

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

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE FLUOROTELLURATES IV ALCALINS ET D'AMMONIUM
PARTIE II : ETUDE DES FLUOROTELLURATES D'AMMONIUM NH_4TeF_5 ET $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$

S. BENDAOU, J. CARRE 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

New methods of synthesis :

- reaction of aqueous or anhydrous HF with TeO_2 and NH_4F or NH_4HF_2 , with $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$
- reaction of TeF_4 with NH_4F or NH_4HF_2
- reaction of NH_4HF_2 with TeO_2

have been investigated for NH_4TeF_5 and a new compound $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$. The resulting compounds have been analysed and characterized.

RESUME

De nouvelles méthodes de synthèses :

- action de HF aqueux ou anhydre sur TeO_2 et NH_4F ou NH_4HF_2 , sur $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$
- action de TeF_4 sur NH_4F ou NH_4HF_2
- action de NH_4HF_2 sur TeO_2

ont été mises au point pour préparer d'une part NH_4TeF_5 , d'autre part un nouveau composé $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$. Les produits synthétisés ont été analysés et caractérisés.

INTRODUCTION

La préparation de NH_4TeF_5 a déjà été effectuée en milieu acide fluorhydrique par Greenwood et coll. [1] et Jumas et coll. [2].

Nous avons utilisé d'abord la même technique opératoire, puis mis au point d'autres modes de synthèse pour préparer également NH_4TeF_5 , mais aussi $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$, composé, qui à notre connaissance, n'avait jamais été isolé.

PRODUITS UTILISES ET CONDITIONS DE MANIPULATION DES COMPOSES OBTENUS

Produits utilisés

L'ensemble des synthèses décrites met en oeuvre les produits suivants : NH_4F , NH_4HF_2 , HF aqueux, $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$ et également HF anhydre, TeO_2 , TeF_4 dont la provenance a été signalée dans la partie I (voir page 1.)

Le fluorure d'ammonium NH_4F est préparé par l'action de NaF sur le sulfate d'ammonium à 100°C sous vide primaire. NH_4F est recueilli sur un doigt de gant refroidi à -8°C .

L'hexafluorotellurate IV d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$ est préparé par réaction en quantités stœchiométriques du chlorure d'ammonium et du dioxyde ou tétrachlorure de tellure dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée portée à ébullition [3]. Ce réactif est lavé à HCl dilué, puis est séché sous vide primaire.

L'hydrogénofluorure d'ammonium NH_4HF_2 est préparé par action de HF sur $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

L'acide fluorhydrique utilisé est un produit pour analyse Carlo Erba à 50 % en poids.

Manipulation des composés obtenus NH_4TeF_5 ou $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$

Etant donné la sensibilité de ces fluorures à l'air humide, le produit obtenu sera dans tous les cas stocké et manipulé en boîte à gants sous

argon sec. De plus, pour toutes les synthèses en phase liquide, le produit sera placé avant stockage sous vide primaire, puis sous vide secondaire dans un évaporateur rotatif en polytétrafluoroéthylène (P.T.F.E.).

SYNTHESE EN MILIEU HF AQUEUX

A partir des fluorures d'ammonium

Les fluorotellurates IV d'ammonium NH_4TeF_5 et $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$ sont préparés par la méthode déjà décrite pour KTeF_5 [1].

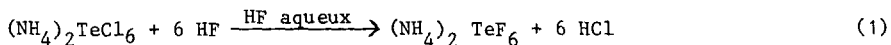
La préparation à partir de l'hydrogénéofluorure d'ammonium a également été effectuée.

Le mélange en proportions stoechiométriques de NH_4F ou NH_4HF_2 et TeO_2
 (rapport $\frac{\text{NH}_4\text{F ou NH}_4\text{HF}_2}{\text{TeO}_2} = 1 \text{ ou } 2$ selon le produit désiré)

est dissous dans la solution d'acide fluorhydrique à 50 %. Le fluorotellurate est obtenu par évaporation lente du milieu réactionnel. Une recristallisation en milieu acide fluorhydrique dilué permet d'obtenir un produit avec le maximum de pureté. Après filtration, les cristaux sont séchés, d'abord sur papier filtre sous courant d'azote sec, puis sous vide.

Synthèse de $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$ à partir de $(\text{NH}_4)_2\text{TeCl}_6$

La réaction de synthèse est :



L'hexachlorotellurate IV d'ammonium est dissous dans l'acide fluorhydrique à 50 %. Ce mélange est porté à ébullition pendant une heure pour chasser HCl formé. Après retour à la température ambiante $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$ est obtenu par évaporation lente de la solution. Une recristallisation est également effectuée, mais après une nouvelle ébullition pour chasser les traces d'HCl.

SYNTHESES EN MILIEU FLUORURE D'HYDROGENE LIQUIDE

NH_4TeF_5 et $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$ ont été préparés en milieu HF anhydre à partir de NH_4HF_2 et TeO_2 .

Cette étude a été effectuée à l'aide de l'installation décrite dans la partie I et suivant le même mode opératoire.

La mise sous vide dynamique pour le cryopompage de HF impose l'utilisation de NH_4HF_2 plutôt que NH_4F car ce dernier se sublime facilement et la stoechiométrie n'est alors plus respectée.

SYNTHESES A L'ETAT SOLIDE

Action de TeF_4 sur NH_4F ou NH_4HF_2

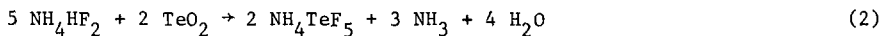
Le mélange compacté $\text{NH}_4\text{F}-\text{TeF}_4$ en quantités stoechiométriques est chauffé à 130°C pendant 24 heures dans un récipient étanche, puis le fluorotellurate formé est récupéré en boîte à gants. La réaction entre NH_4HF_2 et TeF_4 a lieu dès le mélange des produits à l'abri de l'air, ce qui se traduit par le dégagement de fumées blanches de HF. Le produit est ensuite placé sous vide primaire pour éliminer les dernières traces de HF.

Action de NH_4HF_2 sur TeO_2

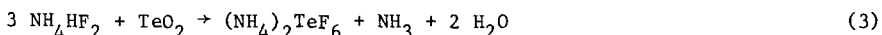
Pour éviter l'usage délicat de TeF_4 , de nombreux essais ont été effectués sur le mélange NH_4HF_2 et TeO_2 pour obtenir NH_4TeF_5 et $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$ selon les quantités de réactifs utilisés. En effet, il est nécessaire d'avoir un rapport molaire $\frac{\text{NH}_4\text{HF}_2}{\text{TeO}_2} = 2,6$ pour obtenir un mélange $\text{NH}_4\text{TeF}_5 + \text{NH}_4\text{F}$; pour une teneur inférieure en NH_4HF_2 , il subsiste une partie du TeO_2 initial difficile à éliminer.

Pour préparer $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$, il est nécessaire d'avoir un rapport molaire $\frac{\text{NH}_4\text{HF}_2}{\text{TeO}_2} = 3,2$.

Le schéma réactionnel est donc le suivant :



ou



dans les deux cas, une partie de l'ammoniac dégagé réagit selon la réaction



Le mélange de NH_4HF_2 et TeO_2 est compacté dans une nacelle en P.T.F.E.. L'ensemble est chauffé d'abord à 140°C sous courant d'azote pendant 24 heures, puis (après broyage à froid) sous courant d'argon dans les mêmes conditions.

L'excès de NH_4F formé est éliminé par sublimation à 100°C sous vide dynamique. La durée de cette sublimation doit être limitée car les fluoro-tellurates d'ammonium sont instables à chaud en l'absence de NH_4F .

ANALYSE ET CARACTERISATION DES PRODUITS OBTENUS

Dosages chimiques

Les ions NH_4^+ sont dosés soit par la méthode de Kjeldahl, soit par la méthode de titration au formol.

Fluor et tellure sont dosés comme précédemment (partie I : étude de LiTeF_5).

Les résultats des dosages (pourcentages massiques de 7 %, 53 % et 40 % en NH_3 , Te et F en ce qui concerne NH_4TeF_5 et de 11 %, 45 % et 41 % pour $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$) montrent que les produits obtenus répondent bien à la formulation avancée. Il est difficile d'être plus précis étant donné la masse importante des groupements TeF_5 par rapport à celle d'éventuelles impuretés. Ces résultats ont d'ailleurs été confirmés par des analyses effectuées au Centre de Microanalyse du C.N.R.S..

Etude radiocristallographique

Nous avons pu utiliser pour cette étude, en plus du diffractomètre déjà décrit, une chambre à focalisation de type Guinier (également pour la

diffraction sur poudre), mais aussi une chambre de précession de Buerger et un diffractomètre automatique à 4 cercles Nonius Cad 4 (raie $K\alpha$ du molybdène) pour la diffraction sur monocristal.

Les résultats obtenus pour NH_4TeF_5 et $(NH_4)_2TeF_6$ nous ont d'abord permis de vérifier l'absence dans les diagrammes de poudre de raies attribuables aux produits de départ NH_4F [4], NH_4HF_2 [5], TeF_4 [6], TeO_2 [7] ou $(NH_4)_2TeCl_6$ [8] et l'identité des diagrammes obtenus pour NH_4TeF_5 d'une part et $(NH_4)_2TeF_6$ d'autre part quelle que soit la synthèse utilisée.

Dans un deuxième temps une indexation avec un lissage par la méthode des moindres carrés nous a permis de définir un diagramme de diffraction.

ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DE NH_4TeF_5

La détermination des paramètres cristallins de NH_4TeF_5 a été réalisée à partir de diagrammes de poudre enregistrés à température ambiante.

L'analyse du diagramme de poudre montre que ce composé cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres de maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés en utilisant l'ensemble des raies de diffraction (34 réflexions) ; on obtient les valeurs suivantes :

$$a = 13,918 \text{ \AA}$$

$$b = 6,309 \text{ \AA} \quad \text{en accord avec les valeurs de la littérature [2]}$$

$$c = 11,486 \text{ \AA}$$

La maille élémentaire a un volume $V = 1008,57 \text{ \AA}^3$.

La masse volumique calculée pour 8 unités formulaires est $D_x = 3,169 \text{ g.cm}^{-3}$.

La séquence des h k l proposés permet d'avancer le groupe spatial $Pnma$, $D_{2H}^{16}(N^\circ 62)$.

Les distances inter-réticulaires calculées à l'aide des paramètres précédents sont comparées aux valeurs expérimentales ainsi qu'à celles de la littérature dans le tableau I. Dans ce tableau nous indiquons également l'intensité observée pour chacune des raies de diffraction.

TABLEAU I

Diagramme de diffraction X de NH_4TeF_5

$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I/I_0	$d_{\text{litt}}^{[2]}$
5,94	5,95	2 0 1	30	5,921
5,54	5,53	0 1 1	15	
5,31	5,31	1 0 2	20	
5,13	5,14	1 1 1	40	5,151
4,68	4,67	2 1 0	20	4,683
4,42	4,43	2 0 2	100	4,400
4,34	4,33	2 1 1	30	
4,08	4,06	1 1 2	<5	
3,67	2,69	1 0 3	15	3,66
3,62	3,63	2 1 2	20	
3,54	3,55	3 1 1	50	
3,48	3,48	4 0 0	20	3,466
3,33	3,33	4 0 1	40	3,316
3,26	3,27	0 1 3	25	
3,18	3,19	1 1 3	20	3,176
3,15	3,15	0 2 0	<5	
3,04	3,05	4 1 0	15	
2,97	2,97	4 0 2	10	2,960
2,94	2,94	4 1 1	<5	
2,79	2,79	2 2 1	<5	2,799
2,71	2,71	5 0 1	<5	
2,69	2,69	4 1 2	5	
2,57	2,57	4 0 3	30	
2,48	2,49	5 1 1	10	
2,44	2,44	3 0 4	<5	
2,39	2,40	1 2 3	10	
2,32	2,32	6 0 0	40	2,310
2,25	2,25	5 0 3	20	2,247
2,16	2,16	3 2 3	10	
2,12	2,12	5 1 3	15	
2,06	2,06	3 0 5	<5	2,08
1,995	1,995	4 2 3	<5	1,994
1,958	1,958	7 0 1	5	1,951
1,931	1,931	3 2 4	15	

ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DE $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$ Diffraction des rayons X sur monocristal

L'étude préliminaire du cristal a été réalisée au laboratoire de cristallographie (CNRS) à Grenoble. L'appareil utilisé est une chambre de

TABLEAU II

Diagramme de diffraction X de $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$

$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I/I_0
9,74	9,67	1 1 0	50
5,64	5,63	1 0 1	10
4,84	4,84	2 2 0	100
4,35	4,35	2 1 1	80
3,67	3,67	3 0 1	70
3,55	3,54	3 1 1	5
3,43	3,42	4 0 0	40
3,32	3,32	4 1 0	<5
3,23	3,23	3 3 0	70
3,09	3,09	0 0 2	10
2,74	2,74	4 2 1	10
2,68	2,68	5 1 0	15
2,60	2,60	2 2 2	<5
2,50	2,50	4 3 1	10
2,35	2,35	5 2 1	<5
2,28	2,28	6 0 0	40
2,23	2,23	3 3 2	25
2,05	2,05	5 0 2	20
1,937	1,936	6 3 1	10
1,874	1,877	3 0 3	20
1,836	1,834	6 0 2	
1,796	1,796	7 3 0	
1,695	1,695	6 5 1	
1,647	1,648	8 0 1	
1,634	1,633	5 1 3	
1,585	1,590	7 5 0	

précession de BUERGER. Les cristaux sélectionnés pour cette étude se présentent sous forme de minces aiguilles transparentes obtenues par synthèse en milieu fluorhydrique. L'observation des films obtenus fait apparaître d'emblée un réseau parfaitement quadratique ($a = b \neq c$) avec un mode de réseau P et un rapport c/a voisin de 0,45. La valeur de ce rapport peut être précisée à l'aide du diagramme de poudre.

Diffraction des rayons X sur poudre

Le diagramme obtenu est beaucoup plus simple que celui de NH_4TeF_5 .

Compte-tenu des informations apportées par la diffraction sur monocristal et d'une mesure de la masse volumique de $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$ par pycnométrie dans le toluène ($\rho = 3,10 \text{ g.cm}^{-3}$), nous avons été amenés à considérer une maille quadratique de paramètres $a = b = 13,669 \text{ \AA}$

$$c = 6,180 \text{ \AA}$$

L'examen des réflexions existantes conduit au groupe spatial $\overline{P}4_21C$.

Les valeurs des distances réticulaires calculées à l'aide de ces paramètres sont comparées aux valeurs expérimentales dans le tableau II.

Contrôle de pureté par diffusion Raman

L'étude par diffusion Raman des fluorotellurates obtenus [9] montre l'absence de diffusion parasite qui pourrait éventuellement être due à la présence d'oxyfluorures ou de tétrafluorures de tellure.

CONCLUSION

La mise au point de ces synthèses nous a permis d'obtenir des fluorotellurates IV d'ammonium de bonne pureté. Ceci nous permet d'entreprendre des études physico-chimiques sur ces composés pour mieux en comprendre l'organisation structurale et les propriétés.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier Monsieur CHENAVAS du laboratoire de Cristallographie du C.N.R.S. à Grenoble pour l'aide apportée lors de l'étude cristallographique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 N.N. Greenwood, A.C. Sarma et B.P. Straughan, J. Chem. Soc. (A) (1966) 1446,1447.
- 2 J.C. Jumas, F. Vermot-Gaud-Daniel et E. Philippot, Compte-Rendus Acad. Sciences Fr., 282 (1976) 843,845.
- 3 P. Germain et N. Néchadi, communication personnelle.
- 4 Fiche A.S.T.M. 8-32.
- 5 Fiche A.S.T.M. 12-302.
- 6 J. Carré, P. Claudy, M. Kollmannsberger, J. Bousquet, E. Garnier et P. Barberi, J. Fluorine Chem. 11 (1978) 613-627.
- 7 Fiches A.S.T.M. 9-433 et 11-693.
- 8 A.C. Hazell, Acta Chem. Scand. 20 (1966) 165-169.
- 9 J.C. Bureau, H. Eddaoudi, S. Bendaoud et G. Pérachon, travaux à publier.