

Received: July 1, 1977

SUR DEUX NOUVEAUX COMPOSES FLUORES DE L'ARGENT :  $Cs_2AgF_6$  ET  
 $Cs_2Ga_{0,5}Ag_{0,5}F_6$

P. SORBE, J. GRANNEC, J. PORTIER et P. HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de  
BORDEAUX I, 351 cours de la Libération, 33405 TALENCE, CEDEX,  
France.

SUMMARY

The action of high fluorine pressure on a mixture of cesium and silver +II fluorides leads to the  $Cs_2AgF_6$  phase. It crystallizes with the  $K_2PtCl_6$ -type structure. The magnetic study seems to show the presence of equivalent silver amounts in both +III and +V oxidation states. The synthesis of the diamagnetic  $Cs_2Ga_{0,5}Ag_{0,5}F_6$  compound is in agreement with this interpretation.

RESUME

L'action du fluor sous pression sur un mélange de fluorures de césium et d'argent +II a permis de préparer la phase  $Cs_2AgF_6$ . Elle possède une structure cubique de type  $K_2PtCl_6$ . Les mesures magnétiques semblent indiquer la présence de l'argent aux degrés d'oxydation +III et +V. La préparation du composé  $Cs_2Ga_{0,5}Ag_{0,5}F_6$  diamagnétique paraît confirmer cette interprétation.

INTRODUCTION

L'étude générale réalisée au laboratoire sur les fluorures des éléments de transition nous a conduits depuis quelques années à entreprendre la synthèse de composés nouveaux dans lesquels ces éléments se trouvent à des degrés d'oxydation élevés.

Nos premiers travaux ont été consacrés au cobalt, au nickel et au cuivre au degré d'oxydation +III. Ils nous ont permis de préparer des phases de structure cryolithe  $\text{Na}_3\text{MF}_6$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) [1] ainsi que des composés du nickel +III :  $\text{Li}_3\text{NiF}_6$  [2] et du cuivre +III de formules  $\text{A}_2\text{NaCuF}_6$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) et  $\text{Rb}_2\text{BCuF}_6$  ( $\text{B} = \text{Li}, \text{K}$ ) [3]. Nous avons également réussi à stabiliser le degré +IV du cobalt dans la phase  $\text{K}_2\text{CoF}_6$  [4] et du cuivre en synthétisant les phases  $\text{A}_2\text{CuF}_6$  ( $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) [5].

Il nous a semblé intéressant d'étendre nos recherches à la deuxième série des éléments de transition et en particulier à l'homologue du cuivre dans cette série : l'argent. Le tableau I montre en effet que le degré d'oxydation maximum obtenu jusqu'ici pour les fluorures des éléments des trois séries de transition a tendance à croître au sein d'une même colonne de la première à la troisième série. C'est là une conséquence de l'évolution des potentiels d'ionisation. Seule la colonne I B comprenant le

TABLEAU I

Degré d'oxydation maximum des fluorures des éléments de transition

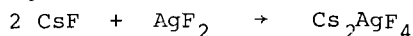
|                 |    |    |    |    |    |    |    |    |
|-----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| éléments<br>3 d | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu |
|                 | +4 | +5 | +6 | +4 | +3 | +4 | +4 | +4 |
| éléments<br>4 d | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag |
|                 | +4 | +5 | +6 | +6 | +6 | +6 | +4 | +3 |
| éléments<br>5 d | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au |
|                 | +4 | +5 | +6 | +6 | +6 | +6 | +6 | +5 |

cuivre, l'argent et l'or faisait exception à cette règle. Le degré d'oxydation maximal connu à ce jour pour l'argent était le degré +III obtenu par Hoppe et al. dans des composés de formules  $\text{MAgF}_4$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) [6, 7] et  $\text{Cs}_2\text{KAgF}_6$  [8].

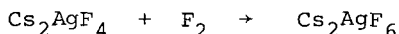
C'est la raison pour laquelle nous nous sommes fixés comme objectif la préparation de phases de type  $M_2AgF_6$ . Nous avons entrepris ce travail avec le césium qui, donnant avec le fluor des liaisons très ioniques, renforce la covalence de la liaison élément de transition-fluor et stabilise ainsi l'argent à son degré d'oxydation maximal.

#### PREPARATION

Après broyage en boîte à gants sèche, le mélange en proportions stœchiométriques des fluorures binaires  $CsF$  et  $AgF_2$  est chauffé à  $320^\circ C$  en tube scellé d'or en vue d'obtenir la phase  $Cs_2AgF_4$  suivant le processus réactionnel :



Puis ce composé est chauffé à  $400^\circ C$  sous 100 bar de fluor :



Plusieurs recuits sous pression sont nécessaires pour obtenir une phase pure. Ces manipulations ont été réalisées dans l'unité de fluoration décrite précédemment [2].

Le produit obtenu est de couleur orange vif. Il est détruit instantanément par la vapeur d'eau atmosphérique. Par ailleurs il est extrêmement sensible à la lumière. Sous vide il perd du fluor dès la température ambiante. Des précautions exceptionnelles sont donc nécessaires lors de sa manipulation.

L'analyse chimique confirme la formule  $Cs_2AgF_6$  :

|    | % exp. | % théor. |
|----|--------|----------|
| F  | 23,1   | 23,37    |
| Ag | 22,5   | 22,12    |
| Cs | 54,4   | 54,51    |

Le fluor a été analysé à l'aide d'une électrode spécifique. L'argent est dosé gravimétriquement sous forme de chlorure d'argent. Le taux de césium est obtenu par différence.

Nous nous sommes efforcés également de préparer un homologue du rubidium  $Rb_2AgF_6$ . Les divers essais effectués jusqu'à 300 bar de pression n'ont pas permis d'isoler ce composé ; nous avons obtenu un mélange de  $RbAgF_4$  et  $RbF$ .

## ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

A 20°C  $\text{Cs}_2\text{AgF}_6$  cristallise dans le système cubique comme  $\text{Cs}_2\text{CuF}_6$  obtenu précédemment [5]. Cette phase est isotype de  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  ( $\text{O}_h^5$ , Fm3m). L'indexation du spectre de diffraction X est donnée au tableau II et permet de déterminer le paramètre de la maille cubique :  $a = 8,907 \pm 0,003 \text{ \AA}$ .

TABLEAU II

Spectre Debye-Scherrer de  $\text{Cs}_2\text{AgF}_6$ 

| h k l               | $d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$ | $d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$ | I/I <sub>0</sub> |
|---------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------|
| 1 1 1               | 5,142                           | 5,12                           | MF               |
| 2 0 0               | 4,454                           | 4,45                           | F                |
| 2 2 0               | 3,149                           | 3,15                           | TF               |
| 2 2 2               | 2,571                           | 2,569                          | F                |
| 4 0 0               | 2,227                           | 2,219                          | MF               |
| 4 2 0               | 1,991                           | 1,990                          | MF               |
| 4 2 2               | 1,818                           | 1,814                          | MF               |
| 3 3 3 }<br>5 1 1 }  | 1,714                           | 1,716                          | tf               |
| 4 4 0               | 1,575                           | 1,574                          | Mf               |
| 4 4 2 }<br>6 0 0 }  | 1,484                           | 1,483                          | MF               |
| 6 2 0               | 1,408                           | 1,409                          | MF               |
| 6 2 2               | 1,343                           | 1,344                          | Mf               |
| 4 4 4               | 1,286                           | 1,283                          | tf               |
| 6 4 0               | 1,235                           | 1,234                          | tf               |
| 6 4 2               | 1,190                           | 1,190                          | F                |
| 8 4 0               | 0,9958                          | 0,9948                         | f                |
| 8 4 2               | 0,9718                          | 0,9719                         | f                |
| 6 6 4               | 0,9495                          | 0,9494                         | f                |
| 10 2 0 }<br>8 6 2 } | 0,8734                          | 0,8734                         | f                |

## ETUDE MAGNETIQUE

Les mesures magnétiques réalisées sur  $\text{Cs}_2\text{AgF}_6$  à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type "Foner" à basse température et d'une balance de Faraday à plus haute température ont donné des résultats à première vue surprenants. Quelle que soit la valeur du champ magnétique appliqué, la susceptibilité est très faible à toute température. Le tableau III donne les valeurs de cette susceptibilité à diverses températures en les comparant à celles du composé homologue du cuivre. Le composé obtenu est donc pratiquement diamagnétique.

TABLEAU III

Valeurs de la susceptibilité molaire en uem CGS des phases  $\text{Cs}_2\text{CuF}_6$  et  $\text{Cs}_2\text{AgF}_6$  à diverses températures

|       | $\text{Cs}_2\text{CuF}_6$ | $\text{Cs}_2\text{AgF}_6$ |
|-------|---------------------------|---------------------------|
| 20 K  | $17,8 \cdot 10^{-3}$      | $1,27 \cdot 10^{-3}$      |
| 150 K | $2,47 \cdot 10^{-3}$      | $1,00 \cdot 10^{-3}$      |
| 300 K | $1,33 \cdot 10^{-3}$      | $0,81 \cdot 10^{-3}$      |

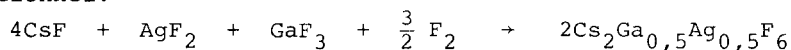
Or l'argent au degré d'oxydation +IV doit comporter sept électrons 4d. On devrait donc s'attendre à un paramagnétisme correspondant soit à un électron célibataire si l'argent est dans une configuration à spin faible soit à trois électrons s'il est dans une configuration à spin fort.

Le phénomène observé pourrait être dû à la présence simultanée de l'argent aux degrés d'oxydation +III et +V, la formule de la phase obtenue étant alors  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0,5}^{+III}\text{Ag}_{0,5}^{+V}\text{F}_6$ . Dans cette hypothèse, le diamagnétisme du composé s'expliquerait par la présence de structures électroniques  $d^8$  à spin faible ( $t_{2g}^6 e_g^2$ ) pour l'argent +III et  $d^6$  à spin faible ( $t_{2g}^6$ ) pour l'argent +V.

La présence de l'argent au degré d'oxydation +III dans une configuration électronique à spin faible devrait entraîner une distorsion de type Jahn-Teller des octaèdres  $(\text{AgF}_6)^{3-}$  due à la différence d'occupation des orbitales  $e_g$  du cation  $\text{Ag}^{3+}$ . Cette

propriété pourrait laisser prévoir une distorsion de la maille de  $\text{Cs}_2\text{AgF}_6$ . En l'absence apparemment de celle-ci on peut penser que les octaèdres  $(\text{AgF}_6)^{3-}$  et  $(\text{AgF}_6)^-$  sont distribués statistiquement de telle sorte que la distorsion n'est pas observée par une méthode de caractérisation à grande distance.

Dans le but de confirmer l'hypothèse de la présence d'argent +V, nous avons entrepris de préparer un composé fluoré de l'argent +V et d'un autre élément trivalent. En raison de sa taille, le gallium nous a paru être l'élément le plus apte à la réussite d'une telle synthèse. Nous avons opéré à partir du mélange en proportions stœchiométriques des fluorures binaires chauffé à  $500^\circ\text{C}$  sous 100 bar de fluor suivant le processus réactionnel:



Le produit obtenu après plusieurs recuits est de couleur orange vif comme  $\text{Cs}_2\text{AgF}_6$ . Il possède la même structure cubique de type  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ . L'indexation du spectre X est donnée au tableau IV et permet de déterminer le paramètre de la maille :  $a = 9,010 \pm 0,005 \text{ \AA}$ .

TABLEAU IV

Spectre Debye-Scherrer de  $\text{Cs}_2\text{Ga}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{F}_6$ 

| h k l              | $d_{\text{calc.}} (\text{Å})$ | $d_{\text{obs.}} (\text{Å})$ | I/I <sub>0</sub> |
|--------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------|
| 1 1 1              | 5,202                         | 5,17                         | f                |
| 2 0 0              | 4,505                         | 4,46                         | f                |
| 2 2 0              | 3,186                         | 3,17                         | TF               |
| 3 1 1              | 2,717                         | 2,690                        | tf               |
| 2 2 2              | 2,601                         | 2,591                        | M                |
| 4 0 0              | 2,253                         | 2,248                        | F                |
| 4 2 0              | 2,015                         | 2,010                        | tf               |
| 4 2 2              | 1,839                         | 1,833                        | F                |
| 3 3 3 }<br>5 1 1 } | 1,734                         | 1,729                        | tf               |
| 4 4 0              | 1,593                         | 1,588                        | M                |
| 6 2 0              | 1,425                         | 1,419                        | M                |
| 6 2 2              | 1,358                         | 1,359                        | tf               |
| 6 4 2              | 1,204                         | 1,203                        | F                |
| 6 6 0              | 1,062                         | 1,063                        | f                |

L'analyse chimique confirme la formule  $\text{Cs}_2\text{Ga}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{F}_6$  :

|    | % exp. | % thëor. |
|----|--------|----------|
| F  | 24,0   | 24,33    |
| Ag | 11,8   | 11,51    |
| Ga | 7,2    | 7,44     |
| Cs | 57,00  | 56,72    |

Le fluor, l'argent et le césium ont été analysés comme indiqué précédemment. Le gallium est dosé sous forme d'oxyde  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  obtenu par calcination de l'hydroxyde précipité en milieu faiblement basique.

Les mesures magnétiques effectuées montrent que le composé est diamagnétique.

Si l'hypothèse de la présence d'argent +V était confirmée, ces fluorures constitueraient les premiers exemples de composés de l'argent à un degré d'oxydation aussi élevé.

Il est intéressant en outre de comparer le comportement de cet élément avec celui du palladium, élément qui précède immédiatement l'argent dans la classification périodique. Des composés fluorés du palladium +II et +IV ont été isolés ; en revanche on n'a jamais pu préparer de telles phases avec du palladium +III qui serait isoélectronique de l'argent +IV, ces ions devant posséder sept électrons 4d. Ce phénomène pourrait être dû à la stabilité particulièrement marquée de la configuration électronique  $d^6$  à spin faible, stabilité que l'on retrouve dans la première série des éléments de transition pour les composés du nickel +IV.

En vue de confirmer la possibilité de la présence d'argent +III à spin faible dans une phase de symétrie cubique comme  $\text{Cs}_2\text{AgF}_6$  nous avons tenté de préparer des composés de type  $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0,5}^{\text{III}}\text{M}_{0,5}^{\text{IV}}\text{F}_6$  (M = Nb, Bi). Les différents essais effectués sous fluor à pression ordinaire à 300°C mènent à des phases qui ne possèdent pas la symétrie cubique et dont le spectre X n'a pu être indexé. Une chauffe sous fluor à température plus élevée conduit à la décomposition des produits obtenus.

En dépit de nombreuses tentatives nous n'avons pu synthétiser un composé  $\text{CsAgF}_6$  dans lequel l'argent serait uniquement dans l'état d'oxydation +V. Il faut signaler que l'on connaît des composés dans lesquels l'or, homologue de l'argent dans la colonne IB, comporte le degré d'oxydation +V ; Bartlett et al. ont synthétisé en particulier  $\text{CsAuF}_6$  [9]. On peut penser cependant que la stabilité des composés possédant ce degré d'oxydation doit diminuer de l'or au cuivre. L'impossibilité d'obtenir jusqu'ici des phases  $\text{CsAgF}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{AgF}_6$  est peut-être due à des conditions de fluoration insuffisantes et montre l'importance de la présence d'un élément très électropositif en quantité suffisante pour stabiliser le degré d'oxydation +V de l'argent (il y a 4 atomes de césium par atome d'argent +V dans les composés obtenus).

## REFERENCES

- 1 J. Grannec, J. Portier, M. Pouchard et P. Hagenmuller, J. Inorg. Nucl. Chem., Supplément 1976, 119.
- 2 J. Grannec, L. Lozano, P. Sorbe, J. Portier et P. Hagenmuller, J. Fluorine Chem., 6 (1975) 267.
- 3 J. Grannec, P. Sorbe, J. Portier et P. Hagenmuller, C.R. Acad. Sc., 280 (1975) 45.
- 4 J. Grannec, P. Sorbe et J. Portier, C.R. Acad. Sc., 283 (1976) 441.
- 5 P. Sorbe, J. Grannec, J. Portier et P. Hagenmuller, C.R. Acad. Sc., 282 (1976) 663.
- 6 R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem., 292 (1957) 28.
- 7 R. Hoppe et R. Homann, Z. anorg. allg. Chem., 379 (1970) 193.
- 8 R. Hoppe et R. Homann, Naturwissenschaften, 53 (1966) 501.
- 9 K. Leary et N. Bartlett, J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1972) 903.