

Les Hydroxyfluorures de Terres Rares

ALAIN MARBEUF, GÉRARD DEMAZEAU, SYLVIA TURRELL, ET PAUL HAGENMULLER

Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, associé au C.N.R.S., cours de la Libération, 33-Talence, France

JACQUELINE DEROUET ET PAUL CARO

Laboratoire des Terres Rares, C.N.R.S., 92-Bellevue, France

Received January 26, 1971

L'action de l'acide fluorhydrique en solution aqueuse à 40% sur les oxydes de terres rares à 450°C et sous pression de 4 kb, conduit à une nouvelle série de composés hydroxyfluorés de formule $\text{Ln}[(\text{OH})_{1-x}\text{F}_x]_3$. Les limites d'existence ont été précisées en fonction de l'élément considéré. De symétrie hexagonale, ils comportent une structure de type UCl_3 analogue à celle de $\text{Ln}(\text{OH})_3$. Une étude par spectrométrie infrarouge permet de conclure à l'absence de molécules d'eau. Le spectre d'absorption dans le visible des phases relatives au néodyme montre que les anions se répartissent de manière statistique dans le réseau, l'effet antinéphélauxétique du fluor est mis en évidence.

Ce mémoire se situe dans le cadre d'une étude générale du comportement des oxydes M_2O_3 , vis-à-vis de solutions aqueuses de gaz fluorhydrique sous fortes pressions. C'est ainsi que dans le cas des oxydes Cr_2O_3 et Ga_2O_3 nous avons obtenu deux hydroxyfluorures de type pyrochlore (1). Nous avons étendu ici ce travail aux oxydes des terres rares.

Préparation et Domaine d'Existence

Les réactions sont effectuées à 450°C, sous pression de 4 kb, en tubes scellés d'or entre des quantités connues de sesquioxyde et d'une solution d'acide fluorhydrique à 40%. Dans le cas du praséodyme et du terbium nous avons utilisé comme produits de départ les oxydes Pr_6O_{11} et Tb_4O_7 : la réduction au stade trivalent est en effet totale dans les conditions expérimentales.

Le milieu transmetteur de pression est l'eau.

Nous avons isolé des phases inédites $\text{Ln}[(\text{OH})_{1-x}\text{F}_x]_3$, dont les limites de composition dans nos conditions expérimentales sont données à la Fig. 1, pour les divers éléments considérés. Pour les valeurs de x inférieures au minimum x_1 la phase limite $\text{Ln}[(\text{OH})_{1-x_1}\text{F}_{x_1}]_3$ coexiste avec l'hydroxyde $\text{Ln}(\text{OH})_3$. Pour celles supérieures au maximum x_2 ,

c'est le trifluorure LnF_3 de structure tysonite, qui apparaît en même temps que la phase limite $\text{Ln}[(\text{OH})_{1-x_2}\text{F}_{x_2}]_3$. Le domaine d'existence de la phase hydroxyfluorée se rétrécit lorsque le rayon du cation Ln^{3+} croît, x_1 et x_2 diminuant d'ailleurs l'un et l'autre.

Ainsi pour des taux de composition inférieurs à x_1 les ions fluorures disponibles permettent-ils de transformer l'hydroxyde en hydroxyfluorure limite $\text{Ln}[(\text{OH})_{1-x_1}\text{F}_{x_1}]_3$. On peut en déduire que dans les conditions de réaction l'hydroxyfluorure est thermiquement plus stable que l'hydroxyde. Aucune trace d'ions fluorures n'apparaît en effet après réaction dans la solution résiduelle, celle-ci n'est constituée que d'eau. La réaction de substitution des ions OH^- par les ions F^- est également totale lorsque $x_1 < x < x_2$. Les limites de composition x_1 et x_2 sont donc indépendantes de la concentration initiale de la solution fluorhydrique.

Pour des taux de composition supérieurs à x_2 , l'acide fluorhydrique en excès réagit en totalité avec la phase limite $\text{Ln}[(\text{OH})_{1-x_2}\text{F}_{x_2}]_3$ pour donner le fluorure LnF_3 plus stable à son tour que l'hydroxyfluorure.

Lorsque le rayon de l'ion terre rare croît, les valeurs de x_1 et x_2 diminuent mais x_2 décroît plus rapidement que x_1 . Ce résultat peut s'expliquer par

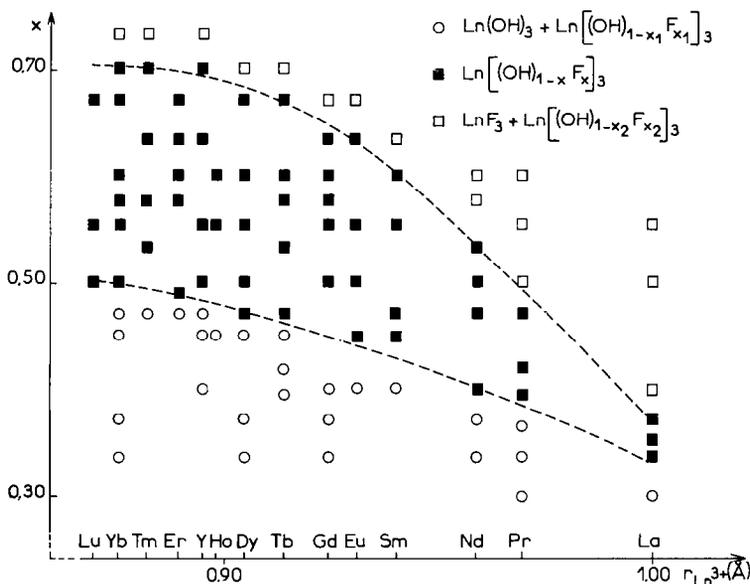


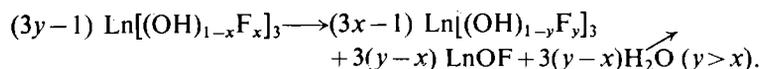
FIG. 1. Limites de composition des phases $\text{Ln}[(\text{OH})_{1-x}\text{F}_x]_3$ en fonction de l'élément à 450°C et 4 kb.

le caractère électropositif croissant de l'élément, celui-ci favorisant la formation de liaisons Ln-F plus ioniques que les liaisons Ln-OH. Le fluorure se formera préférentiellement à l'hydroxyfluorure et ce dernier à l'hydroxyde.

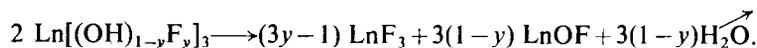
L'oxydation du cérium trivalent en milieu aqueux n'a permis d'isoler aucun hydroxyfluorure de cet élément.

Stabilité Thermique

La décomposition thermique d'un hydroxyfluorure comporte deux étapes. Dans un premier temps l'hydroxyfluorure s'enrichit en fluor avec formation simultanée d'oxyfluorure LnOF et départ d'eau :



Au-delà d'une composition y voisine de x_2 l'hydroxyfluorure se décompose en fluorure et oxyfluorure avec départ d'eau :



Pour la composition $x = 0.50$ de l'hydroxyfluorure d'ytterbium par exemple, la première étape de la décomposition débute à 300°C et la seconde à 480°C.

Étude Radiocristallographique

Les hydroxyfluorures possèdent des spectres de poudre très voisins de ceux des hydroxydes correspondants laissant donc prévoir une isotypie. La symétrie est hexagonale (groupe d'espace $P_{63/m}C_{6h}^2$) (2, 3). Les mesures de densité réalisées pour divers éléments à diverses compositions imposent deux motifs $\text{Ln}[(\text{OH})_{1-x}\text{F}_x]_3$ par maille.

L'isotypie de l'hydroxyfluorure et de l'hydroxyde a été vérifiée pour la phase $\text{Nd}[(\text{OH})_{0.50}\text{F}_{0.50}]_3$. Les cations Nd^{3+} sont placés dans les sites (2d) de l'hydroxyde, nous supposons que les anions OH^- et F^- occupent statistiquement les positions (6h). Les coordonnées réduites sont données au Tableau I. La comparaison des facteurs de structure observés et calculés pour 27 raies X conduit au coefficient de

reliabilité $R = 0.059$. Chaque cation est situé au centre d'un prisme droit dont la base est un triangle équilatéral. Trois autres anions sont situés dans le

plan équatorial sur l'axe de rotation normal aux faces. Les trois distances équatoriales Nd-X (2.45 Å) sont légèrement plus courtes que les six autres (2.47 Å) (Fig. 2).

TABLEAU I

| | Sites | x | y | z | B_0 (Å ²) |
|----------------------------------|-------|---------------|---------------|-----|-------------------------|
| Nd ³⁺ | (2d) | 2/3 | 1/3 | 1/4 | 0.50 ± 0.02 |
| OH ⁻ , F ⁻ | (6h) | 0.300 ± 0.001 | 0.390 ± 0.001 | 1/4 | 1.0 ± 0.2 |

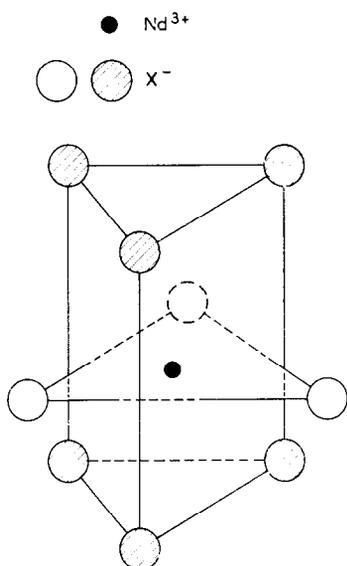


FIG. 2. Polyèdre de coordination du cation Nd³⁺.

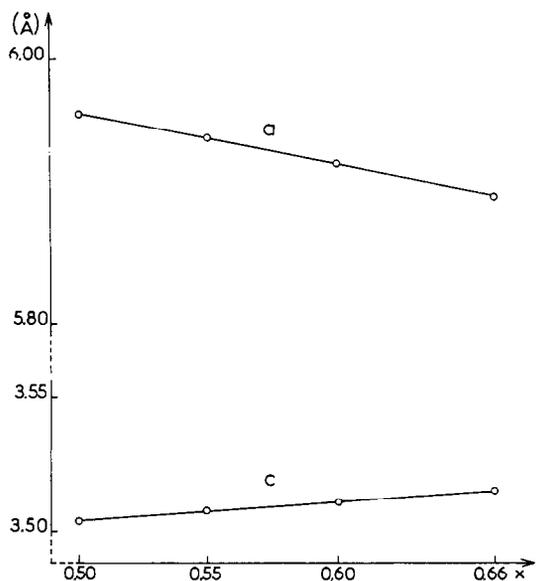


FIG. 3. Evolution avec x des paramètres cristallins de $\text{Yb}[(\text{OH})_{1-x}\text{F}_x]_3$.

Nous avons déterminé l'évolution des paramètres cristallins avec x dans le cas de l'hydroxyfluorure d'ytterbium (Fig. 3): a diminue, tandis que c croît légèrement. Ces variations s'expliquent par le remplacement progressif de l'ion OH⁻ par l'ion F⁻ plus petit, qui entraîne une contraction de la maille.

Les courbes représentant les variations des paramètres a et c pour une même composition ($x = 0.55 \pm 0.02$) en fonction des rayons cationiques (4) sont des droites de pente positive (Fig. 4). Le rapport c/a reste sensiblement constant ($c/a = 0.60$).

Étude par Spectrométrie Infrarouge

Afin de montrer l'absence d'eau dans les hydroxyfluorures, nous avons étudié le domaine spectral s'étendant de 4000 à 400 cm⁻¹. Le Tableau II donne les bandes d'absorption pour divers hydroxy-

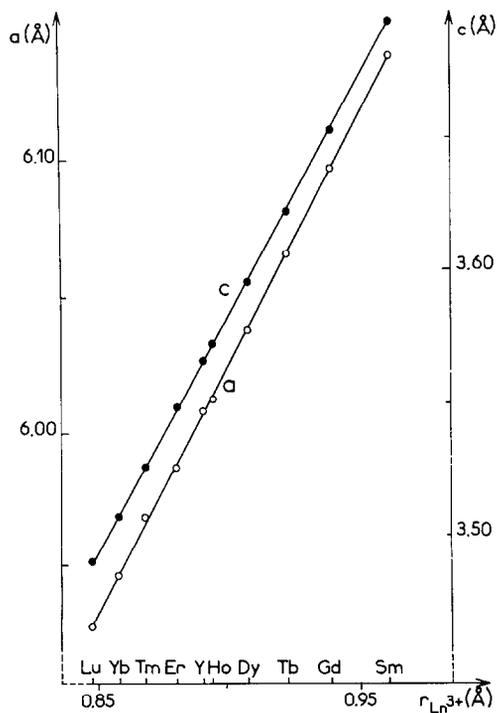


FIG. 4. Evolution des paramètres cristallins de $\text{Ln}[(\text{OH})_{0.45}\text{F}_{0.55}]_3$ en fonction du rayon de l'ion terre rare.

TABLEAU II

| Ln[(OH) _{1-x} F _x] ₃ | | | | | |
|--|------|---------------------------|------|-----|-----|
| Ln | x | ν (cm ⁻¹) | | | |
| Y | 0.55 | 3630 | 1150 | 760 | 540 |
| Pr | 0.47 | 3630 | 1160 | 730 | 520 |
| Nd | 0.50 | 3630 | 1150 | 730 | |
| Sm | 0.50 | 3620 | 1160 | 725 | 530 |
| Eu | 0.50 | 3630 | 1150 | | 530 |
| Gd | 0.55 | 3630 | | 740 | 520 |
| Dy | 0.55 | 3620 | | 760 | 530 |
| Ho | 0.55 | 3620 | 1160 | 760 | 540 |
| Er | 0.55 | 3630 | 1150 | 760 | 530 |
| Tm | 0.55 | 3620 | | 775 | 500 |
| Yb | 0.55 | 3630 | 1160 | 770 | 520 |
| Lu | 0.55 | 3630 | | 770 | 520 |

fluorures pour des valeurs de x voisines de 0.50. La Fig. 5 montre à titre d'exemple le spectre de la phase Y[(OH)_{0.45}F_{0.55}]₃.

Aux environs de 3620 cm⁻¹, on observe une bande fine correspondant aux vibrations de valence hydrogène-oxygène ou éventuellement hydrogène-fluor. La bande faible et diffuse située vers 1150 cm⁻¹ peut être attribuée à la vibration O...H...F (5), elle implique de fortes liaisons hydrogène. Les bandes observées en-dessous de 800 cm⁻¹ correspondent aux vibrations du réseau.

L'étroitesse de la bande de vibration due à l'ion OH⁻ et l'absence de toute vibration de déformation vers 1600 cm⁻¹ excluent la présence de molécules d'eau dans l'édifice cristallin.

Étude de l'Absorption dans le Visible (Transitions Internes de la Configuration 4f³ du Néodyme)

Les atomes de lanthanides caractérisés à la valence 3+ par une configuration 4fⁿ possèdent des niveaux d'énergie discrets (niveaux ^{2S+1}L_J); les transitions

entre ces niveaux se traduisent par des absorptions (ou des émissions) de radiations électromagnétiques de longueurs d'onde bien définies. La finesse des transitions est conservée dans les solides, chaque niveau ^{2S+1}L_J éclatant cependant sous l'effet du champ cristallin en un maximum de 2J + 1 ou J + ½ composantes, selon que le nombre d'électrons f est pair ou impair.

La grande différence entre les éléments d et les lanthanides est que pour ces derniers l'effet du couplage spin-orbite définissant les niveaux J est beaucoup plus important que l'influence du champ cristallin. Outre l'effet du champ cristallin, on observe pour les solides un déplacement général du spectre d'absorption vers le rouge (effet néphélauxétique) qui est en rapport direct avec le degré de covalence de la liaison dans laquelle la terre rare est engagée (6). Ainsi la covalence maximale est-elle observée pour les oxydes et les oxysels dont les structures sont formées d'empilements de tétraèdres (OLn₄) à arêtes communes (7).

Dans l'échelle néphélauxétique établie pour les composés du néodyme, l'hydroxyde Nd(OH)₃ occupe une position moyenne et le fluorure de structure tysonite NdF₃ prend la position la plus rapprochée de celle de l'ion libre, c'est-à-dire celle de composé le plus "ionique". L'effet néphélauxétique implique donc une certaine participation des électrons f aux liaisons.

Pour l'hydroxyde Nd(OH)₃ et les composés isostructuraux Nd[(OH)_{1-x}F_x]₃ la symétrie ponctuelle du site occupé par la terre rare est D_{3h}. Le spectre d'absorption à température ordinaire reproduit à la Fig. 6 caractérise la transition ⁴I_{9/2} → ²P_{1/2}. Le niveau ²P_{1/2} n'est pas dédoublé par le champ cristallin (J + ½ = 1). D'autre part il est isolé, si bien qu'en général les transitions observées dans cette zone sont les transitions entre les composantes du niveau de base ⁴I_{9/2} (dont le nombre maximal est cinq) et la composante unique du niveau ²P_{1/2}. Le spectre de l'hydroxyde Nd(OH)₃

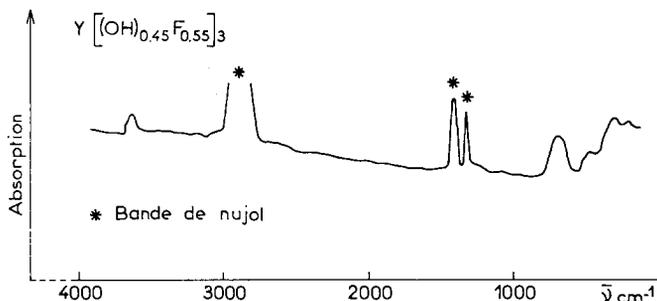


FIG. 5. Spectre d'absorption infrarouge de Y[(OH)_{0.45}F_{0.55}]₃.

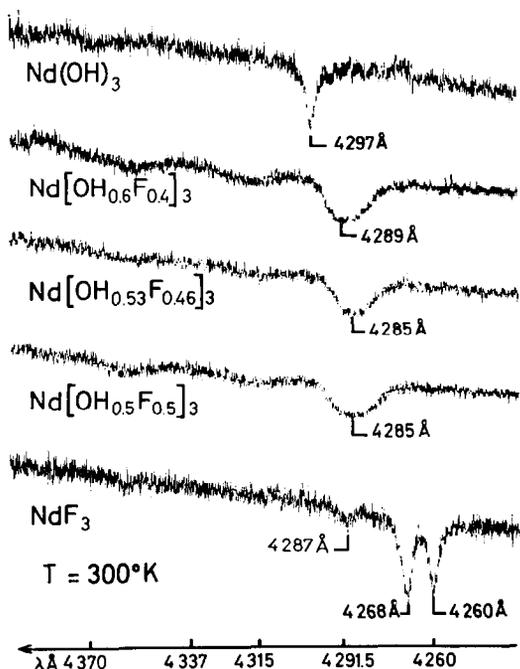


FIG. 6. Spectres d'absorption de quelques composés du néodyme (transition ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$).

possède la particularité de ne présenter que des transitions provenant d'une seule composante (la composante de base du niveau ${}^4I_{9/2}$). Aucune influence du champ cristallin ne peut donc être mise en évidence sur ce niveau. Les raisons de ce phénomène sont difficiles à expliquer, les oxydes et les sels de $(NdO)_n^{n+}$ comportant toujours cinq transitions au niveau ${}^2P_{1/2}$ à 300°K. Il est possible que l'absence de ces transitions soit due à la forte diminution des probabilités de transition. Les transitions internes aux configurations $4f^n$ sont en effet interdites en principe par la règle de Laporte; on peut les observer cependant grâce au mélange dû à la liaison chimique entre les configurations $4f^n$ et $4f^{n-1} 5d$ de parité opposée. Or les hydroxydes occupent une position moyenne dans l'échelle néphélauxétique, alors que le spectre de NdF_3 , composé fortement ionique, possède trois composantes Stark (Fig. 6). L'influence des phonons peut être envisagée comme une cause possible de ce phénomène.

La Fig. 6 montre l'analogie des spectres de $Nd(OH)_3$ et des hydroxyfluorures $Nd[(OH)_{1-x}F_x]_3$. On remarque cependant pour ces derniers que:

— le spectre est d'autant plus déplacé vers les fréquences élevées par rapport à celui de $Nd(OH)_3$ que x est plus grand, donc que le niveau ${}^2P_{1/2}$

comporte une énergie plus élevée par rapport à ${}^4I_{9/2}$.

— comme dans le spectre de $Nd(OH)_3$ on n'observe qu'une seule composante Stark pour le niveau ${}^4I_{9/2}$.

— les raies sont plus larges que celles de $Nd(OH)_3$ et NdF_3 , ce qui implique une définition moins précise du site ponctuel, en accord avec une distribution statistique des anions OH^- et F^- .

— le déplacement néphélauxétique, qui se mesure par le déplacement des raies vers les longueurs d'ondes élevées, donc les basses fréquences, sur la Fig. 6, est minimal lorsque les seuls coordinats sont les ions fluorures. La composante Stark correspondant pour NdF_3 à l'énergie de transition la plus élevée (4260 Å) équivaut à la raie unique observée pour l'hydroxyde (4297 Å) ou les hydroxyfluorures.

Les spectres obtenus montrent bien qu'il n'y a pas dans le réseau des phases $Nd[(OH)_{1-x}F_x]_3$ de sites cristallographiques où les coordinats de la terre rare sont exclusivement des ions OH^- ou F^- . Sinon nous aurions deux raies d'absorption nettement séparées (4297 Å et 4260 Å). La largeur des raies indique en revanche une occupation mixte des sites anioniques dans le réseau $Nd(OH)_3$. Leurs positions intermédiaires entre celles de $Nd(OH)_3$ et de NdF_3 confirment la participation des deux coordinats, dont l'un est moins engagé que l'autre dans la liaison.

Enfin le spectre indique la pureté des produits: des traces de $Nd(OH)_3$ ou de NdF_3 entraîneraient l'apparition de raies fines aux positions correspondantes qui se distinguent bien de la raie d'absorption large mise en évidence pour $Nd[(OH)_{1-x}F_x]_3$.

L'étude optique confirme donc pleinement les hypothèses structurales que nous avons été amenés à faire au cours de ce travail.

Bibliographie

1. M. RAULT†, G. DEMAZEAU, J. PORTIER, ET J. GRANNEC, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1**, 74 (1970).
2. R. FRICKE ET W. DURWACHTER, *Z. anorg. allgem. Chem.* **259**, 305 (1949).
3. R. ROY ET H. A. MCKINSTRY, *Acta Crystallogr.* **6**, 365 (1953).
4. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **B 25**, 925 (1969).
5. L. M. JONES ET R. A. PENNEMANN, *J. Chem. Phys.* **22**, 781 (1954).
6. P. CARO ET J. DEROUET, *C.R. Acad. Sci.* **22**, 1370 (1970).
7. P. CARO, *J. Less Common Metals* **16**, 367 (1968).