

LES SYSTÈMES FER-OXYGÈNE-FLUOR ET FER-SOUFRE-FLUOR

J. CLAVERIE, L. LOZANO, J. P. ODILE, J. PORTIER ET P. HAGENMULLER

*Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S.,
351 cours de la Libération, 33405-Talence (France)*

(Reçu le 10 juin 1973)

RÉSUMÉ

Les auteurs étudient successivement l'action du fluor et du fluorure d'hydrogène sur les oxydes et les sulfures de fer, puis celle de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes de fer. Cette investigation est complétée par une étude des réactions à l'état solide entre oxydes et fluorures de fer d'une part, fluorures et sulfures de fer d'autre part. Deux phases oxyfluorées, l'une de type rutil, l'autre de type spinelle, ont été mises en évidence dans les systèmes fer-oxygène-fluor; en revanche aucun fluorosulfure n'a pu être isolé. Une comparaison des liaisons Fe-O, Fe-S et Fe-F permet de proposer une interprétation de ces résultats.

SUMMARY

The action of fluorine and hydrogen fluoride on the oxides and sulfides of iron, as well as that of hydrogen sulfide on iron oxides, has been investigated. In addition, a study has been made of the solid-state reactions between the oxides and fluorides of iron on the one hand and iron fluorides and sulfides on the other. Two oxyfluorides with a rutile- and spinel-type structure have been identified in the iron-oxygen-fluorine system. In contrast, no fluorosulfides have been found. The results have been interpreted on the basis of a comparison between Fe-O, Fe-S and Fe-F bonds.

INTRODUCTION

Le développement rapide de la chimie du fluor a entraîné pendant les vingt dernières années une extension importante des recherches relatives à cet élément et à ses composés. En particulier les travaux se rapportant à la corrosion des métaux par le fluor ou les agents fluorants sont relativement nombreux. Il s'agit le plus souvent d'études empiriques destinées à choisir les matériaux les plus adaptés à la manipulation de ces agents¹⁻⁴.

Il nous a semblé intéressant de compléter les études effectuées dans le cadre des travaux relatifs au fer et à ses alliages par l'identification des phases susceptibles de se former lors de la corrosion. Les métaux constituant les appareillages utilisés étant susceptibles d'être oxydés, les agents fluorants eux-mêmes contenant des traces d'oxygène qui peuvent jouer un rôle prépondérant lors de la corrosion, nous avons été amenés en tout premier lieu à entreprendre l'étude du système fer-oxygène-fluor.

L'extension logique du travail précédent était l'étude du système fer-soufre-fluor qui était susceptible de conduire à des comparaisons intéressantes entre liaisons Fe-O et Fe-S.

Nous avons été amenés ainsi à étudier parallèlement l'action du fluor et du fluorure d'hydrogène sur les oxydes et les sulfures de fer. Dans le cas du système fer-soufre-fluor nous avons en outre examiné l'action de l'hydrogène sulfuré sur les fluorures de fer. Nous avons également étudié les réactions en phases solides des fluorures sur les oxydes et les sulfures.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Les fluorures FeF_2 et FeF_3 ont été préparés par action du gaz fluorhydrique sur les fluorures correspondants. Le protoxyde et la magnétite ont été utilisés sous forme de poudres ou de monocristaux fournis par J. Manenc*. Les cristaux de sesquioxyde ont été préparés par J. C. Launay et M. Pouchard dans le service de cristallogénèse du laboratoire par réaction de transport.

Les sulfures FeS et FeS_2 ont été obtenus sous forme pulvérulente en tubes scellés de Vycor par interaction de mélanges en proportions stœchiométriques de soufre et de fer.

Les dispositifs de fluoration utilisés sont donnés aux Figures 1 et 2⁵. Les

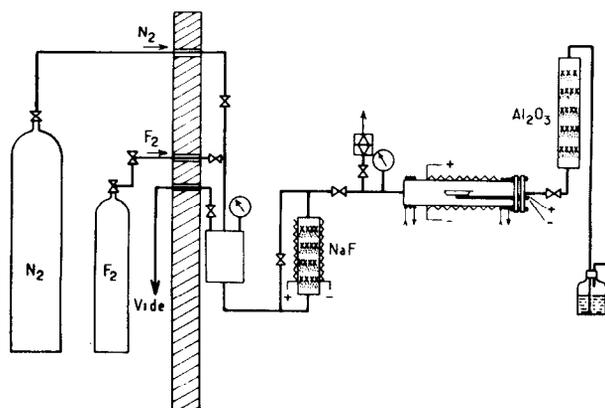


Fig. 1. Dispositif réactionnel d'utilisation du fluor.

* Nous remercions M. J. Manenc de l'IRSID pour sa précieuse collaboration.

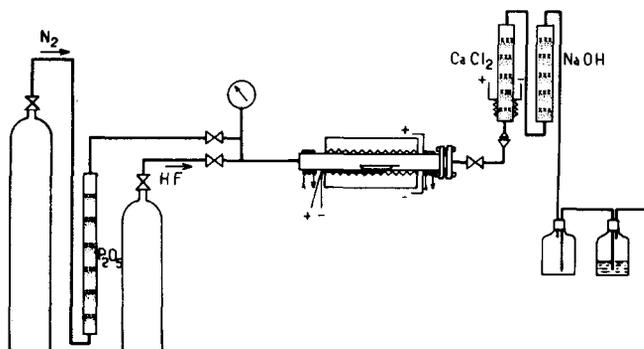


Fig. 2. Dispositif réactionnel d'utilisation du fluorure d'hydrogène.

oxydes et les sulfures étaient placés dans une nacelle de nickel. La sulfuration des fluorures s'est effectuée dans une nacelle de graphite introduite dans l'appareillage schématisé à la Figure 3.

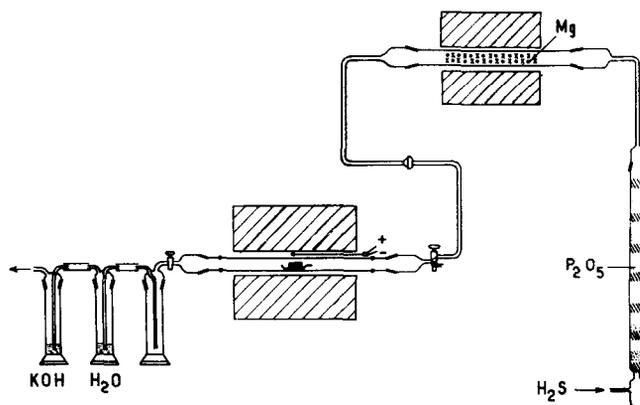


Fig. 3. Dispositif de sulfuration des fluorures par l'hydrogène sulfuré.

Les réactions à l'état solide ont été réalisées en tubes d'or scellés pour des températures inférieures à 800 °C et en tubes de platine pour des températures supérieures à 800 °C. Les traitements sous pression ont été effectués à l'aide d'une enceinte annulaire de type « belt » selon la méthode mise au point au laboratoire par G. Demazeau.

LE SYSTÈME FER-OXYGÈNE-FLUOR

Action des gaz fluorurants sur les oxydes

Jusqu'à 200 °C la wustite n'est attaquée de façon sensible ni par le fluor ni par le gaz fluorhydrique. Il n'est pas possible d'étudier la fluoration à plus haute température en raison de la dismutation du protoxyde de fer.

La corrosion de Fe_2O_3 monocristallin par F_2 ou HF est très faible jusqu'à 300°C . Au-delà de cette température elle devient très rapide avec formation à la surface du cristal d'une couche de FeF_3 très friable.

L'attaque des monocristaux de Fe_3O_4 est plus complexe. Très faible aux températures inférieures à 400°C , elle conduit transitoirement à la formation de Fe_2O_3 lorsque l'agent fluorurant est le fluor :



En revanche la fluoration par HF conduit vers 500°C à la formation d'un oxyfluorure $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ à structure spinelle, dont la composition varie avec les conditions expérimentales ($0 \leq x \leq 0,50$).

Réactions à l'état solide

La Figure 4 met en évidence les phases solides susceptibles de se former dans le système fer-oxygène-fluor. Nous avons isolé deux phases de composition $\text{FeO}_x\text{F}_{2-x}$ et $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}\text{F}_x$. La première, de structure rutile, s'obtient par action à 950°C de Fe_2O_3 sur FeF_3 et FeF_2 en proportions convenablement choisies. Il existe une lacune de miscibilité, qui à cette température correspond à $0,18 \leq x \leq 0,92^{6-8}$.

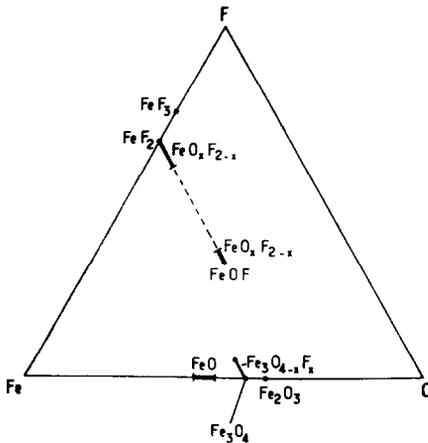


Fig. 4. Le système fer-oxygène-fluor à 1000°C .

L'action de Fe_3O_4 à 1100°C sur un mélange de fluorure ferreux et de protoxyde de fer conduit à une phase $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ de type spinelle, ferrimagnétique et semi-conductrice^{9,10}.

On pouvait également envisager l'existence d'une phase $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}\text{F}_x$ dérivant de Fe_2O_3 . Les tentatives de préparation en phases solides (Fe_2O_3 , FeO , FeF_2) ou par synthèse hydrothermale (Fe_2O_3 , Fe , HF , H_2O) n'ont pas permis l'obtention d'une telle phase.

LE SYSTÈME FER-SOUFRE-FLUOR

L'étude de ce système a été effectuée en vue de le comparer au précédent.

Action des gaz fluorants sur les sulfures

Le fluor attaque le sulfure FeS dès 325 °C avec apparition progressive d'un mélange de FeF₂ et de FeF₃, ce dernier apparaissant seul au bout de 4 h de traitement thermique à 375 °C.

FeS₂ est attaqué par le fluor à plus basse température. FeF₃ apparaît dès 225 °C; la réaction est totale à 250 °C.

Le gaz fluorhydrique, agent fluorant moins énergétique que le fluor, ne réagit que partiellement sur les sulfures avec formation de FeF₂ à partir de 500 °C pour FeS et de 400 °C pour FeS₂. A 600 °C, température limite à laquelle nous avons travaillé, nous observons toujours un mélange de FeF₂ et de sulfure résiduel.

Action de l'hydrogène sulfuré sur les fluorures

Quel que soit le fluorure de départ, H₂S réagit dès 200 °C avec formation de pyrite FeS₂.

La phase solide stable dépend donc essentiellement de la nature de l'atmosphère gazeuse.

L'action du fluor et du gaz fluorhydrique sur les sulfures, pas plus que celle de l'hydrogène sulfuré sur les fluorures, ne nous ayant permis d'obtenir de fluorosulfures, nous avons envisagé l'action à l'état solide des sulfures de fer sur les fluorures.

Réactions à l'état solide

Nous avons préparé des mélanges en proportions définies de sulfures (FeS ou FeS₂) et de fluorures (FeF₂ ou FeF₃) que nous avons fait réagir en tubes scellés d'or ou de platine à des températures comprises entre 400 et 1000 °C. Nous n'avons observé aucune réaction, quelles que soient la température, la nature et les proportions des produits de départ. Nous avons alors été tentés de reprendre cette étude sous pression, celle-ci assurant un contact plus intime entre les produits réactionnels. Plusieurs expériences ont été effectuées à 900 °C sous des pressions variant de 45-60 × 10⁸ N m⁻². Ces essais n'ont pas conduit davantage à une phase fluorosulfurée.

DISCUSSION

L'étude des systèmes fer-oxygène-fluor et fer-soufre-fluor a permis de caractériser les phases stables à diverses températures, c'est ainsi qu'ont été obtenues deux phases oxyfluorées, respectivement de type rutile et de type spinelle.

En revanche, dans les conditions expérimentales utilisées aucun fluorosulfure de fer n'a pu être mis en évidence. Cette disparité trouve sans doute son explication dans la nature des liaisons chimiques.

Comme la plupart des sulfures des éléments 3d, la pyrrhotine FeS est un composé semi-métallique. Il adopte en effet une structure de type NiAs caractéristique de cette classe de composés. De couleur noire il possède une conductivité élevée. Une étude physique met en évidence la formation de bandes Fe-S et Fe-Fe dans lesquelles les électrons possèdent une grande mobilité qu'autorise le caractère peu électronégatif du soufre. La stabilité du sulfure vis-à-vis de l'eau, à première vue assez surprenante, s'explique vraisemblablement par la stabilité toute particulière que confère à FeS cette délocalisation électronique.

La liaison chimique dans les fluorures est radicalement différente. FeF₂ et FeF₃ sont des composés ioniques en raison du caractère électronégatif du fluor. Cette propriété entraîne des structures de type ionique (rutil et ReO₃ déformé), un caractère isolant, la transparence des cristaux. Ils sont par ailleurs hydrolysables. Cette fois, les électrons d sont localisés sur le fer, la stabilité des fluorures ne résulte pas d'un effet de covalence, mais s'explique au contraire par l'énergie de réseau due à des charges quasi-ponctuelles. On peut comprendre dans ces conditions que FeS ne réagisse pas avec FeF₂ ou FeF₃. Le sulfure et les fluorures correspondent respectivement à deux états stables, dus l'un à des électrons d délocalisés, l'autre à des électrons d fortement localisés. Cette stabilité respective ne favorise nullement la formation d'un composé fluorosulfuré intermédiaire, dans lequel les électrons se trouveraient dans un état ambigu instable.

La pyrite FeS₂ possède un certain caractère ionique. Cette forme stable du bisulfure est en effet de type NaCl. On pouvait prévoir cependant que les ions S₂²⁻ et F⁻ ne pourraient coexister dans un même réseau. L'ion S₂²⁻ résulte en effet de la formation d'une liaison covalente entre deux atomes de soufre, cette liaison serait détruite par la présence d'un ion très électronégatif comme le fluor. L'action du fluor sur FeS₂, qui se produit dès 200 °C avec rupture des liaisons S-S, ne laissait guère espérer d'ailleurs la coexistence d'ions S₂²⁻ et F⁻ dans des composés à anions mixtes.

La liaison Fe-O est nettement plus ionique que la liaison Fe-S, caractère qui la rapproche de la liaison Fe-F. On comprend dans ces conditions l'existence d'oxyfluorures de fer. Cette remarque peut d'ailleurs être généralisée: un grand nombre d'oxyfluorures d'éléments très divers ont été isolés d'autant plus facilement en général que la liaison M-O est plus ionique. Il n'en est pas de même des fluorosulfures, qui n'existent que pour des cations possédant un faible pouvoir polarisant. La liaison M-S est alors nettement ionique et peut coexister avec des liaisons M-F. Il est intéressant de remarquer que pour les éléments 3d les composés à anions mixtes connus sont essentiellement des oxyfluorures¹¹ tandis que pour les terres rares de caractère ionique plus marqué on connaît non seulement des oxyfluorures¹², mais également des fluorosulfures^{13,14} et même des fluoronitrides^{15,16}.

REMERCIEMENTS

Nous remercions l'Institut de Recherches de la Sidérurgie Française pour l'aide matérielle qu'il nous a apporté, en particulier MM. Rivière, Olette et Manenc pour leur fructueuse collaboration.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. LANGLOIS, L. VINCENT, J. GILLARDEAU ET J. DIXMIER, *Corrosion et Anticorrosion*, 13 (1965) 159.
- 2 R. LANDAU, *Corrosion et Anticorrosion*, 8 (1952) 284.
- 3 J. GILLARDEAU, Y. MACHETEAU, P. PLURIEN ET J. OUDAR, *Journée des Composés Fluorés*, Société Chimique de France, Paris, 1969.
- 4 Y. MACHETEAU, J. GILLARDEAU, P. PLURIEN ET J. OUDAR, *3ème Symposium Européen sur la Chimie du Fluor*, Aix-en-Provence, 1970.
- 5 J. GRANNEC, L. LOZANO, J. PORTIER ET P. HAGENMULLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 385 (1971) 26.
- 6 P. HAGENMULLER, J. PORTIER, J. CADIOU ET R. DE PAPE, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 260 (1965) 4768.
- 7 J. CHAPPERT ET J. PORTIER, *Solid State Commun.*, 4 (1966) 185.
- 8 J. CHAPPERT ET J. PORTIER, *Solid State Commun.*, 4 (1966) 395.
- 9 J. CLAVERIE, H. DEXPERT, R. OLAZCUAGA, R. PAUTHENET ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 270 (1970) 2142.
- 10 A. CASALOT, J. CLAVERIE ET P. HAGENMULLER, *J. Phys. Chem. Solids*, 34 (1973) 347.
- 11 B. C. CHAMBERLAND, A. W. SLEIGHT ET A. W. CLOUD, *J. Solid-State Chem.*, 2 (1970) 49.
- 12 W. H. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr.*, 4 (1951) 231.
- 13 C. DAGRON ET F. THEVET, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 268 (1969) 1867.
- 14 H. HAHN ET R. S. SCHMID, *Naturwissenschaften*, 16 (1965) 475.
- 15 B. TANGUY, M. PEZAT, J. PORTIER ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.*, 6 (1971) 57.
- 16 B. TANGUY, M. PEZAT, J. PORTIER ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, 274 (1972) 1344.