

Received: February 26, 1979

SYNTHESE, PURIFICATION ET ANALYSES DU TETRAFLUORURE (SeF₄) ET DE L'OXYDI-
FLUORURE DE SELENIUM (SeOF₂)
ENTHALPIE DE FUSION ET ENTHALPIE DE VAPORISATION DE SeOF₂

J. CARRE, P. CLAUDY, J.M. LETOFFE, M. KOLLMANNNSBERGER ET J. BOUSQUET

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale associé au C.N.R.S. N° 116
Laboratoire de Thermochimie Minérale de l'Institut National des Sciences
Appliquées de Lyon, 20 avenue Albert Einstein, 69621 VILLEURBANNE CEDEX,
FRANCE

RESUME

Le tétrafluorure et l'oxydifluorure de sélénium ont été préparés, purifiés et analysés par diverses méthodes (analyses chimique, thermique, par microsublimation, par spectrométrie de masse).

Nous avons déterminé la température et l'enthalpie de fusion de ces deux composés ainsi que l'enthalpie de vaporisation de l'oxydifluorure de sélénium.

Pour SeF₄ - 48 < T_{fusion} < - 30°C ΔH_{fusion} = 0,29 ± 0,14 kcal.mol.⁻¹ ou
1,21 ± 0,58 kj.mol.⁻¹
(fusion vitreuse)

Pour SeOF₂ T_{fusion} = 15°C et ΔH_{fusion} 1,93 ± 0,04 kcal.mol.⁻¹ ou
8,075 ± 0,16 kj.mol.⁻¹

ΔH_{vaporisation} = 11,2 ± 0,2 kcal.mol.⁻¹ ou 46,9 ± 0,8 kj.mol.⁻¹

SUMMARY

Selenium tetrafluoride and selenium oxydifluoride have been prepared and various analyses (chemical, thermal, microsublimation, mass spectrometry) have been performed on pure samples. The temperature and heat of fusion and heat of vaporisation of SeOF₂ have been determined.

For SeF_4 - $48 < T_{\text{fusion}} < 30^\circ\text{C}$ and $\Delta H_{\text{fusion}} = 0,29 \pm 0,14 \text{ kcal.mol.}^{-1}$ or
 $1,21 \pm 0,58 \text{ kJ.mol.}^{-1}$

(vitreous fusion)

For SeOF_2 $T_{\text{fusion}} = 15^\circ\text{C}$ and $\Delta H_{\text{fusion}} = 1,93 \pm 0,04 \text{ kcal.mol.}^{-1}$ or
 $8,075 \pm 0,16 \text{ kJ.mol.}^{-1}$

$\Delta H_{\text{vaporisation}} = 11,2 \pm 0,2 \text{ kcal.mol.}^{-1}$ or $46,9 \pm 0,8 \text{ kJ.mol.}^{-1}$

Au cours de l'étude que nous avons entreprise sur les dérivés fluorés du sélénium et du tellure, nous avons constaté que, dans la littérature, les données thermodynamiques étaient très fragmentaires pour SeF_4 et inexistantes pour SeOF_2 . C'est pourquoi nous nous sommes attachés à préparer du tétrafluorure et de l'oxyfluorure de sélénium d'une pureté suffisante pour pouvoir entreprendre la détermination des enthalpies de fusion et de vaporisation et de l'enthalpie de formation.

I - PREPARATIONS DE SeF_4 et de SeOF_2

1°) Synthèse de SeF_4

Depuis l'identification de SeF_4 par LEBEAU [1], de nombreuses réactions de synthèse ont été proposées ; elles font intervenir un agent fluorant (AgF , ClF_3 , COF_3 , SF_4 , ClF , BrF_3) sur, soit du sélénium, soit du dioxyde ou du dichlorure de sélénium.

Nous avons choisi l'action sur le sélénium élémentaire du fluor sous faible débit (8 l/heure) et faible pression (environ 200 mbars) à basse température (-8°C). Ceci constitue une variante de la méthode proposée par AYNLEY, PEACOCK et RCELNSON [2] (dilution du fluor par de l'azote - réaction à 0°C).

La réaction de synthèse s'écrit $\text{Se}_s + 2 \text{F}_{2g} \rightarrow \text{SeF}_{4l}$ (1)

Elle a lieu dans un réacteur métallique (cf figure 1) dans lequel le sélénium est préalablement déposé par condensation (après sublimation) sur le serpentín froid. Lors de la réaction le tétrafluorure liquide formé tombe au fond du réacteur, ce qui permet à la réaction de se poursuivre jusqu'à disparition du sélénium.

2°) Synthèse de SeOF_2

Toutes les méthodes d'obtention de SeOF_2 sont basées sur l'action d'un agent fluorant (ClF_3 , HF , NaF , KF , AgF) sur SeO_2 ou éventuellement SeOCl_2 .

Nous avons, quant à nous, préféré faire agir SeF_4 sur un excès de TeO_2 selon l'équation [3]

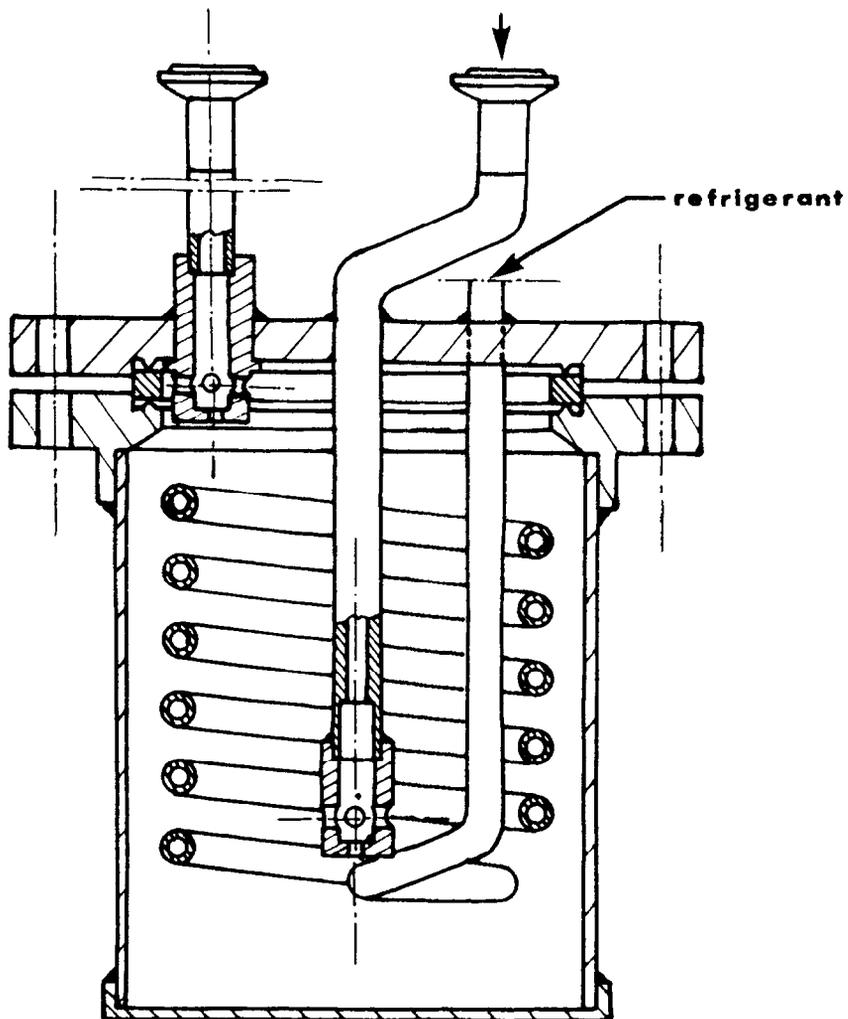


Figure 1 Reacteur Inox pour la synthèse de SeF_4
par fluoration directe du selenium



La réaction a lieu dans un petit pot en monel raccordé à une rampe métallique de manipulation de fluorures liquides ou gazeux corrosifs. L'oxyde de tellure est préalablement introduit dans le petit pot et le tétrafluorure de sélénium est cryopompé par petites quantités à partir de la rampe de manipulation.

II - PURIFICATION ET MANIPULATION DES PRODUITS OBTENUS

Comme des études préliminaires (en particulier des analyses thermiques) nous ont montré une attaque du verre par nos produits, nous avons conduit toutes les manipulations dans un appareillage métallique étanche. Après synthèse SeF_4 et SeOF_2 sont récupérés par cryopompage dans des petits pots en monel.

1°) Purification de SeF_4

Après récupération le SeF_4 produit contient des petites quantités de SeF_6 , SeOF_2 , SiF_4 et HF (SiF_4 et HF toujours présents à l'état de traces dans notre installation et concentrés par le cryopompage).

Les impuretés très volatiles (SeF_6 , HF et SiF_4) sont aisément éliminées par sublimation fractionnée. A cet effet, un volant thermique constitué par un cylindre à échelons de forme identique à ceux utilisés en analyse par microsublimation [4] est placé autour du petit pot. L'ensemble est refroidi à la température de l'azote liquide et le réchauffage lent permet d'éliminer (sous vide primaire dynamique) les impuretés volatiles (SiF_4 , SeF_6 , HF). Plusieurs opérations sont nécessaires (cf figure 2).

Par contre il est beaucoup plus difficile d'éliminer SeOF_2 car pour SeF_4 et SeOF_2 les courbes de variation de la tension de vapeur en fonction de la température sont très proches et un très grand nombre de sublimations successives est alors nécessaire pour aboutir à une pureté convenable.

2°) Purification de SeOF_2

Après réaction, le petit pot en monel contient, outre les produits de réaction (TeF_4 solide, SeOF_2 liquide et TeO_2 en excès) des petites quantités de SeF_6 , SiF_4 et HF qui sont aisément éliminés comme précédemment par sublimation fractionnée. L'oxyfluorure SeOF_2 est ensuite séparé de TeF_4 par cryopompage.

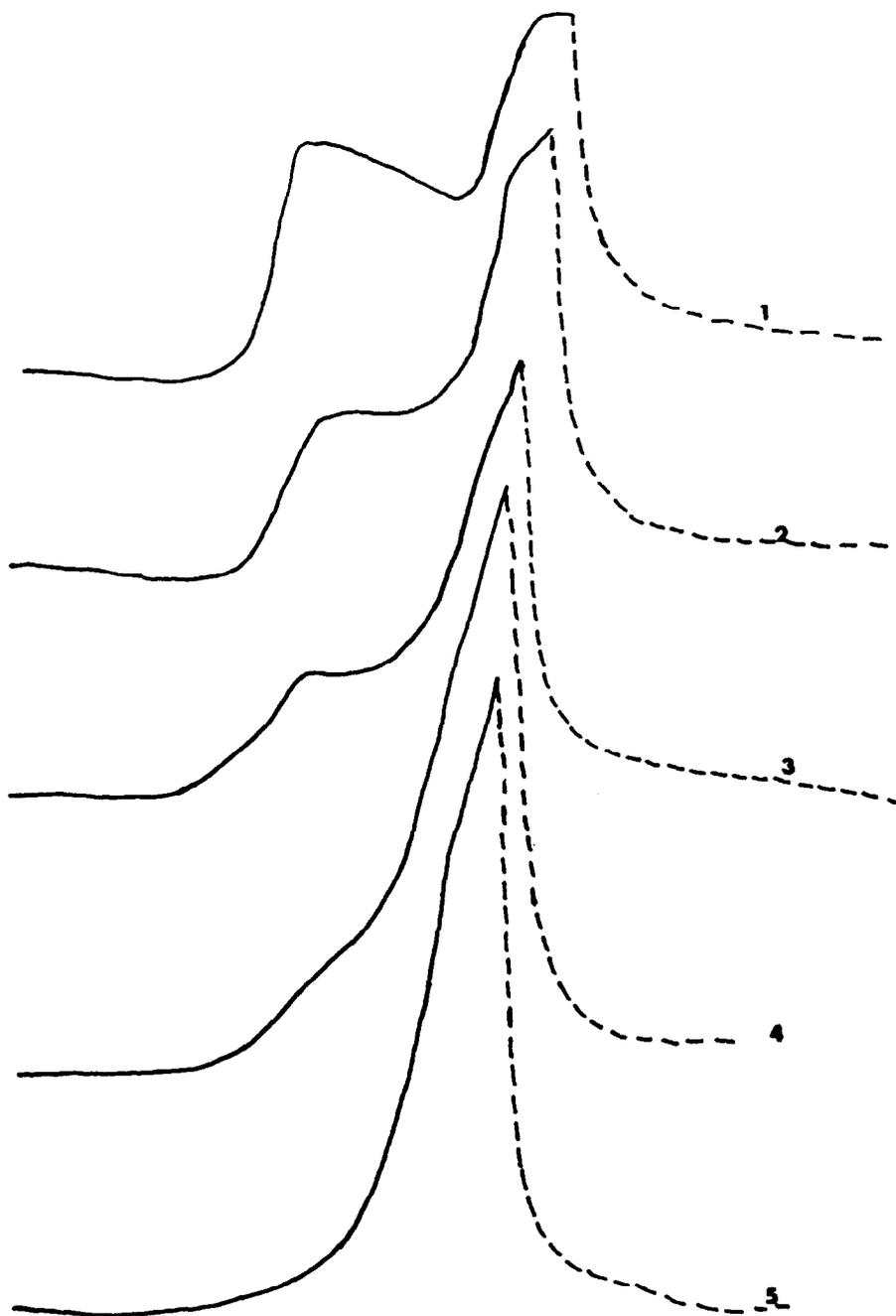


Figure 2 Purification de SeF_4 par sublimation fractionnée
Courbes $P = f(T)$ successives

3°) Manipulation des produits obtenus

Les divers prélèvements aux fins d'analyse ou d'étude sont également effectués par cryopompage. Lorsque cette technique n'est pas facilement utilisable, le produit est prélevé à l'état solide ($T_f \approx + 15^\circ\text{C}$ pour SeOF_2) dans une boîte à gants sous azote sec.

Le point froid nécessaire à cette manipulation est constitué par un bloc en duralumin plongeant dans un vase Dewar dans lequel est maintenu un niveau constant d'azote liquide.

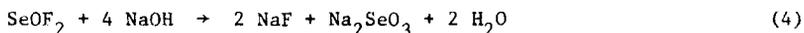
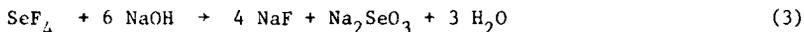
Ces techniques de manipulation ont été mises au point pour éviter tout contact du produit avec l'air humide et avec le verre. (La rampe de manipulation et les diverses nacelles de prélèvement sont métalliques avec éventuellement des parties en téflon PTFE ou Kelf PTFCE ou en Forafilon PVF2).

III - ANALYSE PAR MICROSUBLIMATION

Cette technique développée au C.E.N. de Saclay [4], puis dans notre laboratoire [5] est indispensable pour cette étude car elle permet au cours d'une étude de vérifier rapidement in situ la présence ou l'absence d'impuretés. Etant donné la sensibilité de la méthode, l'absence de pics de pression autre que celui dû à SeF_4 ou à SeOF_2 correspond à une teneur en impuretés de l'ordre de 10^{-3} (en fraction molaire).

IV - ANALYSE CHIMIQUE

Cette analyse a lieu par potentiométrie après hydrolyse. Pour avoir un milieu d'hydrolyse bien défini, nous avons travaillé en milieu sodique 1 N, donc selon les réactions :



Le fait de travailler en milieu sodique permet de supprimer l'agressivité du milieu réactionnel et donc de pouvoir conduire les dosages dans des récipients en verre.

Le prélèvement est effectué par cryopompage dans une nacelle de calorimètre MCB en monel. Cette nacelle après pesée est ouverte et rincée au sein du milieu réactionnel.

Les trois fonctions acides dues à HF et H_2SeO_3 sont ainsi neutralisées par un excès de soude et la courbe de neutralisation correspondante est obtenue en retour par addition d'une solution d'acide chlorhydrique titrée. Etant donné les valeurs des constantes d'acidité (HF, $K = 6,4 \times 10^{-4}$ [6]; H_2SeO_3 , $K_1 = 3 \times 10^{-3}$ $K_2 = 5 \times 10^{-8}$ [7]), les trois virages sont bien séparés; nous nous sommes limités au premier virage. En se reportant aux réactions (3) et (4), le nombre de moles y de SeF_4 ou $SeOF_2$ hydrolysées est donné par la relation :

$$y = \frac{\text{Volume NaOH} \times \text{Normalité NaOH} - \text{Volume HCl} \times \text{Normalité HCl}}{K} \quad (5)$$

K étant égal à 6 dans le cas de SeF_4 et égal à 4 dans le cas de $SeOF_2$.

Les résultats de ces analyses sont rassemblés dans le tableau 1.

Les dosages ont lieu dans 20 cm³ de soude 1 N.

Tableau 1

Prise d'essai mg	nb de moles correspondant	Volume de HCl 1 N cm ³	y calculé
SeF_4 378,12 308,9	SeF_4 $2,44 \times 10^{-3}$ $1,99 \times 10^{-3}$	SeF_4 5,6 8	SeF_4 $2,43 \times 10^{-3}$ $1,995 \times 10^{-3}$
$SeOF_2$ 480,5 357,8	$SeOF_2$ $3,61 \times 10^{-3}$ $2,69 \times 10^{-3}$	$SeOF_2$ 5,5 9,2	$SeOF_2$ $3,63 \times 10^{-3}$ $2,70 \times 10^{-3}$

Ces résultats confirment que les produits étudiés sont bien, respectivement, SeF_4 et $SeOF_2$; c'est tout ce qu'ils peuvent nous apporter puisque nous ne dosons que le produit principal et non les impuretés.

V - ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE

Cette étude a été effectuée au moyen d'un appareillage VARIAN CH5 dans le laboratoire de spectrométrie de masse de l'Ecole de Chimie de Lyon. Le produit à analyser est contenu dans un pot en monel (dont la fermeture est assurée par une vanne à clapet en téflon) raccordé sur le système d'introduction directe du spectromètre de masse. La micro-fuite d'introduction est créée (une fois le vide assuré dans l'installation) par l'ouverture partielle de la vanne du pot.

Les spectres de masse ainsi obtenus (cf figures 3 et 4) sont bien ceux de $SeOF_2$ et SeF_4 .

En ce qui concerne $SeOF_2$, les massifs sont dus aux ions Se^+ , SeO^+ , $SeOF^+$ et $SeOF_2^+$.

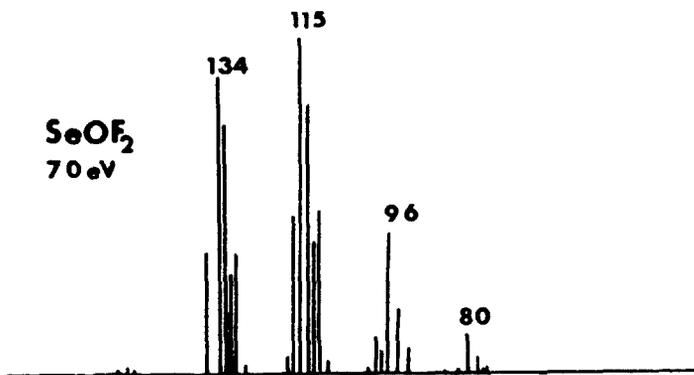


Figure 3 Spectre de masse de SeOF_2

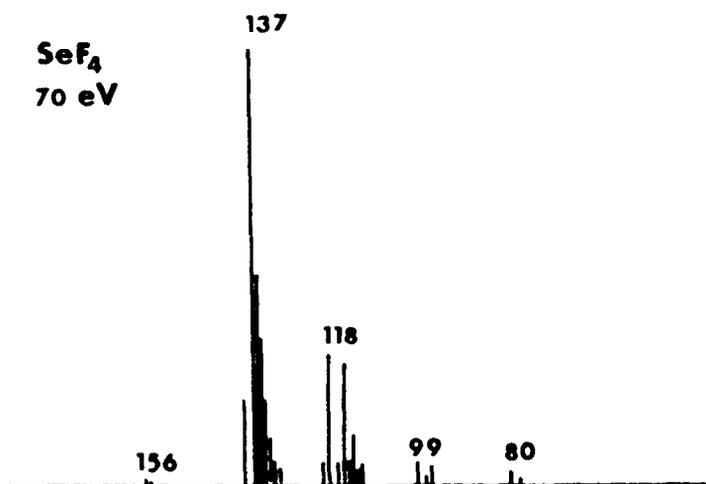


Figure 4 Spectre de masse de SeF_4

En ce qui concerne SeF_4 , les massifs sont dus aux ions Se^+ , SeF^+ , SeF_2^+ , SeF_3^+ , et SeF_4^+ . Il se peut que des traces de SeOF_2 soient présentes car il nous a été impossible de nous affranchir totalement de l'emploi du verre dans l'enceinte du spectromètre de masse.

VI - ANALYSE THERMIQUE

Cette étude a été menée à l'aide d'un appareillage METTLER TA 2000 B muni d'un dispositif de refroidissement permettant d'opérer sur le domaine de température -170°C $+500^\circ\text{C}$.

L'exploitation des résultats obtenus par la méthode de SKAU a déjà été utilisée [8] pour l'analyse de TeF_4 . Ce calcul permet d'une part d'obtenir le taux d'impuretés (en fraction molaire), d'autre part de calculer avec précision la température de fusion du solvant pur. L'analyse thermique effectuée au moyen de cet appareil METTLER TA 2000 B permet, par intégration des pics calorimétriques, (après étalonnage au moyen de substances connues) d'aboutir à l'enthalpie de fusion du solvant (nécessaire d'ailleurs au calcul de la pureté). Cette intégration est effectuée au moyen d'un intégrateur réalisé au laboratoire.

1°) Etude de SeOF_2

Le prélèvement a été effectué à l'état solide dans des nacelles, en acier inoxydable, munies de joints Téflon. Les nacelles vides sont de même poids au milligramme près.

L'étalonnage de l'appareillage a été effectué au moyen d'acide acétique ($T_f = 16,61^\circ\text{C}$ $\Delta H_{\text{fusion}} = 2,80 \text{ kcal.mol.}^{-1}$ [9]). Les résultats expérimentaux pour SeOF_2 permettent d'obtenir une valeur de $1,93 \pm 0,04 \text{ kcal.mol.}^{-1}$ ou $8,075 \pm 0,16 \text{ kJ.mol.}^{-1}$.

L'utilisation de la méthode de SKAU permet de calculer la température de fusion et le taux d'impuretés.

Nous avons pris comme valeur de la température de fusion l'ordonnée à l'origine de la droite représentative de l'équation $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$ soit $15,01^\circ\text{C}$. Le taux d'impureté calculé est de 1,8 % (en fraction molaire).

2°) Etude de SeF_4

Par suite de la difficulté de manipulation de SeF_4 à l'état solide en boîte à gants (température de fusion apparemment inférieure à -10°C), ce produit a été transvasé par cryopompage dans des nacelles en foraflon scel-

lables. Les nacelles ont été usinées de façon à ce que leurs poids soient aussi voisins que possible. L'étalonnage de l'appareillage a été effectué au moyen de mercure ($T_f = -38,87^\circ\text{C}$ $\Delta H_{\text{fusion}} = 0,557 \text{ kcal.mol.}^{-1}$ [9]).

L'analyse thermique de SeF_4 a permis de mettre en évidence divers phénomènes :

- une surfusion importante
- une fusion vitreuse s'étendant de -48°C à -30°C , la quantité de chaleur mise en jeu lors de cette fusion étant très faible.

L'exploitation des résultats conduit aux valeurs rassemblées dans le tableau 2.

Tableau 2

Masse mg	ΔH_{fusion} cal.mol. ⁻¹	T_{fusion} °C
179,3	188	-43,8
81,27	425	-32,25
81,27	308	-33,25
81,27	226	-48,35

D'une manipulation à l'autre, les résultats varient notablement que ce soit au niveau de la température de fusion (déterminée au sommet du pic calorimétrique) ou de l'enthalpie de fusion (même si un prélèvement est étudié plusieurs fois).

L'allure de ce thermogramme et les quantités de chaleur mises en jeu sont caractéristiques d'une fusion vitreuse dont l'incrément d'entropie est d'environ $1,7 \text{ cal.mol.}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

SeF_4 à l'état solide est certainement amorphe, les liaisons entre molécules étant simplement plus fortes à l'état solide qu'à l'état liquide (associations SeF_3^+ , SeF_5^-). Dans le domaine de fusion il y a certainement équilibre entre ces deux états, ce qui se traduit par les faibles valeurs de l'enthalpie de fusion et par la variation des "constantes" de fusion.

Nous avons rejeté l'hypothèse de l'influence d'une impureté du produit étudié ou d'un attaque sensible du forafilon de la nacelle car :

- les analyses effectuées avant l'expérimentation calorimétrique ont montré que le produit était pur. En particulier l'absence de SeF_6 a été prouvée par microsublimation et spectrométrie de masse.

Lors de l'étude calorimétrique, l'enregistrement de certains thermogrammes ayant été effectué dans le domaine $-100 + 20^{\circ}\text{C}$, la présence de SeOF_2 se traduisait alors par un accident aux environs de 15°C .

Nous avons donc finalement retenu une température de fusion de -39°C ($\pm 9^{\circ}\text{C}$) et une valeur de l'enthalpie de fusion de $0,29 \pm 0,14 \text{ kcal.mol.}^{-1}$ ou $1,21 \pm 0,58 \text{ kJ.mol.}^{-1}$. Dans ces conditions, il est impossible de calculer un taux de pureté.

Ces résultats sont différents de ceux obtenus par PEACOCK [10] ($T_{\text{fus}} = -9,5^{\circ}\text{C}$) mais les conditions et techniques de manipulation ne sont pas les mêmes.

VII - MESURE DE L'ENTHALPIE DE VAPORISATION DE SeOF_2

1°) Appareillage utilisé

Le calorimètre utilisé a été réalisé au laboratoire par P. CLAUDY et M. KOLLMANNBERGER [11]. C'est un calorimètre à flux, dont la régulation de température est assurée par une pulsion d'air thermorégulé à 25°C . Les cellules utilisées permettent le prélèvement par cryopompage de SeOF_2 et la pesée avant et après prélèvement au moyen d'une balance METTLER B 5 C 1000 (portée 1 kg, précision 0,1 mg). Les détails opératoires de ce prélèvement sont précisés par ailleurs [12].

Le produit est ensuite évaporé sous vide au moyen d'une pompe à palettes. L'effet thermique obtenu est directement fonction de la quantité de chaleur nécessaire à la vaporisation du produit.

2°) Étalonnage de l'appareillage

L'appareillage a été étalonné électriquement, la droite d'étalonnage obtenue étant lissée par la méthode des moindres carrés.

La validité de cette technique opératoire a été vérifiée à l'aide de mesures conduites sur l'eau ($\Delta H_{\text{vaporisation}} = 10,520 \text{ kcal.mol.}^{-1}$ [9]) et sur le benzène ($\Delta H_{\text{vaporisation}} = 8,1465 \text{ kcal.mol.}^{-1}$ [13]).

3°) Mesure de l'enthalpie de vaporisation de SeOF_2

Les manipulations ont été effectuées sur du produit fraîchement préparé et dont la pureté a été vérifiée par microsublimation.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3

Tableau 3

masse de SeOF_2 g	chaleur absorbée cal	ΔH_{vap} kcal.mol. ⁻¹
0,0459	4,1419	11,997 *
1,7383	144,68	11,007
2,4570	203,81	11,029
1,6547	140,24	11,269
2,3031	196,19	11,326

* mesure entachée
d'erreur

La moyenne arithmétique de ces valeurs nous donne une valeur de $11,2 \pm 0,2$ kcal.mol.⁻¹ ou $46,9 \pm 0,8$ kj.mol.⁻¹ pour l'enthalpie de vaporisation de SeOF_2 . A partir de l'équation de la pression de vapeur saturante au-dessus du liquide [14]

$$\log P(\text{torr}) = 8,70 - \frac{2316}{T(\text{K})}$$

il est possible d'évaluer l'enthalpie de vaporisation que l'on trouve ainsi égal à $10,58$ kcal.mol.⁻¹.

Le bon accord entre ces deux valeurs montre que SeOF_2 existe sous forme monomère à l'état vapeur.

Nous avons supposé que l'enthalpie de vaporisation était indépendante de la pression puisque les mesures ont été faites dans un domaine d'environ 1 torr. La valeur ainsi obtenue est légèrement supérieure à la valeur sous pression atmosphérique. L'application de l'équation de Clapeyron permet en considérant l'enthalpie de vaporisation constante en fonction de la température (à partir d'une pression de vapeur de 0,93 torr à 25°C) d'évaluer une température d'ébullition de 148°C, température obtenue par excès compte tenu des remarques faites précédemment.

Avec les travaux déjà effectués au laboratoire [15] [16] [17] sur SeF_4 , SeOF_2 , TeF_4 , il a donc été possible de déterminer les enthalpies de fusion de SeF_4 , SeOF_2 , TeF_4 , l'enthalpie de vaporisation de SeOF_2 , les enthalpies de formation standard de TeF_4 , SeF_4 , SeOF_2 ; les entropies de ces composés étant estimées par ailleurs [18], il est donc possible d'évaluer l'enthalpie libre de ces composés et donc de mener des calculs thermodynamiques sur des équilibres mettant en jeu ces composés.

Nous tenons à remercier la D.G.R.S.T. (contrat C.M.F. 74,7.1070) pour son aide.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 P. LEBEAU - C.R. Acad. Sci. 144 (1907) 1042, 1347 ; 145 (1907) 190
- 2 E.E. AYNSLEY, R.D. PEACOCK, P.L. ROBINSON - J. Chem. Soc. (1952) 1231
- 3 R. CAMPBELL, P.L. ROBINSON - J. Chem. Soc. (1956) 785
- 4 O. HARTMANSHENN, M. LUCE - Note ESU N° 965 CEN Saclay Septembre 1965
- 5 J. BOUSQUET, B. BONNETOT, P. CLAUDY, J.C.REMY - Bull. Soc. Chim. (1968) 4024
- 6 N.E. VANDERBORGH Talenta 15 (1968) 1009
- 7 P. PASCAL - Nouveau traité de Chimie Minérale Tome XIII (1961) 1823
- 8 J. CARRE, P. CLAUDY, M. KOLLMANNSBERGER, J. BOUSQUET et P. BARBERI J. of Fluorine Chemistry 11 (1978) 613
- 9 Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties - NBS, Circular 500 (1961)
- 10 R.D. PEACOCK - J. Chem. Soc. (1953) 3617
- 11 J. BOUSQUET, J. CARRE, P. CLAUDY, M. KOLLMANNSBERGER, J. THOUREY et P. BARBERI - Association française de calorimétrie et d'analyse thermique - Journées de calorimétrie et d'ATD - Paris Mai 1977
- 12 M.KOLLMANNSBERGER - thèse en cours
- 13 Hand Book of Chemistry and Physics 53rd Edition
- 14 C. DAGRON - C.R. Acad. Sci. (1962) 225,122
- 15 J. CARRE, M. KOLLMANNSBERGER, J. THOUREY, G. PERACHON, J. BOUSQUET J. of Fluorine Chemistry 8 (1976) 401

- 16 J. CARRE, P. CLAUDY, M. KOLLMANNSBERGER, J. BOUSQUET, E. GARNIER
P. BARBERI - J. of Fluorine Chemistry 11 (1978) 613
- 17 J. CARRE, P. GERMAIN, M. KOLLMANNSBERGER, G. PERACHON, J. THOUREY
J. of Fluorine Chemistry - 13 (1979) 365
- 18 J. CARRE, M. KOLLMANNSBERGER - Travaux en cours