

N° d'ordre : 92

50376
1976
96

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE de LILLE

(Mention Sciences)

par

Michèle DEPORCQ - STRATMAINS

Licenciée ès Sciences

ETUDE EN SPECTROSCOPIE RAMAN DES
FLUROSULFATES D'AMMONIUM ET D'ACETIDINIUM :
INTERACTION ANION - CATION DANS LES
FLUROSULFATES MONOVALENTS.



Soutenu le 5 Juillet 1976, devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM. M.	DELHAYE	Président
P.	VAST	Rapporteur
M.	BRIDOUX	} Examineurs
P.	PERROT	

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CÉLET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DECUYPER Marcel	Géométrie
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Michel	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LOUAGE Francis	Electronique
Mle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	PANET Marius	Electrotechnique
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCO Denis	Probabilités
M.	PREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie

M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M ^{le} DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBENEST Jean	Sciences Economiques
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DE PARIS Jean-Clàude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M ^e EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. FORELICH Daniel	Chimie Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M ^{le} KOSMAN Yvette	Géométrie
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
M ^{le} LEGRAND Denise	Algèbre
M ^{le} LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOUCHET Pierre	Sciences de l'Education
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M ^e N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MONTUELLE Bernard	Biologique Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie
M ^{le} SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. STEEN Jean-Pierre	Informatique

M. THERY Pierre
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. MALLART Francis
M. WERNIER Georges
M. WATERLOT Michel
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Electronique
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Chimie
Informatique
Géologie Générale
Algèbre

A CARINE ET ARIANE,

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS,

En témoignage de ma profonde affection.

Ce travail a été effectué à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans le Service de Spectrochimie Infrarouge et Raman, Laboratoire propre du C.N.R.S., dirigé par Monsieur le Professeur DELHAYE. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour ses encouragements au cours de mon initiation à la spectroscopie, pour ses suggestions et critiques dans la suite de mes travaux ainsi que pour sa bienveillante confiance en maintes circonstances.

Je suis très sensible à l'honneur que me font Monsieur le Professeur BRIDOUX et Monsieur le Professeur PERROT en acceptant de juger ce travail et je les en remercie vivement.

J'exprime également ma sincère reconnaissance à Monsieur P. VAST, Docteur ès-Sciences qui m'a fait pleinement profiter de son expérience par ses nombreux conseils et qui a porté un intérêt continu à ce travail. Celui-ci a été entrepris en étroite et amicale collaboration avec les membres d'une équipe au sein de laquelle je remercie particulièrement Messieurs A. ADDOU, Y. PARENT, A. SEMMOUD, ainsi que Mademoiselle C. JOSSON dont l'aide m'a été précieuse lors de préparations délicates en chimie minérale.

J'adresse enfin mes remerciements à mes camarades chercheurs et techniciens pour leur esprit d'entraide, ainsi qu'à tous ceux et celles qui ont participé à la confection matérielle de ce mémoire, et, notamment à Monsieur J. P. LABAEYE qui a fait preuve d'une remarquable efficacité.

- SOMMAIRE -

-:--:--:--

CHAPITRE I

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE FLUROSULFATES
PRESENTANT DES INTERACTIONS ANIONS - CATIONS

- INTRODUCTION

A - <u>ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU FLUROSULFATE D'AMMONIUM</u>	p. 7
I. ETUDE THEORIQUE - DENOMBREMENT	p. 8
I.1 - Ion FSO_3^-	
I.2 - Ion NH_4^+	
II - RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSION	p. 13
II.1 - Modes externes de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$	
II.2 - Modes internes	
a) Ion FSO_3^-	
b) Ion NH_4^+	
B - <u>ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU FLUROSULFATE D'ACETIDINIUM</u>	p. 20
I. - ETUDE THEORIQUE - DENOMBREMENT	p. 21
I.1 - Ion FSO_3^-	
I.2 - Ion $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$	
II - RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSION	p. 24
II.1 - Ion FSO_3^-	
II.2 - Ion $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$	

C - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU SOLVATE HSO_3F , NaSO_3F p.26

I. - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II - DISCUSSION

D - COMPARAISON DU COMPORTEMENT SPECTROSCOPIQUE DE L'ION FSO_3^- DANS
CES DIVERS COMPOSES..... p.30

-oo0oo-

CHAPITRE II

ETUDE THEORIQUE

- INTRODUCTION	p. 36
A - <u>APPLICATION DE LA REGLE DU PRODUIT DE FREQUENCES DE TELLER-REDLICH</u>	
<u>A L'ETUDE DES GROUPEMENTS XSO_3^-</u>	p. 37
I - CAS GENERAL	p. 37
II - CAS DES MOLECULES A STRUCTURE TETRAEDRIQUE	p. 39
III - CAS DES COMPOSES OXYGENES	p. 39
IV - CAS DES FLUOROSULFATES ALCALINS	p. 41
B - <u>DONNEES STRUCTURALES SUR LES DERIVES OXYGENES DU SOUFRE VI → THEORIE DE</u>	
<u>LA RETRODONATION</u>	p. 43
C - <u>INTERPRETATION DES DONNEES SPECTROSCOPIQUES</u>	p. 46
I - GENERALITES	p. 46
II - TRAITEMENT EN COORDONNEES NORMALES DE FSO_3^-	p. 48
II.1 - Construction de la matrice F	p. 48
a) Détermination des coordonnées internes R	
b) Sélection des coordonnées de symétrie	
II.2 - Construction de la matrice G	p. 54
II.3 - Calcul du déterminant séculaire	p. 55
II.4 - Application numérique	p. 56
- CONCLUSION	

CHAPITRE III

RELATION ENTRE PROPRIETES ET DONNEES SPECTROSCOPIQUES POUR LES DERIVES MONOSUBSTITUES DE L'ION SULFATE : ROLE DU COORDINAT FLUOR

- INTRODUCTION

A - <u>ROLE DU COORDINAT X</u>	p. 58
B - <u>APPLICATION AUX FLUOROSULFATES</u>	p. 61
I - CAS DE CATIONS MONOATOMIQUES	p. 61
II - CAS DE L'ACIDE FLUOROSULFURIQUE.....	p. 63
III - CAS DE CATIONS POLYATOMIQUES.....	p. 64

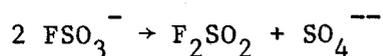
INTRODUCTION :

Depuis que TRAUBE a isolé en 1913 les premiers sels de l'acide fluorosulfurique (1), de nombreuses études ont porté sur les préparations, les propriétés chimiques et plus récemment sur la spectroscopie de l'acide et de ses sels.

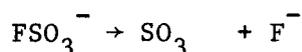
Parmi celles-ci, il apparait que le comportement physico-chimique des fluorosulfates dépend du cation associé (2), (3).

Prenons quelques exemples classiques :

- la décomposition thermique peut se faire suivant l'un des deux mécanismes

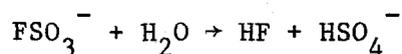


et



Le premier correspond aux fluorosulfates alcalins et de baryum, le second aux sels des métaux de transition et de magnésium. Pour le calcium, les deux mécanismes entrent en jeu.

- Si nous considérons maintenant l'hydrolyse de l'ion fluorosulfate, nous remarquons que l'addition de sel de magnésium à une solution aqueuse de fluorosulfate favorise la réaction :

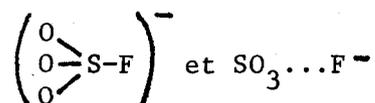


alors que le fluorosulfate de baryum est stable dans l'eau à la température ambiante.

On remarque également que lorsque l'on dissout à froid un fluorosulfate dans de l'eau, certains sels ne présentent pas de réaction d'hydrolyse de la liaison S-F alors que d'autres amènent à un pourcentage reproductible de coupure de cette liaison, pourcentage variable suivant le cation.

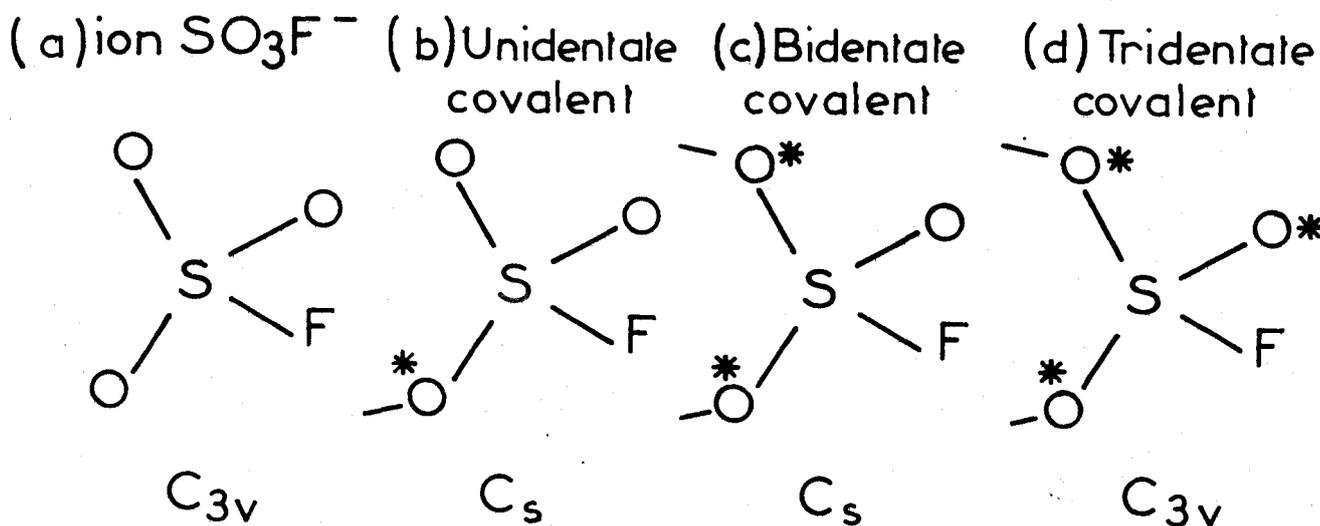
Si maintenant nous considérons les résultats donnés par l'ensemble des auteurs pour les spectres infrarouges et Raman des dérivés monosubstitués de l'ion sulfate XSO_3^- , il apparaît que la fréquence caractéristique de la vibration d'élongation symétrique de la liaison S-F peut varier de plus de 150 cm^{-1} suivant le cation associé (4). Pour d'autres substituants X tels que Cl, NH_2 , OH, etc., les glissements de fréquence correspondants sont par contre beaucoup plus faibles.

L'interprétation la plus souvent admise jusqu'ici correspond à une structure intermédiaire comprise entre deux formes limites faisant intervenir des charges partielles variables (5)



la variation de l'une à l'autre pouvant être reliée au pourcentage d'ionicté entre l'ion fluorosulfate et le cation. Elle entraîne de plus des changements de symétrie pour l'ion FSO_3^- de symétrie C_{3v} à l'état isolé.

Une hypothèse permet d'expliquer ce changement de symétrie suivant le cation associé surtout si ce dernier est polyatomique. On considère le nombre d'atomes d'oxygène intervenant dans la liaison anion-cation et suivant que l'anion a une structure mono, bi ou tridentée, sa symétrie passe successivement de C_{3v} pour l'ion isolé à C_s (ou C_1), puis retour à C_{3v} (6).



Nous avons remarqué dans l'ensemble de la bibliographie se rapportant à l'ion FSO_3^- de nombreuses contradictions dont certaines ont fait l'objet de polémiques (7). En outre, certains sels, tels que celui du potassium (8) voient leurs propriétés physicochimiques varier suivant leur mode de préparation, ce qui pourrait expliquer du moins en partie, certaines divergences bibliographiques, notamment dans le domaine spectroscopique.

Jusqu'ici l'étude de la chimie des dérivés du soufre VI a fait appel à la spectroscopie moléculaire essentiellement pour la détermination de leur structure ou pour les caractériser. Il nous a semblé intéressant d'aller plus loin dans ce domaine en essayant de relier les propriétés et spectres moléculaires pour les fluorosulfates étant donné les glissements exceptionnellement importants des fréquences caractéristiques de l'ion FSO_3^- suivant son partenaire.

Une telle étude est classique dans la chimie des complexes. C'est pour cette raison que nous avons considéré cet ion FSO_3^- comme un dérivé monosubstitué du tétraoxocomplexe du soufre VI, soit SO_4^{--} .

Nous nous sommes volontairement limités à l'étude de sels monovalents et avons essayé de trouver une relation entre, d'une part le glissement de fréquence et la nature du cation et d'autre part le glissement de fréquence et la nature du substituant X dans XSO_3^- .

Dans un premier temps, nous avons voulu préciser les données spectroscopiques de l'ion FSO_3^- en fonction des résultats de l'analyse cristallographique par diffraction de rayons X. Seuls cinq sels ont fait l'objet à notre connaissance d'une telle étude : les fluorosulfates d'acétidinium (9), d'ammonium (10), de potassium (11), de fluorure de Xénon (12) et d'étain tétraméthyl (13). Les deux premiers présentent l'intérêt de posséder des structures bidentée et monodentée par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Comme nous avons déjà étudié précédemment un fluorosulfate à structure très probablement tridentée (14), également par liaison hydrogène, il était logique d'étudier plus particulièrement ces trois composés afin de préciser l'influence du nombre d'oxygènes perturbés sur les glissements de fréquences. C'est ce qui fait l'objet du chapitre I.

Les conclusions que l'on a pu extraire de cette étude ayant été à notre avis trop restreintes, nous avons dans un deuxième chapitre à partir de l'ensemble des données spectroscopiques, théoriques et expérimentales, trouvé une relation générale plus satisfaisante que celles données dans la littérature. Cette relation permet de rattacher la taille du cation à l'ensemble des fréquences d'espèce A_1 de plusieurs dérivés XSO_3^- , ceci quel que soit le système cristallin auquel appartient le sel considéré.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous avons pu appliquer nos résultats à l'ensemble des ions XSO_3^- et bien entendu plus particulièrement aux fluorosulfates monovalents et essayé de trouver une relation entre structure et réactivité.

- CHAPITRE I -

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DE FLUOROSULFATES
PRESENTANT DES INTERACTIONS ANIONS - CATIONS

La spectroscopie de l'acide fluorosulfurique et de ses sels a fait l'objet d'études systématiques depuis seulement une dizaine d'années.

En dehors d'une étude plus précise de HSO_3F à la fois en Raman et en I.R. (15 à 18) (39), la plupart des données bibliographiques a porté :

- a) sur des catalogues de spectres Infrarouge
- b) sur une étude comparative de divers ions XSO_3^- indépendants du cation dans le but de calculer les constantes de force caractéristiques des liaisons de ces ions
- c) sur l'utilisation des résultats précédents pour caractériser le groupement FSO_3^- dans de nouvelles synthèses.

Néanmoins, aucune étude spectroscopique de fluorosulfates ne s'était appuyée jusqu'ici sur une structure par radiocristallographie. C'est pour cela qu'il nous a semblé indispensable de commencer toute étude générale de l'ion fluorosulfate par une étude spectroscopique de composés ayant fait l'objet d'une analyse structurale.

Nous avons choisi les cations monovalents NH_4^+ et AcOH_2^+ qui, par l'intermédiaire de liaisons hydrogène, déforment l'ion FSO_3^- en formant des structures mono et bidentées.

Bien entendu, vu la complexité d'une étude complète de la liaison hydrogène dans ces composés, nous avons limité l'essentiel de notre travail à la spectroscopie de l'ion FSO_3^- .

-00000-

A - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU FLUOROSULFATE D'AMMONIUM

Différentes études de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$ (19) (10) indiquent que le fluorosulfate d'ammonium cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres diffèrent légèrement selon ces deux références.

Pour le premier : $a = 8,972 \text{ \AA}$
 $b = 5,996 \text{ \AA}$
 $c = 7,542 \text{ \AA}$

Pour le second : $a = 8,79 \pm 0,03 \text{ \AA}$
 $b = 6,07 \pm 0,05 \text{ \AA}$
 $c = 7,32 \pm 0,03 \text{ \AA}$

La figure I.1 montre la structure de ce sel selon (10).

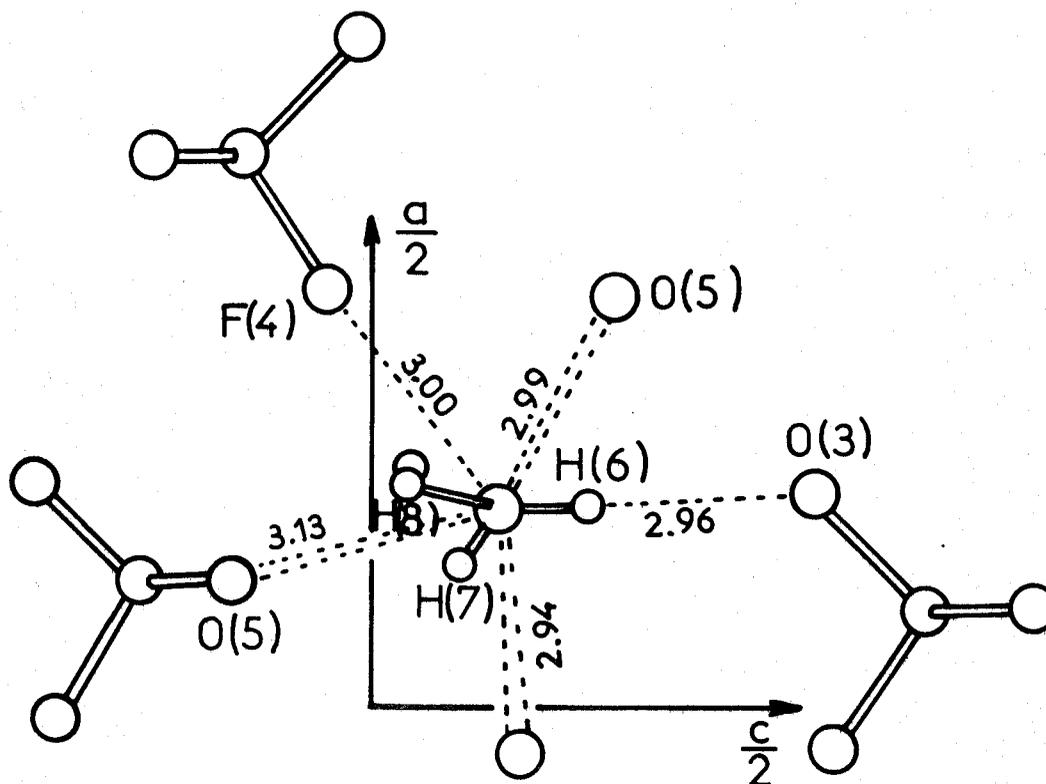


Fig: I-1

Le groupe d'espace est $Pnma$ (D_{2h}^{16}) et la maille élémentaire contient quatre motifs. Les six raies attendues dans l'hypothèse évidente d'une symétrie C_{3v} pour l'ion FSO_3^- libre sont mises en évidence dans les spectres infrarouge et Raman en solution pour divers fluorosulfates alcalins. Il n'en est pas de même sur nos enregistrements de NH_4SO_3F en solution et à l'état solide où les raies sont notablement plus nombreuses dans la région $0-1300\text{ cm}^{-1}$.

I - ETUDE THEORIQUE - DENOMBREMENT

Nous avons choisi la méthode de site de Halford qui établit la corrélation entre le spectre du cristal et celui des molécules ou des ions qui le constituent.

1.1 - Ion FSO_3^-

Dans le groupe D_{2h} du cristal NH_4SO_3F avec quatre motifs par maille, les tables internationales de cristallographie indiquent que trois sites différents sont de multiplicité 4. Or les sites a et b sont de symétrie C_i . Comme cet ion possède à l'état isolé la symétrie C_{3v} et qu'aucune corrélation n'est possible entre les groupes de symétrie C_{3v} et C_i , seuls les sites c de symétrie C_s seront retenus.

Pour ce site c où nous plaçons les atomes de soufre, nous avons trois possibilités. Seule la corrélation impliquant le plan de symétrie σ (z x) peut être retenue, les autres plans σ (x y) et σ (y z) ne laissant aucun atome invariant dans la corrélation groupe facteur-groupe de site.

Le dénombrement de l'ion isolé nous donne comme représentation irréductible six vibrations fondamentales :

$$\Gamma_v = 3 A_1 + 3 E$$

toutes actives en infrarouge et Raman et dont les mouvements correspondants sont les suivants :

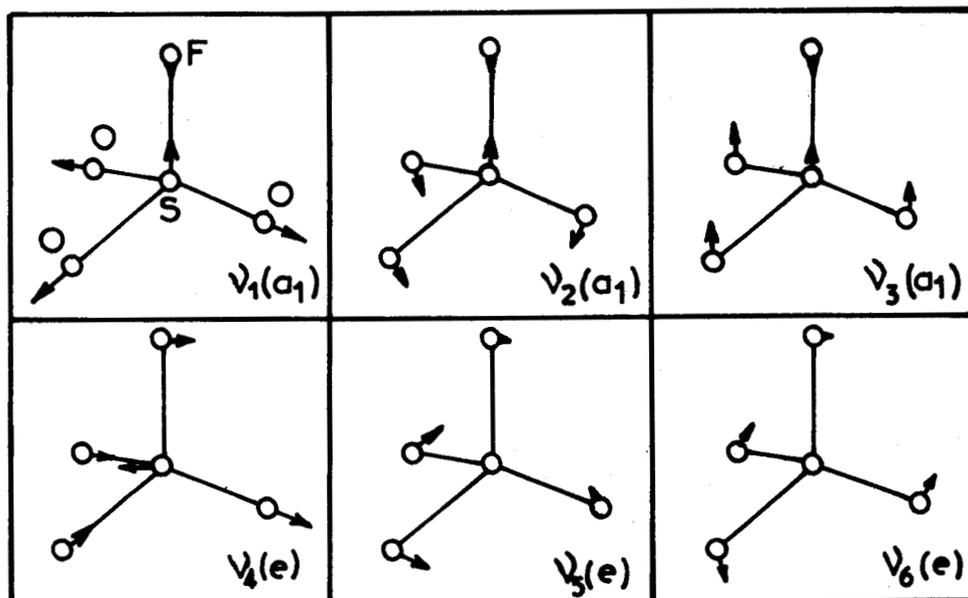


Fig: I-2

Les effets de site et de couplage intermoléculaire à l'état solide nous conduisent à l'établissement du tableau I.1.

groupe ponctuel C_{3v}	groupe de site $C_s \sigma(z x)$	groupe facteur D_{2h}
A_1	A' T_x, R_z, T_y	A_g
E	A'' T_z, R_x, R_y	B_{1g}
		B_{2g}
		B_{3g}
		A_u
		B_{1u}
		B_{2u}
		B_{3u}

TABLEAU I.1

En résumé, les trois vibrations d'espèce A_1 et les trois vibrations d'espèce E deviennent par effets de site et de couplage intermoléculaire :



- en vibrations internes :

$$3 A_1 \rightarrow 3 A' \rightarrow 3 A_g + 3 B_{2g} + 3 B_{1u} + 3 B_{3u}$$

$$3 E \rightarrow 3 A' + 3 A'' \rightarrow 3 B_{1g} + 3 B_{3g} + 3 A_u + 3 B_{2u} + 3 A_g + 3 B_{2g} + 3 B_{1u} + 3 B_{3u}$$

soit au total :

$$6 A_g + 6 B_{2g} + 6 B_{1u} + 6 B_{3u} + 3 B_{1g} + 3 B_{3g} + 3 A_u + 3 B_{2u}$$

- en vibrations externes :

translations

$$A' (T_x, T_y) \rightarrow 2 (A_g + B_{2g} + B_{1u} + B_{3u})$$

$$A'' (T_z) \rightarrow B_{1g} + B_{3g} + A_u + B_{2u}$$

dont trois vibrations acoustiques : $B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$

rotations

$$A' (R_z) \rightarrow A_g + B_{2g} + B_{1u} + B_{3u}$$

$$A'' (R_x, R_y) \rightarrow 2 (B_{1g} + B_{3g} + A_u + B_{2u})$$

30 vibrations sont donc attendues en diffusion Raman, dont 18 internes et 12 externes et en absorption infrarouge, 15 internes et 9 modes externes dont 3 modes acoustiques réparties selon le tableau I.2.

Espèces de vibrations	Internes	Librations	Translations	Total	Activité
A _g	6	1	2	9	R
B _{1g}	3	2	1	6	R
B _{2g}	6	1	2	9	R
B _{3g}	3	2	1	6	R
A _u	3	2	1	6	inactive
B _{1u}	6	1	2	9	IR
B _{2u}	3	2	1	6	IR
B _{3u}	6	1	2	9	IR
TOTAL	36	12	12	60	

TABLEAU I.2

I.2 - Ion NH₄⁺

La symétrie T_d de cet ion à l'état isolé entraîne la décomposition de ses vibrations en une d'espèce A₁, une autre d'espèce E et enfin deux vibrations d'espèce F₂.

$\Gamma_v = 1 A_1 + 1 E + 2 F_2$, toutes ces espèces étant actives en Raman, les espèces F₂ étant seules actives en infrarouge.

Les mouvements correspondants sont les suivants :

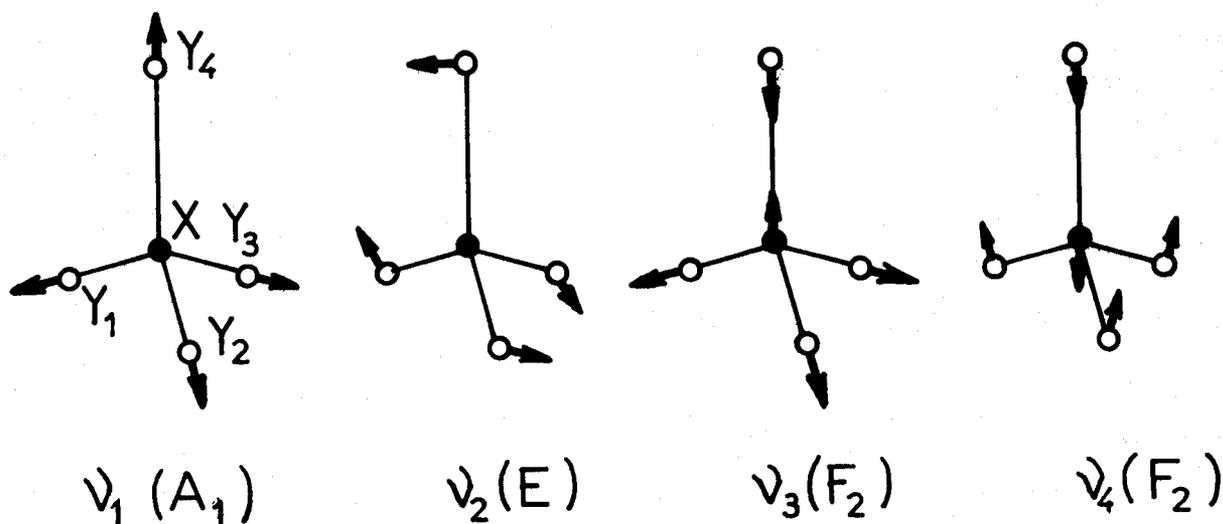


Fig: I-3

Le tableau de corrélation est représenté ci-dessous. De même que pour FSO_3^- , seuls les sites c de symétrie C_s ($\sigma z x$) sont retenus et nous y plaçons les atomes d'azote.

Groupe ponctuel Td	Groupe de site C_s $\sigma (z x)$	Groupe facteur D_{2h}
A_1 E F_2	A' T_x, T_y, R_z A'' T_z, R_x, R_y	A_g B_{1g} B_{2g} B_{3g} A_u B_{1u} B_{2u} B_{3u}

TABLEAU I.3

Le résultat final montre que le dénombrement de cet ion est strictement identique à celui de FSO_3^- . Il est bien entendu qu'il faut retrancher les trois modes acoustiques B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} des modes de translation des différents ions.

La répartition des vibrations se présente de manière identique à celle du tableau I.2.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les figures I.4 et suivantes montrent les spectres obtenus.

II.1 - Modes externes de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$:

Le tableau I.4 correspond aux spectres Raman de basse fréquence à température ambiante et aux spectres d'absorption en infrarouge lointain à 100°K.

Raman en cm^{-1} à température ambiante	Infrarouge lointain en cm^{-1} à 100°K
	16 F
	24 f
36	32 F
46	39 f
	47 f
54	51 m
	57 m
68	62 m
74	69 m
79	78 m
	90 F
128	111 m
140	
	150 m
162	158 m
170	165 F
	182
	185
284	188 F

TABEAU I.4

Les résultats indiquent 11 raies en diffusion Raman et 18 en infrarouge lointain, soit 29 en tout. Or, notre dénombrement nous avait conduits à un total de 39 modes externes dont 24 actifs en Raman et 15 en infrarouge.

Il apparaît donc qu'un certain nombre de raies n'est pas observé en Raman, par contre nous obtenons 3 raies excédentaires en infrarouge lointain (20). Ces dernières pourraient être imputables à des raies parasites inhérentes à l'appareillage.

II.2 - Modes internes

a) Ion FSO_3^-

L'ensemble des données bibliographiques, associé à l'étude du spectre de la solution aqueuse où l'ion FSO_3^- peut être considéré comme isolé, nous ont servi de base dans notre attribution.

Etude en solution aqueuse (Fig. I.4)

Domaine des vibrations S-F :

Le premier groupe de raies, dépolarisé, à 417 et 439 cm^{-1} correspond sans nul doute à la raie d'espèce E, soit ν_6 (E). Cet éclatement montre que l'ion FSO_3^- n'est pas parfaitement pyramidal en solution saturée et que nous pouvons supposer une symétrie plus basse que C_{3v} pour cet ion à l'état isolé.

La vibration d'élongation symétrique de la liaison S-F correspond à la raie unique et fortement polarisée à 784 cm^{-1} soit ν_2 (A_1).

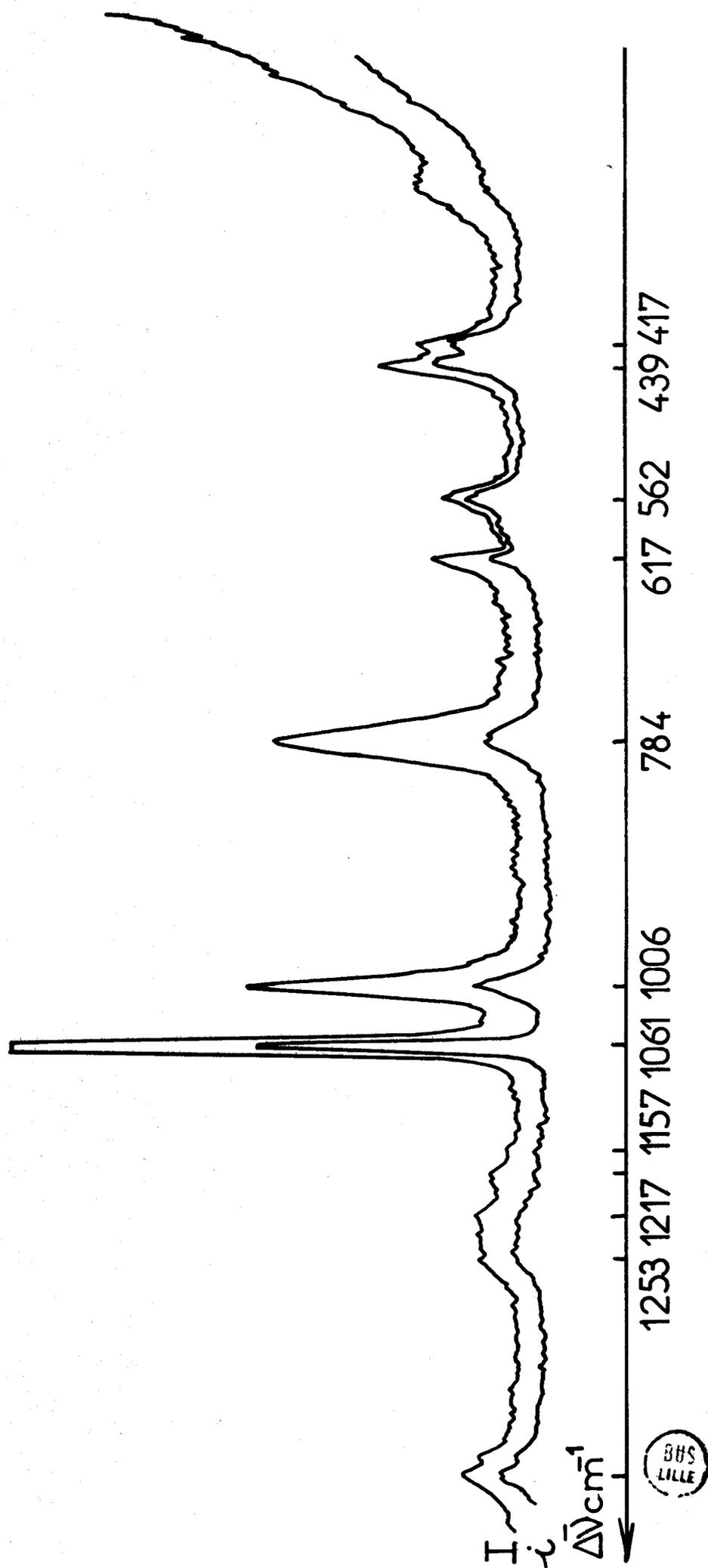


Fig: I-4 Spectre Raman de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$ en solution saturée dans l'eau

Domaine des vibrations S-O :

La raie située à 562 cm^{-1} , très intense en spectroscopie Raman et polarisée, est attribuée à la vibration de déformation symétrique ν_3 d'espèce (A_1).

Nous attribuons à la vibration de déformation asymétrique ν_5 d'espèce (E) le domaine de fréquences compris entre 580 et 620 cm^{-1} , les raies correspondantes étant dépolarisées.

Il reste à discuter des fréquences de valence de la liaison S-O. La raie à 1061 cm^{-1} extrêmement intense est fortement polarisée. Nous l'attribuons en conséquence à la vibration d'élongation symétrique soit ν_1 (A_1).

La bande comprise entre 1217 et 1253 cm^{-1} , d'intensité faible et dépolarisée correspond à la vibration d'élongation asymétrique de S-O soit ν_4 (E).

L'étude de notre composé à l'état solide corrobore nos attributions (Tableau I.5) (Fig. I.5 à I.8).

Nous vérifions en effet qu'à -156°C , la raie correspondant à la vibration de fréquence ν_6 (E) éclate en trois composantes à 395 , 409 et 417 cm^{-1} , la quatrième raie attendue selon le dénombrement n'étant toutefois pas observée sur nos enregistrements.

A cette même température, la vibration ν_2 (A_1) présente le dédoublement prévu.

Il en est de même pour la vibration ν_3 (A_1) qui éclate en deux raies à 564 et 570 cm^{-1} .

La raie correspondant à la vibration de déformation asymétrique ν_5 (E) présente déjà une structure fine à -68°C . et à -156°C , nous obtenons les quatre composantes A_g , B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} de 576 à 598 cm^{-1} .

Aiguilles température am- biante.	Aiguilles - 68°C	Aiguilles - 156°C	Spectre Infrarouge: Aiguilles	Cristal à deux directions pri- vilégiées (M) T° ambiante.	Spectre Raman de NH ₄ SO ₃ F en solu- tion saturée dans l'eau	Attribution
405	406	{ 395 409 417 }	405	(*) { 412 436 } (**) { 411 415 435 }	{ 417 m 439 mF } dP	ν_6 (E)
567	{ 563 567 }	{ 564 570 }	565	558 559	562 F P	ν_3 (A ₁)
584	{ 581 596 }	{ 576 579 596 598 }	{ 580 600 }	{ 574 ep. f { 577 615 } 616 }	{ bande 617 }	ν_5 (E)
742	{ 741 747 }	{ 754 774 }	740	{ 665 682 }	784 P	ν_2 (A ₁)
1074	1074	{ 1038 1074 }	1070	{ 776 995 1009 1056 }	{ 1006 1061 }	ν_1 (A ₁)
1282 bande	{ 1252 1312 }	{ 1141 1252 1312 }	1260 bande	{ 1148 1196 1250 } { 1243 1250 }	{ 1157 1181 bande dP 1217 1253 }	ν_4 (E)



TABLEAU I.5 - Fig. I.4 à I.8

* : fentes 4 cm⁻¹ ** : fentes 2 cm⁻¹ ep. : épaulement

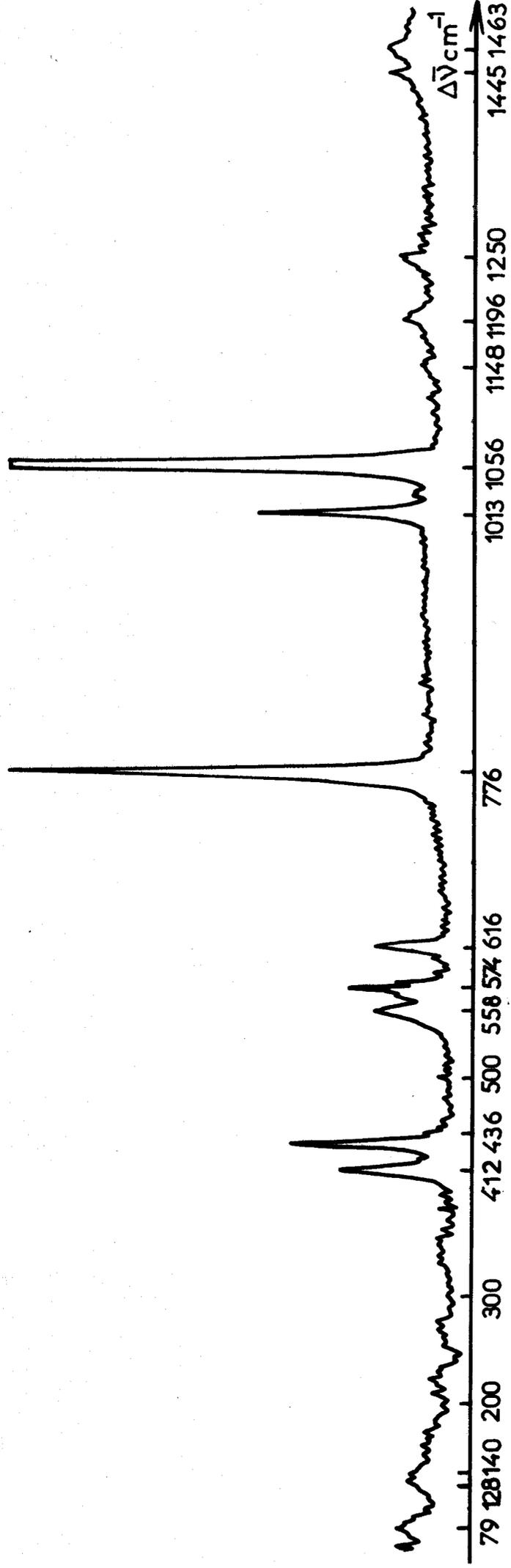


Fig: I-5 Spectre Raman de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$ (M)



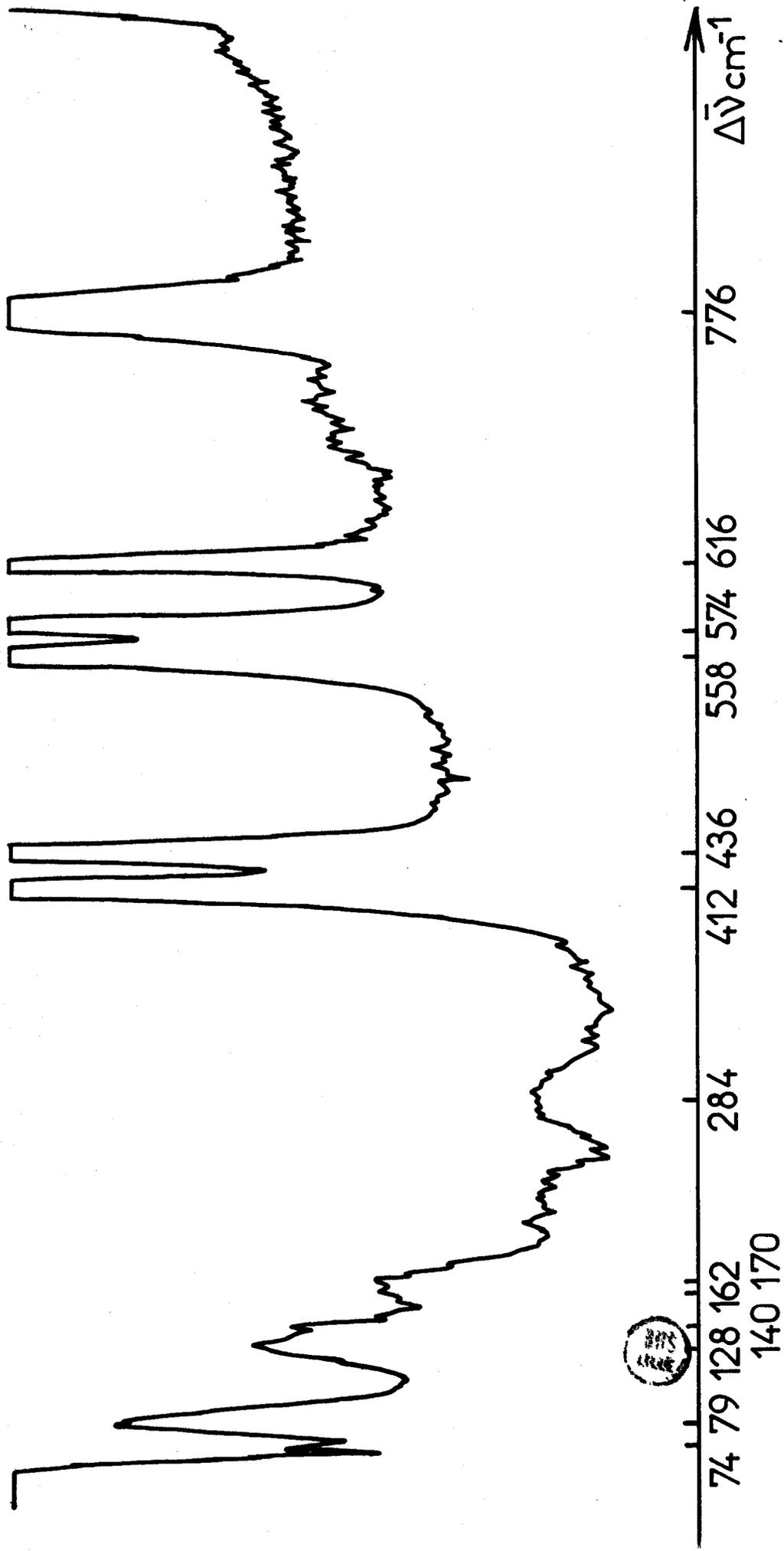


Fig: I-6 Spectre Raman de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$ (M)

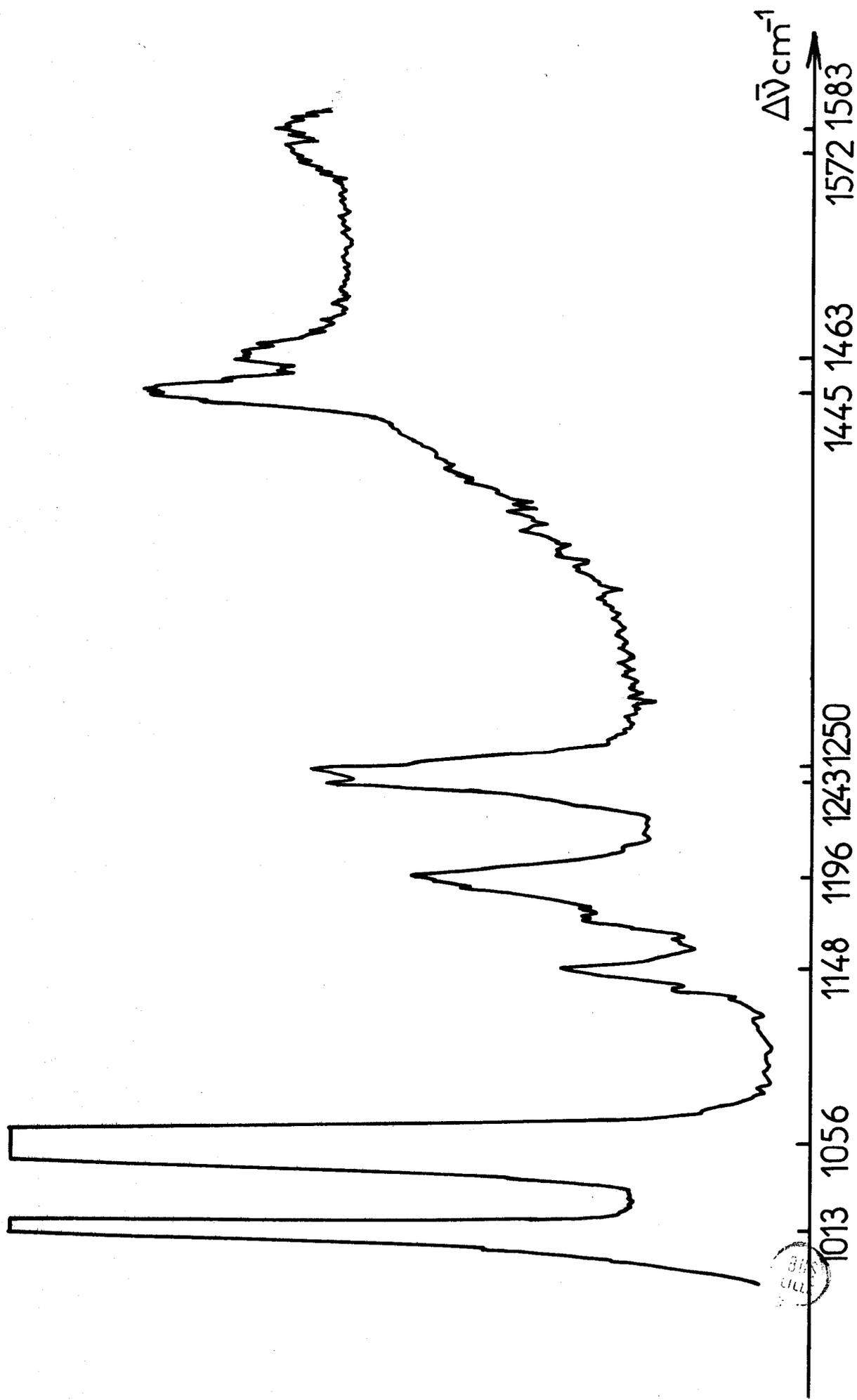
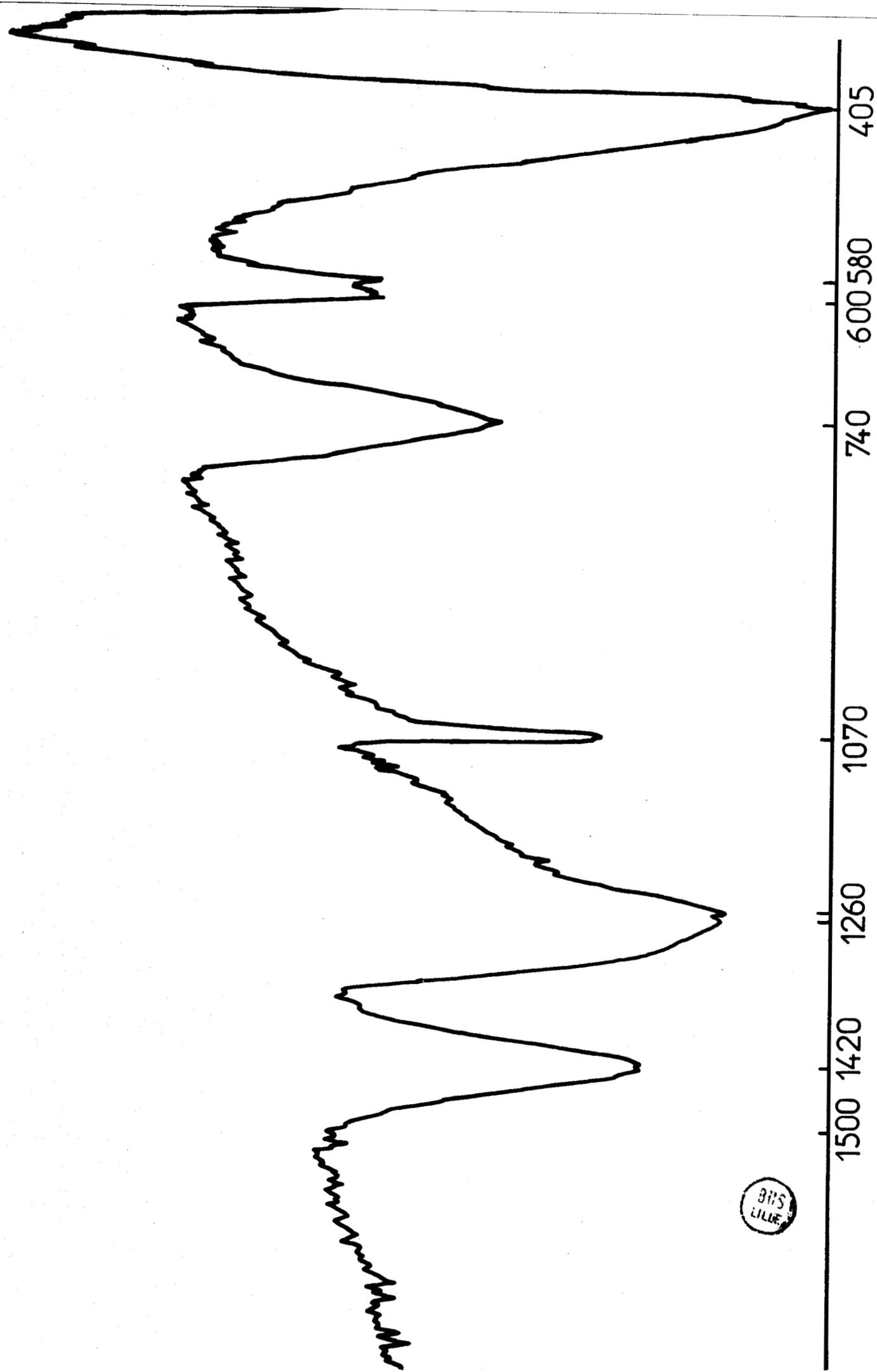


Fig: I-7 Spectre Raman de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}(\text{M})$



BVS
LILLE

Fig: I-8 Spectre Infra Rouge de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$ (aiguilles)

A -68°C seulement, l'affinement est très net pour la bande correspondant à la vibration ν_6 (E) qui éclate en deux raies à 1252 et 1312 cm^{-1} .

Quant au domaine correspondant à la vibration d'élongation symétrique de la liaison S-O, nous observons sur nos enregistrements à température ambiante et à froid, deux raies bien distinctes. Or, d'après l'étude radiocristallographique où apparaît l'existence d'une liaison hydrogène N-H---O, l'oxygène engagé est différent des deux autres puisqu'il est relié à la fois à l'hydrogène et au soufre. Il est possible d'envisager une autre vibration d'élongation symétrique pour cette liaison particulière. D'autant plus que la raie correspondante est polarisée en solution saturée de la même manière que la raie provenant de la vibration d'élongation symétrique la plus intense. Pour des solutions de l'ordre de M/10, cette raie disparaît. On ne la retrouve également pas dans les spectres du sel alcalin molaire. On peut en déduire une probabilité non négligeable de l'existence de paire d'ions dans les solutions saturées en $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$.

Les intensités relatives correspondraient bien également à un oxygène lié sur les trois autres oxygènes de l'ion FSO_3^- .

L'existence de cette liaison hydrogène dont l'étude n'a été qu'abordée expliquerait également la présence des raies dans le domaine compris entre 1140 et 1196 cm^{-1} .

b) Ion NH_4^+

Le domaine des fréquences de cet ion est réparti comme suit :

Réf. (21)	Fréquences (cm^{-1})		Attribution
	(22)	(23)	
3040	3033	3250	ν_1 (A_1) élongation NH
1680	1685	1700	ν_2 (E) déformation angulaire HNH
3145	3134	3350	ν_3 (F_2) élongation asymétrique NH
1400	1397	1400	ν_4 (F_2) déformation angulaire HNH

Les résultats de nos spectres, bien résolus dans les conditions habituelles, sont reportés dans le tableau I.6.

Spectre Raman de NH ₄ SO ₃ F en solution saturée dans l'eau T° ambiante	Spectre Raman de NH ₄ SO ₃ F Echantillon M	Spectre I.R	Notre attribution
	(a) (b)		
m { 1441 1457	{ 1422 1445 1463	1420	v ₄ (F ₂)
f 1578	1572 1583		v ₂ (E)
		1710	
		2315	
		2380 ep	
mF 2843	2824 $\begin{cases} \nearrow 2826 \\ \searrow 2838 \end{cases}$		2v ₄ (esp. A ₁ +E+F ₁ +F ₂)
F 2957 P	2956		v ₁ (A ₁)
	3002 $\begin{cases} \nearrow 3000 \\ \searrow 3008 \end{cases}$		
f 3029 bande	3032 $\begin{cases} \nearrow 3033 \\ \searrow 3045 \end{cases}$		(v ₂ + v ₄) (espèce F ₂)
	3128	3125	v ₃ (F ₂)

TABLEAU I.6 - Fig. I.9 à I.12

a : fentes 4 cm⁻¹

b : fentes 2 cm⁻¹



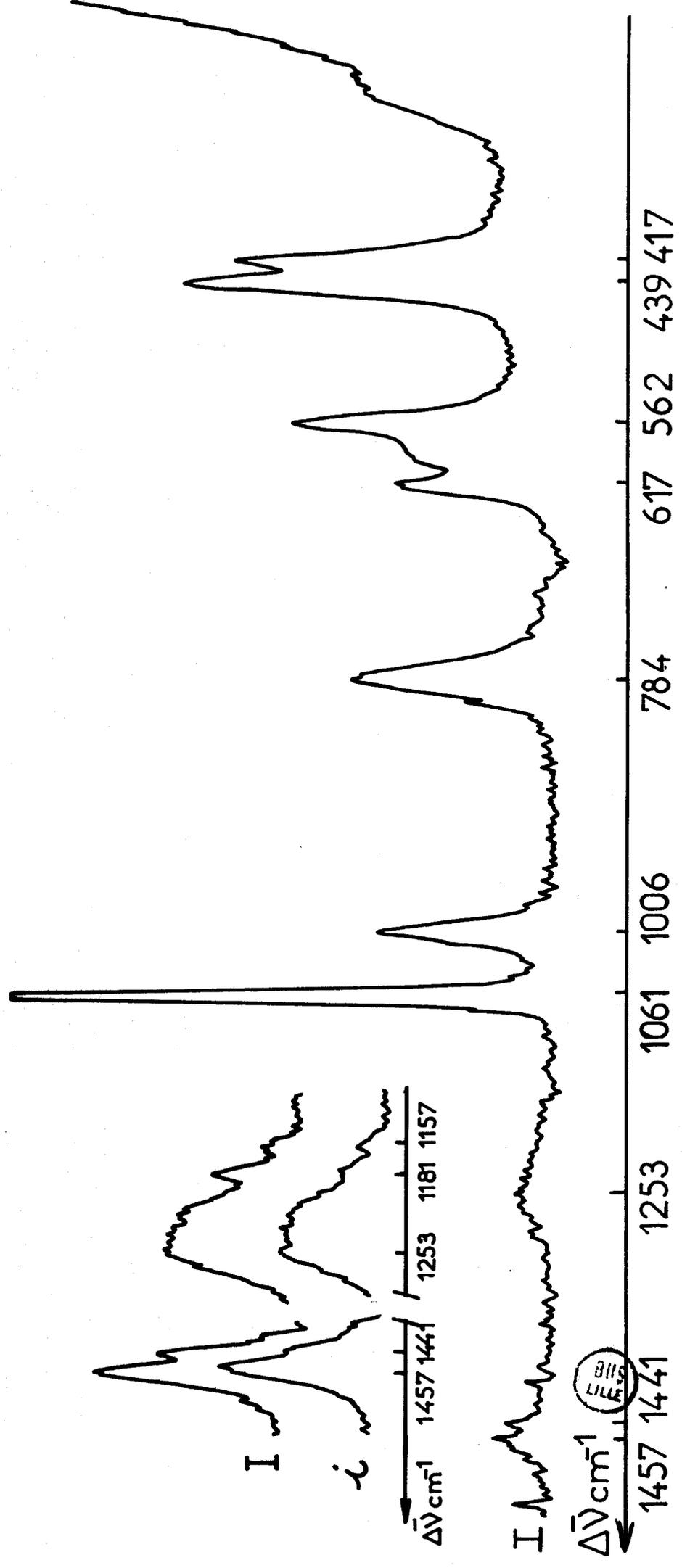


Fig:I-9 Spectre Raman de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$ en solution saturée dans l'eau

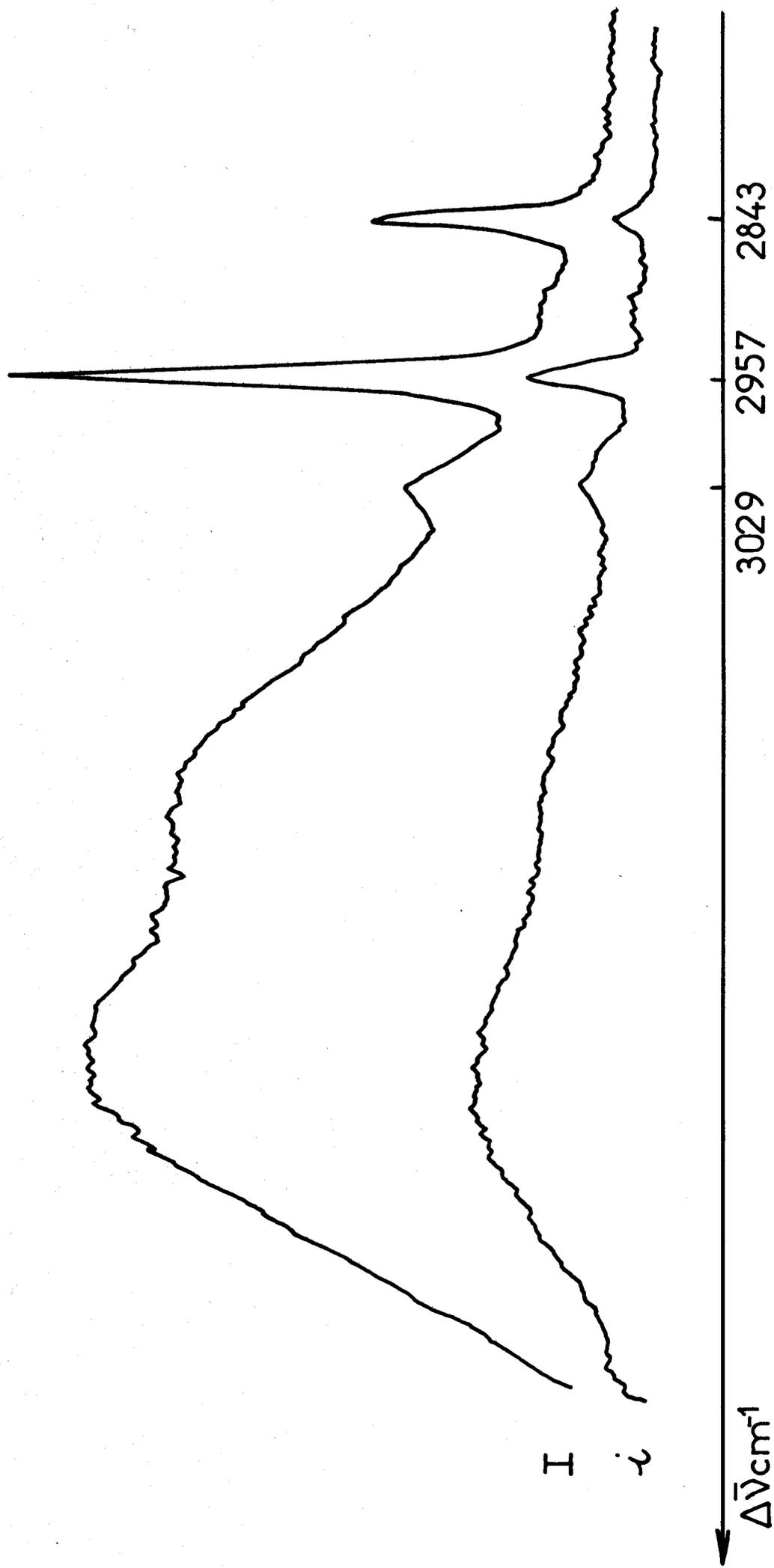


Fig.I-10 Spectre Raman de $\text{N H}_4\text{SO}_3\text{F}$ en solution saturée dans l'eau

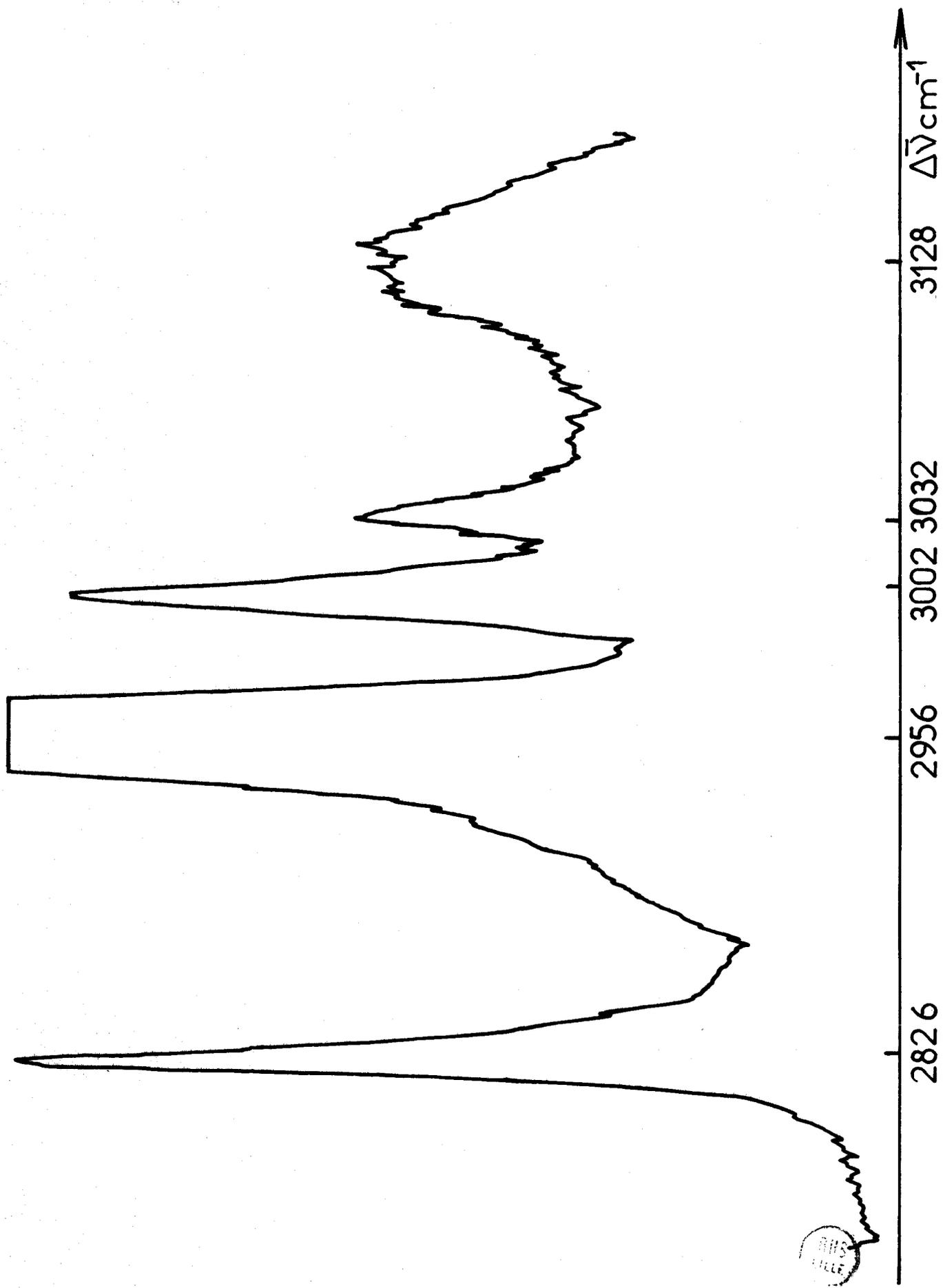


Fig: I-11 Spectre Raman de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}(\text{M})$

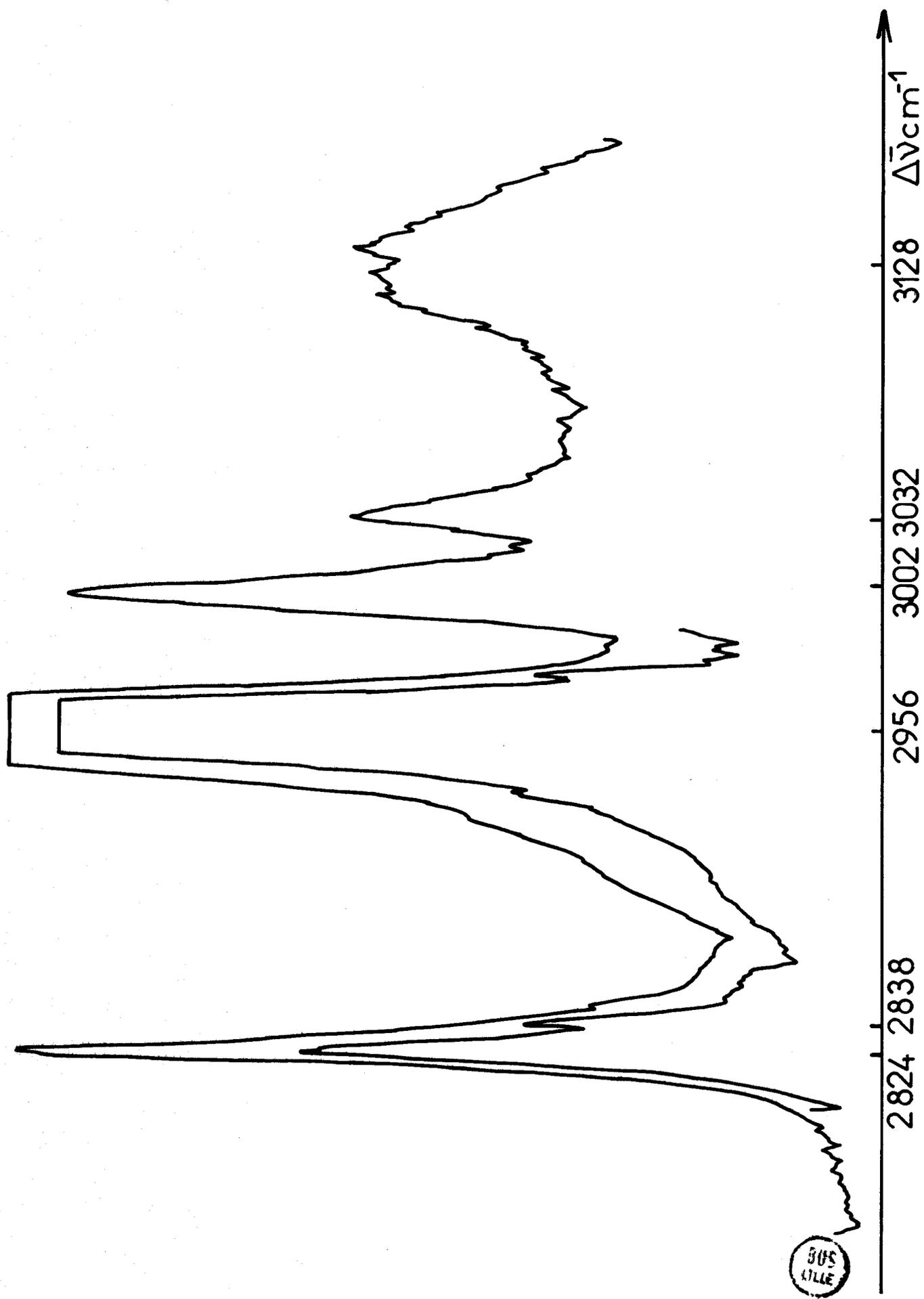


Fig: I-12 Spectre Raman de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F} (\text{M})$

Le premier groupe de raies au voisinage de $1400-1450\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de déformation angulaire ν_4 (F_2) (Fig. I.9). La seconde vibration d'espèce F_2 , soit ν_3 (F_2) est masquée par la bande de l'eau sur les enregistrements de nos spectres en solution saturée. Nous n'observons ce mode de vibration qu'à l'état cristallin sous forme d'une bande centrée à 3128 cm^{-1} en Raman et qui suppose un autre éclatement non résolu correspondant bien à une vibration de cette espèce (Fig. I.10 et I.11). Le spectre infrarouge indique une bande centrée à 3125 cm^{-1} confirmant notre attribution.

La vibration d'espèce E se situe de 1590 à 1637 cm^{-1} en solution. Une bande de l'eau pouvant se trouver également dans cette zone, nous avons vérifié sur notre échantillon solide la présence de cette même bande de 1572 à 1600 cm^{-1} . (Fig. I.7).

Enfin, la vibration ν_1 (A_1) correspond pour notre échantillon à la raie intense de fréquence 2957 cm^{-1} , polarisée en solution.

Remarquons que l'ensemble des valeurs des quatre fréquences fondamentales est nettement inférieur aux données bibliographiques se rapportant à un ion NH_4^+ isolé, donc dans une configuration tétraédrique parfaite. L'hypothèse d'un ion lié se précise davantage par les remarques suivantes :

Plusieurs raies ne sont pas attribuées. Or, par comparaison avec les travaux de THOMPSON (24) sur un ion NH_4^+ lié par l'intermédiaire d'un hydrogène, deux bandes supplémentaires d'intensité moyenne à forte se produisent dans la région des fréquences d'élongation de N-H du spectre Raman. L'une de ces bandes au voisinage de 3000 cm^{-1} a été décrite par WADDINGTON (25) comme provenant de l'interaction ($\nu_2 + \nu_4$) dans la résonance de Fermi avec ν_3 abaissée par liaison hydrogène. Cette bande se situe pour nous à 3029 cm^{-1} en solution dans l'eau. Elle éclate en deux composantes à 3002 et 3032 cm^{-1} à l'état solide et à meilleure résolution encore, à 3000 et 3008 cm^{-1} d'une part, 3033 et 3045 cm^{-1} d'autre part.

Ces éclatements sont tout à fait compatibles avec notre hypothèse d'un tétraèdre déformé. Les éclatements de la ν_4 (F_2) et de la ν_3 (F_2) en étaient déjà l'indication (26). La seconde bande supplémentaire à 2826 cm^{-1} à l'état solide et dont l'éclatement fait apparaître deux raies à 2824 cm^{-1} et 2838 cm^{-1} , pourrait être attribuable à $2 \nu_4$. L'intensité anormalement élevée de cette raie de fréquence $2 \nu_4$ et le léger glissement en fréquence suggèrent que nous sommes en présence d'une résonance de Fermi entre ν_1 et $2 \nu_4$. Cette hypothèse avait déjà été admise et vérifiée par M. SCHWARTZ et C.H. WANG (27).

Enfin, nous avons fait une deuxième remarque : en infrarouge, nous trouvons une bande à 1710 cm^{-1} que HORNIG (28) et WADDINGTON (25) prennent comme indication d'un ion NH_4^+ non en libre rotation. Il apparaît de l'ensemble de nos résultats un parfait accord entre l'étude en radiocristallographie et la spectroscopie, concluant à une association interionique NH_4^+ , FSO_3^- .

B - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU FLUOROSULFATE D'ACETIDIUM

L'étude par rayons X de KVICK et de ses collaborateurs (9) donne pour ce composé une structure cristalline monoclinique dans le groupe d'espace $P2_1/C$ avec 4 motifs par maille, soit C_{2h}^5 en notation de SCHOENFLIES. Les acides CH_3CO_2H et HSO_3F sont liés l'un à l'autre par l'intermédiaire de deux liaisons hydrogène et forment des chaînes infinies parallèles à l'axe b.

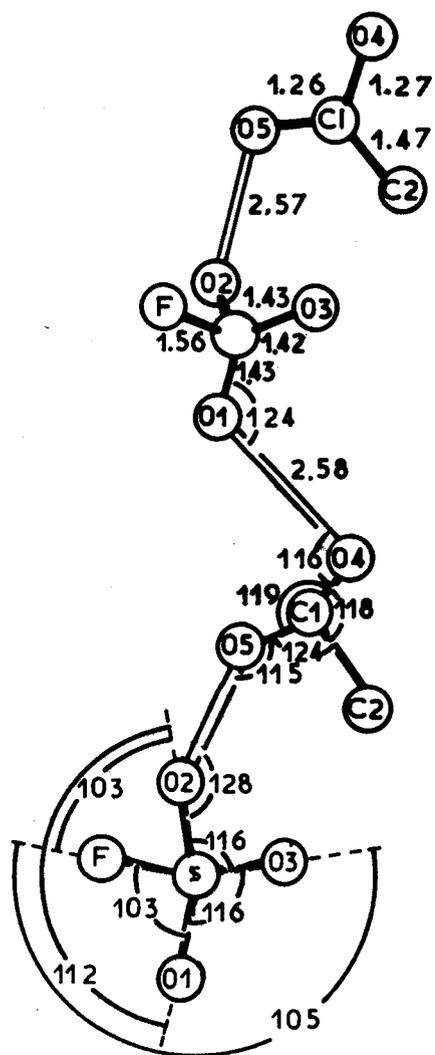


Fig: I-13 (a)

Extrait de la Revue : "Inorganic Chemistry"
Vol. 8, n° 12, 1969, p. 2775.

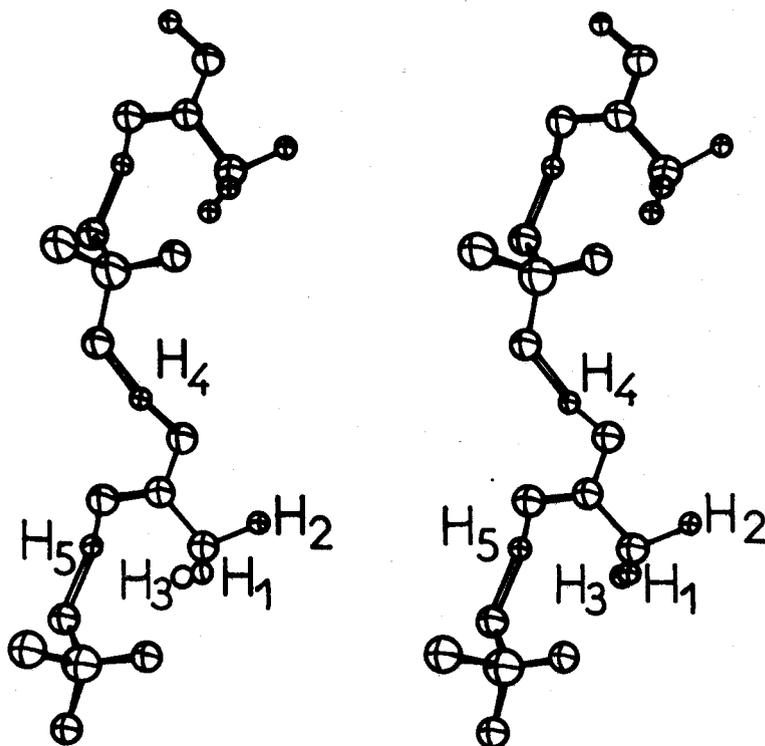


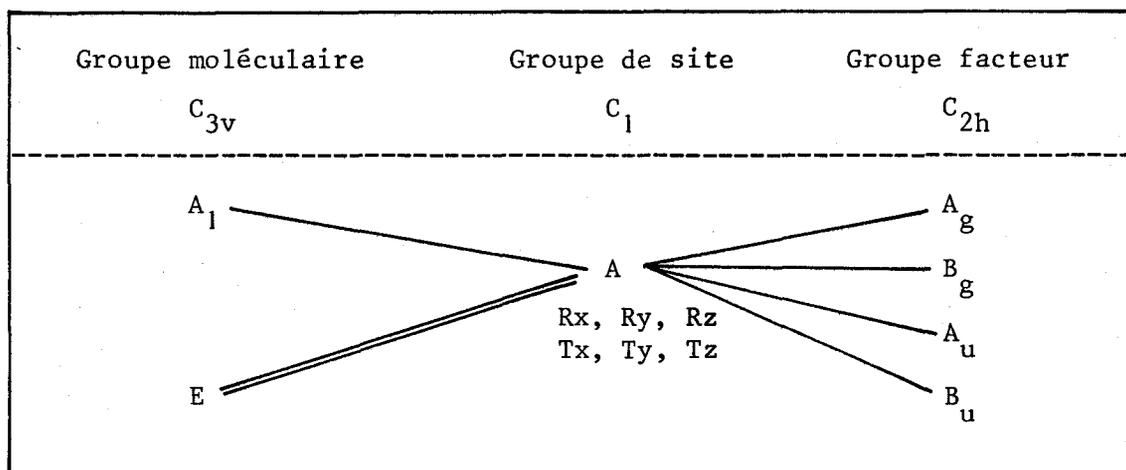
Fig: I-13b

Malgré l'existence de ces liaisons hydrogène relativement fortes, la structure ionique du fluorosulfate d'acétidinium nous a permis d'étudier séparément les ions FSO_3^- et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$ (29).

I - ETUDE THEORIQUE - DENOMBREMENT

I.1 - Ion FSO_3^-

Cet ion perturbé par les liaisons hydrogène passe de la symétrie C_{3v} correspondant à l'ion isolé à la symétrie C_1 à l'état cristallin. Rappelons que le groupe d'espace C_{2h}^5 auquel appartient le fluorosulfate d'acétidinium n'admet qu'un seul type de site C_1 , de multiplicité 4. La corrélation n'est alors possible qu'entre les groupes C_{2h} et C_1 d'une part, C_{3v} et C_1 d'autre part et nous pouvons écrire :



Le dénombrement initial en trois vibrations d'espèce A_1 et trois autres d'espèce E change donc par effet de site et effet de couplage.



c'est-à-dire que les six vibrations fondamentales de l'ion FSO_3^- doivent éclater en 18 vibrations actives en Raman d'espèces A_g et B_g et 18 actives en infrarouge d'espèces A_u et B_u .

1.2 - Ion $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$

Cet ion possède à l'état isolé la symétrie C_s avec deux possibilités suivant la position des deux groupements ponctuels OH par rapport au plan de symétrie σ de cet ion, plan déterminé par les deux atomes de carbone et un atome d'hydrogène du radical méthyl.

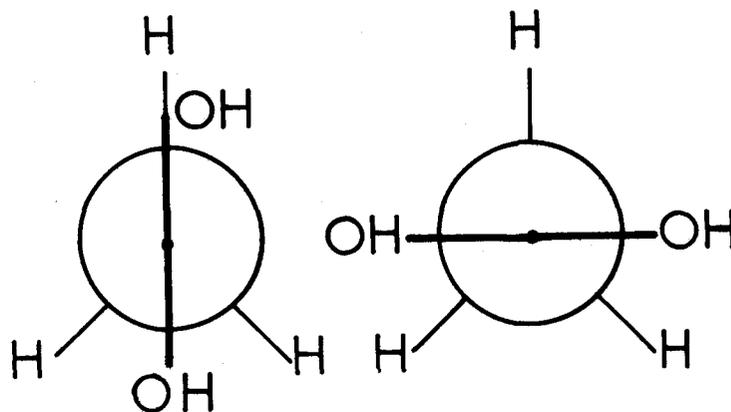


Fig: I 14

Representation des deux structures possibles.

Si les deux groupements OH sont situés dans le plan, le nombre total de modes normaux de vibrations de chaque espèce est :

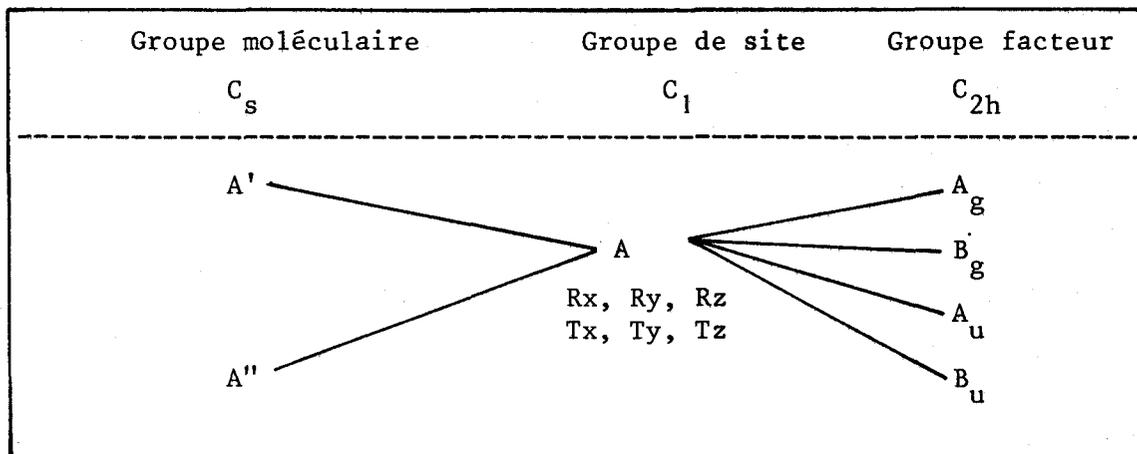
$$\begin{cases} N_{A'} = \frac{1}{2} (21 \times 1 \times 1) + (5 \times 1 \times 1) = 13 \\ N_{A''} = \frac{1}{2} (21 \times 1 \times 1) + (5 \times 1 \times (-1)) = 8 \end{cases}$$

Si ces deux groupements OH sont situés de part et d'autre du plan, nous obtenons cette fois :

$$\begin{cases} N_{A'} = 12 \\ N_{A''} = 9 \end{cases}$$

Dans les deux cas, nous obtenons 21 vibrations fondamentales. Seule, une étude en lumière polarisée sur l'ion isolé de symétrie C_s nous permettrait de discerner les vibrations d'espèce A' de celles d'espèce A'' .

Le tableau de corrélation se présente alors de la manière suivante :



En résumé, quelle que soit la position des groupements OH, les vibrations internes seront représentées par 21 vibrations d'espèce A_g et 21 d'espèce B_g actives en Raman, ainsi que 21 A_u et 21 B_u actives en infrarouge.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1 - Ion FSO_3^-

Bien que nos spectres (Fig. I.15 et suivantes) ne présentent pas autant de raies que prévu, nous avons pu attribuer celles correspondant aux vibrations internes suivant le tableau I.7 à partir des considérations suivantes faites domaine par domaine.

- *Domaine des vibrations S-F :*

Nous attribuons les fréquences à 412 et 416 cm^{-1} à la vibration ν_6 (E), le dédoublement correspondant à la levée de dégénérescence de l'espèce E.

La raie unique et très intense à 767 cm^{-1} est d'espèce A_1 soit ν_2 (A_1).

Une étude du taux de dépolarisation à l'état fondu aurait permis de corroborer cette attribution. Malheureusement dans cet état, cette étude s'avère difficile à cause de la décomposition rapide de notre échantillon. D'autre part, en solution dans l'acide acétique, le taux de liaison hydrogène est faible (voir annexe préparative), ce qui entraîne une faible polymérisation.

- *Domaine des vibrations du groupement SO_3*

Les fréquences du domaine compris entre 570 et 600 cm^{-1} sont relatives aux vibrations de déformation de SO_3 . Nous attribuons la vibration E, de fréquence ν_5 aux bandes situées à 577, 588 cm^{-1} , 610

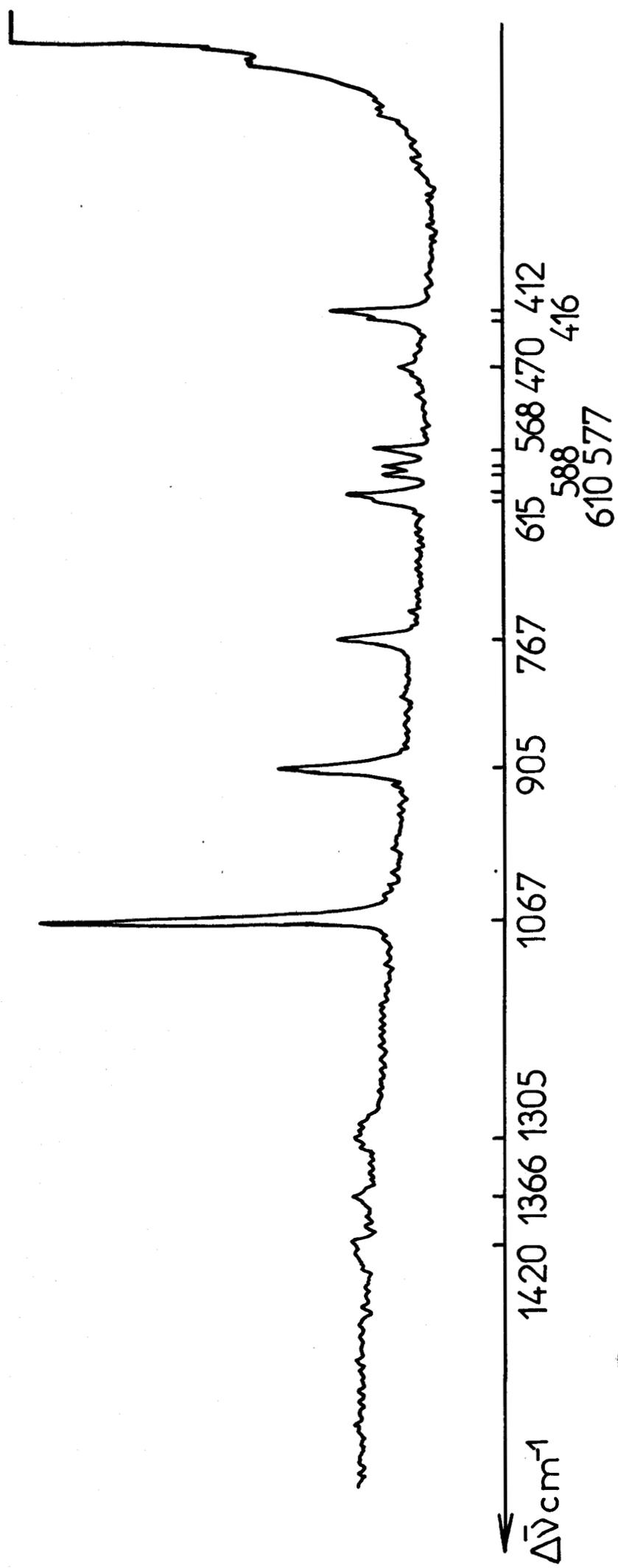


Fig:I-15 Spectre Raman du fluorosulfate d'Acetidinium

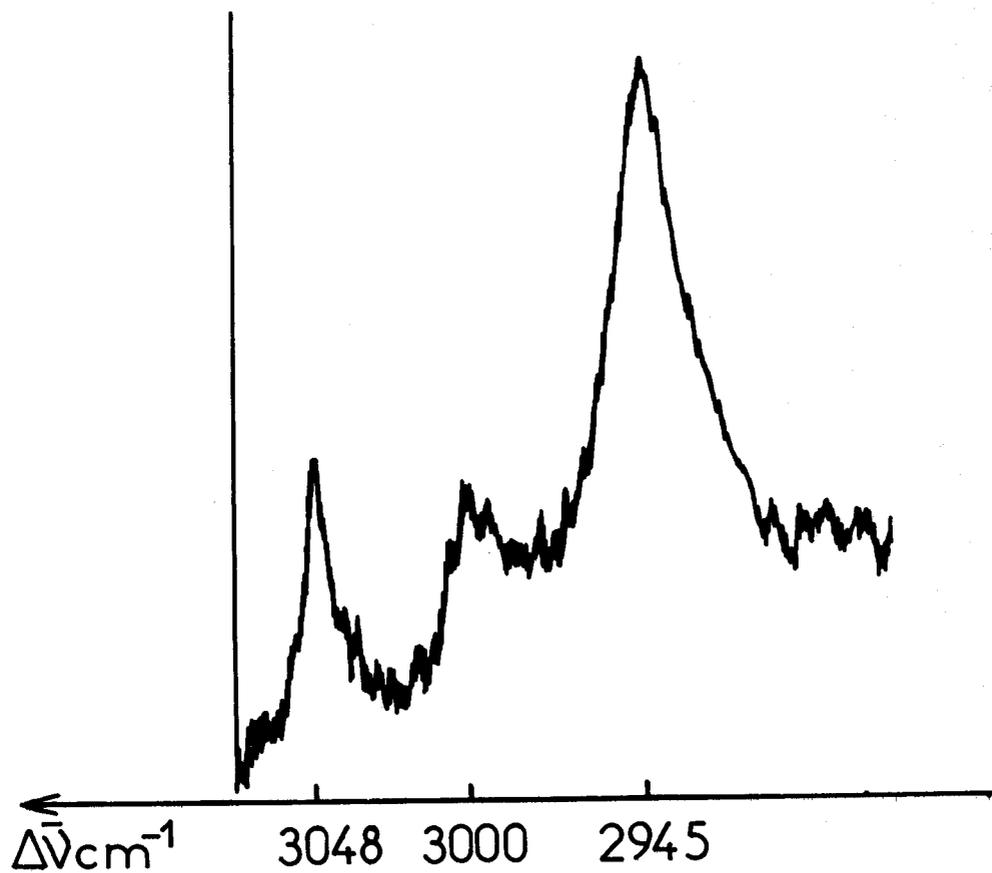


Fig:I -16 Spectre Raman du fluorosulfate
d'Acetidinium



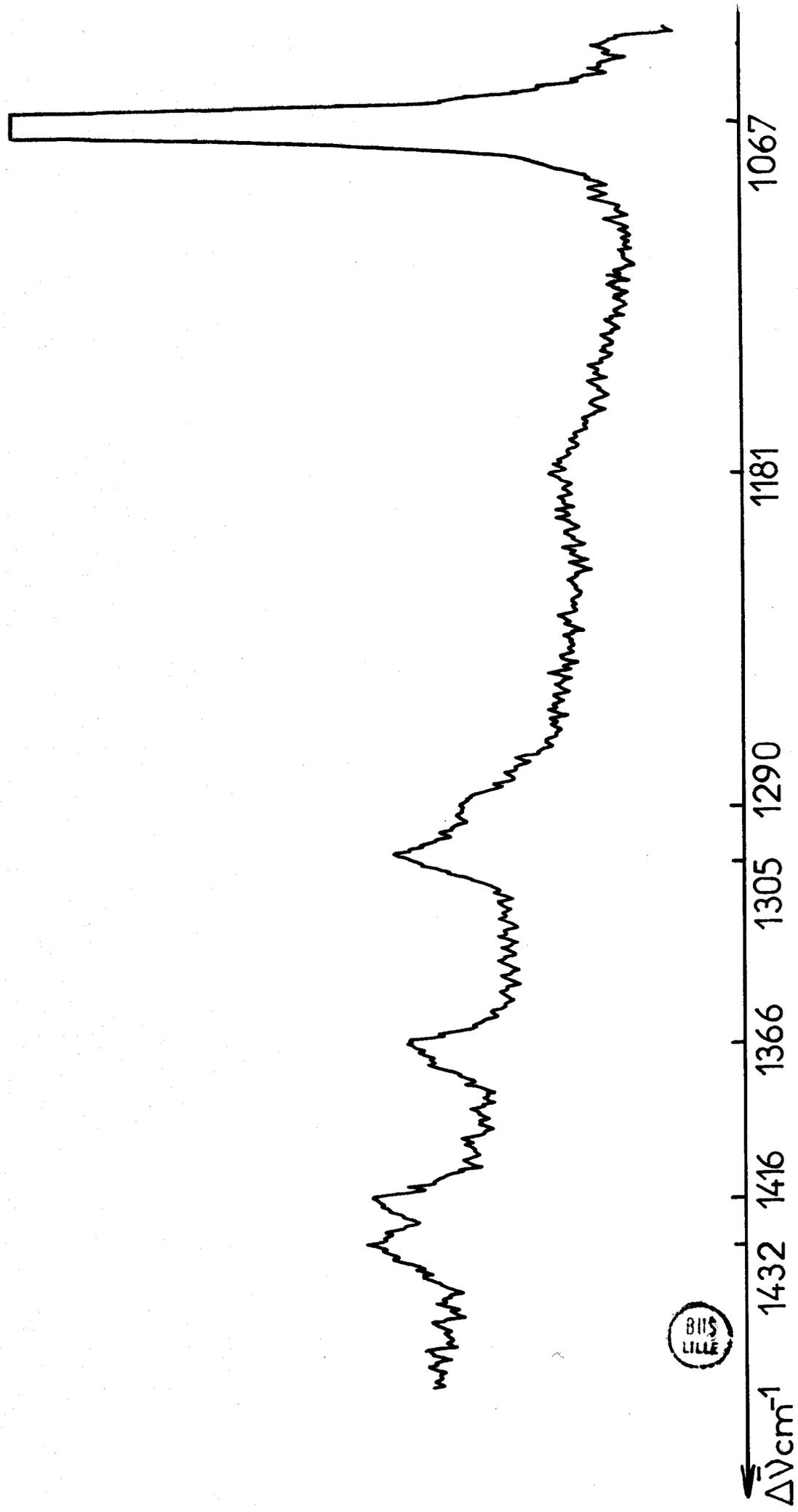


Fig: I-17 Spectre Raman du fluorosulfate d'Acetidinium

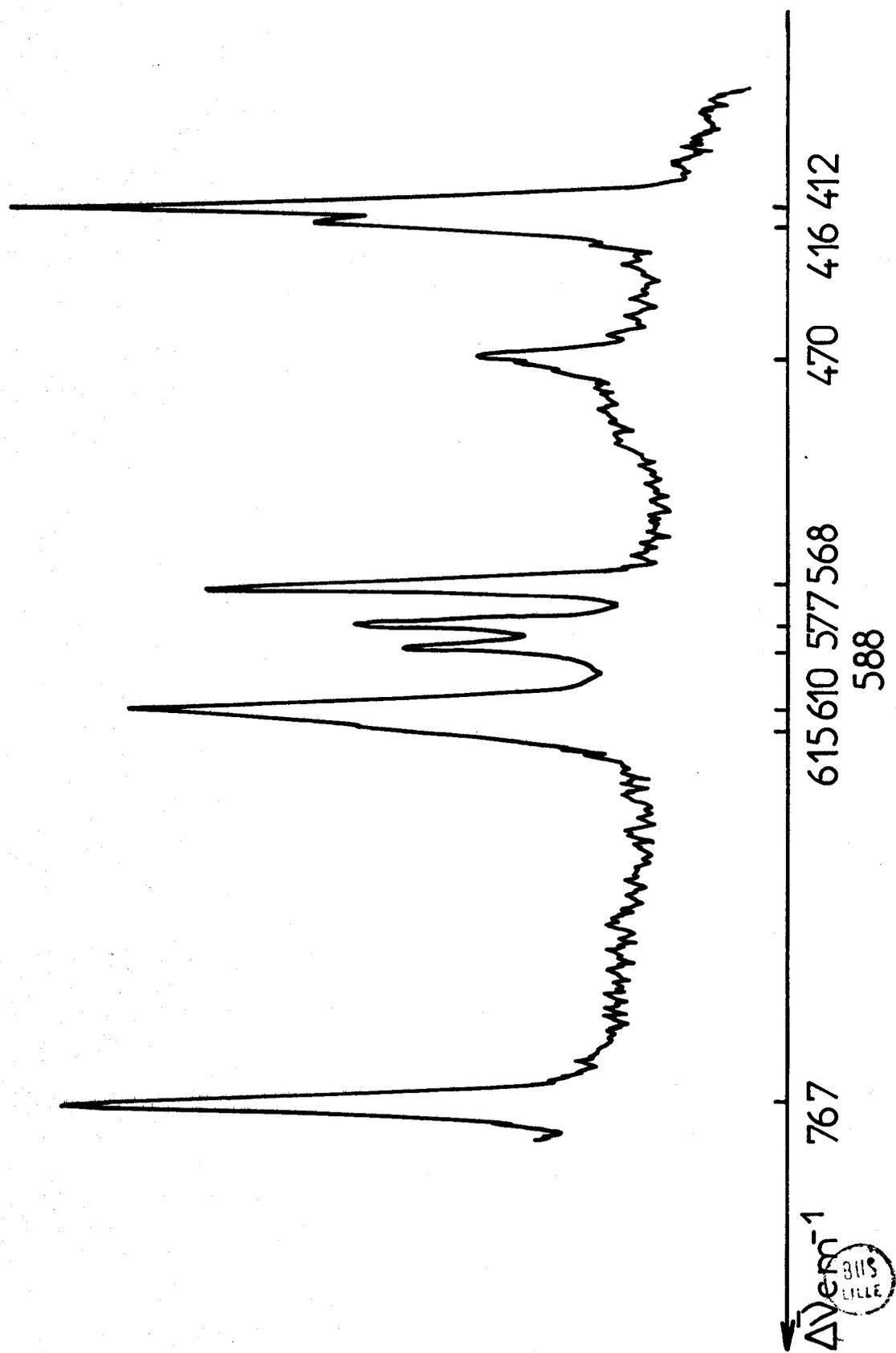


Fig: I-18 Spectre Raman du fluorosulfate d'Acetidinium

RAMAN	INFRAROUGE	FSO_3^-	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$
3048 (1)			ν'_s (CH_3)
3000 (0)			ν_{as} (CH_3)
2945 (2)	2950 bande		ν_s (CH_3)
	2450 bande		ν (O-H)
	1850 bande		ν (O-H)
	1620 ep. f	$(\nu_1 + \nu_3)$	
	1550 m		ν (C-O)
1432 (1)			δ'_s (CH_3)
1416 (1)	1420 Tf		δ_{as} (CH_3)
1366 (1)	1370 Tf		δ_s (CH_3)
1305 (1)	1320 large bande	ν_4 (E)	
1290 (1)			
1181 (0)	1200		
	1120		γ (O-H)
1067 (10)	1070 m		
	940 f	ν_1 sym S-O (A_1)	ρ (CH_3)
905 (3)	905 Tf		ν (C-C)
767 (2)	775 Tf	ν_2 sym S-F (A_1)	
{ 615 (1)	620		γ (C-C-O)
{ 610 (2)			
{ 588 (1)	590 ep		
{ 577 (1)	575 Tf	ν_5 (E)	
568 (2)	570 Tf	ν_3 (A_1)	
470 (1)	470 Tf		δ (C-C-O)
{ 416 (1)	415 Tf	ν_6 (E)	
{ 412 (3)			
137 (0)			
131 (0)			ν_s (OHO)



TABLEAU I.7

et 615 cm^{-1} , illustrant le dédoublement de l'espèce E en $2 A_g$ et $2 B_g$.

La raie située à 568 cm^{-1} , unique, correspond à la vibration de fréquence ν_3 , d'espèce A_1 .

Nous attribuons à la vibration de valence symétrique, la fréquence $\nu_1 (A_1)$ à 1067 cm^{-1} .

Les bandes situées dans le massif $1260-1320 \text{ cm}^{-1}$ correspondent à la vibration $\nu_4 (E)$ qui devrait se dédoubler en $2 A_g$ et $2 B_g$. Nous n'avons pu mettre en évidence que deux raies parmi les quatre attendues à 1290 et 1305 cm^{-1} . En infrarouge, le léger épaulement à 1620 cm^{-1} peut être attribué à une raie de combinaison de FSO_3^- . (30).

II.2 - Ion $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$

Pour l'attribution des fréquences observées, nous nous sommes appuyés sur les données bibliographiques de FENEANT (31) et HAURIE-NOVAK (32) qui ont étudié l'acide acétique et plus particulièrement son dimère cyclique, sur les résultats de CASADEVALL (33) et de JONSSON (34) concernant le sulfate d'acétidinium, ainsi que sur ceux de B. BRASME (35) et de GILLESPIE (36), lors de leurs travaux sur des solutions d'acide chlorosulfurique dans l'acide acétique.

Ceci nous a permis de proposer l'attribution figurant dans le tableau I. Une proposition d'attribution des liaisons hydrogène bien que n'étant pas l'objet de notre étude, est donnée également dans le tableau à partir des données bibliographiques et de remarques que nous avons faites dans un autre travail (29).

Il semble que le fluorosulfate d'acétidinium n'existe qu'à l'état solide. Dans l'étude spectroscopique, nous avons noté en particulier la disparition de la raie correspondant à la liaison C=O à 1665 cm^{-1} dans le solide. Cette raie réapparaît par contre à la fusion

lorsque l'on fait dans cette zone le spectre infrarouge au-dessus de 60°C. A la recristallisation du produit, elle disparaît à nouveau tandis que la raie à 1550 cm^{-1} se trouve renforcée. Nous pensons que cette dernière valeur correspond à la fréquence des liaisons C-O. Ceci est en accord avec la conclusion de KVICK (9) concernant les distances C-O qui sont égales à 1.273 et 1.261 Å. Ces distances correspondent à une valeur comprise entre celles d'une simple et d'une double liaison C-O dont les fréquences se situent respectivement dans les régions 1200-1300 et 1600-1800 cm^{-1} .

-00000-

C - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU SOLVATE HSO_3F , NaSO_3F

L'étude en diffraction X a montré que la liaison hydrogène dans ces deux composés étudiés précédemment ne se fait que par les atomes d'oxygène et serait responsable d'une structure partiellement ordonnée pour $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$ et totalement ordonnée pour AcOH_2 , FSO_3^- . Nous rappelons que l'on a montré pour le sel de potassium une structure désordonnée (11).

Il est bien connu (2) (4) (37) que la $\nu_{\text{S-F}}$ varie beaucoup suivant le partenaire associé. AUBKE (38) relie également ces glissements à la multiplicité des atomes d'oxygène engagés dans la liaison multidentée (6) (38). Or, nous remarquons que $\nu_{\text{S-F}}$ pour $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$ et $\text{AcOH}_2\text{FSO}_3$ ont des valeurs proches de 770 cm^{-1} alors que pour le

dimère cyclique de HSO_3F présentant deux liaisons hydrogène, $\nu_{\text{S-F}}$ se trouve à 845 cm^{-1} . Nous notons de même des glissements de fréquences pour les valeurs correspondantes de la fréquence d'élongation symétrique de S-O. Pour mieux préciser les rapports entre nombre d'oxygènes liés, partenaires associés et glissement de fréquences, nous avons repris l'étude d'un composé comportant à la fois les cations H^+ et Na^+ et dans lequel les trois oxygènes seraient liés. Il s'agit du solvate NaSO_3F , HSO_3F (14).

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les spectres Raman du solvate cristallisé ont été enregistrés à température ambiante et à froid, ainsi que ceux des solutions de NaSO_3F dans HSO_3F et du solvate fondu à 100°C .

Les figures I.19 et I.20 représentent les spectres Raman du solvate à température ambiante et à froid.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau I.8 en regard des valeurs des fréquences infrarouges.

II - DISCUSSION

A partir des résultats expérimentaux, une remarque peut nous permettre de supposer une structure plus probable que d'autres pour ce solvate.

Nous observons un faible nombre de raies qui ne correspond ni à celles de l'acide fluorosulfurique, ni à celles du fluorosulfate de sodium.

Ceci nous conduit à admettre une structure formée de deux groupements FSO_3^- identiques reliés par une liaison hydrogène. Trois possibilités peuvent alors être envisagées pour cette forme de liaison : soit entre atomes d'oxygène, soit par l'intermédiaire d'atomes de fluor

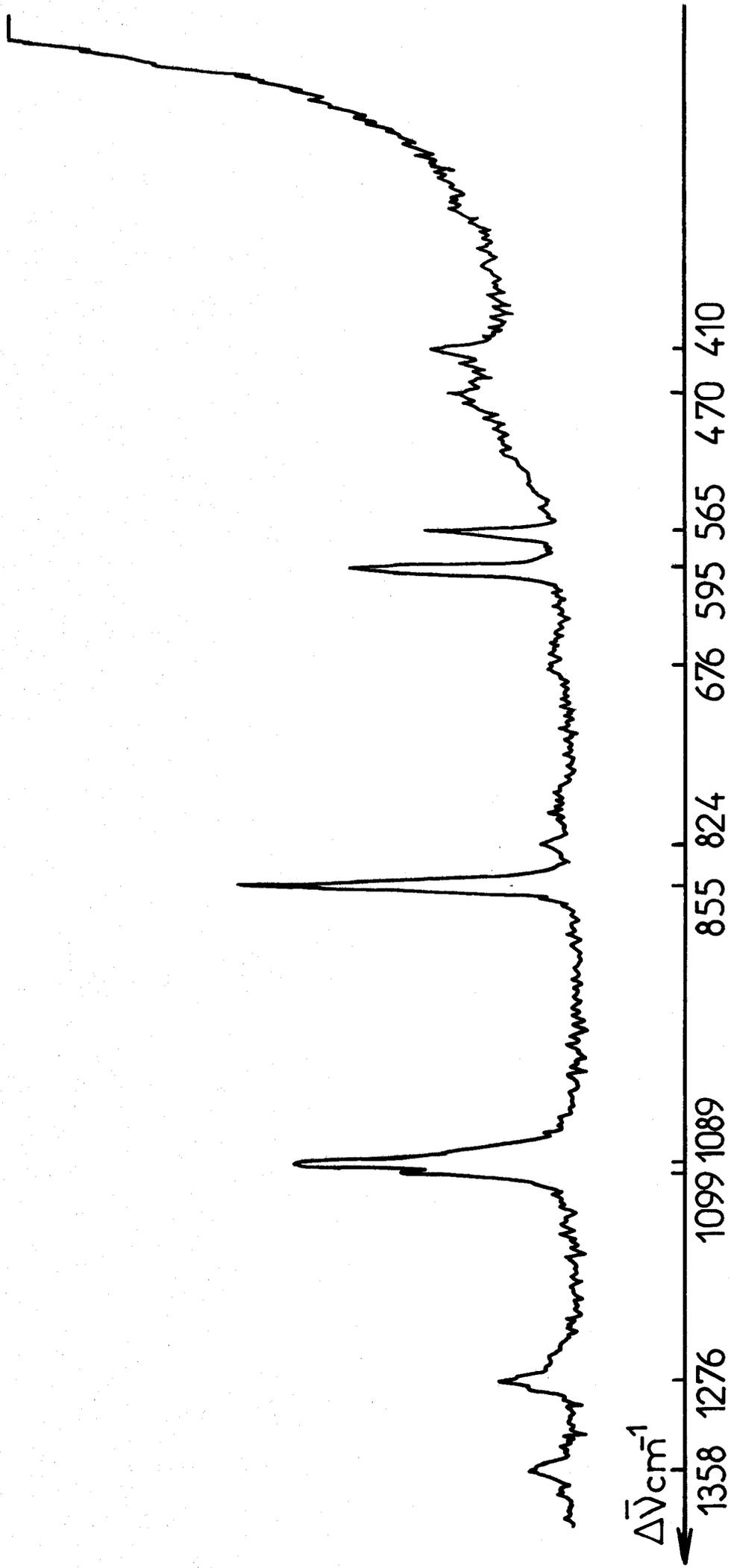


Fig: I-19 Spectre Raman du solvate $\text{NaSO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{SO}_3\text{F}$
à température ambiante

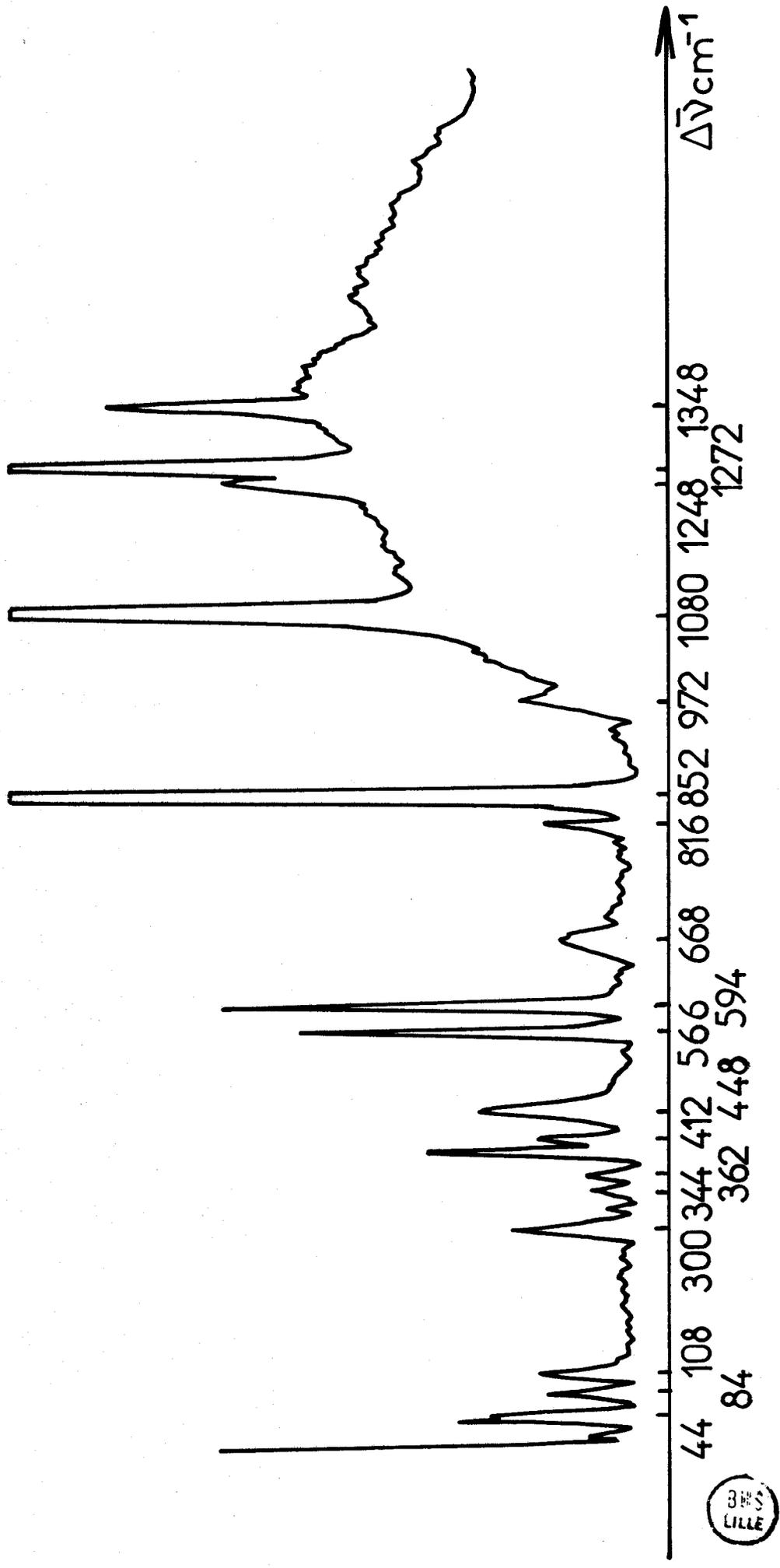


Fig: I-20 Spectre Raman du solvate $\text{NaSO}_3\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ à -100°C

SPECTRES RAMAN		SPECTRE	ATTRIBUTION
T° ambiante	à froid	INFRAROUGE	
	24		
	30		
	44		
	52		
	84		
	108		
	300		
	344		
	362		
410	{ 400		v ₆ (E)
	412		
	448		
470			
565	566 F	570 F	v ₃ (A ₁)
		590 F	v ₅ (E)
595	594 F		
{ 660	668 f		
{ 676			
	816	790 F	
824	852 F		v ₂ (A ₁)
855		900 ép.	
	972	970 F	
{ 1089	1080 F		
{ 1099			v ₁ (A ₁)
		1100 f	
{ 1255	{ 1248		
{ 1280	1272		v ₄ (E)
		1320 F	
	1348		
1358			



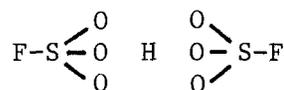
TABLEAU I.8

soit encore de manière mixte.

Nous pensons pouvoir éliminer cette dernière hypothèse. En effet, bien que GIGUERE et SAVOIE (39) l'envisagent dans la formulation de l'un des dimères de l'acide fluorosulfurique, nous n'avons pas ce type de structure dans les deux sels de HSO_3F étudiés précédemment.

Une autre donnée va nous permettre de choisir entre les deux possibilités de liaison : O-H-O et F-H-F. Dans l'ensemble des spectres Raman des fluorosulfates, nous notons que l'intensité de la raie aux environs de 1090 cm^{-1} $\nu_1 (A_1)$ a toujours une valeur très supérieure (de quatre à dix fois) à celle correspondant à la vibration d'élongation symétrique de la liaison S-F $\nu_2 (A_1)$. Or nous avons ici l'inverse. Nous avons déjà noté un début d'atténuation de l'intensité de la raie $\nu_1 (A_1)$ dans les spectres du fluorosulfate d'acétidinium. (Fig. I.15) Nous pensons que la forme de liaison O-H-O diminue la mobilité des liaisons S-O au profit de la liaison S-F et qu'elle est évidemment moins forte à l'état liquide qu'à l'état cristallin. Or, nos spectres Raman du solvate fondu et de la solution d'acide fluorosulfurique saturée en sel de sodium montrent précisément une intensité plus grande de la raie à 1089 cm^{-1} par rapport à celle située à 855 cm^{-1} , ce qui justifie notre choix de liaison hydrogène par l'intermédiaire des oxygènes.

Dans cette hypothèse, une structure symétrique du type ci-après pourrait être envisagée :



Remarquons que pour le sel $\text{C}_s^+ [\text{HNO}_3, \text{NO}_3]^-$, une proposition d'une liaison hydrogène à quatre centres a été très récemment suggérée (40).

Nous pensons que pour notre solvate, une liaison hydrogène à six centres rendrait compte de nos résultats expérimentaux. Seule une étude complète en diffraction X permettrait de confirmer une telle structure. A défaut, nous avons essayé de synthétiser d'autres composés comportant le même ion $[\text{HSO}_3\text{F}, \text{FSO}_3]^-$ dans le but de faire une étude comparative en spectroscopie.

Dans le tableau de solubilité dans l'acide fluorosulfurique des fluorosulfates alcalins, nous constatons que deux valeurs sont nettement plus élevées que les autres. Ce sont celles correspondant aux sels de Na et de Cs et nous avons pensé que ces valeurs pouvaient être imputables à l'existence d'un solvate pour le césium. Nous avons pu l'isoler (voir annexe) ; par contre, nous n'avons jamais pu mettre en évidence un tel solvate pour les sels de Li et de K.

Les spectres de ces deux solvates (Na et Cs) présentent les mêmes caractéristiques (Fig. I.21). Nos résultats concernant le sel de césium sont reportés dans le tableau ci-après :

SPECTRE RAMAN	ATTRIBUTION
252	modes de réseau
276	
409	ν_6 (E)
440 bande	
450	
567	ν_3 (A_1)
{ 584	ν_5 (E)
591	
798	ν_2 (A_1)
1065	ν_1 (A_1)
1243	ν_4 (E)
1364	

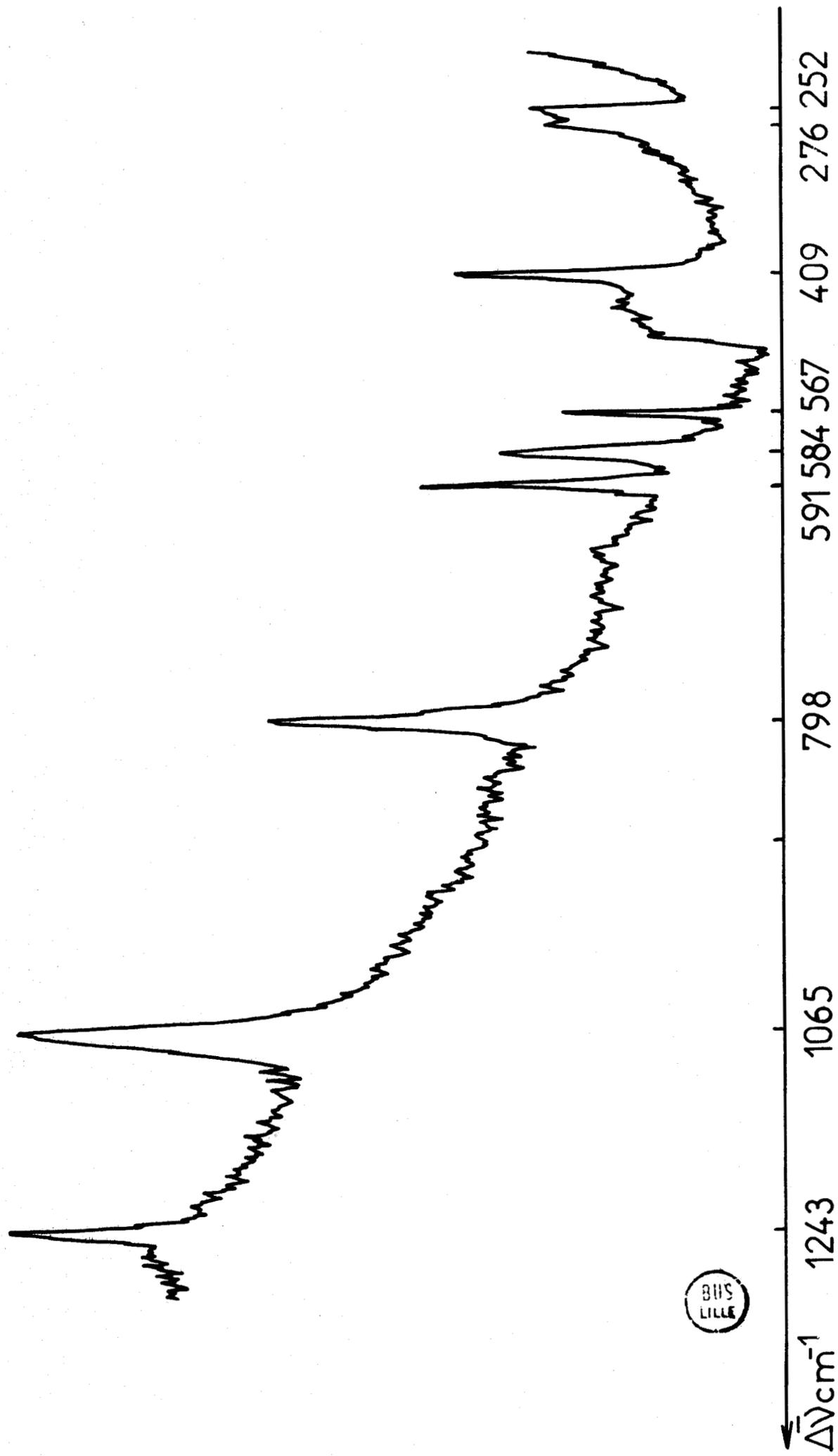


Fig: I-21 Spectre Raman du Fluorosulfate de Cesium solvaté

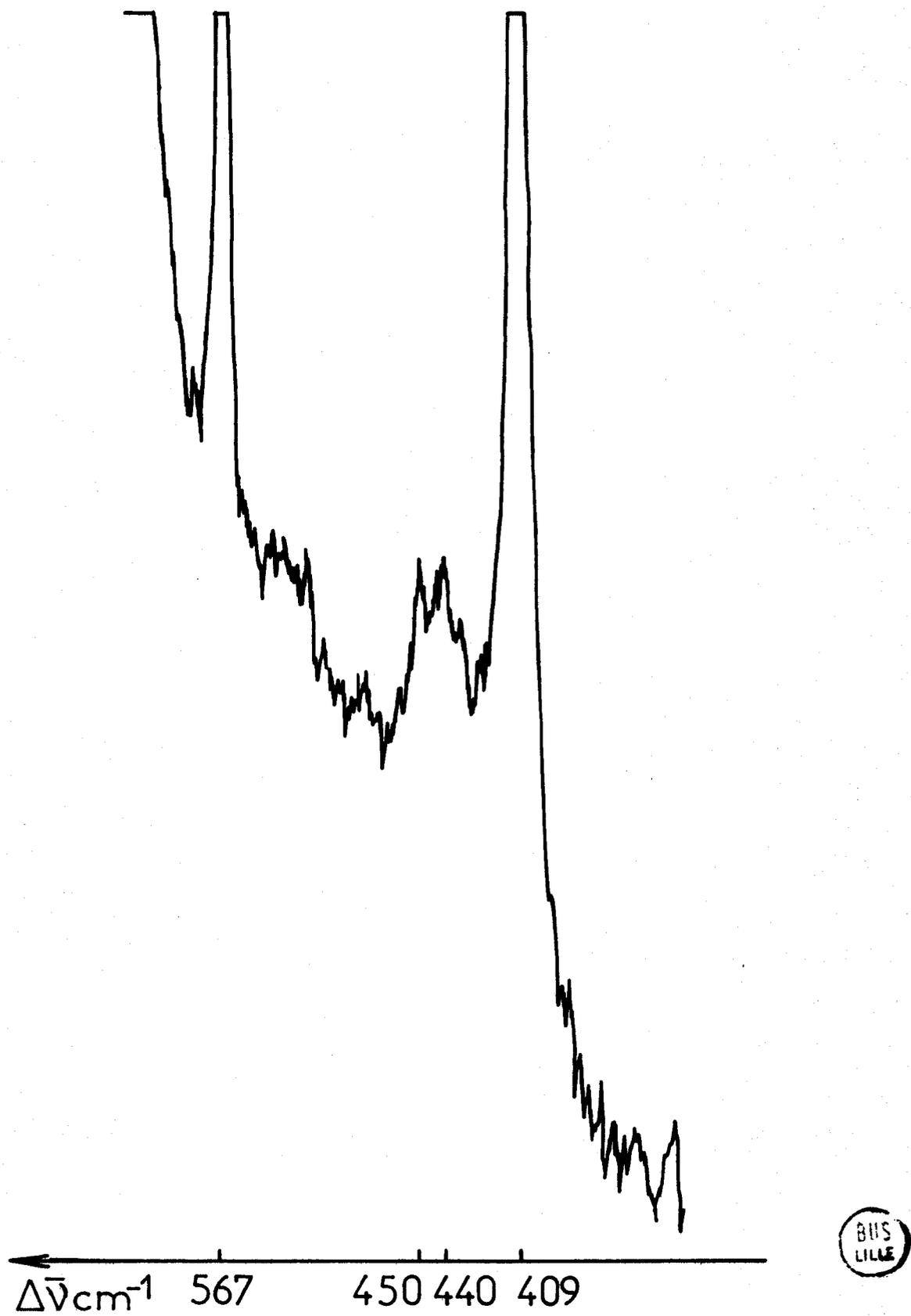


Fig: I-22

Spectre Raman du Fluorosulfate de Cesium solvaté

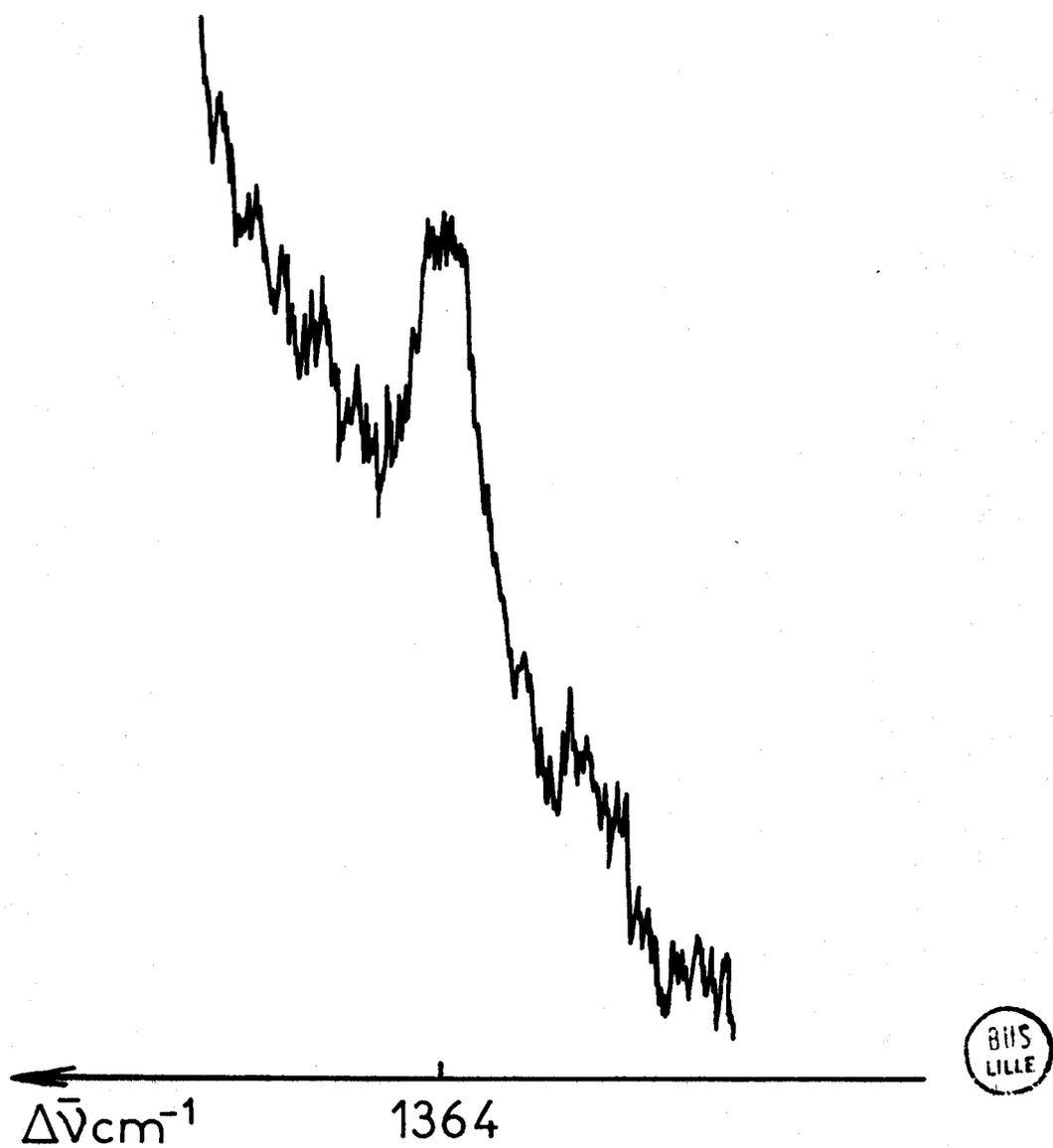


Fig:I-23 Spectre Raman du Fluorosulfate de Cesium solvaté

Comme pour le sel de sodium, l'intensité de la vibration $\nu_2(\text{S-F})$ est exaltée par rapport à la vibration $\nu_1(\text{S-O})$. Nous expliquons également ce fait par la diminution de la mobilité des atomes d'oxygène engagés dans des liaisons avec l'hydrogène.

Les autres attributions des tableaux concernant les groupements FSO_3^- des deux solvates ont été faites en tenant compte des levées de dégénérescence par refroidissement et de la polarisation à l'état fondu. Dans cet état, nous remarquons la disparition de la raie à 1358 cm^{-1} . Cette fréquence s'observe par contre dans des solutions concentrées de NaSO_3F dans HSO_3F . Elle semble caractériser la formation du solvate. Enfin, plusieurs bandes non attribuées peuvent certainement rendre compte de la liaison hydrogène. Une étude plus précise de ces fréquences nécessite au préalable la confirmation par diffraction X de notre hypothèse de structure.

-00000-

D - COMPARAISON DU COMPORTEMENT SPECTROSCOPIQUE DE L'ION FSO_3^- DANS CES DIVERS COMPOSES.

Le tableau I.9 donne les valeurs des fréquences fondamentales de l'ion FSO_3^- dans les sels que nous avons étudiés. Nous y avons adjoint celles du dimère cyclique de l'acide fluorosulfurique, tous ces composés ayant un ou plusieurs atomes d'oxygène engagés dans des liaisons hydrogène de force variable. Les trois fréquences $\nu_4 (E)_{\text{S-O}}$, $\nu_5 (E)_{\text{S-O}}$, $\nu_6 (E)_{\text{S-F}}$ varient très peu, contrairement aux trois autres $\nu_1 (A_1)_{\text{S-O}}$, $\nu_2 (A_1)_{\text{S-F}}$ et $\nu_3 (A_1)_{\text{O-S-O}}$. Des filiations dans les valeurs de ces dernières ne sont pas évidentes bien qu'elles concernent principalement les vibrations d'élongation symétriques des liaisons S-F et S-O.

COMPOSES	$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2\text{FSO}_3$	$(\text{HSO}_3\text{F})_2$	Solvate Cs	Solvate Na
ν_{1s} S-O	1056	1067	1196	1065	1089
ν_{2s} S-F	775	767	1227	798	855
ν_{3s}^{δ} 	558	568	550	567	565
ν_{4as} S-O	1247	1290	1480	1243	1276
ν_{5as}^{δ} 	584	588	562	590	595
ν_6 S-F	420	415	398	409	410

TABLEAU I.9

L'existence de liaisons hydrogène pourrait expliquer les glissements dans ces fréquences ν_{S-O} mais c'est pour la fréquence ν_{S-F} que nous avons constaté les plus grands écarts.

Comparons maintenant nos composés à des sels métalliques monovalents. Si nous retenons l'hypothèse d'une structure symétrique pour les solvates de sodium et de césium, l'hydrogène est entouré par six oxygènes suivant un octaèdre et c'est cette même structure qui existerait chez les sels de métaux de transition bivalents (4). Or, si nous retrouvons bien des valeurs élevées pour la fréquence ν_{S-F} , il ne semble pas que l'intensité de la raie correspondante y soit exaltée.

De même si nous considérons les structures bidentates, linéaire et cyclique, telles qu'elles existent chez les composés $[\text{AcOH}, \text{HFSO}_3]$ et $(\text{HFSO}_3)_2$, la disparité des fréquences ν_s (S-F), ν_s (S-O), ν_{as} (S-O) est très grande. Nous pouvons alors être tentés de faire intervenir le pouvoir polarisant du cation qui peut être relié à sa taille. En effet, le proton est très petit devant les dimensions de l'ion acétidinium. Mais si l'on compare les ions NH_4^+ et Rb^+ de "tailles" très voisines, on remarque pour ν_2 (S-F) un glissement de fréquence de 50 cm^{-1} alors que les ν_1 (S-O) ont des valeurs pratiquement égales.

Nous n'avons pas trouvé dans les données bibliographiques de réponses aux problèmes que nous venons de poser. En effet, sur le groupement FSO_3^- , les seules conclusions impliquent des interactions anion-cation à ionicité variable, causes de délocalisations électroniques du fluor vers le cation par l'intermédiaire des atomes de soufre et d'oxygène, ces ionicités variables pouvant être matérialisées par des relations empiriques faisant intervenir la fréquence $\nu_{\text{S-F}}$ (4) (37). Seulement, elles semblent spécifiques aux fluorosulfates, car elles ne peuvent être appliquées à d'autres substituants (Cl, OH... etc) de l'ion SO_4^{--} .

Par ailleurs, ainsi que l'écrivent EDWARDS, STIFF et WOOLF (4) "la variation des fréquences $\nu_{\text{S-O}}$ est encore plus complexe".

Pour ces glissements de fréquences concernant les vibrations d'élongation de la liaison S-O, nous avons voulu voir si nos résultats correspondaient à ceux trouvés par ROBINSON (41) et GILLESPIE et ROBINSON (42) dans une étude générale des corrélations entre fréquences, constantes de force d'élongation, ordre de liaison et angle O-S-O pour divers composés oxygénés du soufre.

ROBINSON (41) propose une relation entre les fréquences d'élongation symétrique et antisymétrique de la liaison S-O. Après avoir étudié une centaine de composés, il montre graphiquement que ces deux fréquences sont reliées par une loi linéaire.

A partir de ces composés de type minéral, nous avons calculé, par la méthode des moindres carrés, cette loi qui s'écrit :

$$\nu_{\text{as}} = 1,46 \nu_{\text{s}} - 347$$

avec un coefficient de détermination de 0,98.

Les valeurs données dans son mémoire (41) pour l'ion FSO_3^- (1080 et 1228 cm^{-1}) sont vérifiées par cette loi, mais il s'agit du sel de sodium en solution aqueuse. Nous avons appliqué cette relation à divers fluorosulfates monovalents (Tableau I.10). Nous voyons que cette loi n'est pas vérifiée.

	$\nu(\text{S-O})$ symétrique observé	$\nu(\text{S-O})$ asymétrique: observé	ν asymétrique calculé d'après ROBINSON
* Cs SO_3F	1079	1285	1228
* Rb SO_3F	1079	1285	1228
* K SO_3F	1081	1286	1231
* Na SO_3F	1095	1295	1251
* Li SO_3F	1118	1270	1285
* H SO_3F	1243	1430	1467
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}$	1067	1290	1210
$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$	1056	1247	1194
Solvate Na	1089	1276	1243
Solvate Cs	1065	1243	1207

TABLEAU I.10

* Réf. (30). ** Réf. (16)

Les travaux communs de GILLESPIE et ROBINSON (42) pour le groupement SO_2 conduisent à la loi suivante :

$$\frac{\nu_{\text{sym}}}{\nu_{\text{asym}}} = \sqrt{\frac{1 + \cos^2 \alpha}{1 + \sin^2 \alpha}}$$

dans lequel 2α représente l'angle $\text{O}-\text{S}-\text{O}$.

Nous avons vérifié le bien fondé de cette relation sur les exemples donnés par ces auteurs. Mais les angles trouvés pour les fluorosulfates monovalents (Tableau I.11) ont en général des valeurs impossibles si l'on considère une structure proche du groupe de symétrie C_{3v} pour l'ion FSO_3^- et tout au moins, des valeurs très différentes de celles mesurées par diffraction X dans les cas de certains sels.

	$\nu_{sym.}$ (cm^{-1})	$\nu_{asym.}$ (cm^{-1})	$\frac{\nu_s}{\nu_{as}}$	$2\alpha = S \angle O$	ν_{S-O} (cm^{-1})	$k_{S-O} 10^5$ mdyne/cm
*CsSO ₃ F	1079	1285	0,8396	121°16'	1182	8,77
*RbSO ₃ F	1079	1285	0,8396	121°16'	1182	8,77
*KSO ₃ F	1081	1286	0,8406	121°02'	1183	8,79
*NaSO ₃ F	1095	1295	0,8455	119°54'	1195	8,97
*LiSO ₃ F	1118	1270	0,8803	112°20'	1194	8,95
HSO ₃ F	1243	1430	0,8363	122°02'	1313	10,83

TABLEAU I.11

*Réf. 30.

Dans le même mémoire, ces auteurs (42) proposent des relations permettant dans un premier temps de trouver la constante de force d'élongation de la liaison S-O.

$k_{S-O} = 0,6282 \bar{\nu}_{S-O}^2$, $\bar{\nu}_{S-O}$ étant la moyenne arithmétique de $\bar{\nu}_{as}$ et $\bar{\nu}_s$ de la liaison S-O (43).

En appliquant cette relation à des fluorosulfates solides, nous obtenons une série de valeurs de k_o différentes de celles calculées par application de la procédure PROMAT suivie de la méthode de JACOBI ainsi que nous le verrons dans la suite de ce travail (Tableau II.2)

Les autres relations proposées faisant intervenir cette constante k_o , nous n'avons pas jugé utile de les examiner plus en détail, d'autant plus que les distances calculées par GILLESPIE et ROBINSON (42) ne correspondent pas aux valeurs expérimentales (11).

Il résulte de tout ceci qu'aucune donnée bibliographique ne permet d'expliquer le comportement spectroscopique de l'ion XSO_3^- suivant le cation associé, lorsque X est l'élément fluor. C'est pour cette raison que nous avons essayé de trouver une relation générale pour expliquer les propriétés de cet ion FSO_3^- et les intégrer dans le contexte des divers dérivés XSO_3^- .

-00000-

- CHAPITRE II -

ETUDE THEORIQUE

Nous avons déjà signalé à plusieurs reprises la particularité des fluorosulfates par rapport aux autres dérivés monosubstitués de l'ion SO_4^{--} , de présenter dans les spectres moléculaires des glissements de fréquences très importants pour la vibration $\nu_{\text{S-F}}$ suivant le cation associé. Dans le chapitre précédent nous avons montré que ces glissements semblent dépendre, moins d'une ionicité variable par liaison forte anion-cation faisant intervenir un ou plusieurs atomes d'oxygène, que de la nature du cation associé. D'autre part, pour l'ensemble des ions XSO_3^- , les fréquences caractéristiques des vibrations des liaisons S-O varient également suivant le cation associé (moins fortement toutefois que celles des liaisons S-F).

Nous avons alors pensé relier cette particularité de l'ion FSO_3^- aux échelles d'électronégativité, les deux premiers éléments de celles-ci étant successivement le fluor et l'oxygène. Deux édifices XSO_3^- , mis en présence d'un même effet perturbateur, (polarisation, champ cristallin) ne verront donc pas leurs atomes d'oxygène se comporter de la même manière (charge partielle, liaison préférentielle, etc...) selon que X est, soit le fluor, soit un autre élément.

Il faut donc considérer pour chaque groupement XSO_3^- l'ensemble des fréquences caractéristiques des liaisons S-X et S-O, si nous voulons pouvoir comparer leur comportement spectroscopique devant un même cation.

Une règle spectroscopique nous semble judicieuse pour aborder ce problème, il s'agit de la règle du produit de fréquences de TELLER et REDLICH (44).

Nous avons adopté pour la suite de notre travail la terminologie utilisée dans la chimie de coordination. C'est pourquoi nous considérerons désormais l'ion sulfate comme un tétraoxocomplexe du soufre VI.

A - APPLICATION DE LA REGLE DU PRODUIT DE FREQUENCES (TELLER & REDLICH)
A L'ETUDE DES GROUPEMENTS XSO₃⁻

I - CAS GENERAL

A l'origine, cette règle a été établie pour permettre la prévision des glissements de fréquence lors de substitutions isotopiques. Dans une molécule AX_n où un certain nombre de coordinats X sont substitués par des isotopes Y, seuls les changements de masse interviennent, la fonction potentielle reste inchangée sous l'approximation de BORN-OPPENHEIMER.

Le produit des m racines de l'équation séculaire de WILSON (44) (GF - λE) = 0 est égal au produit des déterminants des matrices G et F, c'est-à-dire :

$$\lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 \dots \lambda_m = |G| |F| \quad (1)$$

Dans le cas des substitutions isotopiques $|F_X| = |F_Y|$ et nous pouvons écrire :

$$\frac{\lambda_1^X \cdot \lambda_2^X \dots \lambda_m^X}{\lambda_1^Y \cdot \lambda_2^Y \dots \lambda_m^Y} = \frac{|G_X|}{|G_Y|} \quad (2)$$

TELLER et REDLICH ont explicité ce rapport suivant l'équation (3) :

$$\frac{\lambda_1^X \cdot \lambda_2^X \dots \lambda_m^X}{\lambda_1^Y \cdot \lambda_2^Y \dots \lambda_m^Y} = \left(\frac{M_{AX_n}}{M_{AY_n}} \right)^t \left(\frac{I_X}{I_x} \right)^{rx} \left(\frac{I_X}{I_y} \right)^{ry} \left(\frac{I_X}{I_z} \right)^{rz} \left(\frac{m_Y}{m_X} \right)^{n_X^Y}$$

Dans cette expression :

- M_{AX_n} et M_{AY_n} représentent les masses des édifices AX_n et AY_n .

- $I_x^X, I_y^X, I_z^X ; I_x^Y, I_y^Y, I_z^Y$ sont les moments principaux d'inertie, les exposants correspondant au nombre de composantes du vecteur translation et du vecteur rotation de la molécule appartenant à la représentation irréductible γ considérée.

- m représente le nombre de vibrations normales appartenant à cette représentation γ (tous les atomes participent)

- n_X est le nombre de vibrations où interviennent seulement les atomes X.

Il est possible d'étendre cette règle de TELLER et REDLICH à des substitutions non isotopiques qui entraînent en particulier des changements dans les distances entre l'atome central et les différents substituants (45).

$|F_X|$ est alors différent de $|F_Y|$, mais l'introduction d'une constante k_{X-Y} , caractéristique de ce genre de substitution, et fonction en particulier des longueurs des liaisons A-X et A-Y nous permet d'écrire l'équation (4) dans laquelle intervient le produit des nombres d'onde ($v_1 \cdot v_2 \dots v_m$)

$$\frac{v_1^X \cdot v_2^X \dots v_m^X}{v_1^Y \cdot v_2^Y \dots v_m^Y} = \left[\left(\frac{MAX_n}{MAY_n} \right)^t \left(\frac{I_x^X}{I_x^Y} \right)^{rx} \left(\frac{I_y^X}{I_y^Y} \right)^{ry} \left(\frac{I_z^X}{I_z^Y} \right)^{rz} \left(\frac{m_Y}{m_X} \right)^{n_X^Y} \right]^{1/2} K_{XY} n_X^Y \quad (4)$$

Cette constante K_{XY} est indépendante (45) de la symétrie initiale du groupement AX_n et de la nature de l'atome central.

II - CAS DES MOLECULES A STRUCTURE TETRAEDRIQUE

Soient AY_4 et AXY_3 des molécules correspondant respectivement à des groupes de symétrie T_d et C_{3v} . La règle (4) peut s'écrire en comparant les vibrations d'espèce A_1 de l'édifice AXY_3 à celles d'espèce A_1 et F_2 de l'édifice AY_4 pour respecter la table de corrélation entre les deux groupes (45) :

$$\frac{(\nu_1 \cdot \nu_2 \cdot \nu_3) \begin{matrix} A_1 \\ \text{AXY}_3 \end{matrix}}{(\nu_1) \begin{matrix} A_1 \\ \text{AY}_4 \end{matrix} (\nu_3 \cdot \nu_4) \begin{matrix} F_2 \\ \text{AY}_4 \end{matrix}} = k_{XY} \left(\frac{m_Y}{m_X} \right)^{1/2} \left(\frac{M_{\text{AXY}_3}}{M_{\text{AY}_4}} \right)^{1/2} = \frac{P_{\text{AXY}_3}^{(A_1)}}{P_{\text{AY}_4}^{(A_1, F_2)}} \quad (5)$$

Nous constatons que le rapport des produits P des fréquences A_1 et A_1, F_2 dépend de la constante k_{XY} , des masses de Y et de X et de celles des édifices AXY_3 et AY_4 .

L'équation (5) permet d'expliciter facilement la constante k_{XY} multipliée par la racine carrée du rapport des masses de X et Y .

$$\frac{P_{\text{AXY}_3}^{(A_1)}}{P_{\text{AY}_4}^{(A_1, F_2)}} \times \left(\frac{M_{\text{AY}_4}}{M_{\text{AY}_3 X}} \right)^{1/2} = k_{X-Y} \left(\frac{m_Y}{m_X} \right)^{1/2}$$

Cette constante k_{X-Y} n'est fonction que de la nature de la substitution de Y par X .

Ses valeurs ont déjà été déterminées expérimentalement pour les coordinats halogènes (45) : $k_{\text{FCl}} = 1,405 \pm 0,035$, $k_{\text{ClBr}} = 1,120 \pm 0,020$ et $k_{\text{BrI}} = 1,165 \pm 0,030$.

III - CAS DES COMPOSES OXYGENES

Dans un premier temps, nous avons déterminé la valeur de la constante k_{O-X} , X étant un halogène quelconque. La connaissance des diverses

constantes $k_{X_1-X_2}$ pour deux halogènes différents (45) permet de calculer l'ensemble des k_{O-X} pour tous les autres halogènes. Comme notre travail portait essentiellement sur les dérivés fluorés, nous avons calculé la valeur de k_{O-F} .

A cette fin, nous avons tracé le graphe donnant la variation de

$\frac{P_{A_1}^{A_1}}{P_{A_1}^{A_1}} \left(\frac{M_{A_1 X_3}}{M_{A_1 X_3}}\right)^{-1/2}$ en fonction de $\frac{P_{A_1, F_2}^{A_1, F_2}}{P_{A_1, F_2}^{A_1, F_2}} \left(\frac{M_{A_1 Y_4}}{M_{A_1 Y_4}}\right)^{-1/2}$ pour différentes

molécules ou ions dont les fréquences ont été extraites de l'ouvrage de NAKAMOTO (44) sans qu'il soit fait précision de la nature du cation. Nous obtenons la figure II.1 (46).

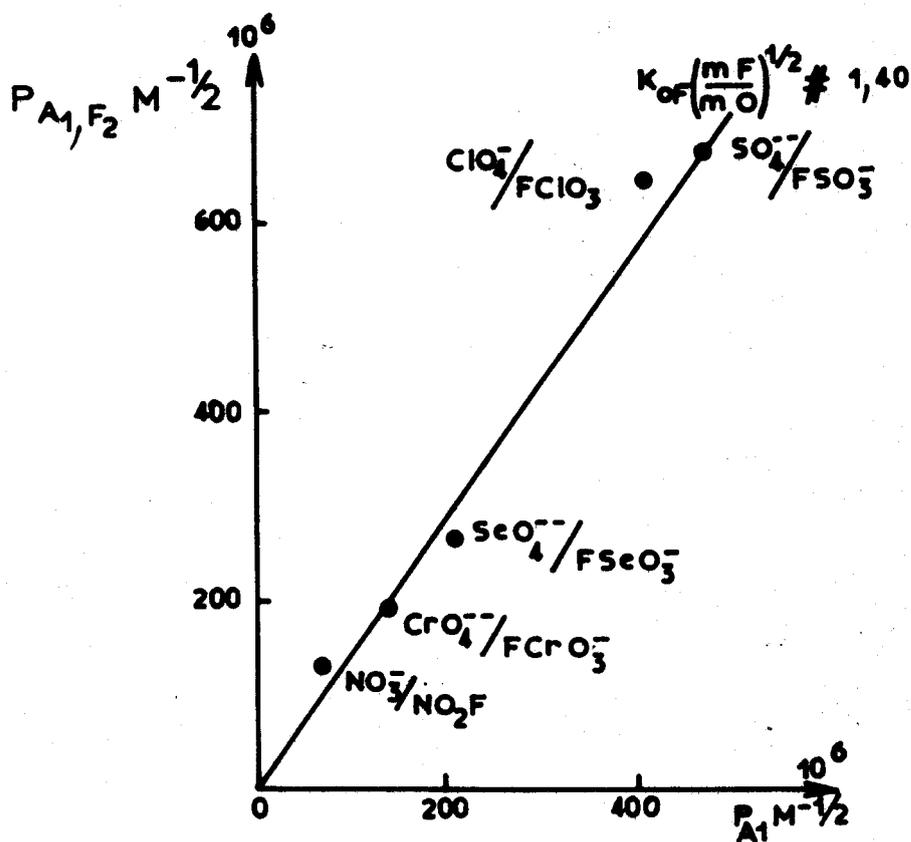


Fig: II-1

Nous voyons que :

$$K_{OF} \left(\frac{mF}{mO} \right)^{1/2} \approx 1,4$$

ce qui nous donne $K_{OF} \approx 1,28$. Il est intéressant de constater que cette constante ne tient pas compte de la phase des composés considérés, ni du fait qu'ils soient ioniques ou moléculaires.

En accord avec la théorie du produit de fréquences K_{OF} a la même valeur pour des composés non tétraédriques (NO_3^-/NO_2F).

IV - CAS DES FLUOROSULFATES ALCALINS

Comme nous venons de déterminer la valeur numérique de la constante K_{OF} , nous avons voulu vérifier si nous retrouvions cette même valeur pour chaque couple FSO_3^-/SO_4^{--} associé à un même cation alcalin. Le tableau II.1.a. résume les résultats obtenus pour chacun de ces cations.

	SO_4^{--}				FSO_3^-			K_{OF}	
	A_1	F_2	$P (10^5)$		A_1	$P (10^5)$			
	ν_1	ν_3	ν_4		ν_1	ν_2	ν_3		
Cs	968	1100	615	6540	1078 (*)	715	558	4300	1,42
Rb	-	-	-	-	1072 (*)	728	564	4400	-
K	980	1120	620	6085	1081 (*)	745	568	4540	1,39
Ag	-	-	-	-	1057	787	565	4700	-
Na	1000	1125	615	6920	1095 (*)	785	565	4855	1,33
Li	1025	1145	615	7215	1118 (*)	812	573	5200	1,29

TABLEAU II.1.a.

(*) Référence 30.

Non seulement nous avons trouvé des valeurs de K_{OF} toujours plus grandes que la valeur de 1,28, mais il apparait que la différence avec cette dernière valeur est d'autant plus élevée que la cation est de grande taille. Aucune relation simple n'apparaît entre la nature du cation et la valeur correspondante de K_{OF} . Par contre, si nous portons indépendamment sur un même graphe les valeurs des produits de fréquence pour les fluorosulfates et les sulfates en fonction du rayon ionique des cations, nous obtenons deux droites (Fig. II.2).

Cette figure montre que l'on obtient également des droites lorsque l'on applique ce raisonnement aux tétraoxocomplexes du soufre monosubstitués par les ligands Cl^- et OH^- ; (les valeurs des fréquences sont reportées dans le tableau II.1.b. Par contre, les pentes de ces droites diffèrent.

	$ClSO_3^-$					$OHSO_3^-$				
Réf.	ν_1	ν_2	ν_3	P (10^5)		Réf.	ν_1	ν_2	ν_3	P (10^5)
Cs	48	1035	590	390	2381	*	980	850	590	4914
Rb	48	1041	575	390	2334	49	1012	870	605	5386
K	47	1067	641	393	2687	49	1023	871	608	5417
Na	47	1080	650	411	2885	*	1040	925	595	5723
Li	47	1094	639	429	2998	*	1160	915	580	6156

TABLEAU II.1.b
(Réf. 47 - 48 - 49 - 50)

* Nos mesures

Traçons maintenant pour les fluorosulfates alcalins la variation des trois fréquences d'espèce A_1 en fonction du rayon ionique. Nous voyons que celles-ci varient de façon régulière (Fig. II.3). Les fréquences

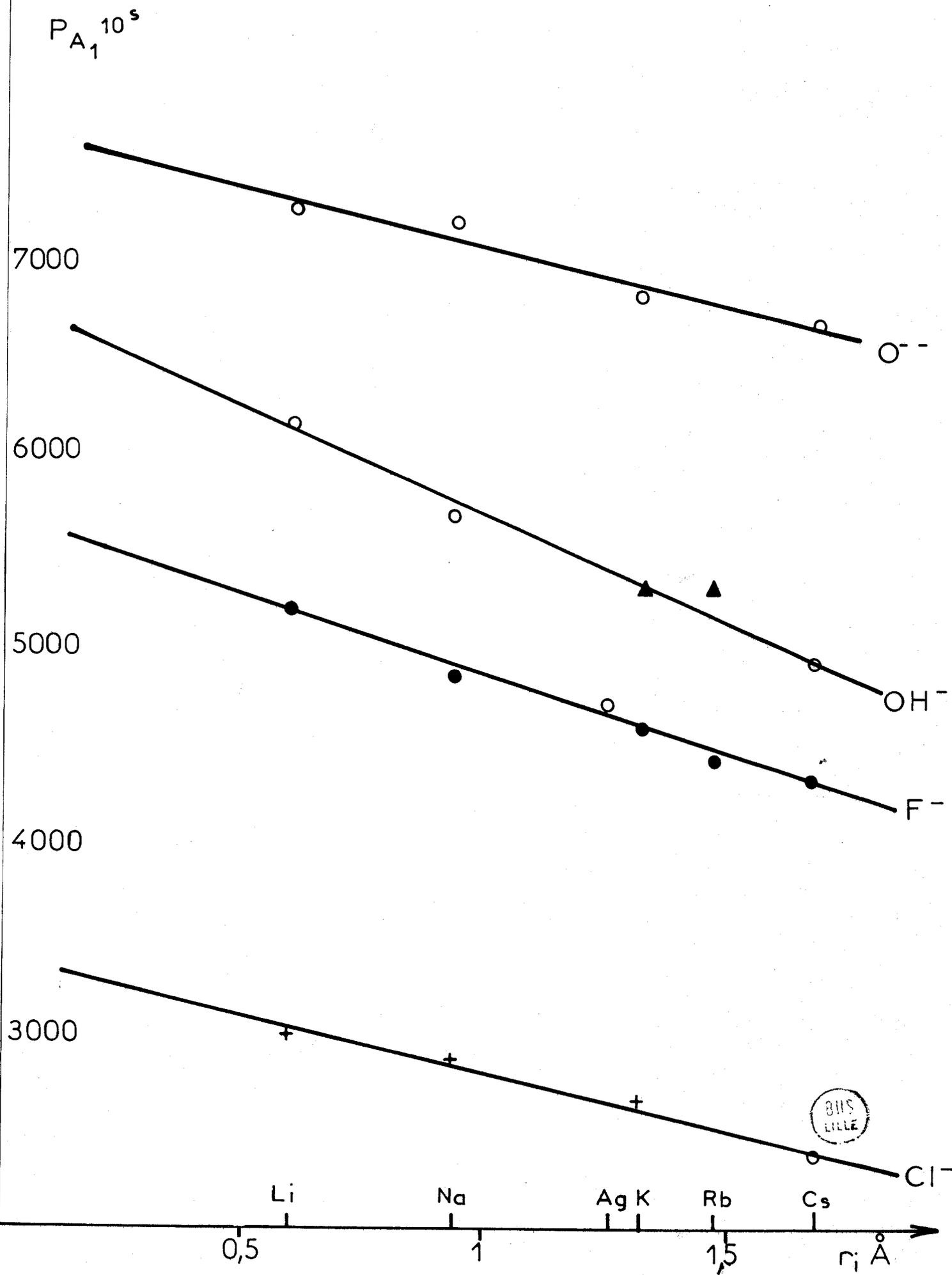


Fig: II-2

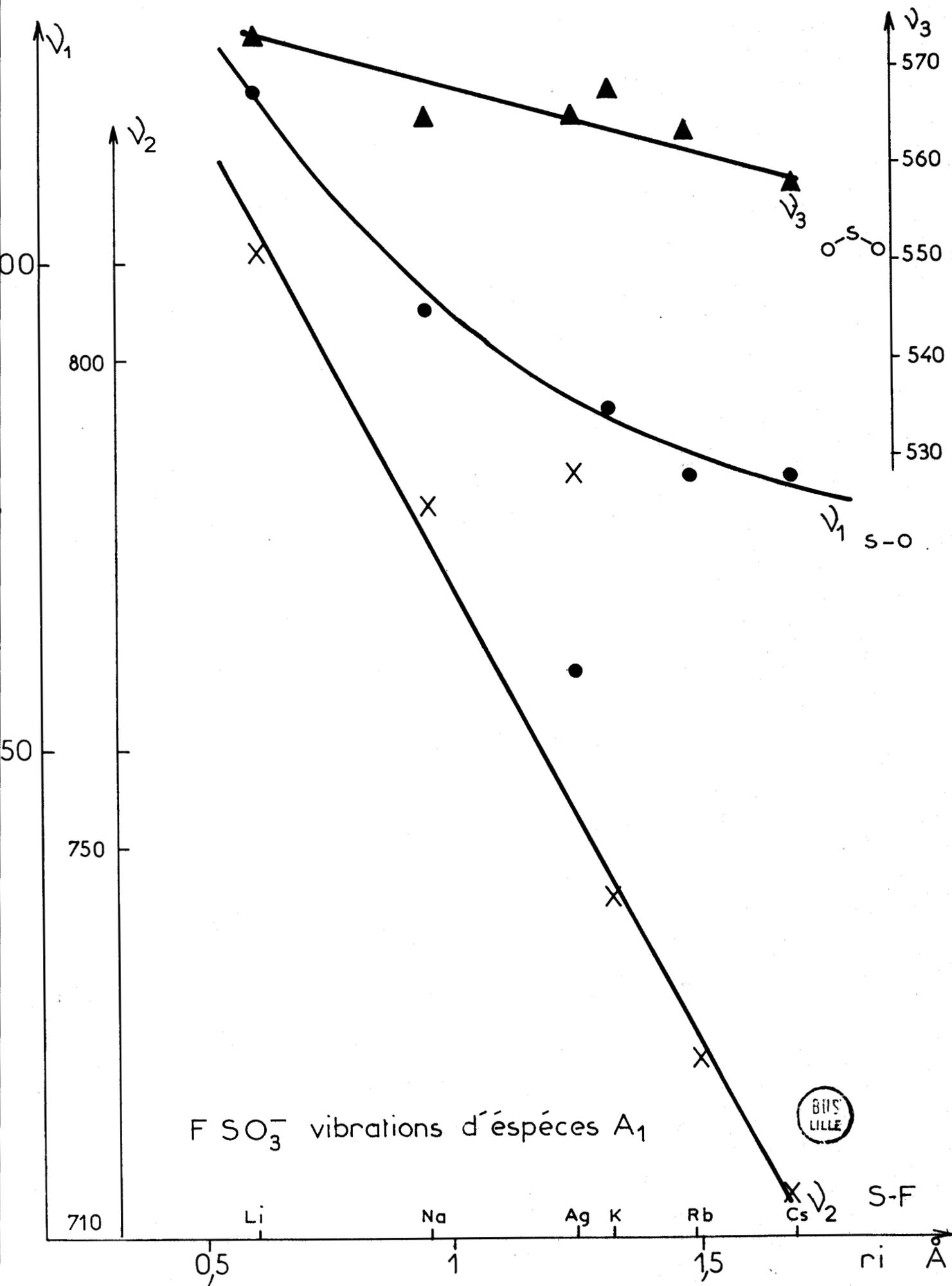


Fig: II-3

ν_1 et ν_2 sont les plus perturbées par le cation et comme elles correspondent aux élongations des liaisons S-O et S-F, nous voyons que plus le cation est petit, plus la fréquence S-O ou S-F est grande.

Si nous représentons maintenant les variations des fréquences d'élongation ν_{S-O} en fonction de ν_{S-X} pour $X = F^-$, Cl^- et O^{--} , nous obtenons la figure II.4. Les formes des courbes obtenues montrent encore la particularité de l'ion FSO_3^- pour lequel, lorsque l'on passe du cation Cs au cation K, la valeur de ν_{S-O} reste pratiquement constante, contrairement aux deux autres courbes.

Pour interpréter ces résultats, il nous est tout d'abord indispensable de rappeler les données actuelles sur la structure de l'ion SO_4^{--} .

B - DONNEES STRUCTURALES SUR LES DERIVES OXYGENES DU SOUFRE VI

Jusqu'en 1960, on considérait que l'ion sulfate et ses dérivés avaient une structure dans laquelle le soufre est hybridé en sp^3 . Pour l'ion SO_4^{--} , le calcul de Pauling donne comme distance théorique de la liaison S-O une valeur de 1,69 Å (51). Or, par étude radiocristallographique, il a été montré que cette distance avait une valeur moyenne de 1,50 Å (52). Dans le cas du sulfate d'éthyle, la distance S-O correspondant à l'oxygène lié au groupement éthyle a une valeur de 1,60 Å alors que les autres distances S-O s'abaissent à 1,46 Å (52).

Dans une étude structurale des dérivés à degré d'oxydation maximum du soufre, du phosphore et du silicium, CRUICKSHANK (53) interprète ces résultats en faisant intervenir les orbitales d vacantes du soufre. Pour une structure tétraédrique, les orbitales p des quatre ligands oxygènes peuvent se coupler en donnant des liaisons π avec les orbitales dz^2 et dx^2-y^2 du soufre par le phénomène de rétrodonation. (Fig. II.5)

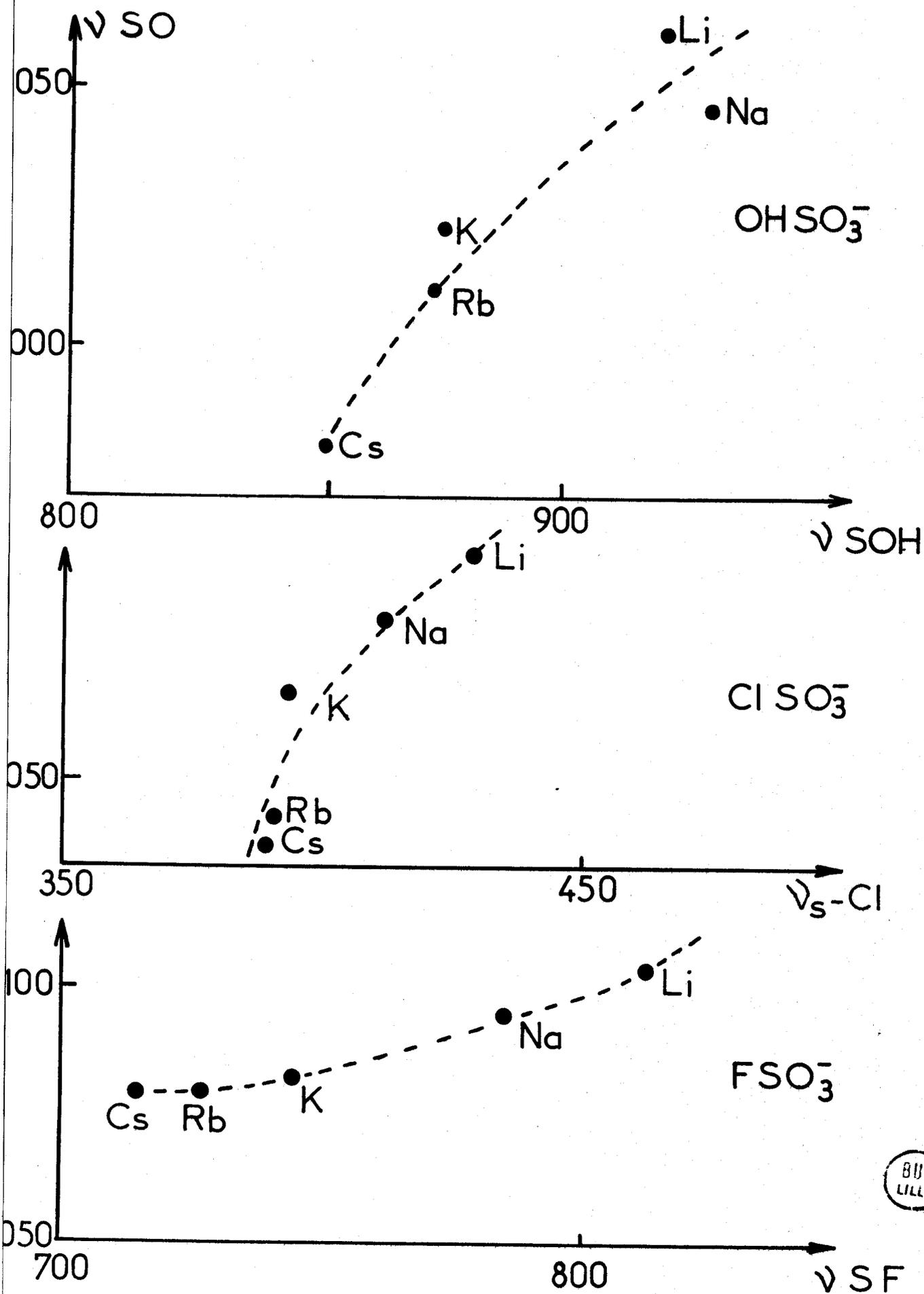


Fig: II-4

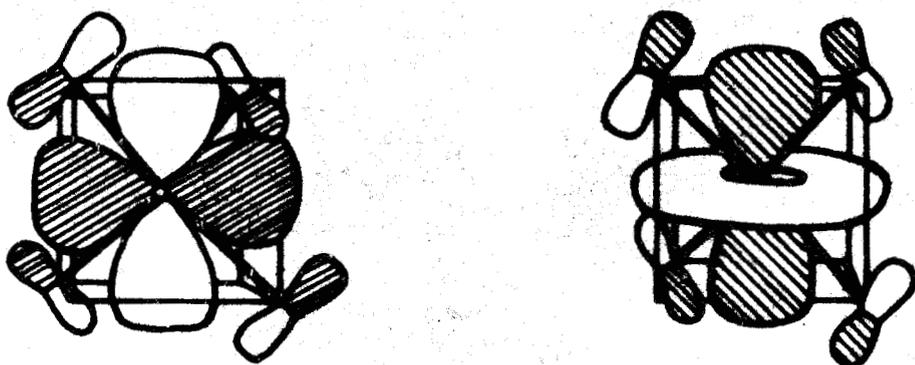


Fig: II-5

Partant de cette hypothèse, il calcule même le taux de double liaison $d\pi - p\pi$ pour divers composés à structure connue. Cette intervention d'orbitales d a permis d'expliquer plus récemment la plus grande stabilité des sulfates par rapport aux sulfites et des perchlorates par rapport aux chlorates par un phénomène de résonance (54). Cette théorie a été vérifiée récemment pour la série Si, P, S, Cl par une étude des spectres d'émission X (55). CRUICKSHANK (53) explique la disparité des distances S-O dans le sulfate d'éthyle en considérant qu'une orbitale p d'un oxygène est utilisée dans la liaison SO_4 -Ethyle. Le taux de rétrodonation pour cet oxygène diminuant, la liaison est, bien entendu, plus longue.

Ceci montre l'importance de la densité électronique sur chacun des coordinats. Si la densité électronique sur la totalité de la couche valentielle est élevée, il y a une tendance de la délocalisation des électrons du soufre vers les atomes périphériques. Dans ce cas, les niveaux énergétiques du soufre devenu plus positif s'abaissent, entraînant avec eux le niveau 3 d non occupé. Le phénomène de rétrodonation

est donc facilité et en conséquence, les distances S-coordinats doivent diminuer.

Nous voyons à partir de ces considérations classiques qu'il est nécessaire pour étudier les structures des tétraoxocomplexes du soufre monosubstitué de dissocier dans les variations de la densité électronique de la couche valentielle l'influence de la nature du coordinat non oxygéné de celle de tous les autres ions entourant l'ion XSO_3^- .

Comme une variation de cette densité électronique entraîne un changement du taux de rétrodonation, les faibles variations des distances interatomiques dans l'ion XSO_3^- dépendront non seulement de la nature du coordinat, mais également des ions associés aux ions XSO_3^- qui agiront sur XSO_3^- soit globalement, soit par un atome particulier. En effet, si nous reprenons l'exemple du sulfate d'éthyle, nous constatons que lorsque l'on arrive à une structure très covalente, l'interaction entre les ions se fait suivant un atome préférentiel dont la distance au soufre augmente.

Trois critères doivent donc être pris en considération dans une étude précise de la géométrie des ions XSO_3^- suivant le partenaire associé :

- 1° - la nature du ligand X
- 2° - le pouvoir polarisant des cations associés qui peuvent faire varier la densité électronique de la couche valentielle .
- 3° - le choix préférentiel d'un ou de plusieurs atomes de XSO_3^- dans la liaison anion-cation.

Voyons comment il est possible d'interpréter nos résultats spectroscopiques à partir de ces considérations structurales.

C - INTERPRETATION DES DONNEES SPECTROSCOPIQUES

Nous venons de voir que les distances S-O et S-X peuvent varier suivant le taux de rétrodonation. Afin d'apprécier ces variations de distances, certainement faibles, par des méthodes spectroscopiques, nous devons considérer les constantes de force qui caractérisent ces liaisons, car pour des édifices tels que XSO_3^- , on ne peut relier directement fréquence d'élongation et constante de force. Il nous a donc semblé indispensable avant d'utiliser directement le produit des fréquences d'espèce A_1 tel que nous l'avons défini précédemment, de voir si sa variation était concordante avec celle des constantes de forces des trois liaisons S-O et de la liaison S-X. La solution la plus élégante en eût été une démonstration mathématique à partir de l'équation séculaire. Devant la complexité du travail, nous avons préféré calculer les constantes de forces des liaisons S-O et S-F pour tous les composés alcalins et vérifier cas par cas la corrélation entre la variation de $P(A_1)$ et les constantes de forces.

I - RAPPEL DE GENERALITES SUR LES CONSTANTES DE FORCE

Il est bien connu que dans le cas de molécules diatomiques, la constante de force k est facilement calculée à partir de la fréquence de vibration pour des amplitudes très petites, soit $\omega_e C$ dans :

$$\omega_e C = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Plusieurs relations ont été proposées par divers auteurs pour des molécules plus complexes (56). Elles possèdent en général deux ou plusieurs paramètres fonction de la nature des atomes formant les liaisons et de leur place dans la classification périodique, ainsi que le montre celle de BADGER (57) :

$$k_e = \left(\frac{C_{ij}}{r_e} \right)^{1/3} + d_{ij}$$

k_e = constante de force d'élongation

r_e = distance à l'équilibre

C_{ij} = paramètres fonction des atomes formant la liaison et de leur position.

d_{ij} = dans la classification

GORDY (58) quant à lui fait intervenir les électronégativités X_A et X_B des deux atomes A et B formant la liaison, ainsi que l'ordre N de la liaison.

Une nouvelle relation de la forme :

$$k = aN (X_A - X_B/d^2)^{3/4} + b$$

est ainsi obtenue, valable pour un grand nombre de molécules diatomiques et polyatomiques (d = longueur de la liaison).

En fait, selon J.R. HERSCHBACH et V.W. LAURIE (59), il existe une trentaine de relations entre constantes de force harmoniques et longueurs de liaison, faisant intervenir des propriétés telles que ordre de liaison, électronégativité, énergie de dissociation, potentiel d'ionisation et nombre d'électrons de valence (60). Mais la plupart de ces relations sont plus ou moins équivalentes en précision avec la règle de Badger et nous pourrions certainement obtenir des valeurs de constantes de force avec une bonne approximation en utilisant sa relation.

Nous avons préféré rechercher un système de constantes de forces qui rende le mieux compte des différentes fréquences de vibration de l'ion FSO_3^- associé à des cations monovalents, à partir de la résolution de l'équation séculaire de Wilson.

II - TRAITEMENT EN COORDONNEES NORMALES DE FSO_3^-

Cette équation $|GF - \lambda E| = 0$ où

G = matrice inverse de la matrice énergie cinétique

F = matrice énergie potentielle (fonction de grandeurs dynamiques constantes de force)

E = matrice unité

λ = matrice diagonale dont les éléments sont les valeurs propres

λ_i liées aux nombres d'ondes ν_i par l'expression :

$$\lambda_i = 4 \pi^2 c^2 \nu_i^2 = 0,5891 \cdot 41 \cdot 10^{-6} (\bar{\nu}_i)^2, \bar{\nu}_i \text{ en cm}^{-1}$$

permet de calculer les ν_i des vibrations fondamentales de FSO_3^- . Le choix du modèle pour cet ion isolé est celui pris au cours de toute notre étude précédente, soit C_{3v} .

II.1 - Construction de la matrice F :

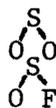
Les coordonnées internes sont définies comme suit :

r = distance S-F

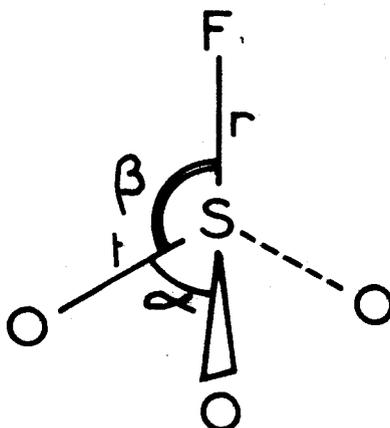
t = distance S-O

α = angle

β = angle



d'après le schéma :



Le champ de forces utilisé au cours de ce travail est le champ de forces de valence généralisé.

L'expression de l'énergie potentielle est alors :

$$2 V = \sum_{i=1}^{3 N-6} f_{ii} \cdot R_i^2 + \sum_{i \neq j=1}^{3 N-6} f_{ij} \cdot R_i \cdot R_j$$

Les constantes de force principales f_{ii} sont les constantes de force d'élongation des liaisons de valence : f_r, f_t ($R_i = \Delta r$ ou Δt) en mdynes / Å et de déformation angulaire : f_α, f_β ($R_i = \Delta \alpha$ ou $\Delta \beta$) en mdynes Å/rad².

Celles d'interaction $f_{ij} = f_{ji}$ correspondent à deux coordonnées internes R_i, R_j différentes.

Elles sont de trois sortes :



- les constantes d'interaction liaison-liaison : f_{rt}, f_{tt} en mdynes/Å
- les constantes d'interaction angle-angle : $f_{\alpha\alpha}, f_{\alpha\beta}, f'_{\alpha\beta}$ (angles sans côté commun) en mdynes Å/rad²
- les constantes d'interaction liaison-angle : $f_{t\alpha}, f_{t\beta}, f_{r\alpha}, f_{r\beta}$ en md/rad. et $f'_{t\alpha}, f'_{t\beta}$ (liaison extérieure à l'angle) en md/rad. également.

a) Détermination des coordonnées internes R :

E.B. WILSON (61) a publié une méthode pour déterminer le type et le nombre n de coordonnées internes d'une molécule.

Dans le cas général, elles sont de quatre types :

- élongations de liaison r ; $n_r = b$ où b est le nombre de liaisons
- déformations angulaires \emptyset ; $n_\emptyset = 4 b - 3 a + a_1$ où a est le nombre d'atomes et a_1 le nombre d'atomes de multiplicité 1.

- torsions τ ; $n\tau = b - a_1$
- déformations hors du plan, γ , qui n'interviennent que pour une molécule plane ou une partie plane d'une molécule.

Dans notre cas, en appliquant les formules précédentes avec $a = 5$, $b = 4$, $a_1 = 4$, nous obtenons : $n_r = 4$, $n_\emptyset = 5$, $n\tau = 0$, donc 9 coordonnées internes se décomposant en 4 élongations de liaison et 5 déformations angulaires.

Or, r , t_1 , t_2 , t_3 , α_1 , α_2 , α_3 , β_1 , β_2 , β_3 représentent 10 coordonnées internes ; il y a donc une coordonnée redondante satisfaisant la relation :

$$\Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{13} + \Delta\beta_1 + \Delta\beta_2 + \Delta\beta_3 = 0$$

b) *Selection des coordonnées de symétrie :*

Ce sont des combinaisons linéaires des coordonnées internes auxquelles elles sont reliées par l'équation matricielle :

$S = UR$ où U est une matrice orthogonale de transformation formée par les coefficients des coordonnées de symétrie.

Rappelons que : $\Gamma_v = 3 A_1 + 3 E$

Nous allons séparer en deux blocs distincts les coordonnées de symétrie .
Pour les vibrations d'espèce A_1 , nous avons choisi :

$$\text{Bloc } A_1 \begin{cases} S_1 (A_1) = \Delta r \\ S_2 (A_1) = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3) \\ S_3 (A_1) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{13} + \Delta\alpha_{23} - \Delta\beta_1 - \Delta\beta_2 - \Delta\beta_3) \end{cases}$$

$$\text{Bloc E} \left\{ \begin{array}{l} S_{4a} (E) = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta t_1 - \Delta t_2 - \Delta t_3) \\ S_{4b} (E) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta t_2 - \Delta t_3) \\ S_{5a} (E) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2 \Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{13} - \Delta \alpha_{12}) \\ S_{5b} (E) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \alpha_{12} - \Delta \alpha_{13}) \\ S_{6a} (E) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2 \Delta \beta_1 - \Delta \beta_2 - \Delta \beta_3) \\ S_{6b} (E) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta \beta_2 - \Delta \beta_3) \end{array} \right.$$

$$\text{Coordonnée redondante : } S_7 (A_1) = \Delta \alpha_{12} + \Delta \alpha_{23} + \Delta \alpha_{13} + \Delta \beta_1 + \Delta \beta_2 + \Delta \beta_3 = 0$$

Nous ne considérons dans la suite de ce travail que le bloc A_1 dans lequel ne sont impliquées que les variations des longueurs de liaison S-O et S-F, ainsi que les déformations angulaires dans le plan des angles $\text{O}-\text{S}-\text{O}$.

Rappelons que dans le schéma correspondant à ces trois types de mouvements (Fig. I.2) :

$$v_2 (A_1) = v_{\text{S-F}} \text{ de valence} \quad v_1 (A_1) = v_{\text{S-O}} \text{ de valence}$$

$$v_3 (A_1) = \delta_{\text{O}-\text{S}-\text{O}} \text{ de déformation angulaire}$$

Les coordonnées de symétrie sont normalisées et orthogonalisées si leurs coefficients satisfont les deux équations :

$$\sum_k (U_{jk})^2 = 1 \text{ et } \sum_k (U_{jk}) (U_{lk}) = 0$$

Pour le bloc A_1 , l'établissement de la matrice U et de sa transposée U' nécessaire pour la détermination de la matrice F selon la relation $F = U.f.U'$ est représenté comme suit :

MATRICE U

U	Δt_1	Δt_2	Δt_3	Δr	$\Delta \alpha_{12}$	$\Delta \alpha_{23}$	$\Delta \alpha_{31}$	$\Delta \beta_1$	$\Delta \beta_2$	$\Delta \beta_3$
$\begin{matrix} \nearrow s_1 \\ A_1 \rightarrow s_2 \\ \searrow s_3 \end{matrix}$	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$

MATRICE U'

U'	s_1	s_2	s_3
Δt_1	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0
Δt_2	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0
Δt_3	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0
Δr	1	0	0
$\Delta \alpha_{12}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$
$\Delta \alpha_{23}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$
$\Delta \alpha_{31}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{6}}$
$\Delta \beta_1$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$
$\Delta \beta_2$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$
$\Delta \beta_3$	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{6}}$



La matrice symétrique, f , des constantes de force, est figurée ci-après :

f	SO_1	SO_2	SO_3	SF	$\begin{matrix} O_1 \\ S \\ O_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} O_1 \\ S \\ O_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} O_2 \\ S \\ O_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} F \\ S \\ O_1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} F \\ S \\ O_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} F \\ S \\ O_3 \end{matrix}$
SO_1	ft	ftt	ftt	f _{rt}	f _{ta}	f _{ta}	f' _{ta}	f _{tβ}	f' _{tβ}	f' _{tβ}
SO_2	ftt	ft	ftt	f _{rt}	f _{ta}	f' _{ta}	f _{ta}	f' _{tβ}	f _{tβ}	f' _{tβ}
SO_3	ftt	ftt	ft	f _{rt}	f' _{ta}	f _{ta}	f _{ta}	f' _{tβ}	f' _{tβ}	f _{tβ}
SF	f _{rt}	f _{rt}	f _{rt}	f _r	f' _{ra}	f' _{ra}	f' _{ra}	f _{rβ}	f _{rβ}	f _{rβ}
$\begin{matrix} O_1 \\ S \\ O_2 \end{matrix}$	f _{ta}	f _{ta}	f' _{ta}	f' _{ra}	f _a	f _{aa}	f _{aa}	f _{aβ}	f _{aβ}	f _{aβ}
$\begin{matrix} O_1 \\ S \\ O_3 \end{matrix}$	f _{ta}	f' _{ta}	f _{ta}	f' _{ra}	f _{aa}	f _a	f _{aa}	f _{aβ}	f' _{aβ}	f _{aβ}
$\begin{matrix} O_2 \\ S \\ O_3 \end{matrix}$	f' _{ta}	f _{ta}	f _{ta}	f' _{ra}	f _{aa}	f _{aa}	f _a	f' _{aβ}	f _{aβ}	f _{aβ}
$\begin{matrix} F \\ S \\ O_1 \end{matrix}$	f _{tβ}	f' _{tβ}	f' _{tβ}	f _{rβ}	f _{aβ}	f _{aβ}	f' _{aβ}	f _β	f _{ββ}	f _{ββ}
$\begin{matrix} F \\ S \\ O_2 \end{matrix}$	f' _{tβ}	f _{tβ}	f' _{tβ}	f _{rβ}	f _{aβ}	f' _{aβ}	f _{aβ}	f _{ββ}	f _β	f _{ββ}
$\begin{matrix} F \\ S \\ O_3 \end{matrix}$	f' _{tβ}	f' _{tβ}	f _{tβ}	f _{rβ}	f' _{aβ}	f _{aβ}	f _{aβ}	f _{ββ}	f _{ββ}	f _β



La matrice énergie potentielle F pour les vibrations de type A₁ peut maintenant être obtenue

$$F = \begin{pmatrix} fr & \sqrt{3} \text{ frt} & \frac{3}{\sqrt{6}} (f'ra - fr\beta) \\ \sqrt{3} \text{ frt} & ft + 2 \text{ ftt} & \frac{1}{\sqrt{2}} (2 \text{ ft}\alpha + f't\alpha - 2f't\beta - ft\beta) \\ \frac{3}{\sqrt{6}} (f'ra - fr\beta) & \frac{1}{\sqrt{2}} (2 \text{ ft}\alpha + f't\alpha - 2f't\beta - ft\beta) & \frac{1}{2} (2 \text{ fa}\alpha + f\alpha - 4 \text{ fa}\beta - 2 f'\alpha\beta + 2 \text{ f}\beta\beta + f\beta) \end{pmatrix}$$

Elle est de la forme

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} \end{pmatrix}$$

les constantes de force principales se trouvent sur la diagonale, celles d'interaction de part et d'autre de cette diagonale.

II.2 - Construction de la matrice G

Elle est déterminée par application de la relation matricielle

$$G = U.g.U' \text{ de la forme } \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & G_{13} \\ G_{21} & G_{22} & G_{23} \\ G_{31} & G_{32} & G_{33} \end{pmatrix}$$

Nous utilisons les tables de DECIUS et WILSON (62) ; μ_F, μ_S et μ_O représentant les masses réciproques des atomes de F, S et O, c'est-à-dire

$$\frac{1}{M_F}, \frac{1}{M_S}, \frac{1}{M_O}$$

En définitive :

$$G = \begin{pmatrix} \mu_F + \mu_S & \frac{-\mu_S}{\sqrt{3}} & \frac{4\mu_S}{t\sqrt{3}} \\ \frac{-\mu_S}{\sqrt{3}} & \frac{\mu_S}{3} + \mu_0 & -\frac{4}{3} \frac{\mu_S}{t} \\ \frac{4\mu_S}{t\sqrt{3}} & -\frac{4}{3} \frac{\mu_S}{t} & \frac{1}{t^2} \left(\frac{16}{3} \mu_S + \mu_0 \right) \end{pmatrix}$$

II.3 - Calcul du déterminant séculaire

Les matrices G et F étant connues, celui-ci s'écrit :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \lambda & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22} - \lambda & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad H_{kk}, \text{ étant un élément du produit GF}$$

Le déterminant développé est de la forme :

$$\lambda^n + C_1 \lambda^{n-1} + C_2 \lambda^{n-2} \dots \dots \dots + C_{n-1} \lambda + C_n = 0 \quad \text{avec}$$

$$C_1 = (-1) \sum_{t=1}^n H_{tt}$$

$$C_2 = (-1)^2 \sum_{t't < t'} (H_{tt} \cdot H_{t't'} - H_{tt'} \cdot H_{t't})$$

$$C_{n-1} = (-1)^{n-1} \sum_{t=1}^n M_{tt}, \quad M_{tt} \text{ étant le déterminant obtenu en enlevant la } t\text{ième ligne et la } t\text{ième colonne de } H = GF$$

$$C_n = (-1)^n \cdot (H)$$

II.4. Application numérique

Il nous reste à chiffrer les valeurs de G et F. Les paramètres utilisés dans le calcul de la matrice G sont les suivants :

$$t_{S-O} (\text{Å}) = 1,443 \quad (10)$$

$$r_{S-F} (\text{Å}) = 1,513$$

$$\mu_S = 0,0312 \text{ u. m. a. (unités de masse atomique)}$$

$$\mu_O = 0,0625 \text{ u. m. a.}$$

$$\mu_F = 0,0526 \text{ u. m. a.}$$

d'où son expression numérique :

$$G = \begin{pmatrix} 0,0838 & - 0,0180 & \frac{0,072}{t} \\ - 0,0180 & 0,0729 & - \frac{0,0416}{t} \\ \frac{0,072}{t} & - \frac{0,0416}{t} & \frac{0,2914}{t^2} \end{pmatrix}$$

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, nous ne nous intéressons ici qu'aux variations des constantes de forces principales de la matrice F, soit F_{11} , F_{22} , F_{33} , celles-ci sont données en $\text{md} / \text{Å} (= 10^5 \text{ dynes/cm})$. Dans notre calcul nous avons affecté aux termes de la matrice F les valeurs de la littérature se rapportant à l'ion FSO_3^- isolé (49). Les deux procédures PROMAT et JACOBI effectuent alors le produit matriciel et recherchent les valeurs propres λ et les vecteurs propres de ce produit. A partir de la relation $\lambda = 4 \pi^2 c^2 \bar{\nu}_i^2$, les valeurs des trois nombres d'ondes correspondants sont comparées aux valeurs expérimentales. Nous apportons ensuite de légères modifications à notre jeu de constantes de forces afin de minimiser l'écart $|\bar{\nu}_{\text{observé}} - \bar{\nu}_{\text{calculé}}|$. (tableaux II-2 et II.3).

TABLEAU II.2

Cations	$\nu \text{ cm}^{-1}$ mesurés	constantes de force calculées	Produits	$\nu \text{ cm}^{-1}$ calculés	Ecart
* Cs ⁺	715	3,2	68,45	727	+ 12
	1078	9,3		1072	- 6
	558	2,3		524	- 34
* Rb ⁺	728	3,3	70	734	+ 6
	1072	9,2		1066	- 6
	564	2,32		531	- 33
* K ⁺	745	3,6	77	744	- 1
	1081	9,43		1089	+ 8
	568	2,29		546	- 22
Ag ⁺	785	3,95	85,32	776	- 11
	1057	9,00		1057	0
	565	2,4		570	+ 5
* Na ⁺	786	3,9	92,6	784	- 2
	1082	9,5		1086	+ 4
	566	2,5		574	+ 8
* Li ⁺	812	4,9	107	812	0
	1118	10		1123	+ 5
	573	2,2		578	+ 5

BUL
LILLF

* Réf. 30

** Réf. 2

TABLEAU II.3

	$\nu \text{ cm}^{-1}$ expérimentales		constantes de forces calculées		Produits		$\nu \text{ cm}^{-1}$ calculé		Ecart	
	(a)	(b)								
$\text{NH}_4^+ \text{SO}_3 \text{F}^-$	776	740	4,2	3,3	73,65	82,33	776	745	0	+5
	1056	1071	8,9	9,3			1055	1072	-1	+1
	558	567	2,2	2,4			561	534	+3	-33
$\text{AcOH}_2^+ \text{SO}_3 \text{F}^-$	767		3,7		85		776		+9	
	1067		9,2			1067		0		
	568		2,50			563		-5		
$(\text{HSO}_3 \text{F})_2$	(c)	(d)								
	845	845	5,6	5,6	132,1	123,2	844	847	-1	+2
	1227	1196	11,8	11,0			1227	1185	0	-11
562	562	2,0	2,0	558			557	-4	-5	
Solvate Na	855		5,65				855		0	
	1089		9,4		108,87		1103		+14	
	565		2,05			563		-2		
Solvate Cs	798		4,7			91,95		799		+1
	1065		9,1		1070			+5		
	567		2,15		566			-1		
$\text{NO}_2 \text{SO}_3 \text{F}^*$	756		4,18		76,87		755		-1	
	1079		9,15			1070		-9		
	566		2,01			537		-29		

(a) = échantillon M

(b) = aiguilles

* Réf. (75)

(c) selon l'interprétation de GILLESPIE et ROBINSON (36)

(d) notre interprétation.



TABLEAU II. 4

AUTEURS	K_{S-F} (md/Å)	K_{S-O} (md/Å)	H_{O-S-O}
SIEBERT (5)	4,8		
GILLESPIE		8,7	
NAGARAJAN (71)	5,24		
STEGER-CIUREA (72)	4,65	8,71	1,88
TROTTER (11)		9,4	
ELVEBREDD (73)	4,6595	8,7284	0,8977
SÔ (74)	2,90	8,399	0,546
PALAVIT (49)	5,75	9,12	1,91



Nous remarquons que les différentes valeurs trouvées sont différentes suivant le cation associé. Comparativement le tableau (II.4) montre les valeurs bibliographiques des constantes calculées pour l'ion FSO_3^- , indépendamment de la nature du cation. Nous constatons l'énorme disparité entre toutes les valeurs proposées. Il semble d'ailleurs que certains de ces calculs aient été faits sur des sels choisis de façon à corroborer des filiations de constantes pour divers groupements XSO_3^- .

Nos résultats montrent bien l'existence d'une relation entre constante de force et rayon ionique du cation. Si nous établissons les graphes reliant les valeurs des différentes constantes aux rayons ioniques, nous n'obtenons pas de courbes simples. Par contre, si nous traçons maintenant le produit des trois constantes en fonction des rayons ioniques, nous obtenons la figure II.6 montrant une relation simple dans le domaine étudié.

Nous avons considéré ce produit de constantes, correspondant aux liaisons S - F et S - O et aux angles $\text{O}^{\text{S}}\text{O}$, comme représentatif de la structure de l'ion FSO_3^- . Il fait intervenir les distances interatomiques S - O et S - F et la valeur des angles $\text{O}^{\text{S}}\text{O}$.

Dans la suite de notre travail, nous avons assimilé les variations de P_k à celles de P_{A_1} . Pour un groupement XSO_3^- , plus P_{A_1} sera grand, plus les distances S - X et S - O auront tendance à être courtes et les angles $\text{O}^{\text{S}}\text{O}$ petits et vice versa.

Si nous étendons à d'autres fluorosulfates les calculs de P_{A_1} et P_k (Tableaux II.3. et II.5) les positions relatives des points figuratifs de ces composés sur les courbes II.2 et II.6 sont telles que leurs rayons ioniques équivalents aient des valeurs pratiquement égales.

Tableau II.5

Composés	$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$	$\text{AcOH}_2^+\text{SO}_3\text{F}^-$	Solvate Na	Solvate Cs	$\text{NO}_2\text{SO}_3\text{F}$	$(\text{HSO}_3\text{F})_2$
$^*P_{(A_1)}$	4566	4648	5260	4818	4617	5679 5926

* Tableau II.3 Réf. (75)

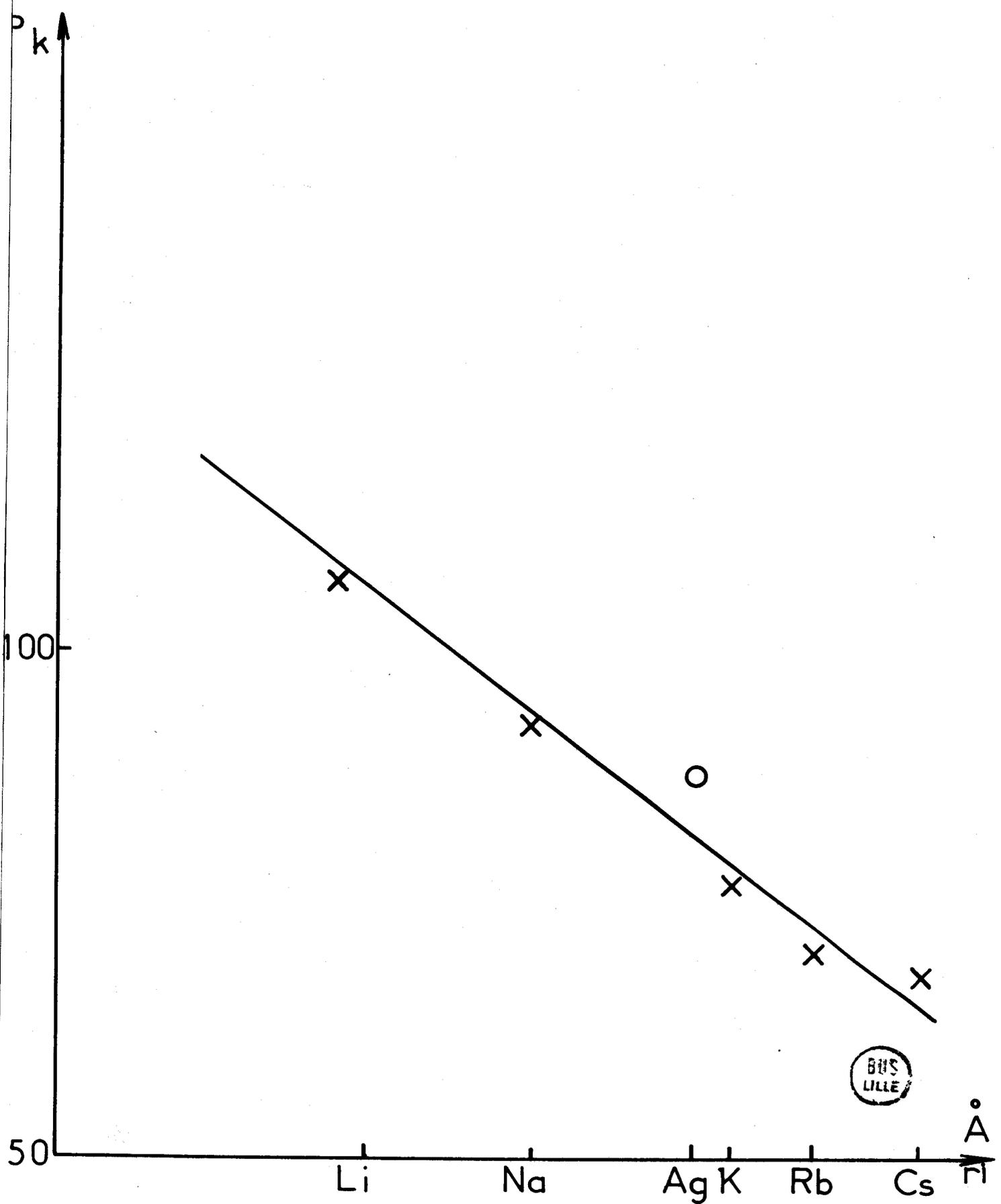


Fig: II-6

- CHAPITRE III -

RELATION ENTRE PROPRIETES ET DONNEES SPECTROSCOPIQUES
 POUR LES DERIVES MONOSUBSTITUES DE L'ION SULFATE : ROLE DU COORDINAT FLUOR

A partir des conclusions du deuxième chapitre, nous pouvons expliquer le cas particulier des ions fluorosulfates FSO_3^- vis-à-vis des autres dérivés XSO_3^- étudiés. Dans la suite de ce travail, nous dissons ainsi le rôle de la nature de X de celui du cation.

A - ROLE DU COORDINAT

Si nous considérons la figure II.2, nous remarquons que les courbes pour divers ions XSO_3^- donnant les variations de P_{A_1} en fonction du rayon ionique, indiquent que les cations jouent pratiquement le même rôle pour les ions SO_4^{--} , FSO_3^- , ClSO_3^- et HOSO_3^- . Nous pouvons en déduire pour tous ces ions une contraction globale lorsque le rayon ionique des cations est petit. Suivant le pouvoir polarisant de ces derniers, la densité électronique de la couche valentielle de l'ion XSO_3^- augmente aux dépens de l'atome de soufre central. Dans le cas où l'on aurait une liaison XSO_3^- cation à caractère partiellement covalent, un transfert électronique de XSO_3^- vers le même cation a le même effet.

Dans les deux cas, la charge partielle positive du soufre augmente entraînant un abaissement de ses niveaux électroniques. L'effet de rétro-donation tend alors à augmenter. Ceci revient à énoncer cette règle empirique pour ces composés : un cation de petite taille favorise une contraction de l'ion FSO_3^- et vice-versa.

Cet effet global ne se répercute pas forcément sur l'ensemble des quatre coordinats du soufre VI, c'est ce qui explique la position particulière de l'ion FSO_3^- par rapport aux autres ions XSO_3^- . Nous avons déjà signalé les glissements importants de la fréquence ν (S-F) par rapport aux glissements des fréquences ν (S-X) suivant le cation associé. L'explication réside dans les positions relatives de l'oxygène et du fluor dans les échelles d'électronégativité.

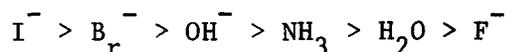
Comme le phénomène de rétrodonation revient à reprendre aux coordinats une fraction de leurs électrons, il est logique que le fluor, plus électronégatif ait un faible pouvoir de rétrodonation vis-à-vis des oxygènes. En l'absence de tout cation très polarisant, la liaison S-F aura un caractère de double liaison moindre que celui des liaisons S-O.

Pour les ions ClSO_3^- , nous aurons l'inverse puisque le chlore est moins électronégatif que l'oxygène. Le cas de l'ion HOSO_3^- est plus particulier. La longueur S-OH mesurée dans le sel de K est de 1,56 Å contre 1,47 Å pour les trois autres liaisons S-O (63). L'utilisation d'une partie des orbitales p de cet oxygène pour la liaison O-H diminue le nombre d'électrons disponibles pour une liaison $d\pi - p\pi$. CRUICKSCHANK (53) explique de la même manière la grande distance S-O -Ethyle dans le sulfate d'éthyle, les orbitales p de l'oxygène étant utilisées dans la liaison avec le carbone du groupement C_2H_5 .

Il est donc possible de relier le taux de liaison $d\pi - p\pi$ entre les atomes X et le soufre à l'électronégativité de X.

Dans le cas des coordinats X polyatomiques, cela devient plus difficile. Nous pensons que la série néphélauxétique de JØRGENSEN (64) permettrait par la suite de classer les coordinats X mono ou polyatomiques suivant leur tendance à donner lieu à des rétrodonations. Cette série rend compte, selon la nature des coordinats dans divers complexes des métaux de transition, de la dilatation du nuage électronique de l'atome central lorsqu'augmente

le caractère covalent entre l'anion, complexe et un même cation. Elle s'écrit :



Ainsi que JØRGENSEN le remarque lui-même, elle est proche de l'échelle des électronégativités. Les termes les moins actifs ont une tendance moindre à donner des liaisons π . Si nous appliquons cette série à l'étude des ions XSO_3^- , nous n'avons pas retrouvé pour chaque cation alcalin le même classement. Dans l'état actuel de notre travail, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer les variations des séries expérimentales des coordinats X suivant la nature du cation.

Nous venons de montrer que pour un ion FSO_3^- , la distance S-F doit être relativement longue, ce qui implique des distances S-O plus courtes que chez les autres dérivés monosubstitués de l'ion sulfate, ceci pour un même cation. Les données radiocristallographiques le confirment. Si l'on considère les sels de potassium qui ont été particulièrement étudiés par diffraction X, c'est l'ion fluorosulfate qui possède les liaisons S-O les plus courtes.

Sous l'action du champ polarisant créé par des cations, il est vraisemblable que la liaison S-F soit plus sensible au départ que la liaison S-O à l'augmentation du taux de liaison $d\pi - p\pi$. C'est ce que montre la figure II.4 où pour l'ion FSO_3^- , seule varie la liaison S-F lorsque l'on passe du Cs au K. C'est l'inverse que l'on observe pour les ions $ClSO_3^-$ et $OHSO_3^-$. Nous interprétons ainsi le phénomène de glissement de fréquence important de ν_{S-F} suivant les cations.

Dans la bibliographie concernant la chimie des fluorosulfates, les propriétés fluorantes variables suivant la nature du sel étaient attribuées à une exaltation de l'ionicité de la liaison $(F^{-\delta} - SO_3^{+\delta})^-$. Nous pensons que la labilité du fluor dans les fluorosulfates est davantage fonction

du taux de double liaison S-F puisque l'ion fluorosulfate a un pouvoir d'autant plus fluorant que le cation est petit et sa charge élevée. Mais pour choisir entre ces deux possibilités réactionnelles il serait nécessaire de déterminer si ces réactions se font suivant des mécanismes SN 1 ou SN 2. Si l'on considère les réactions d'hydrolyse des fluorosulfates cristallisés (8) (37) (65) ; ceux comportant le rapport charge/ri le plus élevé sont plus hydrolysables que les autres. Une attaque de l'eau par un mécanisme SN 2 rendrait compte de ces résultats expérimentaux.

L'ion FSO_3^- en solution diluée dans l'eau reste stable alors que l'ion ClSO_3^- est immédiatement hydrolysé. Nous l'expliquons par l'effet néphélauxétique relatif aux atomes F, O et Cl. Pour les ions XSO_3^- isolés, la liaison S-F est pratiquement simple, contrairement à la liaison S-Cl. Les échanges atomiques entre FSO_3^- et l'ion se feront préférentiellement avec les atomes d'oxygène laissant le groupement FSO_3^- inchangé, contrairement à l'ion ClSO_3^- où c'est l'attaque de la liaison S-Cl qui se fait de façon prépondérante et on obtient alors OHSO_3^- .

B - APPLICATION AUX FLUOROSULFATES

I - CAS DE CATIONS MONOATOMIQUES

Il semble que le produit P_{A_1} puisse être appliqué à d'autres métaux que les alcalins. Représentons pour l'argent les valeurs des trois fréquences d'espèce A_1 , ainsi que la valeur de P_{A_1} en fonction de son rayon ionique (Fig. II. 3) et (Fig. II. 2), nous voyons que si la valeur de P_{A_1} se situe bien dans la courbe, il n'en est pas de même pour les valeurs des trois fréquences. La valeur de $\nu_{\text{S-F}}$ est trop élevée, celle de $\nu_{\text{S-O}}$ bien trop faible. Pour expliquer ces valeurs aberrantes, nous avons fait appel à la théorie de la H.S.A.B. de PEARSON (66), théorie qui étend la notion d'acidité de Lewis. Les acides et les bases sont classées en trois espèces : dures (H), molles (S) et limites.

Un cation (acide de Lewis) a un caractère dur (Hard) s'il possède :

- un petit rayon ionique
- une faible électronégativité
- une faible polarisabilité
- un faible potentiel d'ionisation
- une tendance à une liaison ionique
- une stabilité de ces complexes suivant le classement $F^- >> Cl^- > Br^- > I^-$

Pour des caractères inverses, on dit que le cation est mou (soft). Bien qu'aucune échelle de mollesse ou de dureté intrinsèque n'existe actuellement, il est possible de comparer la dureté des cations entre eux. Un anion (base de Lewis) a un caractère dur si l'atome porteur de l'ensemble ou d'une partie des charges négatives est :

- peu polarisable
- fortement électronégatif et difficilement réductible.

C'est ainsi que dans des composés organiques, les ions NO_2^- s'associent soit par l'azote (plus mou), soit par l'oxygène (plus dur) suivant la dureté de la base associée (67). Il est de même bien connu que l'ion thiocyanate se lie par l'azote (plus dur) ou par le soufre (plus mou) suivant la dureté de son partenaire. Dans le cas du thiocyanate d'Argent, l'Argent (mou) est relié au soufre.

Revenons à l'ion FSO_3^- . Le fluor est beaucoup plus dur que l'oxygène. L'ion Argent possédant une tendance à donner des liaisons covalentes se liera préférentiellement aux atomes d'oxygène dont le taux de rétrodonation diminuera ; les liaisons S-O correspondantes seront plus longues et les ν_{S-O} plus basses en fréquence. Comme le produit P_{A_1} suit graphiquement la loi linéaire $P_{A_1} = f(r_i)$, par effet de compensation, le taux de rétrodonation de la ν_{S-F} doit augmenter, c'est-à-dire que ν_{S-F} sera plus élevée, ce qui est vérifié.

Le cas de l'ion Argent semble démontrer que la loi semi-empirique donnant une variation linéaire de P_{A_1} en fonction du rayon ionique se vérifie même si les trois fréquences utilisées varient de manière désordonnée.

Il est remarquable que la variation de P_{A_1} en est indépendante et que les sels étudiés cristallisent dans des systèmes différents. Ceci nous a incités à étudier le cas du fluorosulfate d'hydrogène liquide dimère et gaz monomère.

II - CAS DE L'ACIDE FLUOROSULFURIQUE

Les nombreuses études spectroscopiques de cet acide sous des différentes formes physiques concordent pour l'attribution de la quasi-totalité des fréquences. Une indétermination peut néanmoins être relevée sur l'attribution d'une large bande dissymétrique qui a pu être résolue en deux raies vers 1170 et 1240 cm^{-1} . L'attribution de la bande à 1240 cm^{-1} à la vibration d'élongation symétrique de la liaison S-O, soit $\nu_1 (A_1)$ a été faite à partir d'une étude en Raman par polarisation (15). Contrairement à GILLESPIE et ROBINSON (15), nous avons constaté que les deux raies étaient polarisées. Le choix pour l'attribution de cette fréquence $\nu_1 (A_1)$ est difficile, d'autant plus qu'une étude par deutériation n'a pas été concluante (17).

Nous avons alors utilisé les deux valeurs possibles pour cette fréquence $\nu_1 (A_1)$ dans notre calcul P_{A_1} . Ces valeurs se situent dans nos enregistrements à 1196 cm^{-1} et 1227 cm^{-1} , $\nu_2 (A_1)$ et $\nu_3 (A_1)$ ayant respectivement les valeurs de 845 et 562 cm^{-1} . Les deux produits $P (A_1)$ correspondants sont donc égaux à $5679 \cdot 10^5$ et $5826 \cdot 10^5$. La courbe de la figure II.2 nous donne par extrapolation pour un rayon ionique nul une valeur proche de $5700 \cdot 10^5$. Les deux valeurs calculées encadrent le résultat graphique avec une marge d'erreur au plus égale à 2 %.

Rappelons que ces résultats concernent l'acide à l'état liquide où il est dimérisé cycliquement.

Dans le cas du monomère, CHAKALACKAL (16) donne comme valeurs 550, 830 et 1243 cm^{-1} pour les trois vibrations d'espèce A_1 , soit une valeur de $5670 \cdot 10^5$ pour P_{A_1} , valeur également cohérente avec celle trouvée par notre courbe.

Le même raisonnement appliqué à l'acide chlorosulfurique donne des valeurs de P_{A_1} , calculées à partir des différentes données bibliographiques, supérieures de 6 à 14 % à celles trouvées graphiquement pour un ion de rayon nul.

Voyons comment interpréter ces résultats en relation avec la structure et les propriétés de l'acide fluorosulfurique.

Pour les deux formes, monomère et dimère, de l'acide, une partie des orbitales p des oxygènes est utilisée pour la formation de liaisons O-H. Si nous reprenons le raisonnement déjà fait à plusieurs reprises, cette formation de liaison doit entraîner une très courte distance de la liaison S-F. Or, c'est pour cet acide que la fréquence ν_{S-F} a la valeur la plus élevée.

Nous trouvons également des valeurs de la fréquence ν_{S-O} beaucoup plus élevées pour cet acide que pour ses sels. Ceci sous entend de plus courtes distances pour la liaison soufre-oxygène non lié. L'intensité faible en Raman de la raie correspondant à la fréquence ν_{S-O} de l'acide liquide et si élevée dans le spectre de l'ion FSO_3^- est en accord avec le fait qu'un seul oxygène soit libre dans le dimère.

Nous pouvons relier cette remarque avec plusieurs de nos conclusions du premier chapitre. Le très fort taux de rétrodonation de l'ion FSO_3^- chez l'acide est en accord avec le fort pouvoir polarisant du proton qui donne lieu d'ailleurs à des liaisons covalentes.

III - CAS DES CATIONS POLYATOMIQUES

Dans le premier chapitre, nous avons étudié en détail le fluoro-sulfate d'ammonium. Si, pour ce composé nous appliquons la règle du produit de fréquences, nous trouvons une valeur de $4570 \cdot 10^5$. Sur la courbe (II.2) celle-ci correspond à un rayon ionique équivalent pour NH_4^+ de $1,35 \text{ \AA}$. La valeur calculée à partir des distances interatomiques NH donne $1,48 \text{ \AA}$ (68), ce qui est d'ailleurs la valeur de Rb^+ .

Devant la disparité entre les valeurs, trouvée et théorique, nous avons déterminé par la même méthode la taille des ions NH_4^+ dans les sels suivants : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 (49), $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$ (47) et nous avons trouvé les résultats suivants :

Anion	ClSO_3^-	FSO_3^-	HSO_4^-	SO_4^{--}
$P_{(A_1)} 10^5$	2540	4570	5500	6770
$r_i (\text{NH}_4^+) \text{ \AA}$ équivalent	1,40	1,35	1,15	1,45

Il semble donc que la valeur du rayon ionique de NH_4^+ ainsi déterminée varie suivant l'anion. Avant d'essayer de trouver une explication à cette variation, nous avons fait le même calcul pour différents sels de nitrosyle qui ont une structure similaire à celle des sels d'ammonium (68). Nos résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Anion	ClSO_3^-	FSO_3^-	HSO_4^-
$P_{A_1} / 10^5$	2590	4620	5500
$r_i (\text{NO}^+) \text{ \AA}$ équivalent	1,35	1,30	1,15

Nous trouvons des valeurs semblables à celles trouvées pour l'ion NH_4^+ et surtout la même filiation. Il semble donc que la variation de la taille du cation soit fonction de la nature de l'anion.

Il est difficile d'extrapoler plus avant nos conclusions. Néanmoins, le comportement des sels d'Ammonium et de nitrosyle correspondrait bien à une interaction réciproque des deux ions suivant leur pouvoir

polarisant et leur polarisabilité.

Nous pensons que l'évaluation du produit P_{A_1} permet l'approximation d'une "taille" de cation. C'est ainsi que pour le fluorosulfate d'acétidinium, nous trouvons $P_{A_1} = 4650 \cdot 10^5$, ce qui correspond sur notre courbe à une valeur du rayon ionique égale à 1,2 Å. Bien entendu, cette valeur ne correspond pas aux données structurales de l'ion AcOH_2^+ , mais elle peut rendre compte du rayon ionique d'un cation monoatomique qui aurait le même effet polarisant.

Bien que nous ne nous soyons pas intéressés jusqu'ici aux fluorosulfates de métaux de transition, nous avons trouvé une confirmation de notre loi empirique chez les fluorosulfates de zinc et de cuivre bivalent complexés ou non (69) (70). Nous trouvons en effet pour ceux-ci, respectivement, $P_{A_1} = 5220 \cdot 10^5$ et $5200 \cdot 10^5$ (69) et pour les mêmes sels aux cations tétracomplexés par l'acétronitrile, les produits P_{A_1} égalent $4680 \cdot 10^5$ et $4300 \cdot 10^5$ (70). Bien qu'à priori nous ne puissions rien en déduire quant au rayon ionique de ces cations bivalents, nous voyons ici qu'une augmentation de taille du cation par complexation de celui-ci entraîne bien une diminution du produit P_{A_1} .

Une remarque peut être faite enfin à propos des solvates de sodium et de césium décrits au chapitre I. Le produit P_{A_1} pour chacun des deux composés est pratiquement égal à la moyenne quadratique du produit P_{A_1} de l'acide fluorosulfurique par celui des sels de sodium et de césium. Il semble que les deux groupements FSO_3^- de ces solvates se comportent de façon moyenne sous l'action combinée du cation et du proton. Ce résultat est intéressant dans la mesure où nous avons noté des glissements de fréquence inverses de $\nu_{\text{S-O}}$ et $\nu_{\text{S-F}}$ par rapport aux sels non solvatés et montre bien que le produit P_{A_1} rend compte du comportement global de l'ion FSO_3^- .

- CONCLUSION -

Après avoir étudié pour la première fois par spectroscopie Raman les fluorosulfates d'ammonium et d'acétidinium, nous avons proposé une structure pour le solvate NaSO_3F , HSO_3F synthétisé depuis peu, et étendu nos conclusions au solvate que nous avons isolé, CsSO_3F , HSO_3F . Ces composés présentent une variation dans le nombre d'atomes d'oxygène impliqués dans des liaisons hydrogènes. Nos résultats ne nous ont pas permis d'expliquer les raisons des différents glissements en fréquences des vibrations d'élongation symétrique $\nu_{\text{S-F}}$ et $\nu_{\text{S-O}}$, glissements déjà signalés pour différents sels métalliques. D'autres relations de la littérature entre les fréquences ν_{s} (S-O) et ν_{as} (S-O) et la géométrie du groupement soufré ne se vérifient, ni sur nos composés, ni sur les fluorosulfates alcalins. Nous avons alors été amenés à trouver une relation empirique issue de la loi de TELLER-REDLICH généralisée à des substitutions non isotopiques. Elle fait intervenir une relation linéaire entre rayon ionique et produit des trois fréquences d'espèce A_1 pour une symétrie C_{3v} de l'ion FSO_3^- .

Nous avons trouvé dans l'hypothèse de CRUICKSHANK vérifiée récemment, l'explication de cette variation en faisant intervenir un phénomène de rétrodonation variable suivant le pouvoir polarisant du cation associé, pouvoir fonction de sa taille. Le calcul des constantes de force pour ces mêmes sels a montré que le produit P_{A_1} rendait bien compte de la variation de ces constantes. La loi $P_{A_1} = f^1(ri)$ peut être étendue aux ions SO_4^{--} , HOSO_3^- et ClSO_3^- . La position particulière de l'ion fluorosulfate peut être reliée à la place extrême du fluor dans la série néphélauxétique de JØRGENSEN.

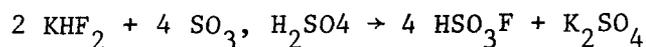
L'extension de cette loi à l'ensemble des fluorosulfates monovalents a pu être faite, quelle que soit la phase du composé considéré et l'utilisation de cette règle empirique doit permettre dans l'avenir de mieux comprendre les propriétés chimiques des sulfates monosubstitués.

- ANNEXE EXPERIMENTALE -

A - PREPARATION ET ANALYSE DES COMPOSES ETUDIES

I - PREPARATION DE L'ACIDE ET DES SELS METALLIQUES

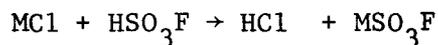
L'acide est préparé selon les indications de MEYER et SCHRAMM (76) par action d'un oléum sulfurique à 60 % sur le bifluorure de potassium



L'acide, initialement distillé trois fois est redistillé avant chaque utilisation pour éviter la présence d'anhydride sulfurique dû à l'existence de l'équilibre :



Les différents sels métalliques que nous avons préparés, ont été obtenus par action à chaud de l'acide fluorosulfurique sur les sels correspondants :



II - PREPARATION DU FLUOROSULFATE D'ACETIDINIUM

Nous avons préparé ce sel par action de l'acide fluorosulfurique sur une solution diluée d'acide acétique dans de l'anhydride sulfureux

liquéfié. Nous avons retenu cette méthode pour les avantages qu'elle présente par rapport à la réaction directe. En effet, celle-ci est fortement exothermique au moment où l'on atteint la stoechiométrie et on obtient souvent des produits jaunâtres impurs, le fluorosulfate d'acétidinium étant peu stable à chaud. La forte chaleur latente de l'anhydride sulfureux liquéfié permet de thermostatier la réaction. De plus, dès que la quantité d'acide fluorosulfurique nécessaire est ajoutée, le fluorosulfate d'acétidinium précipite. Après filtrage et plusieurs lavages au SO_2 , nous obtenons ainsi un produit très pur, ne présentant aucune fluorescence en spectroscopie Raman.

Il est à remarquer que le solide n'apparaît que lorsque la stoechiométrie est atteinte et qu'un excès d'acide le redissout même dans l'anhydride sulfureux. Ceci nous amène à supposer que le fluorosulfate d'acétidinium n'existe qu'à l'état solide, ce qui est d'ailleurs confirmé par notre étude spectroscopique.

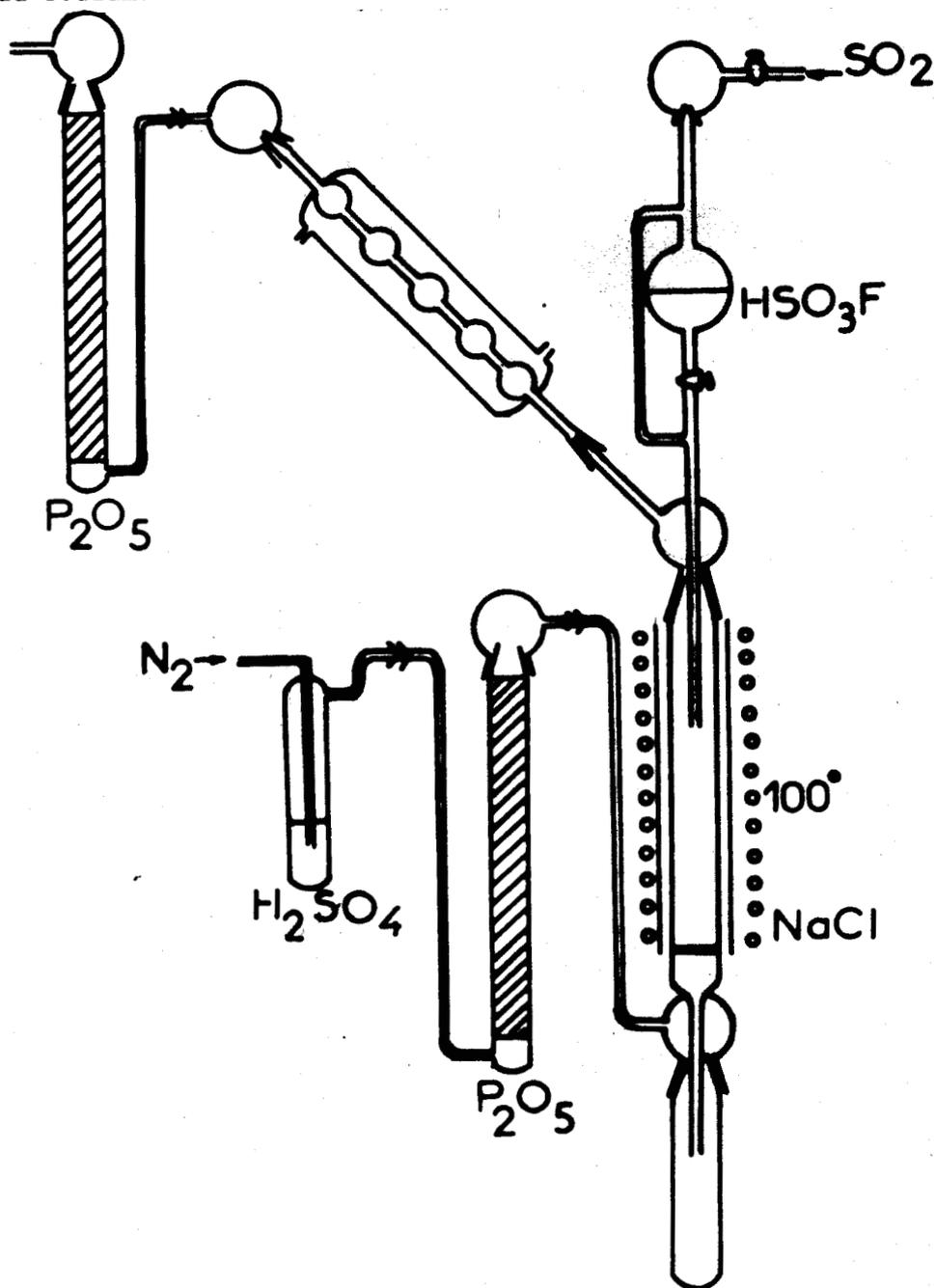
III - PRÉPARATION DES SOLVATES HSO_3F , MSO_3F

Nous avons repris une méthode mise au point par C. JOSSON (14) pour la préparation du sel de sodium. Nous utilisons le montage représenté par la figure ci-après.

Du chlorure de sodium finement broyé est déposé à l'intérieur du tube d'alhyn. Un four maintient la température pendant la première partie de la manipulation à $100-110^\circ\text{C}$. On ajoute très lentement l'acide fluorosulfurique dans le rapport proche de 2,2 HSO_3F pour 1 NaCl . Après la fin du dégagement gazeux, on attend que la solution soit bien limpide puis le chauffage est arrêté. Un précipité apparaît. A l'aide du réfrigérant, on condense alors de l'anhydride sulfureux sur le mixte et après filtration et plusieurs lavages successifs, les cristaux sont séchés sous pression réduite à température ambiante pour éliminer les dernières traces de SO_2 .

La préparation du sel de césium utilise le même montage, mais nous avons évité tout rinçage à l'anhydride sulfureux. Ce dernier dé-

truit en effet le solvate CsSO_3F , HSO_3F . Ceci est en accord avec une structure moins énergétique pour le solvate de césium que pour celui du sodium.



IV - DONNEES ANALYTIQUES

Après hydrolyse des fluorosulfates à 95° , pendant 24 heures dans un vase en platine, les éléments sont dosés comme suit :



- le soufre par gravimétrie après précipitation du sulfate de baryum

- le fluor par complexométrie suivie potentiométriquement suivant la méthode de CHILTON et HORTON (77).

- le sodium par absorption atomique.

B - METHODOLOGIE SPECTROSCOPIQUE

I - APPAREILLAGE UTILISE POUR LA SPECTROMETRIE RAMAN

Les deux appareils utilisés sont des spectrophotomètres à double et triple monochromateurs, utilisant des réseaux plans de 1800 traits/mm et des focales de 600 et 800 mm respectivement.

Etant donné le faible taux de lumière parasite en basses fréquences du triple monochromateur, nous avons obtenu avec une bonne résolution les modes externes de vibration de certains de nos composés.

Les sources excitatrices sont d'une part, un laser à Argon ionisé SPECTRA-PHYSICS dont nous avons utilisé les deux principales raies d'émission, 4880 et 5145 Å, d'autre part, un laser à Krypton ionisé de la même marque, la raie à 6471 Å étant principalement utilisée. Nous n'avons jamais dépassé une puissance de 400 mW, suffisante pour les résolutions souhaitées de nos enregistrements.

Les échantillons sont introduits dans des tubes de pyrex de 6 mm de diamètre. A basse température, nous utilisons un cryostat doté d'une régulation programmant le refroidissement.

II - APPAREILLAGE UTILISE POUR LA SPECTROMETRIE INFRAROUGE

Le spectromètre le plus couramment utilisé est un appareil PERKIN-ELMER 457, explorant le domaine de fréquences compris entre 3500

et 450 cm^{-1} . Le solide, en suspension dans le nujol ou le fluorolube, est placé entre fenêtres de AgCl, ou entre fenêtres de polyéthylène qui permettent d'atteindre 250 cm^{-1} .

Pour l'étude des solvates nous avons travaillé à sec sans nujol vu la forte agressivité de ces composés. Nos enregistrements en deçà de cette valeur ont été effectués sur un spectromètre par transformée de Fourier (Le Fourierspec 2000 CODERG).

-00000-

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - W. TRAUBE..... 1
Ber., 46, 1913, 2513.
- W. TRAUBE, HOERENZ, WUNDERLICH
Ber., 52, 1919, 272.
- 2 - A.A. WOOLF..... 1, 26
New Pathways in Inorganic chemistry
Cambridge University Press 1968, p. 327.
- 3 - A.W. JACHE..... 1
- 4 - D.A. EDWARDS, M.J. STIFF, A.A. WOOLF..... 2, 26
Inorg. Nucl. Chem. Letters, vol. 3, 1967, 427 31, 32
- 5 - Von H. SIEBERT..... 2
Z. für anorg. allg. Chemie, 289, 1957, 15.
- 6 - F. AUBKE..... 2, 26
Canad. J. Chem., 52, 1974, 336.
- 7 - R.C. PAUL, K.K. PAUL, K.C. MALHOTRA 3
J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1969, 2614
- HAYEK, AIGNES BERGER, ERGELBRECHT
Monatsh, 86, 1955, 735.
- 8 - A.A. WOOLF..... 3, 61
J. Chem. Soc., 355, 1967.
- 9 - A. KVICK, P.G. JONSSON, I. OLOVSON..... 3, 20
Inorg. Chem., 8, 1969, 2775.
- 10 - K O'SULLIVAN, R.C. THOMPSON, J. TROTTER..... 3, 7
J. Chem. Soc. (A), 1970, 1814. 56

- 11 - K.O. SULLIVAN, K.C. THOMPSON, J. TROTTER. 3, 26
 J. Chem. Soc. A, 1967, 2024 35
- 12 - N. BARTLETT, M. WECHSBERG, G.R. JONES, R.D. BURBANK. 3
 Inorg. Chem., vol 11, n° 5, 1972, 1124.
- 13 - P.A. YEATS, B.L. POH, B.F.E. FORD, J.R. SAMS, F. AUBKE. 3
 J. Chem. Soc., A, 1970, 2188.
- 14 - C. JOSSON. 3, An.
 D.E.A. Lille, 1973 27
- 15 - R.J. GILLESPIE, E.A. ROBINSON. 5, 63
 Canad. J. Chem., 40, 1962, 644
- 16 - M. CHACKALACKAL, F.E. STAFFORD. 5, 33,
 J. Am. Chem. Soc., 88, 21, nov. 5, 1966, 4815 34, 63
- 17 - A. COMMEYRAS, G.A. OLAH. 5, 63
 J. Am. Chem. Soc., 91, 11, mai 21, 1969, 2929.
- 18 - S.J. CYVIN, I. HARGITTAI. 5
 Acad chimica Acad. Scient. Hungaricae, 61 (2), 1969, 159.
- 19 - D.W.A. SHARP. 7
 J. Chem. Soc., 1957, 3761.
- 20 - C. CAIGNART. 14
 Communication personnelle.
- 21 - LANDOLT, BÖRNSTEIN. 16
 Physikalisch, chemische Tabellen, 2 Teil, 1951.
- 22 - G. HERZBERG. 16
 Infrared and Raman Spectra, Van Nostrand New York, 1945.
- 23 - J.P. MATHIEU, H. POULET. 16
 Spectrochimica Acta, 16, 6, 1960, 696.
- 24 - W.K. THOMPSON. 19
 Trans. Farad. Soc., 62, 1966, 2667.
- 25 - T.C. WADDINGTON. 18, 19
 J. Chem. Soc., 1958, 4340.
- 26 - J.J. VAN RENSBURG, C.J.H. SCHUTTE. 19
 J. of molec. Structure, 11, 1972, 229.

27 - M. SCHWARTZ, C.H. WANG.....	19
J. Chem. Phys., <u>59</u> , 10, 1973, 5258.	
28 - E.L. WAGNER, D.F. HORNIG.....	19
J. Chem. Phys., <u>18</u> , 1950, 296.	
29 - M. DEPORCQ-STRATMAINS, C. JOSSON, P. VAST.....	21, 25
C.R. Acad. Sci. Paris, <u>280</u> C, 1975, 513.	
30 - A. RUOFF, J.B. MILNE, G. KAUFMAN, M. LEROY.....	25, 33,
Z. für Anorg. Allg. Chem., <u>372</u> , 1970, 120	41
31 - S. FENEANT AYMARD	25
Thèse Paris, 1953.	
32 - M. HAURIE, A. NOVAK	25
J. chim. Phys., <u>62</u> , 1965, 146.	
33 - A. CASADEVALL, G. GAUQUIL, R. CORRIU.....	25
Bull. Soc. Chim. Fr., 187, 1964.	
34 - P.G. JONSSON, I. OLOVSON	25
Acta Cryst., B 24, 1968, 559.	
35 - B. BRASME, J. OGIL, J.C. FISCHER, M. WARTEL	25
Revue de chimie minérale, <u>12</u> , 1975, 175.	
36 - R.J. GILLESPIE, E.A. ROBINSON	25
Can. J. chem., <u>40</u> , 1962, 644.	Tableau II.3
37 - P. BERNARD, Y. PARENT, P. VAST.....	26, 32,
C.R. Acad. Sc. Paris, <u>269</u> C, 1969, 767.	61
38 - H.A. CARTER, F. AUBKE.....	26
Inorg. Chem., <u>10</u> , n° 10, 1971, 2296.	
39 - P.A. GIGUERE, R. SAVOIE.....	5, 28
Canad. Chem., <u>42</u> , 1964, 277.	
40 - M.L. DIOP, J. POTIER.....	28
Société chimique de France, Caen 1975	
41 - E.A. ROBINSON.....	32, 33
Canad. J. chem., <u>41</u> , 1963, 3021.	
42 - R.J. GILLESPIE, E.A. ROBINSON.....	32, 34,
Canad. J. Chem., <u>41</u> , 1963, 2074.	35

73 - I. EVELBREDD, G. HAGEN, B. VIZI	Tableau II.4
Z. Naturforsch, 23 a, 1968, 1656.	
74 - S.P. SO	Tableau II.4
Molec. Physics, <u>23</u> , 5, 1972, 1147.	
75 - M. DEPORCQ-STRATMAINS, P. VAST	Tableau II.3
J. de chimie physique, <u>67</u> , 5, 1970, 1000.	
76 - MEYER, SCHRANN	Annexe
Z. Anorg. Allg. Chemie, 206, 1932, 25.	
77 - L.M. CHILTON, A.D. HORTON	Annexe
Anal.Chem., <u>27</u> , 1955, 842.	

