

Received: June 2, 1980

SYNTHESE , ETUDE SPECTROSCOPIQUE ET MAGNETIQUE DE NbF₄

J. CHASSAING et D. BIZOT

Laboratoire de Chimie Minérale , E.R. n° 9, CNRS , Université Pierre et Marie CURIE, tour 54, 4 place Jussieu , 75230 PARIS Cedex 05 ,(FRANCE).

SUMMARY

NbF₄ is synthetized by reduction of NbF₅ by Nb . The conditions of preparation and some chemical properties are specified . The visible and near infrared spectrum is interpreted in terms of the ligand field theory , and the magnetic behaviour is investigated between 4 K and the room temperature. Comparison between experimental data and calculated values of the magnetic moment is carried out , with reference to the theory for a ²T₂ term perturbed by spin-orbit coupling and axial field component .

INTRODUCTION

Les études concernant NbF₄ ou des fluorures ternaires de Nb IV sont peu nombreuses [1 – 3] , en raison sans doute des difficultés de préparation et de manipulation . Cependant le niobium IV présente la configuration électronique 4d¹ , ce qui le rend intéressant , les éléments de même configuration étant peu nombreux . Par ailleurs , le rayon ionique de Nb IV , 0,68 Å en coordination VI , est très voisin de celui de Zr IV , 0,72 Å [4] , avec lequel des séries de fluorures ternaires ont été obtenues [5,6] .

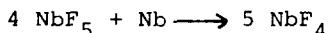
Dans la présente publication , nous précisons les conditions de préparation de NbF₄ , son domaine de stabilité thermique , et nous effectuons une étude spectroscopique et magnétique de ce fluorure . D'autre part , nous avons mis

en évidence deux séries de composés : $MNbF_6$ avec des éléments bivalents de la première série de transition , ou alcalino-terreux et $LnNbF_7$ avec les lanthanides . Ces travaux sont en cours de publication .

PREPARATION ET THERMOLYSE

NbF_4 est généralement préparé par réduction de NbF_5 par Nb, Ti, U, ou bien par un non-métal : Si, S, P, [1,2] .

La réduction par le niobium nous a semblé préférable , mais la réaction



est incomplète . Nous avons donc procédé de la façon suivante : un mélange , de l'ordre de 5g. , contenant un excès connu de NbF_5 par rapport à la quantité stoechiométrique , (par exemple 5 NbF_5 pour 1 Nb) , est broyé en boîte à gants , puis porté lentement à 300°C dans un creuset de cuivre hermétique . Il est maintenu plusieurs jours à cette température , puis rebroyé et porté à 400°C pendant 3 jours . Le NbF_5 résiduel , qui correspond à la quantité en excès dans le mélange initial , est éliminé par sublimation sous vide . Le produit final est noir , hygroscopique et s'hydrolyse facilement en donnant NbO_2F . Il est stocké dans un récipient de cuivre .

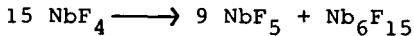
Les analyses chimique et radiocristallographique conduisent à la formule NbF_4 .

Le spectre de diffraction X est indexé dans le système quadratique , avec les paramètres $a = 4,082 \text{ \AA}$, $c = 8,162 \text{ \AA}$, groupe d'espace I4/mmm , déterminés indépendamment par plusieurs auteurs [1,2] .

La structure de NbF_4 dérive de celle de ReO_3 par glissement d'un plan d'octaèdres $[NbF_6]$ sur deux dans la direction $[110]$. Il en résulte des couches d'octaèdres qui mettent 4 sommets en commun .

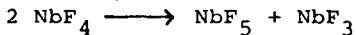
L'analyse thermique différentielle est effectuée en creuset de nickel hermétique , avec une chauffe de 120°C par heure . L'absence d'effet endothermique à 80°C , correspondant à la fusion de NbF_5 , permet d'exclure la présence de ce dernier

dans NbF_4 . On observe seulement un accident à $552^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, correspondant à la dismutation de NbF_4 selon



Les produits de la dismutation apparaissent bien cristallisés aux rayons X.

GORTSEMA et DIDCHENKO [2] observent la dismutation à partir de 350° selon



Les deux résultats ne sont pas nécessairement contradictoires ces auteurs ayant opéré sous vide, alors que dans nos expériences, NbF_4 est soumis à une forte pression. Par ailleurs SCHAFER et al. [1] montrent que la température de dismutation dépend de la pression : dismutation totale à 400° sous vide avec formation de $\text{NbF}_{2,37}$ amorphe, dismutation totale au delà de 500° sous 34 atmosphères, avec formation de $\text{NbF}_{2,5}$ bien cristallisé.

ETUDE SPECTROSCOPIQUE

Les spectres d'absorption sont enregistrés à la température ambiante, par réflexion diffuse à l'aide d'un spectrophotomètre BECKMAN DK 2A, équipé d'une sphère d'intégration revêtue de sulfate de baryum. Le domaine de longueurs d'onde exploré s'étend de 200 à 2500 nm. Les échantillons sont dilués dans MgO pour obtenir des absorbances mesurables, et sont protégés de l'humidité par une cellule spéciale.

Le spectre est représenté fig. 1. Il manifeste deux bandes d'absorption à 515 et 565 nm, et peut s'interpréter dans le cadre de la théorie du champ de ligands.

Pour un élément de configuration d_1 , le terme fondamental 2D éclate dans le champ des 6 ligands F^- en deux termes $^2T_{2g}$ et 2E_g selon la figure n° 2 qui montre également l'influence du couplage spin-orbite sur le terme $^2T_{2g}$ et l'action d'un champ magnétique avec perturbation Zeeman au 1er et au 2e ordre.

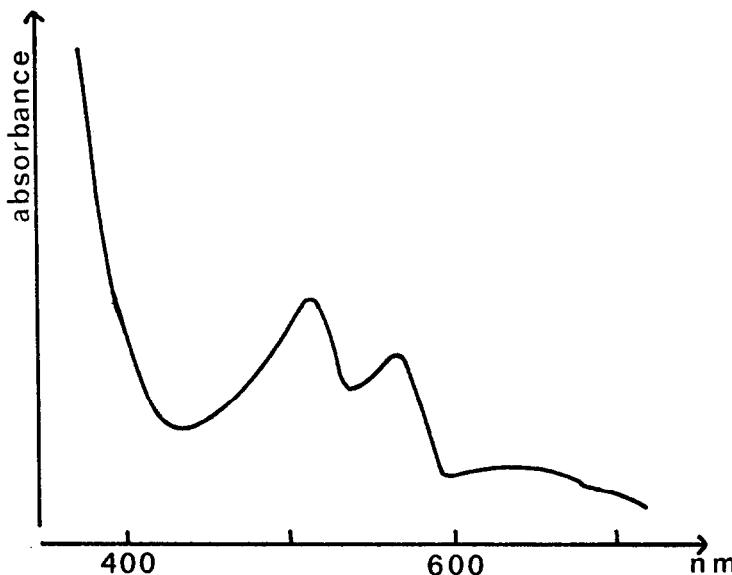


Fig. 1

Le dédoublement de la bande d'absorption , pour la transition $^2E_g \leftarrow ^2T_{2g}$ est de 1720 cm^{-1} . Il est moins important que celui observé pour NaK_2TiF_6 : 2800 cm^{-1} et KNa_2TiF_6 : 2900 cm^{-1} [7] . Il peut être attribué à un effet Jahn-Teller dans l'état excité 2E_g , ce qui provoque une déformation quadratique des octaèdres $[\text{NbF}_6]$. Une faible déformation rhomboèdrique serait possible dans l'état fondamental $^2T_{2g}$, mais elle ne dédoublerait pas le terme 2E_g .

Les bandes observées à 515 nm (19400 cm^{-1}) et 565 nm (17680 cm^{-1}) correspondent alors aux transitions :

$^2A_{1g} \leftarrow ^2B_{2g}$ et $^2B_{1g} \leftarrow ^2B_{2g}$ dans le cas d'une compression selon l'axe quaternaire , et aux transitions

$^2B_{1g} \leftarrow ^2E_g$ et $^2A_{1g} \leftarrow ^2E_g$ dans le cas d'une élongation .

La moyenne des deux énergies observées donne $Dq = 1854 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur paraît faible , surtout si on la compare à celle donnée par ALLEN et EL-SHARKARWY [8] pour K_2VF_6 : $Dq = 2025 \text{ cm}^{-1}$.

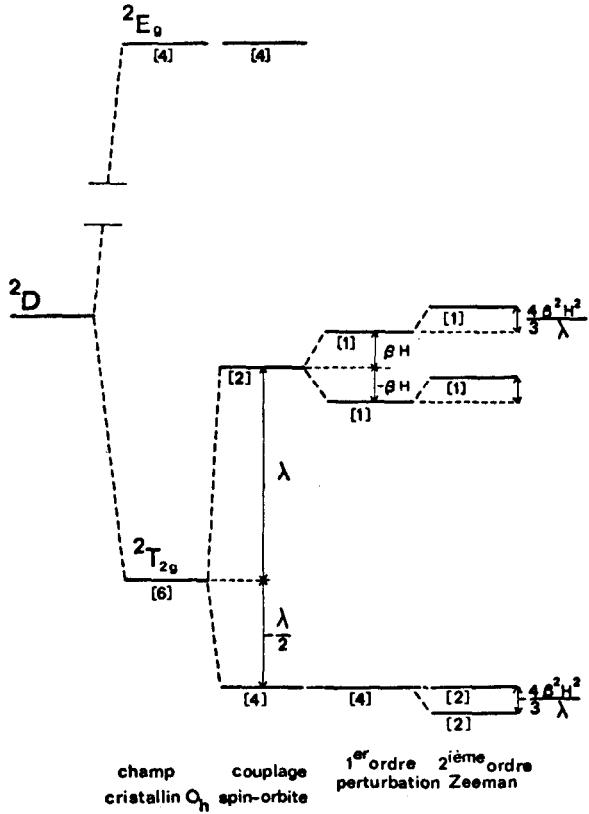


Fig. 2

ETUDE MAGNETIQUE

La variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température a été étudiée de 4 K à l'ambiante , par la méthode de FARADAY . La poudre est placée dans une nacelle étanche , en téflon , réalisée au laboratoire .

NbF_4 est paramagnétique dans le domaine de température étudié , avec une faible variation de la susceptibilité en fonction du champ .

La variation de X_M^{-1} en fonction de T K , après correction du diamagnétisme ($56 \cdot 10^{-6}$ cgs) est représentée figure 3 .

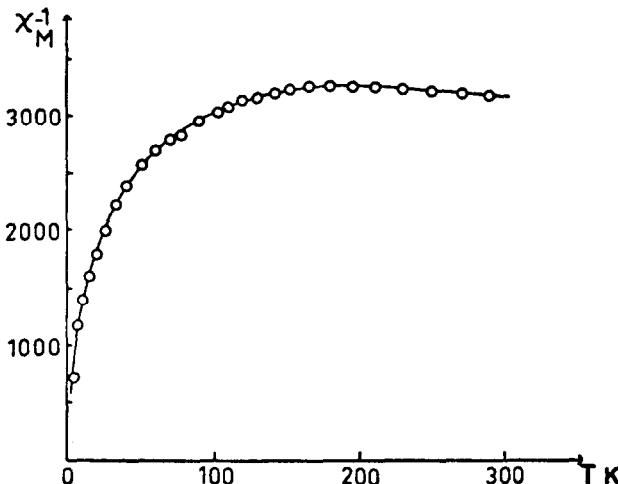


Fig. 3

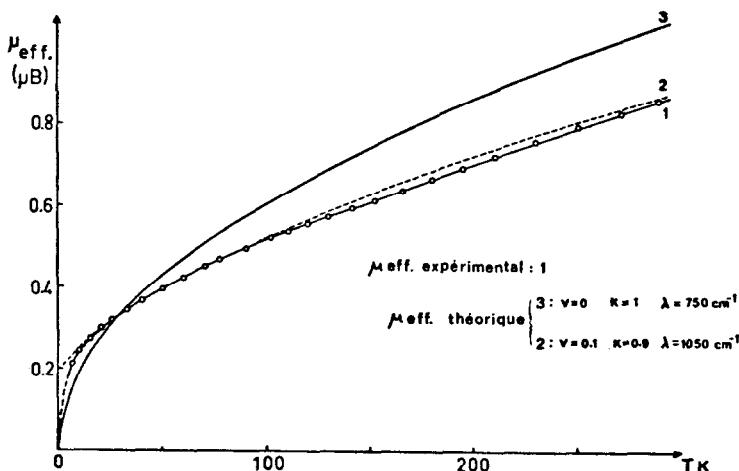


Fig. 4

Entre 90 et 290 K, χ_M varie de $339 \cdot 10^{-6}$ à $315 \cdot 10^{-6}$ cgs et passe par un minimum pour 185 K environ. En dessous de 90 K, χ_M augmente pour atteindre $1818 \cdot 10^{-6}$ cgs à 4 K. Ce fait semble exclure des interactions antiferromagnétiques par superéchange, l'existence d'interactions directes n'étant pas possible à cause de la structure de NbF_4 [9]. Par contre, ces interactions directes ont été mises en évidence dans αNbI_4 [10,11] et existent probablement dans NbCl_4 et NbBr_4 [12]. Elles sont responsables du diamagnétisme de ces halogénures.

La faible variation de χ_M entre 90 et 295 K a déjà été observée par SCHAFER et al. [1] et par GORTSEMA et DIDCHENKO [2] qui indiquent respectivement $200 \cdot 10^{-6}$ cgs et $98 \cdot 10^{-6}$ cgs à 295 K, valeurs non corrigées du diamagnétisme. Une correction effectuée sur la première valeur conduit à $256 \cdot 10^{-6}$ cgs, résultat plus voisin du nôtre.

Pour un ion d_1 magnétiquement dilué, dans un champ de symétrie O_h , la susceptibilité magnétique est donnée par

$$\chi_M = \frac{N\beta^2}{3kT} \left[\frac{8 + (3x - 8)e^{-3x/2}}{x(2 + e^{-3x/2})} \right]$$

avec $x = \lambda/kT$ [13].

λ est la constante de couplage spin-orbite, égale, pour la configuration d_1 à γ et pour laquelle DUNN [14] donne 750 cm^{-1} . Le calcul conduit alors à $\chi_M = 463,3 \cdot 10^{-6}$ cgs, valeur indépendante de la température dans l'intervalle étudié. Seuls sont peuplés dans cet intervalle les niveaux d'énergie $-\lambda/2$ et $-\lambda/2 - 4\beta^2 H^2/3$ (cf. fig. 2), le coefficient du premier ordre de l'effet Zeeman étant nul, il ne reste que celui du deuxième ordre qui conduit à une susceptibilité indépendante de la température.

Il n'est pas tenu compte, dans ce calcul, d'une éventuelle perturbation du couplage de Russel-Saunders par un couplage $j-j$, ni d'un mixage possible entre le terme doublet d'énergie $-\lambda/2$ et le terme excité 2E_g (cf. fig. 2).

La figure 4 représente les variations du moment expérimental et du moment théorique en fonction de la température; nous avons utilisé la relation $\mu_{\text{eff}} = 2,828 \sqrt{\chi_M T}$.

Il est possible d'obtenir un meilleur accord entre les résultats expérimentaux et théoriques si on prend en compte, d'une part, une légère déformation des octaèdres $[\text{NbF}_6]$, d'autre part, une délocalisation de l'électron t_{2g} sur les ligands F^- . La susceptibilité devient anisotrope et dépendante de la température.

Les données expérimentales sont alors interprétées par la méthode de FIGGIS [15] à l'aide des paramètres v , K , et λ . Pour une distorsion quadratique ou rhomboédrique, la séparation entre le doublet orbital et le singulette orbital est égale

λ à $v\lambda$. v est positif si le singulet possède la plus basse énergie , négatif dans le cas contraire .

La délocalisation de l'électron t_{2g} sur les ligands F^- est mesurée par le facteur (1-K) [16] , elle diminue la contribution du moment orbital angulaire au moment magnétique .

En utilisant les données de MABBS et MACHIN [17] , pour $\chi//$ et $\chi\perp$ théoriques , nous avons obtenu un accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux et ceux calculés pour $v = 0,1$, $K = 0,9$, et $\lambda = 1050 \text{ cm}^{-1}$, mais la valeur de λ n'est pas très réaliste , car si la donnée extrapolée par DUNN pour l'ion libre est correcte , il faut plutôt la diminuer pour NbF_4^- . D'ailleurs , les résultats que nous avons obtenus pour les composés $M\text{NbF}_6$, ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$) , de structure ReO_3 ou VF_3 militent en faveur d'une valeur de λ inférieure à 750 cm^{-1} [18] .

REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement MM. A. de KOZAK et M. SAMOUËL qui ont installé et mis au point l'appareillage de mesures magnétiques , et avec lesquels nous avons effectué la détermination des susceptibilités expérimentales .

REFERENCES

- 1 H. Schafer, H.G. Schnering, K.J. Niehues et H.D. Nieder-Vahrenholz J. less-common metals 9 (1965) 95
- 2 F.P. Gortsema et R. Didchenko Inorg. Chem. 4 (1965) 182.
- 3 L.O. Gilpatrick et L.M. Toth Inorg. Chem. 13 (1974) 2242.
- 4 R.D. Shannon Acta Cryst. A32 (1976) 751 .
- 5 M. Poulain, M. Poulain et J. Lucas Rev. Chim. Min. 12 (1975) 9 .
- 6 M. Poulain, M. Poulain et J. Lucas J. Solid state Chem. 8 (1973) 132 .
- 7 H.D. Bedon, S.M. Horner et S.Y. Tyrel Inorg. Chem. 3 (1964) 647 .
- 8 G.C. Allen et G.A.M. El-Sharkarwy Inorg. Nucl. Chem. Letters 6 (1970) 493 .
- 9 H. Schafer et H.G. Schnering Angew. Chem. 76 (1964) 833.

- 10 L.F. Dahl et D.L. Wampler Inorg. Chem. 81 (1959) 3150 .
- 11 L.F. Dahl et D.L. Wampler Acta Cryst. 15 (1962) 903 .
- 12 R.E. McCarley et B.A. Torp Inorg. Chem. 2 (1963) 549 .
- 13 Kotani J. Phys. Soc. Japan 4 (1949) 293 .
- 14 T.M. Dunn Trans. Farad. Soc. 57 (1961) 1441 .
- 15 B.N. Figgis Trans. Farad. Soc. 57 (1960) 198 .
- 16 K.W.H. Stevens Proc. Roy. Soc. (London) A219 (1953) 542.
- 17 F.E. Mabbs et D.J. Machin Magnetism and transition Metals Complexes , Chapman and Hall , London 1973 .
- 18 C. Monteil, J. Chassaing et D. Bizot en préparation .