	exp.	
1		57,3		41,7	99,0
2	57,28	57,0	42,72	42,2	99,2
3		57,0		42,0	99,0

Etude radiocristallographique

Le spectre Debye-Scherrer du difluorure  $\text{VF}_2$  est caractérisé par une vingtaine de raies fines qui peuvent toutes être indexées dans un système quadratique (tableau II). La détermi-

TABLEAU II

Spectre Debye-Scherrer de  $\text{VF}_2$  ( $\text{CuK}\alpha_1$ )

$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$\sin^2 \theta_{\text{obs.}}$	$h \ k \ l$	$\sin^2 \theta_{\text{calc.}}$	$I/I_O$
3,376	0,0521	1 1 0	0,0514	100
2,667	0,0835	1 0 1	0,0824	86
2,386	0,1044	2 0 0	0,1029	8
2,332	0,1094	1 1 1	0,1082	33
2,137	0,1302	2 1 0	0,1286	9
1,7825	0,1870	2 1 1	0,1853	43
1,6922	0,2075	2 2 0	0,2057	15
1,6130	0,2286	0 0 2	0,2269	9
1,5122	0,2599	3 1 0	0,2572	6
1,4558	0,2804	1 1 2	0,2783	9,5
1,4318	0,2899	3 0 1	0,2882	17
1,1692	0,4347	2 2 2	0,4327	3
0,9633	0,6394	2 1 3	0,6391	2
0,9418	0,6689	5 1 0	0,6687	4
0,9266	0,6909	3 3 2	0,6898	2
0,9205	0,7002	4 3 1	0,6997	1
0,8942	0,7420	3 0 3	0,7420	1
0,8595	0,8031	5 2 1	0,8026	2
0,8139	0,8956	5 1 2	0,8956	1
0,7911	0,9479	4 1 3	0,9478	1
0,7865	0,9590	1 1 4	0,9591	1

nation précise des paramètres de la maille élémentaire donne des valeurs proches de celles antérieurement signalées (tableau III). La masse spécifique mesurée ( $\rho_{\text{obs.}} = 3,92 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ ) est en bon accord avec celle calculée pour un nombre de motifs

par maille égal à 2 ( $\rho_{\text{calc.}} = 3,959 \text{ g/cm}^3$ ). La détermination du volume de la maille élémentaire ramenée à un motif  $\text{VF}_2$  ( $V/Z$  en  $\text{\AA}^3$ ) permet de classer le difluorure de vanadium entre les difluorures de fer et de chrome. C'est ce que montre le tableau IV reproduit d'après Babel [9].

TABLEAU III

Paramètres cristallins de  $\text{VF}_2$ 

$a (\text{\AA})$	$c (\text{\AA})$	$c/a$	$\rho (\text{g/cm}^3)$	Référence
4,77	3,20	0,671		(3)
4,80	3,24	0,675		(4)
4,797	3,251	0,678		(6)
4,803	3,235	0,673	$3,92 \pm 0,05$	Ce travail

TABLEAU IV

Paramètres cristallins et volumes élémentaires des difluorures  $\text{MF}_2$  (M : élément 3d).

Fluorure	$a (\text{\AA})$	$b (\text{\AA})$	$c (\text{\AA})$	$\beta (\text{°})$	$V/Z (\text{\AA}^3)$
$\text{NiF}_2$	4,6506		3,0836		33,4
$\text{CuF}_2$	4,59	4,54	3,32	96,7	34,4
$\text{ZnF}_2$	4,7034		3,1335		34,7
$\text{CoF}_2$	4,6951		3,1796		35,0
$\text{FeF}_2$	4,6966		3,3091		36,5
$\text{VF}_2$	4,803		3,325		37,3
$\text{CrF}_2$	4,732	4,718	3,505	96,5	38,9
$\text{MnF}_2$	4,8734		3,3099		39,3

### Etude magnétique

Pour des températures supérieures à 80 K environ, la variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque  $\chi^{-1}$  suit une loi de Curie-Weiss  $\chi^{-1} = T - \theta_p/C$ . Les valeurs obtenues pour la constante de Curie C, le moment effectif  $\mu_{\text{eff.}}$  et la température de Curie paramagnétique  $\theta_p$  sont mentionnées au tableau V ; elles sont comparées aux résultats donnés par les auteurs antérieurs. Les valeurs calculées de la constante de Curie et du moment effectif relatives à l'ion V<sup>2+</sup>, dans l'hypothèse de la seule contribution de spin, sont respectivement égales à 1,875 et 3,87  $\mu_B$ . Elles sont proches des valeurs expérimentales.

TABLEAU V

Données magnétiques relatives à VF<sub>2</sub>

Référence	C	$\mu_{\text{eff.}} (\mu_B)$	$\theta_p$ (K)
Stout et Lau (5)	1,82	3,83	- 80 à - 90
Shafer (6)	1,79	3,80	- 60
Ce travail	$1,79 \pm 0,02$	$3,79 \pm 0,02$	- 90 ± 5

Une étude à basse température ( $T < 77$  K) nous a donné des résultats comparables à ceux mentionnés par Stout et al. [11].

## CONCLUSIONS

La réduction de VF<sub>3</sub> par le vanadium métallique en vue de préparer le difluorure VF<sub>2</sub> est simple à mettre en œuvre, mais elle ne conduit que difficilement à l'obtention d'un produit exempt de VF<sub>3</sub> résiduel.

La fluoruration ménagée du dichlorure VCl<sub>2</sub> permet en revanche d'isoler VF<sub>2</sub> d'une manière très sûre. Cette méthode présente de

plus l'avantage de s'effectuer à température relativement basse, ce qui simplifie considérablement les problèmes de corrosion posés par l'emploi du fluorure d'hydrogène.

## REFERENCES

- 1 R. Colton and J.H. Canterford, Halides of the first row transition metals, Wiley-Interscience, London, 1969.
- 2 H.J. Seifert and B. Gerstenberg, Z. anorg. allg. Chem., 315 (1962) 56.
- 3 H.J. Seifert, H.W. Loh und K. Jungnickel, Z. anorg. allg. Chem., 360 (1968) 62.
- 4 J.W. Stout and W.O. J. Boo, J. Appl. Phys., 37 (1966) 966.
- 5 J.W. Stout and H.Y. Lau, J. Appl. Phys., 38 (1967) 1462.
- 6 M.W. Shafer, Mat. Res. Bull., 4 (1969) 905.
- 7 H.J. Emeléus and V. Gutmann, The Chemical Society, London, (1949) 2979.
- 8 G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen, Chemie, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1964.
- 9 R. Feurer, Thèse de Docteur-Ingénieur, Bordeaux, septembre 1974.
- 10 D. Babel, Structure and Bonding, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 1967, Vol. 3, Ch. I.
- 11 H.Y. Lau, J.W. Stout, W.C. Koeller and H.R. Child, J. Appl. Phys., 40, n°3 (1969) 1136.