

SYNTHESE , ETUDE SPECTROSCOPIQUE ET MAGNETIQUE DE NbF_4

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

NbF_4 is synthesized by reduction of NbF_5 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 2T_2 term perturbed by spin-orbit coupling and axial field component .

INTRODUCTION

Les études concernant NbF_4 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 $4d^1$, 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] .

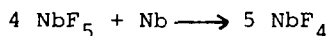
Dans la présente publication , nous précisons les conditions de préparation de NbF_4 , son domaine de stabilité thermique , et nous effectuons une étude spectroscopique et magnétique de ce fluorure . D'autre part , nous avons mis

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 .

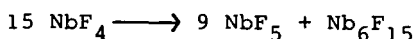
Les analyses chimique et radiocristallographique conduisent à la formule NbF_4 .

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 $[\text{NbF}_6]$ sur deux dans la direction $[110]$. Il en résulte des couches d'octaèdres qui mettent 4 sommets en commun .

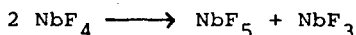
L'analyse thermique différentielle est effectuée en creuset de nickel hermétique , avec une chauffe de 120°C par heure . L'absence d'effet endothermique à 80°C , correspondant à la fusion de NbF_5 , permet d'exclure la présence de ce dernier

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 .

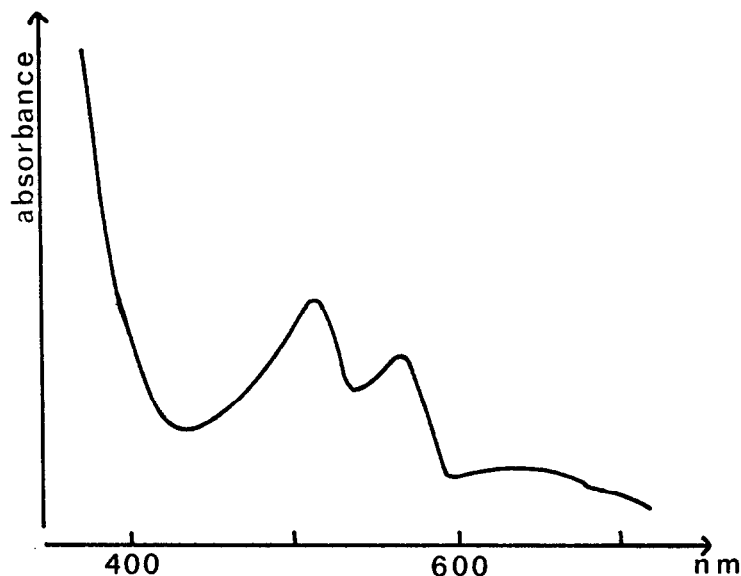


Fig. 1

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 rhomboédrique 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 : $Dq = 2025\text{ cm}^{-1}$.

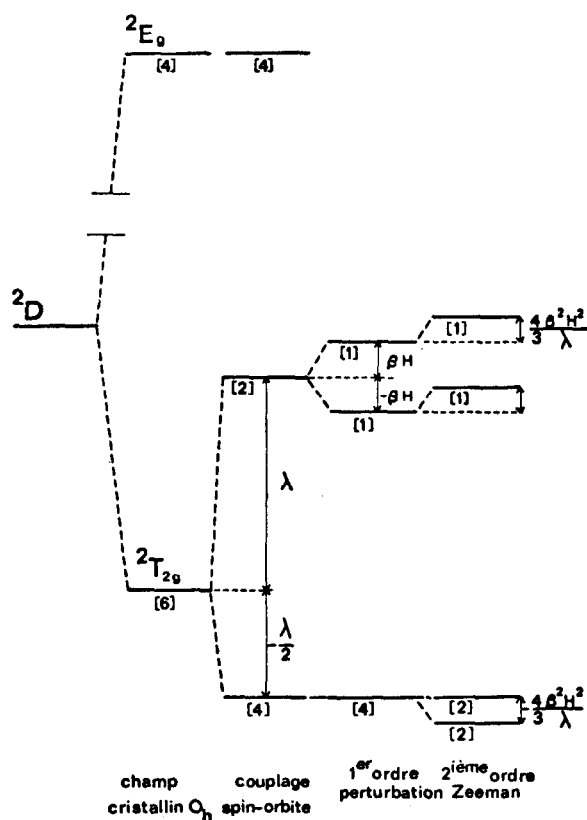


Fig. 2

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

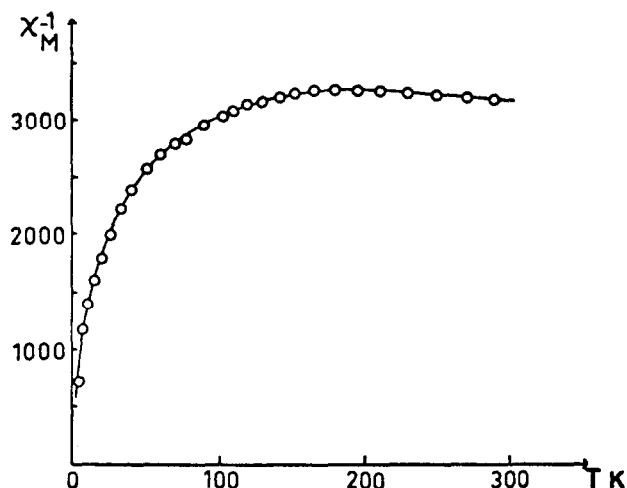


Fig. 3

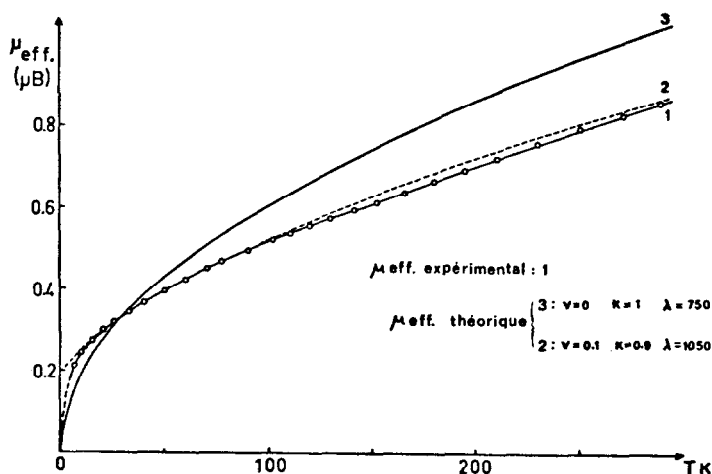


Fig. 4

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 $\alpha\text{-NbI}_4$ [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 λ 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 singulet orbital est égale

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 χ_{\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 $MNbF_6$, ($M = Mg, Ca, Zn$) , 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 .