

POLYMORPHISME DU PENTAFLUOROTELLURATE (IV) DE THALLIUM TlTeF_5
(Polymorphism of Thallium Pentafluorotellurate (IV) TlTeF_5)

Michel Diot⁺, Rachad El Mail⁺, Jean-Pierre Bastide⁺ et Nguyen-Ba-Chanh⁺⁺

⁺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

⁺⁺Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline
Université de Bordeaux I - Faculté des Sciences
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

(Received January 19, 1988; Refereed)

ABSTRACT :

A calorimetry study of thallium pentafluorotellurate (IV) indicates a reversible phase transition near 192 K. Powder diffraction analysis has been performed for the high and low-temperature forms. Structural data are :

-form I (298 K) : monoclinic system ; $a = 14,099 \text{ \AA}$, $b = 6,510 \text{ \AA}$
 $c = 11,864 \text{ \AA}$, $\beta = 91,03^\circ$.

-form II (123 K) : monoclinic system ; $a = 14,218 \text{ \AA}$,
 $b = 8,825 \text{ \AA}$, $c = 8,559 \text{ \AA}$, $\beta = 91,2^\circ$

These results are discussed comparatively to the thermodynamic characteristics of the I \rightarrow II transition.

MATERIALS INDEX : fluorotellurates, thallium

Le pentafluorotellurate (IV) de thallium TlTeF_5 a été décrit pour la première fois par Jumas et coll. [1], qui ont proposé une structure cristalline monoclinique (P2₁/n) avec les paramètres $a = 8,236 \text{ \AA}$, $b = 13,72 \text{ \AA}$, $c = 9,140 \text{ \AA}$, $\beta = 104,78^\circ$ ($\rho_{\text{calc.}} = 5,68$ pour $Z = 8$).

Dans le cadre d'une étude consacrée à la préparation et à la caractérisation de fluorotellurates de métaux monovalents [2][3][4], l'un d'entre nous a repris l'élaboration du dérivé du thallium, en s'efforçant d'obtenir un degré de pureté le plus élevé possible.

Une étude calorimétrique a permis d'établir les variations des propriétés thermophysiques entre 10 et 300 K et de mettre en évidence une transition de phase réversible vers 192 K [5].

Parallèlement, une analyse radiocristallographique effectuée à température ambiante a conduit à des résultats sensiblement différents de ceux obtenus par Jumas et coll. [1].

Il nous est alors apparu intéressant non seulement de reprendre cette étude structurale mais également d'y adjoindre une investigation dans le domaine d'existence de la variété basse température.

Préparation

TlTeF₅ est obtenu en faisant réagir en proportions stoechiométriques du fluorure de thallium avec une solution de dioxyde de tellure (IV) dans l'acide fluorhydrique à 50 % en poids. [TeO₂ : Merck pour analyse, TlF : préparé au laboratoire par action de HF sur le carbonate de thallium (I)].

Ce protocole est le même que celui utilisé pour les composés alcalins MTeF₅ [2][6][7]. Après agitation vigoureuse du milieu réactionnel pendant 3 à 4 heures à température ambiante, l'excès d'acide fluorhydrique est éliminé par pompage sous vide primaire pendant plusieurs jours. Le produit se présente alors sous la forme d'un amas de cristaux aciculaires transparents. A ce stade de la préparation, un contrôle de pureté effectué par analyse calorimétrique différentielle montre que ces cristaux renferment une quantité notable d'acide fluorhydrique. Par contre, l'analyse radiocristallographique sur poudre aboutit à un spectre X identique à celui obtenu par Jumas et coll. [1].

Un traitement complémentaire est alors envisagé, en vue d'éliminer l'acide fluorhydrique présent. Afin de s'affranchir de toute influence de l'humidité atmosphérique, les cristaux sont repris en boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié. Après broyage, le produit est placé dans un évaporateur rotatif en P.T.F.E. et "séché", à température ambiante, sous une pression résiduelle de 10⁻³ Pa environ pendant 3 jours.

Bien que s'avérant peu hygroscopique à la suite de ce traitement, le produit est néanmoins stocké sous atmosphère inerte.

L'analyse élémentaire effectuée pour le tellure (colorimétrie) et le fluor (potentiométrie) conduit à des valeurs conformes aux valeurs théoriques.

Comportement thermique

Une étude calorimétrique à très basse température (10-300 K) entreprise au moyen d'un calorimètre adiabatique a permis de mettre en évidence un comportement anormal de la capacité calorifique en fonction de la température [5].

Les variations de Cp/R en fonction de la température sont représentées sur la figure 1. Le maximum de l'anomalie se situe vers 192 K ; l'analyse complète du phénomène a permis de localiser le début de transition vers 155 K. L'énergie associée à cette transition est de faible valeur ($\Delta H_{\text{trans}} = 100 \text{ J.mol}^{-1}$) et ne permet pas de conclure sur la nature cristalllographique de la transition.

Les études complémentaires par D.S.C. (Mettler TA 2000 B) permettent de déterminer la température de fusion du produit à 495 K.

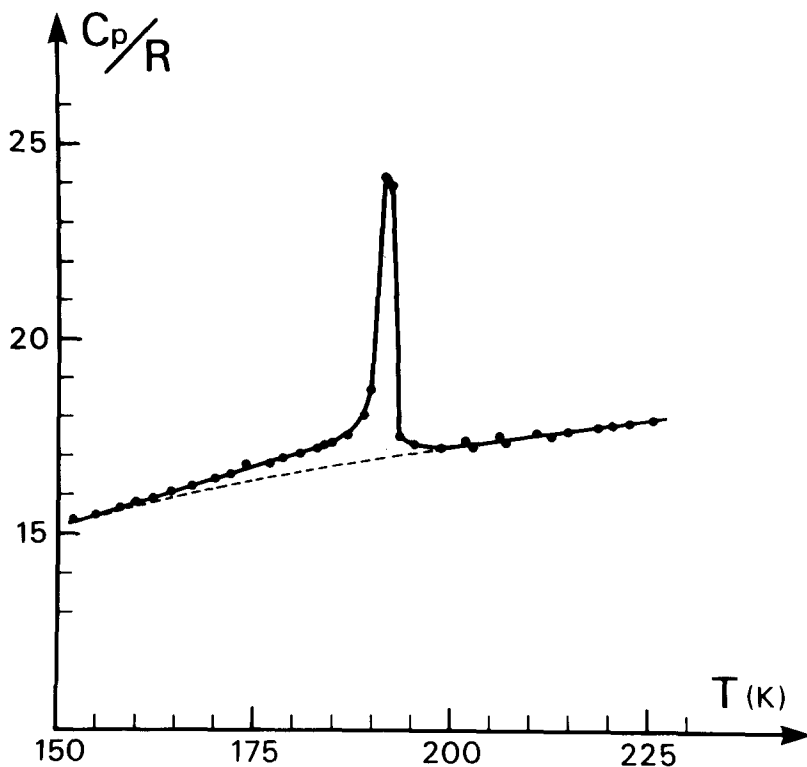


FIG. 1
Variations de la chaleur spécifique molaire

Il est important de signaler que le composé obtenu après séchage sous vide primaire uniquement, présente systématiquement à l'analyse thermique un phénomène endothermique, non réversible, situé vers 345 K. Cet effet, que nous avons attribué au départ de HF subsistant dans le solide, n'apparaît plus sur le composé ayant subi les opérations complètes de séchage.

Analyse radiocristallographique

Une étude sur poudre a été réalisée à l'aide d'une chambre de Guinier-Simon, permettant de travailler dans un domaine de température compris entre 110 et 480 K environ. L'échantillon est placé dans un capillaire de Lindemann (\varnothing 0,5 mm) scellé de manière étanche.

L'enregistrement photographique des raies de diffraction est effectué au cours d'une descente programmée en température. Les conditions de l'analyse sont les suivantes : radiation $K\alpha$ du cuivre et monochromateur en quartz ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) - vitesse de déplacement du film 1 mm.h^{-1} - vitesse de refroidissement de l'échantillon $0,15 \text{ K.mn}^{-1}$ - domaine exploré 298 K - 123 K.

Tableau I - Spectre X de $\text{TlTeF}_5(\text{I})$ - température ambiante

d obs.	d calc.	h k l	I obs.	d obs.	d calc.	h k l	I obs.
4,37	4,384	0 1 2	f	2,42	2,421	4 1 3	tf
4,17	4,171	1 1 2	tf	2,325	2,324	3 1 4	mF
3,95	3,954	0 0 3	f	2,285	2,289	4 0 4	m
3,87	3,825	1 0 3	f	2,26	2,261	2 0 5	f
3,79	3,789	1 0 3	m	2,21	2,208	4 2 2	f
3,72	3,716	3 0 2	F		2,210	6 1 0	
3,70	3,701	2 1 2	mF	2,195	2,192	0 2 4	f
3,66	3,651	3 0 2	f	2,18	2,179	6 1 1	f
3,55	3,524	4 0 0	m	2,15	2,145	5 1 3	f
3,43	3,422	2 0 3	F	2,135	2,135	0 3 1	m
3,28	3,275	1 1 3	m	2,095	2,093	5 2 1	f
3,25	3,255	0 2 0	m	2,085	2,085	2 2 4	f
3,09	3,099	4 1 0	f	2,07	2,074	2 3 0	f
2,87	2,872	2 2 1	f	2,04	2,038	0 3 2	m
2,63	2,637	2 2 2	f	2,02	2,019	1 3 2	f
2,60	2,604	3 2 1	f	1,99	1,991	7 0 1	f
2,53	2,529	5 0 2	f	1,96	1,961	2 3 2	f
2,52	2,519	5 1 1	f	1,945	1,943	6 1 3	f
2,48	2,479	1 2 3	f	1,93	1,934	5 1 4	f
2,47	2,469	1 2 3	f	1,92	1,917	0 2 5	f
				1,91	1,913	2 0 6	m

Tableau II - Spectre X de $\text{TlTeF}_5(\text{II})$ - basse température

d obs.	d calc.	h k l	I obs.	d obs.	d calc.	h k l	I obs.
3,94	3,922	0 2 1	f	2,11	2,109	1 0 4	f
3,79	3,790	1 2 1	f	2,08	2,070	0 1 4	f
3,70	3,699	1 1 2	mF	2,065	2,063	1 1 4	f
3,65	3,632	2 0 2	F	2,05	2,049	2 4 1	f
3,55	3,554	4 0 0	f	2,035	2,036	6 2 1	f
3,42	3,420	2 2 1	mF	2,02	2,019	6 2 1	f
3,33	3,359	2 1 2	f	1,99	1,992	4 3 2	f
3,32	3,306	4 0 1	f	1,96	1,960	2 3 3	f
3,12	3,143	3 0 2	f	1,94	1,940	1 4 2	f
2,80	2,804	2 2 2	f	1,91	1,912	1 2 4	f
2,68	2,681	5 0 1	f	1,90	1,903	1 2 4	f
2,52	2,519	2 1 3	f	1,81	1,811	4 1 4	f
2,49	2,499	3 3 0	f	1,79	1,786	4 3 3	f
2,46	2,467	3 0 3	f	1,78	1,779	4 1 4	f
2,30	2,303	2 3 2	m	1,765	1,763	4 3 3	f
2,29	2,286	2 3 2	f	1,73	1,729	1 4 3	f
2,26	2,258	2 2 3	m	1,71	1,710	4 4 2	f
2,18	2,180	1 4 0	f	1,67	1,670	6 2 3	f
2,135	2,136	0 4 1	m				

Des clichés de Debye-Scherrer ont été également effectués sur la poudre, à température ambiante, à l'aide d'une chambre de 360 mm de circonférence.

L'analyse des enregistrements photographiques Guinier-Simon révèle nettement l'existence d'une transition dont la fin, repérée ici à température décroissante, se situe vers 160 K. Cette valeur est cohérente avec les résultats des mesures calorimétriques : elle correspond au début de l'anomalie de chaleur spécifique (voir figure 1).

Cette transition n'entraîne pas de modification importante du spectre ; elle se traduit simplement par la disparition ou le dédoublement de certaines raies de nombreuses autres restant pratiquement inchangées en position et intensité.

Les spectres observés à température ambiante (forme I) et à 123 K (forme II) sont donnés dans les tableaux I et II.

Une série d'indexations a priori de certaines réflexions a permis une indexation complète des spectres et la détermination des paramètres de maille approchés.

Un affinement de ces paramètres par une méthode de moindres carrés conduit aux valeurs reportées dans le tableau III.

Tableau III - Paramètres cristallins de TlTeF₅

Forme I (298 K)	Forme II (123 K)
système monoclinique	système monoclinique
a = 14,099 Å	a = 14,218 Å
b = 6,510 Å	b = 8,825 Å
c = 11,864 Å	c = 8,559 Å
β = 91,03°	β = 91,2°
Dx = 5,21; Z = 8	Dx = 5,28; Z = 8

La masse volumique, mesurée selon une technique décrite par ailleurs [8] est $\rho = 5,26 \text{ g/cm}^3$ pour la forme I.

Discussion

Les caractéristiques de la transition de phase observée pour TlTeF₅ traduisent un réarrangement structural peu important : l'effet thermique associé est de faible amplitude, la variation de volume est très faible et les géométries cristallines des deux formes I et II sont très voisines. Le passage de l'une à l'autre est tel que $a_{II} \approx a_I$, $b_{II} \approx b_I \cdot \sqrt{2}$, $c_{II} \approx c_I / \sqrt{2}$, $\beta_{II} \approx \beta_I$.

En ce qui concerne la structure de TlTeF₅(I), si l'on réduit les paramètres cristallins à ceux d'une maille qui ne contiendrait qu'une seule entité formulaire sous la forme $a' = a/4 = 3,52 \text{ Å}$, $b' = b/2 = 3,255 \text{ Å}$, $c' = c$, on obtient des valeurs parfaitement cohérentes avec celles correspondant aux paramètres cristallins des composés MTeF₅ (M = alcalin, NH₄⁺) que nous avons déjà étudiés [2]. Cette remarque permet d'affirmer que TlTeF₅ se rattache, du point de vue structural, à cette famille de composés.

Par contre, la structure diffère sensiblement de celle proposée par Jumas et coll. [1] dont nous avons présenté les résultats au début de cet article.

Il apparaît assez clairement que les cristaux étudiés par Jumas et coll. sont les mêmes que ceux que nous avons obtenus après une simple évaporation sous vide primaire du milieu réactionnel (voir Préparation).

A ce stade, il ne s'agit probablement pas de TiTeF_6 , mais, comme le laissent apparaître les courbes d'analyse thermique, d'un solvate contenant du fluorure d'hydrogène. Ceci montre l'importance du protocole de séchage mis au point ainsi que la nécessité d'une manipulation du produit en atmosphère inerte.

Bibliographie

1. J.C. Jumas, F. Vermot-Gaud-Daniel, E. Philippot, C.R. Acad. Sc. Paris, 282, 843-845, (1976)
2. J.P. Bastide, P. Germain, J. Thourey, G. Pérachon, Mat. Res. Bull., 19, 7-10 (1984)
3. P. Germain, Thèse d'Etat, I.N.S.A. Lyon, N° I.DE 86.01, (1986)
4. M. Diot, P. Germain, R. El Mail, Thermochemica Acta, 120, 47-53, (1987)
5. M. Diot, P. Germain, R. El Mail, J. Chem. Thermodynamics, à paraître
6. A.J. Edwards, M.A. Mouty, J. of Chem. Soc. A, 703-706, (1969)
7. S.H. Mastin, R.R. Rayan, L.B. Asprey, Inorg. Chem., 9, 2100-2103, (1970)
8. J.P. Bastide, B. Bonnetot, J.M. Létouffé, P. Claudy, Mat. Res. Bull., 20, 999-1007, (1985)