

Received: March 10, 1983; accepted: June 20, 1983

ETUDE DES CONDUCTIVITES DES SOLUTIONS DE FLUORURE ET D'HYDROGENOFUORURE
D'AMMONIUM DANS L'ACIDE FLUORHYDRIQUE DILUE, EXPLOITATION DES RESULTATS
OBTENUS

J. CARRE, S. BENDAOUZ et G. PERACHON

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

SUMMARY

NH_4F and NH_4HF_2 solutions in water and hydrofluoric acid have been investigated. The experimental data show that :

- the HF_2^- ion always exists in solution when NH_4HF_2 is dissolved in water.
- the reaction $\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{F} + \text{HF}$ occurs during the solution of NH_4HF_2 in hydrofluoric acid.
- the formation of NH_4F , $x\text{HF}$ ($x =$ probably 2) species occurs when NH_4F and NH_4HF_2 are dissolved in hydrofluoric acid. The corresponding equilibrium is studied.

RESUME

Nous avons étudié la conductivité des solutions de NH_4F et NH_4HF_2 dans l'eau et dans l'acide fluorhydrique. L'exploitation des résultats obtenus permet d'envisager :

- pour la dissolution de NH_4HF_2 dans l'eau, la conservation de l'ion HF_2^- .
- pour la dissolution de NH_4HF_2 dans HF dilué, la réaction
$$\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{F} + \text{HF}.$$
- la formation d'un complexe NH_4F , $x\text{HF}$ (avec x probablement égal à 2) lors de la mise en solution fluorhydrique de NH_4F et NH_4HF_2 . L'équilibre correspondant est étudié.

INTRODUCTION

Après avoir étudié la conductivité des solutions de KF et KHF_2 dans l'eau et l'acide fluorhydrique [1], il était logique de s'intéresser aux mêmes mesures concernant les solutions de NH_4F et NH_4HF_2 dans l'eau et dans HF dilué, d'autant plus que ces solutions ont également été étudiées par calorimétrie au laboratoire [2]. Cette étude calorimétrique met en évidence la dissociation de NH_4HF_2 lors de la mise en solution selon :



I APPAREILLAGE, TECHNIQUE OPERATOIRE ET PRODUITS UTILISES

1 Appareillage et technique opératoire

L'appareillage a déjà été décrit ainsi que la technique opératoire [1]. Nous rappelons simplement ici que les mesures ont lieu à $+6^\circ\text{C}$.

2 Produits utilisés

- Les solutions d'acide fluorhydrique sont préparées par dilution à partir d'acide fluorhydrique pour analyses Carlo Erba 50 %. Elles sont dosées par acidimétrie.

- NH_4F est préparé par réaction du fluorure de sodium sur le sulfate d'ammonium, sublimation et condensation du fluorure d'ammonium formé sur un doigt de gant refroidi, la réaction ayant lieu aux environs de 110°C sous vide. La partie du réacteur en contact avec les fluorures et le doigt de gant sont en polyfluorure de vinylidène. NH_4F est ensuite manipulé en boîte à gants sous atmosphère d'argon sec.

- NH_4HF_2 est séché et purifié à partir d'un produit Prolabo (de pureté supérieur à 98 %) pour analyses par sublimation sous vide à l'aide du même montage que celui utilisé pour la préparation de NH_4F .

II RESULTATS EXPERIMENTAUX

Comme pour l'étude de KF et KHF_2 il est nécessaire d'utiliser la conductivité des solutions diluées d'acide fluorhydrique. Les résultats déjà obtenus sont rappelés dans la figure 1. Pour chaque mesure de conductivité en milieu sel, HF, H_2O une mesure supplémentaire est systématiquement effectuée sur la solution HF, H_2O à même concentration en acide.

1 Etude des conductivités des solutions aqueuses de NH_4F et NH_4HF_2

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I et permettent le tracé de la figure 2.

TABLEAU I

Conductivité des solutions aqueuses de NH_4F et NH_4HF_2^*

NH_4HF_2	κ	NH_4F	κ
0,01	1,005	0,0477	2,808
0,026	2,24	0,0465	2,760
0,045	3,63	0,0625	3,68
		0,0702	4,14
0,082	6,40	0,110	6,02
0,105	7,988	0,119	6,527

* (concentrations en mole l^{-1} conductivités en mS cm^{-1})
Les mesures sont effectuées à $+6^\circ\text{C}$

Nous pouvons déjà noter que contrairement au comportement relatif des fluorures de potassium [1], les solutions de NH_4F conduisent moins bien le courant que les solutions de NH_4HF_2 (à même concentration en sel).

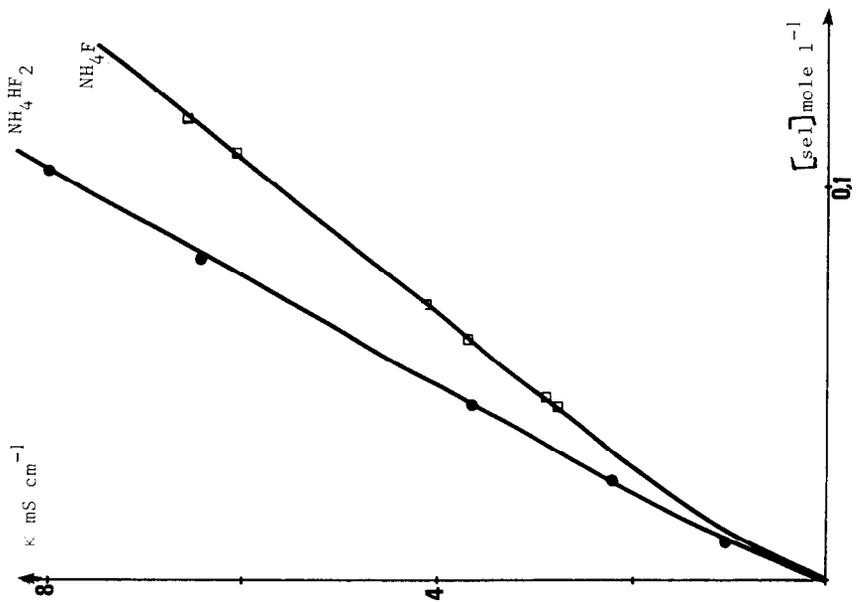


Fig. 2 . Conductivité des solutions aqueuses de NH_4F et NH_4HF_2

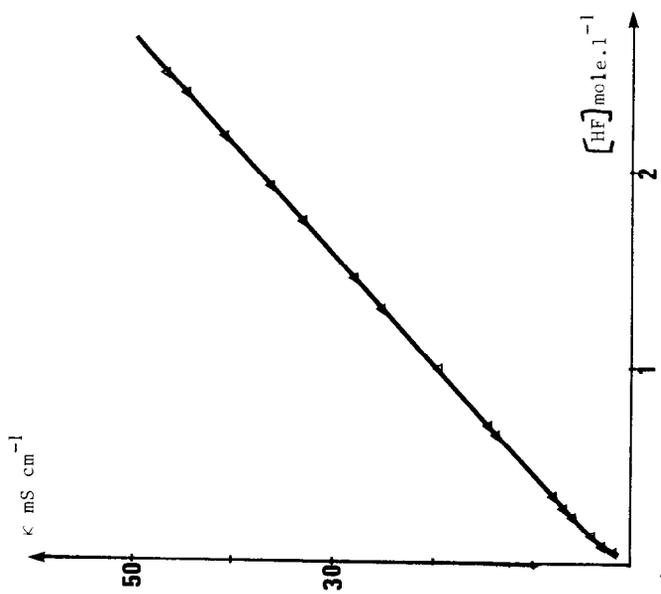


Fig. 1 . Conductivité des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique

TABLEAU II

Conductivité des solutions de NH_4HF_2 dans HF aqueux ($[\text{NH}_4\text{HF}_2] < 0,1 \text{ M}$)*

$[\text{HF}] = 0,0472$						
$[\text{NH}_4\text{HF}_2]$	0	0,0136	0,0256	0,0504	0,0837	
κ	1,90	2,013	2,77	4,99	6,21	
$[\text{HF}] = 0,072$						
$[\text{NH}_4\text{HF}_2]$	0	0,01	0,026	0,0456	0,082	0,1
κ	2,4	2,51	3,21	4,36	6,77	7,88
$[\text{HF}] = 0,268$						
$[\text{NH}_4\text{HF}_2]$	0	0,01	0,026	0,045	0,082	0,1
κ	5,8	5,36	5,54	6,28	8,24	9,31
$[\text{HF}] = 0,715$						
$[\text{NH}_4\text{HF}_2]$	0	0,01	0,026	0,045	0,082	0,1
κ	14	13,64	13,42	13,55	14,43	15,27
$[\text{HF}] = 1,33$						
$[\text{NH}_4\text{HF}_2]$	0	0,01	0,026	0,045	0,082	0,1
κ	25,4	25,04	24,65	24,63	24,67	25

*Toutes les concentrations sont exprimées en mole l^{-1} , les conductivités en mS cm^{-1}
 Les mesures sont effectuées à $+6^\circ\text{C}$

2 Etude de la conductivité des solutions d'hydrogénofluorure et de fluorure d'ammonium dans l'acide fluorhydrique dilué

Des études préliminaires ont montré que pour les faibles concentrations en sel, les solutions de NH_4F et NH_4HF_2 ont tendance à notablement moins bien conduire le courant que la même solution de HF sans sel.

Pour essayer de mieux cerner ce phénomène, il faut donc étudier les solutions à faible concentration en sel (inférieure à 0,1 M).

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus sur NH_4F et NH_4HF_2 , les solutions fluorhydriques étudiées seront de concentration voisine.

Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés dans les tableaux II et III, ce qui permet le tracé des figures correspondantes 3 et 4.

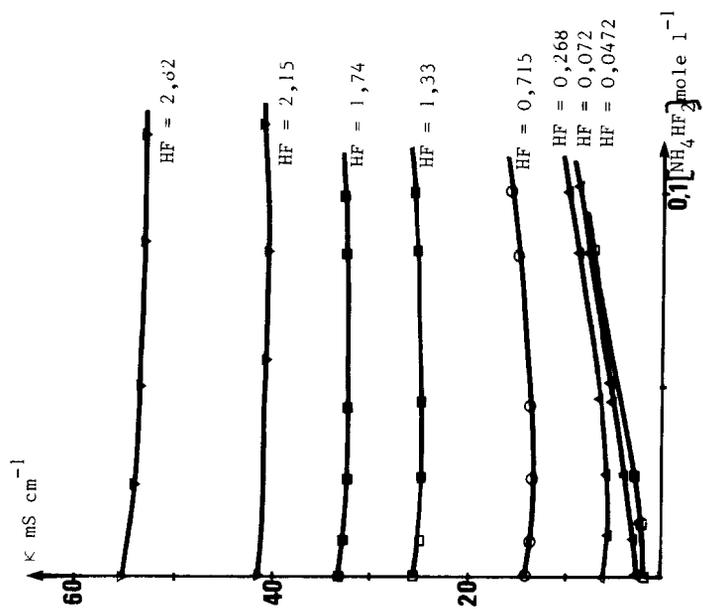


Fig. 3 . Conductivité des solutions de NH_4HF_2 dans HF aqueux

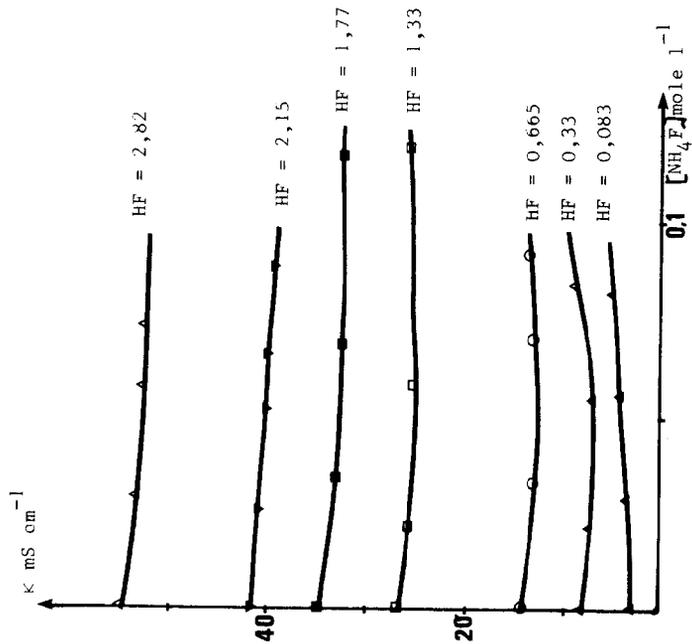


Fig. 4 . Conductivité des solutions de NH_4F dans HF aqueux

TABLEAU III

Conductivité des solutions de NH_4F dans HF aqueux ($\text{NH}_4\text{F} < 0,1 \text{ M}$)*

$[\text{HF}] = 0,083$					
$[\text{NH}_4\text{F}]$	0	0,0277	0,0540	0,0813	
κ	2,917	3,064	4,117	5,095	
$[\text{HF}] = 0,33$					
$[\text{NH}_4\text{F}]$	0	0,0204	0,0537	0,0838	
κ	7,919	7,425	7,642	8,528	
$[\text{HF}] = 0,665$					
$[\text{NH}_4\text{F}]$	0	0,032	0,0686	0,0919	
κ	14	13,13	13,04	13,45	
$[\text{HF}] = 1,33$					
$[\text{NH}_4\text{F}]$	0	0,0218	0,0578	0,12	
κ	26,75	25,97	25,05	25,44	
$[\text{HF}] = 1,77$					
$[\text{NH}_4\text{F}]$	0	0,034	0,0698	0,117	
κ	34,61	33,14	32,38	32,31	
$[\text{HF}] = 2,15$					
$[\text{NH}_4\text{F}]$	0	0,0255	0,0521	0,0669	0,0885
κ	41,59	41,10	40,36	40,26	39,53
$[\text{HF}] = 2,82$					
$[\text{NH}_4\text{F}]$	0	0,0282	0,0579	0,0732	
κ	54,36	53,90	52,70	52,60	

*Toutes les concentrations sont exprimées en mole l^{-1} , les conductivités en mS cm^{-1}

Les mesures sont effectuées à $+6^\circ\text{C}$

III EXPLOITATION DES RESULTATS OBTENUS

Les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique voient, en général, leur conductivité diminuer par addition d'un des fluorures. Ce phénomène peut être expliqué par l'association du solvant aux entités apportées par la dissolution de NH_4F et NH_4HF_2 .

1 Dissolution des fluorures dans l'eau

Les solutions aqueuses de NH_4F conduisent moins bien le courant que les solutions aqueuses de NH_4HF_2 à même concentration en sel. Ceci ne peut être expliqué que par la non dissociation de NH_4HF_2 lors de la mise en solution selon la réaction (a) $\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{F} + \text{HF}$. En effet, la mobilité des ions HF_2^- est très supérieure à la mobilité des ions F^- [3] et la libération de HF si elle avait lieu serait suivie immédiatement de son association avec NH_4F , ce qui aboutirait à une diminution de conductivité comme pour KHF_2 [1].

2 Evaluation de la diminution de conductivité

Connaissant les courbes de conductivité de NH_4F et NH_4HF_2 dans l'eau d'une part, et de HF dans l'eau d'autre part, (déterminées précédemment) et supposant les conductivités additives, il est possible de définir une conductivité limite κ' (à même concentration en sel ou acide) :

$$\kappa'_{\text{sel-HF-H}_2\text{O}} = \kappa_{\text{sel-H}_2\text{O}} + \kappa_{\text{HF-H}_2\text{O}} \quad (\text{b})$$

La différence entre la grandeur calculée $\kappa'_{\text{sel-HF-H}_2\text{O}}$ et la grandeur $\kappa_{\text{sel-HF-H}_2\text{O}}$ expérimentale exprime la diminution de conductivité $\Delta\kappa$:

$$\Delta\kappa_{\text{sel-HF-H}_2\text{O}} = \kappa'_{\text{sel-HF-H}_2\text{O}} - \kappa_{\text{sel-HF-H}_2\text{O}} \quad (\text{c})$$

Les calculs ainsi conduits permettent l'obtention des tableaux IV et V auxquels correspondent les figures 5 et 6.

3 Etude de la réaction de dissolution des fluorures

Etant donné la diminution de conductivité des solutions sel-HF-H₂O par rapport aux solutions HF-H₂O à même concentration, il est logique de supposer que les réactions de dissolution sont :



TABLEAU IV

Calcul des $\Delta\kappa$ correspondant à NH_4HF^*

$[\text{NH}_4\text{HF}_2]$	0,01	0,025	0,05	0,075	0,1
$[\text{HF}] = 0$ (NH_4HF_2 dans H_2O)	1	2,17	4,05	5,87	7,71
$[\text{HF}] = 0,0472$	$\kappa = 1,90$				
κ	1,96	2,7	4,46	6	
κ'	2,9	4,07	5,95	7,77	
$\Delta\kappa$	0,94	1,37	1,49	1,77	
$[\text{HF}] = 0,072$	$\kappa = 2,4$				
κ	2,51	3,2	4,75	6,41	8,08
κ'	3,4	4,57	6,45	8,27	10,11
$\Delta\kappa$	0,89	1,37	1,7	1,86	2,03
$[\text{HF}] = 0,268$	$\kappa = 5,8$				
κ	5,36	5,52	6,32	7,85	9,31
κ'	6,8	7,97	9,85	11,67	13,51
$\Delta\kappa$	1,44	2,45	3,53	3,82	4,2
$[\text{HF}] = 0,715$	$\kappa = 14$				
κ	13,64	13,44	13,60	14,16	15,27
κ'	15	16,17	18,05	19,87	21,71
$\Delta\kappa$	1,36	2,73	4,45	5,71	6,44
$[\text{HF}] = 1,33$	$\kappa = 25,4$				
κ	25	24,8	24,64	24,66	25
κ'	26,4	27,57	29,45	31,27	33,11
$\Delta\kappa$	1,4	2,77	4,81	6,61	8,11
$[\text{HF}] = 1,74$	$\kappa = 32,9$				
κ	32,67	32,38	32,2	32,08	32,17
κ'	33,9	35,07	36,95	38,77	40,61
$\Delta\kappa$	1,23	2,17	4,75	6,69	8,44
$[\text{HF}] = 2,82$	$\kappa = 54,36$				
κ	54,26	54,04	53,3	52,76	52,8
κ'	55,36	56,53	58,41	60,23	62,07
$\Delta\kappa$	1,1	2,49	4,05	7,47	9,27

* (Les valeurs κ reportées sont déterminées à partir des tracés des courbes des figures 2 et 3 et ne correspondent donc pas directement à des points expérimentaux, les concentrations sont en mole l^{-1} , les conductivités en mS cm^{-1} . Toutes les valeurs sont calculées à $+ 6^\circ\text{C}$

TABLEAU V

Calcul des $\Delta\kappa$ correspondant à NH_4F^*

$[\text{NH}_4\text{F}]$	0,01	0,025	0,5	0,075	0,1
$[\text{HF}] = 0$ (NH_4F dans H_2O)					
$[\text{HF}] = 0,083$	$\kappa = 2,917$				
κ	2,93	3,04	3,97	4,94	
κ'	3,817	4,667	5,937	7,217	
$\Delta\kappa$	0,887	1,627	1,967	2,277	
$[\text{HF}] = 0,33$	$\kappa = 7,919$				
κ	7,68	7,46	7,58	8,38	9,03
κ'	8,819	9,669	10,939	12,219	13,499
$\Delta\kappa$	1,139	2,209	3,359	3,839	4,469
$[\text{HF}] = 0,665$	$\kappa = 14$				
κ	13,67	13,24	12,94	13,15	13,6
κ'	14,9	15,75	17,02	18,3	19,58
$\Delta\kappa$	1,23	2,51	4,08	5,15	5,98
$[\text{HF}] = 1,4$	$\kappa = 26,75$				
κ	26,36	25,87	25,21	24,83	25
κ'	27,65	28,5	29,77	31,05	32,33
$\Delta\kappa$	1,29	2,63	4,56	6,22	7,33
$[\text{HF}] = 1,77$	$\kappa = 34,61$				
κ	34	33,42	32,77	32,33	32,24
κ'	35,51	36,36	37,63	38,91	40,19
$\Delta\kappa$	1,51	2,94	4,86	6,58	7,95
$[\text{HF}] = 2,15$	$\kappa = 41,59$				
κ	41,38	41,02	40,46	39,88	39,4
κ'	42,49	43,34	44,61	45,89	47,17
$\Delta\kappa$	1,11	2,32	4,15	6,01	7,77
$[\text{HF}] = 2,82$	$\kappa = 54,36$				
κ	54,2	53,96	53,1	52,5	
κ'	55,26	56,11	57,38	58,66	
$\Delta\kappa$	1,06	2,15	4,28	6,16	

* (Les valeurs κ reportées sont déterminées à partir des tracés de courbes des figures 2 et 4 et ne correspondent donc pas directement à des points expérimentaux, les concentrations sont en mole l^{-1} , les conductivités en mS cm^{-1}).

Toutes les valeurs sont calculées à $+6^\circ\text{C}$

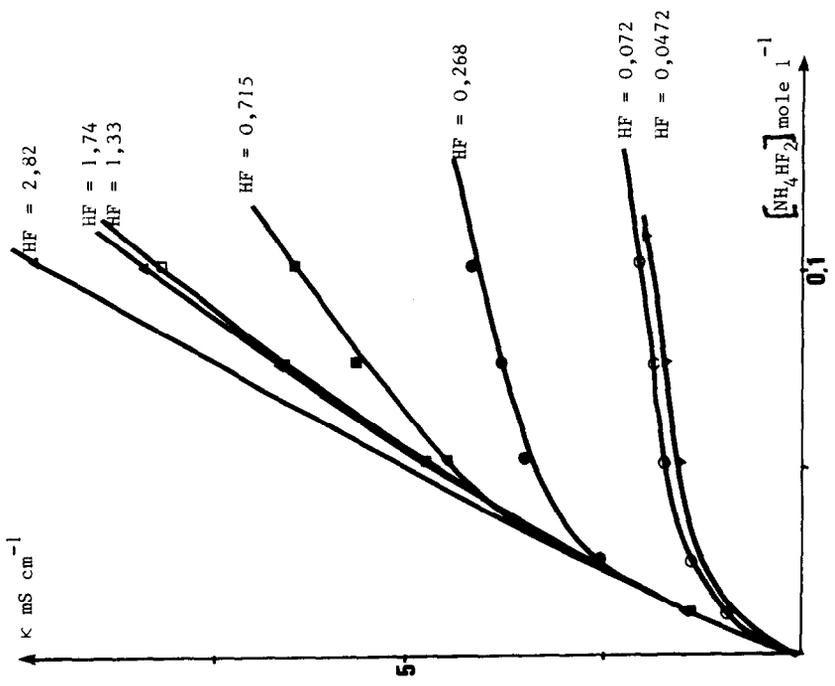


Fig. 5 . Tracé de $\Delta\kappa = f [NH_4HF_2]$

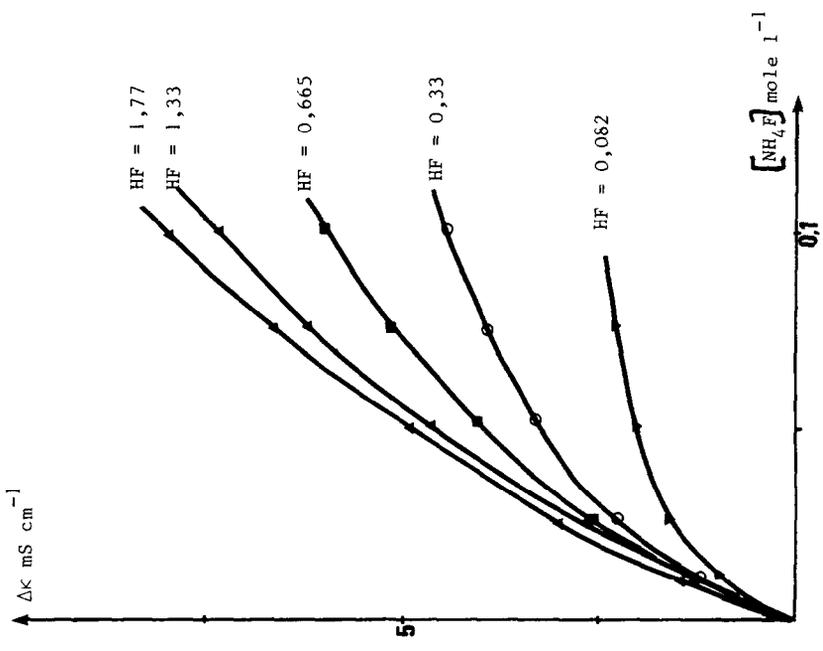


Fig. 6 . Tracé de $\Delta\kappa = f [NH_4F]$

Pour vérifier ceci nous avons procédé comme pour KF et KHF_2 dans le travail précité [1].

$$\text{Appelons } \kappa''_{\text{sel}} = \kappa_{\text{HF-H}_2\text{O}} - \kappa_{\text{sel-HF-H}_2\text{O}} \quad (\text{f})$$

et $\Delta\kappa''_{(\text{NH}_4\text{F-NH}_4\text{HF}_2)}$ la différence entre $\kappa''_{\text{NH}_4\text{F}}$ et $\kappa''_{\text{NH}_4\text{HF}_2}$

$$\Delta\kappa''_{(\text{NH}_4\text{F-NH}_4\text{HF}_2)} = \kappa''_{\text{NH}_4\text{F}} - \kappa''_{\text{NH}_4\text{HF}_2} \quad (\text{g})$$

le terme $\frac{\Delta\kappa''_{(\text{NH}_4\text{F-NH}_4\text{HF}_2)}}{[\text{sel}]}$ doit donner (si les réactions (d) et (e) ont lieu) une valeur voisine de la conductivité des solutions $\text{HF-H}_2\text{O}$ molaire en acide à savoir $19,3 \text{ mS cm}^{-1} \text{ mole}^{-1}$. Ces calculs effectués pour deux concentrations en HF ($2,15$ et $2,82 \text{ mole l}^{-1}$) ne vérifient absolument pas cela.

TABLEAU VI

Calcul de $\frac{\Delta\kappa''_{(\text{NH}_4\text{F-NH}_4\text{HF}_2)}}{[\text{sel}]}$ *

$[\text{HF}] = 2,82$	$\kappa_{\text{HF-H}_2\text{O}} = 54,36$		
sel	0,05	0,075	0,1
$\kappa_{\text{NH}_4\text{HF}_2}$	53,3	52,76	52,8
$\kappa''_{\text{NH}_4\text{HF}_2}$	1,06	1,6	1,56
$\kappa_{\text{NH}_4\text{F}}$	53,1	52,5	
$\kappa''_{\text{NH}_4\text{F}}$	1,26	1,86	
$\Delta\kappa''_{(\text{NH}_4\text{F-NH}_4\text{HF}_2)}$	0,2	0,26	
$\frac{\Delta\kappa''_{(\text{NH}_4\text{F-NH}_4\text{HF}_2)}}{[\text{sel}]}$	4	3,5	
$[\text{HF}] = 2,15$	$\kappa_{\text{HF-H}_2\text{O}} = 41,10$		
$\kappa_{\text{NH}_4\text{HF}_2}$	40,6	40,34	40,26
$\kappa''_{\text{NH}_4\text{HF}_2}$	0,5	0,76	0,84
$\kappa_{\text{NH}_4\text{F}}$	40,45	39,9	39,35
$\kappa''_{\text{NH}_4\text{F}}$	0,65	1,2	1,75
$\Delta\kappa''_{(\text{NH}_4\text{F-NH}_4\text{HF}_2)}$	0,15	0,44	0,91
$\frac{\Delta\kappa''_{(\text{NH}_4\text{F-NH}_4\text{HF}_2)}}{[\text{sel}]}$	3	5,9	9,1

*(concentrations en mole l^{-1} - conductivités en mS cm^{-1})

Toutes les valeurs sont calculées à $+6^\circ\text{C}$

Pour expliquer ceci, nous pouvons envisager deux hypothèses :

- la valeur théorique $\frac{\Delta\kappa''(\text{NH}_4\text{F}-\text{NH}_4\text{HF}_2)}{[\text{sel}]}$ n'est pas atteinte parce que la réaction $\text{NH}_4\text{F} + (x + 1) \text{HF} \rightarrow \text{NH}_4\text{F} (x + 1) \text{HF}$ n'est pas totale alors que la réaction $\text{NH}_4\text{HF}_2 + x \text{HF} \rightarrow \text{NH}_4\text{F} (x + 1) \text{HF}$ l'est. Or le tracé $\Delta\kappa = f[\text{HF}]$ pour les concentrations 0,05 et 0,1 mole l^{-1} en sel montre que les deux réactions sont bien totales (surtout en ce qui concerne NH_4F), une augmentation de la concentration en HF n'augmentant pas la valeur $\Delta\kappa$ (cf figure 7).
- Nous avons supposé que lors de la dissolution dans l'eau de NH_4HF_2 , il y avait conservation de l'ion HF_2^- . Or dans HF aqueux, d'une part l'existence de HF_2^- est liée au milieu solvant lui-même, d'autre part il y a association entre des molécules HF et le cation NH_4^+ pour produire des ions, certainement gros, donc lents, ce que nous avons observé. Ces divers phénomènes sont à effet contraire et c'est pour cela que nous avons une valeur inférieure à ce que nous pourrions attendre.

$$\frac{\Delta\kappa''(\text{NH}_4\text{F}-\text{NH}_4\text{HF}_2)}{[\text{sel}]}$$

Nous ne pouvons pas non plus comparer les pentes des tracés $\Delta\kappa = f[\text{sel}]$ pour NH_4F et NH_4HF_2 car ici aussi la conductivité correspondant à la présence de HF_2^- dans l'eau intervient dans la détermination de $\Delta\kappa$ de NH_4HF_2 .

Pour essayer malgré tout de vérifier si lors de la dissolution de NH_4HF_2 dans HF dilué, la réaction $\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{F} + \text{HF}$ se produit, nous avons tracé les courbes $\kappa = f([\text{HF}])$ pour NH_4HF_2 et NH_4F à une concentration en sel égale à 0,1 M.

A concentration égale en sel et HF, NH_4HF_2 conduit mieux le courant, ceci est dû à la libération de HF présent dans NH_4HF_2 lors de la mise en solution de celui-ci. Ce phénomène avait déjà été observé pour KHF_2 [1]. Les deux courbes se déduisent pratiquement l'une de l'autre par une translation verticale de 2 mS cm^{-1} , ce qui correspond bien à la conductivité d'une solution 0,1 M en HF (cf figure 8).

La réaction $\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{F} + \text{HF}$ se produit donc bien lors de la mise en solution de NH_4HF_2 dans HF dilué.

4 Etude de l'équilibre $\text{NH}_4\text{HF}_2 + x \text{HF} \rightarrow \text{NH}_4\text{F} (x + 1) \text{HF}$ (e)

Nous avons vu (cf figure 7) que la réaction était plus complète pour NH_4F que pour NH_4HF_2 . Notons d'ailleurs à réaction totale que lorsqu'on augmente la concentration en acide, la valeur $\Delta\kappa$ diminue (à concentration

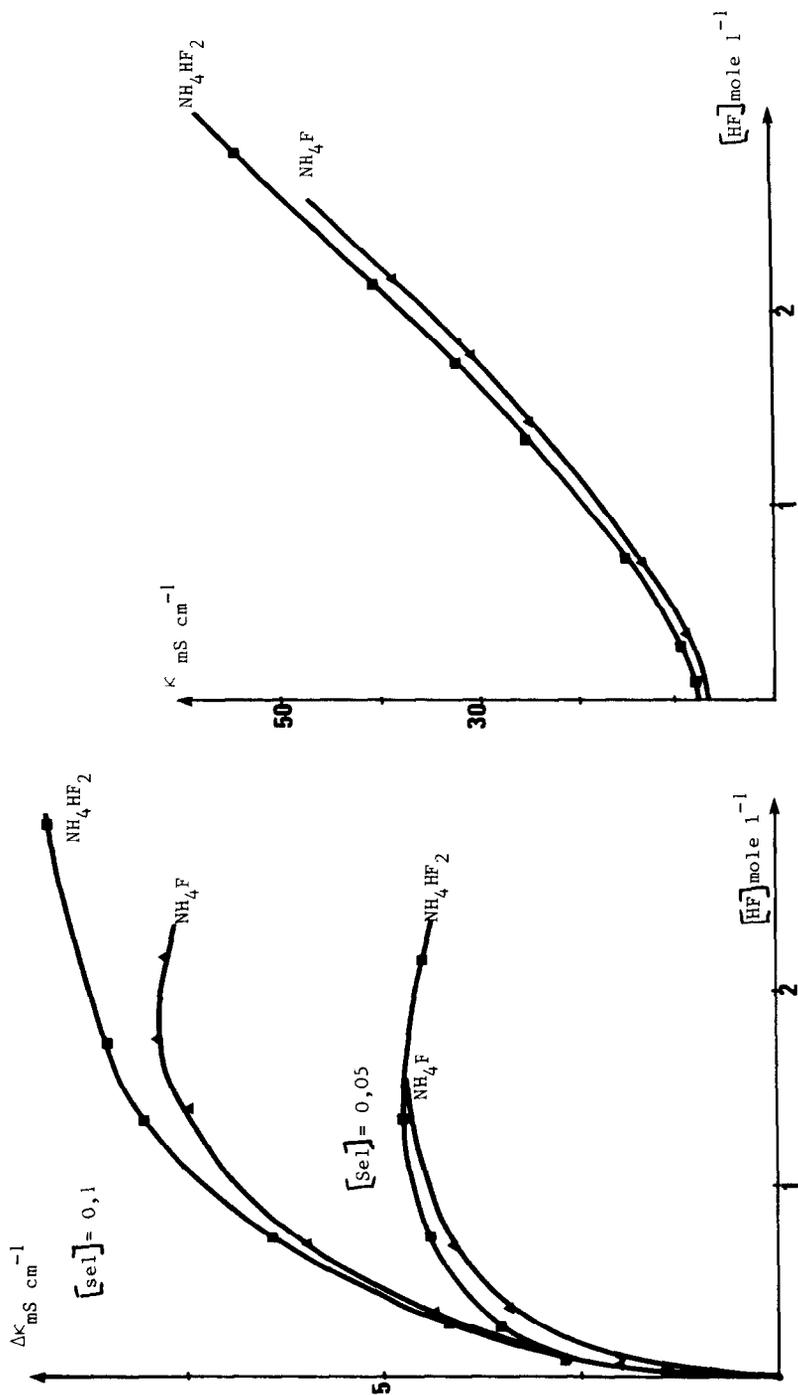


Fig. 7 . Tracés $\Delta\kappa = f[HF]$ pour NH_4F et NH_4HF_2

Fig. 8 . Tracé des courbes $\kappa = f[HF]$ pour NH_4F et NH_4HF_2 0,1 M

constante en sel). Nous n'avons pas trouvé d'explication satisfaisante pour ce phénomène. Nous avons malgré tout effectué un calcul d'équilibre sur NH_4HF_2 car nous avons plus de points expérimentaux à notre disposition étant donné sa plus grande facilité de manipulation.

Pour essayer d'évaluer la valeur de x dans l'équation (e), nous avons tenté de calculer la constante d'équilibre K_c en prenant des valeurs $x = 1$, $x = 2$, etc... et en retenant la valeur de x satisfaisante.

Le degré d'avancement y de la réaction (e) est défini par le rapport $y = \frac{\Delta\kappa}{\Delta\kappa_{\text{limite}}}$, les deux valeurs $\Delta\kappa$ étant prises avec la même concentration en sel. Ceci suppose que la variation de conductivité due au passage de HF_2^- (milieu aqueux) à HF (milieu acide) n'influe pas trop.

Il est alors possible de calculer la constante K_c

$$K_c = \frac{[\text{NH}_4\text{F} (x + 1) \text{HF}]}{[\text{HF}]^x [\text{NH}_4\text{HF}_2]} \quad (\text{h})$$

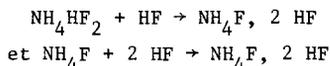
Ces calculs sont résumés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Calcul de la constante K_c de l'équilibre $\text{NH}_4\text{HF}_2 + x \text{HF} \rightarrow \text{NH}_4\text{F} (x + 1) \text{HF}$

$[\text{NH}_4\text{HF}_2]$ initiale	$\Delta\kappa$	y	$[\text{NH}_4\text{HF}_2]$	$[\text{NH}_4\text{F} (x+1) \text{HF}]$	$[\text{HF}]$	K_c
$[\text{NH}_4\text{HF}_2] = 0,1 \quad \Delta\kappa_{\text{limite}} = 9,81 \quad x = 1$						
0,072	2,03	0,207	0,0793	0,0207	0,0513	5,09
0,268	4,2	0,428	0,0572	0,0428	0,225	3,33
0,715	6,44	0,656	0,0344	0,0656	0,649	2,94
1,33	8,11	0,827	0,0173	0,0827	1,247	3,83
1,74	8,44	0,860	0,014	0,086	1,654	3,71
2,15	8,55	0,872	0,0128	0,0872	2,063	3,30
$[\text{NH}_4\text{HF}_2] = 0,075 \quad \Delta\kappa_{\text{limite}} = 7,47 \quad x = 1$						
$[\text{HF}]$ initiale	$\Delta\kappa$	y	$[\text{NH}_4\text{HF}_2]$	$[\text{NH}_4\text{HF}_2 (x+1) \text{HF}]$	$[\text{HF}]$	K_c
0,072	1,86	0,248	0,0564	0,0186	0,0534	6,17
0,268	3,82	0,511	0,0367	0,0383	0,230	4,53
0,715	5,71	0,764	0,0177	0,0573	0,658	4,92
1,33	6,61	0,885	0,0086	0,0664	1,26	6,12
1,74	6,69	0,896	0,0078	0,0672	1,67	5,15

Nous nous sommes arrêtés dans le tableau à $x = 1$, car nous obtenons ainsi les plus faibles variations de K_c avec la concentration en HF. Par contre la valeur K_c ne devrait pas varier systématiquement avec la concentration en sel. Ceci peut être dû à l'imprécision sur la valeur $\Delta\kappa_{\text{limite}}$. Mais il paraît raisonnable de retenir la valeur 1 pour x , les deux réactions de mise en solution seraient alors :



CONCLUSION

A partir de l'étude des conductivités des solutions $\text{NH}_4\text{F} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{HF}_2 - \text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{F}_2 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{HF}_2 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

- Lors de la dissolution de NH_4HF_2 dans l'eau, il y a conservation de l'ion HF_2^- , contrairement à ce qui se passe lors de la dissolution de KHF_2 dans l'eau (où la réaction $\text{KHF}_2 \rightarrow \text{KF} + \text{HF}$ intervient).
- Lors de la dissolution de NH_4HF_2 dans les solutions $\text{HF} - \text{H}_2\text{O}$, l'ion HF_2^- se décompose et nous parvenons au bilan $\text{NH}_4\text{HF}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{F} + \text{HF}$ ce qui avait été mis en évidence par calorimétrie [2].
- La dissolution de NH_4HF_2 et NH_4F dans les solutions d'acide fluorhydrique se fait avec formation du même complexe $\text{NH}_4\text{F}, x\text{HF}$ vraisemblablement $\text{NH}_4\text{F}, 2 \text{ HF}$. Dès que la concentration en HF augmente, cette formation tend à être totale, surtout pour NH_4F . Ce phénomène avait déjà été observé pour KF et KHF_2 [1].

Etant donné les différences de comportements de NH_4HF_2 et KHF_2 , nous envisageons l'étude conductimétrique de NaHF_2 et NaF dans l'eau et dans HF dilué afin d'essayer de mieux comprendre le comportement de tous ces fluorures.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. CARRE, G. PERACHON - envoyé à J. of Fluorine Chemistry - à paraître
- 2 S. BENDAOU - Thèse de 3ème Cycle - LYON 1982
- 3 P. PASCAL - nouveau traité de Chimie Minérale, Masson Ed. (1960) p.119