

D. Devilliers
H. Groult
M. Vogler

Le fluor élémentaire en synthèse inorganique

L'isolement du fluor par Henri Moissan en 1886 valut à ce dernier le prix Nobel de chimie en 1906. Récemment, C. Wakselman rappelait dans *L'Actualité Chimique* (en novembre 1986) les propriétés remarquables de cet élément, liées à sa position particulière dans le tableau périodique ; il énumérait les différentes méthodes de fluoration des molécules organiques et les propriétés des composés ainsi synthétisés. Il ressort de cette étude bibliographique que la fluoration des molécules organiques par le fluor pur est rarement utilisée car cette méthode, souvent brutale et peu sélective, peut engendrer une destruction partielle de la chaîne carbonée. On lui préfère des agents fluorants plus "doux" et/ou plus sélectifs, généralement préparés à partir de fluor élémentaire.

Il faut également signaler que l'agressivité du fluor, les difficultés liées à son transport et à sa manutention sont un frein à son utilisation.

Dans la présente étude bibliographique, nous nous proposons de passer en revue les procédés industriels les plus récents concernant la fabrication de composés fluorés à partir de fluor élémentaire et de donner la liste de leurs applications actuelles et potentielles. L'accent a été mis sur les produits qui pourraient apporter des débouchés nouveaux pour le fluor élémentaire.

L'article s'articule autour de neuf chapitres qui passent en revue les fluorures correspondant aux éléments : C, N, P, Sb, S, halogènes, gaz rares, uranium et quelques autres métaux (on notera que

BF_3 , important catalyseur Friedel-Crafts, étant produit par l'action de HF sur l'acide borique, n'entraîne pas dans le champ de la présente étude). Nous avons cru utile d'ajouter un chapitre supplémentaire qui traite de l'utilisation directe du fluor élémentaire dans le cadre d'applications non synthétiques.

Nous montrons, ainsi, qu'en plus de la synthèse de composés bien connus (UF_6 , SF_6 et divers agents fluorants) apparaissent certaines utilisations nouvelles du fluor élémentaire, parmi lesquelles :

- préparation des fluorures de graphite,
- préparation de fluorures pour les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD avec WF_6),
- traitement de surfaces (F_2 et NF_3),
- préparation des "vecteurs de fluor" (*fluorine carriers*) permettant de transporter le fluor sous forme moins dangereuse. Ces composés, qui sont gazeux (NF_3), liquides (IF_5) ou solides (sels de perfluoroammonium, CoF_2), ont la propriété de se décomposer à température plus ou moins élevée en engendrant du fluor. Leur utilisation en laboratoire ou dans des petites unités industrielles de fluoration de molécules organiques à haute valeur ajoutée permettrait de résoudre le délicat problème du transport, du stockage et de la manutention des bouteilles de fluor élémentaire et d'ôter ainsi aux utilisateurs potentiels de cet élément leur appréhension légitime.

1. Fluorures de graphite

Les fluorures de graphite, de formule générale CF_x ($0 < x < 1,24$) se présente sous forme de poudres dont la couleur varie du noir au blanc selon le coefficient stoechiométrique x et le mode de préparation. Résistant aux acides minéraux, ils sont décomposés par l'hydrogène (entre 400 et 500 °C), par KI (entre 360 et 500 °C) et par le carbonate de potassium (à 310 °C). La composition chimique ainsi que la structure cristalline de ces composés dépendent fortement de la température de préparation et de la structure du carbone de départ. Les CF_x possèdent une très faible énergie interfaciale, ce qui engendre une très faible « mouillabilité » par les solvants usuels. Leur conductivité dépend fortement du coefficient stoechiométrique x : elle est divisée par 10^7 lorsque x passe de 0,3 à 0,5 (pour $x > 0,5$, le composé est isolant). Ils présentent généralement une grande stabilité thermique à haute température.

Les CF_x peuvent être préparés par fluoration directe de graphite ou de différentes variétés de carbone, entre 300 °C et 600 °C au

moyen de fluor élémentaire : un mélange de $(\text{CF})_n$ et de $(\text{CF}_{0,5})_n$ est obtenu lorsque $400 \leq T \leq 600$ °C ; le poly(monofluore de carbone) $(\text{CF})_n$ est obtenu seul entre 600 et 640 °C ; vers 375 °C, on obtient essentiellement $(\text{CF}_{0,5})_n$.

Nombre de leurs utilisations sont liées à leur résistance à l'oxydation, à leur faible tension superficielle ou à leur stabilité thermique.

CF est utilisé comme lubrifiant solide à haute température. Plus généralement, il est ajouté à des huiles, en particulier l'huile moteur, afin d'améliorer leurs propriétés lubrifiantes. Grâce à sa faible tension superficielle, CF sert au recouvrement de matériaux de construction afin de les protéger contre le gel, l'eau, la neige. Il sert de matériau cathodique dans des piles à haute densité d'énergie au lithium ; mais, dans ce cas, du noir de carbone ou du

graphite doit être ajouté à la masse active afin d'améliorer sa conductivité électrique. Ces piles nécessitent l'emploi d'un électrolyte non aqueux qui "mouille" le fluorure de graphite, par exemple une solution de LiClO₄ dans le carbonate de propylène. Ces piles présentent un double avantage par rapport aux piles conventionnelles carbone/zinc : leur f.e.m. est doublée (de l'ordre de 3 V) et la densité d'énergie est cinq fois plus importante. Toutefois, leur coût élevé limite leur percée commerciale aux domaines pour lesquels la miniaturisation est un élément primor-

dial (montres, appareils photos, ...).

Une autre voie potentiellement prometteuse concerne la synthèse de composés d'intercalation à partir de carbone ou de graphite, de fluor et d'un fluorure métallique tel que LiF, AlF₃, MgF₂, CuF₂ ou VF₅, TaF₅, NbF₅. Certains de ces composés ternaires ont une conductivité électrique élevée voisine de celle du graphite, ce qui permet de les envisager comme nouveaux matériaux électro-conducteurs.

2. Trifluorure d'azote

NF₃ et les sels de perfluoroammonium sont les seuls composés azote-fluor présentant actuellement un intérêt commercial.

NF₃ est un gaz toxique et incolore, très stable (T sol. : - 206,8 °C ; T ébul. : - 129 °C), facilement stockable et manipulable à température ambiante. Il n'est pas affecté à température ordinaire par la présence d'eau, de solution basiques diluées ou de solutions acides. Il constitue malgré tout un agent oxydant puissant à température élevée et peut être utilisé pour la fluoration de composés organiques (ces réactions présentant l'inconvénient d'être parfois explosives).

NF₃ est obtenu par électrolyse d'un sel fondu NH₄F-nHF ou par fluoration directe de NH₃ ou de NH₄F-HF par le fluor élémentaire, ou encore par l'électrolyse des sels fondus KF,nHF contenant du fluorure d'ammonium ou un composé azoté (urée, amide...). Sa production industrielle devrait connaître un essor notable dans les prochaines années compte tenu de l'importance de ses applications.

NF₃ est préféré au fluor dans les lasers chimiques à haute énergie du fait de sa facilité de manipulation à température ambiante ; lasers à xénon, à HF/DF. C'est un agent de fluoration de molécules organiques (macromolécules) ou inorganiques.

Il permet la synthèse de verres fluorés ou de fibres de verres fluorés. En fait, ces verres fluorés ne sont pas réalisés directement à partir de NF₃ mais après que celui-ci se soit décomposé (T >

700 °C) en fluor. NF₃ peut être considéré comme un "vecteur de fluor" sûr et peu dangereux.

Il sert pour le décapage "à sec" (*dry etching*) des surfaces dans la fabrication de semi-conducteurs. Ce décapage était auparavant effectué en milieu humide par NH₄F-HF. De nouvelles techniques très prometteuses se développent actuellement utilisant des composés fluoro-carbonés ou NF₃ ; ce dernier est utilisé de préférence : il est certes plus toxique, mais présente l'avantage de ne laisser aucune trace de carbone à la surface.

Parmi les autres composés azote-fluor, les sels de perfluoroammonium, tels que NF₄AsF₆ ou NF₄SbF₆, semblent présenter un intérêt potentiel. Ils sont obtenus par la fluoration de NF₃ au moyen de fluor élémentaire ou de fluorure de krypton en présence de SbF₅ ou de AsF₅ (100 ≤ T ≤ 200 °C et 50 ≤ P ≤ 200 atm) ; leur intérêt principal est qu'ils se décomposent très rapidement au-dessus de 300 °C en NF₃ et en fluor et peuvent, par conséquent, servir à transporter le fluor sous forme solide. Les sels de perfluoroammonium sont des agents fluorants en chimie organique. Une autre application pour la propulsion des fusées a été proposée dans la littérature.

En conclusion, les composés azote-fluor énoncés ci-dessus semblent présenter un fort intérêt potentiel dans la mesure où ils peuvent être considérés comme des vecteurs de fluor sous forme gazeuse (NF₃) ou solide (sels de perfluoroammonium), de manipulation bien plus facile que celle du fluor élémentaire.

3. Composés phosphore-fluor

Seuls PF₃ et PF₅ sont actuellement susceptibles de présenter un intérêt commercial.

PF₃ est le premier composé phosphore-fluor à avoir été synthétisé (en 1876). C'est un gaz incolore, toxique, hygroscopique, (T sol. : - 93,8 °C ; T ébul. : - 84,6 °C), de structure bipyramide trigonale. Il fume très fortement au contact de l'air et réagit immédiatement avec l'eau, engendrant intermédiairement POF₃ pour aboutir à l'acide fluoro-phosphorique ; en présence de faibles traces d'humidité, on ne forme que POF₃ et HF. PF₃ réagit avec les amines, les aldéhydes, les sulfoxides, les nitriles et les cétones pour former des composés d'addition. Il ne corrode ni le verre ni les métaux.

Il a été préparé pour la première fois à partir de PCl₅ et AsF₃ selon la réaction d'échange suivante :



Pour des raisons de commodité de manipulation, HF, AgF, SbF₃, PbF₂, CaF₂ ou le fluorure de benzoyle, ont été rapidement préférés à AsF₃. PF₅ peut être également obtenu à partir de PF₃ en présence de fluor seul ou avec du chlore ou bien par décomposition thermique de certains hexafluorophosphates (tels que NaPF₆ ou KPF₆) ou de sels de diazonium entre 300 °C et 1 000 °C.

Il est essentiellement utilisé comme catalyseur industriel notamment pour les réactions de Friedel-Crafts. Il se comporte en effet comme un acide de Lewis. Il peut aussi servir de source de phosphore pour l'implantation d'ions dans les semi-conducteurs.

PF₃ est un gaz incolore, sans odeur, qui ne fume pas à l'air, qui réagit lentement avec l'eau, mais immédiatement avec les bases usuelles (T sol. : - 151,5 °C ; T ébul. : - 101,8 °C). La structure est une pyramide trigonale. PF₃ doit être manipulé avec beaucoup de précautions ; en effet, c'est le plus toxique des composés phosphore-fluor : sa toxicité est liée au fait qu'il peut, comme CO, former des complexes avec l'hémoglobine.

PF₃ est beaucoup moins réactif que PF₅. Malgré tout, il forme de nombreux composés avec Ni, Pt, Fe ou Mo. Sa réactivité est due à la présence d'une paire d'électrons libres sur l'atome de phosphore.

Il est généralement préparé par fluoration de PCl₅. La réaction d'échange nécessite l'utilisation de AsF₃ ou de SbF₃ en présence d'un catalyseur (SbF₅ de préférence) ou bien l'utilisation d'un autre agent fluorant tel que CaF₂, AgF, ZnF₂ ou NaF.

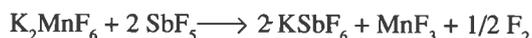
Il est utilisé principalement pour produire PF₅ par fluoration directe avec du fluor élémentaire.

4. Pentafluorure d'antimoine

Bien que commercialisé, SbF_5 est actuellement peu utilisé. Mais il pourrait occuper dans l'avenir une place plus importante dans l'industrie chimique grâce à ses propriétés de fluoration et à son fort pouvoir oxydant.

SbF_5 est un liquide incolore, toxique, hygroscopique, très visqueux à température ambiante (T sol. : 7 °C ; T ébul. : 142,7 °C). Il peut être stocké dans du verre Pyrex, à condition que toute trace d'humidité ait été éliminée. Il réagit spontanément avec l'eau pour former un dihydrate de formule $\text{SbF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Il est généralement stocké sous forme de SbF_5 -HF anhydre (1 %) afin d'éviter toute polymérisation de SbF_5 . Il est préparé à partir de trifluorure d'antimoine (SbF_3). Celui-ci est un solide cristallin blanc, soluble dans l'eau, l'acide fluorhydrique et les solvants polaires, et qui est obtenu par dissolution de Sb_2O_3 dans l'acide fluorhydrique (concentration minimale 55 %), suivie d'une évaporation jusqu'à séchage total. Après sublimation, les vapeurs de SbF_3 sont mises au contact de fluor gazeux, engendrant SbF_5 qui est ensuite distillé. La littérature fait également état d'un autre procédé de fabrication, beaucoup moins développé, consistant à chauffer à reflux du pentachlorure d'antimoine en présence de HF en excès dans un ballon en aluminium ou en platine.

Le principal intérêt commercial de SbF_5 réside dans son aptitude à catalyser la synthèse de télomères. Il suscite actuellement un intérêt nouveau, car son action sur K_2MnF_6 conduit à la formation de fluor élémentaire à une température de 150 °C selon la réaction :



Cette réaction pourrait être utilisée pour la préparation de petites quantités de fluor pur, sans traces de CF_4 , utilisable par exemple dans l'industrie des semi-conducteurs.

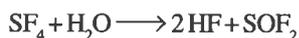
SbF_5 est également utilisé pour la formation de composés d'intercalation du graphite. Ces composés, toxiques et inflammables, ont une conductivité supérieure à celle du graphite et peuvent être utilisés comme acides de Lewis dans les réactions de Friedel-Crafts, pour la trans-alkylation des alkyl-benzènes, et peuvent avoir une utilisation potentielle comme matériau superconducteur. SbF_5 , en présence de NF_3 et de F_2 , engendre à température et pression élevées des sels de perfluoroammonium qui se décomposent au-dessus de 300 °C en NF_3 et F_2 et qui, de ce fait, présentent un grand intérêt pour le transport de fluor sous forme solide. SbF_5 intervient également dans de nombreux secteurs d'activité moins importants, mais amenés à se développer dans les années à venir. Nous noterons, par exemple, son emploi en tant que catalyseur dans la synthèse de polyesters aux excellentes propriétés de surface (application dans les fibres textiles) ; il intervient également dans la saturation de doubles liaisons dans les chaînes linéaires d'oléfines ou dans les cycles aromatiques, dans le cracking et l'isomérisation du n-heptane, dans la transformation isomérique de perfluorodienes et de perfluoroamines tertiaires, dans la fluoration superficielle de certains plastiques, d'halogénures d'alkyle ou de quelques oxydes et chlorures inorganiques tels que MoCl_5 , WCl_6 , P_4O_{10} , ... et, enfin, dans le dopage de polymères conducteurs.

5. Composés soufre-fluor

Parmi les nombreux composés soufre-fluor, deux seulement présentent un intérêt industriel : SF_4 et SF_6 .

a) Tétrafluorure de soufre

SF_4 (T sol. : 121 °C ; T ébul. : -40,4 °C) est un gaz incolore, ininflammable, qui possède une odeur fortement irritante semblable à celle de SO_2 . Il est très réactif notamment vis-à-vis de l'eau :



Cette réaction limite son utilisation à des milieux anhydres. Sa haute toxicité rend sa manipulation industrielle difficile.

Le tétrafluorure de soufre peut être synthétisé de différentes manières :

- fluoration directe du soufre par le fluor ou un agent fluorant tel que XeF_2 ou CoF_3 ,
- réaction de SCl_4 avec HF ou de SCl_2 avec Cl_2 et HF en présence de CCl_4 ,
- oxydation du soufre ou d'un composé soufré par un fluorure d'uranium,
- réaction entre SCl_2 et AM-nHF où AM représente une amine (quinoléine, pyridine) et $1 \leq n \leq 4$.

Du fait de sa haute réactivité, SF_4 est utilisé dans de nombreuses applications industrielles :

- pour améliorer l'imperméabilité de certains matériaux tels que le bois, le papier kraft, le coton, la laine, les films d'acétate de

cellulose, la cellophane ;

- dans la préparation d'élastomères à haut pouvoir lubrifiant et dans le traitement de noirs de carbone pour la préparation de caoutchouc vulcanisé ;

- comme agent fluorant en chimie organique pour la préparation de composés possédant le motif CF_2 à partir de cétones, ou le motif CF_3 à partir d'amides, d'esters, d'acides carboxyliques ; en chimie inorganique, pour la préparation des fluorures MF_x à partir des oxydes ou des sulfures correspondants ;

- dans le traitement des tuiles, dans le but d'améliorer leur résistance au gel ;

- pour le dopage de fibres optiques ;

- pour la synthèse de perfluoropolyéthers ou de perfluoroesters utilisés comme fluides lubrifiants à haute température et/ou dans un environnement très corrosif.

Malgré toutes ces applications, l'utilisation industrielle de SF_4 est limitée en raison de sa haute toxicité ; il occasionne en effet de graves problèmes pulmonaires et de multiples irritations.

b) Hexafluorure de soufre

Préparé pour la première fois en 1902 par H. Moissan et P. Lebeau, l'hexafluorure de soufre est un gaz incolore, inodore, incombustible et non toxique. SF_6 solide se sublime à -63,9 °C. Quasiment inerte du point de vue chimique et biologique, il ne réagit pas avec l'eau, la potasse caustique, les acides forts, et peut être chauffé au-

dessus de 500 °C sans se décomposer. Toutefois, à très haute température ou en présence soit d'arc électrique, soit de certains métaux, SF₆ se décompose lentement, engendrant des sous-produits toxiques. L'inactivité chimique de SF₆ résulte de l'inaccessibilité de l'atome de soufre entouré par six atomes de fluor dans la molécule octaédrique. SF₆ a une grande rigidité diélectrique et une vitesse de recombinaison élevée, après dissociation par décharges électriques. C'est en outre un bon agent isolant acoustique et thermique.

La méthode de synthèse de SF₆ la plus employée consiste à brûler du soufre en présence de fluor gazeux. Le SF₆ ainsi produit doit être purifié, car il contient des traces de SOF₂, de SO₂F₂ et de fluorures toxiques tels que S₂F₂, SF₄ et S₂F₁₀; le mélange gazeux est, dans un premier temps, lavé dans un épurateur par pulvérisation de KOH, afin d'éliminer la majeure partie des composés hydrolysables (S₂F₂, SF₄, HF, F₂, SO₂F₂, etc.); il passe ensuite à travers un tube métallique à 400 °C pour pyrolyser S₂F₁₀ en SF₄ et SF₆. Un ultime lavage, au moyen d'une solution alcaline, est également nécessaire pour éliminer les dernières traces de composés hydrolysables. Le gaz passe ensuite à travers une colonne desséchante avant d'être purifié sur du charbon, distillé puis stocké. Notons que le fluor élémentaire n'est pas nécessaire à la préparation de SF₆. Celui-ci peut en effet être obtenu par pyrolyse de SF₅Cl, ce dernier étant synthétisé par réaction du soufre ou du chlorure de

soufre sur du chlore et un complexe amine-HF. La production électrochimique de SF₆ a également été brevetée.

Les propriétés originales de SF₆ lui confèrent des utilisations très spécifiques.

En raison de ses propriétés diélectriques et de son aptitude à piéger des électrons résultant d'arcs électriques, 90 à 95 % du SF₆ produit sont utilisés dans l'équipement électromécanique : coupe-circuits haute tension ; stations électriques compactes très sûres, qui ne nécessitent que très peu d'entretien ; isolation de lignes coaxiales haute tension dans des régions difficiles ou protégées (cette utilisation reste limitée en raison de son coût élevé). SF₆ est également utilisé dans diverses applications mineures, représentant 5 % de sa production : isolation (accélérateurs de particules électrostatiques ; équipements pour rayons X ; double vitrage) ; traitement de surface (amélioration de l'hydrophobie et de la résistance à l'eau du papier kraft ; décapage du silicium). Par ailleurs, en raison de son inactivité, il est utilisé en médecine et en météorologie et dans le secteur de l'industrie métallurgique, où une atmosphère de SF₆ protège le magnésium de l'oxydation.

SF₆ occupe une place très importante dans l'industrie du fluor. En 1986, le marché mondial était estimé entre 5 000 et 7 000 tonnes/an.

6. Fluorures d'halogènes

Quatre fluorures halogénés présentent un intérêt commercial : ClF₃, BrF₃, BrF₅ et IF₅. Leurs différents modes de préparation ainsi que leur structure sont décrits dans la littérature. ClF₃ et BrF₃ présentent une structure en T, IF₅ et BrF₅ forment une pyramide tétragonale. Leur facilité de manipulation et de stockage font qu'ils sont très souvent préférés au fluor. A température ambiante, BrF₃ et IF₅ sont des liquides jaunes ; BrF₅ est un liquide incolore, tandis que ClF₃ est un gaz incolore (qui cristallise en un solide blanc). Tous ces composés sont toxiques ; ClF₃ est considéré comme le plus dangereux, provoquant brûlures et irritations multiples.

Les fluorures d'halogènes réagissent avec de nombreux éléments non métalliques excepté l'azote, les gaz rares et l'oxygène ; l'eau se décompose violemment à leur contact. ClF₃ et BrF₃ ont la propriété de réagir avec les molécules organiques, ces réactions s'accompagnant de combustion et d'explosion. Le verre Pyrex n'est pas attaqué en-dessous de 100 °C. Certains métaux, sous l'action de ces composés, sont recouverts par un film fluoré passivant. ClF₃ est ainsi employé dans le domaine de l'énergie nucléaire pour protéger le métal de certaines canalisations contre la corrosion par UF₆. Les halogénures métalliques (autres que les fluorures) réagissent avec tous les fluorures d'halogènes, engendrant des fluorures métalliques et les halogènes correspondants. Le plus haut degré d'oxydation d'un métal peut être obtenu avec ClF₃.

Plusieurs centaines de tonnes de ClF₃, BrF₃, IF₅ sont produites chaque année. ClF₃ peut être obtenu par la fluoration directe du chlore. Le mélange gazeux ainsi formé est introduit dans un tube de nickel porté à ~ 290 °C, la température étant contrôlée afin d'éviter la décomposition de ClF₃ en F₂ et ClF à haute température. BrF₃ et BrF₅ sont synthétisés en phase gazeuse à partir de F₂ et de Br₂.

IF₅ est préparé par fluoration de I₂ ou de I₂O₅ par le fluor élémentaire ou des agents fluorants tels que AgF, ClF₃, BrF₃, SF₄.

Toutes ces fluorures d'halogènes sont utilisés comme agents fluorants, leur efficacité pouvant être classée par ordre décroissant :



mais aussi pour leur très fort pouvoir oxydant ; ainsi, ClF₃, le plus réactif chimiquement, peut être utilisé pour la synthèse de UF₆ à partir d'uranium. Il est employé, comme BrF₃, pour couper des tiges de forage pétrolier lorsque le trépan doit être abandonné au fond du puits à la suite d'un incident. Cette méthode consiste à projeter un jet de ClF₃ ou de BrF₃ ; la très vive réaction oxydante qui a lieu occasionne la rupture quasi instantanée du tube d'acier.

IF₅ (T sol. : 9,4 °C ; T ébul. : 100,5 °C) peut être considéré comme le composé ayant le plus d'intérêt commercial, car c'est une source de fluor liquide facilement stockable, qui ne se décompose qu'au dessus de 400 °C. Il peut jouer le rôle de solvant et a des propriétés de fluoration sélective en chimie organique que les autres composés n'ont pas. Il entre, notamment, dans le processus de fabrication de perfluoroalcanes (lubrifiants, réfrigérants ou intermédiaires dans la synthèse de composés fonctionnels perfluorés). Il est utilisé, en outre, pour le décapage des surfaces de semi-conducteurs.

Des matériaux hautement conducteurs peuvent être obtenus par dopages de polymères tel que le polyacétylène. Ce dopage est généralement effectué par des métaux alcalins, mais peut être réalisé à partir de IF₅. Les matériaux nouveaux ainsi obtenus sont promis à un avenir certain, ils sont déjà utilisés comme matériaux actifs dans des batteries rechargeables de faible puissance, comme semi-conducteurs, comme matériaux d'électrode aux propriétés spécifiques (en chimie analytique, dans les piles à combustible, en catalyse électrochimique, en protection contre la corrosion, dans divers détecteurs). Ils trouvent également des applications dans le blindage électromagnétique, dans l'affichage électronique, pour les écrans anti-radars et enfin comme composants électroniques.

De nombreuses autres applications mineures concernent par exemple le décapage des surfaces des semi-conducteurs, la synthèse de composés d'intercalation du graphite à partir de BrF₃ ou ClF₃. ClF₃ a été proposé comme carburant spatial, ou comme agent fluorant pour la fabrication d'huiles thermostables.

Parmi les autres composés halogène-fluor, IF et BrF sont utilisés pour la synthèse de composés aromatiques iodés ou bromés. Dans la mesure où le fluor est moins cher que le brome et l'iode, cette méthode permet de réaliser des économies substantielles car le sous-produit est HF, au lieu de HBr et HI comme pour les réactions directes avec les halogènes Br₂ et I₂.

7. Fluorures de gaz rares

La mise en évidence par Bartlett de l'oxydation du xénon par PtF_6 a été le point de départ du développement de la chimie des gaz rares. Les premiers composés synthétisés furent XeF_4 et XeF_2 . Les recherches se sont ensuite poursuivies sur le krypton, le xénon et le radon. Les travaux sur le radon furent très vite limités par la radioactivité très intense de cet élément. XeF_6 et KrF_2 ont été synthétisés plus récemment.

Bien qu'il soit stable dans les solutions aqueuses acides ou neutres, XeF_2 réagit immédiatement avec les solutions basiques pour engendrer un dégagement de xénon et d'oxygène. L'hydrolyse de XeF_4 et de XeF_6 est une réaction instantanée qui peut être dangereuse dans certains cas. XeF_2 , solide cristallin incolore, peut être préparé en chauffant dans un récipient en nickel un mélange de xénon et de fluor : une forte pression en fluor et des températures suffisamment basses favorisent la formation de XeF_2 , alors qu'un excès de xénon permet la synthèse de XeF_4 . XeF_4 peut être obtenu par dismutation de XeF_2 pour $T > 623 \text{ K}$. Tous ces composés peuvent être préparés par fluoration directe du xénon par le fluor élémentaire.

KrF_2 est un solide cristallin incolore, très volatil, thermodynamiquement instable, devant être manipulé avec beaucoup de précautions. C'est un composé au très fort pouvoir oxydant qui permet la synthèse de composés à haut degré d'oxydation tel que l'hexafluorure d'or AuF_6 . KrF_2 est préparé, à la température de l'azote liquide, à partir d'un mélange de fluor et de krypton que l'on irradie par rayonnement gamma ou par des UV ou que l'on soumet à une décharge électrique.

8. Hexafluorure d'uranium

Dès 1909, O. Ruff synthétisa l'hexafluorure d'uranium en faisant réagir du fluor élémentaire sur du pentachlorure d'uranium à -40°C . Pendant longtemps, UF_6 ne suscita que très peu d'intérêt, si ce n'est pour des études en laboratoire. Depuis la découverte de la fission nucléaire, de très nombreuses recherches ont été entreprises : en effet, UF_6 est un composé stable, possédant une volatilité relativement élevée qui rend possible la séparation des isotopes de l'uranium par diffusion gazeuse.

L'hexafluorure d'uranium est un gaz incolore au dessus de 65°C et un solide blanc à température ambiante (T sublimation : 56°C). Il est très hygroscopique, engendrant du fluorure d'uranyle UO_2F_2 et du HF. Il ne réagit pas avec l'oxygène, l'azote, le dioxyde de carbone et les halogènes (en phase gazeuse) ; la présence d'impuretés métalliques lui confère une coloration jaune.

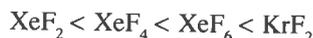
UF_6 ne nécessite pas de hautes températures pour sa manipulation ; il peut être transporté sous forme solide avec très peu de risque. Il peut être stocké dans des récipients en verre. C'est un bon agent fluorant ; il permet, par exemple, de préparer CClF_3 à partir de CCl_4 , et d'oxyder AgF en AgF_2 .

Les procédés de fabrication de l'hexafluorure d'uranium sont nombreux ; UF_6 s'obtient facilement en faisant réagir le fluor élémentaire ou un agent fluorant puissant tel que certains fluorures métalliques (CoF_3) ou halogénés (BrF_3 , ClF_3) sur de l'uranium métallique ou un oxyde de ce métal ; il peut également être obtenu

On peut distinguer deux domaines essentiels d'application des fluorures de gaz rares : les réactions de fluoration et les lasers à haute densité d'énergie.

KrF_2 est utilisé dans le secteur de l'énergie nucléaire pour la récupération du plutonium, dans le domaine de la chimie des actinides. Dans de nombreux cas, le radical libre KrF^\cdot , qui possède un pouvoir oxydant supérieur à KrF_2 , est préféré à celui-ci, notamment dans les lasers pour la recherche sur la fusion.

Le pouvoir fluorant des ces différents composés peut être classé par ordre croissant :



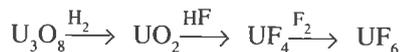
XeF_4 et XeF_6 sont beaucoup moins utilisés, car les réactions de fluoration mises en jeu sont plus difficiles à contrôler. Ce pouvoir fluorant trouve des applications mineures en chimie inorganique pour la synthèse de fluorures de lanthanides et d'actinides, pour la préparation d' UF_6 à partir d' UO_3 ou de UO_2F_2 ainsi qu'en chimie organique. XeF_2 est commercialisé essentiellement dans le but de réaliser des fluorations sélectives, par exemple sur des alcènes ou des composés benzéniques substitués. Les composés xénon-fluor interviennent pour le décapage du silicium, dans la fabrication de semi-conducteurs et pour le traitement final de certaines fibres ou textiles.

En résumé, l'utilisation de ces composés coûteux se limite essentiellement à des secteurs très spécialisés de la chimie fine. Ils sont surtout pour l'instant utilisés en laboratoire.

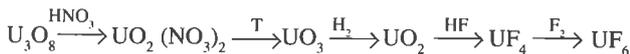
par action du tétrafluorure de soufre sur l'un quelconque des oxydes d'uranium.

Bien que les voies de synthèse de ce composé soient nombreuses, seule l'action du fluor gazeux sur le tétrafluorure d'uranium est utilisée actuellement.

Les premières techniques industrielles consistaient à fluorer UF_4 au moyen du fluor élémentaire, dans un réacteur à flamme (procédé à sec), selon la chaîne :



Un autre procédé, utilisant un réacteur à lit fluidisé, fut ensuite élaboré (procédé humide) :



Ces deux procédés industriels sont encore en usage actuellement.

La production de UF_6 constitue le principal débouché du fluor élémentaire (55 % de la production totale en 1984). On notera que UF_6 est fabriqué directement sur le site de production du fluor afin d'éviter le stockage ou le transport de ce dangereux halogène. Le secteur de l'énergie nucléaire consomme la majeure partie de l' UF_6 dans le procédé de séparation des isotopes d'uranium par diffusion gazeuse. Le reste est utilisé comme oxydant sélectif en chimie organique.

9. Autres fluorures métalliques

a) Trifluorure de cobalt

CoF₃ se présente sous la forme d'une poudre marron, hygroscopique, très toxique et difficilement manipulable. Il réagit spontanément avec l'eau, en libérant de l'oxygène et un précipité noir contenant du cobalt. Il réagit aussi violemment avec Na, Al, P, S, et I₂.

CoF₃ peut être réduit par l'hydrogène à l'état de CoF₂ à 400 °C ; il possède la propriété remarquable de se décomposer rapidement en CoF₂ et en fluor à des températures plus élevées, de l'ordre de 600 °C. C'est un agent fluorant et oxydant très puissant.

Le difluorure de cobalt (CoF₂) est fabriqué par réaction de HF anhydre sur du carbonate de cobalt. CoF₃ peut être préparé par fluoration de CoCl₂ ou de CoF₂ à l'aide de fluor élémentaire ou bien par action de ClF₃ (ou NF₃) à haute température sur le cobalt ou sur Co₂O₃.

CoF₃ est considéré comme un "vecteur solide de fluor". En effet, lorsqu'on élève la température au-dessus de 600 °C, CoF₃ se décompose en engendrant CoF₂ et F₂ ; il peut être recyclé par la réaction inverse.

CoF₃ est utilisé en synthèse organique pour la préparation d'hydrocarbures perfluorés, pour la fluoration d'alcènes, de substrats aromatiques ou de groupements fonctionnels (éthers, cétones, amines...) pour remplacer des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor dans les hydrocarbures halogénés, ou pour saturer des doubles liaisons.

CoF₃ trouve également des applications en chimie minérale. Lorsque la température est élevée et les temps de contact sont longs, des composés perfluorés sont généralement obtenus. Ainsi CoF₃ est capable de convertir de nombreux oxydes métalliques en fluorures de degré d'oxydation élevé. CoF₃ peut servir à la synthèse de SF₄. Dans le domaine nucléaire, une méthode d'estimation de la teneur en uranium des minerais est basée sur la réaction de fluoration de l'oxyde d'uranium :



CoF₃ a, en outre, été proposé comme matériau comburant solide en raison de ses propriétés oxydantes.

b) Composés nickel-fluor

La littérature relate l'existence de sels complexes de Ni(III) ou Ni(IV). Ces sels sont préparés à partir d'un agent fluorant très puissant et d'un mélange de nickel et d'halogénures alcalins. Ils ont comme formule générale : X₂NiF₆ ou X₃NiF₆, avec X = Na, Cs, K...

K₂NiF₆, qui est commercialisé, peut être obtenu par fluoration d'un mélange de KCl et de NiCl₂ à 275 °C au moyen du fluor élémentaire. Ce sel complexe est capable d'oxyder l'ion fluorure en fluor :



Du fluor est également engendré par réaction sur le pentafluorure d'antimoine.

Le bis-(tétrafluoroammonium) hexafluoronickélate, de formule [(NF₄)₂NiF₆], est un agent fluorant en milieu HF anhydre. Il est préparé à partir de Cs₂NiF₆ et de NF₄SbF₆ en milieu HF anhydre. Il peut aussi servir de source de fluor ou comme comburant solide hautement énergétique.

c) Hexafluorure de tungstène

L'hexafluorure de tungstène, WF₆, est un gaz incolore à température ambiante. A la pression atmosphérique et pour une température de 17 °C, il se condense en un liquide jaune pâle et cristallise à 2,5 °C en un solide blanc. WF₆ est hydrolysé facilement en WO₃ et HF. De ce fait, il est irritant et corrosif pour la peau et les voies respiratoires. Il est soluble dans de nombreux solvants organiques. C'est un oxydant doux et un faible agent fluorant.

L'hexafluorure de tungstène peut être préparé par réaction de HF, SbF₅ ou de AsF₅ sur du pentachlorure de tungstène, mais également en faisant réagir directement le fluor élémentaire sur du tungstène solide réduit en poudre, dans un réacteur à flamme vers 300 °C.

WF₆ est utilisé principalement pour la réalisation de dépôts chimiques en phase vapeur (*chemical vapor deposition*, plus couramment appelée CVD). Ce procédé permet d'obtenir des couches de tungstène d'épaisseur variable sur des substrats isolants ou conducteurs. Elles présentent une forte résistance à l'usure mécanique et à la corrosion vis-à-vis de la plupart des réactifs chimiques, même à haute température.

La réalisation de tels dépôts met en jeu soit la réduction de WF₆ par l'hydrogène à température élevée, soit la décomposition thermique de WF₆ ou la réaction de dismutation.

Des revêtements de tungstène de haute pureté, quelquefois allié à une faible quantité de rhénium, sont couramment réalisés industriellement par CVD. Sont ainsi fabriqués des anticathodes pour la production de rayons X, des collecteurs d'énergie solaire ; ce procédé trouve, en outre, une application en électronique, pour la métallisation de surfaces de silicium. MoF₆ est également proposé pour réaliser, toujours par CVD, des dépôts de molybdène de très haute pureté utilisables en électronique.

Par ailleurs, WF₆ est un catalyseur de polymérisation d'oléfines à basse température et d'alkylation d'aromatiques.

10. Autres applications du fluor

Mises à part les utilisations citées plus haut pour la synthèse inorganique et celles en chimie organique qui ont fait l'objet d'un article détaillé dans cette revue, le fluor élémentaire a été souvent proposé pour le traitement de surface de divers matériaux tels que le diamant (pour améliorer la résistance à l'oxydation et la lubrification), les semi-conducteurs, les polymères. En ce qui

concerne ces derniers, le résultat de la fluoration est l'amélioration de la résistance aux huiles ou aux solvants. Dans l'industrie automobile, par exemple, on traite des réservoirs d'essence, en polyéthylène, par le fluor élémentaire, qui forme à leur surface une barrière chimique protectrice diminuant d'un facteur 100 la perméabilité vis-à-vis de l'essence.

Bibliographie générale :

- [1] *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie*, Syst. n° 5 : "Fluor" Suppl. 2, Springer Verlag, Berlin, 1980.
- [2] "Inorganic Fluorine Compounds" in *Kirk Othmer Encycl. Chem. Technol.*, M. Grayson et D. Eckroth (eds.), 3rd ed., vol. 10, Wiley, New York, 1980, p. 655.
- [3] *Inorganic Solid Fluorides - Chemistry and Physics*, P. Hagenmuller (éd.), Academic Press, Orlando, 1985, p. 331.
- [4] *Fluorine, the First Hundred Years*, R.E. Banks, D.W.A. Sharp et J.C. Tatlow (eds.), Elsevier Sequoia, Lausanne, 1986.
- [5] N. Watanabe, T. Nakajima et H. Touhara : *Studies in Inorg. Chem.*, Vol. 8 (Graphite Fluorides), Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [6] "Inorganic Fluorine Compounds" : J. Aigueperse, P. Mollard, D. Devilliers, M. Chemla, R. Faron, R. Romano et J.P. Cuer in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A 11, VCH, Weinheim, 1988, p. 307.

LE GÉNIE DES PROCÉDÉS VOUS INTÉRESSE **Adhérez au "Groupe Français de Génie des Procédés"**

(Association régie par la loi du 1^{er} juillet 1901
et membre de la Fédération Européenne de Génie Chimique)

OBJECTIFS DU GFGP

- Promouvoir le Génie des Procédés tant dans l'Enseignement Supérieur, la Recherche, l'Industrie qu'auprès des étudiants, des élèves et professeurs des lycées et collèges, et plus généralement du public.
- Favoriser entre industriels, chercheurs et enseignants l'échange des connaissances et des méthodes nécessaires à l'élaboration et à l'optimisation des procédés industriels de transformation de la matière et de l'énergie.
- Rassembler les industriels qui mettent en œuvre des procédés dans les grandes branches de l'Industrie Française.
- Maintenir le dialogue entre les acteurs du Génie des Procédés et les Pouvoirs Publics.
- Etablir des liens entre les organisations poursuivant les mêmes objectifs en France et à l'Étranger.
- Faciliter la publication et la diffusion des travaux concernant le Génie des Procédés et organiser pour ce faire des journées, colloques et conférences.
- Analyser en permanence la situation du Génie des Procédés en France, recenser les besoins et promouvoir les recherches correspondantes.

LES PRESTATIONS DU GFGP

- La lettre de liaison "Procédique", source d'informations sur le Génie des Procédés.
- L'annuaire du GFGP.
- Les compte rendus des groupes de travail du GFGP dans les domaines suivants : Formation, Recherche et Industrie, Prospective Scientifique et Technique, Relations Internationales, Colloques et Congrès, Publications, Traitement de l'Information, Agitation-Mélange, Séparations, Réacteurs, Génie de l'élaboration des matériaux, Génie agro-alimentaire et biotechnologique.
- L'organisation de colloques, congrès, tables rondes, journées d'études, dont le congrès bisannuel du Génie des Procédés (réduction des frais d'inscription pour les membres du GFGP).

Pour toute information concernant l'association GFGP, s'adresser à :

GROUPE FRANÇAIS DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

Siège social : ENSIC, 1, rue Grandville - B.P. 451 - 54001 NANCY CEDEX
Tél. : 83.35.21.21 (Muriel Haudot, Prof. A. Storck ou Prof. J. Villermaux)