

Received: November 26, 1980

ÉTUDE CALORIMÉTRIQUE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES SELS DE TÉTRA-
FLUOROAMMONIUM $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ et NF_4SbF_6

R. BOUGON et T. BUI HUY

Division d'Études de Séparation Isotopique et de Chimie Physique,
Département de Physico-Chimie, SPP/SPAP, Centre d'Études Nucléaires de
Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, (France).

SUMMARY

The study of the thermal decomposition of the tetrafluoroammonium salts $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ and NF_4SbF_6 by differential scanning calorimetry also gave enthalpies of decomposition for $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ and NF_4SbF_6 of $134.7 \pm 13.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $245.6 \pm 28.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectively. The corresponding standard enthalpies of formation are found to be -1033 and $-1649 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectively.

RESUME

L'étude de la décomposition thermique des sels de tétra-fluoroammonium $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ et NF_4SbF_6 , réalisée par analyse calorimétrique différentielle a permis d'obtenir les enthalpies de décomposition de ces deux composés, soit respectivement $134,7 \pm 13,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $245,6 \pm 28,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Les enthalpies standard de formation correspondantes calculées, sont de -1033 et $-1649 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivement pour $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ et NF_4SbF_6 .

INTRODUCTION

Un des intérêts des composés, objets de l'étude, réside dans leur aptitude à constituer des sources solides de fluor pour lasers chimiques [1-3]. Une publication précédente [4] a permis de proposer un modèle structural des sels de type $(\text{NF}_4)_2\text{MF}_6$ et on relate, cette fois, les résultats de l'étude de la décomposition thermique de l'hexafluoronickelate(IV) de bis-

Les deux composés ont été préparés par les méthodes décrites dans les articles originaux de Christe et collaborateurs [6, 7]. La pureté des produits, déterminée à partir de l'analyse pondérale et des spectres de vibrations, correspondait à une teneur molaire meilleure que 99 %.

L'appareillage de synthèse et d'identification propre aux dérivés fluorés a été décrit dans une publication antérieure [8], et le dispositif d'étude de la décomposition thermique est un microcalorimètre de type MCB (ARION) permettant d'utiliser des quantités de produit réduites à 100 mg ou moins. Le principe de cet appareil, basé sur l'analyse calorimétrique différentielle, a été décrit précédemment [9]. L'étalonnage des effets thermiques et des températures mesurés a été vérifié en comparant les valeurs obtenues pour la fusion de l'étain et de l'indium, avec celles de la littérature.

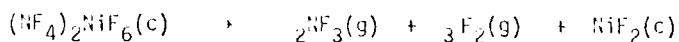
Respectivement, quinze et huit essais ont été faits pour $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ et NF_4SbF_6 , et les domaines d'incertitude afférents sont donnés au seuil de confiance de 95 %. Les cellules en monel, de type pompable, ont été passivées en atmosphère anhydre. Certains des essais ont été faits en analysant simultanément la nature des gaz libérés avec un spectromètre de masse modèle 315 VG INSTRUMENT.

RESULTATS ET DISCUSSION

perfluoro-niobium $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$ et de l'hexafluoroantimonate de perfluoro-niobium NF_4SbF_6 . Ces deux sels ont été choisis car ils sont représentatifs de deux classes de cette famille de composés en ce qui concerne la réversibilité de la réaction de décomposition. L'étude a montré que la technique employée permettait d'obtenir relativement aisément l'enthalpie de formation de ces composés particulièrement réactifs. L'information ainsi obtenue étant bien entendu précieuse pour des calculs de performances relatifs à l'utilisation en générateur de fluor. Seul jusqu'à présent le composé NF_4BF_4 a fait l'objet d'une détermination expérimentale publiée [5].

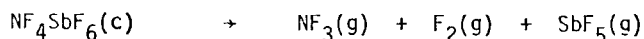
PARTIE EXPERIMENTALE

Deux méthodes de décomposition étaient a priori possibles, d'une part, à volume constant et, d'autre part, à pression constante. Expérimentalement ceci était réalisable avec des cellules de calorimétrie respectivement étanches ou pompables. En ce qui concerne $(\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6$, le schéma de décomposition :



étant irréversible [6] il n'y aurait pas d'inconvénient en principe à opérer à volume constant, cependant le pompage permet d'amener la réaction à son terme, en évitant en particulier d'obtenir un fluorure de nickel de composition non stoechiométrique de type NiF_{2+x} ($x < 1$) comme résidu solide.

Le dérivé de l'antimoine NF_4SbF_6 , quant à lui, requiert nécessairement un pompage puisque la décomposition attendue [9],



est réversible [11]. En l'absence de pompage, le thermogramme serait difficilement exploitable puisque une augmentation de pression tendrait à faire régresser la décomposition.

a - Etude de $(NF_4)_2NiF_6$. En ce qui concerne les résidus solides des décompositions, on a identifié par diffraction X et absorption infrarouge NiF_2 comme constituant essentiel. Selon le degré de pureté du produit originel, on a décelé pour quelques essais des traces de $CsSbF_6$. L'erreur apportée à la détermination de l'effet thermique par ce taux d'impureté, reste cependant très inférieure à celle inhérente à la méthode. Le pourcentage pondéral de solide résiduel est en moyenne de $29,0 \pm 3,0$, donc très proche du pourcentage théorique attendu (27,42 %) pour la transformation de $(NF_4)_2NiF_6$ en NiF_2 . L'analyse par spectrométrie de masse des gaz formés en cours de décomposition a montré la présence de NF_3 et de F_2 , mais aucune mesure du rapport molaire de ces composés n'a pu être faite car, dans les conditions d'analyse, une partie du fluor réagit avec des produits (verre, eau, composés organiques) présents à l'état de trace dans le système d'introduction. Pour les caractéristiques thermiques, les expériences réalisées en spectrométrie de masse et les suivis de pression ont montré que les températures de début et de maximum d'effet thermique correspondaient à celles déterminées avec le calorimètre, soit :

Température de début de décomposition : $134 \pm 4,7^\circ C$

Température du maximum d'effet thermique : $180 \pm 1,1^\circ C$

Cette dernière donnée, bien souvent considérée comme point de vitesse de décomposition $\frac{d\alpha}{dt}$ maximum (α = degré de transformation), est en fait dépendante de la vitesse de programmation en température et, dans le cas présent, celle-ci a été maintenue constante et égale à $2 K \cdot min^{-1}$ pour tous les essais.

La valeur moyenne obtenue pour la variation d'enthalpie correspondant à la décomposition : $\Delta H_{\text{dec}}((\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6)$ est de $134,7 \pm 13,0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

En tenant compte des données thermochimiques connues pour NF_3 , F_2 [12] et de NiF_2 [13], et en négligeant la différence des termes enthalpiques $([H^\circ_{400} - H^\circ_{298}](\text{NiF}_2) - [H^\circ_{400} - H^\circ_{298}]((\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6))$ puisque les chaleurs spécifiques ne sont pas connues, on obtient pour enthalpie standard de formation $\Delta H^\circ_{f,298}((\text{NF}_4)_2\text{NiF}_6) : -1033 \text{ kJ mol}^{-1}$.

b - Etude de NF_4SbF_6 . Toutes les décompositions ont été faites sous pompage, et pour un essai, l'analyse des produits gazeux dégagés a été effectuée par spectrométrie de masse. Seuls NF_3 et F_2 ont été identifiés, SbF_5 (monomère ou polymère) n'a pas été trouvé.

Le poids moyen de résidu solide ($1,0 \pm 1,0 \%$) indiquant par ailleurs une décomposition totale, on doit bien envisager le départ d'un dérivé de l'antimoine. Selon toute vraisemblance, SbF_5 , encore stable aux températures de décomposition, s'est bien dégagé mais a été fixé sur les parois du tube en téflon FEP raccordant la cellule du calorimètre au spectromètre de masse.

Cette hypothèse s'est trouvée confirmée par l'observation de la présence d'un dépôt de OH_3SbF_6 [14] après une brève remise à l'air du tube.

La température du début de décomposition s'établit à $305 \pm 9^\circ\text{C}$, la température de maximum d'effet thermique présente une plus grande dispersion puisqu'elle s'établit à $382 \pm 17^\circ\text{C}$. Le phénomène de fusion n'a pu être mis en évidence, il se produit vraisemblablement en cours de décomposition.

La valeur moyenne de la variation d'enthalpie correspondant à la décomposition $\Delta H_{\text{dec}}(\text{NF}_4\text{SbF}_6)$ est de $245,6 \pm 28,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

A partir de cette valeur et des données thermochimiques de F_2 , NF_3 [12] et SbF_5 [15, 16], on obtient pour enthalpie standard de formation $\Delta H^\circ_{f,298}(\text{NF}_4\text{SbF}_6)$, $-1649 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dans ce calcul, les chaleurs spécifiques de $\text{SbF}_5(l)$, $\text{SbF}_5(g)$ et NF_4SbF_6 n'étant pas connues, on a négligé le terme enthalpique $([H^\circ_{416} - H^\circ_{298}](\text{SbF}_5(l)) + [H^\circ_{600} - H^\circ_{416}](\text{SbF}_5(g)) - [H^\circ_{600} - H^\circ_{298}](\text{NF}_4\text{SbF}_6))$, ainsi que l'enthalpie de passage des formes associées de la vapeur, à la forme monomère.

En résumé, la méthode utilisée a permis d'obtenir les grandeurs thermochimiques de composés particulièrement réactifs. Une comparaison avec les résultats de méthodes différentes permettrait de mieux situer celle-ci quant à la simplicité d'emploi et la précision.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient M. LUCE et M. CAUCHEMIER pour l'obtention des spectres de masse ; M. LANCE et P. CHARPIN pour les identifications par rayons X ; P. BARBERI pour ses judicieux conseils relatifs à la microcalorimétrie et la Direction des Recherches Etudes et Techniques (DRET) pour un soutien financier.

REFERENCES

- 1 Pilipovich, U.S. Patent 3, 963, 542 (1976).
- 2 K.O. Christe, C.J. Schack and R.D. Wilson, *Inorg. Chem.* 16, 849 (1977).
- 3 K.O. Christe, R.D. Wilson and C.J. Schack, *Inorg. Chem.* 16, 937 (1977).
- 4 P. Charpin, M. Lance, T. Bui Huy and R. Bougon, *J. Fluorine Chem.* sous presse.
- 5 $\Delta H_f(NF_4BF_4) = -1410 \text{ kJ mol}^{-1}$, valeur déterminée par G. Sinke et citée par : C.T. Goetschel, V.A. Campanile, R.M. Curtis, K.R. Loss, C.D. Wagner, et J.N. Wilson, *Inorg. Chem.* 11, 1696 (1972).
- 6 K.O. Christe, *Inorg. Chem.* 16, 2238 (1977).
- 7 K.O. Christe, C.J. Schack and R.D. Wilson, *J. of Fluorine Chem.* 8, 541 (1976).
- 8 R. Bougon, T. Bui Huy and P. Charpin, *Inorg. Chem.* 14, 1822 (1975).
- 9 P. Barberi et P. Rigny, *J. Fluorine Chem.* 8, 125 (1976).
- 10 W.E. Tolberg, R.T. Rewick, R.S. Stringham and M.E. Hill, *Inorg. Chem.* 6, 1156 (1976).
- 11 K.O. Christe, R.D. Wilson and I.B. Goldberg, *Inorg. Chem.* 18, 2572 (1979).
- 12 $\Delta H_f^{298}(NF_3) = -131,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $[H_{400}^{298} - H_{298}^{298}](NF_3) = 5,895 \text{ kJ mol}^{-1}$,
 $[H_{600}^{298} - H_{298}^{298}](NF_3) = 19,347 \text{ kJ mol}^{-1}$; $[H_{400}^{298} - H_{298}^{298}](F_2) =$
 $3,280 \text{ kJ mol}^{-1}$; $[H_{600}^{298} - H_{298}^{298}](F_2) = 10,138 \text{ kJ mol}^{-1}$. (valeurs issues de JANAF Thermochemical Tables, Edition 1971 et suppléments 74, 75, 78).
- 13 $\Delta H_f^{298}(NiF_2) = -658,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (provenant de : V.S. Pervov, V. Ya Leonidov and A.G. Muravina, *Dok. Ak. Nauk. SSSR*, 233, 915 (1977)).
- 14 K.O. Christe, C.J. Shack and R.D. Wilson, *Inorg. Chem.* 14, 2224 (1975).
- 15 $\Delta H_f^{298}SbF_5(l) = -1346 \text{ kJ mol}^{-1}$ (moyenne des trois valeurs citées par : J.f. Burgess, C.J.W. Fraser, V.M. McRae, R.D. Peacock et D.R. Russell, dans *J. Inorg. Nucl. Chem. Supplement* 1976, pp. 183-188).
- 16 $\Delta H_{vap}SbF_5 = 44,89 \text{ kJ mol}^{-1}$ (provenant de : R.D.W. Kemmitt and D.W.A. Sharp, *Adv. Fluorine Chem.* 4, 142 (1965)).