

Synthèse et Structure Cristalline de l'Oxyfluorure Li_2NbOF_5

JEAN GALY, STEN ANDERSSON* et JOSIK PORTIER

Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33. — Talence, France

L'oxyfluorure Li_2NbOF_5 a été préparé à 700°C en tube scellé de platine par interaction des fluorures LiF et NbF_5 et de l'oxyde Nb_2O_5 . Li_2NbOF_5 cristallise dans le système hexagonal avec les paramètres $a=4,965_5$ Å et $c=4,572$ Å. L'empilement des anions est de type hexagonal compact; le lithium et le niobium occupent à tour de rôle les $2/3$ et $1/3$ des sites octaédriques au sein des plans cationiques successifs.

Depuis quelques années nous effectuons l'étude chimique et cristallographique des systèmes ternaire niobium-oxygène-fluor et quaternaire lithium (ou sodium)-niobium-oxygène-fluor.¹⁻³

C'est dans le but d'enrichir et d'approfondir nos connaissances sur de tels systèmes que nous avons entrepris l'étude des systèmes $\text{MF}-\text{NbO}_2\text{F}$ ($\text{M}=\text{alcalin}$). Des résultats ont été obtenus antérieurement dans le système $\text{NaF}-\text{NbO}_2\text{F}$, la structure d'un oxyfluorure inédit NaNbO_2F_2 ayant été déterminée par deux d'entre nous.³ Nous étendons ici cette étude au système $\text{LiF}-\text{NbO}_2\text{F}$, en nous efforçant de la replacer dans le contexte plus général du système $\text{LiF}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{NbF}_5$.

ETUDE DU SYSTEME $\text{LiF}-\text{NbO}_2\text{F}$

Partie expérimentale. L'oxyfluorure NbO_2F de départ était obtenu par dissolution de l'oxyde Nb_2O_5 dans l'acide fluorhydrique suivie d'une évaporation à sec. Le produit était alors chauffé quelques heures dans un courant d'argon sec à 400°C. NbO_2F était alors identifié par son spectre de poudre.

Des mélanges de composition diverse de fluorure de lithium LiF et d'oxyfluorure NbO_2F étaient chauffés en tubes scellés de platine pendant deux jours à des températures comprises entre 650°C et 750°C.

Résultats. L'analyse radiocristallographique montre que la nature des phases obtenues dépend du rapport moléculaire $x=\text{LiF}/\text{NbO}_2\text{F}$.

Pour $x < 1/2$: trois phases coexistent: NbO_2F , $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ et une phase inédite que nous appellerons X.

* Research Institute of National Defence, Dept. 4, S-104 50 Stockholm 80, Sweden.

Pour $x > 1/2$: nous observons également trois phases: Nb_3O_7F , le fluorure LiF et la phase X.

Le rapport $x = 1/2$ correspond à la présence simultanée de Nb_3O_7F et de X.

Nous avons identifié les raies du spectre de poudre de cette phase X et les avons indexées dans le système hexagonal avec les paramètres: $a = 4,99 \text{ \AA}$ et $c = 4,60 \text{ \AA}$.

La phase X correspond dans le diagramme $LiF-Nb_2O_5-NbF_5$ à un point du triangle $LiF-NbO_2F-NbF_5$ et plus particulièrement à la portion de droite issue de Nb_3O_7F et passant par le point de composition $LiF-2NbO_2F$ (Fig. 1).

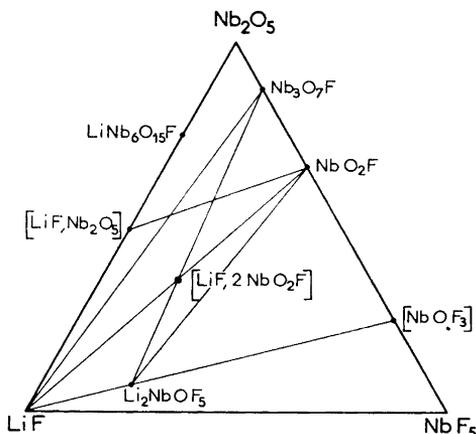


Fig. 1. Représentation graphique du système $LiF-NbF_5-Nb_2O_5$.

Nous avons alors émis l'hypothèse, en raison des valeurs des paramètres, que X possédait une structure à empilement anionique hexagonal compact, la formule globale étant AB_2X_6 . Le seul composé de la droite définie précédemment et compatible avec notre hypothèse était un oxyfluorure Li_2NbOF_5 .

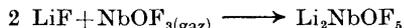
Nous nous sommes efforcés d'isoler cette phase.

SYNTHÈSE DE L'OXYFLUORURE Li_2NbOF_5

1. *Synthèse à partir de LiF et $NbOF_3$.* La décomposition thermique de NbO_2F entre $700^\circ C$ et $800^\circ C$ sous courant d'argon conduit à la formation d'un oxyfluorure volatil $NbOF_3$ selon la réaction:⁴



Nous étions tentés d'utiliser $NbOF_3$ en vue d'obtenir Li_2NbOF_5 selon la réaction:



Pour ce faire nous avons opéré dans un tube scellé de platine pincé dans sa partie médiane, LiF et NbO_2F occupant chacun une extrémité.

L'analyse radiocristallographique nous a permis de mettre en évidence la formation de la phase X au détriment de LiF , mais celle-ci était légèrement souillée d'autres phases notamment NbO_2F et Nb_3O_7F .

2. *Synthèse à partir de fluorures LiF et NbF_5 et de l'oxyde Nb_2O_5 .* L'équation de réaction s'écrit alors:



Cette synthèse impliquait la préparation préalable de fluorure de niobium NbF_5 très pur.

Nous avons utilisé l'action du fluor sur l'oxyde Nb_2O_5 sous pression d'une atmosphère à 400°C :



L'oxyde Nb_2O_5 était contenu dans une nacelle surmontée d'une tige refroidie par un courant d'eau sur laquelle le fluorure NbF_5 , volatil à cette température, venait cristalliser (Fig. 2). Après fluoruration le réfrigérant enrobé de cristaux de NbF_5 , qui est très hygroscopique,

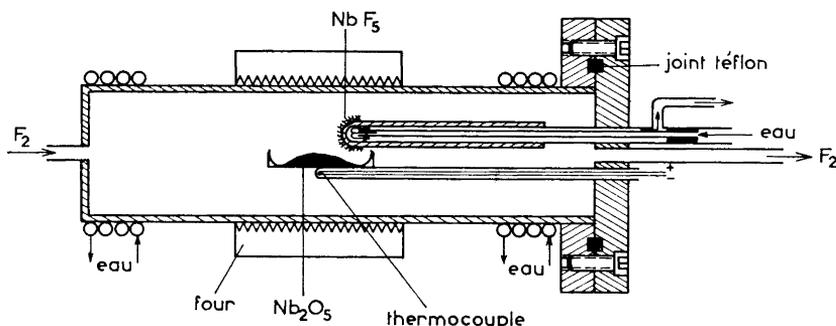


Fig. 2. Schéma de l'appareillage utilisé pour la préparation de NbF_5 .

était introduit dans une enceinte ultra-sèche, pesé, puis mélangé intimement avec des quantités calculées de LiF et de Nb_2O_5 .

Les constituants de la réaction introduits dans un tube scellé de platine étaient portés progressivement à 700°C et maintenus pendant 2 heures à cette température. Le spectre de poudre montre alors que nous sommes en présence de la seule phase hexagonale X, qui a donc effectivement la composition Li_2NbOF_5 .

Li_2NbOF_5 se présente sous forme d'une poudre blanche finement cristallisée et légèrement hygroscopique.

DETERMINATION DE LA STRUCTURE ET DISCUSSION

Les distances réticulaires de Li_2NbOF_5 sont données au Tableau 1. L'indexation complète du spectre X a permis d'affiner les paramètres de la maille par une méthode de moindres carrés à l'aide d'un ordinateur IBM 1130:

$$a = 4,965_5 \pm 0,006 \text{ \AA} \quad c = 4,572 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

La densité observée $d = 3,8 \pm 0,1$ est en bon accord avec la densité calculée $d_x = 3,71$ pour un motif Li_2NbOF_5 par maille.

L'intensité I des raies du spectre de poudre a été enregistrée à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips ($\text{CuK}\alpha$). L'intensité I corrigée des facteurs de Lorentz-polarisation LP et de multiplicité n donne les facteurs de structure observés F_o :

$$F_o = \sqrt{I/\text{LP} \times n}$$

Tableau 1. Distances réticulaires, facteurs de structures observés et calculés pour Li_2NbOF_5 .

hkl	d_{obs}	d_{calc}	F_o	$ F_c $
0 0 1	4,57	4,5719	196	237
0 1 0	4,30	4,3003	444	413
0 1 1	3,135	3,1324	623	597
1 1 0	2,482	2,4828	162	173
1 1 1	2,181	2,1818	742	689
0 2 0	2,149	2,1501	322	309
0 1 2	2,018	2,0185	441	442
0 2 1	1,946	1,9457	505	501
1 1 2	1,682	1,6817	709	724
1 2 0	1,625	1,6253	363	398
0 2 2	1,567	1,5662	416	423
1 2 1	1,529	{1,5314}	648	632
0 0 3		{1,5240}		
0 1 3	1,435	{1,4364}	726	719
0 3 0		{1,4334}		
0 3 1	1,367	1,3678	332	363
1 2 2	1,325	1,3246	477	509
1 1 3	1,299	1,2988	499	462
0 2 3	1,243	{1,2433}	386	409
2 2 0		{1,2414}		
2 2 1	1,198	1,1980	490	465
1 3 0	1,193	1,1927		
1 3 1	1,154	1,1541	462	495
0 0 4	1,143	1,1430	240	259
1 2 3	1,112	1,1117	458	476
0 1 4	1,105	1,1046	325	308
2 2 2	1,091	1,0909	495	473
1 3 2	1,057	1,0574	355	379
0 4 1	1,047	1,0465	398	387
0 3 3	1,044	1,0441		
1 1 4	1,038	1,0382	218	214
0 2 4	1,010	1,0092	282	259

Les facteurs de diffusion du lithium, du niobium, de l'oxygène (f_o) et du fluor (f_F) sont ceux des Tables Internationales.⁵ Nous avons attribué une distribution statistique aux anions, le facteur de diffusion $f_{(O,F)}$ prenant la valeur:

$$f_{(O,F)} = \frac{f_o + 5 f_F}{6}$$

Tous les calculs ont été réalisés sur IBM 1130 à l'aide d'un programme établi par Michel Saux et Guy Perez.

La structure que nous envisageons pour Li_2NbOF_5 était parfaitement décrite avec le groupe spatial $P\bar{3}/m-D_{3d}^5$; elle est illustrée par la Fig. 3. Le niobium était placé dans la position 1 a (0,0,0), le lithium en $2d(1/3, 2/3, 1/2)$ et les anions dans la position 6 k ($x0z$) avec $x=0,333$ et $z=0,250$.

Notre hypothèse structurale de départ coïncidait avec la structure proposée par Hoppe et Dähne pour Li_2ZrF_6 .⁶

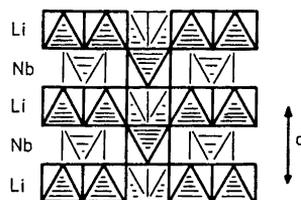
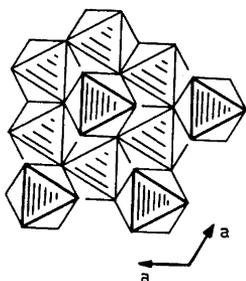


Fig. 3. Structure cristalline de Li_2NbOF_5 projetée selon l'axe Oz . Fig. 4. Structure idéalisée de Li_2NbOF_5 projetée selon l'axe Oz .

Tableau 2. Données cristallographiques.

Li_2NbOF_5	Li_2ZrF_6
$a = 4,965 \text{ \AA}$	$a = 4,98 \text{ \AA}$
$c = 4,572 \text{ \AA}$	$c = 4,66 \text{ \AA}$
$d = 3,8$	$d = 3,54$
$d_x = 3,71$	$d_x = 3,63$
$Z = 1$	$Z = 1$

Au Tableau 2 nous rassemblons les constantes cristallographiques des deux phases. La différence assez sensible des valeurs du paramètre c s'explique par la taille de Zr^{4+} par rapport à celle de Nb^{5+} [$r_{\text{Zr}^{4+}} = 0,79 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Nb}^{5+}} = 0,69 \text{ \AA}$ dans la classification d'Ahrens⁷].

Des calculs de facteurs de structure et des cycles d'affinement successifs ont alors été effectués; en quatre cycles la valeur du facteur de reliabilité $R = |\sum KF_o - |F_c|| / \sum KF_o$ se stabilise à une valeur très faible $R = 0,047$.

Si on ne tient pas compte du lithium dans les calculs le facteur de reliabilité remonte à la valeur $R = 0,062$. La position du lithium semble donc confirmée par le calcul malgré son faible facteur de diffusion. Le facteur d'agitation thermique moyen $B = 1 \text{ \AA}^2$ a été attribué à tous les atomes.

Les positions atomiques mises en évidence sont rassemblées au Tableau 3 et les distances interatomiques au Tableau 4.

Tableau 3. Positions atomiques dans Li_2NbOF_5 .

	x	y	z	Positions
Nb	0	0	0	1(a)
Li	1/3	2/3	1/2	2(d)
(O,F)	0,325	0	0,240	6(k)

Tableau 4. Distances interatomiques dans Li_2NbOF_5 (en Å).

Li — O ₁	2,05
Nb — O ₁	1,95
O ₁ — O ₂	2,80
O ₁ — O ₃	2,73
O ₁ — O ₄	3,91

La Fig. 4 représente une idéalisation de la projection de la structure sur un plan parallèle à xOz selon un mode proposé par nous.^{3,8}

Le lithium et le niobium occupent le centre d'octaèdres quasi réguliers au sommet desquels se trouvent les atomes de fluor ou d'oxygène.

Au sein du réseau hexagonal compact des anions les atomes métalliques occupent des lacunes octaédriques avec une périodicité bien établie: un plan ne contient que des atomes de lithium, le suivant uniquement des atomes de niobium.

Dans chaque plan cationique existe également une périodicité dans l'occupation des sites octaédriques.

Dans le plan lithium deux sites sur trois sont occupés, formant ainsi des groupes de deux octaèdres liés entre eux par l'intermédiaire d'une arête commune.

Dans le plan niobium un site sur trois est occupé.

BIBLIOGRAPHIE

1. Andersson, S. *Arkiv Kemi* **26** (1967) 521.
2. Galy, J. et Andersson, S. *Acta Cryst.* **B 24** (1968) 1027.
3. Andersson, S. et Galy, J. *Acta Cryst.* **B 25** (1969) 847.
4. Andersson, S. et Åström, A. *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 2136.
5. *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham 1962, Vol. III.
6. Hoppe, E. et Dähne, W. *Naturwiss.* **47** (1960) 397.
7. Ahrens, L. H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2** (1952) 155.
8. Andersson, S. et Galy, J. *J. Solid State Chem. En préparation.*

Reçu le 15 avril 1969.