

50376
1970
89

50.376
1970
89

UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR TROISIÈME CYCLE

(Chimie Structurale)

PAR

Pierre BERNARD

**FLUORSULFATES ET FLUORDISULFATES
ALCALINO-TERREUX**



SOUTENUE LE 10 JUILLET 1970 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. HEUBEL . . . Président
M. DELHAYE . . . Examineur
D. THOMAS . . . Examineur

DOYENS HONORAIRES

.....

MM. H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES

.....

MM. ARNOULT, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P.GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY, CORDONNIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

.....

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. Le Doyen DEFRETIN René	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DEHORS	Automatique
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LIEBART	I.U.T. Lille
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. MORIAMEZ Michel	I.U.T. Valenciennes
M. MARTINOT LAGARDE	Mécanique des Fluides
M. PEREZ Jean Pierre	Physique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENABOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. LEBRUN André	C.U.E.E.P.
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie Végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. DERCOURI Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCE (et chargés des fonctions)

M. ABBAR	I.U.T. Amiens
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. ERIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I. U.T. Lille
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
Mme DRAN Raymonde	Chimie Organique
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de La MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Générale

M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
Mme MORIAMEZ BOULLET Claude	I.U.T. Valenciennes
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE	C.S.U. Valenciennes
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY	Radioélectrique
M. ROOS Philippe	I.U.T. Lille
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SAADA Georges	Physique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. THOMAS Daniel	C.S.U. Valenciennes
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A Mon Maître

Monsieur Joseph HEUBEL

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

A Mes Parents ,

Témoignage de

Profonde Reconnaissance

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur HEUBEL, qui m'a accueilli avec la plus grande bienveillance et a bien voulu s'intéresser à mes recherches, en me faisant bénéficier de son expérience, ceci malgré les lourdes et multiples obligations de sa charge. Je tiens à lui témoigner ici ma profonde reconnaissance.

Je remercie Messieurs DELHAYE et THOMAS d'avoir bien voulu faire partie du Jury.

Que les Collaborateurs de Monsieur DELHAYE trouvent ici mes remerciements pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans la réalisation des spectres Raman.

Monsieur VAST a accepté de me guider dans mes travaux et j'ai particulièrement apprécié sa haute compétence à laquelle je rends hommage ; il m'a prodigué constamment les conseils les plus éclairés et je suis heureux de lui exprimer toute ma gratitude ainsi que mes sentiments de déférente amitié.

Mademoiselle LHOYEZ m'a permis de mettre en forme ce mémoire, je l'en remercie vivement.

Je n'aurais garde d'oublier mes Camarades Chercheurs et Techniciens et plus précisément Yves PARENT et Roger DE JAEGER pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée et les sentiments de loyale amitié qu'ils m'ont constamment manifestés .

INTRODUCTION

Inconnus avant 1913 les fluorsulfates ont été isolés et identifiés par Traube qui a préparé les sels de sodium, ammonium (1a), potassium et baryum (1.b).

Par la suite on s'est essentiellement intéressé aux méthodes de préparations (2) (3) (4) et aux structures (27) (28) (31) (32) (33) (34) (35). Il convient de signaler que dans cet ensemble de recherches, les sels alcalinoterreux ont été peu abordés et que, d'une façon générale, les caractères chimiques sont inconnus.

Il faut attendre 1953 pour voir apparaître dans la bibliographie le premier fluordisulfate (Lehmann et Kolditz (6)). Depuis et dans une certaine mesure simultanément avec ce travail ont été publiées des préparations

de fluordisulfates alcalins et de nitryle (7a) (7b) (38). Mais, à notre connaissance, la bibliographie est muette aussi bien sur la structure que sur les caractères chimiques. Nous avons cherché à combler, dans une certaine mesure, ces lacunes, d'autant plus que l'expérience de l'équipe dans laquelle nous nous trouvions intégrés nous permettait d'utiliser un certain nombre de connaissances acquises et nous incitait à les compléter pour en tirer une vue plus synthétique. C'est ce qui explique la structure de ce mémoire. Après avoir rappelé et développé dans le premier chapitre, les méthodes de préparation plus ou moins connues, nous avons tenté dans le deuxième, une synthèse originale des fluorsulfates alcalinoterreux à partir du fluorure de disulfuryle, considéré comme anhydride de l'acide fluorsulfurique en nous basant sur des données de Ruff (11). Si cet essai de synthèse a conduit à un échec, la méthode a cependant été couronnée de succès dans le cas des fluorsulfates de nitryle, à condition d'utiliser l'acétonitrile comme solvant. Dans ce même chapitre nous donnons, en nous basant sur des données spectroscopiques, une interprétation de l'influence du solvant. La préparation du fluorsulfate de nitrosyle est possible avec la même méthode, mais le rendement est très faible.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de quelques caractères chimiques des fluorsulfates alcalinoterreux. Cette étude est complétée par un essai d'interprétation des données spectroscopiques originales. Enfin nous avons établi une relation entre structure, propriétés chimiques et potentiel d'ionisation du métal métallique.

Dans la quatrième et dernière partie de notre travail, enfin, nous exposons la synthèse des fluordisulfates de calcium et baryum, inconnus à ce jour, grâce à une méthode qui a permis à Vast et Heubel (7a) (7b) de préparer pour la première fois les sels de nitryle et de lithium par condensation de SO_3 sur le fluorsulfate correspondant dans HSO_3F solvant.

Chapitre I

MÉTHODES GÉNÉRALES DE PRÉPARATION DES FLUORSULFATES

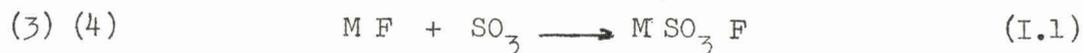
ooOoo

I. - GENERALITES . -
.....

Les deux méthodes générales de préparation des fluorsulfates données par la bibliographie (1) (2) (3) (4) sont :

(1) Réaction acide-base de Lewis :

Condensation de l'anhydride sulfurique SO_3 avec le fluorure correspondant (1)



(2) Réaction acide-base de Brönsted :

Déplacement d'un sel d'acide plus faible par l'acide fluorsulfurique.

La facilité de déplacement de l'anion suit l'ordre qui a été établi par Woolf $F^- \sim CH_3COO^- > Cl^- > SO_4^{--}$. Avec F^- , base la plus appropriée, l'inconvénient est la formation de HF :



La méthode est encore valable avec un solvant autre que $HSO_3 F$ à condition qu'il soit peu basique (acide acétique) (30).

Pour la préparation des fluorsulfates alcalinoterreux nous avons utilisé la réaction (I2) qui nous permet de les obtenir tous. En effet la réaction (I.1) ne donne que les sels de calcium et baryum, elle ne permet pas d'obtenir le sel de magnésium en accord avec Hayek qui considère MgF_2 comme inerte vis-à-vis de SO_3 et Muettertiers qui n'observe qu'une condensation très légère.

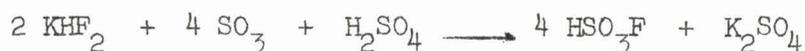
En fait MgF_2 réagit très mal. Si l'on peut supposer la formation de $Mg(SO_3 F)_2$ (précipitation de fluorsulfate de nitron), celui-ci est toujours souillé de quantités importantes de MgF_2 .

Les méthodes générales, exposées dans leur principe, ont fait l'objet de diverses améliorations dont la préparation de quantités importantes de $HSO_3 F$ et l'utilisation systématique de SO_2 comme solvant de lavage. Les mises au point permettent de considérer nos modes opératoires comme sûrs.

II. - PREPARATION DES REACTIFS . -

A) Acide fluorsulfurique :

Cet acide non commercialisé est préparé selon les indications de Brauer (8) à partir des résultats de Meyer et Schramm (9). On fait réagir un excès d'oléum à 60 % en SO_3 sur le bifluorure de potassium suivant :



La réaction étant fortement exothermique, on réalise le mélange lentement à basse température dans un récipient en aluminium ou en acier inoxydable. L'oléum est maintenu à la limite de solidification et agité vigoureusement par une hélice en acier inox .

On élimine l'excès de SO_3 , n'ayant pas réagi par chauffage à 100°C . On transvase alors dans un ballon rodé, puis on distille deux fois : l'acide passe à 162°C . Les quantités préconisées par les auteurs (8) permettent de préparer 40 cc d'acide par manipulation ; nous avons préparé à plusieurs reprises en une seule opération des quantités portant sur 5 à 10 fois cette valeur. Le seul inconvénient que nous avons alors remarqué est une perte en HF. Si la température s'élève accidentellement , on y remédie en ajoutant directement de l'azote liquide au mixte.

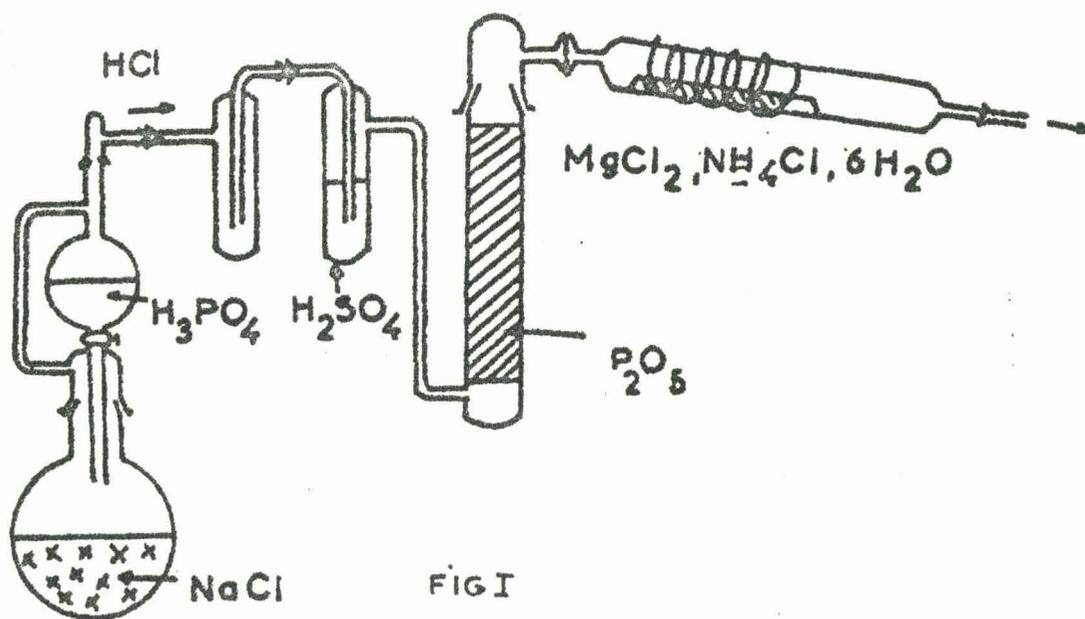
Des traces de SO_3 apparaissent avec le temps. Pour garder à l'acide sa pureté d'origine on le distille avant chaque manipulation.

B) - Chlorures de Mg, Ba, Ca :

Le chlorure de baryum dihydraté est desséché préalablement sous vide sur P_2O_5 à température ordinaire. Ensuite on élève progressivement la température à 200°C . On laisse ainsi quelques jours. Le sel obtenu est alors à plus de 99 %.

Les préparations des chlorures de calcium et magnésium sont plus délicates. Nous avons repris la méthodes de Richards indiquée par Brauer. (8) A des quantités stœchiométriques de $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ et NH_4Cl , on ajoute de l'eau à $90^\circ C$, jusqu'à dissolution complète. Au refroidissement le sel double $MgCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6 H_2O$ cristallise . Dans l'appareil (Fig.1), on chauffe progressivement ce composé jusqu'à $500^\circ C$ pour le magnésium , $750^\circ C$ dans le cas du calcium. Notons que pour le Ca, le réacteur est en silice et que l'on reste toujours légèrement en deça de la température de fusion du $CaCl_2$ pour éviter une prise de masse du solide qui rendrait très difficile sa récupération. Après une heure de chauffage à température élevée, tout le NH_4Cl s'est sublimé et l'on peut recueillir les chlorures anhydres.

Toutes ces manipulations se font sous courant de HCl , pour éviter toute formation parasite des oxydes.



III. - METHODES ANALYTIQUES . -

Le dosage de l'ion fluorsulfate peut se faire soit en précipitant le sel de nitron, soit en dosant SO_4^{--} après hydrolyse. Celle-ci a lieu très lentement à froid et en une quinzaine d'heures à 100°C en milieu neutre, suivant la réaction :



a) - Précipitation du sel de nitron :

A froid l'ion SO_3F^- donne un précipité avec le nitron (10). La solubilité du sel de nitron étant de 32 mg/100 cc à 15°C des précautions opératoires doivent être prises :

- . Réaction dans le minimum d'eau, 50cc par millimole.
- . Addition d'un gros excès de nitron pour diminuer la solubilité. du fluorsulfate par effet homoionique.
- . Température proche de 0°C pendant la manipulation.
 On peut estimer la précision à $\pm 2\%$.

b) - Dosage après hydrolyse :

Après hydrolyse complète à chaud suivant la réaction ci-dessus, le sulfate peut être dosé indépendamment de l'ion fluorure ; il est en général déterminé par gravimétrie (BaSO_4). Quant au fluor, diverses méthodes peuvent être utilisées. Néanmoins en présence de SO_4^{--} et surtout des métaux alcalinoterreux, beaucoup de méthodes connues sont inapplicables. La distillation de l'acide fluor-silicique difficile à mettre en oeuvre n'a pas été retenue.

Lorsque les fluorures obtenus par hydrolyse sont insolubles (MgF_2 , CaF_2) il est nécessaire de filtrer la solution avant dosage du soufre, cette méthode ne perturbe pas le dosage du sulfate. Pour Ca^{++} on opère en milieu légèrement acide.

Les métaux ont été dosés par absorption atomique (Mg) gravimétrie (Ba) et volumétrie (Ca : oxalate) .

IV. - PREPARATION DES FLUORSULFATES . -

Cette préparation, basée sur la réaction acide-base (I.2) a nécessité des mises au point propres à chaque fluorsulfate.

. Sel de Baryum .

On ajoute au chlorure de baryum finement broyé et placé dans un erlenmeyer rodé, de l'acide fluorsulfurique par petites quantités. Un important dégagement de HCl se fait au début de cette addition. Pour rendre la réaction totale et plus rapide nous avons ajouté un excès d'acide fluorsulfurique (4 fois au moins la quantité nécessaire). Le fluorsulfate de baryum est totalement soluble. L'excès d'acide est éliminé par évaporation sous pression réduite à une température n'excédant pas 130°C. Les dernières traces de $\text{H SO}_3\text{F}$ sont entraînées par plusieurs lavages successifs à l'anhydride sulfureux liquide.

Le dosage donne les résultats suivants ramené à 1 mole .

Ba	SO_3F	S
1	2	1,98
0,98	1,96	2,02
0,99	1,92	2,02
Théor 1	2	2

. Sels de Ca et Mg .

Pour ces fluorsulfates très peu solubles dans l'acide fluorsulfurique la formation d'une couche protectrice à la surface du chlorure empêche la réaction d'être totale. La solubilité décroît du Ca au Mg. $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{F})_2$ peut être considéré comme totalement insoluble dans l'acide fluorsulfurique.

Pour pallier ces difficultés nous avons terminé l'attaque à l'abri de l'humidité en laissant la réaction se poursuivre par chauffage à reflux du

mixte à 160°C pendant une journée. Pour $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{F})_2$, la suite des manipulations est la même que pour Ba. Par contre pour $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{F})_2$ on filtre et on lave directement le résidu solide avec SO_2 liquide. Le dosage donne les résultats :

Ca	SO_3F	S
	1,96	2,02
1,01	1,95	2,01
1,04	1,92	2,03
Théor 1	2	2

	Mg	SO_3F	S
	1	1,94	1,95
	1,04	1,92	1,97
	0,94	1,88	1,98
Théor.	1	2	2

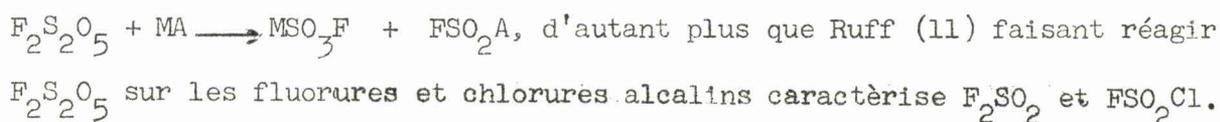
Chapitre II

ESSAIS DE PRÉPARATION DE FLUORSULFATES A PARTIR DE FLUORURE DE DISULFURYLE

ooQoo

I. - GENERALITES . -
.....

Tous les modes de préparation des fluorsulfates précédents nécessitent soit des temps de contact très longs pour que la réaction soit totale, soit une élimination du solvant qui n'est pas toujours facile, ni rapide. L'hydrolyse et l'ammonolyse du fluorure de disulfuryle dont il sera question plus loin, pouvaient laisser supposer une polarisation partielle suivant $\text{SO}_3\text{F}^{-\delta}$ $\text{FSO}_2^{+\delta}$, et la possibilité d'une réaction d'échange de type :



Pour que cette méthode de préparation soit avantageuse il faut :

- que la réaction soit rapide et totale, sinon le fluorsulfate formé est difficilement séparable du sel MA si celui-ci est insoluble.
- que le composé FSO_2A puisse s'éliminer facilement.

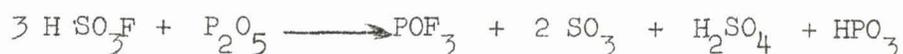
II. - FLUORURE DE DISULFURYLE $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_5$. -
.....

A) - Données bibliographiques :

Le fluorure de disulfuryle est un composé dont la synthèse est récente. La plus ancienne référence bibliographique date de 1951 (12). Depuis ce premier travail, seule quelques méthodes de préparations et données physicochimiques ont été publiées (13) (14) (15) (16) . D'après ces références $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_5$ est un liquide incolore, suffocant, fumant légèrement à l'air. Il est caractérisé par une tension de vapeur assez élevée, et un point d'ébullition de 51°C, sous 760 mmHg. Une de ses principales caractéristiques est d'être insoluble dans l'acide sulfurique concentré. Sa stabilité thermique est remarquable ; la réaction de décomposition suivant $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{F}_2\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ ne débute avec une vitesse mesurable qu'au-delà de 375°C (4).

B) - Méthodes de préparation :

$F_2S_2O_5$, anhydride de l'acide fluorsulfurique, puisque son hydrolyse conduit à H_2SO_4 , pourrait théoriquement être obtenu par déshydratation de cet acide. Mais les résultats concernant cette déshydratation sont contradictoires. Ainsi par exemple Hayek et ses Collaborateurs (13) en 1955, obtiennent avec P_2O_5 , POF_3 avec un rendement de l'ordre de 80 % selon :



alors que Ram Chand Paul et ses Collaborateurs, affirment en 1969 (17), que c'est $F_2S_2O_5$ qui est formé suivant :



à l'exclusion de POF_3 .

Nous avons repris cette réaction en utilisant le peu de données publiées par (17). Si nous obtenons bien comme ces auteurs un distillat dans la zone de température 50 - 60°C, celui-ci est soluble dans H_2SO_4 concentré, il ne peut donc s'agir de $F_2S_2O_5$, qui, lui, est totalement insoluble.

Parmi les autres méthodes de préparation possibles, nous en avons éliminé certaines, soit à cause du manque de matériel nécessaire (4) (14), soit à cause du faible rendement (13), pour retenir celle de Appel et Eisenhower (16) qui permet de travailler, avec des rendements excellents dans un appareillage en verre. Elle est basée sur la réaction :



La préparation présente des inconvénients, en particulier en raison de la toxicité du chlorure de cyanogène $ClCN$, produit de départ.

Pour la préparation de ce gaz, nous nous sommes inspirés de la méthode préconisée par Brauer (8). L'appareillage utilisé est représenté ci-contre (fig.II).

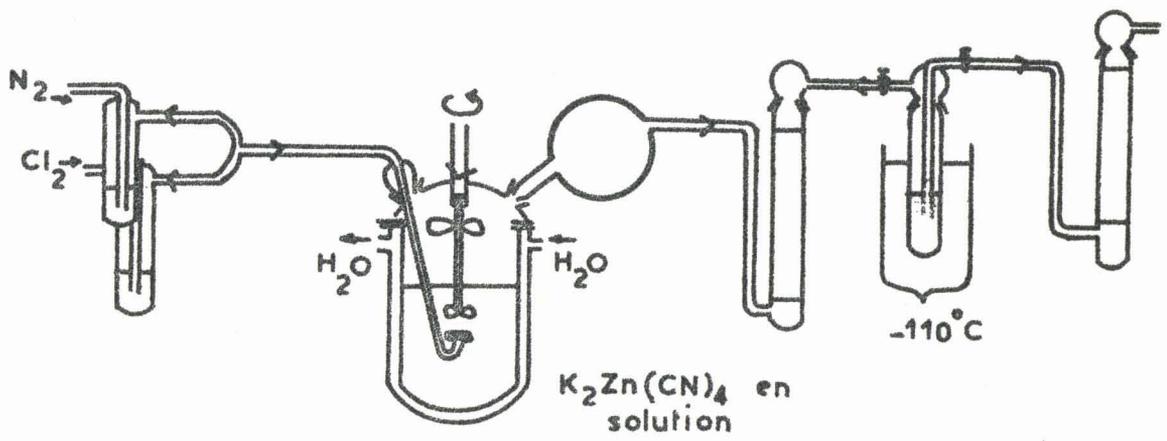


FIG II

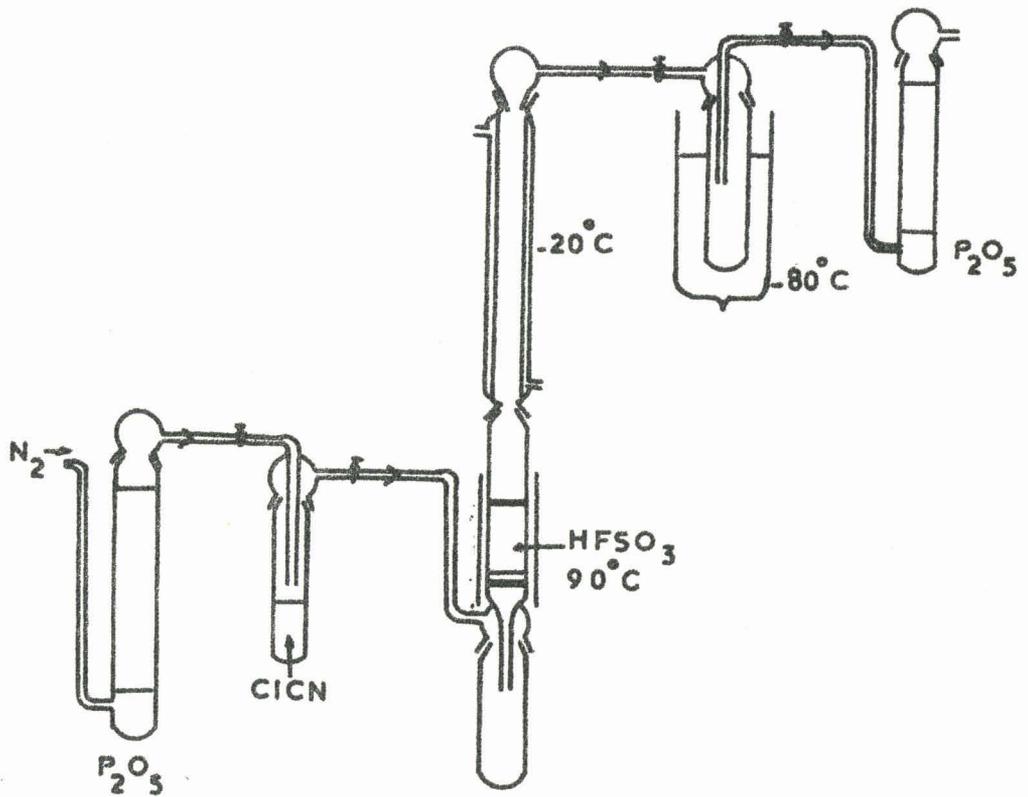
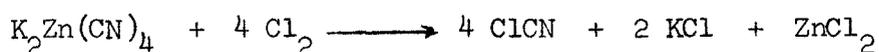


FIG III

Dans le réacteur on introduit en quantités stœchiométriques, une solution de $K_2Zn(CN)_4$ préparé in situ par action de KCN sur $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$, et on fait passer, à travers une plaque poreuse, un courant de Cl_2 . Le débit gazeux doit être surveillé constamment. La réaction débute par un violent dégagement de ClCN et l'apparition de mousses brunes, qu'il est nécessaire de briser, sinon elles envahissent tout l'appareillage. La réaction est terminée lorsqu'il y a décoloration de la solution :



ClCN est stocké à $-110^\circ C$.

On le fait passer ensuite sous forme gazeuse dans l'acide fluorsulfurique porté à température de 90 à $100^\circ C$ (18) (Fig.III).

Pour éviter la formation de chlorofluorure de sulfuryle, il faut éviter de dépasser la température. Un réfrigérant ascendant maintenu à $-20^\circ C$ permet de recondenser le ClCN n'ayant pas réagi. $F_2S_2O_5$ est recueilli par distillation (point d'ébullition $51^\circ C$).

III. - PREPARATION DE FLUORSULFATES A PARTIR DU FLUORURE DE DISULFURYLE . -

A) - Fluorure de disulfuryle et chlorures alcalinoterreux :

La réaction $Na X + S_2O_5F_2 \longrightarrow NaSO_3F + SO_2FX$ étudiée par Ruff (11) en tant que réaction générale d'un groupement nucléophile sur le pont S-O-S d'un fluorure de polysulfuryle, semble, d'après les seuls dosages effectués (ceux de SO_2FX) être quantitative.

On pouvait donc espérer l'utiliser comme méthode générale de préparation des fluorsulfates, donc, en particulier des fluorsulfates alcalinoterreux. Comme Ruff nous avons utilisé l'acétonitrile comme solvant.

Ainsi $BaCl_2$ finement broyé est mis en suspension dans l'acétonitrile auquel on ajoute le fluorure de disulfuryle. L'ensemble est maintenu plusieurs

heures à température ambiante, puis on évacue la phase volatile sous pression réduite. La quantité piégée est très faible. Néanmoins on peut y caractériser par spectroscopie I.R. la présence de FSO_2Cl et le solide contient après hydrolyse de très faibles quantités de S^{6+} .

Cet échec peut être dû à une ionisation négligeable de BaCl_2 , liée à une solubilité extrêmement faible. En fait 50 cm³ de solution saturée à 20° ne laissent pas de résidu visible. Nous n'avons pas obtenu de résultats meilleurs avec MgCl_2 et CaCl_2 .

Il nous a semblé intéressant, pour mieux comprendre cette réaction d'utiliser un sel parfaitement soluble, le nitrate de nitryle. Comme il est aussi partiellement soluble dans le fluorure de disulfuryle cela nous a donné l'occasion d'étudier la même réaction en l'absence de solvant, puis de mettre en évidence et d'expliquer le rôle prépondérant du solvant.

B) - Fluorure de disulfuryle et nitrate de nitryle :

N_2O_5 est obtenu très pur par la méthode classique de déshydratation de HNO_3 par P_2O_5 améliorée selon (31).

Des quantités à peu près stoechiométriques de N_2O_5 et $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_5$, avec un léger excès du dernier, sont placées dans un réacteur maintenu à -10°C. Nous obtenons une suspension de N_2O_5 dans $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Aucune réaction ne se produit quel que soit le temps de contact, même après réchauffement à température ambiante. Si l'on ajoute quelques gouttes d'acétonitrile (CH_3CN), un précipité blanc apparaît et devient de plus en plus abondant, la réaction peut être considérée comme terminée après 15 minutes.

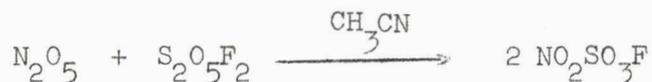
L'élimination des substances volatiles n'ayant pas réagi (en très faible quantité) sous vide dynamique, laisse un solide blanc et pulvérulent. Les dosages ramenés à 145 mg de prise d'essai donnent :

	$\text{Sx } 10^3$	$\text{Nx} 10^3$	$\text{Fx } 10^3$	
145 mg	0,975	1	0,97	Masse moléculaire de $\text{NO}_2\text{SO}_2\text{F} = 145$
145 mg	1	0,94	-	
145 mg	1,01	0,98	0,985	

et correspondent au composé $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$.

Le cliché obtenu par diffraction X et le spectre infrarouge sont identiques à ceux de ce produit préparé par une autre méthode (31).

D'après la masse de solide recueillie, la réaction :



se fait avec un rendement supérieur à 80 % par rapport à N_2O_5 et constitue une excellente préparation de $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$. Elle est rapide et l'élimination aisée des produit gazeux permet de l'obtenir facilement pur.

Aucune référence relative au spectre de $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ n'ayant été trouvée, nous donnons dans le tableau ci-dessous, les valeurs de d et I/I_0 .

d	$\frac{I}{I_0} \times 100$	d	$\frac{I}{I_0} \times 100$
5,20	7,7	2,80	38,5
4,94	40,5	2,72	30,8
4,22	100	2,60	10
3,78	40,5	2,51	5,3
3,58	40,5	2,28	15
3,43	100	2,18	21
3,27	19	2,08	15,4
3,14	86,5	2,01	46
2,83	13,4	1,96	16,3

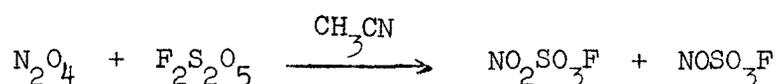
Il apparaît donc que le solvant joue un rôle primordial. Son caractère ionisant peut expliquer partiellement la réaction. Aussi nous a-t-il paru intéressant d'utiliser - aux fins de comparaison - un oxyde d'azote à caractère essentiellement covalent.

C) - Fluorure de disulfuryle et dioxyde d'azote :

La même expérience répétée avec N_2O_4 à -8° ne donne pas de résultat en l'absence de CH_3CN . L'addition de ce dernier en très faibles quantités, produit un précipité qui s'intensifie progressivement. La réaction semble terminée

au bout d'une heure. On élimine la fraction volatile et recueille le solide pour en faire le spectre I.R. Les deux raies à 2290 et 2370 cm^{-1} peuvent être attribuées à NO^+ et NO_2^+ respectivement. D'ailleurs le spectre est la superposition exacte de ceux de $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ et NOSO_3F obtenus par d'autres méthodes .

L'analyse donne un rapport N/FSO_3^- voisin de 1. Si le dosage de N^{3+} n'a pas été fait, la hauteur des raies attribuées à NO_2^+ et NO^+ permet d'affirmer que la réaction produit autant de sel de nitryle que de sel de nitrosyle suivant :



Le rendement est de l'ordre de 30 %.

D) - Fluorure de disulfuryle et anhydride nitreux :

N_2O_3 est obtenu par la réaction $\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_4$. Le produit brut est saturé de NO. On le maintient à -10° .

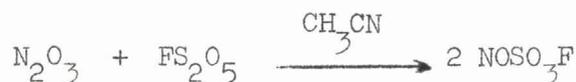
En absence d'acétonitrile aucune réaction ne se produit. Après addition de CH_3CN un précipité apparaît très lentement. La réaction est beaucoup plus lente que pour les oxydes précédents et la quantité de précipité recueillie très faible. Le rendement ne dépasse pas 15 %.

Les dosages confirment la formule NOSO_3F pour le résidu ainsi que le spectre I.R.

$\text{S} \times 10^3$		$\text{N} \times 10^3$	$\text{F} \times 10^3$
129 mg	0,97	0,97	0,97
129 mg	0,98	0,95	
Théor.	1	1	1

Masse moléculaire de
 $\text{NOSO}_3\text{F} = 129$

La réaction peut être représentée par :



elle est incomplète.

E) - Action de NOCl :

L'essai est fait à la température d'ébullition de NOCl ; en l'absence de CH₃CN rien ne se passe. L'addition de CH₃CN ne donne pas de réaction immédiatement visible. Mais après trois à quatre heures, un léger précipité apparaît qui augmente petit à petit, cependant la quantité de solide recueillie après un temps de contact très long (plusieurs jours), ne dépasse pas 100 à 150 mg par manipulation, contre 2,5 g si la réaction était totale. Le spectre I.R. (raie à 2290) et le seul dosage du soufre, nous permettent de penser que l'on est en présence de NOSO₃F. De plus une distillation fractionnée des gaz de réaction nous montre les bandes caractéristiques de FSO₂Cl, notamment la bande P Q R dans la zone 1 300 cm⁻¹.

La réaction se fait donc suivant :



Nous pensons que cette réaction est un équilibre. En effet, en faisant passer FSO₂Cl sur du NOSO₃F en suspension, dans CH₃CN, les raies caractéristiques de F₂S₂O₅ apparaissent dans le spectre I.R. du gaz recueilli, notamment un épaulement à 1508 cm⁻¹.

F)- Action de NO₂Cl :

Le mélange stoechiométrique F₂S₂O₅ et NO₂Cl à -15°C ne donne pas de réaction apparente.

Après addition de CH_3CN il apparaît un précipité. Le dosage du S et le spectre I.R. permettent, malgré les faibles quantités recueillies, d'affirmer qu'il s'agit de NOSO_3F . L'absence de la fréquence 2370 cm^{-1} caractéristique de NO_2^+ nous montre qu'il ne se forme pas de fluorsulfate de nitryle.

Par ailleurs, contrairement au cas précédent, aucune trace de FSO_2Cl n'est décelable dans la phase gazeuse, issue du liquide. Pour expliquer la formation de NOSO_3F il faut admettre comme Batey et Sisler (22) et en accord avec d'autres résultats expérimentaux (44) (45) que le chlorure de nitryle peut se polariser suivant $\text{NO}_2^{-\delta}$ et $\text{Cl}^{+\delta}$. Dans ce cas la réaction s'écrirait :



Le fluorsulfate de chlore a déjà été isolé (23) mais nous ne connaissons pas son spectre moléculaire. Nous n'avons donc pas pu le mettre en évidence par cette méthode, et nous n'étions pas équipés pour le synthétiser par une autre méthode. Le procédé analytique qui consiste à mettre en évidence Cl^+ n'a pu être utilisé, puisque l'hydrolyse du chlorure de nitryle résiduel, toujours en excès, conduit aussi à ClO^- . Si la formation de NOSO_3F ne fait aucun doute il subsiste, à l'heure actuelle, une incertitude sur celle de ClSO_3F qui nous paraît cependant fortement probable.

De cette série d'essais de réactions entre $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ et les oxydes d'azote nous tirons trois conclusions nettes et fondamentales :

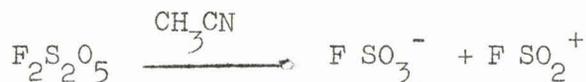
1°) . A température ambiante dans l'acétonitrile on observe une coupure de la liaison S-O-S alors que la liaison S-F n'est pas touchée.

Ce comportement est différent de celui de $\text{Cl}_2\text{S}_2\text{O}_5$ qui réagit sans solvant à température ambiante selon Jones Price et Webb (41) à 80°C , selon Stopperka et Grove (42). Cette réaction produit principalement

$(NO)_2S_2O_7 + NO_2Cl$. Ceci indique qu'il y a coupure de la liaison S-Cl alors que le pont oxygène se retrouve dans les produits. Tout se passe donc comme si la liaison S-O-S n'était pas touchée et montre que la liaison S-Cl est bien plus fragile que S-F, ce que confirment les études spectroscopiques.

2°) . L'acétonitrile joue un rôle fondamental puisqu'en l'absence de ce solvant aucune réaction n'a lieu - L'accroissement de réactivité peut être dû:

- soit à une dissociation plus élevée dans l'acétonitrile ($\epsilon = 26$) dissociation qui peut porter sur les oxydes d'azote (43) et sur le fluorure de disulfuryle.



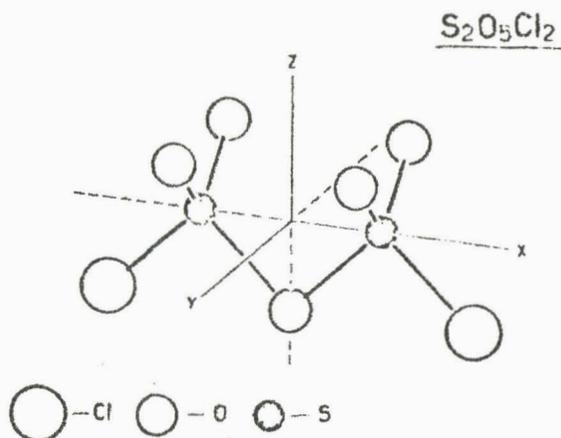
- soit à la formation d'un composé entre l'acétonitrile et $F_2S_2O_5$ l'acétonitrile augmentant la polarité, donc la réactivité de $F_2S_2O_5$.

3°) . Le rendement en fluorsulfate diminue quand on passe de N_2O_5 à N_2O_4 , puis à N_2O_3 et aux oxychlorures. Nous pensons que l'ionisation plus ou moins importante dans l'acétonitrile est responsable de cette différence de comportement.

Le deuxième point de ces conclusions nous paraît nécessiter une étude plus approfondie en vue de préciser l'influence exacte du solvant.

- Etude Spectroscopique de $S_2O_5F_2$ - Influence de CH_3CN -

La spectroscopie moléculaire Raman et I.R. a montré nettement l'existence d'un pont S-O-S aussi bien dans $S_2O_5Cl_2$ que dans $S_2O_5F_2$, (24), (25), (26). Gerdin et Linden (26) admettent pour $S_2O_5Cl_2$ la structure suivante qui correspond à une symétrie C_{2v} .



Une structure analogue est généralement admise pour $S_2O_5F_2$, quoiqu'aucune preuve expérimentale directe n'ait été obtenue. (Mais le fait que le spectre de résonance magnétique nucléaire (4) ne présente qu'un seul pic entraîne une équivalence des atomes du fluor qui vient confirmer cette hypothèse). D'après des études radiocristallographiques de composés solides, ou de spectroscopie Raman, la liaison S-O-S n'est jamais linéaire. Si on admet un groupe de symétrie C_{2v} (26), la molécule de $S_2O_5F_2$ possède 21 modes normaux de vibration, tous actifs en Raman et I.R. ; sept de ces modes sont polarisés (type A_1).

Vibrations de la molécule $S_2O_5F_2$ avec une symétrie C_{2v}

Type	C_{2v}	σ_x	σ_y	Selection	Nombre de vibrations
A_1	s	s	s	p M_z	7
A_2	s	as	as	dp ia	4
B_1	as	as	s	dp M_x	6
B_2	as	s	as	dp M_y	4

Le spectre (fig.IV) que nous avons enregistré sur un spectrographe PH.1 Coderg avec une source laser He-Ne 181 E (λ 6328 Å)* possède 17 raies dont 7 sont totalement ou partiellement polarisées. Ce faible nombre de raies polarisées obtenues, montre que le degré de symétrie est élevé et semble confirmer l'hypothèse d'un groupe de symétrie C_{2v} .

Le nombre de raies inférieur à la théorie (17 au lieu de 21) peut s'expliquer par un phénomène de dégénérescence.

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux fréquences de vibration du pont S-O-S et de la liaison S-F (stretching).

L'interprétation du spectre est facilitée si l'on considère d'une part les deux groupements identiques SO_2F et d'autre part l'ensemble $SO_2F \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown SO_2F \diagup \end{matrix}$ où les SO_2F sont ramenés à une masse ponctuelle. Cet ensemble présente une structure C_{2v} . Le nombre de vibrations actives en Raman et I.R. est de 3 ; deux des vibrations sont polarisées, une ne l'est pas.

* Nous remercions M. le Professeur DELHAYE qui nous a permis de réaliser les spectres Raman.

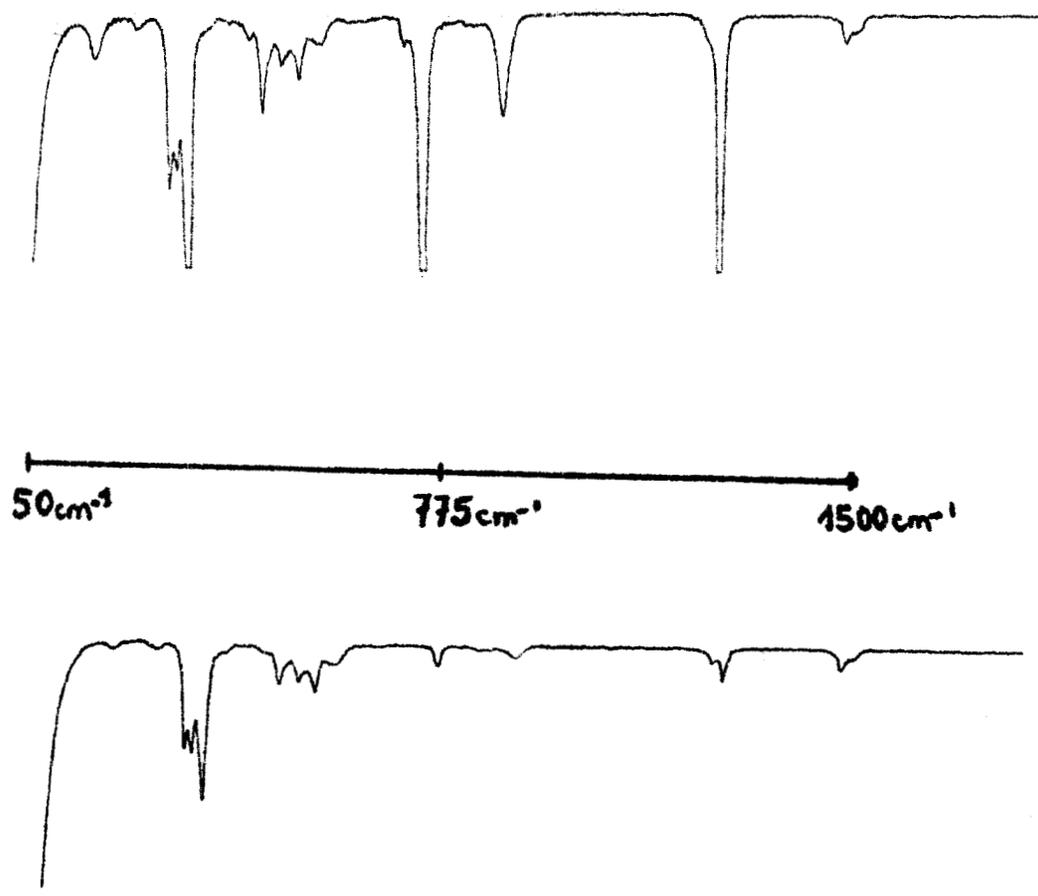


Fig IV



$Cl_2S_2O_5$	$S_2O_5F_2$ Gillespie	$S_2O_5F_2$ Lehman	$S_2O_5F_2$ Nos résultats	SO_2F_2	HS_2O_6F	S_2O_7
147 p	157 p		157 p		140	175 δ S-O-S
200						
235			248			
273			280			
	290	289				
298 p						
	301		303		302	
					314	
326	323 p	319	318 pp		327	328p δ _{as} S-O-S
353	350					
370	366					
				386(S-F ₂)		
					390	
					403	
412 p						
427 p						
	435		430 pp			
490	455 p	451	452 p		461	
	487	488	488			
	518 p	513	521			514
560	540 p	550	550	547	550	
					556	561
593 p						
607 p	630	622				
		673	700			
716	733 p	731	740 p		727	742p δ _s S-O-S
	814	818				
760	872 p	873	875 p	846 (S-F)	850	841p δ _{stret} S-F
				887		
					960	
					973	
					1072	1059 p
					1150	1097 p
1189	1249 p		1240		1213	1209
1209 p	1264 p	1260	1265 p	1263(S_0)	1248	
1442					1394	
					1441	
1462	1490	1492	1490	1497(S-O)	1489	
	1511		1511			



Pour l'attribution des bandes de la liaison S-O-S nous nous sommes basés sur une étude des disulfates et fluordisulfates alcalins fondus (31), qui possèdent cette liaison (tableau I) et diverses références bibliographiques sur les composés $X_2S_2O_5$ ($X = F, Cl$) (25) (26).

La présence d'une raie large et totalement polarisée à 157 cm^{-1} qui se retrouve à 175, 180-154 cm^{-1} , pour $S_2O_7^{--}$, $S_2O_6F^-$, $Cl_2S_2O_5$ respectivement est attribuable à la S-O-S de déformation (δ_{S-O-S}).

Pour la détermination des ν_s et ν_{as} stretching de la liaison S-O-S nous nous sommes basés sur les taux de polarisation des raies et l'indexation faite pour les composés $S_2O_7^{--}$.

La ν_s doit être totalement polarisée, alors que la ν_{as} est dépolarisée. La bande à 740 cm^{-1} totalement polarisée, qui donne une raie faible en I.R., correspond, d'après nous, à la ν_s de S-O-S. Gillespie et Robinson ont attribué à cette liaison la valeur 323 cm^{-1} , nous pensons qu'il s'agit de la bande que nous trouvons à 316 cm^{-1} , qui n'est que partiellement polarisée. Nous avons attribué à cette valeur la ν_{as} S-O-S par analogie au disulfate et fluordisulfate (31).

La vibration S-F stretching à laquelle nous nous intéressons par la suite pour d'autres composés, correspond à la bande totalement polarisée, observée à 875 cm^{-1} . La valeur très élevée de cette fréquence entraîne une liaison très covalente du fluorure de disulfuryle (40).

La présence indispensable de CH_3CN dans de nombreuses réactions nous a conduit à penser que cette action de CH_3CN pouvait être suivie spectroscopiquement pour déceler une éventuelle variation de structure. Nous avons réalisé les spectres du mélange de ces substances.

Si on enregistre le spectre Raman d'un mélange frais de $S_2O_5F_2$ et CH_3CN en quantités équivalentes, on remarque la disparition totale de la fréquence à 157 cm^{-1} (δ_{S-O-S}) et des fréquences 1 490 - 1 510 ; les intensités

des bandes ν_s et ν_{as} de S-O-S et des bandes de la zone 430 - 550 subissent un affaiblissement.

Cependant, la forte fluorescence qui apparaît de plus en plus au fur et à mesure que le spectre est enregistré gêne l'interprétation de ces modifications. Nous avons repris la même étude en I.R.

Si on mélange des volumes égaux de CH_3CN et $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$, les bandes correspondant aux liaisons CH sont remplacées par un large massif, seule reste comme raie provenant de l'acétonitrile, la raie à 1420 - 2300 .

Pour le spectre du fluorure de disulfuryle, on remarque la disparition des bandes à 1240 - 1500 - 545 . Par contre, apparaissent une raie à 580 cm^{-1} et un massif entre 1150 et 1200 cm^{-1} .

Si la dilution de $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ dans l'acétonitrile est très forte, nous avons les résultats suivants :

. Dans la zone $2000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ ne présente que des raies d'intensité négligeable à la concentration utilisée, le spectre reste identique à celui de CH_3CN , fait dans les mêmes conditions.

. Dans la zone $500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$, disparaissent immédiatement les bandes à 1520, 1490, 875 et progressivement en fonction du temps, la bande à 815 cm^{-1} , par contre apparaissent des bandes à 1150, 1080, 1300 - 1350, 890, 500 cm^{-1} ; ces raies apparues ont des fréquences voisines de celles de l'ion fluorsulfate, lorsque la liaison cation- SO_3F^- est à tendance covalente.

Comme nous avons noté en Raman la disparition de la fréquence à 157 cm^{-1} correspondant à ν_{SOS} , nous avons observé plus particulièrement la zone 760, 800 cm^{-1} , seule accessible en I.R. afin de voir si la faible raie attribuée à ν_s du pont S-O-S disparaissait, Nous avons été gênés par la raie de fréquence 750 cm^{-1} due à l'acétonitrile (750 cm^{-1}). Néanmoins,

l'allure de la bande évolue au cours du temps, elle semble se déplacer de 740 cm^{-1} à 720 cm^{-1} .

La déformation du massif entre $710 - 740$ peut s'expliquer par la disparition progressive de la bande attribuée à ν_s (S-O-S) et l'apparition d'une bande à 720 (S-F de SO_3F^-). Simultanément nous avons disparition de la bande à 875 et 815 cm^{-1} et apparition d'une bande à 890 cm^{-1} (S-F d'un fluorsulfate très covalent) .

De l'étude précédente, on déduit que la molécule $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ appartient au groupe de symétrie C_{2v} et quelle possède un pont S-O-S. On ne peut considérer $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ comme un fluorsulfate de fluorsulfuryle étant donné la covalence très forte de la liaison $\text{SO}_2\text{F} - \text{SO}_3\text{F}$. Cependant, en présence de CH_3CN il semble que le pont S-O-S se coupe et que l'on forme un composé d'addition instable avec CH_3CN pour lequel apparaissent des fréquences caractéristiques de SO_3F^- . C'est cette molécule qui réagirait alors avec les ions provenant de la dissociation des oxydes et oxychlorures d'azote. Si cette hypothèse est exacte, l'échec des essais avec BaCl_2 serait imputable à son insolubilité ou à une dissociation minime.

Chapitre III

PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES DES FLUORSULFATES ALCALINOTERREUX

ooOoo

Si les méthodes de préparation des fluorsulfates ont été bien étudiées comme nous l'avons vu précédemment, leurs propriétés physico-chimiques, notamment celles des alcalinoterreux, n'ont été abordées que récemment. On connaît ainsi les produits de décomposition principaux de $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{F})_2$ et $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{F})_2$. Mais les étapes et mécanismes de thermolyse n'ont jamais été étudiés systématiquement. D'autre part, seul le spectre I.R. de $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{F})_2$ a été publié. Nous nous sommes intéressés donc plus particulièrement aux spectres X, aux réactions d'hydrolyse, aux mécanismes de thermolyse et aux spectres infrarouges.

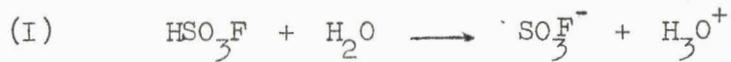
I. - SPECTRES R.X. . -
.....

Aucune référence n'a pu être trouvée pour les spectres R.X. de $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{F})_2$ et $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{F})_2$. Le spectre de ce dernier composé n'a pu être obtenu malgré des recuits prolongés, probablement en raison d'une cristallisation défectueuse. Pour le fluorsulfate de calcium, Goubeau et Milne (27) ne donnent que les valeurs de $\sin \theta$ pour les raies d'intensités les plus fortes. Nous ne retrouvons qu'une seule de ces valeurs. On peut donc supposer que $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{F})_2$ existe sous plusieurs formes cristallines ou que les produits diffèrent. Voici les valeurs de d que nous avons déterminées pour $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{F})_2$ et $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{F})_2$.

Spectre $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{F})_2$		Spectre $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{F})_2$	
d	$100 \times \frac{I}{I_0}$	d	$100 \times \frac{I}{I_0}$
5,55	16	8,05	22
4,25	50	5,50	39
3,86	100	4,14	34
3,64	54	3,87	39
3,63	30	3,73	100
3,24	63	3,57	28
3,02	21	3,46	96
2,84	40	3,30	12
2,57	22	2,88	58
2,42	22	2,56	8
2,31	15	2,53	19
2,17	18	2,24	9
1,95	21	2,15	13
1,88	29	2,10	4,5
1,77	28	2,04	4,5
		1,88	11
		1,825	12

II. - HYDROLYSE DES FLUORSULFATES .

Lorsque l'on ajoute sans précaution de l'acide fluorsulfurique à de l'eau, une réaction violente a lieu suivant deux mécanismes réactionnels. Une partie de l'acide est solubilisée suivant :



Mais en plus, SO_3F^- est partiellement hydrolysé suivant :



Si au contraire, on ajoute l'acide avec précaution, par petites quantités à de l'eau partiellement gelée, la réaction (II) devient pratiquement négligeable. Woolf (30b) a montré que la solution obtenue est assez stable et comparable à celle de HBF_4 .

Cette stabilité permet en particulier le dosage de SO_3F^- en solution aqueuse par le nitron.

Les travaux de Jones et Lockhart (29) ont montré que la loi empirique

$$\frac{d (\text{SO}_3\text{F}^-)}{dt} = \left\{ K (\text{H}^+) + K_{(\text{H}_2\text{O})} + K \times [\text{OH}]^- \right\} \times \text{SO}_3\text{F}^-$$

rendait alors compte de l'hydrolyse au cours du temps de l'ion SO_3F^- , en milieu basique ou acide à température ambiante. Cette hydrolyse est alors très lente. Même à 95° il faut encore une quinzaine d'heures pour que (II) soit totale. La dissolution des fluorsulfates alcalins montre qu'aux erreurs de mesure près, tout le sel est ionisé sous forme de SO_3F^- et M^+ , sans que la réaction (II) ait lieu. Par contre pour certains sels de métaux de transition les deux réactions ont lieu simultanément et Woolf explique ce phénomène en supposant une liaison peu ionique entre SO_3F^- et les métaux (28).

Plus récemment Vast (31) dans une étude comparée de $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ et $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$ a remarqué que pour ce dernier 15 % sont systématiquement hydrolysés, aussitôt, suivant (II) puis le reste de l'hydrolyse suit la même loi cinétique que les solutions d'acide ou de métaux alcalins. Ce mode d'hydrolyse a été attribué à la **liaison faiblement ionique**, semblant exister pour $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$.

Il était donc intéressant de comparer à ces résultats ceux concernant les sels alcalinoterreux.

Nous avons utilisé la technique expérimentale suivante :

- Une prise d'essai est dissoute avec précaution dans un gros excès d'eau partiellement gelée. Une addition de soude titrée permet de déterminer l'acidité initiale, donc la part de la réaction (II). Puis la solution est portée dans un vase en platine à 95° . On dose alors à intervalle régulier l'acidité qui apparaît, ce qui permet de suivre au cours du temps, la suite de l'hydrolyse de l'ion SO_3F^- .

Nous avons obtenu les résultats suivants :

- Le pourcentage de liaison S-F, coupée par l'hydrolyse initiale, est très faible, quoique déjà appréciable, il ne dépasse pas 4 à 5 %. Ensuite l'hydrolyse à 95° montre que la cinétique est la même que pour l'ion SO_3F^- de $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{F}$ et $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}$ (Fig.V).

En conséquence, cela implique selon les hypothèses de Woolf (30) et Vast (31) que les sels alcalinoterreux sont à caractère essentiellement ionique.

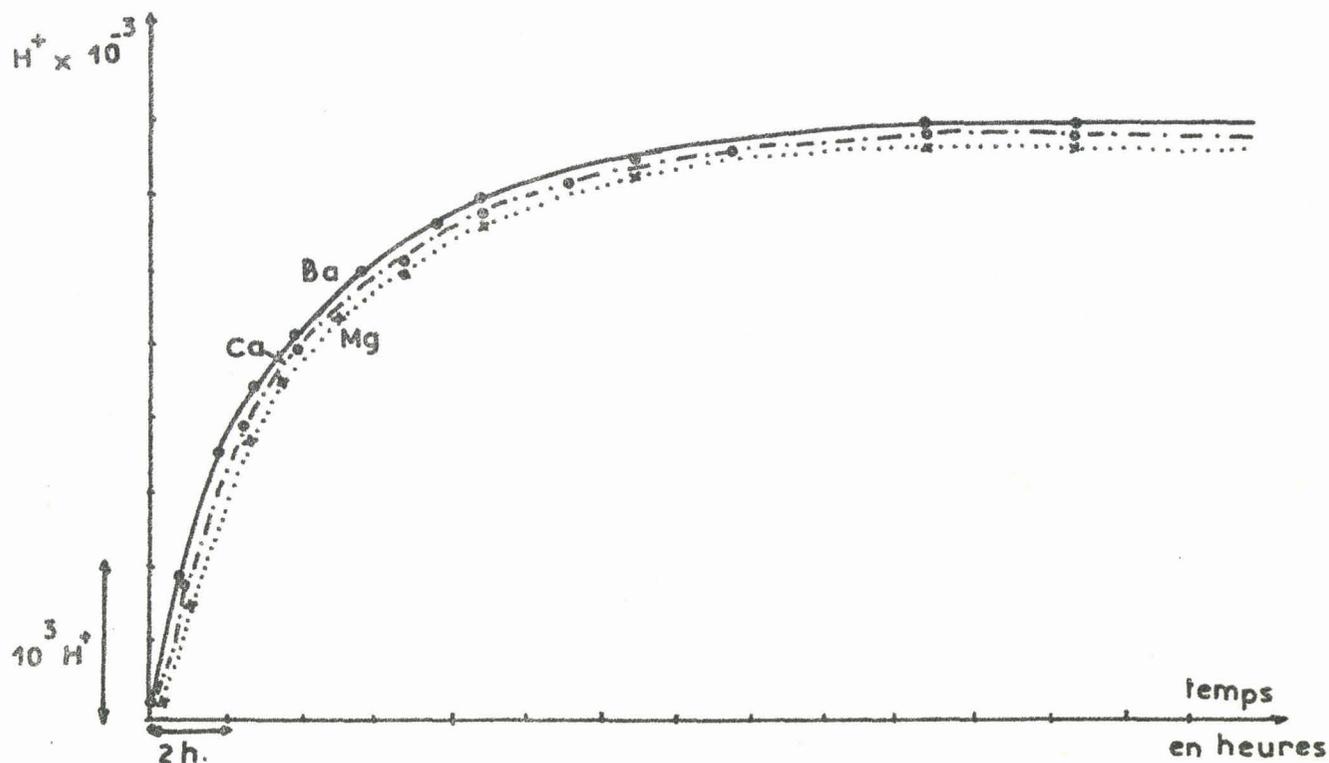


FIG. V

Une autre conséquence, plus pratique celle-ci, montre que le dosage de $(SO_3F)_2M$, après dissolution dans l'eau glacée peut, avec une bonne approximation, se faire de manière valable par le nitron.

III. - DECOMPOSITION THERMIQUE . -

De manière générale, les fluorsulfates sont des composés stables ; l'acide fluorsulfurique est le seul monohalogénure de l'acide sulfurique pouvant être distillé à pression atmosphérique. D'après les données expérimentales disponibles, on peut envisager essentiellement deux modes de décomposition suivant la nature du cation.

Le mode :



rend compte des résultats de (3), (4), (27) pour Mg, Ca, Zn, Cu.

alors que :



convient pour Ba, Na, K, Li suivant (1) (3)

Une autre possibilité a été évoquée par Goubeau et Milne (27)



mais nous n'avons trouvé dans aucun mémoire, la moindre donnée expérimentale correspondant à cette dernière possibilité.

Dans le cas des sels alcalinoterreux, sujet qui nous intéresse ici, certains produits de décomposition ont déjà fait l'objet de divers travaux (1) (3), (4). En particulier, le sel de baryum pyrolysé, constitue une source de fluorure de sulfuryle (1). Par contre, les sels de magnésium et de calcium, se décomposent suivant Muettertiers (4) en fluorure avec dégagement de SO_3 . La complexité du problème est augmentée par le fait que le mode expérimental semble influencer sur cette décomposition ainsi que le montrait déjà Traube (1), (27).

Nous avons utilisé la technique de la thermogravimétrie. A notre connaissance, seuls les sels alcalins et de nitryle ont fait l'objet d'une telle étude (31) par ailleurs très récente.

Le travail expérimental a été réalisé à l'aide d'une thermobalance Adamel, couplée à un suiveur de spot Sefram. Le programme de chauffe a été systématiquement de $150^\circ/\text{h}$. Nous avons vérifié sur plusieurs échantillons que la vitesse de chauffe, lorsqu'elle varie de 50° à $300^\circ/\text{h}$,

n'influaît pratiquement pas sur le mode de décomposition thermique. La nature des creusets a été également variable ; platine ou porcelaine sans que l'on observe des variations. Le courant gazeux vecteur était de l'azote sec.

La figure (VI) montre les courbes obtenues pour les trois sels de Mg, Ca et Ba.

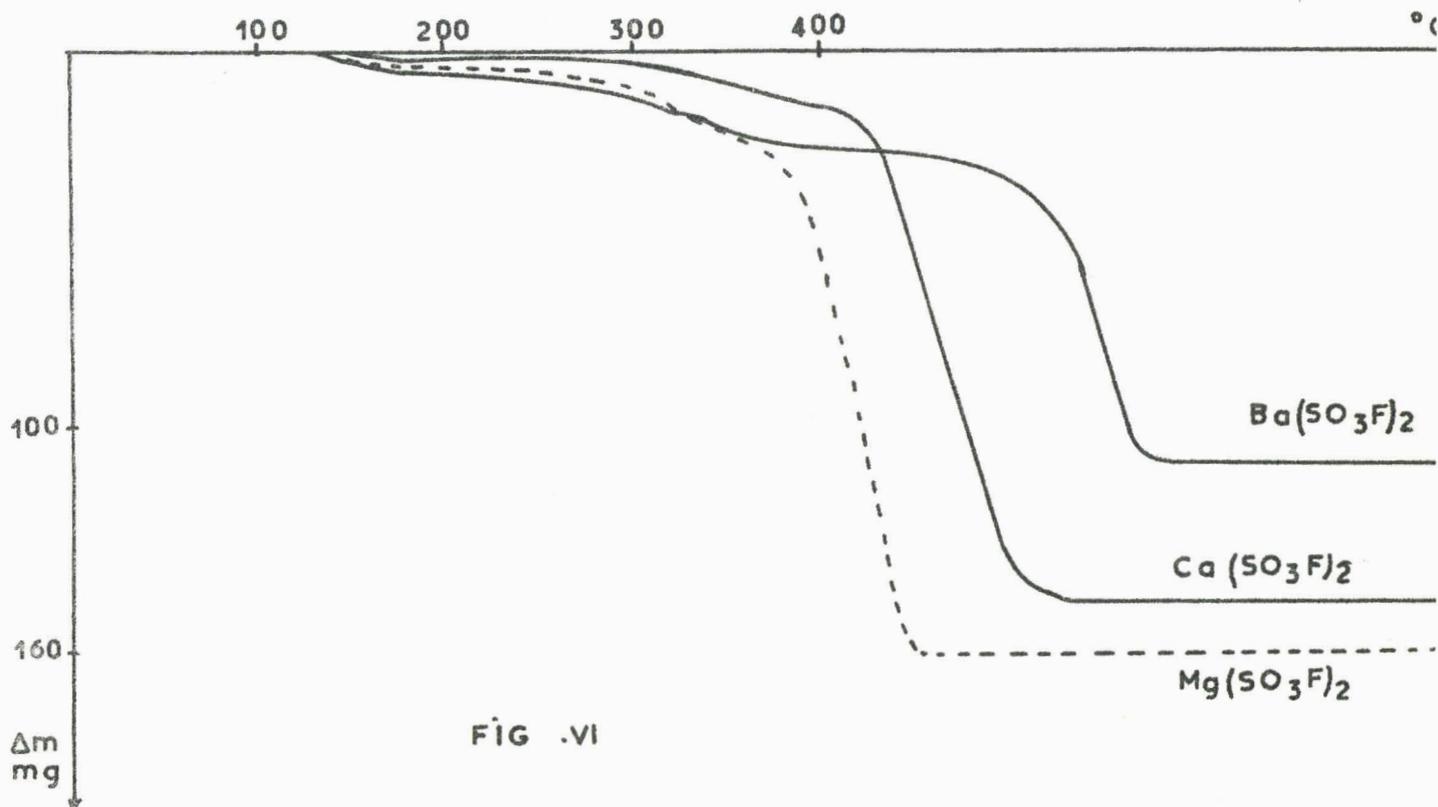


FIG. VI

Pour le sel de baryum, on a une perte de masse proche de celle d'une mole de SO_2F_2 pour une mole de sel. Le dosage du solide résiduel ainsi que son cliché de R.X., montrent qu'il est essentiellement constitué de sulfate : ceci est en accord avec la bibliographie.

Néanmoins, nous avons toujours remarqué que la perte de masse

est légèrement supérieure à la valeur théorique, rapport $\frac{\text{perte pratique}}{\text{perte théorique}} = 1,06$
 De même, la teneur en soufre du résidu, ne dépasse pas 90 à 92 % de la quantité attendue.

Enfin on voit que la perte de masse a lieu en deux étapes. En arrêtant la thermolyse au niveau du premier palier et en dosant le soufre du résidu, on peut, par différence évaluer la perte en S^{6+} . Celle-ci correspond exactement à la perte de masse si on l'évalue en SO_3 . Il nous a été impossible, à ce stade de doser le F^- restant qui doit, en principe correspondre exactement à SO_3 .

Par contre, dans un autre essai, fait avec des masses initiales plus importantes nous avons piégé les gaz à la sortie et constaté qu'il s'agissait de SO_3 pur.

Il apparaît donc que la décomposition du fluorsulfate de baryum se fasse essentiellement d'après le mécanisme (2) (de l'ordre de 90 %), sans que le mécanisme (1) soit totalement exclu.

Le sel de magnésium diffère totalement de celui du baryum. Non seulement sa stabilité est très inférieure -150° d'écart - mais sa décomposition correspond en entier au mécanisme (1). La perte de masse correspond au départ de l'anhydride sulfurique et le dosage montre l'absence totale de l'ion SO_4^{--} dans le résidu qui est du fluorure de magnésium pur. Quant au sel de calcium, sa température de décomposition est intermédiaire entre celle du sel de baryum et celle du sel de magnésium.

Pour $Ca(SO_3F)_2$, la décomposition démarre très lentement pour une température voisine de 180°C, la perte de masse devient de plus en plus rapide, notamment pour $T = 380^\circ C - 410^\circ C$.

La perte, correspondant à une millimole de produit initial, est de 142 mg \pm 6 mg. Le diffractogramme du résidu final, s'identifie à ceux de CaF_2 et $CaSO_4$. La présence de ces deux composés, nous conduit à supposer l'existence

de deux mécanismes simultanés de décomposition :



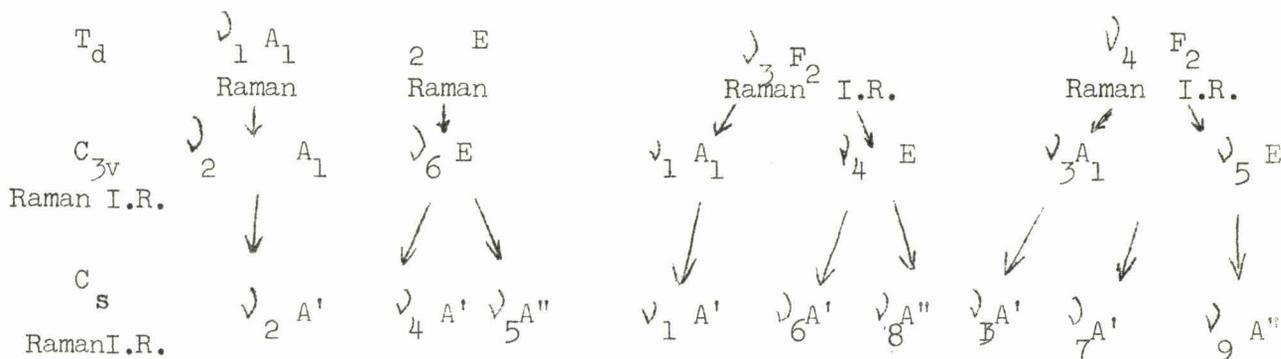
L'addition de BaCl_2 montre la présence de S^{VI} . Le dosage montre que le mécanisme (b) intervient pour environ 20 %.

On voit qu'en passant du fluorsulfate de Mg à celui de Ca, puis de Ba d'une part, la stabilité thermique croît, de l'autre le mécanisme évolue, passant de la dissociation en SO_3 et fluorure à la formation presque exclusive de sulfate avec libération de SO_2F_2 .

IV. - SPECTRE INFRAROUGE . -
.....

Le groupement ionique SO_3F^- dérive des sulfates. A l'ion SO_4^{--} tétraédrique correspond le groupe de symétrie T_d . Si un oxygène est remplacé par un fluor, le groupement perd des éléments de symétrie et correspond alors au groupe C_{3v} .

Ceci sous entend bien entendu, que les trois oxygènes restent identiques. En effet, si un ou deux des oxygènes sont déplacés, soit par effet du champ cristallin dans un solide, soit par une liaison chimique non ionique, le groupement perd d'autres éléments de symétrie et appartient alors au groupe C_s .



- . Tableau II. -

Comme le montre le tableau II, l'étude en spectroscopie I.R. des fluorsulfates, permet de voir si les oxygènes sont identiques où si le groupement SO_3F a des oxygènes liés. En effet, on passe de deux vibrations actives en I.R. pour Td, à six puis neuf respectivement pour C_{3v} et C_s .

Les fluorsulfates ont déjà fait l'objet d'une telle étude ; nous pouvons citer en particulier les références suivantes : (32), (33), (34), (27), (35), (31). Mais parmi les fluorsulfates alcalinoterreux seul le spectre de $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{F})_2$ était connu avant ce travail (27).

Suivant l'interprétation des auteurs, les fluorsulfates appartiennent soit au groupe C_{3v} , soit au groupe C_s suivant le cation associé.

Il nous a paru intéressant d'étudier les spectres des sels alcalinoterreux dans le but de suivre l'évolution de l'ion lorsque l'on passe d'un sel à un autre et également pour préciser la valeur de la fréquence ν_2 A_1 en C_{3v} ou ν_2 A' en C_s correspondant à la liaison S-F. En effet, les valeurs bibliographiques sont très variables pour celle-ci.

- Données Expérimentales -

Nous avons utilisé un spectrophotomètre P.E. 457. Nous avons été retardés assez longtemps dans notre travail par la réalisation expérimentale des spectres.

En effet, la réalisation par pastillage dans KBr nous avait donné des tracés non reproductibles et nous avons, dès le départ, abandonné ce procédé. On pouvait penser que les fluorsulfates étudiés se décomposaient partiellement à la pression et réagissaient avec le KBr. Les pastilles jaunissaient en quelques minutes.

Nous avons alors fait les spectres par suspension dans le nujol ou fluorube entre deux fenêtres en NaCl ou KBr. Là encore, surtout avec le calcium et le baryum, on remarquait que le nujol jaunissait à la longue et que les spectres variaient légèrement d'un échantillonnage à l'autre, quant à l'intensité de certaines raies.

Nous avons alors utilisé la dernière possibilité qui nous restait : un dépôt par frottis (en boîte à gants) sur une fenêtre en NaCl. Nous avons obtenu des spectres relativement reproductibles mais la fréquence ν_{S-F} était à peu près la même pour tous les composés (aux environs de 740 cm^{-1}). Pendant longtemps nous avons dû accepter ces résultats qui étaient en contradiction avec d'autres données bibliographiques, citées plus haut.

Finalement, nous avons préparé nos échantillons par dépôt sur lames AgCl. Dans ce cas les spectres sont totalement reproductibles et les bandes d'absorption correspondant à ν_{S-F} ont des fréquences différentes, contrairement au cas précédent.

Nous avons remarqué alors que les valeurs trouvées précédemment, en utilisant des fenêtres en NaCl, correspondaient à la juxtaposition des spectres du fluorsulfate étudié et du fluorsulfate de sodium.

L'étude immédiate d'un dépôt sur NaCl montre deux fréquences, l'une vers 740, l'autre à la valeur attendue. Au bout de quelques minutes, celle à 740 devient prépondérante.

Il y a donc échange de cations entre NaCl et $M(\text{SO}_3\text{F})_2$. Ceci est un phénomène déjà connu pour quelques cas particuliers : Castinel, Dupuy et Garrigou Lagrange (36), ont remarqué dernièrement le même phénomène avec le système acétate d'argent sur NaCl. Ce phénomène, selon les auteurs, se fait même lorsque l'échantillon est en suspension dans le nujol, ce qui est en accord avec nos remarques.

Examinons maintenant la valeur de la fréquence d'élongation de la liaison S-F. Selon les références, pour les fluorsulfates, elle varie entre 740 et 880 cm^{-1} . Nous l'avons pointée respectivement à 800, 820 et 845 cm^{-1} pour les sels de Ba, Ca, et Mg. Nous voyons que cette fréquence est d'autant plus faible que la masse du métal est forte. Ceci nous donne à penser qu'il y a interaction entre le métal et la liaison S-F.

- . Tableau III. -

(Réf. 34) Na Raman - Solution aqueuse	C_s		C_{3v} I.R. Ca (*)	C_s Raman			C_s
	Mg	Ca		Ba	H	Ba	
ν_6 E 409			419		385	411	ν_5 A''
					416	425	ν_4 A'
ν_3 A ₁ 566	570 } 580 }	570	570	565	550	575	ν_3 A'
	600	590		590	562	614	ν_7 A'
ν_5 E 595	615	610	600	605			ν_9 A''
	655						
	670	670					
				745			
ν_2 A ₁ 786	845	820	842	800	845	808	ν_2 A'
ν_1 A ₁ 1082	1100	1100	1123	1000	1196	1080	ν_1 A'
	1140	1150		1090	1227	1300	ν_6 A'
	1300	1290	1290	1290			ν_8 A''
	1630			1620			$\nu_1 + \nu_3$

* Goubeau et Milne

- Résultats et Interprétations -

Nous avons obtenu les spectres dont les fréquences sont consignées dans le tableau III. La multiplicité des raies que l'on retrouve dans l'étude en Raman du sel de baryum nous fait pencher en faveur d'une structure C_{3v} pour les troissels (9 raies au lieu de 6 pour C_{3v}). Néanmoins, même en prenant cette hypothèse de travail, nous voyons que le phénomène est moins net pour le baryum que pour les autres.

La fig. VII montre les spectres I.R. dans les régions $500 - 600\text{cm}^{-1}$ et $1000 - 1400\text{cm}^{-1}$. Dans la première région ($500 - 600\text{cm}^{-1}$) nous remarquons

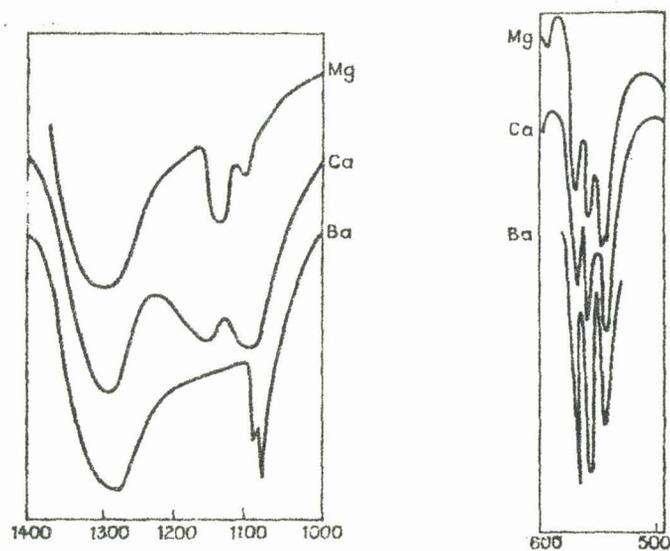


FIG. VII

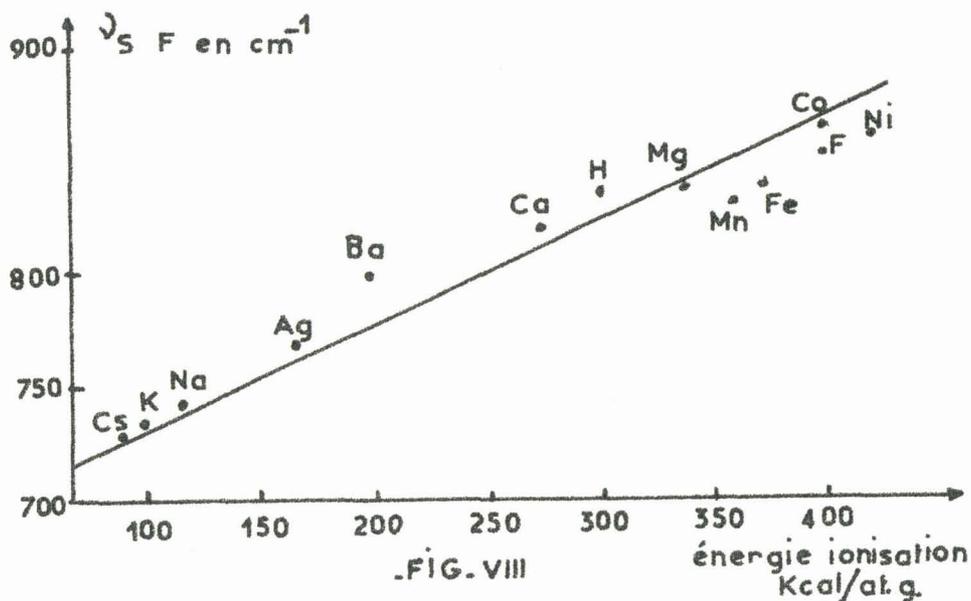
que la levée de dégénérescence est complète pour les trois sels et nous pouvons affirmer que nous sommes en présence d'une structure de symétrie de groupe C_s . Par contre, il n'en est pas tout à fait de même pour l'autre région. Le sel de baryum possède deux raies dans cette zone dont l'une est faiblement dédoublée, nous pensons pouvoir interpréter ceci en supposant que le sel de Ba est à la limite de la structure correspondant à C_{3v} alors que Ca et Mg sont nettement de structure C_s .

- Etude Comparée des fluorsulfates -

L'étude des fluorsulfates de magnésium, calcium et baryum nous a montré une évolution dans leurs propriétés et dans leur structure. Il nous a semblé intéressant de comparer les caractéristiques de ces sels à l'ensemble de toutes les données existant dans la bibliographie.

Nous avons déjà signalé la disparité existant dans l'attribution de la fréquence de liaison $S-F$. Déjà pour les sels alcalinoterreux, elle varie de 800 à 845 cm^{-1} . Comme l'étude des mécanismes d'hydrolyse et de décomposition thermique nous ont montré que la liaison $S-F$ était plus ou moins forte, ~~la~~ variation de fréquence pouvait être en rapport avec les propriétés chimiques du fluorsulfate envisagé.

Nous avons comparé sur la figure VIII les fréquences ν_{S-F} en fonction de l'énergie d'ionisation du métal associé à l'anion SO_3F^- . Nous obtenons en une première approximation une droite.



Sur cette droite d'autres remarques peuvent être faites. Les métaux sont classés par groupes : alcalins, alcalinoterreux et métaux de transition. Par ailleurs, l'évolution des propriétés chimiques des fluorsulfates peut être représentée par cette courbe. Tous les sels à métal de faible énergie d'ionisation sont hydrolysés suivant :



alors que ceux à haute énergie subissent partiellement :



de façon plus ou moins importante selon Woolf (30).

De même l'étude spectroscopique montre que les métaux à faible énergie d'ionisation donnent des sels où l'ion SO_3F^- a la structure C_{3v} . Ceci milite en faveur d'une structure ionique pour ces composés. Par contre, pour les autres (transition), la structure C_s montre une liaison à tendance plus covalente entre SO_3F et le métal.

Nous avons vu précédemment que les fluorsulfates alcalinoterreux peuvent être considérés comme cas limite ; en effet pour le baryum, la levée de dégénérescence n'existe pas pour toutes les fréquences.

Si on considère la décomposition thermique des sels, on remarque que les sels pour lesquels $\nu_{\text{S-F}}$ est élevée, se décomposent suivant :



et ceux pour lesquels $\nu_{\text{S-F}}$ est faible, se décomposent plutôt suivant :



Pour le calcium et le baryum, les deux mécanismes sont concurrentiels avec une nette prédominance de (II) pour ce dernier. Le calcium se trouve vraiment à la charnière, puisque les deux mécanismes interviennent respectivement

pour 20 % (II) et pour 80 % (I). Enfin une dernière remarque : pour chacun des mécanismes de décomposition, la stabilité thermique décroît si ν_{S-F} augmente. Pour les alcalins nous avons : $K > Na > Li$ et les alcalino-terreux : $Ba > Ca > Mg$ pour les températures de début de décomposition.

La solubilité des sels dans HSO_3F peut être également évoquée. Pour les sels alcalins et celui de Ba, la solubilité est élevée, pour $Ca(SO_3F)_2$ nous avons une solubilité partielle, alors que pour Mg et les métaux de transition les fluorsulfates sont insolubles.

Nous pensons pouvoir donner un début d'explication de la manière suivante :

SO_3 est un acide de Lewis, nous pouvons le considérer comme un acide fort.

On peut penser que si SO_3 est associé à un métal, l'association SO_3-M devient moins acide, c'est-à-dire le soufre moins positif, moins accepteur de doublet, la stabilité de la liaison **S-F** diminue. Ceci reviendrait à déterminer une échelle d'acidité de Lewis pour les associations SO_3-M en fonction de la nature de M.

Ces remarques peuvent être faites pour d'autres composés tel que BF_4M . Ici nous avons la réaction acide-base de Lewis :



Or, là aussi, les données bibliographiques montrent que la stabilité thermique et la difficulté d'hydrolyse des fluorborates augmentent lorsqu'on passe d'un métal peu électropositif à un métal plus électropositif.

Chapitre IV

FLUOROSULFATES ALCALINOTERREUX

ooOoo

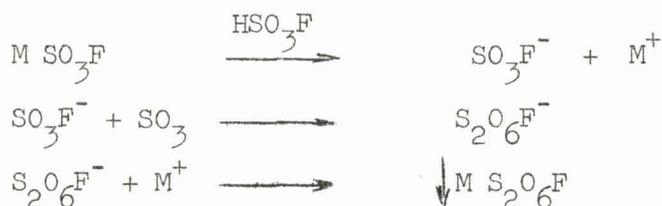
I. - GENERALITES . -

Si le premier fluordisulfate a été préparé par Lehmann et Kolditz en 1953 (6), tous les fluordisulfates alcalins et celui de nitryle ont été synthétisés depuis, soit par action de SO_3 sur le fluorsulfate correspondant en présence d'acide fluorsulfurique (31), soit par action des persulfates sur le difluorure de perdisulfuryle (38). Parmi ces deux méthodes, seules la première nous paraît intéressante. En effet la deuxième basée sur la réaction :



présente l'inconvénient d'être longue : 21 jours sont nécessaires pour transformer complètement 1,7384 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en $\text{KS}_2\text{O}_6\text{F}$ et les produits obtenus ne sont pas purs ; notamment $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_6\text{F}$. D'autre part la préparation de $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ nécessite l'utilisation de fluor. Quant aux fluordisulfates alcalinoterreux aucun n'a pu être isolé. Seul Muetterties (4) suggère la formation transitoire du fluordisulfate de calcium comme intermédiaire dans la réaction de SO_3 sur CaF_2 , mais n'isole pas ce composé.

Pour la synthèse des fluordisulfates alcalinoterreux nous nous sommes inspirés de la méthode préconisée par Vast (31) qui obtient des produits purs. Cette méthode consiste à ajouter au mélange stoechiométrique $\text{MSO}_3\text{F} + \text{SO}_3$ (avec un léger excès de SO_3) HSO_3F à 90° jusqu'à saturation et à précipiter par refroidissement à -20°. Le mécanisme de formation serait le suivant :



Transposé tel quel, ce mode opératoire est inutilisable pour les sels alcalinoterreux qui ne sont pas stables à 90°. Par contre, en augmentant la quantité de SO_3 et en travaillant à température ambiante dans HSO_3F , nous avons réussi à synthétiser $\text{Ba}(\text{S}_2\text{O}_6\text{F})_2$ et $\text{Ca}(\text{S}_2\text{O}_6\text{F})_2$. Mais jusqu'à présent les essais effectués pour obtenir le sel de magnésium sont restés vains, nous tenterons de donner une explication. Les modes opératoires, dont le détail a été établi par essais successifs, sont indiqués ci-dessous.

II. - PREPARATION -

Fluorodisulfate de Baryum :

On dissout du $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{F})_2$ jusqu'à saturation dans de l'acide fluorsulfurique puis on ajoute du SO_3 jusqu'à début de précipitation ; celle-ci s'intensifie avec le temps (10'). On élimine le liquide restant. Le solide est lavé plusieurs fois avec SO_2 liquide. Il reste un produit blanc pulvérulent, très hygroscopique, fumant légèrement à l'air.

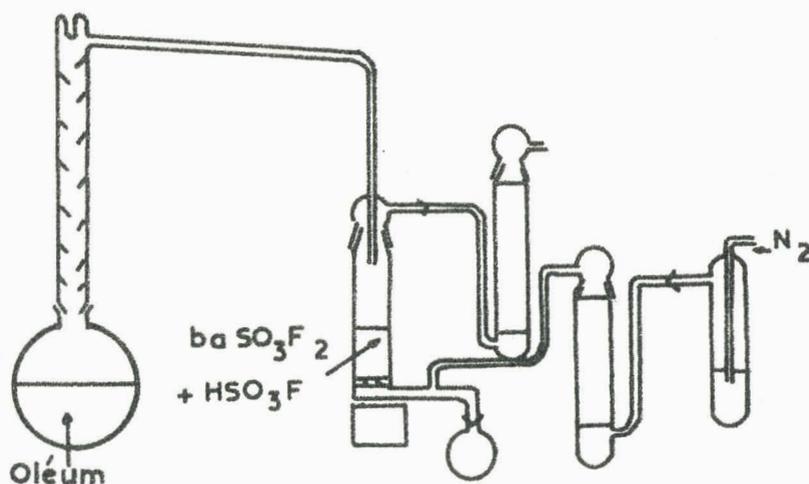


FIG. IX

Fluordisulfate de Calcium :

Sur une plaque frittée on dispose du $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{F})_2$ finement pulvérisé. A ce composé, on ajoute une solution de SO_3 dans HSO_3F où SO_3 est égal à deux fois la quantité théorique pour la réaction :



Le pourcentage en poids de SO_3 dans le mélange $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SO}_3$ est alors de 39 %. On observe un dégagement de chaleur non négligeable. On laisse ainsi quelques heures à température ambiante et on agite périodiquement, au bout d'un certain temps il y a prise en masse, une légère dépression sous la plaque frittée permet d'éliminer un produit visqueux assez peu important. Après plusieurs lavages successifs avec SO_2 liquide, et un lavage final prolongé, on recueille un produit blanc pulvérulent, fumant très légèrement à l'air. Les dernières traces de SO_2 sont éliminées sous une pression de 20 mmHg pendant très peu de temps, sinon il y a risque de décomposition, ensuite on laisse sous courant d'azote sec.

Avec des quantités de SO_3 moindres, nous avons pour les mêmes quantités de fluorsulfates et d'acide HSO_3F un rendement plus faible ; avec des quantités de SO_3 très inférieures rien ne précipite, même par refroidissement.

Les mêmes essais répétés dans des conditions variées avec $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{F})_2$ ne nous permettent pas d'arriver à un produit pur.

III. - METHODES ANALYTIQUES . -
.....

Dans chacun des composés préparés précédemment, seuls le métal et le soufre nous sont facilement accessibles. Nous n'avons pas dosé F^- , ce qui nécessitait une distillation de l'acide fluor silicique, mais une

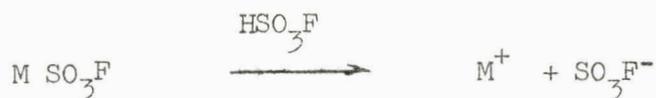
décomposition du fluordisulfate en fluorsulfate nous a permis de doser l'ion SO_3F^- (voir décomposition thermique). Les dosages ramenés à 1 mole pondérale figurent ci-dessous :

S	Ca	SO_3F^- après décomposition	S	Ba	SO_3F^- après décomposition
4,04	1,02	2	4,08	1,01	1,96
3,84	0,97	2,01	4,04	0,96	1,96
3,92	0,98				
Théor. 4	1	2	4	1	2

IV. - DISCUSSION . -

Dans le chapitre précédent nous avons vu que la liaison métal-ion fluorsulfate devenait de plus en plus covalente, d'où modification de certaines propriétés chimiques ; nous avons constaté notamment l'insolubilité croissante des fluorsulfates dans l'acide fluorsulfurique lorsque l'on passe du sodium au magnésium (énergie d'ionisation croissante). La présence indispensable de HSO_3F nous montre le rôle primordial que doit jouer cet acide dans la formation de l'ion $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}^-$.

Si nous avons un fluorsulfate à caractère nettement ionique (Na, K, Cs), la dissociation :

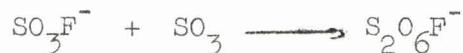


dans le solvant ionisant HSO_3F est totale.

Par contre si le fluorsulfate étudié est relativement covalent, on aura un équilibre :

$\text{M SO}_3\text{F} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{SO}_3\text{F}^-$ caractérisé par une constante de dissociation K_c .

SO_3 est un acide de Lewis fort, qui réagit avec la base SO_3F^- suivant :



Si la dissociation est faible, cette condensation est plus difficile et favorisée par un excès de SO_3 qui déplace l'équilibre . Le mécanisme donné par Vast est ensuite applicable. Si on a un fluor-sulfate nettement covalent ($\text{Mg}(\text{SO}_3\text{F})_2$) la dissociation devient négligeable, le fluorsulfate insoluble et la condensation impossible dans HSO_3F . Il est vraisemblable qu'il en est de même des fluorsulfates de métaux de transition.

IV. - THERMOLYSE . -

A) $\text{Ca}(\text{S}_2\text{O}_6\text{F})$

On effectue la décomposition thermique avec un programme de chauffe à 150°/h, la courbe d'A.T.G. accuse deux pertes successives. La température initiale 55° pour la perte 1 est relativement basse par rapport au fluordisulfate alcalin. Cette perte correspond au départ de SO_3 suivant :



La température (370 - 400°C) correspond très exactement au début de décomposition du fluorsulfate.

Le rapport des pertes 1 et 2 est très légèrement différent de 1 et égal en moyenne à 0,93 . Cette différence s'explique par le fait, comme

nous l'avons vu avec le fluorsulfate, que deux mécanismes de décomposition ont lieu simultanément. La deuxième perte est inférieure à celle calculée si on considère la réaction :



Le spectre X de fin de thermolyse nous indique bien la présence simultanée de CaF_2 et CaSO_4 (forme haute T°).

Des décompositions isothermes ont permis de vérifier qu'au premier palier, on avait $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{F})_2$ pur.

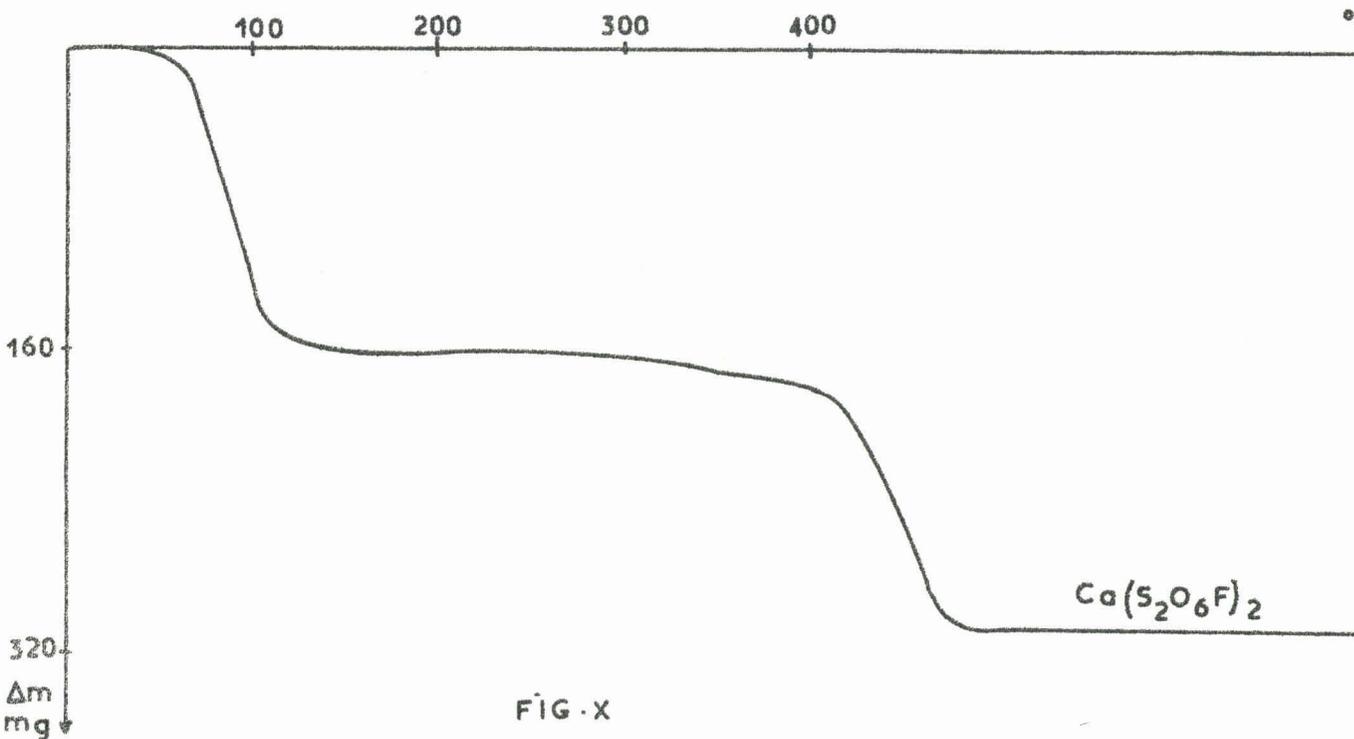


FIG. X

B) $\text{Ba}(\text{S}_2\text{O}_6\text{F})_2$

La thermolyse est menée comme pour $\text{Ca}(\text{S}_2\text{O}_6\text{F})_2$, on observe trois pertes -

La première a lieu à partir de 75°C , la seconde beaucoup plus faible à une température voisine de 160°C . Elle s'accroît vers 480°C pour donner lieu à la troisième perte.

La première perte correspond, pour 1 mole de $\text{Ba}(\text{S}_2\text{O}_6\text{F})_2$, au départ de 2SO_3 , selon la réaction :



La deuxième perte correspond à la décomposition :



La troisième à :



Comme nous l'avons montré précédemment, Ici encore le soufre résiduel est en accord avec celui calculé à partir de (2p.30) et le résidu contient du fluorure

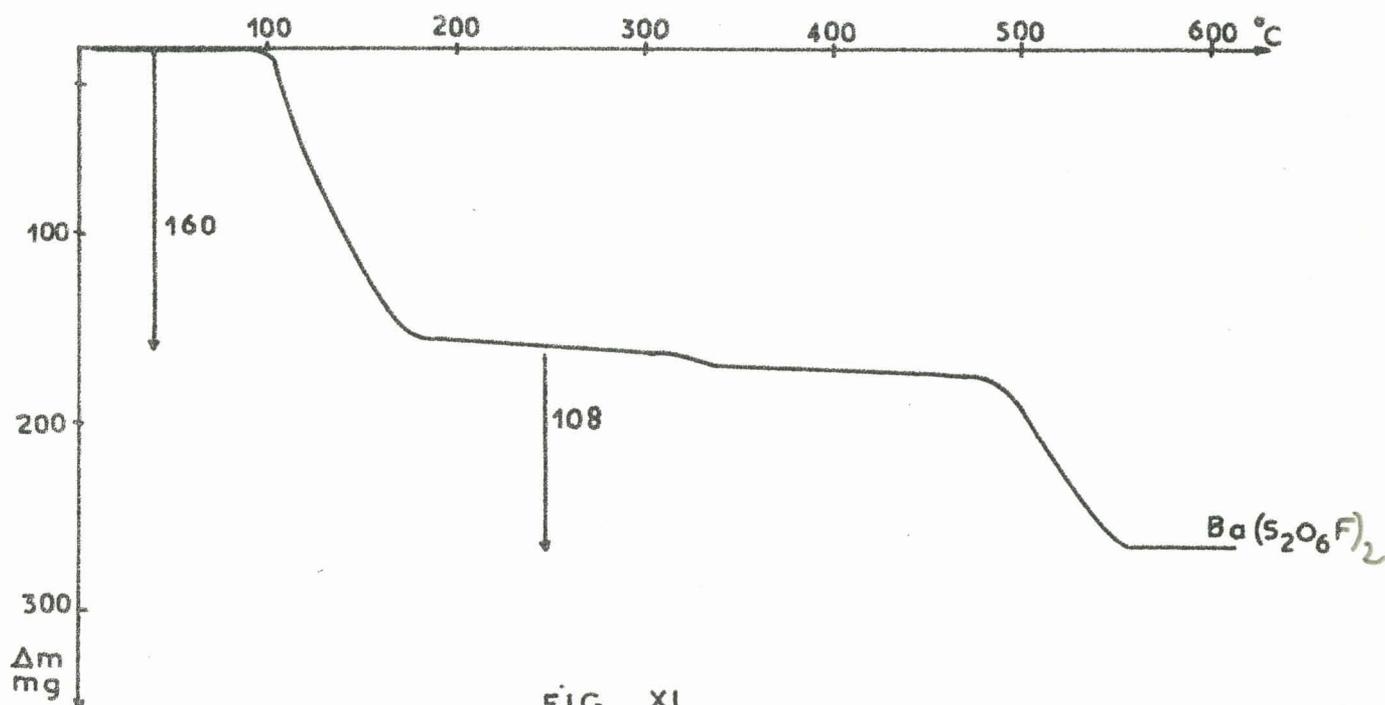


FIG. XI

Là encore, on constate, comme dans le cas des fluorsulfates, que, lorsque l'énergie d'ionisation augmente, la température de début de décomposition diminue. Première perte à 100- 120°C pour K, Na, Li, 75°C pour Ba, 55°C pour Ca. Il est probable que le sel de Mg se décompose - s'il existe - dès la température ambiante.

- . Réaction entre CaF_2 et $\text{Ca}(\text{S}_2\text{O}_6\text{F})_2$. -

Si l'on ajoute à du fluordisulfate de Ca un excès de CaF_2 et que l'on réalise Ca, thermolyse du mélange, la première perte à 55°C disparaît, il ne reste que la perte à 375°C. La courbe obtenue est superposable à celle du fluorsulfate ou à celle du mélange synthétique $\text{CaF}_2 + \text{Ca}(\text{SO}_3\text{F})_2$. Un mélange équimoléculaire laissé plusieurs jours à température ordinaire, donne une transformation totale en $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{F})_2$ (dosages). Il s'agit d'une réaction de l'ion $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}^-$ et non de SO_3 libéré par décomposition de $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}^-$. D'ailleurs on n'est jamais parvenu à synthétiser un fluorsulfate à 100 % à partir de quantités stoechiométriques de SO_3 et CaF_2 à température ambiante.

. Spectres I.R. -

Nous avons réalisé les spectres I.R. de ces deux nouveaux composés, les valeurs trouvées pour les bandes d'absorption sont consignées dans le tableau IV. Nous reportons également les valeurs trouvées par (31).

- . Tableau IV . -

$\text{Ca}(\text{S}_2\text{O}_6\text{F})_2$	$\text{Ba}(\text{S}_2\text{O}_6\text{F})_2$	$\text{Na S}_2\text{O}_6\text{F}$
1 400 ep	1 420	
1 290	1 325	1 285
1 220 - 1 240	1 290	1 205
1 100	1 090	1 087
		1 070
970	940	1 000
900	910	915
830	840	860
		835
700	660	765
550	540	

Ces valeurs sont assez proches pour chacun des sels. Nous ne possédons pas encore cependant assez d'éléments à l'heure actuelle pour attribuer les fréquences. Nous projetons de voir s'il n'y a pas, comme dans le cas de fluorsulfates, une relation linéaire qui nous permettrait de déduire le comportement de chacun des sels d'après la valeur d'une fréquence caractéristique. Pour cela, il faudrait synthétiser d'autres fluordisulfates, notamment ceux des métaux de **transition**. Nous voyons que deux fréquences varient sensiblement, ce sont celles pointées à 830, 840, 860 et 700, 660, 765 respectivement pour Ca, Ba, Na.

RÉSUMÉ et CONCLUSIONS

ooOoo

Ce travail est essentiellement consacré à l'étude de quelques caractères chimiques des fluorsulfates alcalinoterreux, en relation avec leur structure.

Par ailleurs il mentionne pour la première fois l'existence et le mode de synthèse des fluordisulfates de calcium et de baryum.

La première partie décrit, en les améliorant, les méthodes classiques utilisées pour préparer les fluorsulfates de Mg, Ca, Ba.

Dans la deuxième partie, faisant l'hypothèse que le fluorure de disulfuryle pouvait réagir comme un fluorsulfate de fluorsulfuryle, nous avons tenté la synthèse du fluorsulfate par action de $S_2O_5F_2$ sur $BaCl_2$ dans l'acétonitrile. Cette réaction qui nous avait été suggérée par une observation faite en 1965 par Ruff a conduit à un échec.

L'insolubilité de $BaCl_2$ en est la raison essentielle. Aussi avons nous essayé de faire réagir $S_2O_5F_2$ sur des composés solubles, en l'occurrence les oxydes et oxychlorures d'azote.

Les essais nous ont montré que la réaction n'avait lieu qu'en présence du solvant et ceci d'autant mieux que le dérivé azoté était plus ionisé.

Cette explication nous ayant paru insuffisante, nous avons étudié par spectroscopie I.R. et Raman l'évolution des mélanges $CH_3CN - S_2O_5F_2$ et montré que le solvant produisait la rupture du pont S-O-S avec formation d'une combinaison. Tout se passe comme si dans cette combinaison apparaissait le groupement SO_3F^- polarisé qui serait le véritable responsable de la réaction.

Le chapitre III, est consacré essentiellement à l'hydrolyse et à la thermolyse des fluorsulfates. Des résultats originaux acquis par spectroscopie moléculaire complètent les données chimiques.

Utilisant d'autres résultats - bibliographiques cette fois-ci - nous avons relié la fréquence de la vibration F-S stretching au potentiel d'ionisation du métal engagé dans la combinaison et trouvé une relation sensiblement linéaire. Ce résultat fondamental permet par interpolation ou extrapolation de faire des prévisions en particulier en ce qui concerne le mode de décomposition et la synthèse comme le montre le tableau ci-dessous :

	$\nu_{S-F} < 800$	$800 \leq \nu_{S-F} \leq 840$	$\nu_{S-F} \geq 840$
Décomposition thermique	$MSO_4 + SO_2F_2$	mode mixte $MSO_4 + SO_2F_2$ $MF + SO_3$	$MF + SO_3$
Groupement symétrique	C_{3v}	C_{3v}	C_s
% liaison M SO_3F	à prédominance ionique		à prédominance covalente
hydrolyse initiale			
$SO_3F^- + 3 H_2O \rightarrow F^- + SO_4^{2-} + 2 OH_3^+$	inférieure 4%		supérieure à 4 %

Enfin, nous avons synthétisé, par condensation de SO_3 sur le fluorsulfate correspondant, les fluordisulfates de baryum et de calcium encore inconnus. Nous avons étudié leur comportement thermique et tenté d'expliquer leur formation. Nous en avons déduit qu'il serait impossible de préparer de la même façon les fluordisulfates, dont le métal aurait une énergie d'ionisation supérieure à celle du Calcium, en particulier celui de magnésium.

BIBLIOGRAPHIE

BUS
LILLE

ooOoo

- 1) a. W.TRAUBE . Ber. 46. 2513. 1913.
b. W.TRAUBE, HOERENZ, WUNDERLICH. Ber. 52. 272. 1919.
- 2) W. LANGE. Ber. 60. 962. 1927.
- 3) HAYEK, CZALOUN, PUSCHMANN. Monastch.Chem. 85. 359. 1954.
HAYEK, CZALOUN, KRISMER. Monastch.Chem. 87. 741. 1956.
- 4) MUETTERTIES, COFFMANN. J.Am.Chem.Soc. 80. 5914. 1958.
- 5) J.B. MILNE. Can. J.Chem. 48. 75. 1970.
- 6) LEHMANN, KOLDITZ. Z.anorg.Chem. 272. 69. 1953.
- 7) a) P.VAST, J.HEUBEL. C.R.Acad.Sci.Paris. t.266, 800-802.1968.
b) P.VAST, J.HEUBEL. C.R.Acad.Sci.Paris. t 267, 236-239.1968.
- 8) BRAUER. Handbook of preparative inorganic chem, vol.1, Ed. 1963.
- 9) MEYER, SCHRAMM'. Z.anorg.Chem. 206. 25. 1932.
- 10) LANGE. Ber. 60. 962. 1927.
- 11) RUFF. Inorg.Chem. 4 (4). 567. 1965.
- 12) GMELING Hand Buch. Schwefel. 9 Teil B Lfg.3. Ed.1963.p.17
- 13) HAYEK, AIGNESBERGER, ENGELBRECHT. Monastch. 86. 735. 1955.
- 14) HAYEK, KOLLER. Monastch. 82. 941. 1951.
- 15) HAYEK, CZALOUN. Monastch. 87. 790. 1956.
- 16) APPEL, EISENHAEUER. Angew.Chem. 24. 742. 1958.
- 17) RAM CHAND PAUL, KRISHAN KANT PAUL, MALHOTRA. J.Inorg.nucl.Chem. 31. 2614. 1969.
- 18) Inorganic Synthèse. t. XI. p.152. Ed.1968.
- 20) ROUSSELET. Thèse Montpellier 1969.
- 21) APPEL, EISENHAEUER. Z.anorg.all.Chem. 310. 90. 1961.
- 22) BATEY, SISLER. J.Am.Chem.Soc. 74.1952. 3408.
- 23) GILBREATH, CADY. Inorg.Chem. 3. 496. 1963.
- 24) SIMON, LEHMANN. Z.anorg.all.Chem. 311. 224, 1961.
- 25) GILLESPIE, ROBINSON. Can. J.Chem. 39, 2179. 1961.
- 26) GERDING, LINDEN. Rec.Tr.Chem. 61. 735. 1942.
- 27) GOUBEAU, MILNE. Can.J.Chem. 45. 2321. 1967.
- 28) A.A.WOOLF. J.Chem.Soc. 5 207. 1954.
- 29) JONES, LOCKHART. J.Inorg.nucl.Chem. 30. 1237.1968.
- 30) a) WOOLF. J.Chem.Soc. 355. 1967.
b) WOOLF. J.Inorg.nucl.Chem. 14.21. 1960 .
- 31) P.VAST. Thèse, Lille 1969.
- 32) SHARP. J.Chem.Soc. 3761. 1957.
- 33) WOOLF. Inorg.nucl.Chem. Letters. 3. 427.1967.
- 34) SIEBERT. Z.anorg.Chem. 283. 15. 1957.

- 35) MILLEN. J.Chem.Soc. 509. 1950
- 36) CASTINEL, DUPUY, GARRIGOU-LAGRANGE. Bull.Soc.Chim.Fr. avril 1969. p.134.
- 38) D.D.MARTEAU, G.CADY. Inorg.Chem. 6. 416. 1967.
- 39) GILLESPIE, ROBINSON. Can.J.Chem. 40. 675. 1962.
- 40) BERNARD, PARENT, VAST. C.R.Acad.Sc.Paris. t.269. p.767. 1969.
- 41) JONES -PRICES, WEBB. J.Chem.Soc.(London) 312.1929.
- 42) STOPPERKA - GROVE . Z.Chem. 5(3), 111-113. 1965.
- 43) Chemie in Nichtwässringen Ionisierenden Lösungsmitteln.
vol. III. p.9. Ed.1967.
- 44) WARTEL, NOEL, HEUBEL. Rev.Chim.Miné. 4. 185. 1967.
- 45) NOEL. Thèse, Lille 1969 (p.72).

