

LES SYSTEMES BINAIRES FLUORURE DE LITHIUM–FLUORURE D’HYDROGENE ET FLUORURE DE SODIUM–FLUORURE D’HYDROGENE

B. BOINON, A. MARCHAND et R. COHEN-ADAD

*Laboratoire de Physico-Chimie minérale II, Université Claude Bernard Lyon I, 43,
Boulevard du 11 novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France*

(Reçu le 6 octobre, 1975)

Liquid-solid equilibria in the binary systems LiF–HF and NaF–HF were studied up to 400° by thermal analysis.

On account of the properties of hydrogen fluoride, a special apparatus was built.

Several compounds were observed: LiF · HF–NaF · HF; NaF · 2HF; NaF · 3HF and NaF · 4HF.

The characteristic temperatures of the systems, and especially the peritectic decompositions of LiF · HF and NaF · HF were determined, and the bibliographic data were corrected.

Le présent travail entre dans le cadre d’une étude plus générale sur les systèmes MF–HF où M est un élément alcalin [1]. Les diagrammes LiF–HF et NaF–HF ont été établis dans le but de compléter les données bibliographiques. Les résultats concernant le système LiF–HF sont très fragmentaires; le binaire NaF–HF a été établi, dans un domaine limité de concentration, successivement par Euler [2] et par Adamczak, Mattern et Tieckelman [3] mais les conclusions de ces travaux sont contradictoires.

Les mesures ont posé des problèmes d’ordre technologique liés à l’utilisation du fluorure d’hydrogène (hygroscopicité, forte tension de vapeur, toxicité, corrosion); nous nous sommes efforcés de construire et de mettre au point un appareillage adapté à l’étude des systèmes considérés.

La méthode expérimentale utilisée est l’analyse thermique directe à l’échauffement mais deux appareils distincts ont dû être employés: un dispositif à flux thermique constant lorsque la tension de vapeur des mélanges n’était pas importante; un ensemble de mesure sous pression à haute température.

Dispositifs expérimentaux

Enthalpimètre à flux thermique constant

Le principe de cet appareil construit au laboratoire a fait l’objet d’une communication [4, 5].

Le tube laboratoire *A* contenant un mélange de composition connue est placé au centre de deux fours cylindriques coaxiaux *B* et *C* (figure 1). *B* est asservi à

l'échantillon de façon que la différence de température $\Delta T_1 = T_B - T_A$ soit constante et réglable à volonté. Le four *C* joue le rôle d'écran adiabatique vis à vis du milieu extérieur et sa température est asservie à celle de *B* de façon que la différence $\Delta T_2 = T_C - T_B$ soit aussi voisine que possible de zéro.

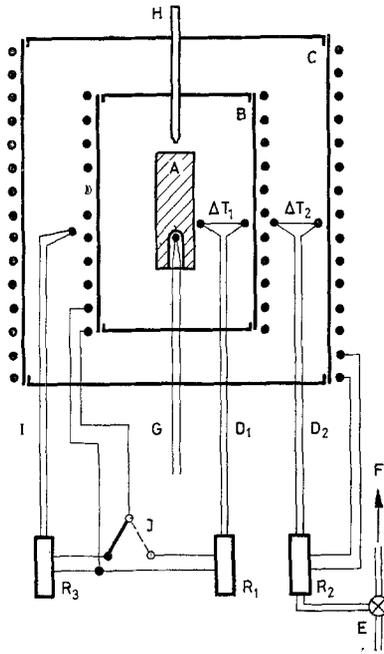


Fig. 1. Dispositif d'analyse thermique à flux calorifique constant: *A* — Tube d'analyse thermique; *B* et *C* — Fours; *D*₁ et *D*₂ — Thermocouples différentiels de régulation; *E* — Electrovanne; *G* — Thermocouple de lecture; *I* — Thermocouple de Thermostat; *R*_{1, 2, 3} — Régulateurs de température; *J* — Inverseur; *H* — Injecteur d'air liquide

¶ Dans ces conditions, l'échantillon reçoit un flux de chaleur dQ/dt constant et l'équation calorimétrique est exprimée par:

$$dQ/dt = K\Delta T_1 = (mC + M) dT + Ldm$$

où *K* est un coefficient de conductibilité thermique, *L* la chaleur latente de changement de phase; *m* est la masse d'échantillon, *mC* sa capacité calorifique et *M* celle des enceintes.

Lorsqu'aucun phénomène ne se produit au sein de l'échantillon, sa température varie linéairement et la pente de la courbe température-temps est proportionnelle à la capacité calorifique globale du système.

Lorsque la variance du système devient nulle, la température de l'échantillon et celle des fours restent constantes; on observe sur la courbe un palier dont la durée est proportionnelle à l'enthalpie de changement de phase.

L'appareil peut fonctionner entre la température de l'azote liquide et $+180^{\circ}$. La régulation thermique est effectuée au moyen de thermocouples différentiels D_1, D_2 associés à des régulateurs Tacussel RTP30Th (R_1, R_2) permettant d'ajuster ΔT_1 et ΔT_2 aux valeurs choisies. A basse température, le même régulateur (R_2) commande alternativement la résistance de chauffage de C et une électrovanne E réglant l'admission d'air liquide dans deux mèches refroidissantes F disposées symétriquement.

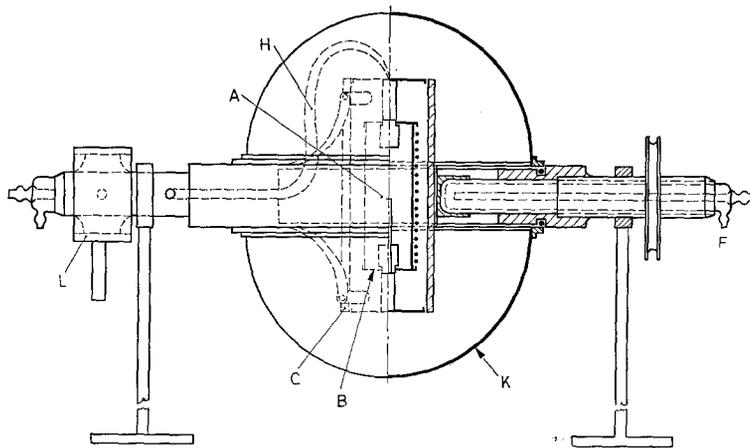


Fig. 2. Coupe de l'appareil à flux calorifique constant. F — Mèches refroidissantes (air liquide); L — Passage tournant prise de vide; K — Hémisphères de protection (verre Pyrex)

La température de l'échantillon est mesurée au moyen d'un thermocouple chromel-alumel G , associé à un potentiomètre P12 AOIP servant de décaleur d'origine et à un enregistreur Kipp & Zonen BD5.

La vitesse d'échauffement peut être réglée à volonté, et en cours de mesure, entre 2 à $3^{\circ}/h$ et plus de $150^{\circ}/h$. Il est possible d'obtenir des vitesses beaucoup plus petites mais les conditions expérimentales ne sont plus reproductibles d'une mesure à l'autre.

En faisant pénétrer de l'azote liquide au moyen d'un injecteur H , il est possible d'effectuer une trempe rapide de l'échantillon.

Enfin, un thermocouple I dont une soudure est placée au niveau du four B permet de faire fonctionner l'appareil en thermostat grâce à un régulateur R_3 qui commande le chauffage de B lorsque le contacteur J est dans la position convenable.

La figure 2 présente une coupe de l'appareil sans son tube laboratoire. Les fours B et C sont fixés au centre d'une enceinte formée par deux hémisphères K en verre Pyrex. Une agitation alternative est obtenue en faisant pivoter l'ensemble autour d'un axe horizontal. Pour limiter les échanges thermiques entre les différentes enceintes, l'appareil est vidé d'air au moyen de l'ajutage L .

Le tube laboratoire, en Kel-F, permet de préparer les mélanges à l'abri de l'humidité atmosphérique. Il est représenté, en coupe, sur la figure 3. Le fond comporte une ouverture assez large pour permettre l'introduction du fluorure solide. Il est fermé par un bouchon muni d'un doigt de gant en acier inoxydable. L'étanchéité à ce niveau est obtenue par simple serrage. L'autre extrémité com-

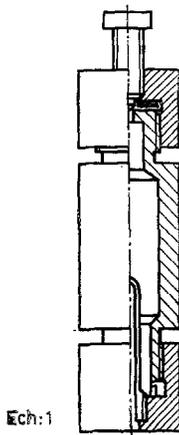


Fig. 3. Tube d'analyse thermique

porte une ouverture de petit diamètre recouverte d'un disque d'Isoversinic maintenu en place par un couvercle. Une vis à pointeau fixée dans l'axe du bouchon assure l'étanchéité. Le remplissage en fluorure d'hydrogène est effectué à travers le disque d'Isoversinic en remplaçant la vis pointeau par une burette munie, à son extrémité, d'une aiguille.

Prélèvement d'HF (figure 4)

Le fluorure d'hydrogène (produit Ugine Kuhlmann à 99.9%) est fourni en bouteille d'acier. Cette dernière est reliée à une burette *A* en Kel-F par un tube de cuivre. HF prélevé à l'état gazeux, est condensé sous vide. Deux vannes *B* et *C*, en monel, permettent respectivement de régler le débit d'HF et de faire le vide dans l'ensemble burette - tube laboratoire. Une microvanne, *D*, en monel également, assure l'écoulement d'une quantité approximativement fixée d'HF dans le tube laboratoire.

Malgré la forte tension de vapeur du fluorure d'hydrogène, il est préférable de chauffer la bouteille vers 50° et de refroidir la burette.

La pureté du produit distillé a été contrôlée par mesure du point de fusion. La valeur obtenue est -83.7°. HU et ses collaborateurs indiquent -83.4° [9].

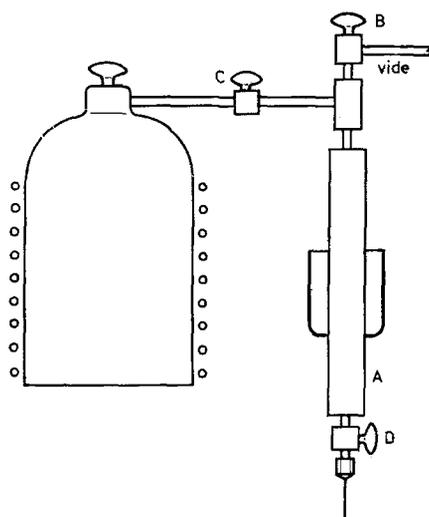


Fig. 4. Dispositif de prélèvement d'HF pour *A* — Burette en Kel.F; *B*, *C* et *D* — Vannes en monel

Analyse thermique sous pression

L'échantillon est placé dans un tube d'argent *A*, consolidé par une frette en acier (figure 5). La fermeture est assurée par un hémisphère d'acier *B* percé en

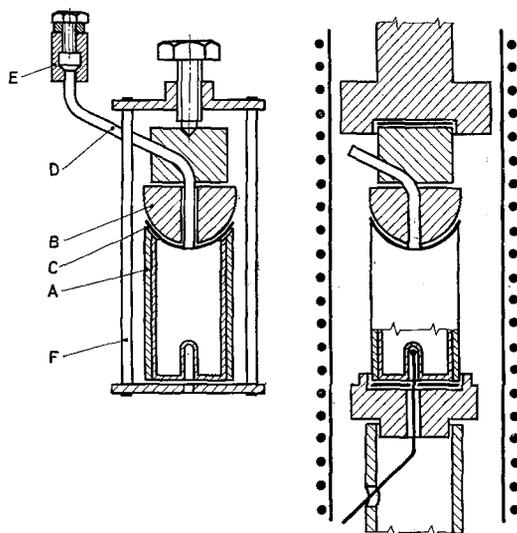


Fig. 5. Dispositif d'analyse thermique sous pression. *A* — Tube d'analyse thermique (argent); *B* — Sphère d'étanchéité; *C* — Joint d'étanchéité (argent); *D* — Tube de remplissage en HF (argent); *E* — Embout fileté pour raccordement à la burette d'HF; *F* — Etrier de serrage

son centre. Un disque d'argent *C* de 0.4 mm d'épaisseur sert de joint d'étanchéité. Il est soudé à un tube *D*, également en argent prolongé par un embout fileté, *E*, capable de s'adapter à la burette d'alimentation en HF.

Pour le remplissage en HF et les pesées, le couvercle est bloqué au moyen d'un étrier *F*.

Après remplissage, le tube *D* est pincé et coupé; une soudure autogène permet alors d'obtenir une fermeture hermétique.

La bombe est ensuite placée sur l'appareil de mesure, déjà décrit [5–8] où le couvercle est maintenu en place, grâce à un vérin pneumatique, sous une pression de 500 bars environ.

Résultats

Le système binaire LiF–HF

Jusqu'à 11% de sel, l'étude a été effectuée dans l'appareil d'analyse thermique à flux calorifique constant. Au-delà il a fallu opérer sous pression.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 et la figure 6.

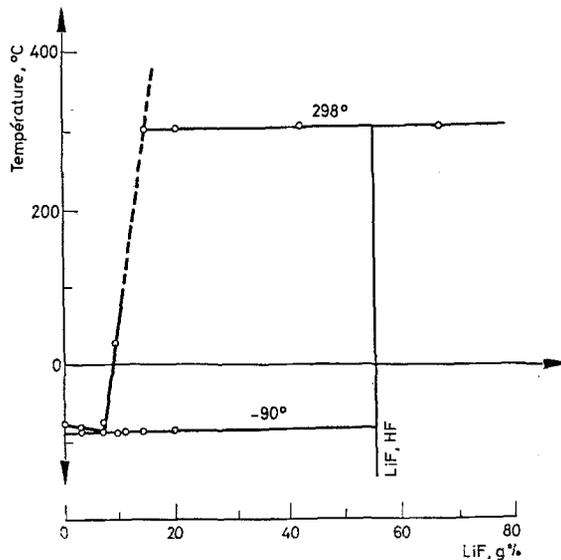


Fig. 6. Système LiF–HF

Le fluorure de lithium est peu soluble dans HF. La bibliographie indique 3 à 10%, en poids, à 18°, suivant les auteurs [10, 11].

Une combinaison équimoléculaire LiF, HF se manifeste qui subit une décomposition péritectique à 298°.

Sous la pression atmosphérique, le monofluorhydrate subit une décomposition à température beaucoup plus basse, ce qui a fait l'objet de plusieurs études [12–14].

L'étude des solutions n'a pas pu être poursuivie à des températures supérieures à 400°. En effet, lorsque le tube laboratoire est insuffisamment rempli, les effets

Tableau 1
Système binaire LiF–HF

T°	LiF, g pour cent de mélange	Nature	Phases Solides
–83.7	0	Fusion	HF
–86.00	3.7	Solubilité	—
–90.0	7.0	Eutexie	HF + LiF, HF
–81.0	7.1	Solubilité	LiF, HF
26.0	9.8	Solubilité	—
298 ± 1	14.0	Peritexie	LiF, HF + LiF
857 ± 2	100	Fusion	LiF

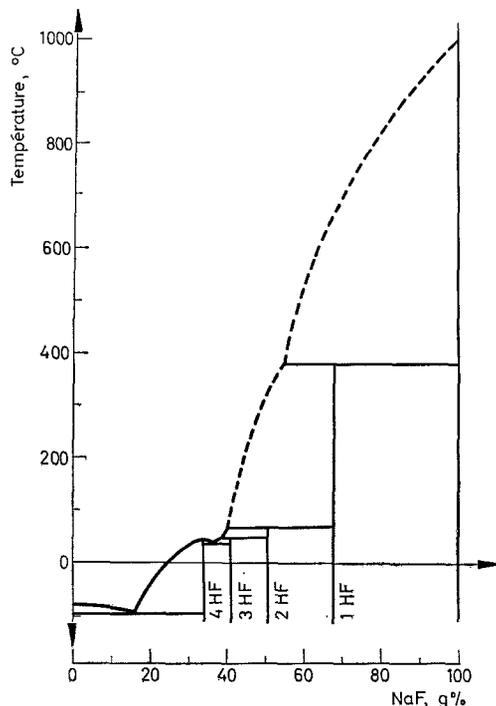


Fig. 7. Système NaF–HF; Diagramme général

thermiques sont faibles et difficiles à interpréter; de plus, les mélanges se délitent au cours de l'échauffement par suite de la pression de vapeur élevée de HF. Si le tube est rempli de façon que le volume mort soit relativement faible, une autre difficulté apparaît: le volume de changement de phase, à la péritexie du monofluorhydrate, est si élevé qu'il se produit une ouverture systématique du tube laboratoire, malgré la forte contrepression imposée (500 bars).

Le fluorure de lithium fond à $+857 \pm 2^\circ$. La température de fusion donnée dans la bibliographie est comprise entre 840 et 870° [15, 16]. Kitaigorodski, Popova et Botvinkin [17] signalent deux transformations de LiF se produisant respectivement à 762 et 812° que nous n'avons pas retrouvées.

Le système NaF-HF

Euler, puis Adamczack et ses collaborateurs avaient étudié le binaire entre 0 et 50 g pour cent de sel. Nous avons repris l'étude à partir de 30% de NaF, c'est à dire dans le domaine de concentrations où les résultats bibliographiques présentent des différences notamment en ce qui concerne les températures des paliers d'invariance et l'interprétation des phénomènes.

L'enthalpimètre à flux thermique constant a été utilisé dans la partie du diagramme comprise entre 30 et 45 g pour cent et les résultats publiés en partie [18]. Au delà de cette composition, des mesures sous pression nous ont permis d'atteindre la péritexie du monohydrate.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure 7 et le tableau 2.

Tableau 2
Système binaire NaF-HF

T°	NaF, g pour Cent de mélange	Nature	Phases Solides
-83.7	0	Fusion	HF
-94.0	15.5	Eutexie	HF + NaF, 4HF
37.5	31.4	Solubilité	NaF, 4HF
39.5	33.5	—	—
40.0	34.4	Fusion	—
39.0	35.5	Eutexie	NaF, 4HF + NaF, 3HF
40.8	36.0	Solubilité	NaF, 3HF
42.8	37.4	—	—
44.0	38.0	Peritexie	NaF, 3HF + NaF, 2HF
55.5	38.5	Solubilité	NaF, 2HF
60.5	39.8	—	—
63.5	40.0	Peritexie	NaF, 2HF + NaF, HF
380	55.0	Peritexie	NaF, HF + NaF
995	100	Fusion	NaF

Quatre combinaisons se manifestent dans le domaine de composition étudié:
 $\text{NaF} \cdot 4\text{HF}$ qui présente une fusion congruente à 40.0° ,
 $\text{NaF} \cdot 3\text{HF}$ qui se décompose à 44° suivant la réaction péritectique:
 $\text{NaF} \cdot 3\text{HF} \rightleftharpoons \text{NaF} \cdot 2\text{HF} + \text{liquide}$.
 La composition du point invariant correspond à 36.6 g de NaF pour cent
 $\text{NaF} \cdot 2\text{HF}$ qui subit également une fusion péritectique à 63.5° pour une teneur
 de 40.0 g pour cent en NaF, en donnant le monofluorhydrate $\text{NaF} \cdot \text{HF}$.
 Celui-ci subit une décomposition péritectique à 380° en donnant le fluorure de
 sodium anhydre.

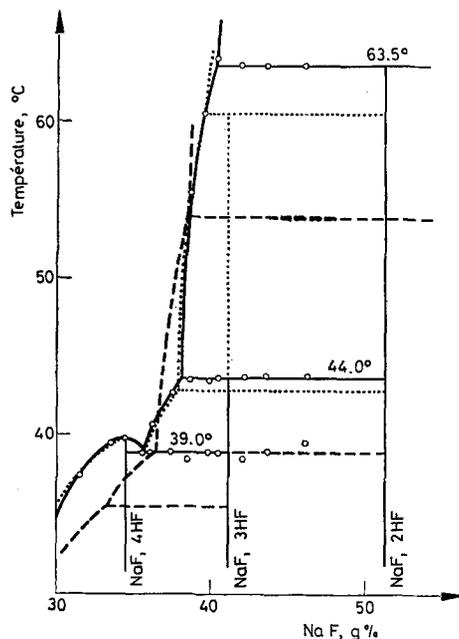


Fig. 8. Système NaF—HF. —o— Notre travail; - - - - Adamczack et ses collaborateurs;
 - - - Euler

Une eutexie entre $\text{NaF} \cdot 4\text{HF}$ et $\text{NaF} \cdot 3\text{HF}$ est observée à 39.0° pour une composition de 35.5 g pour cent de NaF. Le palier d'eutexie est prolongé au-delà de la composition du trifluorhydrate mais ce phénomène traduit des transformations incomplètes du mélange étudié qu'il est difficile d'éviter car les réactions se produisent dans un mélange solide. Au cours d'un refroidissement, même lent, la cristallisation de $\text{NaF} \cdot 3\text{HF}$ se produit pour des mélanges de compositions comprises entre 40 et 50% de sel avec un retard considérable pouvant atteindre 25° . Si nous ne prenons aucune précaution particulière lors d'un refroidissement, tous les équilibres successifs se manifestent au cours de réchauffement. Par contre, nous remarquons un affaiblissement notable de l'intensité du palier eutectique, sans parvenir toutefois à l'éliminer complètement, en opérant un recuit à 44° .

La comparaison avec les résultats bibliographiques (figure 8) montre que ceux d'Euler sont manifestement erronés. Par contre, le tracé du liquidus que nous avons obtenu est en bon accord avec celui d'Adamczack (on observe quelques divergences au-delà de 40 % en sel). Cependant, les températures des paliers et l'interprétation des phénomènes sont différentes.

Adamczack observe deux paliers d'invariance, l'un à 43.1°, l'autre à 60.5° qu'il attribue respectivement à une transformation allotropique et à une péritexie du trifluorhydrate.

En fait, nous retrouvons bien un palier à 44° mais le palier haute température, situé à 63.5° ne peut être considéré comme la péritexie du trifluorhydrate. En effet, les effets thermiques observés à 63.5° augmentent de façon régulière à mesure que l'on se rapproche de la composition du difluorhydrate et bien au-delà de celle de $\text{NaF} \cdot 2\text{HF}$. De même, à 44.0°, l'effet thermique est maximum au voisinage de la composition $\text{NaF} \cdot 3\text{HF}$ et diminue progressivement à mesure que l'on approche de $\text{NaF} \cdot 2\text{HF}$.

L'existence du monofluorhydrate de sodium est bien connue et sa décomposition a été étudiée par plusieurs auteurs [14, 19, 20] les mesures sous pression permettent d'observer le palier péritectique:



à la température 380°.

Le sel anhydre fond à 995° [21].

Conclusions

Les diagrammes d'équilibre liquide-solide des systèmes binaires $\text{LiF}-\text{HF}$ et $\text{NaF}-\text{HF}$ sont établis jusqu'à 400° environ.

L'étude a nécessité la mise au point d'un appareillage adapté aux propriétés des systèmes étudiés (tension de vapeur élevée, corrosion, hygroscopicité).

Un seul fluorhydrate $\text{LiF} \cdot \text{HF}$, qui subit une décomposition péritectique à 298°, apparaît dans le premier système.

Quatre composés intermédiaires sont observés dans le second binaire: $\text{NaF} \cdot 4\text{HF}$ qui fond à +40.0°; $\text{NaF} \cdot 3\text{HF}$; $\text{NaF} \cdot 2\text{HF}$ et $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ à fusion péritectique.

Les températures caractéristiques (fusions, eutexies, péritexies) sont déterminées et des modifications importantes sont apportées par rapport aux données bibliographiques en ce qui concerne l'interprétation des phénomènes.

Bibliographie

1. B. BOINON, Thèse n° 237 Lyon 1974.
2. R. D. EULER, Univ. Microfilm, Pub. n° 19694, 1954.
3. R. Z. ADAMCZACK, J. A. MATTERN et H. TIECKELMANN, J. Phys. Chem., 63 (1959) 2063.
4. R. COHEN-ADAD, Communication à la SCF, oct. 1967, n° 146 p. 4.
5. A. P. ROLLET et R. BOUAZIZ, L'Analyse thermique, Monographies Gauthier-Villars, 1972.

6. A. MARCHAND, Thèse, Lyon 1968.
7. R. COHEN-ADAD, A. MARCHAND et A. TRANQUARD, Bull. Soc. Chim., 1 (1968) 65.
8. R. COHEN-ADAD, A. MARCHAND et A. TRANQUARD, Acta Chim, Acad. Sc. Hongrie, 57 (1968) 69.
9. J. H. HU, D. WHITE et H. JOHNSTON, J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) 1232.
10. K. FREDENHAGEN et G. CADENBACH, Z. Phys. Chem. Abt. A, 146 (1930) 245.
11. A. M. JACHE et G. H. STOWE, J. Am. Chem. Soc., 53 (1931) 30.
12. BERZELIUS, Pogg. Ann., 1 (1824) 17.
13. TROOST, Ann. Chim. Phys., 2 (1894) 22.
14. A. A. OPALOVSKY, V. E. FEDOROV et T. D. FEDOTOVA, J. Therm. Anal., 2 (1970) 373.
15. P. A. BOND et V. M. STOWE, J. Am. Chem. Soc., 53 (1931) 30.
16. VAN LAAR, Z. Anorg. Chem., 146 (1925) 270.
17. KITAIGORODSKI, POPOVA et BOTVINKIN, Zhur. Fiz. Khim., 4 (1933) 380.
18. B. BOINON, A. MARCHAND et R. COHEN-ADAD, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 280 (1975) 1413.
19. WARTENBERG et BOSSE, Z. Electrochem., 28 (1922) 386.
20. J. F. FRONING, M. K. RICHARDS et coll., Ind. Eng. Chem., 39 (1947) 275.
21. A. SEYYEDI et G. PETIT, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris 249 (1959) 505.

RÉSUMÉ — Les diagrammes des équilibres liquide–solide des systèmes LiF–HF et NaF–HF ont été établis jusqu'à 400°C environ par analyse thermique.

Cette étude a nécessité la mise au point d'un appareillage adapté aux propriétés particulières du fluorure d'hydrogène.

Les composés suivants sont observés:

- LiF, HF
- NaF, HF; NaF, 2HF; NaF, 3HF et NaF, 4HF

Les températures caractéristiques des systèmes, et en particulier les décompositions péritectiques des monofluorhydrates de lithium et de sodium ont été déterminées. Des rectifications ont été apportées aux données bibliographiques.

ZUSAMMENFASSUNG — Flüssig-Festphasengleichgewichte wurden bis 400 °C durch Thermoanalyse der binären Systeme LiF–HF und NaF–HF untersucht.

Wegen der besonderen Beschaffenheit des Fluorwasserstoffs wurde ein Spezialgerät gebaut. Mehrere Verbindungen wurden beobachtet:

- LiF · HF
- NaF · HF; NaF · 2HF; NaF · 3HF und NaF · 4HF.

Die charakteristischen Temperaturen der Systeme, besonders die peritektische Zersetzung von LiF, HF und NaF · HF wurden bestimmt und die Literaturangaben verbessert.

Резюме—Равновесие типа жидкость—твердое тело в бинарных системах LiF–HF и NaF–HF было изучено термическим анализом до температуры 400 °C. Учитывая свойства фтористого водорода, была построена специальная аппаратура. Наблюдали несколько соединений: LiF · HF; NaF · HF; NaF · 2HF; NaF · 3HF; NaF · 4HF. Были определены характеристические температуры таких систем, а также перитектическое разложение LiF · HF и NaF · HF и исправлены библиографические данные.