

Synthèse et caractérisation de nouveaux hexafluoroniobates IV alcalins $M\text{Nb}_{1,25}\text{F}_6$

D. BIZOT,* J. CHASSAING, M. LEGRAS, M. B. DE BOURNONVILLE,
ET M. QUARTON

*Laboratoire de Cristallochimie du Solide, CNRS URA 1388, Université P. et
M. Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*

Received September 16, 1991

Synthesis of a new original family of alkaline hexafluoroniobates IV $M\text{Nb}_{1,25}\text{F}_6$, with $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, was carried out. These new compounds were found to be isostructural with the corresponding alkaline hexafluoroniobates $M\text{NbF}_6$. Because of the lack of single crystals, a structural determination was performed on a powder sample of $\text{NaNb}_{1,25}\text{F}_6$. It appears that the 0.25 Nb excess over NaNbF_6 is substituted at the $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ sites in place of 0.25Na^+ , which is then located at the $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ or $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ interstitial sites. The study of some physical properties, ionic conductivity and magnetic susceptibility, was carried out in relation to this original cationic distribution. © 1992 Academic Press, Inc.

Introduction

Par rapport aux éléments de la première période de transition, les éléments de la deuxième série ont motivé peu de travaux, notamment lorsqu'ils présentent une valence inusuelle au sein de leurs composés. Afin d'approfondir les connaissances dans ce domaine, nous avons synthétisé et étudié plusieurs fluorures de Nb IV et d'un élément alcalin (1, 2). Le présent travail constitue le prolongement de cette étude fondamentale. Il concerne la synthèse d'une nouvelle famille de composés fluorés du niobium IV dont la formulation originale $M^I\text{Nb}_{1,25}\text{F}_6$ a justifié ensuite une caractérisation structurale et physico-chimique, effectuée sur un

membre particulier de cette famille: $\text{NaNb}_{1,25}\text{F}_6$.

Techniques expérimentales

Les composés $M^I\text{Nb}_{1,25}\text{F}_6$ ($M^I = \text{alcalin}$) sont obtenus après réaction dans l'état solide entre les produits de départ NbF_4 et MF . Toutes les préparations sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'azote. Le mélange stœchiométrique $5 \text{NbF}_4 + 4 MF$ est finement broyé et homogénéisé, puis placé dans un tube scellé de cuivre qui est chauffé à 500°C pendant 8 jours. Les composés obtenus se présentent sous forme de poudres microcristallines noires. Leur sensibilité à l'hydrolyse est moindre que celle des fluorures de départ.

Les diffractogrammes X sont réalisés à 293 K avec la radiation $K\bar{\alpha}$ du cuivre. Les

* Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

TABLEAU I

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DES HEXAFLUORONIOMBATES $M\text{NbF}_6$ ET $M\text{Nb}_{1,25}\text{F}_6$

<i>M</i>	Système cristallin (groupe spatial)	Type structural	Paramètres cristallins	
			$M\text{NbF}_6$ (Ref.)	$M\text{Nb}_{1,25}\text{F}_6$
Li	Rhomb. ($R\bar{3}$) $Z = 1$	LiSbF_6	$a = 5,473 \text{ \AA}$ $\alpha = 58,09^\circ (7)$	$a = 5,456(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 58,21(15)^\circ$
Na	Cub. ($Fm\bar{3}m$) $Z = 4$	NaSbF_6	$a = 8,26 \text{ \AA} (7, 8)$	$a = 8,291(2) \text{ \AA}$
K	Quadrat. ($P4c2$) $Z = 2$	KNbF_6	$a = 5,18 \text{ \AA}$ $c = 10,05 \text{ \AA} (9)$	$a = 5,180(5) \text{ \AA}$ $c = 10,075(10) \text{ \AA}$
Rb	Rhomb. ($R\bar{3}$) $Z = 1$	KOsF_6	$a = 5,14 \text{ \AA}$ $\alpha = 96,4^\circ (7, 9)$	$a = 5,153(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 96,20(7)^\circ$
Cs	Rhomb. ($R\bar{3}$) $Z = 1$	KOsF_6	$a = 5,32 \text{ \AA}$ $\alpha = 95,8^\circ (7, 9)$	$a = 5,339(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 95,69(7)^\circ$

échantillons sont protégés de l'humidité par une mince feuille de béryllium (10^{-4} m) et mélangés avec du silicium servant d'étalon interne ($a = 5,4309 \text{ \AA}$).

Les paramètres cristallins ont été affinés selon la méthode des moindres carrés (3). Après correction des facteurs classiques (Lorentz, polarisation, absorption par la feuille de béryllium), les intensités diffractées ont permis l'étude structurale du fluorure $\text{NaNb}_{1,25}\text{F}_6$.

Ces valeurs ont été obtenues en prenant la moyenne des aires des pics de diffractogrammes X de plusieurs échantillons. L'affinement des positions atomiques par moindres carrés (4) a utilisé les facteurs de diffusion des espèces ioniques (5).

Les mesures électriques ont été effectuées de 293 à 700 K selon la méthode des impédances complexes (6). Les échantillons étaient des pastilles de poudre comprimées sous 500 MPa et dont les faces circulaires étaient recouvertes d'une laque de platine. Le champ imposé était de $0,5 \text{ V cm}^{-1}$ pour des fréquences de courant de 5 Hz à 10 MHz.

La susceptibilité magnétique a été mesurée de 4,2 K à 293 K selon la méthode de Faraday sur un échantillon (150 mg environ) contenu dans une nacelle de téflon. L'ab-

sence d'impuretés ferromagnétiques a été vérifiée par variation du champ imposé ($H_{\text{max}} = 9950 \text{ Oe}$) à 293 K.

Etude structurale

Les diffractogrammes X des composés $M\text{Nb}_{1,25}\text{F}_6$ sont analogues à ceux des composés $M\text{NbF}_6$ correspondants. Leur indexation par isotopie a permis de calculer les paramètres cristallins qui sont comparés dans le tableau I à ceux des hexafluoronio-bates V alcalins.

Chaque composé $M\text{Nb}_{1,25}\text{F}_6$ est donc isostructural de son homologue $M\text{NbF}_6$, il en diffère toutefois par l'insertion dans la maille cristalline de 0,25 Nb supplémentaire pour un groupement formulaire. Pour $\text{NaNb}_{1,25}\text{F}_6$, ($Z = 4$), cela correspond à un cation Nb^{4+} par maille. Dans ce cas particulier, des considérations stériques et électrostatiques ne militent pas en faveur d'ions Nb^{4+} interstitiels (fig. 1): le site tétraédrique en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, de rayon $1,66 \text{ \AA}$, est trop vaste ($r(\text{Nb}^{4+}) = 0,69 \text{ \AA}$) et celui en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ impose des fortes répulsions coulombiennes avec le cation Nb^{4+} situé à l'origine. Il importait donc de localiser les ions Nb^{4+} excédentaires et pour cela, en l'absence de monocristaux, une étude structurale de

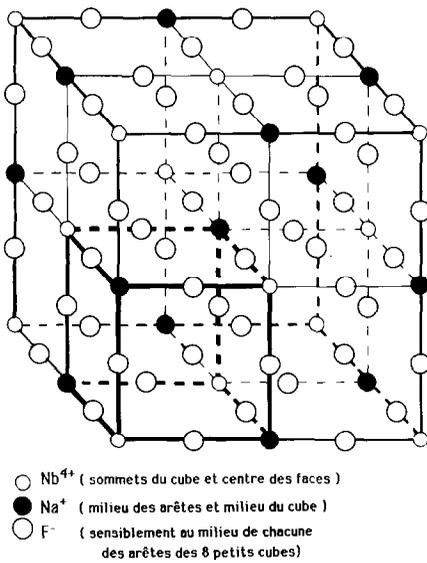


FIG. 1. Maille de NaNbF₆, type NaSbF₆ (*Fm3m*), surstructure de la maille ReO₃.

NaNb_{1,25}F₆ a été entreprise à partir des diffractogrammes X de poudre. Le Tableau II rassemble les données observées et calculées du diffractogramme X de NaNb_{1,25}F₆. Les intensités intégrées des neuf pics de diffraction non dégénérés ont permis le calcul des facteurs de structure F₀ correspondants. Ces facteurs, affectés de leur signe calculé à partir du modèle structural NaNbF₆ ont permis d'établir des sections de la densité électronique dans la maille de NaNb_{1,25}F₆. La densité électronique était calculée par rapport à une échelle imposé par les valeurs 0 (minimum de la densité électronique en $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, 0)$) et 10 (valeur sur le site de l'anion F⁻ = 10 électrons). Dans ces conditions, un maximum correspondant à environ 18 électrons apparaît en position 4b $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, site octaédrique normalement occupé par Na⁺ dans NaNbF₆. Ce résultat ne peut être que la conséquence d'une occupation mixte de ce site par les cations Na⁺ (10e⁻) et Nb⁴⁺ (37e⁻). Statistiquement, ce site de multiplicité 4 est donc occupé par $(1 - \alpha)$ Na⁺ et α Nb⁴⁺, avec $0 \leq \alpha \leq 0,25$. Pour $\alpha = 0,25$,

on obtient théoriquement 16,75 électrons par site 4b, valeur la plus proche du résultat expérimental. On retiendra donc une occupation du site 4b par un ion moyen $M^{7/4+} = (3\text{Na}^+ + \text{Nb}^{4+})/4$.

Il reste à placer un cation Na⁺ dans la maille cubique. L'absence de raies de surstructure conduit à une occupation statistique des sites interstitiels disponibles.

— Sites 8c $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, de rayon 1,66 Å, de coordination 4 tétraédrique.

— Sites 24d $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ de rayon 0,81 Å et de coordination 4 plan-carré. La densité électronique par site est alors comprise entre 0,31 e⁻ si Na⁺ occupe statistiquement les 32 sites, et 1,25 e⁻ si Na⁺ n'occupe que les 8 sites les plus vastes.

En raison du faible nombre de données expérimentales, la précision des séries de Fourier ne permet pas de mettre en évidence une répartition privilégiée des ions Na⁺ interstitiels.

Lors des affinements, les valeurs des facteurs de température isotropes étaient maintenues constantes, seule la coordonnée x du fluor était variable (Tableau III). Les valeurs finales des facteurs de reliabilité sont pra-

TABLEAU II
 DIFFRACTOGRAMMES OBSERVÉ ET CALCULÉ
 DE NaNb_{1,25}F₆

<i>d</i> _{obs} (Å)	<i>d</i> _{cal} (Å)	<i>hkl</i>	<i>I</i> _{obs}	<i>I</i> _{cal}	
				0,042 Na ⁺ dans $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$	0,125 Na ⁺ dans $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
4,775	4,7867	1 1 1	53,70	49,06	48,84
4,125	4,1454	2 0 0	100,00	103,94	99,39
2,929	2,9312	2 2 0	20,92	29,04	33,58
2,501	2,4998	3 1 1	10,85	6,31	6,32
2,072	2,0727	4 0 0	21,93	22,30	22,40
1,9028	1,9020	3 3 1	1,76	0,14	0,14
1,8533	1,8539	4 2 0	26,22	27,96	26,64
1,6928	1,6924	4 2 2	8,50	7,86	9,24
1,5956	1,5956	{ 3 3 3 5 1 1	{ 8,85 8,85	{ 0,09 7,69	{ 0,09 7,69
1,4654	1,4656	4 4 0	10,85	9,19	9,26

TABLEAU III
COORDONNÉES ATOMIQUES DANS $\text{NaNb}_{1,25}\text{F}_6$

Atome	Positions de Wyckoff	Coordonnées			B (Å^2)
		x	y	z	
Nb	4a	0	0	0	0,50
$M = (3\text{Na} + \text{Nb})/4$	4b	$\frac{1}{2}$	0	0	0,88
Na	$\beta/24$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	1,00
	ou $(1 - \beta)/24^a$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	
F	8c	0,203	0	0	2,00

^a $0 \leq \beta \leq 1$: coefficient de répartition du sodium entre les deux sites interstitiels.

tiquement indépendantes de la position du cation Na^+ interstitiel:

$$R_F = 0,082 \text{ et } R_B = 0,107 \text{ pour } 0,042 \text{ Na}^+ \text{ en } 24d$$

$$R_F = 0,086 \text{ et } R_B = 0,108 \text{ pour } 0,125 \text{ Na}^+ \text{ en } 8c.$$

On peut noter que la distance Nb-F = 1,68 Å, apparaît remarquablement courte si on la compare à la somme des rayons ioniques: 0,69 Å (Nb^{4+}) + 1,28 Å (F^-) = 1,97 Å (10).

Ce résultat doit être la conséquence de deux phénomènes:

—une certaine covalence de la liaison Nb-F induite par le pouvoir polarisant du cation Nb^{4+} ,

—et surtout un déplacement des anions F^- en dehors de l'arête de la maille cubique.

Ce dernier facteur a déjà été mis en cause à plusieurs reprises pour des fluorures dont l'arête de la maille cristalline est très inférieure à la somme des rayons des ions situés théoriquement sur cette arête (11). Les ions se positionnent alors hors de l'arête de façon indépendante les uns des autres, conduisant ainsi à une position moyenne très proche du cation voisin le plus polarisant.

La répartition originale des cations dans $\text{NaNb}_{1,25}\text{F}_6$ doit entraîner des propriétés

particulières. Pour le vérifier, nous avons étudié les propriétés électriques et magnétiques de ce composé.

Conductivité électrique

La structure relativement peu compacte de $\text{NaNb}_{1,25}\text{F}_6$ et la présence des cations Na^+ dans des sites interstitiels de faible coordination permettent d'envisager une certaine mobilité de ces ions alcalins, et donc l'existence d'une conductivité ionique notable.

La courbe $\text{Ln } \sigma T = f(1/T)$, (fig. 2) présente deux parties rectilignes: entre 293 et 420 K d'une part, entre 480 et 700 K d'autre part.

A haute température l'énergie d'activation E_a vaut 0,59 eV et la conductivité $\sigma_{573\text{K}} = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Ces valeurs sont caractéristiques d'une conductivité ionique correspondant vraisemblablement aux déplacements des ions Na^+ interstitiels.

La partie basse température doit correspondre à une conductivité électronique extrinsèque avec une énergie d'activation $E_a = 0,08 \text{ eV}$. Elle peut être due à la présence de Nb^V en très faible quantité, permettant ainsi une mobilité électronique par hopping selon $\text{Nb}^{4+} \rightarrow \text{Nb}^{5+}$.

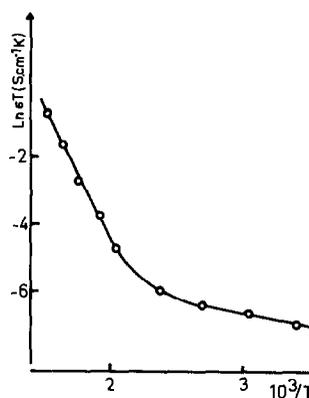


FIG. 2. Variation de $\text{Ln } \sigma T$ en fonction de $10^3/T$ pour $\text{NaNb}_{1,25}\text{F}_6$.

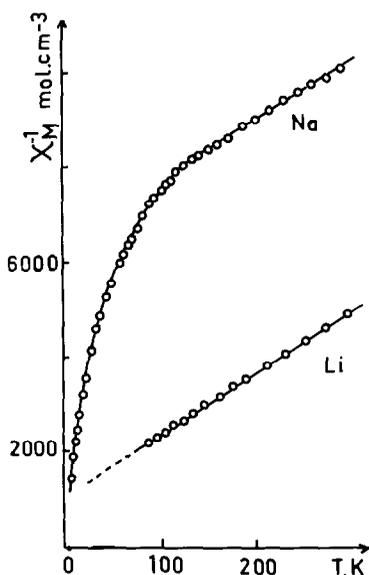


FIG. 3. Variation de la susceptibilité magnétique molaire réciproque χ_M^{-1} en fonction de la température pour $\text{LiNb}_{1,25}\text{F}_6$ et pour $\text{NaNb}_{1,25}\text{F}_6$.

Mesures magnétiques

La variation thermique de la susceptibilité magnétique molaire réciproque χ_M^{-1} de $\text{NaNb}_{1,25}\text{F}_6$ est représentée fig. 3 ainsi que, à titre de comparaison, celle de $\text{LiNb}_{1,25}\text{F}_6$ mesurée entre 77 et 293 K.

La loi de Curie Weiss est suivie dès 77 K pour $\text{LiNb}_{1,25}\text{F}_6$ et à partir de 140 K seulement pour $\text{NaNb}_{1,25}\text{F}_6$.

Le tableau IV regroupe les valeurs des principales grandeurs magnétiques de ces deux composés et de leurs homologues $M_2\text{NbF}_6$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$) (1). Les deux composés $\text{LiNb}_{1,25}\text{F}_6$ et $\text{NaNb}_{1,25}\text{F}_6$ présentent des valeurs de la susceptibilité χ_M et de μ_{eff} très inférieures à celles des hexafluoroniobates alcalins $M_2\text{NbF}_6$ d'une part, et des hexafluoroniobates alcalinoterreux MgNbF_6 et CaNbF_6 d'autre part (12).

Ce phénomène pourrait être la conséquence de la répartition particulière des ions Nb^{4+} dans les composés $M\text{Nb}_{1,25}\text{F}_6$. La

présence de cations Nb^{4+} en position $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ entraîne en effet des interactions $\text{Nb}^{4+}-\text{F}^{-}-\text{Nb}^{4+}$ par superéchange à 180° .

Ces interactions pourraient être antiferromagnétiques, en accord avec les études des propriétés magnétiques de NbF_4 et de NbOF_2 (13). Les structures de ces deux composés sont constituées par des enchaînements respectivement bi- et tridimensionnels d'octaèdres NbX_6 ($X = \text{F}, \text{O}$) qui ne partagent que des sommets, avec des angles $\text{Nb}-\text{X}-\text{Nb} = 180^\circ$, tout comme dans $\text{NaNb}_{1,25}\text{F}_6$.

Or ces deux composés, comparés à tous les fluorures paramagnétiques comportant du niobium IV, présentent une faible susceptibilité molaire: $\chi_M = 280 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ à 293 K.

Des mesures préliminaires effectuées sur $\text{KNb}_{1,25}\text{F}_6$, $\text{RbNb}_{1,25}\text{F}_6$ et $\text{CsNb}_{1,25}\text{F}_6$ conduisent également à des valeurs de χ_M et de μ_{eff} particulièrement faibles.

On peut donc penser que dans tous les hexafluoroniobates $M\text{Nb}_{1,25}\text{F}_6$, une part importante des atomes de niobium supplémentaires se substitue aux éléments alcalins situés au milieu de l'arête de la maille de type ReO_3 surstructuré.

Conclusion

Il est bien établi que la maille surstructurée de type ReO_3 , ou dérivée de ce type, présentée par les hexafluoroniobates V alcalins $M\text{NbF}_6$ permet l'insertion d'anions F^{-} conduisant aux composés $M^{\text{II}}\text{NbF}_7$ avec $M^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$ (14). Nos résultats montrent qu'il est également possible d'y insérer des cations avec réduction simultanée du niobium V en niobium IV jusqu'à $M^{\text{I}}\text{Nb}_{1,25}\text{F}_6$.

Chaque composé obtenu est isostructural de son homologue $M^{\text{I}}\text{NbF}_6$, tous étant de type ReO_3 surstructuré, ou dérivés de ce type. Toutefois l'étude structurale de $\text{NaNb}_{1,25}\text{F}_6$ montre que les cations supplé-

TABLEAU IV
DONNÉES MAGNÉTIQUES RELATIVES AUX COMPOSÉS $M_2\text{NbF}_6$ ET $M\text{Nb}_{1,25}\text{F}_6$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$)

Composé	$\chi_M (\times 10^6)$ non corrigée ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	$\chi_M (\times 10^6)$ corrigée ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	μ_{eff} (290 K)	C_M ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$)	θ
$\text{LiNb}_{1,25}\text{F}_6$	369,6 (85 K)	451,6 (85 K)	0,69(5)	0,078	- 83
	121,1 (290 K)	203,1 (290 K)			
Li_2NbF_6	5791 (290 K)	5863 (290 K)	1,215(5)	0,25	- 105
	559,9 (290 K)	636,9 (290 K)			
$\text{NaNb}_{1,25}\text{F}_6$	630,5 (4,2 K)	717,5 (4,2 K)	0,46(5)	0,09	- 622
	3,3 (290 K)	90,3 (290 K)			
Na_2NbF_6	28142 (4,2 K)	28236 (4,2 K)	1,295(5)	0,26	- 68
	631,2 (290 K)	716,5 (290 K)			

mentaires Nb^{4+} se substituent dans la maille à des ions sodium qui sont ainsi rejetés dans des sites interstitiels. Il en résulte une conductivité cationique notable caractérisée par une énergie d'activation $E_a = 0,59$ eV.

Cette répartition cationique originale peut être généralisée à tous les composés alcalins $M\text{Nb}_{1,25}\text{F}_6$. Elle résulte à la fois de la petite taille de l'ion Nb^{4+} qui tend à le placer en symétrie O_h , et de l'existence de couplages magnétiques par superéchange Nb-F-Nb qui stabilisent des trimères de niobium, Nb-F-Nb-F-Nb. Ces configurations entraînent des valeurs particulièrement faibles de la susceptibilité magnétique molaire.

Bibliographie

1. M. B. DE BOURNONVILLE, D. BIZOT, J. CHASSAING, ET M. QUARTON, *J. Solid State Chem.* **62**, 212 (1986).
2. J. CHASSAING, M. B. DE BOURNONVILLE, D. BIZOT, ET M. QUARTON, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 441 (1991).
3. D. E. WILLIAMS, *USAEC Report IS*, 1052 (1964).
4. C. C. PHAM, J. CHOISNET, ET B. RAVEAU, Bulletin de l'Académie Royale de Belgique (Classe des Sciences) 5ème série t. LXI p. 473 (1975).
5. J. A. IBERS ET W. C. HAMILTON "International Tables for X-ray Crystallography," Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974).
6. J. E. BAUERLE, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 2657 (1969).
7. R. D. W. KEMMITT, D. R. RUSSEL, ET D. W. A. SHARP, *J. Chem. Soc.*, 4408 (1963).
8. J. COX, *J. Chem. Soc.*, 876 (1956).
9. H. BODE ET H. VON DÖHREN, *Acta Crystallogr.* **11**, 80 (1958).
10. R. D. SHANON, *Acta Crystallogr. Sect. A: Cryst. Phys. Diffr. Theor. Gen. Crystallogr.* **32**, p. 751, (1976).
11. C. MONTEIL ET J. CHASSAING, *Rev. Chim. Miner.* **16**, 104 (1979).
12. J. CHASSAING, D. BIZOT, ET C. MONTEIL, *Rev. Chim. Miner.* **20**, 753 (1983).
13. V. FLEURETTE-DELOBBE, Thèse, Paris (1987).
14. D. BIZOT ET J. CHASSAING, *Rev. Chim. Miner.* **13**, 139 (1976).