

N° 406. — Le système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{BiF}_3$,

par M^{lle} Antoinette MORELL, Bernard TANGUY et Josik PORTIER.

(Service de chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S.,
351, cours de la Libération, 33-Talence.)

(Manuscrit reçu le 5.3.71.)

L'étude du système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{BiF}_3$ à 670 °C a permis de mettre en évidence une série de phases de composition $\text{BiO}_{x-2} \text{F}_{3-2x}$:

- une phase α de structure tysonite pour $0 < x \leq 0,15$;
- une phase β de structure fluorine pour $0,41 \leq x \leq 0,62$;
- une phase β' orthorhombique dérivée de la phase β pour $0,62 < x \leq 0,74$;
- une phase BiOF de structure PbFCl pour $x = 1$;
- une phase γ de symétrie hexagonale pour $1,11 \leq x \leq 1,20$.

Le composé appelé par de nombreux auteurs $\text{BiF}_3\alpha$ n'est pas en fait un fluorure, mais un oxyfluorure, variété métastable d'une phase de type β' .

Au cours des dernières années de nombreuses études ont été consacrées aux systèmes $\text{T}_2\text{O}_3 - \text{TF}_3$ (T = terres rares, Y). Une revue complète de ces travaux a été donnée par BEVAN, BRAUER *et al.* (1). Les composés du bismuth ont souvent des structures voisines de celles des composés des terres rares. Or le système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{BiF}_3$ n'a pas subi d'investigations aussi poussées. Par ailleurs, des résultats contradictoires avaient été publiés sur la structure de BiF_3 lui-même. Nous avons ainsi été amenés à entreprendre une étude complète de ce système.

Travaux antérieurs.

HASSEL et NILSEN signalaient la préparation du fluorure BiF_3 qu'ils précipitaient à partir d'une solution de fluorure de sodium à laquelle ils ajoutaient une solution d'un sel de bismuth (2). Ce travail a été confirmé par HUND et FRICKE (3). Les auteurs précédents attribuaient au composé obtenu une structure de symétrie cubique résultant du remplissage par le fluor de tous les sites anioniques de coordinence six au sein d'une maille de type fluorine. AURIVILLIUS démentait les travaux précédents et montrait que le composé cubique obtenu était en fait un oxyfluorure dont il ne précisait d'ailleurs pas la composition (4).

AURIVILLIUS préparait le trifluorure par action d'une solution d'acide fluorhydrique sur Bi_2O_3 et en déterminait sa structure (4). Ses résultats concordaient avec ceux de ZACHARIASEN, qui l'avait également étudié (5) : BiF_3 possède une symétrie orthorhombique. Il est isotype de YF_3 .

ZACHARIASEN signalait également l'existence des oxyfluorures Bi_2OF_4 , $\text{Bi}_4\text{O}_3\text{F}_6$, BiOF et $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{F}_2$ sans qu'en soit d'ailleurs précisé le mode de préparation (5). Bi_2OF_4 , dont la symétrie serait rhomboédrique, posséderait une structure voisine de la fluorine. BiOF serait quadratique, de type PbFCl (6). ZACHARIASEN n'a pas établi la structure des deux autres oxyfluorures.

AURIVILLIUS, étudiant l'hydrolyse de BiF_3 , a mis en évidence plusieurs phases oxyfluorées dont il ne précisait pas toutefois les limites de composition (4) :

- une phase α , qui correspond en particulier à la formulation $\text{BiO}_{0,1}\text{F}_{2,8}$. Sa structure est étroitement liée à celle de la tysonite,
- une phase β , plus riche en oxygène que la phase α , elle est cubique à faces centrées,
- BiOF , dont l'auteur a confirmé l'isotypie avec PbFCl ,
- deux phases γ et δ . La phase γ serait pseudo-cubique, la phase δ monoclinique.

Méthodes expérimentales.

Le fluorure BiF_3 a été préparé par action de l'acide fluorhydrique à 40 % sur Bi_2O_3 en creuset de platine. Le produit obtenu après évaporation de la phase liquide était chauffé quelques heures à 200 °C sous courant de gaz fluorhydrique afin d'éliminer d'éventuelles traces d'eau. Le résidu correspond bien à la phase de type YF_3 signalée par ZACHARIASEN et AURIVILLIUS. L'analyse chimique utilisant la complexométrie pour le dosage du bismuth et la réduction silicique mise au point au laboratoire pour le dosage du fluor (7) confirme bien la formule BiF_3 .

	Obs. %	Calc. %
Bi	78,1	78,57
F	21,4	21,43

L'oxyde Bi_2O_3 utilisé était un produit commercial.

Les réactions ont été réalisées en tubes d'or scellés sous argon. Ceux-ci étaient portés pendant 15 h à 670 °C, puis trempés. Le choix de cette température était dicté par notre désir de comparer les résultats obtenus à ceux d'AURIVILLIUS qui effectuait l'hydrolyse de BiF_3 à 670 °C.

Les produits de réaction étaient ensuite étudiés à l'aide d'un diffractomètre à compteur utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$.

Résultats.

Les phases obtenues possèdent la formule générale $\text{BiO}_{x-2}\text{F}_{3-2x}$ ($0 \leq x \leq 1,50$) :

— $x = 0$: on obtient BiF_3 de symétrie orthorhombique précédemment décrit,

— $0 < x \leq 0,15$. Une phase de type tysonite, qui s'indexe dans le système hexagonal, apparaît. La phase de composition $\text{BiO}_{0,14}\text{F}_{2,72}$ ($x = 0,14$) comporte les paramètres $a = 4,075 \pm 0,005$ Å, $c = 7,246 \pm 0,005$ Å.

Nous appellerons cette phase α , conformément à la notation d'AURIVILLIUS (tableau I).

— $0,15 < x < 0,41$: un domaine biphasé apparaît. A côté de la phase α précédente, on observe une phase qui s'indexe dans le système cubique. Nous appellerons cette phase β .

TABLEAU I

BiO _{0,14} F _{1,72} (phase α)			
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs.} (Å)	<i>d</i> _{calc.} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
0 0 2	3,623	3,625	36
1 0 0	3,524	3,529	26
1 0 1	3,172	3,173	100
1 0 2	2,526	2,527	9
1 1 0	2,047	2,038	25
1 0 3	1,995	1,994	40
0 0 4	1,815	1,812	7
1 1 2	1,776	1,775	30
2 0 1	1,714	1,715	14

— $0,41 \leq x \leq 0,62$: la phase β précédente subsiste seule. Sa structure est de type CaF₂. Pour la composition BiO_{0,51}F_{1,98} ($x = 0,51$) le paramètre prend la valeur $a = 5,848 \pm 0,005$ Å (tableau II).

TABLEAU II

BiO _{0,51} F _{1,98} (phase β)			
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs.} (Å)	<i>d</i> _{calc.} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
1 1 1	3,375	3,376	100
2 0 0	2,921	2,924	45
2 2 0	2,068	2,068	65
3 1 1	1,764	1,763	54
2 2 2	1,691	1,688	7

— $0,62 < x \leq 0,74$: nous observerons une seule phase β' , qui s'indexe dans le système orthorhombique. La phase de composition BiO_{0,67}F_{1,66} ($x = 0,67$) comporte les paramètres : $a = 5,522 \pm 0,005$ Å, $b = 6,096 \pm 0,005$ Å, $c = 5,709 \pm 0,005$ Å, dérivés de ceux de la phase β (tableau III). Une mesure de densité conduit à la valeur $d_{\text{exp}} = 8,68 \pm 0,05$ ($d_{\text{calc}} = 8,75$), qui implique quatre motifs par maille.

TABLEAU III

BiO _{0,67} F _{1,66} (phase β')			
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs.} (Å)	<i>d</i> _{calc.} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
1 1 1	3,348	3,327	100
0 0 2	3,045	3,048	12
2 0 0	2,891	2,854	27
0 2 0	2,760	2,761	9
0 2 2	2,092	2,083	23
2 2 0	2,047	2,046	23
2 0 2	1,995	1,984	10
1 3 1	1,810	1,809	15
1 1 3	1,744	1,725	32
3 1 1	1,686	1,682	14
2 2 2	1,670	1,663	18

— $0,74 < x < 1$: un second domaine biphasé apparaît. La phase orthorhombique précédente coexiste avec l'oxyfluorure de bismuth BiOF, qui est quadratique.

— $x = 1$: BiOF ne possède pas de domaine d'existence.

— $1 < x < 1,11$: ce domaine est également biphasé. On observe BiOF, ainsi qu'une phase nouvelle analogue à celle appelée γ par AURIVILLIUS. Nous avons pu l'indexer dans le système hexagonal.

— $1,11 \leq x \leq 1,20$: la phase γ précédente subsiste seule. La phase de composition BiO_{1,18}F_{0,64} ($x = 1,18$) comporte les paramètres :

$a = 4,14 \pm 0,01$ Å, $c = 20,70 \pm 0,001$ Å (tableau IV).

TABLEAU IV

BiO _{1,16} F _{0,64} (phase γ)			
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs.} (Å)	<i>d</i> _{calc.} (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
1 0 1	3,544	3,537	22
1 0 2	3,373	3,391	100
1 0 3	3,140	3,184	95
1 0 4	2,864	2,957	40
1 0 6	2,604	2,580	14
0 0 9	2,318	2,300	8
0 1 8	2,101	2,101	19
1 1 0	2,078	2,070	36
1 1 3	1,971	1,982	37
0 2 1	1,805	1,791	11
2 0 2	1,776	1,767	10
0 0 12	1,733	1,725	44

Une mesure de densité conduit à la valeur $d_{\text{exp}} = 8,34 \pm 0,05$, qui implique douze motifs par maille ($d_{\text{calc}} = 8,49$).

— $1,20 < x < 1,50$: la phase γ coexiste avec Bi₂O₃ monoclinique.

Les résultats obtenus sont schématisés à la figure 1.

670 °C

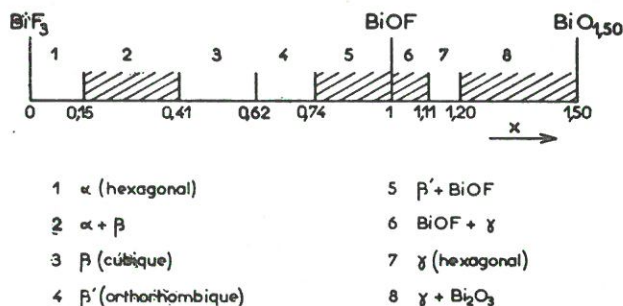


Fig. 1.

Il nous a semblé intéressant de déterminer la composition de la phase obtenue par HASSEL et NILSEN et que ces auteurs considéraient comme étant le trifluorure BiF₃. Nous avons utilisé la méthode de préparation des auteurs précédents : addition à une solution saturée de NaF d'une solution de nitrate de bismuth dissous en milieu acétique concentré et chaud. Le précipité blanc obtenu était lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis séché à l'étuve à 90 °C. L'analyse radiocristallographique a montré qu'il s'agissait effectivement d'une phase cubique de type fluorine ($a = 5,838 \pm 0,004$ Å), qui se transforme irréversiblement en une variété orthorhombique à 580 °C, identique à la phase β' ($a = 5,504 \pm 0,008$ Å, $b = 6,070 \pm 0,008$ Å, $c = 5,764 \pm 0,005$ Å). Les paramètres observés, comparés à ceux obtenus lors de l'étude du système Bi₂O₃ — BiF₃, permettent de lui attribuer la formule BiO_{0,65}F_{1,70}. Les résultats de l'analyse chimique obtenus par les méthodes décrites précédemment, confirment cette formulation, à la précision des dosages près.

	Obs. %	Calc. %
Bi	83,2	83,05
F	13,2	12,85
O	3,6	4,10

Conclusions.

Nos résultats sont donc en accord avec les conclusions d'AURIVILLIUS pour les phases α , β et γ , dont nous avons déterminé les domaines d'existence et précisé les données radiocristallographiques ainsi que pour BiOF. Mais nous avons mis en évidence une phase β' inédite, apparentée à la phase β , qu'il n'avait pas signalée; nous n'avons pas observé de phase δ .

Notre étude montre aussi que la phase préparée par HASSEL et NILSSEN et appelée « BiF₃ α » dans de nombreux ouvrages n'est pas en fait un fluorure, mais un oxyfluorure qui se place dans le domaine de composition de la phase β' .

Le système Bi₂O₃ — BiF₃ présente certaines analogies avec les systèmes T₂O₃ — TF₃ (1), analogies qui résultent de la taille comparable des rayons ioniques du bismuth

et de certaines terres rares. Comme pour ces dernières, on observe des phases dérivées de la structure fluorine. Les oxyfluorures BiOF et TOF possèdent cependant des structures très différentes: les composés des terres rares possèdent des structures dans lesquelles l'oxygène et le fluor peuvent être ordonnés ou distribués statistiquement, mais qui correspondent toujours à la coordinence 8 de la terre rare (8); en revanche, dans BiOF, de structure PbFCl, Bi³⁺ possède une coordinence 9. Cette différence provient probablement de l'existence pour le bismuth d'un doublet 6s² non engagé.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) G. BEVAN J. M. BRAUER, R. S. CAMERON A. W. MANN et U. ROETHER, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1968, **4**, 241.
- (2) O. HASSEL et S. NILSSEN, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1929, **181**, 172.
- (3) F. HUND et R. FRICKE, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1949, **258**, 198.
- (4) B. AURIVILLIUS, *Acta chem. scand.*, 1955, **9**, 1206.
- (5) W. H. ZACHARIASEN, U.S. Atomic Energy Commission, Argonne National Laboratory, Report ANL 4400, January 1950.
- (6) B. AURIVILLIUS, *Acta chem. scand.*, 1964, **18**, 1823.
- (7) J. PORTIER et J. ROUX, *Rev. Chim. Anal.*, 1968, **50**, 390.
- (8) W. H. ZACHARIASEN, *Acta crystallogr.*, 1951, **4**, 231.