

Ю. М. КИСЕЛЕВ, Л. И. МАРТЫНЕНКО, В. Г. СЕВОСТЬЯНОВ,  
академик В. И. СПИЦЫН

### О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ТЕТРАФТОРИДА ПРАЗЕОДИМА

Тетрафторид празеодима не может быть получен путем взаимодействия элементарного фтора или фторидов ксенона с окислами или трифторидом празеодима (<sup>1-3</sup>). Однако нам удалось синтезировать  $\text{PrF}_4$  действием на высшие окислы празеодима —  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  и  $\text{PrO}_2$  более сильного фторирующего агента — дифторида криптона (<sup>4</sup>). В настоящей работе рассматриваются некоторые свойства  $\text{PrF}_4$  и, в частности, его термическая устойчивость.

В литературе нет данных об устойчивости  $\text{PrF}_4$ . Изучение стабильности тетрафторида празеодима к нагреванию проводилось нами термометрически с использованием дериватографа ОД-102 (атмосфера азота, скорость нагревания 3–6 град/мин. Для рентгенофазового анализа применяли дифрактометр ДРОН-1,5 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Образцы снимали под пленкой из рентгеноаморфного полистирола в герметизированной кювете\*. Процесс термической диссоциации тетрафторида празеодима изучали также путем измерения общего давления пара с помощью нуля-манометра Бурдона.

На рис. 1 приведена дериватограмма разложения тетрафторида празеодима. Видно, что распад  $\text{PrF}_4$  протекает в одну стадию и сопровождается небольшим экзотермическим эффектом. Как показали данные рентгенофазового анализа (рис. 2), в результате распада  $\text{PrF}_4$  образуется трифторид празеодима. Судя по потере массы, разложение  $\text{PrF}_4$  (зафиксирована потеря 8,8% массы, рассчитано для реакции (1) — 8,75%) протекает по схеме:



Этот процесс аналогичен процессу разложения тетрафторидов церия и тербия (<sup>5</sup>). Температура максимального развития реакции (1) составляет в случае  $\text{PrF}_4$   $90 \pm 3^\circ \text{C}$ . Расчет энергии активации процесса (1), проведенный с использованием формул неизотермической кинетики (<sup>6</sup>), показал, что  $E_{a(1)} = 5,1 \pm 0,8$  ккал/моль.

Рентгенографическое изучение термического распада  $\text{PrF}_4$ , проведенное методом высокотемпературной рентгенографии (камера КРВ-1200)\*\* показало, что при разложении  $\text{PrF}_4$  промежуточных соединений не образуется. На рентгенограммах промежуточных фаз присутствуют только линии исходного и конечного продуктов разложения тетрафторида празеодима. В последнюю очередь на рентгенограммах исчезает рефлекс  $\text{PrF}_4$  с индексами {0, 21, 111} (рис. 2). Таким образом, рентгенографические данные подтверждают, что механизм распада  $\text{PrF}_4$  не отличается от такового для тетрафторидов церия и тербия (<sup>5</sup>).

При изучении процесса диссоциации тетрафторида празеодима путем измерения общего давления пара при различной температуре, к ложке кварцевого нуля-манометра Бурдона присоединяли рабочую камеру из тефлона\*\*\*, в которую помещали навеску  $\text{PrF}_4$ . Длительное предваритель-

\* Герметизация кюветы необходима для предотвращения гидролиза  $\text{PrF}_4$ .

\*\* Атмосфера азота.

\*\*\* Манометр предварительно откачивали для удаления сорбированных газов при  $200^\circ$  и давлении 0,01 мм рт. ст.

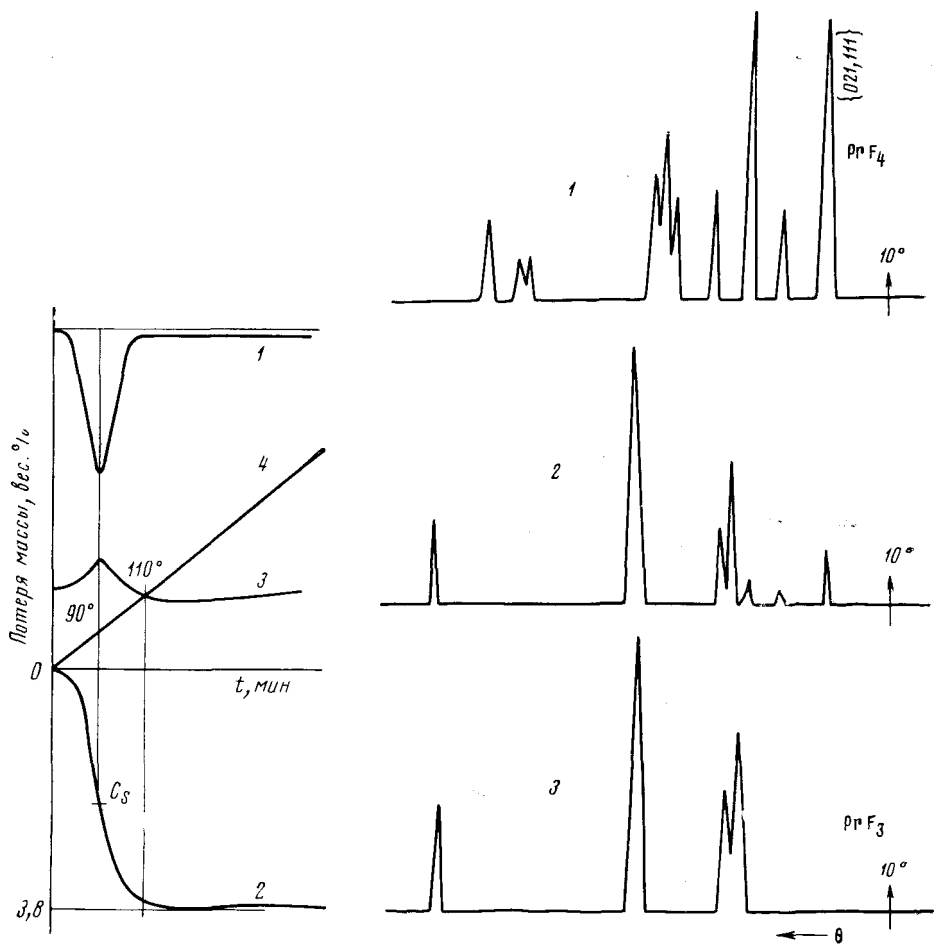


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Дериватограмма тетрафторида празеодима: кривые дифференциальной потери массы (1), потери веса (2), дифференциальная термическая кривая (3): 4 — зависимость температуры от времени.  $T_s$  — температура, отвечающая максимальной скорости процесса разложения  $\text{PrF}_4$   $90 \pm 3^\circ \text{C}$ ;  $C_s$  — доля вещества, разложившаяся ко времени  $t_s$

Рис. 2. Рентгенограммы тетрафторида празеодима (1) и продуктов его термического разложения (2, 3)

ное откачивание препарата  $\text{PrF}_4$  невозможно, поскольку приводит к его распаду, так как при комнатной температуре над  $\text{PrF}_4$  имеется давление пара фтора около 0,1 мм рт. ст. Поэтому рабочий объем откачивали лишь до 0,1 мм рт. ст. и непродолжительное время (несколько минут). Измерение давления пара фтора, выделяющегося по реакции (1), проводили через 20–30 мин. после установления равновесия при каждой температуре\*. Отсутствие конденсирующихся продуктов распада  $\text{PrF}_4$  позволило проводить измерения при комнатной температуре кварцевой части манометра, что исключило влияние взаимодействия фтора и кварца на результаты опытов. Предварительные эксперименты, проведенные с дифторидом ксенона, показали, что  $\text{F}_2$  и  $\text{XeF}_2$  с кварцем не реагируют (при температуре эксперимента) — до  $120^\circ \text{C}$  давление пара  $\text{SiF}_4$ , образующегося при реакции  $\text{F}_2$  и  $\text{XeF}_2$  с кварцем, меньше чем 0,5 мм рт. ст.

\* Равновесие устанавливается быстро.

Приводим результаты измерения равновесных давлений диссоциации тетрафторида празеодима (погрешность в величинах давления пара не превышает 0,5 мм рт. ст.):

Температура, °С	30	43	56	74	90	96	100	106
Давление пара фтора, мм рт. ст.	2	4	7	21	41	51	63,5	90

Давление пара фтора над трифторидом празеодима изменяется с температурой в соответствии с уравнением:  $\lg P_{F_2} = -2640/T + 8,9^*$ . Из данных по давлению пара нами рассчитаны термодинамические характеристики процесса (1) \*\*:  $\Delta H = 6 \pm 0,5$  ккал/моль;  $\Delta S_{(1)}^0 = 20,3 \pm 0,8$  э.е. С учетом этих величин оценены термодинамические константы образования  $PtF_4$ :  $\Delta H_{обр. PtF_4, к}^0 = 407 \pm 6$  ккал/моль (при оценке полагали, что  $\Delta H_{обр. PtF_3}^0 = -401 \pm 5$  ккал/моль (7),  $\Delta G_{обр. PtF_4, к}^0 = -397 \pm 6$  ккал/моль и  $S_{PtF_4, к}^0 = 31,5$  э. е. (принимали  $S_{PtF_3}^0 = S_{CeF_3}^0 = 27,5$  э. е.)

Таким образом, тетрафторид празеодима — термодинамически устойчивое соединение, которое в принципе может быть получено с использованием не только  $KrF_2$ , но и элементарного фтора ( $\Delta G^0$  процессов фторирования  $PtF_3$  с помощью фтора составляет  $-4 \pm 5$  ккал/моль). В связи с этим экзотермический эффект, отмеченный при распаде  $PtF_4$ , видимо, следует отнести не к собственно разложению  $PtF_4$ , а к процессу кристаллизации образующегося при этом трифторида празеодима. Ранее нами отмечалось<sup>(5)</sup>, что при распаде  $CeF_4$  и  $TbF_4$  также имеют место эффекты, отвечающие кристаллизации продуктов термического разложения тетрафторидов р.з.э.

Итак, полученные нами данные показали, что тетрафторид празеодима при нагревании термически распадается, в общем, аналогично тетрафторидам церия и тербия. В то же время, скорость разложения  $PtF_4$  при температуре максимального развития реакции, существенно выше, чем скорость распада  $CeF_4$  и  $TbF_4$  ( $E_a$  процесса (1) в случае церия и тербия выше и составляет 10 ккал/моль<sup>(5)</sup>).

В работе<sup>(8)</sup> отмечалось, что применение добавок трифторида церия способствует образованию тетрафторида празеодима из трифторида при его взаимодействии с фтором. Наши эксперименты с использованием тетрафторида ксенона<sup>\*\*\*</sup>, а также дифторида криптона<sup>(4)</sup> показали, что наличие примеси церия в трифториде празеодима действительно может явиться фактором, благоприятно сказывающимся на образовании кристаллов  $PtF_4$ . Эти данные согласуются с приведенными выше термодинамическими характеристиками процесса образования тетрафторида празеодима и указывают на наличие кинетических препятствий в процессе превращения трифторида в тетрафторид празеодима. По-видимому, главная причина кинетических затруднений при образовании — невысокая стабильность кристаллов  $PtF_4$  при повышенной температуре.

Ранее мы установили, что тетрафторид празеодима уже при комнатной температуре очень быстро реагирует с водой с образованием трифторида празеодима. Тетрафториды церия и тербия более устойчивы в этих условиях и подвергаются гидролитическому разложению лишь при более высокой температуре. Например, достаточно устойчив гидратированный тетрафторид тербия состава  $TbF_4 \cdot 0,5H_2O$ . Он разлагается с образованием трифторида тербия лишь при  $160^\circ$ .

Термическая неустойчивость  $PtF_4$  и легкость его гидролитического разложения, по-видимому, связана с высоким окислительно-восстановитель-

\* Экспериментальные данные обработаны по методу наименьших квадратов, размерность — мм. рт. ст.

\*\* В интервале  $30-110^\circ$  С.

\*\*\* В работе принимал участие Ала-Наки Мухаммед Ахгар.

ным потенциалом пары  $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ . По имеющейся оценке  $E_0(\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+})$  и  $E_0(\text{Tb}^{4+}/\text{Tb}^{3+})$  одинаковы и составляют 3,1 в. Однако, учитывая различия в свойствах  $\text{PrF}_4$  и  $\text{TbF}_4$ , видимо, можно предположить, что  $E_0(\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+})$  3,1 в, или (нам такое объяснение представляется наиболее вероятным), что  $E_0(\text{Tb}^{4+}/\text{Tb}^{3+}) < 3,1$  в, поскольку известно, что даже с помощью озона ( $E_0 = 2,0$  в) можно осуществить синтез  $\text{Tb}(\text{OH})_4$  <sup>(10)</sup>.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
14 I 1975

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР  
Москва

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Д. Браун, Галогениды лантанов и актиноидов. М., «Атомиздат», 1972. <sup>2</sup> В. И. Спицын, Ю. М. Киселев, Л. И. Мартыненко, ЖНХ, т. 19, 1452 (1974). <sup>3</sup> В. И. Спицын, Ю. М. Киселев, Л. И. Мартыненко, ЖНХ, т. 19, 3898 (1974). <sup>4</sup> В. И. Спицын, Ю. М. Киселев и др., ДАН, т. 219, 108 (1974). <sup>5</sup> Ю. М. Киселев, Л. И. Мартыненко, В. И. Спицын, ЖНХ, т. 20, № 5 (1975). <sup>6</sup> Н. Н. Horowitz, G. Metzger, Anal. Chem., v. 35, 1464 (1963). <sup>7</sup> О. Г. Поляченко, ЖНХ, т. 12, 841 (1967). <sup>8</sup> L. B. Asprey, B. B. Cunningham, Progress in Inorg. Chem., v. 2, N. Y., 1960, p. 267. <sup>9</sup> L. Nugent, R. D. Boybarz, J. L. Ryan, J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 33, 2503 (1971). <sup>10</sup> Н. Богданов, Канд. дисс., М., МГУ, 1971.