

Received: December 9, 1986; accepted: April 9, 1987

PENTAFLUOROTELLURATE IV DE PYRIDINIUM $C_5H_5NHTeF_5$: PARAMETRES CRISTALLINS -
ENTHALPIE DE FORMATION

J. THOUREY et G. PERACHON

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

SUMMARY

Pyridinium pentafluorotellurate IV (PyHTeF₅) is orthorhombic (a = 12,87 ± 0,01 Å ; b = 5,57 ± 0,01 Å, c = 13,71 ± 0,01 Å). The temperature of fusion determined by D.S.C. is 114 ± 0,5°C. The standard enthalpy of formation determined by reaction calorimetry is $\Delta_f H_{298}^\circ = -1319 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

RESUME

Le pentafluorotellurate IV de pyridinium (PyHTeF₅) est orthorhombique (a = 12,87 ± 0,01 Å, b = 5,57 ± 0,01 Å, c = 13,71 ± 0,01 Å). La température de fusion déterminée par D.S.C. est 114 ± 0,5°C. L'enthalpie de formation mesurée par calorimétrie de réaction est $\Delta_f H_{298}^\circ = -1319 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

SYNTHESE

Le pentafluorotellurate IV de pyridinium a été préparé selon la méthode décrite dans la littérature [1-2-3]. Le dioxyde de tellure TeO_2 (produit MERCK pour analyse) est dissous dans l'acide fluorhydrique à 50 %. La pyridine est alors ajoutée de façon à obtenir le rapport stoechiométrique pyridine/ TeO_2 = 1. Après agitation vigoureuse du milieu réactionnel, la solution est concentrée par évaporation lente au bain marie.

Cette solution concentrée est alors placée dans un pot en P.T.F.E. et l'évaporation est poursuivie sous vide jusqu'à obtention d'une pression de 10^{-3} atmosphère. Le produit solide est alors récupéré en boîte à gants sous atmosphère d'argon sec et transféré dans un tube de séchage en P.T.F.E. ; il est alors séché sous une pression 10^{-5} atmosphère pendant plusieurs jours à température ambiante.

Après séchage, il est conservé en boîte à gants.

L'analyse du produit obtenu conduit aux résultats suivants :
Te = 42 % ; F = 32,1 % ; N = 4,63 % ; les valeurs théoriques étant respectivement Te = 42 % ; F = 31,4 % ; N = 4,62 %. Des essais ont été réalisés avec des rapports $\text{TeO}_2/\text{Pyridine} < 1$, mais dans tous les cas, et en particulier, pour un rapport de 0,5, nous avons obtenu le même composé. Le pentafluorotellurate IV de pyridinium se présente sous la forme de longues aiguilles transparentes.

Le spectre de diffusion Raman du produit obtenu est en accord avec ceux donnés dans la littérature [4].

STRUCTURE CRISTALLINE

L'étude cristallographique sur poudre a été réalisée sur un ensemble PHILIPS : générateur PW1120 et tube délivrant la radiation filtrée CuK_α ($\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) équipé d'un diffractomètre à axe horizontal, ce dernier est muni d'un monochromateur arrière et d'une chambre permettant de travailler sous pression réduite.

L'échantillon de poudre est préparé en boîte à gants et placé dans un porte-échantillon rendu étanche par un film de polyimide. Durant l'enregistrement des diffractogrammes, la chambre est maintenue sous vide.

Plusieurs tentatives d'indexation à priori de certaines raies de diffraction ont permis de déterminer des paramètres approchés de la maille cristalline de $C_5H_5NHTeF_5$.

Ces paramètres ont été affinés par une méthode des moindres carrés en utilisant l'ensemble des raies de diffraction. Les résultats suivants ont été obtenus :

système orthorhombique

$$a \quad A = 12,87 + 0,01$$

$$b \quad A = 5,57 + 0,01$$

$$c \quad A = 13,71 + 0,01$$

$$Dx = 2,05 \quad \text{avec } Z = 4$$

La masse volumique obtenue à l'aide d'une pastille compactée sous pression, $\rho = 2,31 \text{ g/cm}^3$ est proche de la valeur théorique.

Les distances réticulaires calculées à l'aide de ces paramètres sont comparées aux valeurs expérimentales dans le tableau I. Dans ce tableau, nous avons reporté également l'intensité relative observée pour chacune des raies de diffraction.

TABLEAU I

Spectre de diffraction X de $C_5H_5NHTeF_5$

d exp. A	d calc. A	h k l	I/I ₀	d exp. A	d calc. A	h k l	I/I ₀
6,35	6,43	2 0 0	15	2,81	2,79	4 1 1	8
5,86	5,83	2 0 1	100	2,78	2,78 ₅	0 2 0	10
4,82	4,79	1 1 1	20	2,71	2,73 ₅	0 2 1	10
4,31	4,32	1 0 3	85	2,59	2,58	4 1 2	15
4,21	4,21	2 1 0	45	2,57	2,56	2 2 0	10
4,11	4,10	1 1 2	10	2,51	2,51	2 2 1	5
4,02	4,03	2 1 1	80	2,47	2,47	0 1 5	5
3,66	3,64	3 0 2	25	2,22	2,21	3 2 2	20
3,56	3,54	0 1 3	25	2,12	2,12	0 1 6	25
3,47	3,44	2 0 4	25	2,09	2,09	1 1 6	15
3,39	3,40	3 1 0	40	2,06	2,06	5 0 4	10
3,22	3,22	4 0 0	20	2,03	2,05	6 0 2	10
2,94	2,93	0 1 4	10	2,01	2,01	4 2 2	5
2,86	2,85	1 1 4	15				

Afin de préciser ces résultats, nous travaillons à l'obtention de monocristaux. En effet, seule une étude sur monocristal peut permettre de déterminer le groupe d'espace de ce corps avec certitude.

COMPORTEMENT THERMIQUE

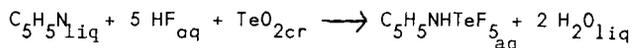
Le comportement thermique du pentafluorotellurate de pyridinium a été étudié par D.S.C. grâce à un appareil FP85 METTLER, dans un domaine de température allant de +20°C à +170°C avec une vitesse de chauffe de 2°C par minute. La fusion du produit a été observée à 114°C \pm 0,5. L'étude du pic de fusion permet d'estimer la pureté du produit à plus de 99 %.

Au-delà de 170°C, le produit se décompose de façon irréversible. Des études thermogravimétriques sont en cours, afin de déterminer ce mode de décomposition.

ENTHALPIE DE FORMATION

Elle a été déterminée par calorimétrie de réaction grâce à un calorimètre LKB 8700 muni d'une cellule adaptée aux réactions en milieu fluorhydrique [5]. Toutes les dissolutions ont été effectuées à 298 K, les ampoules de réactif étant préparées en boîte à gants.

Le pentafluorotellurate de pyridinium est préparé au sein de la cellule calorimétrique par dissolution de TeO₂ solide dans une solution de pyridine (6.10⁻² mol.l⁻¹) dans l'acide fluorhydrique à 40 % selon la réaction :



La valeur moyenne de l'enthalpie ΔH_R de cette réaction déterminée à partir des valeurs données dans le tableau II est :

$$\Delta H_R = -40,4 \pm 0,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La détermination de l'enthalpie de formation du composé cristallisé nécessite la connaissance de son enthalpie de dissolution dans le milieu réactionnel ainsi que l'enthalpie de dissolution de la pyridine dans l'acide fluorhydrique à 40 %.

TABLEAU II

Enthalpie de dissolution de TeO_2 dans HF/Pyridine

TeO_2 mg	$Q_{\text{réact.}}$ J	ΔH kJ.mol^{-1}
64,82	16,51	-40,65
53,2	13,23	-39,69
49,76	12,89	-41,33
104,59	26,57	-40,54
67,66	17,16	-40,48
48,19	12,26	-40,62
80,0	20,0	-39,90
79,65	20,32	-40,72
62,30	15,33	-39,26
62,23	15,83	-40,62

TABLEAU III

Enthalpie de dissolution de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHTeF}_5$ dans HF/Pyridine

$\text{C}_5\text{H}_5\text{NHTeF}_5$ mg	$Q_{\text{réact.}}$ J	ΔH J.mol^{-1}
95,01	0,31	0,990
92,98	0,30	0,981
108,00	0,35	0,982
82,03	0,269	0,992
137,02	0,443	0,978
118,95	0,385	0,979
40,87	0,159	0,985

L'enthalpie de dissolution du pentafluorotellurate dans le milieu réactionnel obtenue à partir des résultats du tableau III est :

$$\Delta H_{\text{diss1}} = + 984 \pm 5 \text{ J.mol}^{-1}$$

La valeur correspondante pour la dissolution de la pyridine dans HF est

$$\Delta H_{\text{diss2}} = -45 \pm 02 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [6]$$

Dans ces conditions, l'enthalpie de formation ΔH_f du pentafluorotellurate est donnée par l'expression :

$$\Delta H_f = \Delta H_R - 2 \Delta H_{\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}} + 5 \Delta H_{\text{HF}_{\text{aq}}} + \Delta H_{\text{TeO}_{2\text{cr}}} + \Delta H_{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}} + \Delta H_{\text{diss2}} - \Delta H_{\text{diss1}} - \Delta H_{\text{dil}} \quad (1)$$

$\Delta H_{\text{dil}} = \Delta H_{\text{dil1}} + \Delta H_{\text{dil2}}$ représentant l'enthalpie de dilution du milieu réactionnel par consommation de HF (ΔH_{dil1}) et par apport d'eau (ΔH_{dil2}).

Cet effet de dilution peut être calculé par la méthode que nous avons employée à plusieurs reprises [7], à savoir :

$$\Delta H_{\text{dil1}} = - h x d a$$

où h est l'enthalpie différentielle de mélange de l'acide,

x le nombre de moles d'eau par mole d'acide à l'état initial et $d a$ le nombre de moles d'acide consommées lors de la réaction.

$$\Delta H_{\text{dil2}} = n h$$

n étant le nombre de moles d'eau apportées par la réaction.

L'enthalpie différentielle de mélange obtenue à partir des données de la littérature [8] est $h = -1,715 \text{ kJ}$ par mole d'acide par mole d'eau.

Nous obtenons donc $\Delta H_{\text{dil1}} = -14,37 \text{ kJ}$ et $\Delta H_{\text{dil2}} = -3,43 \text{ kJ}$ par mole de pentafluorotellurate avec $x \approx 1,675$, $d a = -5$ et $n = 2$ soit :

$$\Delta H_{\text{dil}} = -17,80 \text{ kJ/mole}$$

En reportant dans l'expression (1) :

$$\text{avec } \Delta fH_{298}^{\circ} \text{TeO}_{2\text{cr}} = -322,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [9]$$

$$\Delta fH_{298}^{\circ} \text{HF}_{\text{aq}} 40 \% = -319,71 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [8]$$

$$\Delta fH_{298}^{\circ} \text{H}_2\text{O}_{\text{liq}} = -285,3 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [8]$$

$$\Delta fH_{298}^{\circ} \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_{\text{liq}} = + 99,96 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [10]$$

nous obtenons :

$$\Delta fH_{298}^{\circ} \text{PyHTeF}_{5\text{cr}} = -1319 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

CONCLUSION

Les paramètres de la maille cristalline (orthorhombique) de PyHTeF_5 ont été déterminés.

L'enthalpie de formation standard du composé, $\Delta H = -1319 \text{ kJ.mol}^{-1}$, est du même ordre de grandeur que celle de NH_4TeF_5 ($\Delta H = -1547 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [11]).

La différence entre les deux valeurs peut en effet s'expliquer par la différence des enthalpies de formation de la pyridine liquide (+99,96 KJ) et de l'ammoniac (-69,46 kJ à l'état liquide) : si nous effectuons les différences :

$$\Delta = \Delta fH_{298}^{\circ} \text{MHTeF}_5 - \Delta fH_{298}^{\circ} \text{M}_{\text{liq}}$$

avec $M = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ou NH_3 nous obtenons respectivement :

$\Delta \approx -1419 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la pyridine et $\Delta \approx -1477 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour l'ammoniac, soit un écart d'environ 4 % entre les deux valeurs. Compte-tenu des incertitudes sur les mesures et les valeurs de la littérature, ces deux grandeurs peuvent être considérées comme sensiblement égales.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E.E. AYNSLEY, G.. HETHERINGTON - J. Chem. Soc. (1953) 2807.
- 2 N.N. GREENWOOD, A.C. SARMA, B.P. STRAUGHAN - J. Chem. Soc. (A) (1966) 1446.
- 3 N.N. GREENWOOD, A.C. SARMA, B.P. STRAUGHAN - J. Chem. Soc. (A) (1968) 1561.
- 4 R.J. MORRIS, K.C. MOSS - J. Fluorine Chem. 13 (1979) 551
- 5 P. GERMAIN, G.. PERACHON, J. THOUREY - J. Fluorine Chem. 11 (1978) 555.
- 6 J. THOUREY, G. PERACHON - à paraître.
- 7 G. PERACHON, J. THOUREY, D. MATHURIN - Thermochim. Acta 18 (1977) 229.
- 8 G.K. JOHNSON, P.N. SMITH, W.H. HUBBARD - J. Chem. Therm. 5 (1973) 793.
- 9 J. Phys. Chem. Ref. Data 11 (1982) suppl. 2.
- 10 S.E. STEIN, B.D. BARTON - Thermochim. Acta 44 (1981) 265.
- 11 S. BENDAOU - thèse Lyon (1984).