

Received: February 26, 1985; accepted: October 14, 1985

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE FLUOROTELLURATES IV ALCALINS ET D'AMMONIUM  
PARTIE I . ETUDE DU PENTAFLUOROTELLURATE IV DE LITHIUM  $\text{LiTeF}_5$

J. CARRE, P. GERMAIN, J. THOUREY et G. PERACHON

Laboratoire de Thermochimie Minérale associé au C.N.R.S. sous le N° 116,  
Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20 avenue A. Einstein,  
69621 Villeurbanne Cedex (France).

ABSTRACT

Lithium pentafluorotellurate (IV)  $\text{LiTeF}_5$  has been prepared by different methods :

- slow evaporation of a 1/1 mixture of lithium fluoride and tellurium dioxide or tellurium tetrachloride in anhydrous hydrogen fluoride,
- heating a 1/1 mixture of lithium fluoride and tellurium tetrafluoride.

$\text{LiTeF}_5$  is orthorhombic

(a = 9,52 Å      b = 9,12 Å      c = 11,60 Å)

RESUME

Le pentafluorotellurate IV de lithium  $\text{LiTeF}_5$  a été préparé par des méthodes différentes :

- évaporation lente d'une solution de fluorure de lithium et de dioxyde de tellure ou de tétrachlorure de tellure (en quantités stoechiométriques) dans HF anhydre,
- chauffage d'un mélange équimoléculaire de fluorure de lithium et de tétrafluorure de tellure.

$\text{LiTeF}_5$  cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres de la maille sont :

a = 9,52 Å      b = 9,12 Å      c = 11,60 Å

## INTRODUCTION

Les synthèses des composés du type  $M\text{TeF}_5$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ) sont connues et décrites dans la littérature [1] [2] [3]. Le schéma de ces réactions est le suivant :



L'acide fluorhydrique utilisé est à 50 % en poids, il est à la fois solvant et réactif. Le produit de la réaction est recueilli lors de l'évaporation du solvant. Mais cette technique ne conduit pas à l'obtention de  $\text{LiTeF}_5$ .

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Synthèse par voie sèche

Le schéma réactionnel est le suivant :



L'existence de cette réaction a été envisagée à partir d'une étude par D.S.C. d'un mélange équimolaire  $\text{LiF}-\text{TeF}_4$  qui met en évidence un effet exothermique vers  $120^\circ\text{C}$  : effet irréversible quels que soient les cycles thermiques ultérieurs.

Le tétrafluorure de tellure  $\text{TeF}_4$  est préparé puis purifié comme indiqué dans [4]. Le fluorure de lithium  $\text{LiF}$  est un produit Merck pour analyses préalablement séché à  $120^\circ\text{C}$  sous vide primaire pendant 24 heures. Le mélange stœchiométrique (environ  $4 \times 10^{-3}$  mole) de  $\text{LiF}$  et  $\text{TeF}_4$  est effectué en boîte à gants. Les réactifs sont placés dans une cellule étanche en P.T.F.E. (polytétrafluoroéthylène) permettant le compactage des poudres, puis portés à une température de  $120^\circ\text{C}$  pendant 15 heures. Le produit obtenu, broyé en boîte à gants, présente une bonne homogénéité.

Synthèses en milieu fluorure d'hydrogèneAction de HF sur le mélange  $\text{LiF}-\text{TeO}_2$ 

Le schéma réactionnel est identique aux précédents [1] [2] [3].

- Le fluorure d'hydrogène est un produit technique fourni par la Société Atochem.

- Le dioxyde de tellure  $\text{TeO}_2$  est un produit Merck pour analyse.

Les réactifs solides ( $\text{LiF} + \text{TeO}_2$ ) sont introduits en quantités stœchiométriques (0,1 mole) dans un récipient en P.T.F.C.E. (polytrifluorochloro-

éthylène) qui est ensuite mis sous vide primaire sur l'installation décrite dans la référence [5]. Le fluorure d'hydrogène est alors cryopompé en quantité excédentaire (environ 5 moles). L'ensemble est mis sous agitation, à température ambiante, pendant 12 heures. Le fluorure d'hydrogène en excès est ensuite éliminé par cryopompage.

Le produit solide obtenu est séché sous vide primaire dans le pot réactionnel, récupéré en boîte à gants sous atmosphère d'argon sec et enfin séché pendant 72 heures sous vide secondaire dans un évaporateur rotatif en P.T.F.E.

Les analyses sont développées plus loin, mais il nous est nécessaire de faire ici le commentaire suivant : l'étude du spectre de diffraction X de  $\text{LiTeF}_5$  obtenu de cette manière montre qu'il apparaît lors de certains essais de synthèse des raies de diffraction non attribuables à  $\text{LiTeF}_5$ ,  $\text{LiF}$  ou  $\text{TeO}_2$ . Il est probable que les traces du composé qui apparaît sont dues à une action de l'eau selon :



L'eau provenant de la réaction de synthèse de  $\text{LiTeF}_5$  et la compétition entre les deux réactions étant modifiée par les conditions expérimentales (température, temps de réaction).

Ceci nous a amené à envisager un autre mode de préparation éliminant complètement l'eau du schéma réactionnel.

#### Action de HF sur le mélange $\text{TeCl}_4$ -LiF

Le schéma réactionnel est le suivant :



$\text{TeCl}_4$  est un produit Merck LAB préalablement séché par chauffage sous courant de chlorure d'hydrogène. Le mode opératoire est identique au précédent. L'utilisation de  $\text{TeCl}_4$  permet en plus de vérifier analytiquement par argentimétrie la fin de la réaction (absences de chlorures).

Ceci nous a amené à répéter l'addition de HF au milieu réactionnel, deux opérations suffisant pour l'obtention d'un produit de bonne pureté.

#### ANALYSE ELEMENTAIRE

Les produits des réactions en milieu HF anhydre ont été analysés.

- Le lithium est dosé par spectrométrie d'émission à l'aide d'un spectrographe de flamme EPPENDORF.

- Le fluor est dosé à l'aide d'une électrode spécifique des ions fluorures (TACUSSEL PF<sub>4</sub>-L).
- Par ailleurs, les dosages effectués par le Centre de Microanalyse du CNRS (Vernaison) indiquent que le lithium et tellure sont dans le rapport 1/1.

Ces analyses élémentaires indiquent que le produit obtenu correspond à la stoechiométrie de LiTeF<sub>5</sub> et que sa pureté est d'environ 99 %.

#### ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

Cette étude est effectuée sur un ensemble PHILIPS : générateur PW 1120 et tube délivrant la radiation filtrée CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) équipé d'un diffractomètre à axe horizontal ; ce dernier est muni d'un monochromateur arrière et d'une chambre permettant de travailler sous pression réduite. L'échantillon de poudre est préparé en boîte à gants et placé dans un porte-échantillon rendu étanche par un film de polyimide, matériau très peu absorbant et ne donnant pas de diffraction parasite.

Durant l'enregistrement des diffractogrammes, la chambre est maintenue sous vide primaire.

#### Comparaison des spectres

En ce qui concerne le produit de la réaction LiF + TeF<sub>4</sub> : le spectre de diffraction X ne contient ni les raies de diffraction de LiF [6], ni celles de TeF<sub>4</sub> [7], ce qui confirme qu'une réaction a bien eu lieu avec formation de LiTeF<sub>5</sub>.

De plus, ce spectre est identique à ceux obtenus à partir des produits de synthèse en milieu HF anhydre (avec quelquefois quelques raies supplémentaires pour le composé obtenu à partir de TeO<sub>2</sub> (cf ci-dessus)).

#### Résultats

Plusieurs tentatives d'indexation à priori de certaines raies de diffraction nous ont permis de déterminer les paramètres approchés de la maille cristalline de LiTeF<sub>5</sub>.

Ces paramètres ont été ensuite affinés par une méthode des moindres carrés en utilisant l'ensemble des raies de diffraction. Nous avons obtenu les résultats suivants :

système orthorhombique :

$$a \text{ \AA} = 9,52 \pm 0,01$$

$$b \text{ \AA} = 9,12 \pm 0,01$$

$$c \text{ \AA} = 11,60 \pm 0,01$$

L'ensemble des valeurs expérimentales ainsi que les valeurs calculées correspondantes sont donnés dans le tableau I. Dans ce tableau sont également reportés les intensités relatives des raies de diffraction et les indices de Miller relatifs aux différentes distances réticulaires.

TABLEAU I

Spectre X de  $\text{LiTeF}_5$

d obs. $\text{ \AA}$	d calc $\text{ \AA}$	h k l	I/I <sub>0</sub>
4,75	4,761	2 0 0	30
4,56	4,558	0 2 0	30
4,41	4,404	2 0 1	100
3,97	3,966	2 1 1	20
3,87	3,865	0 0 3	10
3,58	3,583	0 2 2	80
3,38	3,354	1 2 2	<10
3,27	3,292	2 2 0	<10
3,19	3,174	3 0 0	<10
2,91	2,899	0 0 4	<10
2,74	2,763	0 1 4	<10
2,39	2,376	3 2 2	40
2,27 <sub>5</sub>	2,279	0 4 0	30
2,21	2,202	4 0 2	<10
2,16 <sub>5</sub>	2,157	3 3 1	10
2,11 <sub>5</sub>	2,110	4 2 0	10
2,09	2,085	2 0 5	10
2,06	2,056	2 4 0	20
1,971	1,963	0 4 3	20
1,711	1,711	1 5 2	10
1,524	1,519	0 6 0	<10
1,410	1,408	2 4 6	10
1,337	1,331	6 2 4	

Afin de confirmer et de préciser ces résultats, nous travaillons actuellement à l'obtention de monocristaux de  $\text{LiTeF}_5$  ; en effet, seule une étude sur monocristal pourra nous permettre de déterminer le groupe d'espace de ce produit avec certitude.

Des mesures de masse volumique sur des pastilles compactées nous ont conduits à une valeur de  $\rho$  d'environ  $3,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , valeur proche de la masse volumique théorique calculée à partir des résultats de diffraction  $\rho_{\text{calc}} = 3,02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  avec  $Z = 8$ .

#### DECOMPOSITION THERMIQUE DE $\text{LiTeF}_5$

Elle a lieu dès 480K selon le schéma :



Le tétrafluorure de tellure se sublimant est recueilli sur un doigt de gant refroidi et est caractérisé par diffraction X ainsi que le fluorure de lithium restant dans le creuset.

La différence de stabilité thermique des fluorotellurates (IV) alcalins selon le cation [4] [8] justifie le travail entrepris au laboratoire concernant la détermination des valeurs thermodynamiques, le calcul en résultant permettant justement de prévoir cette différence de comportement.

#### CONCLUSION

Ce travail a mis en évidence l'existence du pentafluorotellurate IV de lithium qui s'intègre bien au point de vue cristallographique en particulier dans la famille des composés homologues  $\text{MTeF}_5$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) car il cristallise dans le même système et avec des paramètres comparables. Mais la plus petite taille de l'ion lithium nous permet d'espérer également des propriétés différentes dans d'autres domaines d'étude.

#### REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier Monsieur Jean-Marie Létoffé pour les mesures A.C.D. qu'il a réalisées.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 N.N. Greenwood, A.C. Sarma et B.P. Straughan, J. Chem. Soc. (A) (1966) 1446.
- 2 A.J. Edwards et M.A. Mouty, J. Chem. Soc. (A) (1969) 703.
- 3 S.H. Mastin, R.R. Ryan et L.B. Asprey, Inorg. Chem. 9 (1970) 2100.
- 4 J. Carré, P. Germain, J. Thourey et G. Pérachon, J. Fluorine Chem., à paraître.
- 5 J. Carré, G. Pérachon, G. Pourcelly et J. Thourey, J. Fluorine Chem. (1982) 19.
- 6 Fiche A.S.T.M. 4-0857.
- 7 J. Carré, P. Claudy, M. Kollmannsberger, J. Bousquet, E. Garnier et P. Barberi, J. Fluorine Chem. 11 (1978) 613.
- 8 P. Germain, thèse de Doctorat en cours.