



Sur une nouvelle famille de bronzes fluorés de vanadium de formule K_xVF_3

Christian Cros, Roselyne Feurer, Michel Pouchard, Paul Hagenmuller

► To cite this version:

Christian Cros, Roselyne Feurer, Michel Pouchard, Paul Hagenmuller. Sur une nouvelle famille de bronzes fluorés de vanadium de formule K_xVF_3 . *Revue de Chimie Minerale*, 1974, 11, pp.585-591. hal-00129358

HAL Id: hal-00129358

<https://hal.science/hal-00129358>

Submitted on 16 May 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Sur une nouvelle famille de bronzes fluorés de vanadium de formule K_xVF_3

par

Christian CROS, Roselyne FEURER, Michel POUCHARD
et Paul HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence.

RÉSUMÉ. — Étude d'une série inédite de « bronzes fluorés » de formule K_xVF_3 dans laquelle le vanadium est simultanément aux degrés d'oxydation + II et + III. Détermination des domaines d'existence de deux phases de structures proches de celles des bronzes oxygénés de tungstène K_xWO_3 hexagonaux et quadratiques. Une grande analogie apparaît avec les systèmes K_xCrF_3 et surtout K_xFeF_3 antérieurement étudiés au laboratoire.

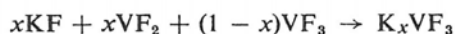
SUMMARY. — A new series of vanadium fluorobronzes with a K_xVF_3 formula containing simultaneously vanadium + II and + III has been investigated. The existence ranges of a hexagonal and a tetragonal phases with Magnéli type tungsten bronze structures have been determined. A great analogy appears with the K_xCrF_3 and K_xFeF_3 systems previously studied.

Les bronzes oxygénés de formule M_xWO_3 ($M = Na, K, Rb, Cs$), dans lesquels le tungstène comporte un degré d'oxydation moyen intermédiaire entre + V et + VI, sont connus depuis longtemps. Les travaux concernant tant les structures que les propriétés physiques et chimiques [1] à [5]. Les premiers bronzes fluorés de potassium K_xFeF_3 ont été préparés au laboratoire par R. de Pape [6]; leur étude a ensuite été étendue à d'autres systèmes de formule M_xFeF_3 ($M = Na, Rb, Cs, Tl$) et M_xCrF_3 ($M = K, Rb, Cs$) [7], [8].

Ce travail porte sur une série inédite de composés K_xVF_3 dans laquelle le vanadium est présent à la fois aux degrés d'oxydation + II et + III.

Étude expérimentale.

La synthèse des phases K_xVF_3 a été effectuée à partir de mélanges stœchiométriques des fluorures KF , VF_2 et VF_3 :



Pour des valeurs croissantes de x , on passe du binaire VF_3 au ternaire KVF_3 dans lequel le vanadium est au seul degré d'oxydation + II.

Le trifluorure de vanadium VF_3 cristallise dans le système rhomboédrique avec la symétrie $R\bar{3}c$ ($a = 5,373 \text{ \AA}$, $\alpha = 57,52^\circ$); sa structure s'apparente à celle de ReO_3 [9], [10]. Le composé KVF_3 mis en évidence par M. W. Shafer est caractérisé par une structure de type pérovskite ($a = 4,10 \text{ \AA}$), mais n'a jamais pu être préparé pur [11].

Le difluorure de vanadium VF_2 est préparé selon une méthode que nous avons mise au point par fluoration ménagée du dichlorure VCl_2 par le fluorure d'hydrogène. Ce même dichlorure VCl_2 nous a également permis d'obtenir dans d'autres conditions le trifluorure VF_3 [12]. Le fluorure de potassium KF est un produit commercial.

La pureté des produits de départ a été vérifiée par une étude analytique. Les fluorures de vanadium VF_2 et VF_3 ont été dissous en milieu perchlorique à chaud; le fluor est dosé volumétriquement par précipitation du fluorure de thorium ThF_4 après séparation par distillation sous forme de H_2SiF_6 , selon la méthode de Willard et Winter [13]. Le taux de vanadium est déterminé par oxydo-réduction. Dans KF , le potassium est dosé par spectrophotométrie de flamme.

Tous les produits de départ étant hygroscopiques, ils sont préalablement séchés sous vide avant d'être manipulés et pesés en boîte sèche. La réaction elle-même est effectuée à l'intérieur de petits tubes d'or scellés sous atmosphère d'argon. Une température de 700°C et une durée de chauffe de 20 h ont été adoptées. En fin de réaction, le produit peut subir une trempe brutale ou, au contraire, être lentement refroidi. Le mode de refroidissement utilisé s'est avéré sans influence notable sur la nature et l'étendue des domaines d'homogénéité observés. Après réaction, nous n'avons décelé aucune attaque des tubes d'or.

Résultats obtenus.

Les résultats obtenus pour les valeurs de x comprises entre 0 et 1 sont résumés à la figure 1. Il apparaît essentiellement deux domaines monophasés α et β et trois domaines biphasés $VF_3 + \alpha$, $\alpha + \beta$ et $\beta + KVF_3$. A proximité de la composition limite KVF_3 , il se produit une dismutation partielle en K_3VF_6 et en vanadium métallique.

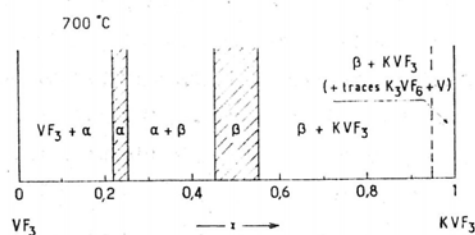


Fig. 1.

LA PHASE $K_xVF_3 \alpha$

Elle est caractérisée par un domaine d'existence relativement étroit ($0,22 \leq x \leq 0,25$). Une étude radiocristallographique montre qu'il existe une grande analogie entre son spectre Debye-Scherrer et celui du bronze oxygéné hexagonal $K_{0,27}WO_3 \alpha$, mais aussi avec ceux des bronzes fluorés $K_{0,22}CrF_3 \alpha$ et $K_{0,25}FeF_3 \alpha$. Les paramètres déterminés pour $K_xVF_3 \alpha$ ne varient pas de façon appréciable avec x et sont voisins de ceux des phases homologues du chrome et surtout du fer (tableau I). La masse spécifique mesurée pour $K_{0,25}VF_3 \alpha$ ($\rho_{obs} = 3,24 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$) implique un nombre de motifs par maille égal à 6 ($\rho_{calc} = 3,281 \text{ g/cm}^3$).

TABLEAU I

	$a (\text{\AA})$	$c (\text{\AA})$	ρ_{obs} (g/cm^3)	ρ_{calc} (g/cm^3)
$K_{0,25}VF_3$	$7,41 \pm 0,01$	$7,51 \pm 0,01$	$3,24 \pm 0,05$	3,281
$K_{0,22}CrF_3$	$7,287 \pm 0,004$	$7,365 \pm 0,004$	$3,40 \pm 0,04$	3,460
$K_{0,25}FeF_3$	$7,385 \pm 0,005$	$7,510 \pm 0,007$	$3,43 \pm 0,01$	3,445
$K_{0,27}WO_3$	7,40	7,56	6,70	6,820

Les données concernant le spectre de poudre de $K_{0,25}VF_3 \alpha$ sont reproduites au tableau II (anticathode de cuivre, chambre Debye-Scherrer de 360 mm, intensités mesurées sur diffractogramme).

TABLEAU II

$d_{obs} (\text{\AA})$	$d_{calc} (\text{\AA})$	I_{obs}	hkl	$d_{obs} (\text{\AA})$	$d_{calc} (\text{\AA})$	I_{obs}	hkl
6,39	6,4167	54	$10\bar{1}0$	1,8032	1,8039	5	$10\bar{1}4$
3,755	3,7605	100	0002	1,7762	1,7784	3	$31\bar{4}0$
3,675	3,7010	17	$11\bar{2}0$	1,6759	1,6763	4	$11\bar{2}4$
3,241	3,2433	30	$10\bar{1}2$	1,6598	1,6609	10	$22\bar{4}2$
3,204	3,2062	99	$20\bar{2}0$	1,6221	1,6219	17	$20\bar{2}4$
2,631	2,6390	13	$11\bar{2}2$	1,6034	1,6078	11	$31\bar{4}2$
2,438	$\left\{ \begin{array}{l} 2,4396 \\ 2,4235 \end{array} \right.$	8	$\left\{ \begin{array}{l} 20\bar{2}2 \\ 21\bar{3}0 \end{array} \right.$	1,4737	1,4748	7	$40\bar{4}2$
				1,4100	1,4116	2	$30\bar{3}4$
2,332	2,3348	8	$10\bar{1}3$	1,3708	1,3702	6	$32\bar{5}2$
2,302	2,3064	7	$21\bar{3}1$	1,3196	1,3191	8	$22\bar{4}4$
2,135	2,1377	5	$30\bar{3}0$	1,2937	1,2919	3	$31\bar{4}4$
2,075	2,0758	4	$11\bar{2}3$	1,2709	1,2827	3	$50\bar{5}0$
1,8781	1,8798	15	0004	1,2230	1,2218	3	$41\bar{5}3$
1,8530	$\left\{ \begin{array}{l} 1,8581 \\ 1,8515 \end{array} \right.$	25	$\left\{ \begin{array}{l} 30\bar{3}2 \\ 22\bar{4}0 \end{array} \right.$	1,1682	$\left\{ \begin{array}{l} 1,1727 \\ 1,1672 \end{array} \right.$	4	$\left\{ \begin{array}{l} 33\bar{6}2 \\ 22\bar{4}5 \end{array} \right.$

Comme pour les phases $K_xCrF_3 \alpha$ et $K_xFeF_3 \alpha$ l'examen des extinctions systématiques relevées dans le spectre de K_xVF_3 semble exclure le groupe d'espace retenu par A. Magnéli pour $K_{0,27}WO_3$ (D_{6h}^3-C6/mcm). On observe, en effet, la présence de quelques raies peu intenses d'indices $h0\bar{h}l$ correspondant à l impair, qui impliquent un abaissement de symétrie dû vraisemblablement à une disposition moins régulière des octaèdres fluorés.

La figure 2 représente la structure idéalisée du bronze $K_xVF_3 \alpha$. Cette dernière est caractérisée par la présence d'octaèdres dont les atomes de fluor occupent les sommets et les atomes de vanadium le centre. Ces octaèdres qui sont liés par leurs sommets forment des couches perpendiculairement à l'axe c . Ils sont disposés de façon à laisser apparaître des tunnels de section triangulaire ou hexagonale. Les atomes de potassium relativement volumineux occupent des sites de section hexagonale avec la coordinnence 18. Si toutes ces lacunes étaient occupées, on aboutirait à la formule $K_{0,33}VF_3$; la limite supérieure observée pour $K_xVF_3 \alpha$ ($x = 0,25$) est donc inférieure à la valeur théorique.

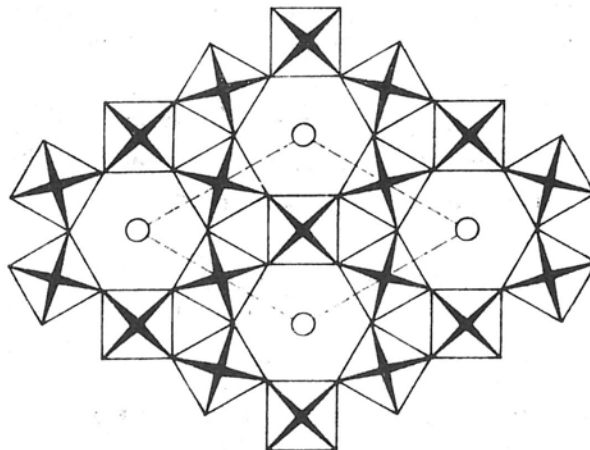


Fig. 2. — Structure d'un bronze hexagonal (projection sur le plan $hk0$).

LA PHASE $K_xVF_3 \beta$

Elle est caractérisée par un domaine d'existence plus large ($0,45 \leq x \leq 0,55$). Une étude par diffraction X montre que son spectre Debye-Scherrer est semblable à celui du bronze oxygéné quadratique $K_{0,57}WO_3 \beta$ et du bronze fluoré $K_{0,50}FeF_3 \beta$. Les paramètres a et c de la maille élémentaire de $K_xVF_3 \beta$ varient de façon sensible avec x . A composition égale, une grande analogie est à nouveau observée avec la phase homologue du système K_xFeF_3

serait $K_{0,60}VF_3$. La limite supérieure observée pour $K_xVF_3 \beta$ ($x = 0,55$) est légèrement inférieure à cette composition théorique.

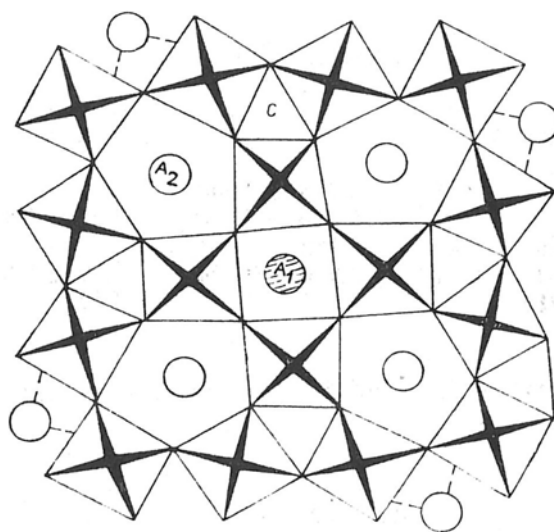


Fig. 3. — Structure d'un bronze quadratique (projection sur le plan $hk0$).

LA PHASE KVF_3

Pour des valeurs de x proches de 1, les résultats observés se compliquent quelque peu. L'analyse radiocristallographique du produit obtenu pour $x = 1$ montre, en effet, qu'il apparaît, en plus du spectre de la phase cubique KVF_3 de type pérovskite, des raies de faible intensité, correspondant au composé K_3VF_6 [14]. La formation de cette phase dans laquelle le vanadium est au degré d'oxydation + III semble résulter, comme l'a montré M. W. Shafer, d'une dismutation partielle du difluorure VF_2 selon la réaction $3VF_2 \rightarrow 2VF_3 + V$. Ce phénomène qui semble favorisé par la présence d'un excès de KF en raison de la stabilité de K_3VF_6 ne se manifeste que pour $x \geq 0,95$. Dans nos conditions expérimentales, son importance est d'ailleurs limitée : le rapport des intensités des raies les plus fortes de K_3VF_6 et de KVF_3 est maximal pour $x = 1$; il est alors de l'ordre de 7 %. Pour $0,95 \leq x < 1$, il semble donc que le produit de réaction soit constitué en majeure partie, outre la phase β limite, de KVF_3 , auquel s'ajoutent des traces de K_3VF_6 et sans doute de vanadium métallique indiscernable aux rayons X.

La détermination du paramètre a de la maille élémentaire du composé KVF_3 dans les produits correspondant à $x = 0,90, 0,95$ et 1 ne laisse apparaître aucune variation appréciable avec x ($a = 4,132 \pm 0,001$ Å),

(tableau III). La masse spécifique observée pour $K_{0,50}VF_3 \beta$ ($\rho_{\text{obs}} = 3,35 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$) implique dix motifs par maille ($\rho_{\text{calc}} = 3,387 \text{ g/cm}^3$).

TABLEAU III

	a (Å)	c (Å)	ρ_{obs} (g/cm ³)	ρ_{calc} (g/cm ³)
$K_{0,45}VF_3$	$12,58 \pm 0,01$	$3,915 \pm 0,005$	—	3,363
$K_{0,50}VF_3$	$12,61 \pm 0,01$	$3,930 \pm 0,010$	$3,35 \pm 0,05$	3,387
$K_{0,55}VF_3$	$12,66 \pm 0,01$	$3,995 \pm 0,005$	—	3,356
$K_{0,50}FeF_3$	$12,60 \pm 0,01$	$3,936 \pm 0,004$	$3,49 \pm 0,02$	3,517
$K_{0,475}WO_3$	12,285	3,833	7,10	7,19

Les données concernant le spectre de poudre de $K_{0,45}VF_3 \beta$ sont rassemblées au tableau IV.

TABLEAU IV

d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}	hkl	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}	hkl
8,99	8,8993	8	1 1 0	2,157	2,1572	24	5 3 0
5,62	5,6264	10	2 1 0	1,9866	1,9890	35	6 2 0
4,44	4,4450	10	2 2 0	1,9523	1,9587	53	0 0 2
3,983	3,9776	70	3 1 0	1,8745	1,8751	32	6 3 0
3,893	3,9171	100	0 0 1	1,7770	1,7789	58	7 1 0 - 5 5 0
3,483	3,4890	78	3 2 0	1,7539	1,7562	31	5 4 1
3,206	3,2147	75	2 1 1	1,7054	1,7083	15	3 2 2
3,145	3,1452	27	4 0 0	1,6894	1,6914	12	6 3 1
3,048	3,0505	97	4 1 0	1,6461	1,6487	24	4 1 2
2,963	2,9640	20	3 3 0	1,6195	1,6198	29	7 1 1 - 5 5 1
2,933	2,9402	35	2 2 1	1,5711	1,5722	10	8 0 0
2,782	2,7922	96	3 1 1	1,4731	1,4723	15	8 3 0
2,603	2,6050	20	3 2 1	1,4490	1,4495	10	8 1 1
2,335	2,3354	14	5 2 0		1,4505		5 3 2
2,285	2,2868	11	4 2 1	1,3942	1,3976	10	9 0 0

La comparaison des indices des raies observées dans les spectres X du bronze oxygéné $K_{0,57}WO_3 \beta$ et du bronze fluoré $K_{0,45}VF_3 \beta$ semble indiquer que ces deux composés possèdent le même groupe d'espace $P4/mbm$ (D_{4h}^5).

La structure de la phase $K_xVF_3 \beta$ est représentée à la figure 3. Elle peut être décrite comme formée par un assemblage d'octaèdres de fluor liés par leurs sommets et agencés de façon à laisser apparaître des tunnels de section triangulaire, carrée et pentagonale. A ces tunnels correspondent des sites de coordinences respectivement égales à 9, 12 et 15 qui sont notés C, A_1 et A_2 sur la figure. Seuls les sites A_1 et A_2 peuvent être occupés par des atomes de potassium. Si tous ces sites étaient remplis, la formule limite

ce qui semble exclure un domaine d'existence. Dans les séries K_xCrF_3 et K_xFeF_3 , on a signalé en revanche la formation de phases lacunaires de type pérovskite $K_xCrF_3 \gamma$ ($0,90 \leq x \leq 1$) et $K_xFeF_3 \gamma$ ($0,95 \leq x \leq 1$), dont les paramètres a varient de façon sensible avec x .

Les phases K_xVF_3 se présentent sous forme de poudres microcristallines de couleur brune. Elles sont peu sensibles à la vapeur d'eau atmosphérique. Elles sont caractérisées, comme leurs homologues du chrome et du fer, mais contrairement aux bronzes oxygénés du tungstène de même formulation, par une résistivité électrique élevée. On peut donc dire que le vanadium s'y présente simultanément aux degrés d'oxydation + II et + III. Le caractère isolant résulte sans doute à la fois du caractère électronégatif du fluor et de la faible extension des orbitales $3d$ du vanadium.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. D. WADSLEY, *Non-Stoichiometric Compounds*, Ed. by L. Mandelcorn, Academic Press, New York, 1964, chap. III, p. 98.
- [2] G. HAEGG, *Z. physik. Chem.*, t. 29B, 1935, p. 192.
- [3] A. MAGNÉLI, *Arkiv Kemi*, t. 1, n° 24, 1949, p. 213.
- [4] A. MAGNÉLI, *Acta Chem. Scand.*, t. 7, 1953, p. 315.
- [5] P. HAGENMULLER, *Progress in Solid State Chemistry*, Ed. by H. Reiss, Pergamon Press, vol. 5, 1971, p. 71.
- [6] R. DE PAPE, *C. R. Acad. Sc.*, t. 260, 1965, p. 4527.
- [7] A. TRESSAUD, *Thèse*, Bordeaux, 1969.
- [8] D. DUMORA, *Thèse*, Bordeaux, 1971.
- [9] K. H. JACK et V. GUTMANN, *Acta Cryst.*, t. 4, 1951, p. 246.
- [10] R. W. G. WYCKOFF, *Crystal Structures*, Interscience Publishers, Second Ed., vol. 2, 1967.
- [11] M. W. SHAFER, *Mat. Res. Bull.*, t. 4, 1969, p. 905.
- [12] G. BRAUER, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1954.
- [13] G. CHARLOT, *Les Méthodes de la Chimie Analytique*, Éd. Masson, Paris, 1961.
- [14] J.-C. CRETENET, *Rev. Chim. Min.*, t. 10, 1973, p. 399.