

Received: March 14, 1984; accepted: June 21, 1984  
(Publication deferred at author's request)

SYNTHESE DU PENTAFLUOROTELLURATE IV DE SODIUM NaTeF<sub>5</sub> EN MILIEU FLUORURE  
D'HYDROGENE ANHYDRE  
PREPARATION DU TETRAFLUORURE DE TELLURE TeF<sub>4</sub>

J. CARRE, P. GERMAIN, J. THOUREY et G. PERACHON

Laboratoire de Thermochimie Minérale associé au CNRS sous le N° 116  
Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20, avenue A. Einstein,  
69621 Villeurbanne Cedex (France)

SUMMARY

A new synthesis of sodium pentafluorotellurate IV has been performed in liquid hydrogen fluoride.

Tellurium tetrafluoride is prepared by thermal decomposition of NaTeF<sub>5</sub> under vacuum :  $\text{NaTeF}_5 \rightarrow \text{NaF} + \text{TeF}_4$

RESUME

Une nouvelle méthode de préparation du pentafluorotellurate IV de sodium en milieu fluorure d'hydrogène liquide a été mise au point.

Le tétrafluorure de tellure est préparé par décomposition thermique sous vide primaire de NaTeF<sub>5</sub> :  $\text{NaTeF}_5 \rightarrow \text{NaF} + \text{TeF}_4$ .

INTRODUCTION

Si la synthèse des pentafluorotellurates IV de potassium, rubidium et césium en milieu acide fluorhydrique concentré ne présente pas de difficulté particulière [1 - 4], il n'en n'est pas de même pour le sel de sodium NaTeF<sub>5</sub>.

La réaction  $\text{NaF} + \text{TeO}_2 + 4 \text{HF}_{\text{aq}} \rightarrow \text{NaTeF}_5 + 2 \text{H}_2\text{O}$  est délicate à mettre en oeuvre. En effet il est nécessaire d'opérer plusieurs recristallisations

du produit dans l'acide fluorhydrique pour obtenir un produit pur exempt de  $\text{NaHF}_2$ . Cette réaction en milieu acide fluorhydrique permet toutefois d'obtenir un produit de bonne pureté après recristallisation [5].

Ces diverses opérations sont longues et donnent un rendement final assez faible, il était donc intéressant d'étudier la synthèse de ce composé en milieu fluorure d'hydrogène liquide.

La décomposition thermique de  $\text{NaTeF}_5$  sous atmosphère d'azote à température élevée (supérieure à  $500^\circ\text{C}$ ) [6] conduit à  $\text{TeF}_4$ , mais ce composé contient généralement du tellure. Afin d'obtenir un produit pur, nous avons étudié la décomposition de  $\text{NaTeF}_5$  à plus basse température sous vide primaire.

## PREPARATION DU PENTAFLUOROTELLURATE $\text{NaTeF}_5$ - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### Appareillage et produits

La synthèse est effectuée à l'aide d'une installation de manipulation de HF anhydre précédemment décrite [7]. Le fluorure d'hydrogène HF est un produit technique fourni par la firme PCUK. Le dioxyde de tellure  $\text{TeO}_2$  est un produit Merck pour analyses. Le fluorure de sodium NaF est un produit Merck pour analyses préalablement séché sous vide primaire à  $100^\circ\text{C}$ .

### Mode opératoire

Les produits NaF et  $\text{TeO}_2$  sont introduits en quantités stœchiométriques (0,1 mole environ) dans un récipient en PTFCE (polytrifluorochloroéthylène) de  $500\text{ cm}^3$  muni de deux vannes [7]. Après mise sous vide du récipient, le fluorure d'hydrogène anhydre est cryopompé en quantité excédentaire. Le milieu réactionnel est mis sous agitation pendant 12 heures à température ambiante. Après réaction le fluorure d'hydrogène en excès est cryopompé dans un pot de destruction. Le produit obtenu est séché sous vide primaire dans le pot de réaction, lavé à l'éther anhydre, puis séché sous vide secondaire dans un récipient rotatif en PTFE (polytétrafluoroéthylène).

### Pureté

Une analyse élémentaire a été faite :  
le sodium est dosé par spectrométrie d'émission à l'aide d'un spectrographe de flamme Eppendorf (9,43 % en poids théoriquement 9,36 %),

le fluor par potentiométrie avec une solution de nitrate de lanthane à l'aide d'une électrode spécifique des ions fluorures (Tacussel PF 4-L), (38,9 % théoriquement 38,6 %), le tellure par spectrométrie d'émission (Plasma) (51,9 % théoriquement 51,95 %).

Ces différents dosages indiquent que le produit préparé correspond à la formule  $\text{NaTeF}_5$  avec une pureté de 99 %. L'analyse radiocristallographique de  $\text{NaTeF}_5$  confirme les résultats précédemment trouvés [5].

#### PREPARATION DE $\text{TeF}_4$

##### Action du fluorure d'hydrogène sur le dioxyde de tellure

Les actions d'une part de l'acide fluorhydrique concentré et d'autre part du fluorure d'hydrogène anhydre sur le dioxyde de tellure ont déjà été étudiées [8] [9]. Ces derniers auteurs ont conclu à la formation du composé  $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_4$ . Nous avons étudié à l'aide de l'installation décrite ci-dessus la réaction de HF anhydre en excès sur  $\text{TeO}_2$ . L'évaporation du milieu réactionnel sous vide nécessite un chauffage à  $80^\circ\text{C}$  pendant plusieurs jours et le produit est ensuite séché comme précédemment.

Après récupération en boîte à gants sous atmosphère d'argon sec, une analyse radiocristallographique du produit est effectuée sous vide. Aucune diffraction n'a pu être observée. L'analyse potentiométrique du fluor a été effectuée. Les résultats obtenus ne permettent de conclure ni à l'obtention de  $\text{TeF}_4$  ni à celle de  $\text{H}_2\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_4$ , aussi cette méthode très longue a été abandonnée au profit de la décomposition de  $\text{NaTeF}_5$ .

##### Préparation de $\text{TeF}_4$ par décomposition thermique de $\text{NaTeF}_5$

La décomposition est effectuée dans un appareillage de sublimation classique, le doigt de gant en verre porte un gainage de PTFE, le produit est placé dans un creuset en platine. Le pentafluorotellurate de sodium  $\text{NaTeF}_5$  est préparé par la méthode précédente.

La décomposition a lieu en moins d'une heure à  $300^\circ\text{C}$ , le doigt de gant étant maintenu à  $-10^\circ\text{C}$ . Le produit obtenu est purifié par sublimation à  $70^\circ\text{C}$  sous vide primaire [10]. Toutes les manipulations de  $\text{TeF}_4$  sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'argon sec.

Le dosage potentiométrique du fluor a été effectué sur le produit ainsi sublimé. Le pourcentage de fluor mesuré est 36,1 % alors que le pourcentage théorique est 37,3 %.

Compte-tenu des difficultés de prélèvement du produit pour les dosages, ce résultat conduit à la formulation  $\text{TeF}_4$ . Par ailleurs, une étude par diffraction de rayons X a été réalisée, les résultats sont en accord avec les valeurs obtenues pour le composé préparé par d'autres méthodes [10]. Une étude par analyse calorimétrique au moyen d'un appareil METTLER TA 2000 B a montré que la pureté du produit obtenu est de l'ordre de 99 %.

#### CONCLUSION

Cette étude nous a permis de mettre au point une méthode générale de préparation des pentafluorotellurates IV alcalins permettant de s'affranchir des recristallisations indispensables en milieu acide fluorhydrique. Cette technique devrait permettre la préparation de  $\text{LiTeF}_5$  dont l'existence n'a pas été mentionnée dans la littérature.

D'autre part, la préparation de  $\text{TeF}_4$  par décomposition de  $\text{NaTeF}_5$  permet d'obtenir un produit de pureté comparable à celui obtenu par la réaction de  $\text{SeF}_4$  sur  $\text{TeO}_2$  [11].

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 A.J. Edwards, M.A. Mouty, R.D. Peacock and A.J. Suddens, J. Chem. Soc. (1964) 4087.
- 2 N.N. Greenwood, A.C. Sarma and B.P. Straughan, J. Chem. Soc. (1966) 1446.
- 3 H.L. Wells and J.M. Willis, Amer. J. Sci., 12 (1901) 190.
- 4 Mellor 'Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry' Longmans Green, London (1931), Vol. XI, p. 98.
- 5 J.P. Bastide, J. Thourey, P. Germain and G. Perachon, Mat. Res. Bull., 19 (1984) 1.

- 6 H.J. Moss, R. Ottie and J.B. Wilford,  
J. Fluorine Chem., 3 (1973) 317.
- 7 J. Carré, G. Perachon, G. Pourcelly and J. Thourey,  
J. Fluorine Chem., 20 (1982) 19.
- 8 E.B.R. Prideaux and J.O. Millot, J. Chem. Soc., (1962) 1.
- 9 J.C. Jumas, M. Maurin and E. Philippot, J. Fluorine Chem.,  
8 (1976) 329.
- 10 J. Carré, P. Claudy, M. Kollmannsberger, J. Bousquet, F. Garnier and  
P. Barberi, J. Fluorine Chem., 11 (1978) 613.
- 11 R. Campbell and P.L. Robinson, J. Chem. Soc., (1956) 1, 786.