

Received: April 3, 1979

COMPOSES D'ADDITION ENTRE LES PENTAFLUORURES D'URANIUM ET  
D'ANTIMOINE, PREPARATION DES COMPOSES  $UF_5 \cdot n SbF_5$  ( $n=1$  ou  $2$ )

R. BOUGON et P. CEARPIN

Division de chimie, DGI/SEPCP et SCPH, Centre d'Etudes Nucléaires  
de Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif sur Yvette, (France)

SUMMARY

The adduct  $UF_5 \cdot 2SbF_5$  has been obtained from the reaction of  $UF_5$  with  $SbF_5$  and the reaction of  $UF_6$  with  $SbF_5$  in the presence of freon 114. From this preparation and also from studies on  $UF_6$ ,  $SbF_5$  solutions, the fluorinating properties of  $UF_6$  were found to be enhanced by the presence of  $SbF_5$ . An X-ray diffraction study has shown that crystals of  $UF_5 \cdot 2SbF_5$  are monoclinic, space group  $P2_1/c$ , with unit cell dimensions  $a = 8.036(3)\text{Å}$ ;  $b = 14.112(13)\text{Å}$ ;  $c = 10.028(17)\text{Å}$ ;  $\beta = 96.91(7)^\circ$ .

The adduct  $UF_5 \cdot SbF_5$  is obtained by thermal decomposition of  $UF_5 \cdot 2SbF_5$ .

RESUME

Le composé d'addition  $UF_5 \cdot 2SbF_5$  a été obtenu en faisant réagir  $SbF_5$ , soit avec  $UF_5$ , soit avec  $UF_6$  en présence de fréon 114. Selon cette dernière réaction et les études de solutions de  $UF_6$  dans  $SbF_5$  on a observé une augmentation du pouvoir fluorant de  $UF_6$  en présence de  $SbF_5$ . Le composé  $UF_5 \cdot 2SbF_5$  cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/c$ . Les paramètres de la maille sont les suivants :  $a=8,036(3)\text{Å}$ ;  $b=14,112(13)\text{Å}$ ;  $c=10,028(17)\text{Å}$ ;  $\beta=96,91(7)^\circ$ .

Le composé  $UF_5 \cdot SbF_5$  a été obtenu par décomposition thermique de  $UF_5 \cdot 2SbF_5$ .

## INTRODUCTION

La récente mise en évidence de composés d'addition de l'oxy-tétrafluorure d'uranium  $UOF_4$  et du pentafluorure d'antimoine  $SbF_5$  [1,2], et l'analogie souvent vérifiée [3] entre les complexes fluorés de l'uranium (V) et ceux de l'uranium (VI) dans lesquels un atome de fluor est remplacé par un atome d'oxygène, laissent supposer l'existence de composés d'addition similaires entre les pentafluorures d'uranium et d'antimoine. Les conditions de préparation et quelques caractéristiques des deux composés obtenus,  $UF_5 \cdot 2SbF_5$  et  $UF_5 \cdot SbF_5$ , sont données ici, et l'on fait aussi mention de l'augmentation du caractère fluorant de  $UF_6$  en présence de  $SbF_5$ .

## PARTIE EXPERIMENTALE

Le type d'appareillage utilisé, propre à la manipulation des dérivés fluorés sensibles aux traces d'eau a été décrit précédemment [4]. Deux méthodes ont été utilisées pour préparer  $UF_5 \cdot 2SbF_5$  : on a fait réagir soit directement  $\beta UF_5$  avec un excès de  $SbF_5$  liquide à 60-70°C pendant une dizaine d'heures, soit  $UF_6$  et  $SbF_5$  en présence du fréon 114 ( $CF_2ClCF_2Cl$ ) à la température ambiante. La décomposition thermique à 95-100°C sous vide de  $UF_5 \cdot 2SbF_5$  conduit au composé  $UF_5 \cdot SbF_5$ .

## RESULTATS ET DISCUSSION

La réaction de  $SbF_5$  liquide en excès avec  $\beta UF_5$  conduit, après évaporation de l'excès de  $SbF_5$  à la température ambiante, à une poudre gris vert et à quelques cristaux bleus. Ceux-ci présentent après broyage les mêmes caractéristiques que la poudre (diagramme Debye Scherrer, spectre vibrationnel). La composition de la poudre est la suivante en pourcentage pondéral, U : 31,9 ; Sb : 30,9 ; F : 37,3 ; (Calc. pour  $UF_5 \cdot 2SbF_5$  ; U : 31,05 ; Sb : 31,76 ; F : 37,18). Le rapport  $U^{IV}/U^{VI}$  trouvé égal à 0,92 correspond, aux erreurs d'analyse près, à de l'uranium (V). Le composé se redissout dans  $SbF_5$  pour donner une solution violette qui présente un maximum d'absorption à 555nm.

La seconde méthode de préparation qui consiste à condenser à -196°C un excès de  $UF_6$  sur une solution de  $SbF_5$  dans le fréon

114, conduit en cours de réchauffage à l'apparition d'une coloration bleue intense ; après décantation, on obtient une solution violette et un précipité bleu.

L'évaporation de  $UF_6$  en excès et du fréon donne une poudre bleue identifiable au composé  $UF_5 \cdot 2SbF_5$  (mêmes diagrammes de poudre, spectres vibrationnels et compositions). La réduction de l'uranium s'explique par une promotion du caractère fluorant de  $UF_6$  en présence de  $SbF_5$  : dans ces conditions, en effet,  $CF_2ClCF_2Cl$  est partiellement fluoré en  $CF_3CF_2Cl$ , identifié par le spectre RMN du  $^{19}F$  de la solution après réaction (de petites quantités de  $C_2F_6$  sont aussi observées par spectrométrie d'absorption infrarouge des gaz résultant de la vaporisation de la solution). En l'absence de  $SbF_5$ , dans des conditions opératoires identiques par ailleurs, il ne se produit aucune fluoration du fréon. Cette augmentation du pouvoir fluorant de  $UF_6$  est à rapprocher des observations faites par d'autres auteurs [5] sur le composé  $CrF_5 \cdot 2SbF_5$  ; on peut l'expliquer, dans le cas présent, par une diminution de la densité électronique sur les fluors uniquement liés à l'uranium, qui résulterait d'un transfert de charge accompagnant le partage d'autres fluors avec l'antimoine. A l'appui de cette hypothèse, on a observé en RMN du  $^{19}F$  que le déplacement chimique des atomes de fluor de  $UF_6$  en solution dans  $SbF_5$  est fortement déplacé vers les bas champs par rapport à ceux de  $UF_6$  en solution dans le fréon 114. Ces déplacements chimiques, mesurés à  $0^\circ C$  et par rapport à  $CFCl_3$  en référence externe, sont situés respectivement à  $-901ppm$  pour une concentration molaire  $SbF_5/UF_6 = 3,5$  et  $-760ppm$  pour  $UF_6$  en solution dans le fréon. Le sens du déplacement s'interprète [6] globalement par une diminution de la densité électronique des atomes de fluor de  $UF_6$ . Les spectres RMN indiquent aussi l'existence d'un échange des fluors entre  $UF_6$  et  $SbF_5$ , puisque les fluors non équivalents dans  $SbF_5$  seul donnent lieu dans ces conditions à une raie unique, observée à  $106ppm$  à  $0^\circ C$  pour une concentration molaire  $SbF_5/UF_6 = 3,5$ . Les mesures d'intensité des raies indiquent par ailleurs que des fluors liés à l'uranium contribuent à l'intensité de cette raie.

Le spectre de diffusion Raman de la solution montre également d'importantes modifications par rapport à ceux des constituants seuls, en particulier une élévation de la fréquence  $\nu_1(a_1)$  de  $UF_6$  de  $667cm^{-1}$  en solution HF, à  $682cm^{-1}$  en solution  $SbF_5$ . La vibration

$\nu_2$  (e) observée à  $568\text{cm}^{-1}$  en solution HF est constituée de 3 composantes à  $586$ ,  $556$  et  $529\text{cm}^{-1}$  en solution  $\text{SbF}_5$ . L'ensemble des observations indique une perturbation de l'environnement des fluors autour de l'uranium avec diminution de la densité électronique de ceux-ci, ce qui a pour corollaire l'augmentation de l'affinité électronique c'est-à-dire du pouvoir fluorant vis à vis d'un composé tel que  $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ .

L'étude préliminaire d'un monocristal du composé  $\text{UF}_5 \cdot 2\text{SbF}_5$  prélevé en boîte à gants et placé dans un capillaire de Lindeman scellé, a conduit aux caractéristiques suivantes :  $\text{F}_{15}\text{Sb}_2\text{U}$ ,  $M=766,53$ , monoclinique,  $a=8,086(3)\text{Å}$ ,  $b=14,112(13)\text{Å}$ ,  $c=10,028(17)\text{Å}$ ,  $\beta=96,91(7)^\circ$ ,  $V=1136\text{Å}^3$ ,  $Z=4$ ,  $d_c=4,47\text{g cm}^{-3}$ , groupe d'espace  $P2_1/c$  ( $C_{2h}^5$  N°14), et permet de conclure à une probable isotypie avec  $\text{UOF}_4 \cdot 2\text{SbF}_5$  [1,2] Le diagramme de poudre est donné dans la Table I.

TABLE I Diagramme de poudre de  $\text{UF}_5 \cdot 2\text{SbF}_5$ 

$d(\text{Å})$ obs.	Int.obs.	hkl	$d(\text{Å})$ calc.	$d(\text{Å})$ obs.	Int.obs.	hkl	$d(\text{Å})$ calc.
8,11	f	011	8,13	3,751	ff	$21\bar{1}$	3,75
		020	7,06	3,674	f	131	3,68
6,96	mF	110	6,98	3,470	ff	211	3,467
5,98	ff		$11\bar{1}$	6,01	3,392	ff	$22\bar{1}$
5,73	mf	021	5,75	3,317	mF	041	3,326
5,29	m	120	5,30			$20\bar{2}$	3,326
4,95	ff	002	4,97			$21\bar{2}$	3,237
4,83	ff	$12\bar{1}$	4,84	3,218	m dble	140	3,237
4,68	ff	012	4,69			013	3,237
4,49	f dble	121	4,53	3,010	ff	$22\bar{2}$	3,008
		$10\bar{2}$	4,48	2,919	ff	$12\bar{3}$	2,919
4,257	mF	$11\bar{2}$	4,27	2,837	ff	231	2,847
		130	4,06	2,708	f	033	2,711
4,037	mF dble	102	4,02	2,634	ff	310	2,629
		200	4,02	2,513	ff	241	2,512
		112	3,86	abréviations : f : faible, F : fort			
3,847	F	$210$	3,86	m : moyen, dble : double, ff : très			
		$13\bar{1}$	3,84	faible.			

La décomposition de  $\text{UF}_5 \cdot 2\text{SbF}_5$  a été obtenue par pompage réalisé à  $95-100^\circ\text{C}$ . La perte de poids correspond à une molécule de  $\text{SbF}_5$  par molécule de complexe : une nouvelle phase est décelée par son diagramme Debye Scherrer (voir Table II).

TABLE II Diagramme de poudre de  $UF_5 \cdot SbF_5$ 

d(A°) obs.	Int. obs.	d(A°) obs.	Int. obs.	d(A°) obs.	Int. obs.
6,58	mf	3,392	f	{2,427	f
5,66	f	3,305	f	{2,412	f
5,21	m	3,206	m	2,322	f
4,92	tr.dble	3,087	ff	2,252	f dble
4,619	m	2,976	ff	2,199	ff
4,446	mf	2,846	ff	2,125	mf
4,247	ff	2,744	tr	2,097	tr
3,983	ff	2,634	m dble	2,067	ff
3,767	F	2,506	ff	2,025	m
3,587	F dble	abréviations : voir Table I, tr : trace.			

L'analyse du produit a donné la composition suivante en pourcentage pondéral, U : 43,8 ; Sb : 22,6 ; F : 33,7 (calc. pour  $UF_5 \cdot SbF_5$ , U : 43,30 ; Sb : 22,15 ; F : 34,56. Le rapport  $U^{IV}/U^{VI}$  trouvé égal à 0,96 correspond, aux erreurs d'analyse près, à de l'uranium (V).

Les fréquences observées en diffusion Raman pour  $UF_5 \cdot 2SbF_5$ , et en absorption infra-rouge pour  $UF_5 \cdot 2SbF_5$  et  $UF_5 \cdot SbF_5$ , sont données dans la Table III.

TABLE III

Fréquences de vibration ( $cm^{-1}$ ) observées pour les composés d'addition  $UF_5 \cdot 2SbF_5$  et  $UF_5 \cdot SbF_5$ .

$UF_5 \cdot 2SbF_5$		$UF_5 \cdot SbF_5$ (a)
Raman (b)	I.R. (c)	I.R. (c)
725 (23)	740 ep <sup>l</sup> t	735 m
717 (26)	720 l	718 m
704 (26)		
690 (22)	692 m	
681 (12)		680 f
667 (83)	668 f	668 ff
657 (100)	658 m	
638 (17)	642 m	640 m
612		
600 (17)	600 ep <sup>l</sup> t	618 f
578 (17)	580 m <sup>F</sup>	580 F
562		

(continue à la page suivante)

Table III (suite)

540(19)	535 F	548 m
510		520 mF
	498 F	
470		465 m
440	440 F	410 m
315		
302		
285(15)		
269(15)		
250		
220		
206		
200		
174		
160(20)		
143(14)		

Notes : (a) Le spectre Raman n'a pas été obtenu pour ce composé étant donné la décomposition par la raie excitatrice (raie 488nm du laser à Argon).

(b) Les intensités relatives sont entre parenthèses ; celles qui ne sont pas mentionnées concernent des bandes faibles ou des épaulements.

(c) Zone d'observation limitée aux basses fréquences à  $400\text{cm}^{-1}$ , abréviation : voir Table I, l : large, et <sup>lt</sup>:épaulement.

On ne distingue pas dans ces spectres les fréquences caractéristiques des groupes anioniques  $\text{SbF}_6^-$  ou  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  [7,8,9], et selon l'isotypie suggérée entre  $\text{UF}_5 \cdot 2\text{SbF}_5$  et  $\text{UOF}_4 \cdot 2\text{SbF}_5$ , il est vraisemblable que le même type de liaisons existe dans les composés formés entre  $\text{UF}_5$  et  $\text{SbF}_5$  d'une part et  $\text{UOF}_4$  et  $\text{SbF}_5$  d'autre part. Dans cette hypothèse, des groupements  $[\text{UF}_7]$  et  $[\text{SbF}_6]$  seraient réunis dans  $\text{UF}_5 \cdot 2\text{SbF}_5$  par des partages d'atomes de fluor. L'étude de la structure de ce composé, actuellement en cours devrait permettre de préciser les environnements.

#### REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Mme. M. LANCE pour son assistance dans la partie de l'étude se rapportant à la cristallographie.

## REFERENCES

- 1 R. Bougon, J. Fawcett, J.H. Holloway et D.R. Russell, *Compt. Rend. Acad. Sci. Série C*, 287, 1978, 423.
- 2 R. Bougon, J. Fawcett, J.H. Holloway et D.R. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton*, à paraître.
- 3 P. Joubert, R. Bougon et B. Gaudreau, *Can. J. Chem.* 56, 1978, 1874.
- 4 R. Bougon, T. Bui Huy et P. Charpin, *Inorg. Chem.*, 14, 1975, 1822.
- 5 S.D. Brown, T.M. Loehr et G.L. Gard, *J. of Fluorine Chem.* 7 1976, 19.
- 6 P. Joubert, J.M. Weulersse, R. Bougon et B. Gaudreau, *Can. J. Chem.*, 56, 1978, 2546.
- 7 D.E. Mc Kee, C.J. Adams et N. Bartlett, *Inorg. Chem.* 12, 1973 1722.
- 8 K.O. Christe et W. Sawodny, *Inorg. Chem.*, 12, 1973, 2879.
- 9 D.E. Mc Kee et N. Bartlett, *Inorg. Chem.*, 12, 1973, 2738.