

Received: November 22, 1988; accepted: January 31, 1989

SUR L'EXISTENCE D'UN HEXAFLUOROTELLURATE (IV) DE DIAMMONIUM  $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$  :  
MISE AU POINT

Jean-Pierre BASTIDE, Jean CARRE, Jean-Claude BUREAU et Guy PERACHON

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale associé au CNRS N° 116  
Laboratoire de Thermochimie Minérale de l'Institut National des Sciences  
Appliquées de Lyon, 20 avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex (France)

SUMMARY

We present in this paper new developments which confirm that the product previously described as  $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$  actually contains tellurium (IV) atoms octahedrally coordinated by six fluorine atoms. It is shown that the product is a solid solution  $n\text{NH}_4\text{F}$ ,  $m\text{TeF}_4$  with  $n/m$  close to 2 and containing small amounts of HF.

RESUME

L'étude de nouvelles réactions a révélé qu'un composé que nous avons préparé et décrit comme l'hexafluorotellurate (IV) de diammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$  est en fait une solution solide  $n\text{NH}_4\text{F}$ ,  $m\text{TeF}_4$  avec  $n/m$  voisin de 2 et renfermant une petite quantité d'HF ; dans cette phase, l'environnement du tellure est cependant constitué par six atomes de fluor.

## INTRODUCTION

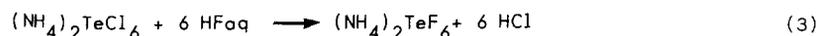
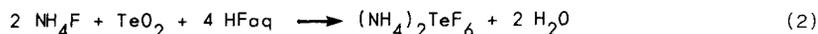
A la suite d'une étude consacrée aux fluorotellurates d'ammonium [1], un certain nombre de résultats publiés en 1985 et 1986 [2][3] nous ont permis d'avancer l'existence d'un nouveau composé, l'hexafluorotellurate (IV) de diammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$ .

Très rapidement, ces travaux ont fait l'objet d'une controverse par deux chercheurs allemands, W. Abriel et A. du Bois [4]. En se basant sur l'analyse cristallographique détaillée d'un composé résultant d'une préparation identique à celle que nous avons utilisée, ces auteurs ont prétendu qu'il s'agissait d'un composé à structure tunnel renfermant des inclusions d'HCl et d' $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NH}_4\text{TeF}_5$ , 0,25 HCl, 0,25  $\text{H}_2\text{O}$ ) et non de l'hexafluorotellurate.

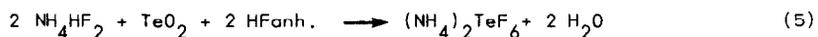
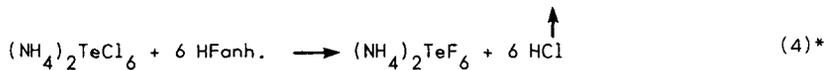
La poursuite de nos travaux dans ce domaine a conduit à de nouveaux résultats, complémentaires de ceux obtenus précédemment. Leur exploitation conjointe présentée ici permet de lever l'ambiguïté sur la formulation de ce composé.

## REACTIONS ETUDIEES

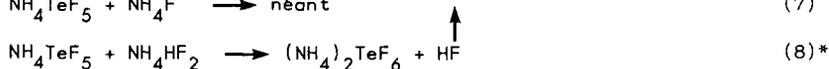
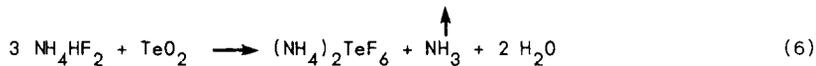
L'ensemble des différentes voies qui ont été envisagées est détaillé ci-après ; il regroupe des réactions nouvelles (notées \*) à côté de celles que nous avons déjà décrites [1][2] et qui n'ont pas été reprises dans le cadre de ce travail. De même, nous ne revenons pas sur l'origine et la pureté des réactifs utilisés, les techniques de contrôle de pureté et de dosages chimiques des composés obtenus ainsi que sur les précautions exigées par les manipulations [2][5].

Réactions faisant intervenir HF aqueux (milieu ou réactif)

Réactions faisant intervenir HF anhydre (milieu et réactif)



Réactions entre solides



Ces dernières réactions ont été effectuées à l'abri de l'air et à pression ordinaire dans des creusets étanches en P.T.F.E. ( $T \approx 130^\circ\text{C}$ ).

Remarques :

- a) la réaction (2) est à rapprocher de la réaction (1) : elle met en oeuvre la préparation in situ de  $\text{NH}_4\text{TeF}_5$  selon la voie classique [1] (il y a alors élimination d'eau).
- b) la réaction (4) reproduit la réaction (3) en l'absence totale d'eau.
- c) les réactions (9) et (10) ont été reproduites et les résultats confirmées lors de l'investigation partielle du diagramme binaire  $x\text{TeF}_4/(1-x)\text{NH}_4\text{F}$  pour  $0 < x < \sim 0,6$  [6].
- d) les réactions (4), (7) à (10) ne font pas intervenir d'eau dans leur processus.
- e) les réactions (1), (2), (5) à (10) ne font intervenir ni chlorure ni HCl dans leur processus.
- f) la réaction (3) est la seule qui ait été utilisée par les chercheurs allemands pour préparer leur composé.

**RESULTATS ET DISCUSSION**

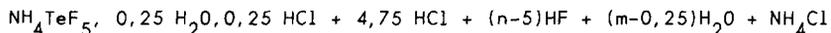
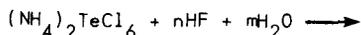
Les analyses chimiques, radiocristallographiques -et spectroscopiques dans certains cas- révèlent les points suivants :

- a) les tentatives de réactions d'addition en phase solide (7) et (10) échouent dans les conditions indiquées,
- b) la réaction (9) conduit à la formation de  $\text{NH}_4\text{TeF}_5$ ,
- c) dans tous les autres cas, on obtient le même produit.

L'analyse radiocristallographique montre qu'il s'agit d'une phase unique, cristallisant dans le système quadratique avec des paramètres (A) variant entre les valeurs  $13,75 < a < 13,70$ ,  $6,0 < c < 6,2$  selon le mode de préparation. Le groupe d'espace, déjà déterminé lors d'un précédent travail est  $P\bar{4}2_1c$  [2]. Il est à noter que ces caractéristiques structurales ont été confirmées par Abriel et du Bois. Malgré les résultats des dosages chimiques [2] qui fournissent des pourcentages massiques  $\text{NH}_3/\text{Te}/\text{F} = 11/45/41$  très proches des valeurs théoriques 12/46/41 (mais dont on pourrait critiquer la relative imprécision) et l'évidence spectroscopique de l'existence d'entités  $[\text{TeF}_6]^{2-}$  dans la structure [3], un doute peut effectivement subsister quant à la formulation " $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$ ".

Tout d'abord, le résultat de la réaction (8) permet d'éliminer d'emblée la formation soit d'un oxyfluorure, soit d'un composé renfermant  $\text{H}_2$  et/ou  $\text{HCl}$ . Ceci est d'ailleurs clairement confirmé par toutes les analyses effectuées ; en particulier, la présence de liaisons O-H, H-Cl, de même que O-F n'a pu être observée par spectrométrie RAMAN dans le produit obtenu par la réaction (3).

Cette dernière étant la même que celle utilisée par Abriel et du Bois, la formulation qu'ils proposent ( $\text{NH}_4\text{TeF}_5 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O} \cdot 0,25 \text{HCl}$ ) est à rejeter. Ensuite, si cette même réaction (3) conduisait effectivement à ce composé, il faudrait l'écrire de la manière suivante :



Or nous n'avons jamais décelé la présence de chlorure d'ammonium au cours d'essais effectués selon une voie identique, même en évaporant à sec sans filtration préalable le produit de la réaction.

Par contre, il est facile de se rendre compte que dans toutes les réactions décrites précédemment, le facteur commun n'est ni  $\text{H}_2\text{O}$ , ni  $\text{HCl}$ , mais  $\text{HF}$  ; ce dernier intervient soit directement sous forme aqueuse ou anhydre, soit indirectement par l'intermédiaire de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  lequel, en plus de sa décomposition facile, peut en renfermer des traces provenant de son mode de préparation [2].

## CONCLUSION

Compte-tenu de ce qui précède, nous pouvons raisonnablement admettre qu'un composé non solvatoé répondant à la formule  $(\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$  ne puisse pas être obtenu à l'état stable dans les conditions envisagées ici.

Notre interprétation est alors la suivante : nous sommes en présence d'une solution solide, de composition globale  $n\text{NH}_4\text{F}$ ,  $m\text{TeF}_4$ ,  $x\text{HF}$ , avec  $n/m$  voisin de 2 ; la valeur de  $x$  est faible mais elle est impossible à chiffrer par des moyens classiques d'analyse. Nous excluons donc a priori une formulation telle que  $n = m = x = 1$  qui correspondrait au composé  $\text{NH}_4\text{HTeF}_6$  trop riche en HF.

Autrement dit, la phase que nous avons obtenue par différentes voies -et qu'Abriel et du Bois auraient dû également obtenir- contient bien des entités  $[\text{TeF}_6]^{2-}$  ; elle est à situer dans un petit domaine du diagramme ternaire  $\text{NH}_4\text{F}-\text{TeF}_4-\text{HF}$  comme indiqué à la figure 1. L'investigation approfondie de ce diagramme, qui sort toutefois du cadre de cette étude, apparaît donc nécessaire pour apporter une argumentation décisive.

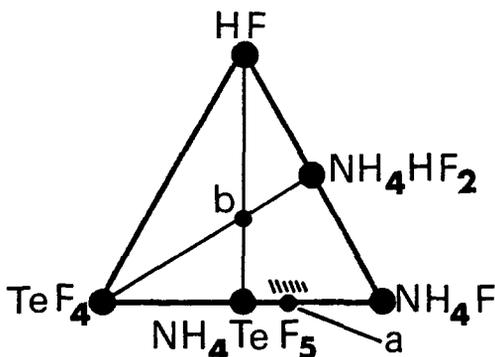


Fig. 1. Diagramme ternaire schématisé permettant de situer (zone hachurée) le domaine d'existence des phases étudiées. Les composés définis  $a = (\text{NH}_4)_2\text{TeF}_6$  et  $b = \text{NH}_4\text{HTeF}_6$  sont hypothétiques.

L'évolution de composition dans le domaine indiqué peut alors expliquer les différences d'intensité et de position des réflexions observées lorsque l'on compare les diffractogrammes des phases étudiées. De plus, il n'est pas exclu que certaines de ces dernières puissent contenir des traces

d'H<sub>2</sub>O et/ou d'HCl, dépendant de la réaction mise en jeu. En particulier, lors de préparations faisant intervenir (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TeCl<sub>6</sub>, nous avons pu détecter la présence d'HCl (par AgNO<sub>3</sub>) jusqu'à des teneurs de 1% en poids environ sur des produits imparfaitement séchés. Par contre, nous sommes parvenus à éliminer en majeure partie sinon en totalité (réaction négative avec AgNO<sub>3</sub>) en faisant subir à ces produits des recristallisations successives dans HF concentré, suivies d'un séchage prolongé à température ordinaire sous  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Pa. Il est d'ailleurs à noter que les produits mal séchés (présence d'eau et/ou d'HCl) sont reconnaissables à leurs diffractogrammes d'assez mauvaise qualité (raies larges).

## REFERENCES

- 1 S. Bendaoud, Thèse Doctorat d'Etat, N° I.D.E. 84-14, LYON, 1984
- 2 S. Bendaoud, J. Carré et G. Pérachon, J. Fluorine Chem., 31 (1986) 9
- 3 J.C. Bureau, S. Bendaoud, H. Eddaoudi et G. Pérachon, Mat. Res. Bull., 21 (1986) 345
- 4 W. Abriel et A. du Bois, Mat. Res. Bull., 21 (1986) 1503
- 5 J. Carré, P. Germain, J. Thourey et G. Pérachon, J. Fluorine Chem., 31 (1986) 1
- 6 J.M. Létouffé, communication personnelle