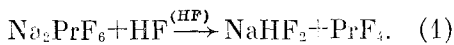


Академик В. И. СПИЦЫН, Ю. М. КИСЕЛЕВ,
Л. И. МАРТЫНЕНКО, В. Н. ПРУСАКОВ, В. Б. СОКОЛОВ

СИНТЕЗ ТЕТРАФТОРИДА ПРАЗЕОДИМА

В отличие от тетрафторидов церия и тербия, которые образуются при действии фтора (1), фторидов ксенона (2-4) и трифторида хлора (5) на окислы, хлориды и фториды трехвалентных церия и тербия, тетрафторид празеодима указанными методами не получается (1-5).

Тетрафторид празеодима впервые был получен (6, 7) обработкой безводным фтористым водородом фторокомплекса состава Na_2PrF_6 по реакции



100% выход PrF_4 по реакции (1) не достигается из-за быстрого восстановления Pr(IV) следами воды: образовалось лишь около 40% PrF_4 . В работах (5, 8) также сообщается о получении по схеме (1) смеси продуктов. При этом указывается, что рентгенограммы полученных соединений интерпретируются с трудом. Тем не менее было установлено (7), что PrF_4 изоструктурен тетрафторидам церия и тербия и имеет моноклинную решетку с параметрами: $a_0 = 12,47$, $b_0 = 10,54$, $c_0 = 8,18$ Å и $\beta = 126,4^\circ$ (пространственная группа $C2/c$). Воспроизведение методики (6, 7) нам также не позволило получить количественного выхода PrF_4 .

Нами были предприняты попытки синтеза PrF_4 с использованием наиболее сильных фторирующих агентов: фторидов ксенона, включая гексафторид (9), и дифторида криптона (10). Оказалось, что даже гексафторид ксенона при различных температурах (от 20 до 300°) не реагирует с трифторидом празеодима, а его взаимодействие с Pr_2O_3 прекращается на стадии образования трифторида празеодима. Дифторид криптона, напротив, способен переводить, как это видно из представленных ниже данных, трифторид и окисел Pr_2O_3 в тетрафторид празеодима.

Взаимодействие дифторида криптона и трифторида празеодима при комнатной температуре в среде безводного фтористого водорода, как следует из данных химического анализа (табл. 1), протекает весьма медленно и с небольшим выходом тетрафторида празеодима (до 30% за четверо суток). В твердой фазе взаимодействие KrF_2 с PrF_3 осуществляется в еще

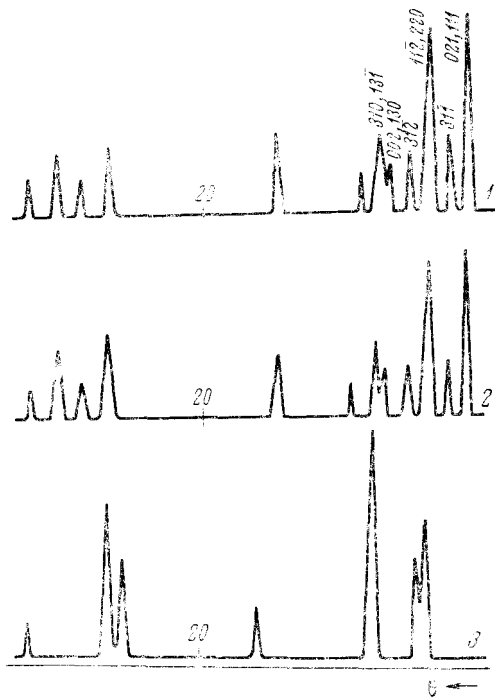


Рис. 1. Дифрактограммы тетрафторидов празеодима (1) и тербия (2), и продукта термического разложения тетрафторида празеодима (3)

Химический анализ продуктов взаимодействия соединений празеодима (III) и KrF_2

Исходное соединение Pr(III)	Молярное соотношение * Pr(III) : KrF_2	F, % **		Pr, % **		Pr(IV) ***
		найде- но	вычислено для PrF_4	найде- но	вычислено для PrF_4	
Pr_6O_{11}	1:1,5—3	35,2	35,04	65,0	64,96	100
PrF_3	1:2	30,7		69,2		20
PrF_3	1:2 ****	29,5		70,4		10
$PrF_3 + CeF_3$	1:2	32,7		67,2		56

* Реагенты взаимодействуют в течение трех — четырех суток в среде безводного жидкого фтористого водорода при комнатной температуре. Приведены усредненные данные из трех опытов.

** Анализ на фтор проводили титрованием фторосодержащих растворов раствором нитрата тория (2), а на празеодим — комплексометрически после разложения препарата горячей концентрированной серной кислотой.

*** Иодометрические данные.

**** Твердофазный процесс, комнатная температура.

меньшей степени: за трое суток образуется лишь до 10% PrF_4 (табл. 1). Небольшая скорость реакции дифторида криптона и трифторида празеодима, по-видимому, связана с кинетическими препятствиями в этом процессе. В предположении, что добавки церия, легко образующего тетрафторид, могут быть получены как дающие центры кристаллизации тетрафторида празеодима, мы проводили фторирование с помощью KrF_2 смеси $PrF_3 + CeF_3$ (молярное соотношение 0,9 : 0,1). Оказалось, что в этом случае выход тетрафторида празеодима резко повышается: за двое суток образуется смесь, содержащая до 56% тетрафторида празеодима (табл. 1).

Оксид Pr_6O_{11} и дифторид криптона взаимодействуют при комнатной температуре (в среде безводного фтористого водорода) гораздо быстрее. Выдерживание (в тех же условиях) смеси KrF_2 и Pr_6O_{11} (молярное соотношение $Pr_6O_{11} : KrF_2 = 1 : 1,5-3$) в течение трех суток дает количественный выход тетрафторида празеодима * (табл. 1). Индивидуальность PrF_4 подтверждается с помощью рентгенофазового анализа (рис. 1), а также магнетохимически. По нашим данным, магнитный момент PrF_4 ** составляет 2,42 μ_B (рассчитанное значение для конфигурации $Pr[Xe] 4f^4$ равно 2,54 μ_B (11)). Хорошее согласие между рассчитанным и найденным моментами PrF_4 указывает на то, что единственный f -электрон, имеющийся у фторида Pr(IV), сильно заэкранирован и не участвует в образовании связи Pr—F. По-видимому, следует считать тетрафторид празеодима ионным соединением.

Тetraфторид празеодима представляет собой твердое вещество кремового цвета, являющееся сильным окислителем (окисляет серебро(I) до двухвалентного, выделяет хлор из соляной кислоты), интенсивно реагирует с азотной кислотой, водой или влажным воздухом быстро разлагается.

Tetraфторид празеодима изоструктурен тетрафторидам актинидов и тербия и имеет моноклинную решетку с параметрами, несколько отличающимися от приведенных выше ($a_0 = 12,27$, $b_0 = 10,19$, $c_0 = 7,96$ Å и $\beta = 126,5^\circ$). Индексирование рентгенограммы PrF_4 представлено в табл. 2. Погрешность в определении параметров решетки PrF_4 не превышает 0,2%.

Рассчитанные нами значения молярных объемов ячеек PrF_4 и TbF_4 (12) (соответственно $V = 66,59$ и $65,52$ Å³) значительно меньше, чем для всех тетрафторидов актинидов. Например, величина $V_{пр/фл}$, минимальная для ряда Th—Cl, равна 71,24 Å³ (13). В связи с указанным, «напряженность»

* В качестве промежуточного продукта при реакции образуется вещество коричневого цвета, по-видимому, $PrOF_2$.

** Весы Кюри, комнатная температура.

Индицирование рентгенограммы моноклинного тетрафторида празеодима

I	sin ² θ		hkl	I	sin ² θ		hkl
	найдено	вычислено			найдено	вычислено	
О. я.	0,03719	0,03719	021, 111	Сл.	0,1618	0,1610 0,1612	411 531
Я.	0,0422	0,0413	311, 102	Сл.	0,1682	0,1685	103
О. я.	0,0469	0,0469	112, 220	Сл.	0,1786	0,1781 0,1783	421, 351 302
Я.	0,0517	0,0516	312			0,1784	245
Ср.	0,0572	0,0574	002, 130	Сл.	0,2177	0,2173 0,2174	241 650
Я.	0,0605	0,0606	310, 131	Сл.	0,2321	0,2325 0,2322	505 634
Я.	0,0610	0,0607	201			0,2330	642
Ср.	0,0641	0,0641	122	Сл.	0,2383	0,2382 0,2383	643 515
Ср.	0,0884	0,0885	232	Сл.	0,2663	0,2662 0,2663	281 625
Сл.	0,0974	0,0974	140, 502	О. сл.	0,2857	0,2857 0,2858	170 114
Сл.	0,1039	0,1032	512	Сл.	0,3095	0,3094 0,3087	105 640
Ср.	0,1422	0,1418	602	Сл.	0,3455	0,3456	472
Я.	0,1540	0,1534	050	Сл.	0,3477	0,3472	730, 662
		0,1534	133			0,3482	214
		0,1545	414	Сл.	0,4429	0,4431	125
Сл.	0,1557	0,1553	401				
		0,1566	442				
Сл.	0,1590	0,1590	251				
		0,1588	504				

Примечания. 1) Рентгенограмма снималась на дифрактометре ДРОН-2.0, медное излучение, никелевый фильтр. 2) Параметры: $a_0=12,27$, $b_0=10,19$, $c_0=7,96$ Å, $\beta=126,5^\circ$. Погрешность не превышает 0,2%. 3) Интенсивность оценивалась по пятибалльной шкале: о. я. — очень яркая, я. — яркая, ср. — средняя, сл. — слабая, о. сл. — очень слабая.

кристаллической решетки PrF_4 и ThF_4 в сравнении, например, с решеткой CeF_4 , выше. Это, по-видимому, определяет кинетические трудности при синтезе PrF_4 и TbF_4 . Именно с «напряженностью» кристаллической решетки, видимо, связана невысокая термическая стабильность PrF_4 и TbF_4 (¹⁴).

Действительно, PrF_4 в токе индифферентного газа (азота) разлагается* эндотермически в одну стадию, причем температура максимального развития реакции (T_s) составляет 90°C (T_s для тетрафторида тербия — 180°C). Судя по потере в весе и по данным рентгенофазового анализа (рис. 1), PrF_4 распадается на трифторид празеодима и фтор. Таким образом, тетрафторид празеодима разлагается при нагревании, в общем, по той же схеме, что и тетрафториды тербия и церия (¹⁴).

Термическая устойчивость PrF_4 и TbF_4 существенно ниже, чем у тетрафторидов актинидов: например, ThF_4 (в атмосфере азота) устойчив до 800° . Данный экспериментальный результат хорошо согласуется с отмеченными выше кристаллохимическими особенностями PrF_4 и TbF_4 .

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 VII 1974

* Дериватограф ОД-102, скорость нагревания печи 6 град/мин.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Браун, Галогениды лантаноидов и актиноидов, пер. под ред. И. В. Тапанова, М., 1972, стр. 56. ² В. И. Спицын, Ю. М. Киселев, Л. И. Мартыненко, ЖНХ, т. 18, 1125 (1973). ³ В. И. Спицын, Ю. М. Киселев, Л. И. Мартыненко, ЖНХ, т. 19, 1152 (1974). ⁴ В. И. Спицын, Ю. М. Киселев, Л. И. Мартыненко, ЖНХ, т. 19, в. 11 (1974). ⁵ Л. Р. Бацанова, Ю. В. Захарьев, А. А. Опаловский, ЖНХ, т. 18, 965 (1973). ⁶ M. Soriano, M. Givon, J. Shafir, Inorg. Nucl. Chem. Letters, v. 2, 13 (1966). ⁷ L. B. Asprey, J. Coleman, M. Reinfeld, Lanthanide — Actinide Chem., Am. Chem. Soc., 1966, p. 122. ⁸ E. W. Kaiser, W. Sunder, W. Falconer, J. Less — Common Metals, v. 27, 383 (1972). ⁹ E. H. Appelman, J. G. Malm, At. Energy Rev., v. 7, 3 (1969). ¹⁰ В. Н. Прусаков, В. Б. Соколов, Атомная энергия, т. 31, 259 (1971). ¹¹ S. Kern, P. M. Rassa, J. Phys. Chem. Solids, v. 26, 1625 (1965). ¹² R. G. Haire, L. B. Asprey, Inorg. Nucl. Chem. Letters, v. 9, 869 (1973). ¹³ L. B. Asprey, R. G. Haire, *ibid.*, v. 9, 1121 (1973). ¹⁴ Ю. М. Киселев, Л. И. Мартыненко, В. И. Спицын, ЖНХ, т. 20, в. 3 (1975).