

De la valence des Ln à celle des 3d¹

XAVIER OUDET

Fondation Louis de Broglie
23, rue Marsoulan, F-75012 Paris, France.
xavier-oudet@wanadoo.fr

Nous souhaitons la rapidité et sommes souvent impatient d'explorer ces dernières conséquences. Nous aimons définir les choses en termes précis ; et la définition trahie nos positions figées desquelles nous ne pouvons sortir.

Morris West, L'Ambassadeur, 1965

RESUME. La valence fut définie comme la capacité de combinaison ou de substitution avec ou à l'hydrogène. L'existence de composés des gaz conduit à considérer la possibilité pour les électrons de la couche la plus externe d'un métal dans un composé, d'être ceux qui entrent en liaison avec les atomes voisins et stabilisent la valence observée.

ABSTRACT. The valence was defined as the capacity of combination or substitution with or to the hydrogen. The existence of rare gas compounds leads to consider the possibility for the electrons of the outermost shell of a metal in a compound, to be those entering in bond with neighbor atoms and stabilizing the observed valence.

¹ Cette étude résulte de discussions sur ResearchGate.

1 Les métaux des terres rares

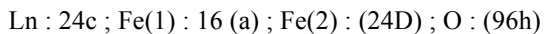
Les métaux des terres rares ont principalement la valence trois, une situation très différente de celle des métaux 3d qui présentent différentes possibilités de valence. Pour comprendre cette différence, il y a lieu de discuter de l'origine de la valence trois de terres rares. Les deux premiers états de valence du lanthane ont la même origine que pour le baryum, élément juste avant le césium et le lanthane. Ils sont le résultat des deux électrons 6s apparaissant après le xénon. D'autre part le remplissage de la couche 4f commence après ceux des couches 5s, 5p, 4d et 6s qui correspondent à vingt électrons. Par suite, il semble difficile d'associer la valence III du lanthane à un électron 4f qui est protégé par tous ces électrons. C'est pour cette raison que dans les anciens traités, l'électron supplémentaire qui apparaît avec le lanthane est supposé être un électron 5d ainsi que pour certains autres éléments de terres rares [1]. Cette hypothèse est désormais plus ou moins oubliée, mais peut-être pas totalement. Si l'on considère le modèle corpusculaire [2] une autre approche consiste à supposer que c'est la couche xénon, avec ses électrons qui gravitent dans différentes directions de liaisons possibles, qui stabilise la valence trois des Ln. En effet nous savons depuis plus de cinquante ans que le xénon parmi d'autres appelés gaz « inertes » a des propriétés de valence et de liaisons [3-5]. En conséquence il est permis de considérer que les deux électrons 5s des éléments suivant le xénon peuvent contribuer aux propriétés de valence et de liaison.

Dans les composés comme les oxydes, la valence peut être comprise comme il suit : pour deux éléments formant un composé, le nombre des atomes de l'un d'eux est inversement proportionnel à la charge du noyau de l'autre. Ce qui permet de comprendre la combinaison chimique comme la probabilité d'interactions électroniques avec les charges respectives des noyaux des différents éléments du composé considéré. Pour La_2O_3 , la charge trois du noyau du lanthane est visible à travers les fenêtres équatoriale et polaire [8], donc elles peuvent attirer trois électrons des atomes d'oxygène, par exemple des sous-couches 2s 2p, par ailleurs la charge du noyau de l'oxygène est de deux elle peut attirer deux électrons des atomes du métal. La stœchiométrie dépend des conditions de synthèse, mais l'aspect statistique conduit à une certaine probabilité d'écart avec la composition strictement stœchiométrique. Les électrons du lanthane susceptibles d'entrer dans les liaisons avec les atomes d'oxygène sont les deux 6s et l'un des deux 5s ou des six électrons 5p. Cette approche est corroborée par les composés supraconducteurs à haute Tc comme $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ où le baryum bivalent remplace le lanthane trivalent [6]. Pour les autres terres rares l'augmentation de la charge du noyau et neutralisée par les autres électrons 4f qui font office de

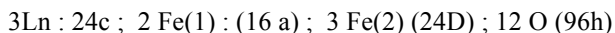
blindage et la valence reste généralement trois ce qui est différent des métaux 3d.

L'intérêt de cette nouvelle approche vient entre autre du site tétraédrique de l'oxygène de La_2O_3 avec la coordination quatre du lanthane qui suggère l'interprétation de la structure de la bixbyite également celle de Er_2O_3 et de beaucoup d'autres composés. Le groupe d'espace est T_h^7 (Ia3) avec (Er1) en (8a), (Er2) en (24d) et O en (48e). Cette structure peut se décrire comme l'arrangement cubique face centrée incomplet des atomes d'oxygène où les atomes métalliques occupent la place des atomes de cérium de la structure CaF_2 [7]. Chaque atome de cérium a quatre plus proche voisins oxygène atomes.

Une autre confirmation de cette approche peut être proposée avec les grenats $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. L'étude « Atomes et structures cristallines » a permis de montrer le caractère de spinelle normale de la magnétite Fe_3O_4 [8]. La logique de cette étude conduit à considérer que dans le cas des grenats $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ les sites tétraédriques et octaédriques sont associées à des propriétés différentes du fer. De ce fait les sites des grenats sont :



C'est-à-dire :



Les deux sites du fer conduisent à supposer comme pour la magnétite, la formation du groupe FeO_4 avec une redistribution de la valence. Dans cette approche, le site tétraédrique doit être considéré comme tétravalent. On retrouve ainsi une propriété connue de nombreux silicates et germanates grenat. Quelle est alors la valence correspondant pour les deux autres métaux ? L'équilibre des valences conduit à prendre II pour Ln et III pour Fe octaédrique. L'existence de silicates comme $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ corrobore cette interprétation [9]. Il montre le caractère bivalent du site dodécaédrique et le caractère trivalent du site octaédrique. Le grenat $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ présente les mêmes caractéristiques [10]. Si l'on considère les propriétés magnétiques, nous avons déjà établi les deux contributions magnétiques différentes des sites tétraédriques et octaédriques du fer [11]. Plus récemment la substitution de Sm par Ca dans $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ corroborent fortement la valence deux de Sm dans le SmIG [12].

A contrario, il importe de souligner que la tentative de synthétiser $\text{Tl}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ a donné des résultats négatifs [13]. Il est évident qu'avec Ln bivalent et un rôle de la couche xénon dans la stabilité des LnIG cette tentative était sans espoir.

2 Les métaux 3d

Ainsi si avec les Ln, c'est la couche xénon qui stabilise la valence, il y a lieu d'attribuer à la couche argon, la stabilité des différents états de valence des métaux 3d. Cette possibilité est d'ailleurs suggérée par le calcul des moments magnétique où les électrons 3d restent sur leur atome [14] et également par l'existence de complexe comme $K_4[Fe(CN)_6]$ que l'on peut rapprocher de XeF_6 [5].

Pour les métaux 3d, par exemple pour le fer, il y a lieu d'attribuer la valence deux aux deux états 4s. Considérons maintenant la couche Ar et de ses deux états 3s, jusqu'à maintenant, nous avons toujours supposé que la valence trois est le résultat des deux électrons 4s et d'un électron 3d. La comparaison avec les Ln, conduit à supposer un comportement similaire, c'est-à-dire une contribution des deux 4s et aussi de l'un des huit électrons 3sp qui contribuent au Fe_{III} . Par ailleurs pour Fe_3O_4 et le site tétraédrique, on peut supposer une contribution des deux 4s et également des deux des huit électrons 3sp du fer qui favorisent l'occupation tétraédrique de Fe, c'est-à-dire la structure spinelle normale donnant Fe_{IV} , d'où la valence quatre du fer que l'on peut rapprocher de XeF_4 [5]. Quant à l'occupation du site octaédrique par le fer bivalent il y a lieu de supposer qu'elle est stabilisée par des liaisons avec la couche argon du fer que l'on peut rapprocher de XeF_6 [5].

Cette approche permet de proposer une explication de la structure spinelle. Pour Fe_3O_4 elle repose sur les deux électrons 4s et deux des huit électrons 3sp de la couche argon du fer. Mais ces électrons sont présents dans les autres éléments 3d, ce qui conduit à la même structure spinelle normale pour Co_3O_4 . Considérons maintenant $NiFe_2O_4$ qui a une structure spinelle inverse, la charge du noyau de nickel est supérieure à celle du fer, les électrons supplémentaires augmentent le blindage du noyau et de ce fait la capacité de la couche argon à former des liaisons d'où le caractère inverse de ce spinel. L'étude de la structure spinelle à partir des trajectoires des électrons se trouve ainsi corroborée [15].

La structure haussmannite Mn_3O_4 est une structure spinelle avec une distorsion tétragonale. Nous savons que la structure cubique résulte toujours d'un désordre [8]. La distorsion de l'haussmannite est à attribuer à la disparition plus ou moins complète de ce désordre. Par exemple considérons les orbitales des électrons $4s^2$ et $3s^2$ qui gravitent tous dans un plan faisant un angle de 45° avec leur plan équatoriale (voir [2], figure 1 et tableau III). Une explication possible consiste à supposer que ce plan reste le même pour presque tous les atomes de Mm tétraédriques.

3 Conclusion

Selon cette approche les liaisons entre un atome de métal 3d ou Ln et un atome d'oxygène sont le résultat de liaisons avec les électrons des couches les plus externes du métal et le noyau de l'atome d'oxygène, elle peut se prolonger pour les métaux 4d et 5d.

Références

- [1] Flahaut J., Les éléments des terres rares, Masson, (1959).
- [2] Oudet X., Ann. Fondation Louis de Broglie, 36, 137-157, (2011).
- [3] Barlett N., Proc. Chem. Soc., 218 (1962).
- [4] Classen H.H., Selig H. and Malm J.G., J. Amer. Chem Soc., 84, 3593, (1962).
- [5] Chernick C.L., Rec. Chem. Prog., 24, 139-155, (1963).
- [6] Mishra N.C. and Oudet X., Physica C212, 465-469, (1993).
- [7] Wyckoff R.W.G., Crystal Structure, vol 2. , 2e édition, interscience Publishers, 1968.
- [8] Oudet X., Ann. de Chimie, France, 33, 435-468, (2008).
- [9] Wyckoff R.W.G., Crystal Structure, vol 3. , 2e édition, interscience Publishers, 1968.
- [10] Oudet X., Ann. Fondation Louis de Broglie, 37, 239-241, (2012).
- [11] Oudet X., Ann. Fondation Louis de Broglie, 39, 147-154, (2014).
- [12] Huanhuan Liu, Long Yuan, Shan Wang, Hairui Fang, Yuan Zhang, Changmin Hou and Shouhua Feng, J. of Materials Chemistry C 4(44) · Nov. 2016
- [13] Oudet X., Ann. de Chimie, France, 8, 271-277, (1973).
- [14] Oudet X. and Lochak G., J. Mag. Mag, Mat. 65, 99-122, (1987)
- [15] Oudet X., Phys. Colloque C1, Supplément J. Phys. III, C1-177-C1-178, (1997)

Manuscrit reçu le 28 août 2018.