

50376
1981
158

N° d'ordre : 910

50376

1981

158

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

(Spectrochimie et Méthodes d'Analyse)

par

Aomar YADDADEN

INSERTION DE L'ANHYDRIDE SULFURIQUE ET DE SES DERIVES DANS LE GRAPHITE



Soutenue le 10 juillet 1981 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury	MM.	J. HEUBEL	Président
		P. VAST	Rapporteur
		J.M. LEROY	Examineur
		P. PERROT	Examineur
		L. PONSOLLE	Examineur

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

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

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

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M.	BOUGHON Pierre	Algèbre
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	COEURE Gérard	Analyse
M.	CONSTANT Eugène	Electronique
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOCT Jacques	Génie Mécanique
M.	FOURET René	Physique du Solide
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GRUSON Laurent	Algèbre
M.	GUILLAUME Jean	Microbiologie
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M.	LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M.	LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M.	AL FAKIR Sabah	Algèbre
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BOBE Bernard	Sciences Economiques
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M.	BOSCOQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	Informatique
M.	CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M.	CHAPOTON Alain	Electronique

M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M. DORMARD Serge	Sciences Economiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertziennne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertziennne
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNAL Gérard	Spectroscopie Hertziennne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mle LEGRAND Denise	Algèbre
Mle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertziennne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M ^{le} MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M ^{le} PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
M ^{le} SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A la mémoire de mon Père

A ma mère

A mes Frères ,

*témoignage de reconnaissance
pour leurs dévouements*

A mes amis

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie minérale de l'université des sciences et techniques de Lille, que dirige Monsieur le Professeur J. HEUBEL. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et je le remercie respectueusement pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le Jury.

Monsieur le Professeur P. VAST, à qui je dois l'essentiel de ma formation scientifique, a dirigé ce travail. Qu'il me soit permis de lui témoigner ma gratitude. Sa compétence, ses encouragements et son extrême bienveillance m'ont été précieux.

Je remercie vivement Messieurs J.M. LEROY, P. PERROT et L. PONSOLLE, Professeurs à l'université des sciences et techniques de Lille, d'avoir accepté de faire partie du Jury et de juger ce travail.

J'associe tous mes camarades de laboratoire, chercheurs et techniciens, dans les remerciements que je leur adresse. Qu'ils soient assurés que j'apprécie beaucoup leur esprit d'équipe.

Je ne saurais oublier Mesdames DHELEMMES et SAINLEGER qui se sont chargées de la réalisation matérielle de ce mémoire. Je les en remercie.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	I
CHAPITRE I	
I - Le graphite et la structure lamellaire	2
II - Composés d'insertion	4
III - Critères d'insertion	5
IV - Aperçu thermodynamique de l'insertion	6
V - Aspect structural et analyse radiocristallographique	9
<i>Bibliographie</i>	14
CHAPITRE II	
I - Généralités sur l'anhydride sulfurique	16
II - Insertion de l'anhydride sulfurique dans le graphite	
A - Introduction	21
B - Préparation du composé d'insertion graphite - SO_3	22
C - Étude du transfert de charge dans C_nSO_3	32
D - Proposition d'une structure pour le composé C_nSO_3	40
E - Utilisation de solvants dans l'insertion de SO_3	43
F - Étude en spectrométrie Raman du matériau C_nSO_3	49
G - Réactivité chimique du composé C_nSO_3	51
H - Conclusion	56
<i>Bibliographie</i>	57
CHAPITRE III	
I - Introduction	60
II - Essais d'insertion de l'acide chlorosulfurique	61
III - Étude du mécanisme d'insertion	65
IV - Nature du composé soufré inséré dans le graphite	70
V - Insertion de l'acide disulfurique	72
VI - Variation de la composition chimique des solutions $\text{HSO}_3\text{Cl} - \text{SO}_3$ en présence de graphite	74

VII - Etude en spectrométrie Raman du composé obtenu à partir de HSO_3Cl .	79
VIII - Conclusion	80
<i>Bibliographie</i>	81

CHAPITRE IV

I - Introduction	83
II - Etude de l'insertion de l'acide fluorosulfurique	84
III - Action des solutions de SO_3 dans HSO_3F sur le graphite	89
IV - Action des solutions de KSO_3F dans HSO_3F sur le graphite	92
V - Conclusion	97
<i>Bibliographie</i>	98
CONCLUSION GENERALE	99

INTRODUCTION

La structure lamellaire du graphite constitue une matrice d'accueil à de nombreux atomes ou molécules . Ceux-ci se répartissent par monocouches intercalés régulièrement entre les plans formés par les atomes de carbones . Cette insertion , favorisée par les électrons π délocalisés du graphite , fait varier l'anisotropie des propriétés physiques du graphite, en particulier la conductibilité électrique qui croit alors notablement.

Si le premier composé d'insertion a été signalé dès 1841 en remarquant que du graphite immergé dans un bain sulfonitrique bleuissait, l'étude systématique de l'insertion graphitique n'a été entreprise que depuis quelques dizaines d'années. En dehors de l'acide sulfurique , peu de résultats ont été publiés sur les dérivés soufrés insérés dans le graphite.

Bien que l'insertion de l'anhydride sulfurique ait été obtenue par Fuzellier en 1965, aucune donnée bibliographique n'a été publiée depuis . Nous nous sommes donc proposés d'étudier en détail l'insertion de SO_3 dans le graphite et de relier nos résultats à l'étude de l'insertion d'acides dérivant de SO_3 , soient HSO_3Cl et HSO_3F .

Nous nous sommes attachés en outre à obtenir des matériaux exempts de composés non insérés afin de pouvoir les utiliser dans l'avenir en tant que réactants ou catalyseurs pour diverses synthèses.

Après avoir, dans un premier chapitre , rappelé quelques notions générales relatives aux composés d'insertion , nous décrivons dans le deuxième chapitre l'ensemble des résultats obtenus dans l'étude de l'insertion de SO_3 .

Le troisième chapitre montre le comportement des mélanges graphite- HSO_3Cl et nous mettons en évidence que , contrairement aux données bibliographiques , l'acide chlorosulfurique ne s'insère pas dans le graphite. Le rôle privilégié de SO_3 dans les mécanismes d'insertion sera également montré .

Le quatrième chapitre permet de montrer également que SO_3 est l'initiateur de l'insertion de HSO_3F .

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LE GRAPHITE ET

LES COMPOSÉS D'INSERTION

GENERALITES SUR LE GRAPHITE ET LES COMPOSES D'INSERTION

I. LE GRAPHITE ET LA STRUCTURE LAMELLAIRE

Le graphite, forme allotropique du carbone, existe dans la nature à l'état natif sous forme de microcristallites (Mexique, Corée...) ou sous forme de paillettes (Madagascar, Ceylan...). Dans l'industrie, il s'obtient par chauffage de certains coques vers 2500°C. La structure du graphite ainsi obtenu artificiellement est assez proche de celle du graphite naturel. Des cristaux artificiels de grande taille peuvent également être préparés; deux types de ces pseudomonocristaux sont commercialisés: le HOPG (high oriented pyrographite) fabriqué par Union Carbide et le PGCL (pyrographite comprimé Carbone Lorraine).

La structure du graphite est connue depuis fort longtemps. Tous les atomes de carbone sont disposés suivant des plans parallèles en formant un réseau hexagonal. Chaque plan constitue une macromolécule aromatique. Les atomes de carbone d'un plan sont tous identiques mais les plans sont décalés les uns par rapport aux autres de façon telle que chaque atome d'un plan se projette au centre de l'hexagone d'un plan adjacent et réciproquement. La périodicité des plans schématisée par la figure 1 est

... A B A B A B...

Les atomes de carbone d'un plan sont liés par des liaisons de covalence tandis que les plans sont liés par des forces faibles de Van der Waals. Dans un même plan, la distance entre deux atomes de carbone est 1,42 Å tandis que la distance entre deux plans successifs, relativement

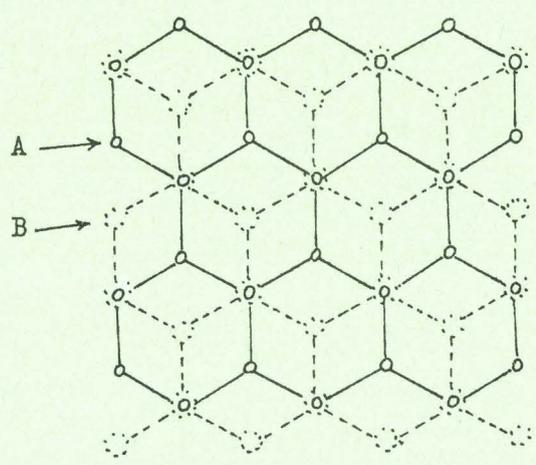
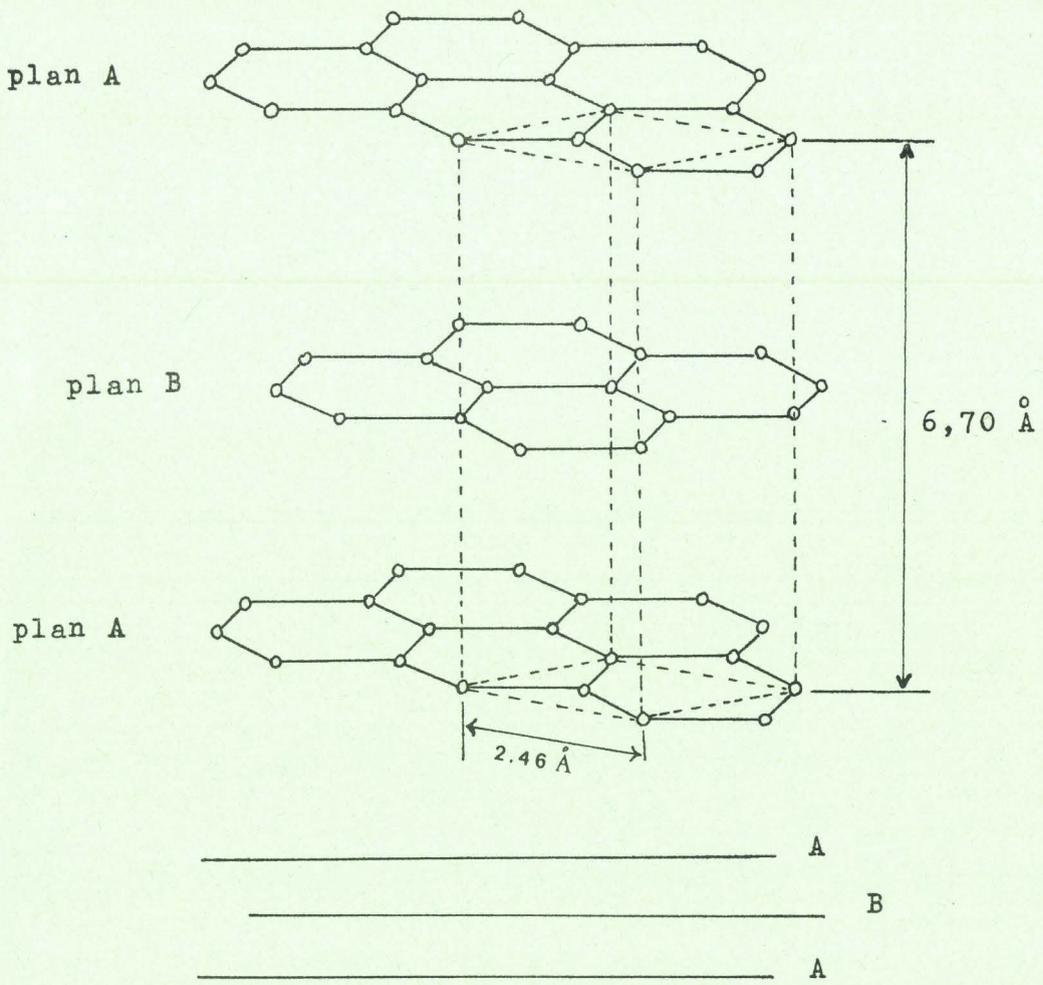


Fig. 1 - Structure du graphite



plus élevée, est de $3,35 \text{ \AA}$. La maille de ce système hexagonal contient 4 atomes de carbone et a les paramètres suivants:

$$a = b = 2,46 \text{ \AA}$$

$$c = 2 \times 3,35 = 6,70 \text{ \AA}$$

Une telle structure a pour conséquence un clivage facile parallèlement aux plans et une anisotropie des propriétés physiques.

Une propriété importante et caractéristique de tous les matériaux à structure lamellaire, le graphite pouvant être considéré comme un modèle, est le phénomène de l'insertion. Des substances étrangères peuvent en effet venir s'intercaler entre les plans en augmentant les distances interréticulaires. Cette insertion est possible grâce à la faible intensité des forces qui lient les plans entre eux et à la présence d'électrons π délocalisés du graphite.

II. COMPOSÉS D'INSERTION

Leur formation (1) dépend essentiellement de la possibilité d'écartement des plans et de la présence d'un nuage électronique non saturé qui favorise la formation de liaisons avec la molécule insérée. La grande surface offerte par les plans permet d'obtenir des composés bien définis. La nature de ces liaisons mises en oeuvre détermine le type de composé obtenu. Il en existe trois sortes:

a) COMPOSÉS A LIAISON HOMOPOLAIRE

Ils sont obtenus avec des atomes très électronégatifs comme l'oxygène ou le fluor qui forment des liaisons de type σ avec les atomes de carbone. Ceci entraîne la perte du caractère aromatique du graphite et une distorsion des plans.

b) COMPOSES A LIAISON POLAIRE

Certains atomes ou molécules interagissent fortement avec les électrons Π du graphite où ce dernier joue le rôle d'accepteur ou de donneur. En présence d'atomes très électropositifs comme les alcalins, le graphite est accepteur d'électrons: les plans graphite deviennent alors des macro-anions aromatiques et donnent des composés du type $C_n^- M^+$. En présence d'oxydants puissants, le graphite cède ses électrons Π : ses plans deviennent alors des macrocations aromatiques et forment des sels comme $C_n^+ HSO_4^-$, mH_2SO_4 , composé d'insertion le plus anciennement connu.

c) COMPOSES ACIDE - BASE DE LEWIS

Les molécules d'acide de Lewis (2 - 4) interagissent aussi avec les électrons Π du graphite qui joue le rôle de base de Lewis. Mais le transfert de charge n'est toutefois pas total, comme dans le cas des composés à liaison polaire. Ces composés ne possèdent donc pas de mode de liaison ionique. Ils sont appelés des composés "complexe de charge Π ".

Signalons enfin que des composés ternaires ont pu être obtenus avec le graphite, comme $KC_{24}THF$ (5).

iii. CRITERES D'INSERTION

De nombreux complexes graphitiques ont pu être obtenus, dont la plupart à partir d'halogénures et certains chalcogénures, sans doute parce que ceux-ci sont systématiquement étudiés. Bien que de nombreux travaux soient consacrés à l'insertion, les mécanismes de formation des composés d'insertion demeurent mal connus. Plusieurs critères ont été avancés mais expliquent insuffisamment les composés.

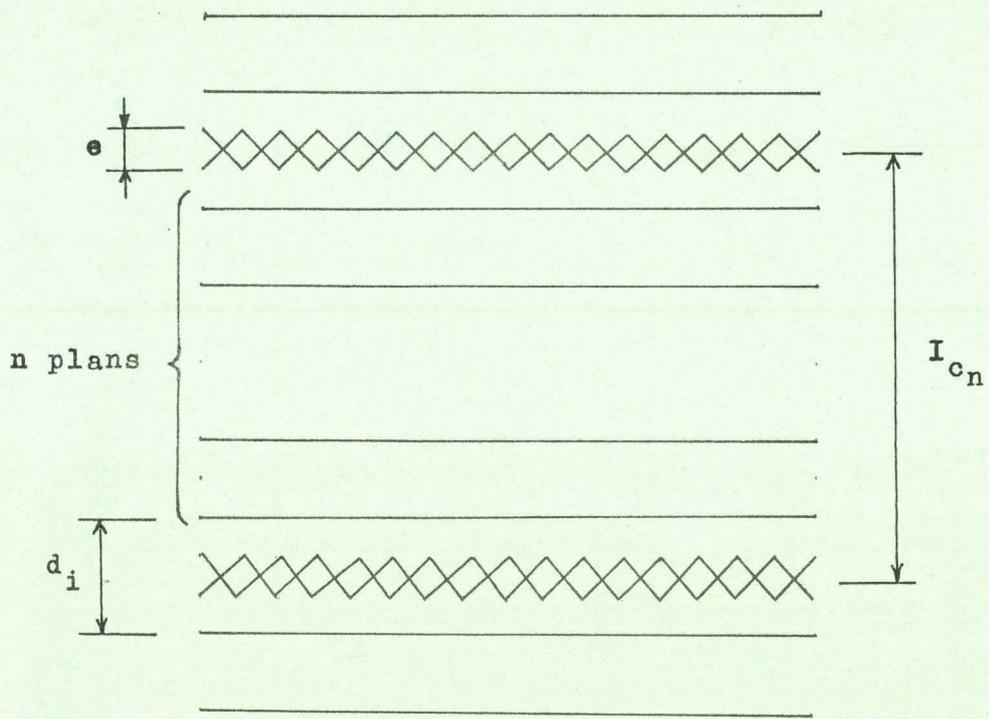
Du point de vue qualitatif, les oxyhalogénures ou chalcogénures des métaux à leur degré d'oxydation le plus élevé ont un caractère covalent (6 - 7) et s'insèrent dans le graphite, mais $TiCl_4$, de caractère de Lewis indiscutable, n'a pu être inséré. D'autres critères tels que le paramagnétisme (8), la volatilité (9), la présence de sous-couches vides dans la bande de valence, etc... ont été mis en défaut.

Quantitativement, la richesse d'un composé d'insertion est définie par la notion de stade. Un composé de $n^{\text{ème}}$ stade est un composé dont deux couches successives de molécules insérées sont séparées par n plans graphitiques. Cette définition est schématisée par la figure 2. Le premier stade, le plus riche, n'est pas toujours atteint. Les conditions opératoires et les produits de départ influent beaucoup sur la richesse du composé d'insertion. Ainsi Hooley (10) a montré que le graphite doit être aussi mince que possible suivant la direction de l'axe \vec{c} et avoir un diamètre optimum selon la direction de l'axe \vec{a} pour accepter des espèces intercalaires. Il semble que les substances liquides (11) donnent des composés d'insertion plus riches que les substances gazeuses. Enfin, les basses températures favorisent l'insertion, donc la richesse du composé, la réaction d'insertion étant généralement exothermique.

IV. APERCU THERMODYNAMIQUE DE L'INSERTION

La littérature scientifique fournit deux modèles thermodynamiques qui tentent d'expliquer la stabilité des composés d'insertion: le modèle ionique proposé par Hennig et repris par Ubbelohde et le modèle statistique avancé par Armand.

Hennig (12) considère que les liaisons entre atomes de carbone



a- stade n

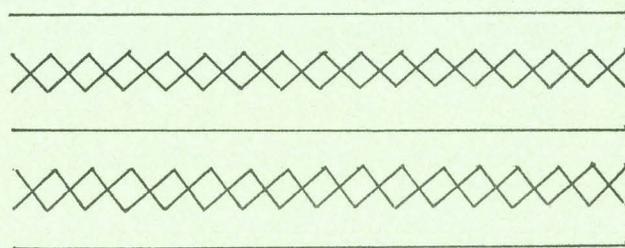
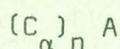


Fig. 2- Définition du stade

et les espèces insérées sont purement électrostatiques. Une partie de l'espèce insérée s'ioniserait tandis que l'autre partie servirait à isoler les ions formés. L'enthalpie libre de la réaction d'insertion calculée à l'aide du cycle Born-Haber suivant ce modèle comprend deux termes dont l'un, favorable à l'insertion, comprend notamment l'énergie électrostatique et l'affinité électronique du graphite et l'autre, défavorable, comprend le travail d'écartement des plans et l'énergie d'ionisation. Ce modèle est cependant insuffisant mais il montre néanmoins l'importance de certains facteurs tels que la structure électronique et la taille des molécules intercalaires.

Dans le modèle préconisé par Armand (13), les espèces insérées se répartissent suivant une statistique de Fermi - Dirac. Si A est la molécule insérée et α le nombre d'atomes de carbone par molécule A dans le plan adjacent à A, la formule du composé du $n^{\text{ème}}$ stade s'écrira:



et le potentiel chimique de A aura pour expression

$$\mu_A = H_n + \alpha P + RT \text{Log} \frac{\alpha_0}{\alpha - \alpha_0} \quad (1)$$

où μ_A est le potentiel chimique de l'espèce insérée

H_n est l'enthalpie d'interaction de A et des électrons de la structure

P est le terme relatif au travail d'écartement des plans du graphite

$RT \text{Log} \frac{\alpha_0}{\alpha - \alpha_0}$ est le terme relatif à l'entropie du système, qui dépend de la population des molécules A

α_0 représente l'occupation maximale

La variation de μ_A en fonction de α , représentée par la figure 3 pour différents stades, explique que, quand μ croît, l'insertion s'effectue par envahissement successif des interplans.

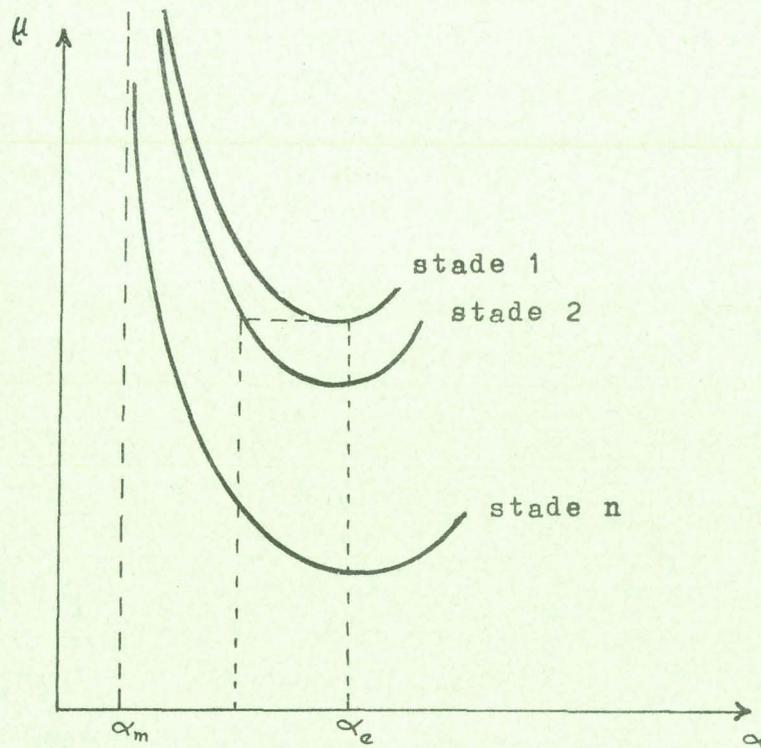


Fig.3- Variation du potentiel μ

V. ASPECT STRUCTURAL ET ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

A. ORGANISATION CRISTALLINE DES COMPOSES D'INSERTION

Les réactions d'insertion donnent souvent lieu à la formation de composés bien cristallisés, en particulier les composés du premier stade. La répartition des couches insérées est en général régulière et l'organisation tridimensionnelle dérive de celle du graphite.

- a) Les cycles aromatiques du carbone restent plans sans modification de la longueur de la liaison C - C

- b) La distance entre deux plans successifs du graphite non séparés par une couche de la substance insérée demeure égale à celle du graphite pur.
- c) La substance insérée se répartit par monocouches suivant un empilement régulier caractérisé par le stade n .

De tels composés ne se rencontrent guère que pour les composés ioniques. En réalité les plans de l'espèce insérée sont quelque peu désordonnés par rapport au graphite et l'empilement des couches pourrait s'effectuer de façon irrégulière lors de la cristallisation de ces composés. Ainsi, en raison de la faible liaison entre le carbone et les espèces insérées, la position de ces dernières entre les feuillets graphitiques est mal définie et leur orientation par rapport à l'axe c peut être différente d'une couche à l'autre. La diffraction des rayons X, une méthode appropriée pour l'étude des composés d'insertion, fait apparaître une série de raies $0\ 0\ l$ qui permettent de calculer la distance I_c , appelée période identité, entre deux couches insérées. Quelques raies $h\ k\ 0$ apparaissent mais diffuses et dissymétriques (14), qui montrent un certain désordre dans l'orientation des couches insérées. Enfin, le désordre dans l'empilement des couches qui pourrait intervenir, est d'autant plus prononcé que le stade est élevé. Ceci est mis en évidence par la diffraction des rayons X qui fait apparaître un certain désordre suivant la direction \vec{c} . La notion de stade est mal définie dans ce cas et la notion de pseudo-stade est alors introduite.

B. DETERMINATION DU STADE ET DU PSEUDO-STADE

Metz (15) et Holwein (16) ont étudié le désordre d'empilement suivant l'axe \vec{c} sur le composé graphite - chlorure ferrique. Les auteurs considèrent ce composé comme une solution solide et le supposent un mélange

de deux stades successifs. Cette étude leur a permis de montrer que l'évolution des raies de diffraction 0 0 1 en fonction des proportions des stades est une fonction continue. Dans la zone de la raie 0 0 2 du graphite, la réflexion 0 0 1 du stade n correspond à la réflexion 0 0 (1+1) du stade n+1.

Une application pratique a été tirée de cette étude pour déterminer les paramètres cristallographiques du composé d'insertion. Les fonctions ci-dessus mentionnées sont assimilées à des fonctions linéaires. A chaque réflexion est associée une droite. Les paramètres n, e et I_c représentant le stade, l'épaisseur de la couche insérée et la distance entre deux couches insérées consécutives, peuvent ainsi être déterminées en connaissant simplement les positions des réflexions intenses entourant celle de la réflexion 0 0 2 du graphite pur. Soient d_1 et d_2 ($d_1 < d_2$) les distances réticulaires d'indice 1, correspondant respectivement aux stades n + 2 et n + 1. Pour un stade n, la période identité I_c s'exprimera par:

$$I_c = e + 3,35 n \quad (2)$$

et les équations des droites associées aux réflexions d_1 et d_2 s'écriront:

$$\frac{1}{d_1} = \frac{n + 2}{e + 3,35 n} \quad (3)$$

$$\frac{1}{d_2} = \frac{n + 1}{e + 3,35 n} \quad (4)$$

Ces deux dernières équations permettent de calculer le stade n, soit:

$$n = \frac{d_1}{d_2 - d_1} - 1 \quad (5)$$

et l'épaisseur e, soit:

$$e = \frac{d_1}{d_2 - d_1} (d_2 - 3,35) + 3,35$$

$$= n(d_2 - 3,35) + d_2 \quad (6)$$

Connaissant n et e , I_c est calculé à l'aide de la relation (2). Mais ce paramètre peut être déterminé de façon précise par une méthode graphique.

Les raies qui apparaissent sur le diffractogramme s'indexent en $00l$. Cullity (17) a montré que la courbe $I_{ci} = f(\cos^2 \theta)$ est une droite, θ étant l'angle de diffraction et I_{ci} étant un paramètre défini par:

$$I_{ci} = d_i \times l_i \quad (7)$$

Les valeurs de ce paramètre sont déterminées au moyen du tableau représenté ci-dessous

d_i	l_i	1	2	3	...	n
d_1		I_{c1}				
d_2			I_{c2}			
d_3				I_{c3}		
\vdots						
d_m						I_{cm}

La pente de la droite est très faible en général. L'extrapolation de cette droite pour $\cos^2 \theta = 0$ donnera la valeur précise de I_c et par voie de conséquence celle de e calculée par la relation (2).

Quand il y a un désordre d'empilement des couches du corps inséré, la valeur de n calculée n'est pas proche d'un entier pour être prise comme le stade du composé. Le pseudo-stade correspondant peut se calculer de la manière suivante:

Soit x la fraction molaire du stade $n + 1$, les équations des droites associées aux réflexions d_1 et d_2 s'écriront:

$$\frac{1}{d_1} = x \left[\frac{n+3}{e+3,35(n+1)} - \frac{n+2}{e+3,35n} \right] + \frac{n+2}{e+3,35n} \quad (8)$$

$$\frac{1}{d_2} = x \left[\frac{n+2}{e+3,35(n+1)} - \frac{n+1}{e+3,35n} \right] + \frac{n+1}{e+3,35n} \quad (9)$$

La résolution de ce système d'équations à trois inconnues conduit aux solutions:

$$e = \frac{d_1}{d_2 - d_1} (d_2 - 3,35) + 3,35 \quad (10) \equiv (6)$$

$$x = \left(\frac{e}{3,35} + n + 1 \right) \left(1 - \frac{e + 3,35n}{e + 3,35(d_1 - 1)} \right) \quad (11)$$

L'épaisseur e est indépendante du stade. Sachant que $0 < x < 1$ et n entier, les valeurs de ces paramètres sont calculées à partir de la relation (11). Le pseudo-stade est défini par la somme $n + x$.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - N. PLATZER, J. Chem. Phys. 58-120 (1961)
- 2 - B.V. LIENGME, M.W. BARTLETT, J.C. HOOLEY et J.R. SAMS
Phys. Lett. 25 A 127 (1967)
- 3 - J.G. HOOLEY, M.W. BARTLETT, B.V. LIENGME et J.R. SAMS
Carbon, 6, 681 (1968)
- 4 - A.G. FREEMAN, Chem. Comm. 193 (1968)
- 5 - M. NOMINE, L. BONNETAIN, J. Chem Phys., 66, 1731 (1969)
- 6 - R.C. CROFT, Australian J. Chem. 9, 184 (1956)
- 7 - E. BUSCARLET, Thèse Grenoble (1976).
- 8 - R.C. CROFT, Australian J. Chem. 9, 194 (1956)
- 9 - R. VANGELISTI, G. FURDIN, B. CARTON et A. HEROLD, C.R. Acad. SC. Paris
Série C, 278, 869 (1974)
- 10 - J.G. HOOLEY, Carbon 10, 155, (1972)
- 11 - J.G. HOOLEY, Chemistry and Phys of Carbon, Marcel DEKKER inc. New York (1969).
P. 351.
- 12 - G.R. HENNIG, Proceedings 1st and 2nd Conf. on Carbon, Buffalo (1956)
Pergamon Press
- 13 - M. ARMAND, E. BUSCARLET, C. DEPORTES et Ph. TOUZAIN.
Rapport D.G.R.S.T. 7270554 (1975) p. 32.
- 14 - C.R. HOUSKA et B.E. WARREN, J. of Applied Physics, 25, 1503 (1954)
- 15 - W. METZ et D. HOHLWEIN, Carbon, 13, 87 (1974)
- 16 - D. HOHLWEIN et W. METZ. Z für Kristallog. 139, 279 (1974)
- 17 - B.D. CULLITY, Eléments of X-Ray diffraction, p. 334. Addison, Wesley Reading,
Mass (1967).

CHAPITRE II

INSERTION DE L'ANHYDRIDE SULFURIQUE
DANS LE GRAPHITE

INSERTION DU TRIOXYDE DE SOUFRE DANS LE GRAPHITE

I. GENERALITES SUR LE TRIOXYDE DE SOUFRE.

A- PREPARATION

Le trioxyde de soufre SO_3 est préparé industriellement par oxydation catalytique de l'anhydride sulfureux SO_2 et converti en acide sulfurique. Dans le commerce il se présente en liquide contenant des additifs pour prévenir la polymérisation, ou en solution dans l'acide sulfurique concentré (oléums) dont les teneurs usuelles en SO_3 sont 25 ou 65 % en poids ; ces oléums contiennent également des additifs qui empêchent la formation d'acides polysulfuriques.

Au laboratoire, SO_3 est préparé par distillation du SO_3 liquide commercial ou de l'oléum. L'appareil employé doit être parfaitement protégé de l'humidité atmosphérique. En effet une trace d'eau suffit pour initier la polymérisation de SO_3 dès la température ambiante (1), cette trace d'eau pouvant provenir du verre de l'appareillage (2). Pour obtenir l'anhydride sulfurique suffisamment sec pour qu'il puisse cristalliser sans polymériser, il est nécessaire de le traiter au préalable avec un déshydratant énergique tel que P_4O_{10} (2).

B- VARIETES ALLOTROPIQUES

A température ambiante, SO_3 sec est un liquide stable. Il bout à

44,8°C et se solidifie à 16,8°C. La forme solide possède trois variétés allotropiques.

a) VARIETE γ

Elle est constituée essentiellement de trimère S_3O_9 mais elle contiendrait également des traces de monomère (1). Cette variété, fondant à 16,8°C, n'est pas stable thermodynamiquement à cause de sa forte tension de vapeur (1). Elle a tendance à se transformer en variété β .

b) VARIETE β .

Sa formation est catalysée par la présence de traces d'eau qui favorisent, à basse température, la formation d'acides polysulfuriques de formule générale $H_2S_2O_{3m+1}$. Cette variété cristallisée se présente sous forme d'aiguilles brillantes constituées probablement d'un mélange de polymères. Sa température de fusion est comprise entre 32 et 45°C (1).

c) VARIETE α

La condensation de vapeurs de SO_3 à une température au-dessous de - 80°C aboutit à la formation de cette variété. Elle est préparée en général par piégeage de vapeurs de SO_3 dans l'air liquide. Elle fond à 62°C, ce qui la distingue nettement des variétés précédentes.

C- STRUCTURE MOLECULAIRE.

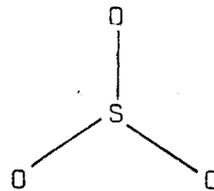
a) SO_3 GAZEUX

La molécule isolée est monomère et possède une structure plane de

symétrie D_{3h} (3).

$$d(S - O) = 1,43 \text{ \AA}$$

$$\text{angle } \widehat{O S O} = 120^\circ$$



b) SO_3 LIQUIDE.

L'étude en spectrométrie Raman (2) a permis de montrer que le liquide SO_3 est constitué à 80 % de monomère (3), mais certains auteurs, contestant ce résultat, considèrent, au contraire, qu'il contient essentiellement le trimère S_3O_9 (4). La configuration de la molécule en phase liquide serait donc semblable à celle de la molécule en phase gazeuse.

En réalité, SO_3 liquide peut donc être considéré comme un mélange de monomère et de trimère en équilibre (4).

c) VARIETE γ .

Elle est constituée principalement de trimère cyclique S_3O_9 . Sa structure orthorhombique appartient au groupe spacial Pbn (5). La maille contient quatre molécules et ses paramètres cristallographiques sont

$$a = 5,20 \text{ \AA}$$

$$b = 10,8 \text{ \AA}$$

$$c = 12,4 \text{ \AA}$$

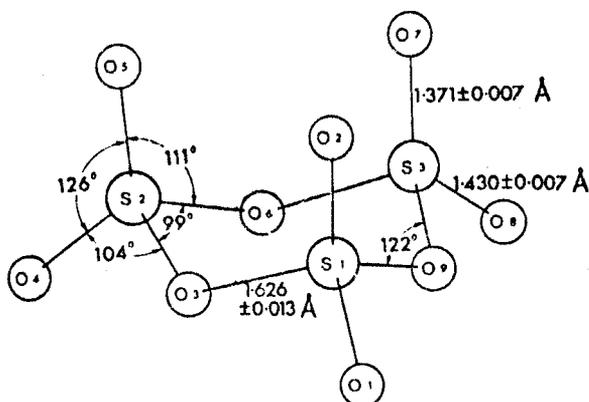


Fig.1 - Molécule S_3O_9

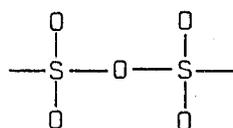
Les atomes d'oxygène forment un environnement tétraédrique autour de l'atome de soufre .

d) VARIETE β

Elle cristallise en structure monoclinique , de groupe spacial $P2_1/C$ (6) . Les paramètres de la maille sont :

$$\begin{aligned} a &= 6,20 \text{ \AA} \\ b &= 4,06 \text{ \AA} \quad (\text{axe des aiguilles}) \\ c &= 9,31 \text{ \AA} \\ \beta &= 109^\circ \end{aligned}$$

La structure est formée de chaines constituées de tétraédres SO_4 et orientées suivant la direction des aiguilles



$$d(\text{S-O}) = 1,61 \text{ \AA} \quad (\text{oxygène ponté})$$

$$d(\text{S-O}) = 1,41 \text{ \AA} \quad (\text{oxygène libre})$$

e) VARIETE α

Cette variété possède une structure lamellaire proche de celle des asbestes (7) , chaque plan étant constitué probablement par des chaines polymérisées similaires à la variété β .

D - SOLUBILITE

L'anhydride sulfurique est soluble dans le dioxyde de soufre liquide et dans le chlorure de thionyle (1) . Il est également soluble, à basse température , dans le nitrométhane , le tétrachlorure de carbone (8) et le sulfure de carbone (9) , mais au-dessus de 0°C il réagit avec ces solvants. Par contre, dans

le di- et le tétrachlorométhane , l'anhydride sulfurique forme des solutions stables à la température ambiante (1) . L'acide sulfurique dissout SO_3 avec lequel il forme des acides polysulfuriques $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_{3n+1}$ (1) , le plus stable étant $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Les acides fluoro- et chlorosulfuriques , dans lesquels SO_3 est soluble en toutes proportions , forment probablement aussi des acides fluoro- et chloropolysulfuriques avec cet anhydride.

II. INSERTION DE L'ANHYDRIDE SULFURIQUE DANS LE GRAPHITE.

A- DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES.

Les seules données bibliographiques concernant cette insertion correspondent au travail de Fuzellier (10). Au cours d'une étude systématique d'insertion d'oxydes non-métalliques et des acides correspondant, il met en évidence l'insertion du trioxyde de soufre qui conduit à la formation d'un composé de premier stade et de distance interplanaire égale à 7,96 Å. A partir de l'étude de sorption et de désorption de l'anhydride sulfurique, l'auteur obtient des courbes dilatométriques donnant la variation de l'épaisseur de l'échantillon de pyrographite en fonction de la température, dans lesquelles apparaissent différents paliers qu'il attribue à la formation de stades supérieurs. Il met également en évidence l'insertion de SO_3 dans des carbones graphitisables. Dans toutes ces expériences, Fuzellier observe que SO_3 liquide donne des composés plus riches en espèce insérée que SO_3 vapeur. Ainsi, en phase gazeuse, il obtient un composé de formule limite C_{10}SO_3 alors que la phase liquide donne un matériau de premier stade, de formule comprise entre $\text{C}_{4,7}\text{SO}_3$ et $\text{C}_{6,5}\text{SO}_3$.

Pour les composés de stades n élevés, il propose la formule générale C_{5n}SO_3 . Les matériaux obtenus par Fuzellier sont toujours enrobés d'anhydride sulfurique non inséré, même après essorage par centrifugation.

L'auteur a observé une baisse de la résistivité selon l'axe \vec{a} par rapport au graphite pur. En dispersant le composé d'insertion dans une matrice en KBr il obtient un spectre I.R. avec des matériaux de premier et

de second stade où il remarque la présence de la variété β de SO_3 .

B- PREPARATION DU COMPOSE GRAPHITE - SO_3 PAR METHODE DIRECTE.

Pour obtenir le composé d'insertion graphite- SO_3 , Fuzellier (10) fait agir directement l'anhydride sulfurique sur le graphite sans catalyser cette réaction par la présence d'un oxydant, SO_3 étant lui-même un oxydant. Nous avons repris le principe de cette méthode que nous avons essayé d'améliorer afin de pouvoir préparer de grandes quantités de matériau d'insertion en utilisant du graphite de Madagascar en paillettes. Ainsi nous pourrions effectuer des analyses chimiques plus précises, ce qui nous permettra de mieux connaître la nature et la structure des espèces insérées ainsi que la formule exacte du matériau .

Par ailleurs, comme la spectrométrie Raman peut apporter des éléments nouveaux dans la détermination de la structure du matériau graphitique (11), nous nous sommes proposés d'étudier nos composés par cette technique. Pour cela les échantillons doivent être totalement exempts d'impuretés afin d'éviter le phénomène de fluorescence . Les traces d'anhydride résiduel pourraient donner également un signal Raman. Or les échantillons préparés par Fuzellier contiennent toujours des traces de SO_3 non inséré, même après centrifugation des échantillons. Nous avons alors cherché une méthode de lavage qui permettrait d'éliminer ces traces de SO_3 non inséré, sans détruire pour autant le composé d'insertion. Une technique mise au point au laboratoire a permis déjà de préparer des échantillons de graphite- HSO_3F en grande quantité et de qualité exceptionnelle quant à l'état de surface (11). Il suffit, après insertion de l'acide fluorosulfurique et

élimination de l'oxydant résiduel, de laver le composé d'insertion graphite- HSO_3F par l'anhydride sulfureux liquéfié. Il est alors apparu que le composé d'insertion ainsi préparé possède une stabilité remarquable à l'air ambiant. C'est la raison qui nous a amenés à appliquer cette méthodologie aux composés graphite- SO_3 dans l'espoir d'obtenir des matériaux susceptibles d'être manipulés à l'air. Un tel composé pourrait être à l'origine d'applications diverses, notamment dans des synthèses spécifiques organiques ou minérales.

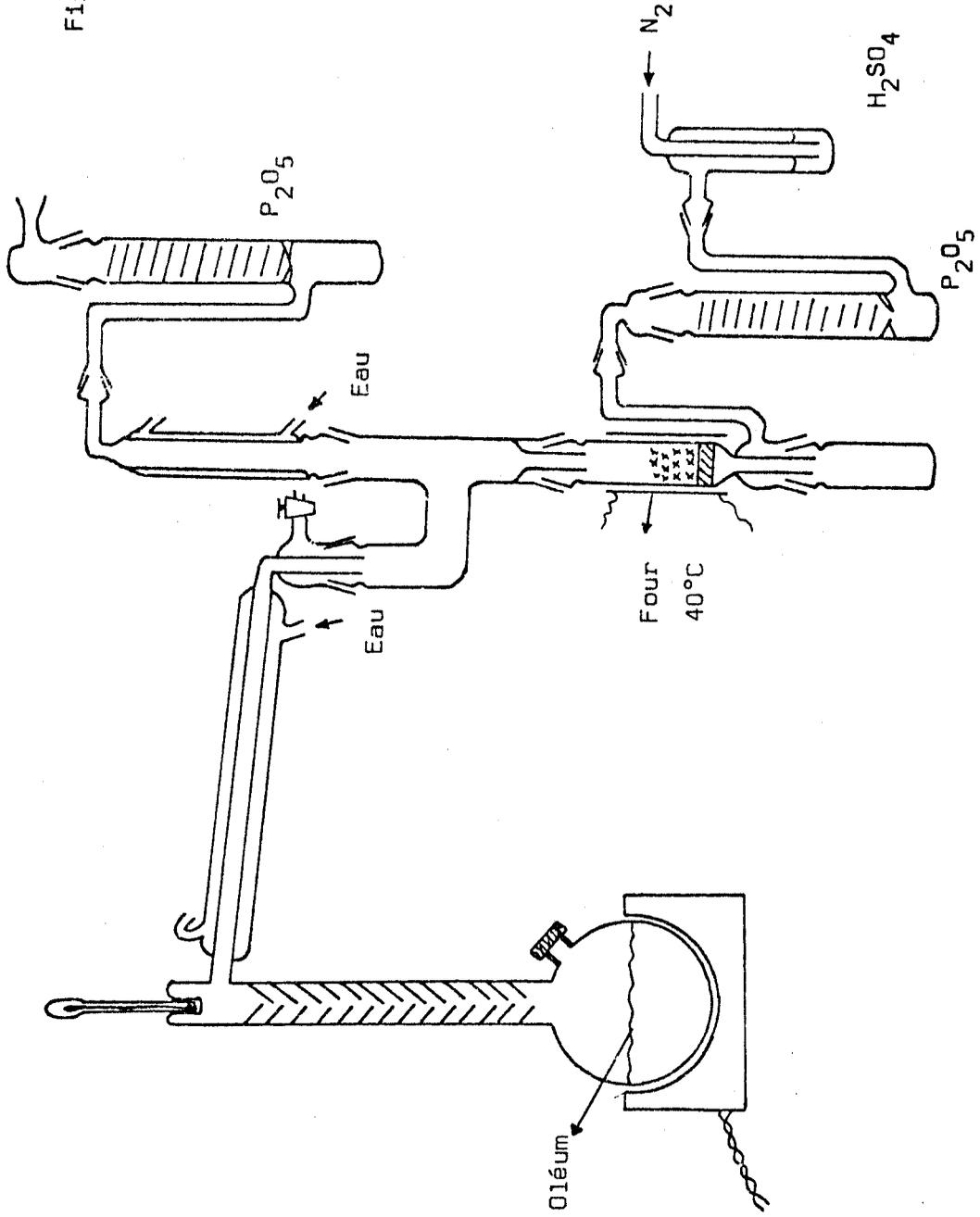
1) Technique expérimentale.

Pour cette étude, nous avons employé exclusivement du graphite de Madagascar préalablement séché sous vide à 400°C pendant 24 heures, de granulométrie inférieure à 0,35 mm de diamètre.

L'anhydride sulfurique est obtenu à partir d'oléum sulfurique "Merck" à 65 % en SO_3 . Toutes les précautions nécessaires ont été prises afin de prévenir la polymérisation de cet anhydride en présence d'humidité. L'appareillage utilisé est représenté à la figure 2.

Nous partons en général de 10 à 15g de graphite disposé sur le disque en verre fritté du tube d'Alhyn maintenu à une température supérieure à celle de la solidification de SO_3 . Après introduction de l'oléum dans le ballon, le montage protégé de l'humidité atmosphérique, n'est plus ouvert avant la fin de la réaction. Avant de distiller SO_3 dans le réacteur contenant le graphite, il est nécessaire de chauffer au préalable ce dernier à

Fig.2 - Insertion de SO_3 dans le graphite



150°C pendant 24 heures, sous courant d'azote sec, afin d'éliminer du graphite et du réacteur les dernières traces d'humidité. L'anhydride sulfurique est ensuite distillé directement sur le graphite, la température du réacteur étant réglée alors à 40°C pendant toute la durée de la réaction d'insertion, ceci afin d'éviter au mieux la polymérisation de l'anhydride sulfurique, mais en prenant soin cependant de ne pas provoquer de surchauffe qui entraînerait une élimination massive de SO_3 .

Nous avons remarqué que la réaction d'insertion directe de SO_3 est très lente. Pour la quantité de 10 à 15g de graphite, l'insertion en premier stade nécessite au moins une semaine de contact des réactifs. Comme le mixte graphite - SO_3 est maintenu à 40°C et qu'à cette température SO_3 à une forte tension de vapeur, l'anhydride s'élimine progressivement du milieu réactionnel, entraîné par l'azote. Pour ne pas être obligé à redistiller SO_3 à plusieurs reprises, ce que nous avons été contraints de faire dans nos essais préliminaires, nous avons disposé au-dessus du réacteur un réfrigérant à reflux dont la température est maintenue à 25°C environ.

Nous observons au cours du temps, un changement de couleur du graphite qui passe du gris métallique au gris bleuté puis progressivement au bleu acier caractérisant généralement les composés de premier stade. Dès la fin de la réaction, l'excès de SO_3 est éliminé par filtration. Le réacteur contenant le composé d'insertion est ensuite isolé du montage de la figure 2 pour être incorporé à l'appareillage de la figure 3 qui permet de le laver par l'anhydride sulfureux sec liquéfié. Nous avons vérifié par radiocristallographie que cette opération ne détruit pas le composé d'insertion et le

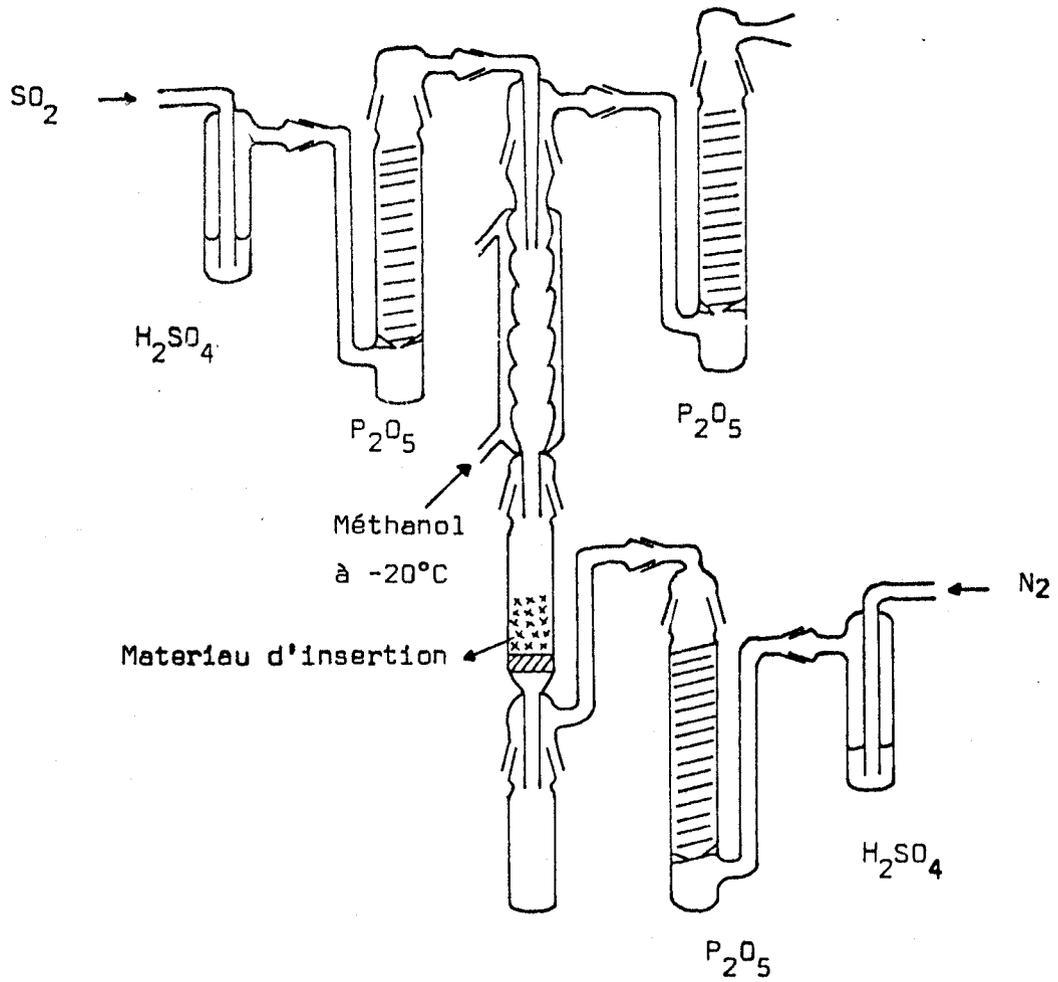


Fig.3 - Lavage des matériaux d'insertion par l'anhydride sulfureux liquéfié

stade demeure inchangé après ce traitement. En effet, des échantillons de premier stade immergés dans ce solvant à -20°C pendant quatre semaines ne présentent aucune altération ni de leur stade ni de leur composition chimique. Nous montrons d'ailleurs plus loin que cette propriété du composé graphite- SO_3 nous a permis de le préparer à partir des solutions de SO_3 dans SO_2 liquide.

Cette méthode permet donc de préparer un matériau de premier stade et de composition chimique reproductible. Il est obtenu sec, pulvérulent et sa sensibilité à l'humidité atmosphérique est considérablement réduite, ce qui permet de le manipuler facilement à l'air, mais rapidement cependant, pour effectuer des pesées ou sceller des tubes destinés à l'étude en spectrométrie Raman. Ce produit est simplement conservé dans un flacon classique à bouchon vissé avec joint en teflon, placé dans un dessiccateur, sans qu'il subisse d'altération notable par l'ouverture répétée du flacon. Par contre, en présence de SO_3 résiduel, le matériau graphite- SO_3 s'altère instantanément à l'air.

2) Analyse du composé graphite- SO_3 obtenu.

a) *Diffraction R-X.*

Le diffractogramme réalisé sur le composé graphite- SO_3 , parfaitement reproductible fait apparaître une série de raies correspondant essentiellement aux réflexions 001. Il est représenté dans le tableau 1. La détermination du paramètre I_c , menée par la méthode décrite au chapitre I et utilisant la minimisation des erreurs par les moindres carrés, donne la valeur

de 8,00 Å, ce qui implique une valeur de 4,65 Å pour l'épaisseur de l'espèce insérée. Le composé étant de stade 1 pur, la période identité I_c et la distance interplanaire sont confondues.

b) Composition chimique.

La méthode de l'analyse chimique est décrite en annexe. Les résultats de l'analyse sont résumés dans le tableau 2. Le rapport C/S est sensiblement égal à 6. La formule approchée du composé serait C_6SO_3 . Le rapport H^+/S est très voisin de 2 mais l'acidité ne renseigne guère sur la nature exacte de l'espèce insérée puisque les acides sulfurique ou polysulfuriques donnent également deux acidités par rapport au soufre VI. La désorption thermique ne fait apparaître aucun liquide mais une masse blanche cristallisée qui, piégée dans l'air liquide, ne fond pas après réchauffement à température ambiante. Les cristaux brillants formés seraient probablement constitués de SO_3 sous la forme α ou β . Il n'est pas possible, par analyse, de préciser alors la composition de mélanges d'anhydride et d'acide sulfuriques. La formule C_6SO_3 du matériau graphitique correspond à la saturation des interplans du graphite, car des contacts des réactifs de durée supérieure à une semaine n'augmentent pas la richesse du composé en espèce insérée. Par contre des contacts inférieurs à une semaine, pour la même quantité de graphite, conduisent à des compositions diverses. Les premiers stades obtenus ont des formules comprises entre C_6SO_3 et C_8SO_3 , et pour les rapports C/S > 8, nous obtenons des mélanges de stades. Il est impossible d'obtenir par action directe, avec SO_3 liquide, des matériaux de stades purs supérieurs à 1.

$d_{exp} (\text{Å})$	4,00	2,665	2,000	1,599	1,332	$I_c = 8,00 \text{ Å}$ $n = 1$ $e = 4,65 \text{ Å}$
Int	FF	F	f	m	ff	
00l	002	003	004	005	006	
$d_{cal} (\text{Å})$	4,01	2,68	2,01	1,61	1,34	

Tableau 1 - Diffractogramme R-X du composé C_nSO_3 de stade 1

Echantillon mg	C mmoles	S ^{VI} mmoles	H ⁺ mmoles	f _c me ⁻ -g	C/S
1000	39,5	6,54	12,9	0,61	6,0

Tableau 2 - Analyse élémentaire du composé C_nSO_3 de stade 1 .

Note : Ces tableaux correspondent au composé d'insertion obtenu par action directe de l'anhydride sulfurique sur le graphite



c) *Thermolyse en régime dynamique.*

Elle est réalisée à l'aide d'une thermobalance ADAMEL avec enregistrement simultanée des masses et des températures. Le programme de température est de 150°C/h. La courbe obtenue est représentée par la fig 4.

Elle est constituée d'une seule perte qui débute à 50-60°C et se termine à 240-250°C. A cette température, le résidu est constitué uniquement de graphite comme le confirme l'analyse radiocristallographique, montrant qu'à cette programmation de température, l'exfoliation ne se produit pas. La perte de masse représente 46,3 % de la masse initiale. Des thermolyses réalisées avec des programmes de 25°C/h et de 300°C/h conduisent à des pertes de masse relatives de même ordre.

L'analyse chimique du matériau ainsi étudié donnait une formulation du rapport C/S égal à 7,7 . Si nous considérons que les composés insérés sont essentiellement l'anhydride sulfurique, la quantité de SO₃ contenue entre les plans graphitiques représente alors 46,2 % de la masse totale du composé d'insertion. Nous voyons donc une très bonne concordance entre cette valeur obtenue par hydrolyse et celle obtenue par décomposition thermique. Il apparaît en particulier que le graphite n'est guère oxydé aux températures de désinsertion.

Nous n'avons pas observé de paliers qui puissent correspondre à l'apparition de stades supérieurs. En fait, comme nous le montrerons plus loin, la formation de stades supérieurs purs ne peut être obtenue, ce qui signifie que, dans notre méthodologie, un stade n donné n'atteint pas encore sa saturation que le stade inférieur n-1 commence à apparaître.

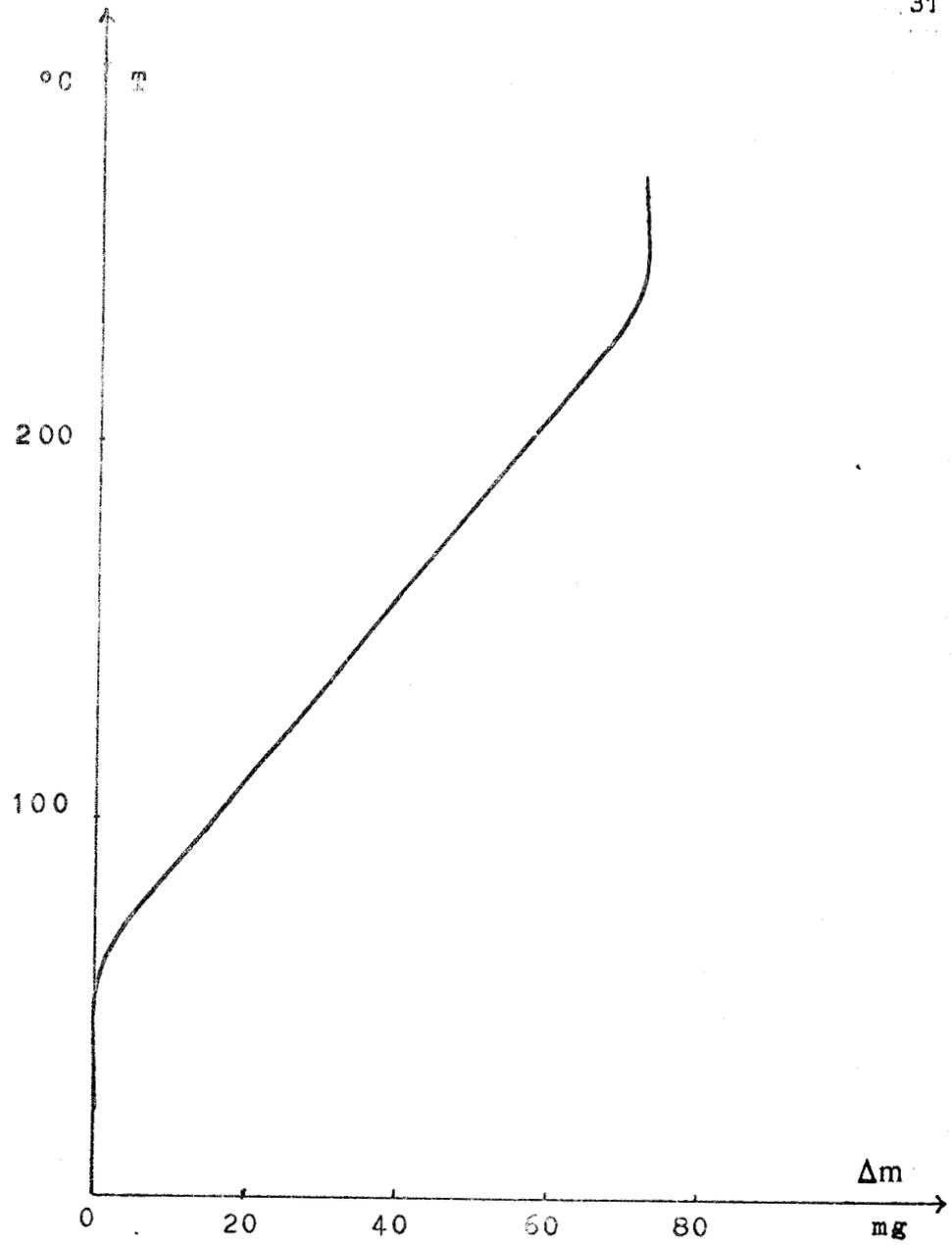


Fig.4 - Thermolyse de C_nSO_3 où $n = 7,7$

C- ETUDE DU TRANSFERT DE CHARGE

1) Introduction

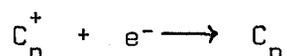
Dans les composés d'insertion graphitique obtenus à partir des accepteurs, des électrons sont arrachés au graphite puis viennent se localiser sur l'espèce insérée. Ce transfert de charge permet de préciser la taille du macrocation aromatique formé. Lorsque le composé inséré est un acide de Brönstedt, le transfert de charge peut être défini également comme la proportion ionisée de l'acide ; sa détermination permet d'accéder à la formule ionique du composé d'insertion. Ainsi, si l'acide HA est inséré dans le graphite, le composé d'insertion aura la formule $C_n^+A_m^-$. La valeur de n est déterminée soit par mesure électrochimique, soit par dosage chimique au moyen d'une réaction d'oxydo-réduction. Mais les valeurs trouvées par les deux méthodes ne sont pas toujours en bon accord.

Pour les insertions d'acide de Lewis, le problème est plus complexe car il ne se forme pas de sel de graphite comme dans le cas précédent. Néanmoins le graphite s'oxyde réellement en présence soit du composé inséré qui est lui-même oxydant énergétique, soit d'un oxydant utilisé pour catalyser la réaction d'insertion. Ainsi le pentafluorure d'arsenic s'insère dans le graphite en donnant un composé de formule $C_n^+AsF_6^-$, ou l'entité AsF_6^- est observée en R M N (12).

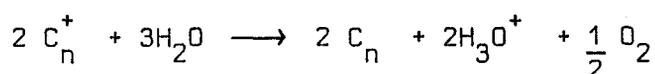
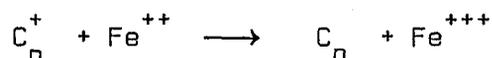
Pour l'acide de Lewis SO_3 , nous n'avons aucune donnée bibliographique concernant le transfert de charge, avant ce travail. Ayant constaté que nos échantillons possèdent un pouvoir oxydant élevé, nous nous sommes

proposés donc d'étudier ce problème sur le composé graphite-SO₃.

Par piégeage des gaz entraînés par le courant d'azote vecteur, nous avons caractérisé la présence de l'anhydride sulfureux mais sans que nous puissions détecter la formation de l'anhydride carbonique qui proviendrait d'une oxydation éventuelle du graphite par l'anhydride sulfurique. Ce dernier s'insère bien car il est lui-même un oxydant. Pour évaluer l'état d'oxydation du graphite nous avons effectué des dosages d'oxydo-réduction sur le matériau d'insertion. La réduction du macrocation aromatique



est réalisée à l'aide d'une solution titrée de sel de Mohr en excès. Un dosage en retour par une solution de permanganate permet de déterminer la valeur de n dans C_n⁺. Cette valeur est voisine de 64. Bien entendu ce résultat n'est qu'approximatif car nous ne sommes pas en mesure de préciser les cinétiques relatives à l'ensemble des réactions suivantes :



et il est possible qu'il existe résiduellement, même après un temps d'hydrolyse de plusieurs heures, quelques carbones positifs. Nous sommes donc amenés à vérifier ce résultat par une détermination quantitative de l'anhydride sulfureux formé lors de la réaction d'insertion de l'anhydride sulfurique. La formation du macrocation C_n⁺ laisse, en effet, présager un dégagement d'anhydride sulfureux proportionnel à la masse de graphite. C'est ce que nous avons voulu vérifier

Dans un travail précédent concernant l'insertion de l'acide disulfurique, nous avons caractérisé, sans ambiguïté, un dégagement de SO₂.

En faisant agir sur le graphite, de l'acide disulfurique obtenu par recristallisation d'oléum, de composition proche de $H_2S_2O_7$, nous obtenons en quelques minutes un composé d'insertion de couleur bleu caractéristique du premier stade. Les gaz dégagés au cours de l'insertion sont recueillis dans une solution de sulfate cérique titrée, l'excès étant dosé en retour par une solution de sel de Mohr. Les résultats sont représentés par la figure 5. La courbe montre que la quantité de SO_2 dégagé est bien proportionnelle à la masse de graphite utilisée.

2) Etude expérimentale et interprétation des résultats.

La difficulté expérimentale de cette étude réside dans la durée d'insertion en premier stade, de l'ordre d'une semaine. Utilisant le montage de la figure 6, nous avons procédé de la manière suivante.

L'anhydride sulfurique est distillé, par quantité constante, sur une masse connue de graphite disposé sur le disque en verre fritté du réacteur, l'ensemble étant déshydraté au préalable comme précédemment. Le courant d'azote servant de gaz vecteur entraîne les gaz formés que l'on fait barboter dans une solution de sulfate cérique. L'anhydride sulfureux dégagé étant piégé, sa quantité est déterminée par un dosage en retour de l'excès de la solution cérique.

Si l'expérimentation concernant l'insertion de l'acide disulfurique dans le graphite n'a posé aucun problème, nous n'avons pas obtenu, dans le cas de l'insertion graphitique de l'anhydride sulfurique, de résultats cohérents. La figure 7 montre les résultats obtenus pour différentes

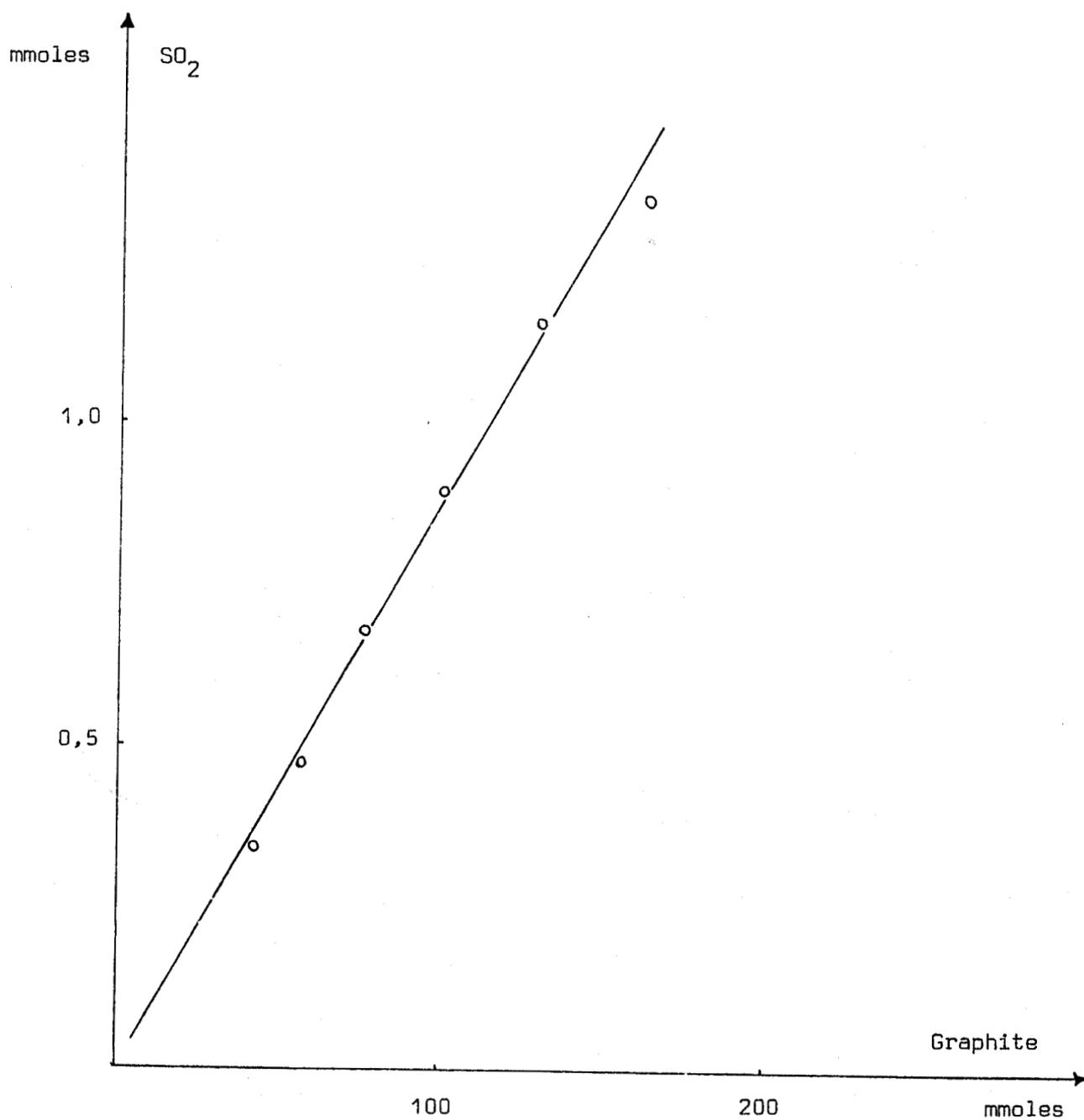


Fig.5 - Dosage de SO_2 produit par le mixte graphite - $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

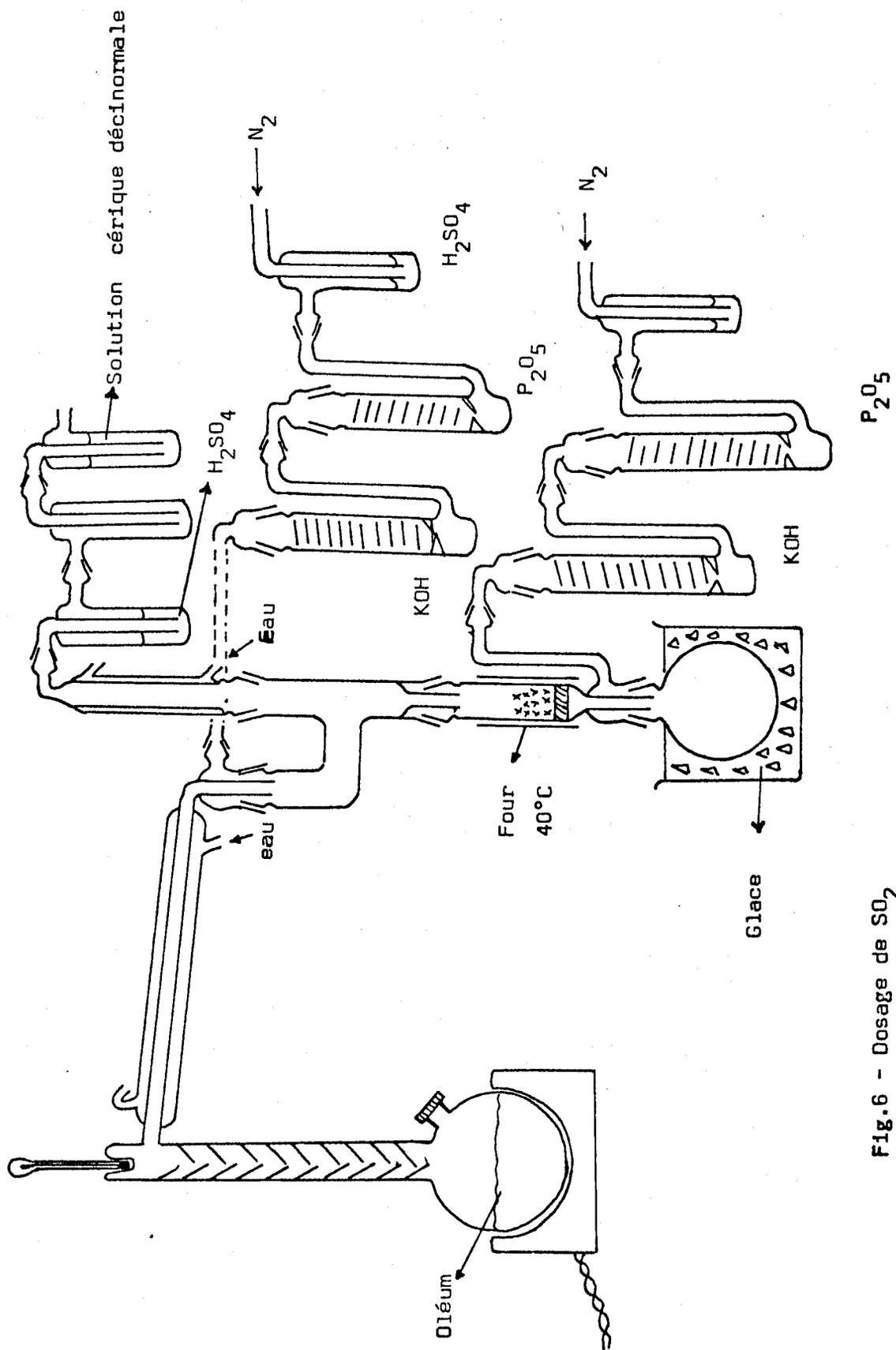


Fig.6 - Dosage de SO_2



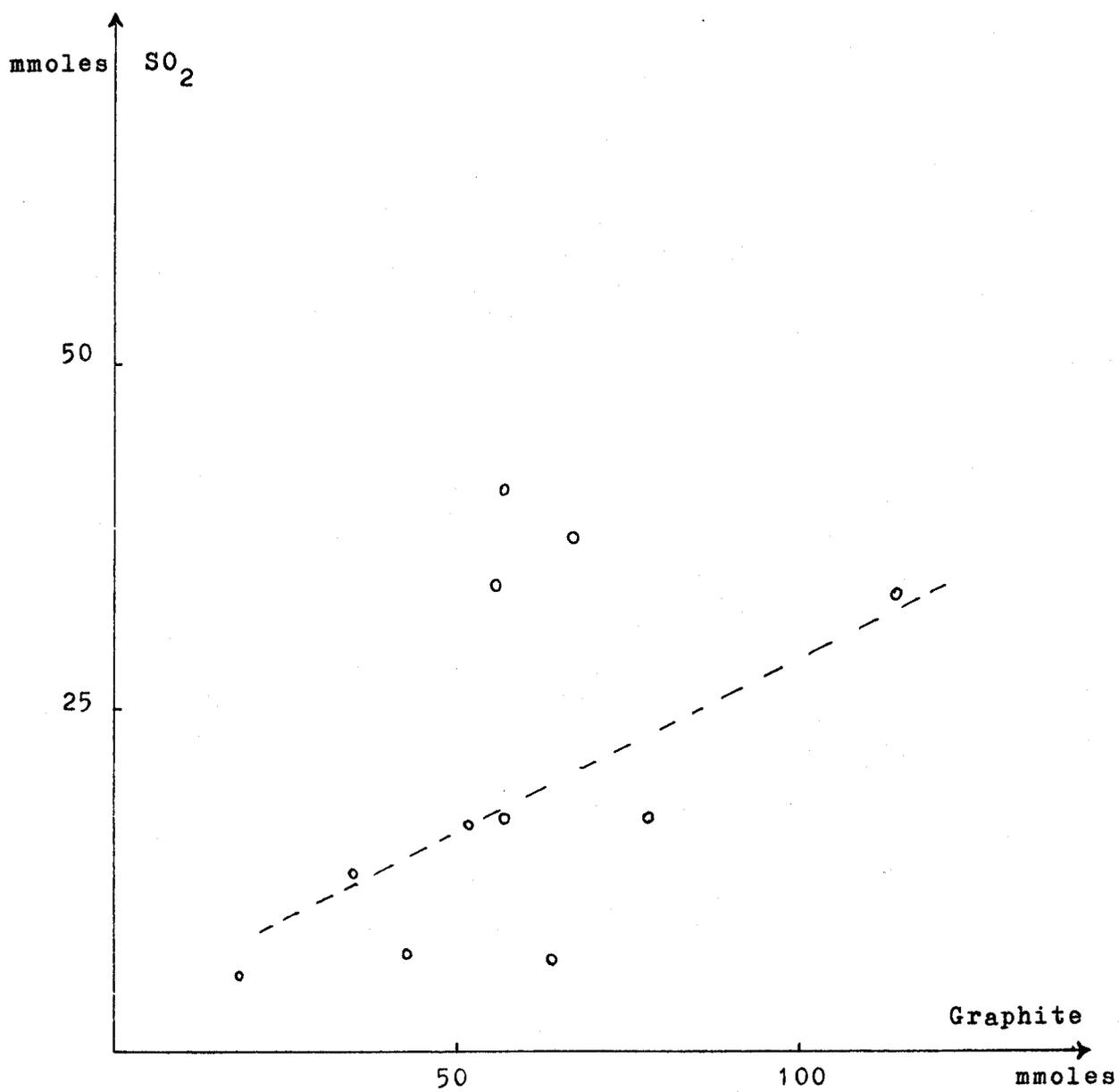


Fig.7 - Dosage de SO_2



masses de graphite, avec des temps de contact de 8 jours pour chacun des points. Aucune loi ne semble se dégager de ces résultats. Nous avons néanmoins remarqué que certains points pouvaient être reliés par une droite et que ces points correspondaient d'une manière exclusive à un aspect expérimental que nous avons négligé dans un premier temps. Ce sont des points déterminés avec des queues de distillation d'oléum. Par contre, chaque mesure effectuée avec SO_3 provenant de tête de distillation donne des résultats totalement aléatoires. Nous nous sommes alors aperçus que, malgré toutes les précautions prises, la présence de stabilisants, de matières organiques et autres impuretés des oléums, peut donner un dégagement de SO_2 au cours de la distillation de SO_3 en absence de graphite. Ce dégagement n'est pas reproductible sauf pour des oléums très appauvris. Par ailleurs, si l'on considère les travaux de De Mauduit (13) (14), il n'est pas impossible que dans les milieux très riches en SO_3 il puisse exister un composé défini entre SO_2 et SO_3 empêchant l'obtention de SO_3 exempt de SO_2 . Après ces résultats négatifs, nous avons entrepris de synthétiser un oléum à partir de l'acide sulfurique et de son anhydride, dont on puisse connaître avec certitude la quantité de SO_2 dégagé conjointement pendant la distillation de SO_3 . En utilisant les quantités constantes de SO_3 nous pouvons apprécier quantitativement l'anhydride sulfureux "impureté". La figure 8 présente les résultats alors obtenus. Nous remarquons que tous les points sont alignés et nous avons vérifié que l'ordonnée à l'origine correspond à la quantité de SO_2 présent en impureté dans SO_3 utilisé. La pente de la droite représente donc la quantité de SO_2 par unité de masse de graphite, formée dans la réaction d'insertion. Cette pente permet de déterminer l'état d'oxydation du graphite dans le composé d'insertion. La valeur de n dans le macrocation C_n^+ est alors de 66. Nous avons déjà mesuré par oxydo-réduction la taille de ce macrocation et nous avons trouvé la valeur 64 pour n .

Δ Oléum très appauvri en SO_3

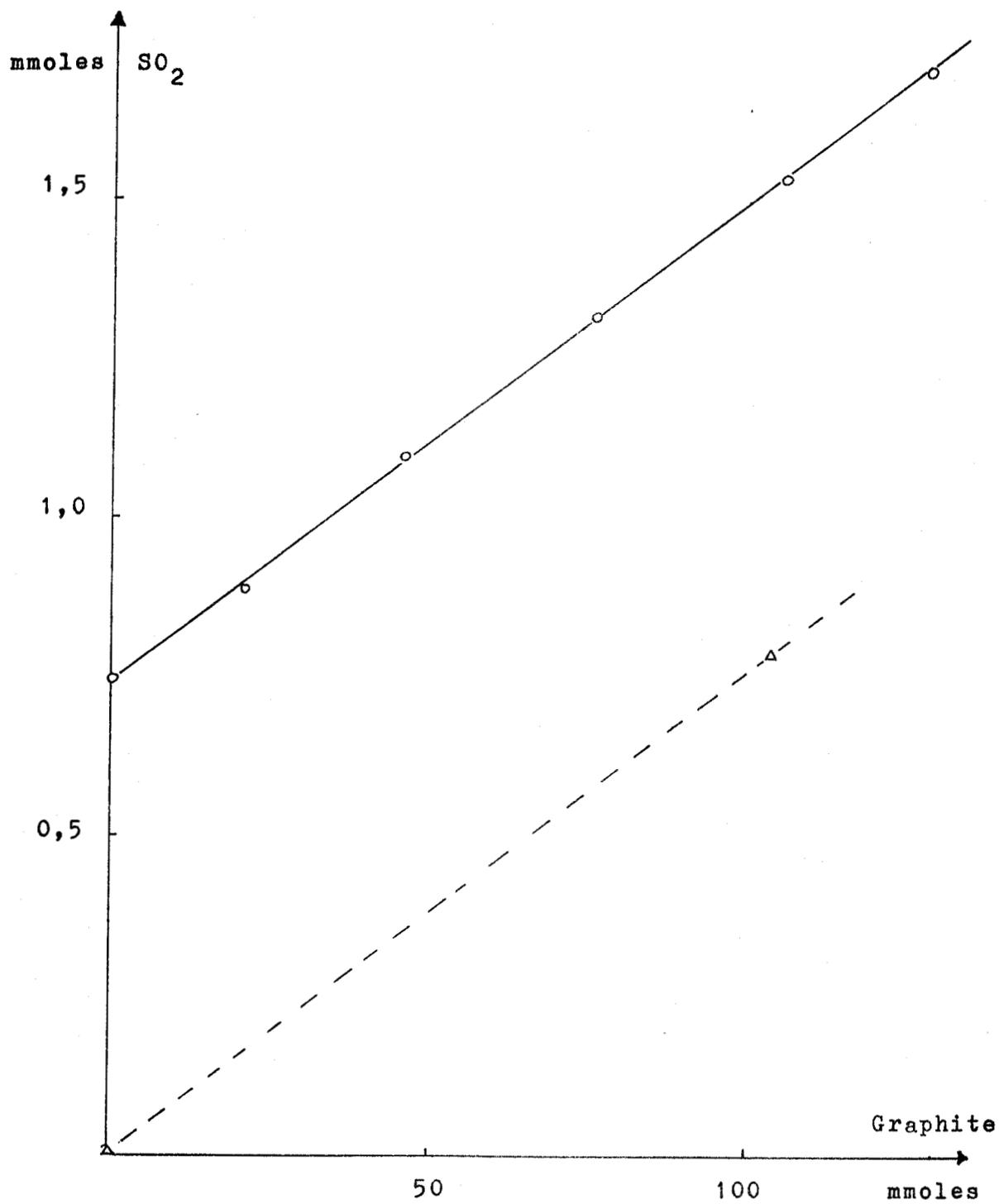


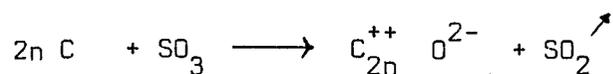
Fig.8 - Dosage de SO_2



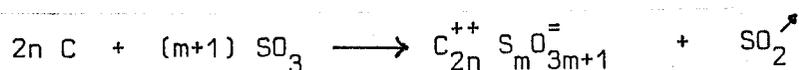
Nous voyons l'excellente corrélation entre ces deux résultats relatifs au transfert de charge, ce qui montre que, dans le composé C_6SO_3 , un atome sur 65 du graphite perd son électron qui est transféré sur l'es- pèce insérée.

D- PROPOSITION D'UNE STRUCTURE POUR LE MATERIAU C_6SO_3 .

Actuellement nous avons à notre disposition trois données prin- cipales. Nous connaissons l'épaisseur de la couche insérée $e = 4,65 \text{ \AA}$ me- surée par radiocristallographie, le rapport C/S qui, pour le composé le plus riche, vaut 6, déterminé par analyse chimique et le transfert de char- ge. Ce dernier est déterminé par deux méthodes différentes : le dosage de SO_2 dégagé dans la réaction d'insertion et le dosage par oxydo-réduction effectué directement sur le matériau d'insertion. Les deux valeurs ainsi mesurées sont concordantes, ce qui nous permet de connaître la taille mo- yenne du macrocation, soit C_{65}^+ . Ce transfert de charge ne peut s'expliquer que par la réaction d'oxydation du graphite :



ou au mieux par la réaction globale d'oxydation et d'insertion

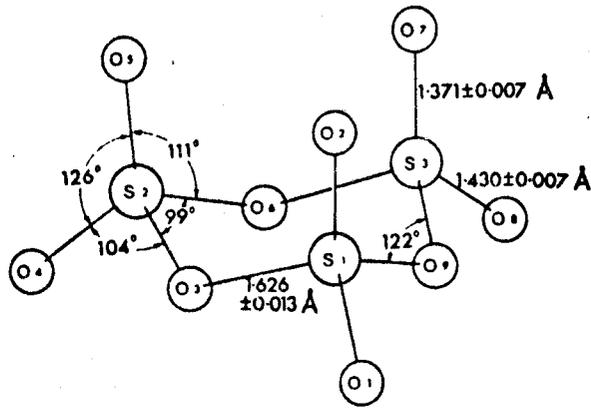


Il y aurait donc formation de polysulfates de graphite. Malheureusement il n'est pas possible par dosage du soufre, après hydrolyse, de distinguer les polysulfates de l'anhydride sulfurique ou des polysulfates à longue chaîne sans SO_3 libre.

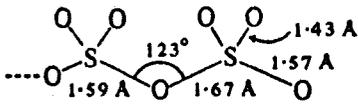
Les rares données bibliographiques (2) (15) (16) montrent que les polysulfates $S_m O_{3m+1}^{2-}$ solides stables ont m au plus égale à 5 ou 6. En phase liquide les chaînes seraient beaucoup plus longues. Or, selon certains auteurs, les molécules insérées, formant donc un réseau bidimensionnel, ont une structure plus proche des liquides que des solides. L'hypothèse d'un polysulfate à longue chaîne est donc plus probable que celle d'un polysulfate à chaîne courte en mélange avec SO_3 libre ; cependant il est difficile de trancher entre les deux hypothèses.

Si nous considérons les dérivés de SO_3 , ils sont constitués, à l'exception de la molécule isolée SO_3 , de chaînes tétraédriques. A partir des longueurs de liaisons S-O et des angles formés par ces liaisons, nous pouvons estimer les épaisseurs de ces composés considérés en position couchée. Ainsi nous avons calculé les épaisseurs maximales de la molécule S_3O_9 et de quelques ions polysulfates, représentés par la figure 9. Elles sont égales à 4,75 Å, 4,80 Å, 4,63 Å et 4,68 Å respectivement pour $(SO_3)_3$, $S_2O_7^{=}$, $S_3O_{10}^{=}$, et $S_5O_{16}^{=}$. Les épaisseurs des deux derniers ions encadrent bien la valeur expérimentale trouvée pour l'espèce insérée dans le composé graphite- SO_3 .

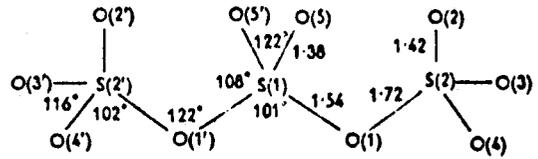
L'étude de la désinsertion thermique de SO_3 peut apporter également un argument supplémentaire pour cette dernière hypothèse. Comme nous l'avons montré précédemment, la perte de SO_3 commence dès 50-60°C mais n'est totale qu'à partir de 240-250°C. Par ailleurs nous n'observons aucun palier, quelle que soit la vitesse du programme de température. Ce résultat n'est pas en faveur d'un mélange de polysulfate et de l'anhydride sulfurique. Les polysulfates $S_m O_{3m+1}^{=}$ ont, pour $m < 3$, une énergie de formation à peine



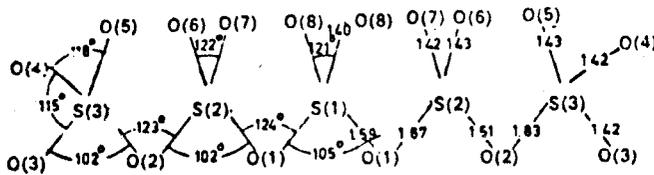
Molécule S_3O_9 (1)



Ion $S_2O_7^{--}$ (25)



Ion $S_3O_{10}^{--}$ (26)



Ion $S_5O_{16}^{--}$ (16)

Fig.9



supérieure au trisulfate (17). Nous pouvons donc envisager une décomposition thermique progressive libérant de l'anhydride sulfurique, les tri- et tétrasulfate étant eux-mêmes instables entre 80 et 130°C (17) (18).

Nous pouvons proposer à partir de ces résultats une structure en chaîne pour le composé C_6SO_3 . Cette conclusion est à rapprocher de celle de Fuzellier (10) qui propose une structure fibreuse β pour l'anhydride sulfurique inséré. Mais cette dernière structure sous-entend la présence d'eau. Nos résultats montrent que des chaînes de polysulfates peuvent se former même en absence d'eau, grâce à l'oxydation du graphite.

La présence de chaînes longues de polysulfates pourrait expliquer le mécanisme d'insertion. Dans un premier temps, l'oxydation du graphite ferait apparaître des ponts oxygénés de type epoxy- qui, par migration, entraîneraient progressivement des molécules de SO_3 sous la forme de chaînes de polysulfates.

E- UTILISATION DE SOLVANTS DANS L'INSERTION DE SO_3 .

1) Introduction

Les solvants ont été rarement utilisés pour servir de milieu réactionnel dans l'insertion du type graphitique. Cependant certains auteurs ont déjà réalisé de telles insertions. Ainsi Ebert (19) a inséré CrO_3 en solution dans l'acide acétique. Cette technique a été reprise par Touzain (20) qui a confirmé l'insertion de CrO_3 . Le pentoxyde d'azote a été également intercallé dans le graphite en utilisant des solutions de

N_2O_5 dans CCl_4 à $0^\circ C$ (21). Ce même solvant CCl_4 et le mélange de CCl_4 et de CCl_2F_2 ont été utilisés avec succès pour insérer Cl_2O_7 (21).

Nous nous sommes proposés d'adapter cette méthodologie à l'insertion de SO_3 dans le graphite afin de lever certaines difficultés expérimentales rencontrées dans l'insertion directe. Pour cela nous avons retenu l'anhydride sulfureux comme solvant. En effet l'anhydride sulfurique y est très soluble et les traces résiduelles de SO_2 sont très facilement éliminables par séchage sous vide. Par ailleurs, nous avons montré précédemment que l'anhydride sulfureux liquide ne détruit pas le composé d'insertion et n'altère ni son stade ni sa richesse après un mois de contact avec ce solvant. Les essais préliminaires ont montré que le graphite mis en présence de solutions SO_3 dans SO_2 liquide à $-20^\circ C$, bleuit progressivement. Ce résultat encourageant nous a amenés à mettre au point la méthode expérimentale suivante.

2) Technique expérimentale.

Nous avons utilisé le montage de la figure 3 mis au point pour les lavages et séchages du matériau graphite- SO_3 après insertion. L'introduction des réactifs se fait dans l'ordre suivant :

Nous plaçons le graphite sur le disque fritté du réacteur puis nous liquéfions SO_2 en quantité suffisante pour rendre le mixte assez fluide. Nous y introduisons ensuite une quantité de SO_3 telle que les rapports des volumes SO_3 / SO_2 soit de 1 pour 4 , un courant d'azote sec permet à la fois de maintenir le liquide sur le disque et de brasser continuellement le mixte. Au bout de quelques heures, le graphite commence à changer

d'aspect en passant du gris métallique au brun. Après 24 heures de contact, un début de bleuissement apparaît puis s'intensifie progressivement, mais après une semaine le matériau bleu présente, dans son diffractogramme, des raies appartenant au second stade, en plus de celles du premier stade, montrant que l'insertion n'est pas terminée et n'est pas encore homogène. Nous avons donc ultérieurement augmenté la quantité de SO_3 et le temps de contact. Nous obtenons alors un matériau bleu de premier stade pur. Cette méthode nous permet d'obtenir aisément à partir du graphite de Madagascar de 10 à 20g de composé d'insertion graphite- SO_3 .

3) Résultats analytiques et comparaisons avec la méthode directe.

Cette nouvelle méthode d'insertion de SO_3 dans le graphite a l'avantage de lever certaines difficultés inhérentes à la manipulation du trioxyde de soufre pur mais a cependant l'inconvénient de ralentir la cinétique de la réaction par les effets conjugués de la basse température et de la dilution. Pour une même quantité de graphite il faut 2 à 3 fois plus de temps pour obtenir un matériau de premier stade pur. La composition est très proche de celle obtenue par insertion directe, soit C_6SO_3 . Les résultats sont regroupés dans les tableaux 3 et 4.

Ces résultats nous ont amenés à essayer d'obtenir des stades supérieurs en jouant sur la concentration de SO_3 dans SO_2 . En effet il est impossible d'obtenir des matériaux de stade pur supérieur à 1 par action directe, avec SO_3 liquide, les cristallites présentant des cinétiques d'insertion différentes. Le même phénomène semble se produire également dans l'insertion de SO_3 en solution dans SO_2 liquide, ce qui nous empêche de jouer sur le facteur temps pour obtenir des stades purs.

Echantillon mg	C mmoles	S ^{VI} mmoles	H ⁺ mmoles	f _c me ⁻ -g	C/S
1000	41,0	6,31	12,5	0,57	6,4

Tableau 3 - Analyse élémentaire du composé C_nSO₃ de stade 1

d _{exp} (Å)	4,00	2,672	2,004	1,601	1,331	$I_c = 8,00 \text{ \AA}$ $n = 1$ $e = 4,65 \text{ \AA}$
Int.	FF	F	f	m	ff	
00	002	003	004	005	006	
d _{cal} (Å)	4,00	2,67	2,00	1,60	1,33	

Tableau 4 - Diffractogramme R-X du composé C_nSO₃ de stade 1

Note : Ces tableaux correspondent au composé d'insertion préparé par action sur le graphite de solution d'anhydride sulfurique dans l'anhydride sulfureux liquide.



Nous avons procédé dans un premier temps par tâtonnement et nous avons ainsi pu préparer un composé de second stade pur (tableau 5) dont la composition chimique est très voisine de $C_{12}SO_3$ (tableau 6). La comparaison de cette formule avec celle du composé de premier stade C_6SO_3 nous suggère que les composés de stade n auraient une formule générale $C_{6n}SO_3$. Nous avons alors fait, dans SO_2 liquide, des mixtes de graphite et de SO_3 tels que les rapports des masses correspondent à la formule $C_{6n}SO_3$, pour préparer des composés de stade n purs. Le composé de stade 2 pur a pu être ainsi obtenu, le temps de contact étant seulement de quelques heures. Des essais en vue de l'obtention d'un troisième stade, de formule hypothétique $C_{18}SO_3$, ont bien donné un troisième stade mais avec un peu de second stade en impureté; ceci est certainement dû à la difficulté de mesurer avec grande précision la quantité de SO_3 nécessaire. Nous remarquons que, si l'obtention d'un second stade nécessite un temps de contact relativement court, de l'ordre de 3 à 4 heures, la formation du premier stade est beaucoup plus difficile puisque la durée de la réaction d'insertion est de 50 fois plus grande au moins.

Il est inutile de montrer l'importance que cette méthode d'insertion pourrait présenter dans le domaine industriel pour obtenir des composés C_6SO_3 et $C_{12}SO_3$.

Nous avons indiqué dans la partie I de ce chapitre, que l'anhydride sulfurique est soluble dans un certain nombre de solvants. A l'instar de l'anhydride sulfureux, il est probable que l'insertion de SO_3 en solution dans ces solvants puisse se réaliser, en particulier dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 dans lequel, comme nous l'avons vérifié, le matériau graphite- SO_3 est stable plusieurs mois durant. Une étude systématique d'insertion de SO_3 en

$d_{exp} (\text{Å})$	3,78	2,837	-	1,890	1,620	$I_c = 11,35 \text{ Å}$ $e = 4,65 \text{ Å}$ $n = 2$
Int.	FF	F	-	f	f	
00l	003	004	005	006	007	
$d_{cal} (\text{Å})$	3,79	2,85	2,28	1,90	1,63	

Tableau 5 - Diffractogramme R-X du composé C_nSO_3 de stade 2

Echantillon mg	C mmoles	S ^{VI} mmoles	H ⁺ mmoles	C/S
1000	51,7	4,32	8,60	12,0

Tableau 6 - Analyse élémentaire du composé C_nSO_3 de stade 2

Note : Ces tableaux correspondent au composé d'insertion de stade 2 obtenu à partir d'une solution d'anhydride sulfurique dans l'anhydride sulfureux liquide



solution dans les différents solvants serait souhaitable. Le dichlorométhane aurait même l'avantage, en travaillant à température ambiante, de pouvoir améliorer la cinétique de l'insertion.

F- ETUDE EN SPECTROMETRIE RAMAN DU COMPOSE GRAPHITE-SO₃

Disposant de matériau graphite-SO₃ de premier et de second stade, nous avons étudié la variation de la fréquence symétrique E_{2g2} du réseau graphitique (Fig 10)

Pour le graphite pur bien cristallisé, cette fréquence a la valeur de 1582 cm⁻¹. Lorsque des acides de Brönstedt ou de Lewis sont insérés, elle glisse vers des valeurs plus hautes. Pour le premier et le second stade, chaque plan du graphite est en contact avec la couche de molécules insérées. Par contre, à partir du troisième stade, il existe des plans graphitiques qui n'ont aucun contact avec les espèces insérées. Ainsi nous obtenons une seule raie pour les stades 1 et 2, que l'on notera \hat{E}_{2g2} . Mais à partir du stade 3, elle éclate en deux valeurs : l'une correspondant au plan en contact avec la couche insérée, que l'on notera \hat{E}_{2g2} , et l'autre au plan graphitique sans contact avec les molécules insérées, que l'on notera E^o_{2g2} (22). Si la fréquence E^o_{2g2} est proche de celle du graphite pur à 1582 cm⁻¹, celle correspondant au mode \hat{E}_{2g2} varie fortement avec le stade et la nature de l'espèce insérée. Dresselhaus et coll. (24) et Solin et coll. (24) ont montré que la fréquence du mode \hat{E}_{2g2} varie linéairement avec le stade réciproque défini par 1/n où n est le stade, pour les composés d'insertion FeCl₃-graphite et AlCl₃-graphite. Iskander (11) a montré que cette loi est vérifiée également pour le composé HSO₃F-graphite de premier et second stade. Nous avons réalisé

Fig.10

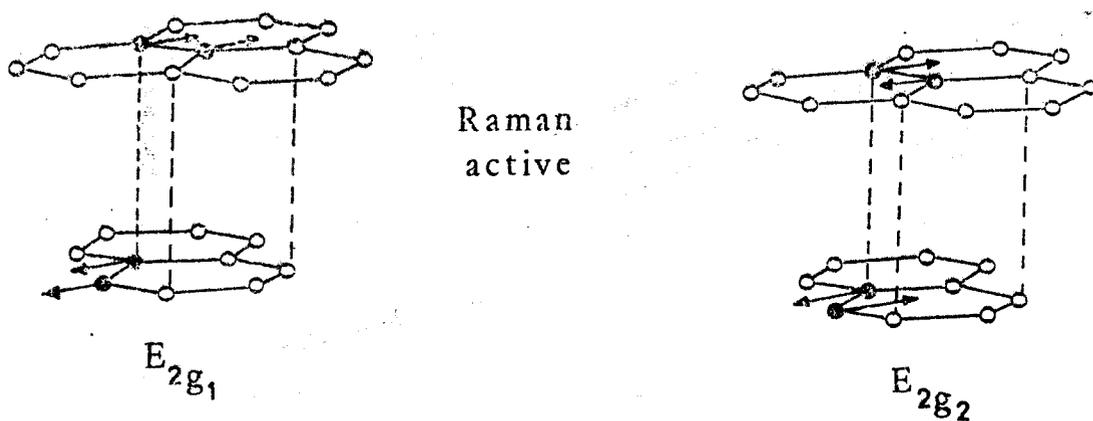
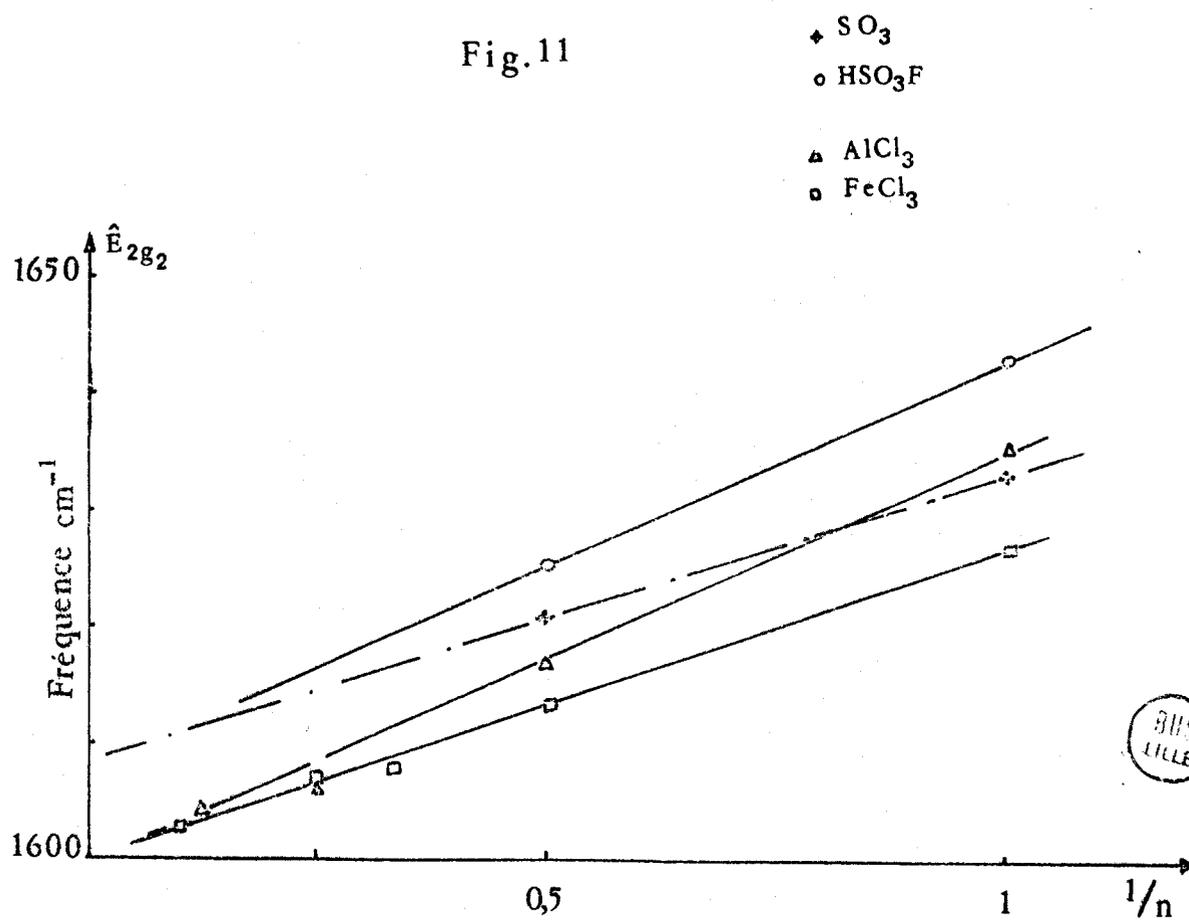


Fig.11



les spectres de nos échantillons graphite-SO₃ de premier et de second stade . Nous avons obtenu les fréquences de 1633* et 1621* cm⁻¹ respectivement pour les stades 1 et 2 . La figure 11 montre que la loi proposée par Dresselhaus et Solin est vérifiée également pour le composé graphite-SO₃ .

G- REACTIVITE CHIMIQUE DU COMPOSE C_nSO₃

Les matériaux graphitiques obtenus par insertion d'alcalins ont fait l'objet de nombreux travaux concernant leur utilisation en tant que réactants ou catalyseurs. A titre d'exemples nous citons la calyse cationique de polymérisation et la préparation de composés ternaires graphite- alcalins- molécules organiques ou minérales .

Peu de données concernent les matériaux d'insertion préparés avec les composés accepteurs . La raison essentielle est que ces composés obtenus à partir d'acides de Brønstedt ou de leurs anhydrides , comportent des quantités non négligeables de composés non insérés enrobant les cristallites graphitiques . La préparation de matériaux "secs" mise au point au laboratoire a permis d'entreprendre cette étude . C'est ainsi que des réactions de transésterification ont été réalisées en présence de l'intercalate C_nHSO₃F (**), mais nous ne savons pas si ce matériau libère l'acide au fur et à mesure du besoin ou si les réactions ont eu lieu à l'intérieur des plans graphitiques.

Comme nous disposions de composés C_nSO₃ "secs" nous nous sommes proposés de tester sur ce matériau quelques réactions déjà connues de SO₃ afin d'obtenir de nouveaux composés d'insertion ou de nouvelles synthèses .

* Spectres réalisés à la microsonde Raman par Mr. P. DHAMELINCOURT que nous remercions .

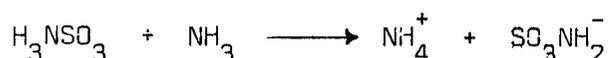
(**) Travail réalisé en collaboration avec le laboratoire de chimie organique du Professeur D. COUTURIER

Action de l'ammoniac sur le composé C_nSO_3

La réaction attendue entre l'ammoniac et l'anhydride sulfurique serait l'action d'une base de Lewis sur un acide selon



suivie de la sélification en présence d'un excès d'ammoniac



En réalité cette réaction est très complexe et n'est guère utilisée pour la préparation de l'acide amidosulfurique . Il se forme un mélange de divers composés autres que l'acide amidosulfurique tels que l'acide imidosulfurique , les sulfamides , les polysulfimides, surtout si la réaction n'est pas contrôlée (1).

Cette réaction nous a semblé susceptible de conduire à la formation d'un composé d'insertion graphitique de l'acide amidosulfurique solide en le synthétisant directement à partir du matériau C_nSO_3 ,vue la structure particulière de ce dernier .

Lorsque l'on fait passer un courant d'ammoniac diluée dans l'azote sec sur un matériau de premier stade , nous remarquons tout d'abord un changement de la couleur, passant du bleu acier au brun . Puis quelques traces blanchâtres apparaissent à la surface du graphite du côté de l'arrivée du courant gazeux . Néanmoins , L'étude radiocristallographique menée sur le matériau graphitique obtenu montre la présence de stades 1 et 2 .Il y a eu désinsertion mais très faible . Quelques réflexions non attribuables au composé graphitique apparaissent d'ailleurs sur le diffractogramme ; elles proviennent certainement du composé blanc signalé ci-dessus .

Pour pouvoir travailler de manière homogène , nous avons effectué plusieurs expériences en mettant en suspension dans un solvant inerte , notre matériau C_nSO_3 . Nous avons choisi le fréon liquéfié CCl_2F_2 , après avoir vérifié que le composé C_nSO_3 y est stable plusieurs jours durant .

Au bout de quelques heures nous avons observé une évolution du matériau, caractérisée par un changement de couleur qui passe du bleu au brun, et l'analyse chimique met en évidence la présence de l'azote (Tableau 7) . Sur le diffractogramme réalisé sur le composé graphitique nous avons noté un mélange de stades 1 et 2 , quel que soit le temps de contact des réactifs . Le stade 3 n'a pas été atteint . Ceci indique une faible désinsertion des composés soufrés.

Une étude par microscopie électronique (planche 1) , montre que les bords des cristaux de graphite sont nets et qu'aucune concrétion n'apparaît , contrairement à ce qu'on avait observé dans la réaction effectuée sans solvant. Ces données sont donc en faveur d'une réaction ayant lieu "in situ" , dans les interplans graphitiques .

D'autres éléments ont confirmé cette hypothèse . L'hydrolyse , même de longue durée, n'arrive pas à extraire totalement les composés insérés. En effet le matériau hydrolysé s'exfolie par chauffage . Ceci explique la diversité des dosages obtenus (Tableau 7) .

Les courbes de décomposition thermique (Fig.12) respectivement du composé C_nSO_3 et du matériau ci-dessus obtenu montrent que l'espèce insérée dans ce dernier est beaucoup plus stable .

Enfin , si l'on fait agir sur le nouveau matériau de l'acide nitrique fumant, le graphite s'exfolie et l'on observe en même temps un dégagement gazeux.

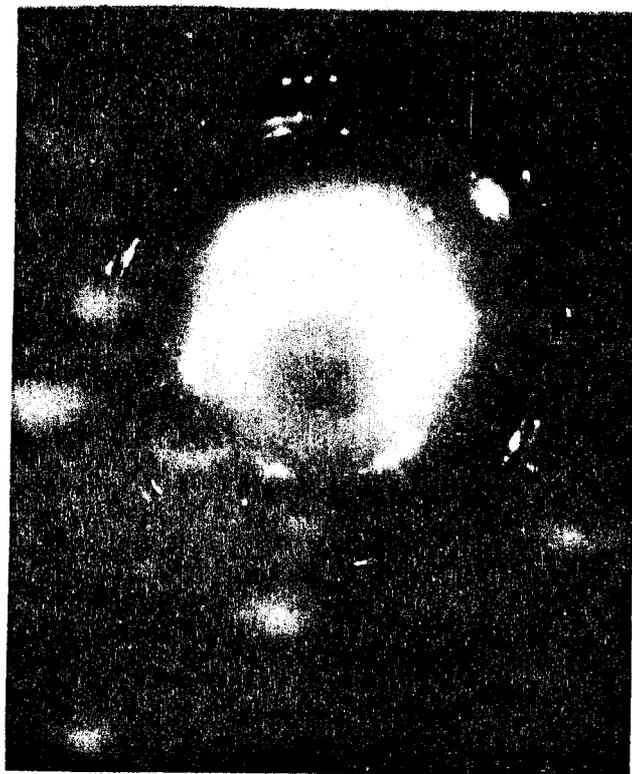
Essai	milieu désorbant	Echant. mg	C nmoles	S nmoles	N nmoles	C/S	N/S
1	eau	1000	51,1	3,72	1,46	14	0,4
2	NaOH 10N	1000	56,9	1,77	3,47	32	2
3	NaOH 10N	1000	56,3	2,96	2,81	19	1

Tableau 7 : Analyse du matériau d'insertion obtenu par action de NH_3 sur C_nSO_3 .

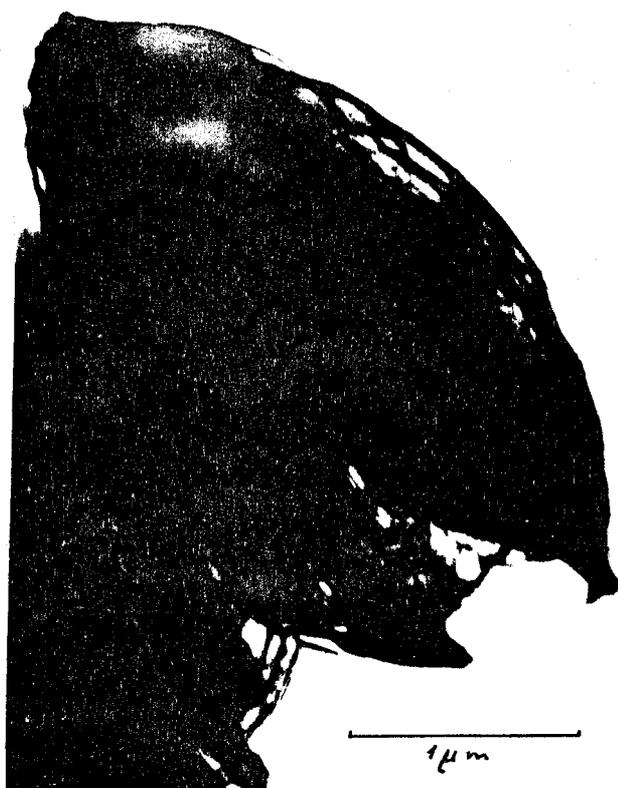




a - Bord de cristallite



b - Diagramme de diffraction de la partie claire du cliché a



c - Bord de cristallite



d - Bord de cristallite

BUS
LILLE

Planche 1 - Observation au microscope électronique des cristallites correspondant au composé obtenu par action de NH_3 sur C_nSO_3

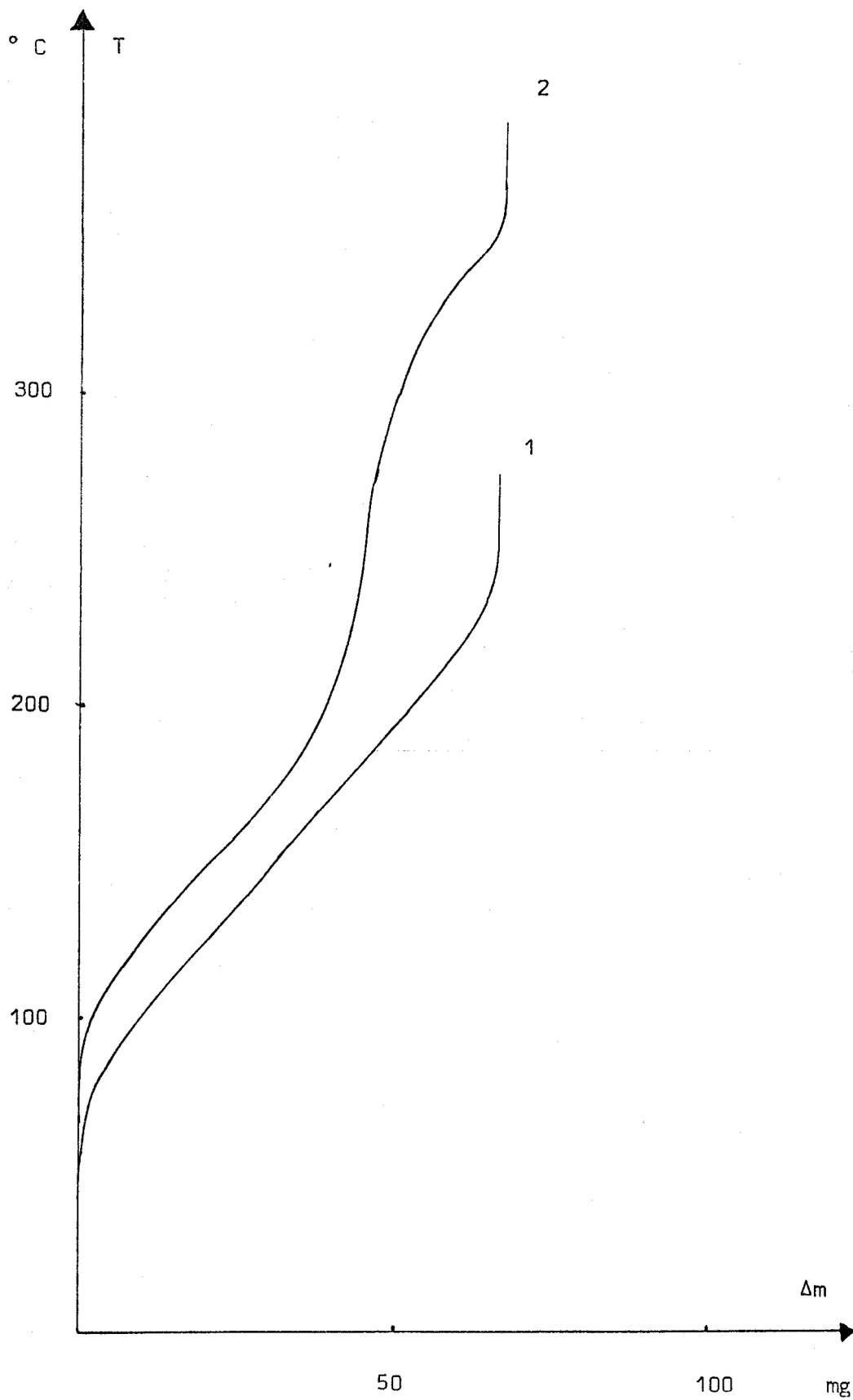
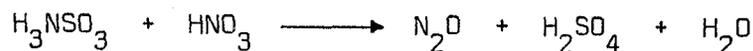


Fig. 12 - Thermolyse du composé C_nSO_3 de stade 1
(courbe 1) et du composé obtenu par action
de NH_3 sur C_nSO_3 de stade 1 (courbe 2)



ce qui n'est pas le cas pour C_nSO_3 . Cette réaction montre la présence de l'acide amidosulfurique qui réagit suivant



L'hydrolyse à froid du nouveau matériau, pendant plusieurs heures, a permis d'isoler l'acide amidosulfurique après séparation des phases. L'acide est recristallisé par évaporation lente.

Il est donc vraisemblable qu'on synthétise à partir du composé C_nSO_3 , l'acide amidosulfurique, mais nous n'avons pas pu obtenir un composé pur C_nHNSO_3 . Nous pensons néanmoins que de telles réactions doivent nous permettre d'obtenir dans l'avenir, d'autres composés d'insertion à partir de C_nSO_3 . Les essais actuellement en cours sont prometteurs.

H- CONCLUSION.

Le composé d'insertion graphite- SO_3 peut être préparé par deux méthodes dont l'une fait agir SO_3 pur sur le graphite et l'autre utilise des solutions de SO_3 dans le SO_2 liquide. Les deux procédés conduisent au même composé, de stade 1 et de composition chimique C_6SO_3 . Le transfert de charge mesure la taille du macrocation C_n^+ avec $n=65$. Le matériau graphite- SO_3 se décompose à partir de 50-60°C et au-delà de 240-250°C, SO_3 est désorbé totalement. La structure de SO_3 à l'intérieur des plans graphitiques serait formée de chaînes longues de polysulfates avec SO_3 libre. L'utilisation de solvant permet de préparer des stades supérieurs. Avec les stades 1 et 2, la fréquence symétrique du réseau graphitique prend les valeurs de 1633 et 1621 cm^{-1} respectivement. Le matériau C_nSO_3 peut être utilisé comme réactant ou catalyseur. Le composé d'insertion de l'acide amido-sulfurique a été ainsi préparé. La désorption par l'eau ou un autre solvant approprié peut être une nouvelle méthode de préparation de cet acide. Une extension pour d'autres synthèses est possible.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - G. NICKLESS , Inorganic Sulphur Chemistry , Elsevier Publishing Company , (1968).
- 2 - B. VANDORPE , Thèse , Lille (1966).
- 3 - R.J. LOVEJOY , J.H. COLWELL , D.F. EGGERS et G.D. HALSEY , J. Chem. Phys. , 36 , (1962) 612 .
- 4 - D.C. ABERCROMBY , R.A. HYNE et P.F. TILE , J. Chem. Soc. , 5812 (1963) .
- 5 - GMELIN , Handbuch der Anorg. Chemie , Schwefel B , Lieferungen I , II , III, Verlag Chemie , Weinheim , 1953 ; 1960 - 1963 .
- 6 - R. WESTRIK et C.H. MCGILLAVRY , Acta Cryst. 7, (1954) 764 .
- 7 - E.S. SCOTT et L.F. AUDRIETH , J. Chem. Educ. , 31, (1954) 174 .
- 8 - H.A. LEHMANN et G. LADWIG , Z. Anorg. Allgem. Chem. , 284, (1956) 1 .
- 9 - R. STEUDEL , Z. Anorg. Allgem. Chem. , 346 , (1966) 255 .
- 10 - H. FUZELLIER , Thèse , Nancy (1974) .
- 11 - B. ISKANDER , Thèse 3^e Cycle , Lille (1980) .
- 12 - L.B. EBERT et H. SELIG , Mat. Sci. Eng. , 31 , (1977) 177 .
- 13 - Y. DE MAUDUIT et H. GARDY , C.R. Acad. Sci. Paris , Ser. C , 266 (1968) p. 946-8 .
- 14 - Y DE MAUDUIT et G.H. WEINREICH , C.R. Acad. Sci. Paris , Ser. C 2681 (14) , (1969) 1296-9 .
- 15 - P. VITSE , Thèse , Lille (1969) .
- 16 - R. DE VRIES et F.C. MIJLHOFF , Acta Cryst. , B 25 , 1696 (1969)
- 17 - G. PEVERGNE , Thèse 3^e Cycle , Lille (1973) .
- 18 - P. LEGRAND , Thèse , Lille (1971) .
- 19 - L. B. EBERT , R. A. HUGGINS et J.I. BRAUMANN , Carbon, Vol. 12 (1974) pp. 199-208 .

- 20 - Ph. TOUZAIN , E. BUSCARLET et L. BONNETAIN , Ann. Chim., Fr. 3 (1978)
pp. 193-199 .
- 21 - H. P. BOEHM et J. N. MEUSSDOERFFER , Carbon , Vol. 9 ,(1971) pp. 521-523 .
- 22 - R. J. NEMANICH , S. A. SOLIN et D. GUERARD , Phys. Rev. B 16 (6) , (1977)
2965 .
- 23 - C. UNDERHILL , S. Y. LEUG , G. DRESSELHAUS et M. S. DRESSELHAUS ,
-Conf. Ser. Inst. Phys. , 43 (Phys. Sem . Cond.) , (1979) 887 .
-Solid State Commun. , 29 , (1979) 769 .
- 24 - S. A. SOLIN , Physica B + C Amsterdam 99(1-4) , (1980) 443 .
- 25 - A. F. WELLS , Structural Inorganic Chemistry , Fourth Edition ,
Clarendon Press , Oxford , (1975) .
- 26 - D. W. CRUICKSHANK , C Acta Cryst. , 17 , (1964) 684.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'ACTION DE L'ACIDE CHLOROSULFURIQUE
SUR LE GRAPHITE

MATERIAU OBTENU PAR ACTION DE HSO_3Cl SUR LE GRAPHITE.

I. INTRODUCTION

L'insertion de l'acide chlorosulfurique dans le graphite a été signalée dès 1963 par Bottomley et Coll. (1) et Ubbelohde (2). Ces auteurs ont obtenu, par voie électrochimique, des insertions dans des morceaux de pyrographite immergés dans de l'acide chlorosulfurique B.D.A. à 95 %. Fuzellier (3) a obtenu également une insertion en premier stade par oxydation chimique à l'aide de l'acide nitrique. Il a montré que le paramètre de maille I_c est égal à $7,92 \text{ \AA}$, soit $e = 4,57 \text{ \AA}$ pour l'épaisseur de la couche insérée. Plus récemment Melin et Coll. (4) ont établi que des mélanges de chlorures et d'acide chlorosulfurique permettent d'obtenir des insertions de ce dernier à des stades compris entre 3 et 5 sans qu'il soit nécessaire de recourir à une oxydation, mais l'acide seul ne s'insère pas (4).

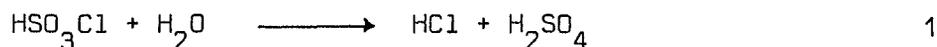
Tous ces travaux ont fait appel à des mesures coulométriques ou radiocristallographiques pour mettre en évidence l'insertion de l'acide chlorosulfurique, aucune analyse chimique n'ayant été publiée. Nous avons voulu préparer ces matériaux d'insertion graphitique de HSO_3Cl exempt d'acide résiduel afin de les étudier en spectrométrie Raman, un précédent travail ayant porté sur l'étude de l'acide fluorosulfurique inséré en premier stade (5). Afin d'éviter d'être gêné par le spectre de l'acide résiduel chimisorbé à la surface des échantillons, il est nécessaire d'éliminer toute trace de HSO_3Cl non inséré. Pour cela nous avons lavé tous nos échantillons par de l'anhydride sulfureux liquéfié suivant la même méthodologie que celle utilisée

pour les composés d'insertion de HSO_3F (5), l'acide chlorosulfurique étant soluble dans SO_2 liquéfié.

II - ESSAIS D'INSERTION DE L'ACIDE CHLOROSULFURIQUE DANS LE GRAPHITE

A - DONNEES EXPERIMENTALES

Nous avons utilisé du graphite de Madagascar en poudre de diamètre inférieur à 0,35mm. L'acide chlorosulfurique de marque Carlo-Erba, sélectionné par analyse parmi divers échantillons commerciaux de marques différentes, a été retenu pour sa grande pureté qui, pour un flacon non entamé, est supérieure à 98 %. Les autres échantillons contiennent des quantités d'acide sulfurique allant jusqu'à 10 %, résultant sans doute de la réaction d'hydrolyse de HSO_3Cl suivant :



On utilise les montages décrits dans le chapitre II. Le graphite, préalablement séché sous vide à 400°C, est mis en contact de l'acide chlorosulfurique dans un tube d'Alhyn. Après insertion, l'acide résiduel est filtré et le matériau graphitique lavé plusieurs fois à l'anhydride sulfureux liquéfié. Cette méthode permet de traiter aisément une dizaine de grammes de graphite.

B - PREPARATION DES COMPOSES D'INSERTION A PARTIR DE L'ACIDE CHLOROSULFURIQUE

1 - Insertion en absence d'oxydant

Nous avons étudié dans un premier temps le système graphite- HSO_3Cl .

Après 150 jours de contact, l'étude radiocristallographique effectuée sur le matériau graphitique ne montre que les réflexions attribuables au graphite seul, en particulier la réflexion intense 002. De même des mélanges de chlorures, d'acide chlorosulfurique et de graphite n'ont pas donné de composé d'insertion, contrairement aux résultats de Melin (4).

2 - Insertion en présence d'oxydants chimiques

Nous avons utilisé comme oxydants chimiques HNO_3 , KNO_3 , KIO_3 et CrO_3 . Les trois premiers conduisent en quelques minutes à des composés de premier stade ; avec de l'anhydride chromique nous avons seulement obtenu, après plusieurs jours de contact des réactifs, un composé de deuxième stade. Les tableaux 1, 2 et 3 présentent les diffractogrammes de ces composés. Les valeurs de paramètres de mailles I_c sont en accord avec les résultats de Fuzellier (3), qui trouve $7,92 \text{ \AA}$. Afin de mieux connaître la composition chimique des composés d'insertion de premier stade et d'en mesurer le transfert de charge tel que nous l'avons défini au chapitre II, nous avons effectué plusieurs séries de dosages. Le tableau 4 présente un exemple des résultats obtenus pour 1 gramme de matériau graphitique hydrolysé.

L'acide chlorosulfurique s'hydrolyse facilement en donnant en quantités égales de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique (réaction I). Théoriquement le rapport S/Cl est égal à 1. Mais nous avons remarqué que, dans tous les bulletins d'analyses, les chlorures étaient en quantité très faible. L'acidité totale mesurée est cohérente avec ce résultat : le rapport H/S est sensiblement égal à 2 alors que, théoriquement, il devrait être égal à 3. L'acidité mesurée provient donc uniquement de l'acido sulfurique. Nous

d_{hkl} (Å)	4,02	2,680	2,008	1,606	1,338	$I_c = 8,02 \text{ Å}$ $n = 1$ $e = 4,67 \text{ Å}$
Int.	FF	F	m	f	f	
00l	002	003	004	005	006	

Tableau 1 - Diffractogramme du composé obtenu à partir de l'acide chloro-sulfurique en présence de l'acide nitrique

d_{hkl} (Å)	4,01	2,673	2,004	1,601	1,336	$I_c = 8,01 \text{ Å}$ $n = 1$ $e = 4,66 \text{ Å}$
Int.	FF	F	m	f	f	
00l	002	003	004	005	006	

Tableau 2 - Diffractogramme du composé obtenu à partir de HSO_3Cl en présence de KIO_3 .

d_{hkl} (Å)	3,78	2,837	2,121	1,987	1,905	1,620	1,230	$I_c = 11,35 \text{ Å}$ $n = 2$ $e = 4,65 \text{ Å}$
Int.	FF	m	f	f	f	ff	ff	
00l	003	004	100G	-	-	007	110G	

Tableau 3 - Diffractogramme du composé obtenu à partir de HSO_3Cl en présence de CrO_3 .

Echantillon mg	C mmoles	S mmoles	H ⁺ mmoles	Cl ⁻ mmoles	f _C me ⁻ -g	C/S	n	Oxydant utilisé
1000	46,0	6,48	12,7	0,52	0,59	7,1	78	HNO ₃
1000	40,9	4,96	10,2	0,43	0,49	8,2	83	KIO ₃

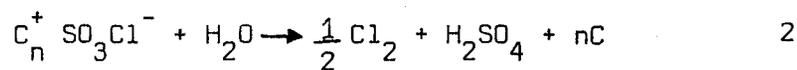
Tableau 4 - Analyse élémentaire des composés obtenus à partir de HSO₃Cl en présence des oxydants HNO₃ et KIO₃ respectivement .

d _{hkl} (Å)	7,96	4,00	2,665	2,000	1,601	1,335	I _C = 8,01 Å n = 1 e = 4,66 Å
Int .	ff	FF	F	m	f	f	
00l	001	002	003	004	005	006	

Tableau 5 - Diffractogramme du composé obtenu à partir de HSO₃Cl en présence de l'anhydride sulfurique SO₃ .



avons vérifié que la réaction, peu probable



n'est pas responsable de l'absence des chlorures en effectuant les hydrolyses à différents pH, pour doser les hypochlorites ainsi formés.

Dans tous les cas les quantités de chlorures ou d'hypochlorites ont été de l'ordre de 0,2 à 0,5 millimole par gramme de matériau d'insertion ; quant à la quantité de soufre, elle est restée toujours proche de 5 à 6 millimole/g. Nous pouvons donc conclure que les composés d'insertion de premier stade préparés ne contiennent pas d'acide chlorosulfurique. Pour vérifier que l'anhydride sulfureux n'est pas responsable de la décomposition d'un matériau graphite- HSO_3Cl , nous avons analysé également un composé de premier stade, non lavé à l'anhydride sulfureux. Le bilan analytique montre sans ambiguïté que la quantité de chlorure ne provient que de l'acide chlorosulfurique résiduel non inséré. Le composé inséré dans le graphite est donc bien un dérivé du soufre VI mais il ne s'agit pas de HSO_3Cl . Nous avons cherché à expliquer ces résultats et caractériser le ou les composés insérés. Nous avons également mesuré le transfert de charge chimique (tableau 4) , c'est-à-dire l'état d'oxydation du graphite, ce qui nous permet de connaître la taille du macrocation C_n^+ . Ainsi la valeur de n est comprise entre 78 et 83 .

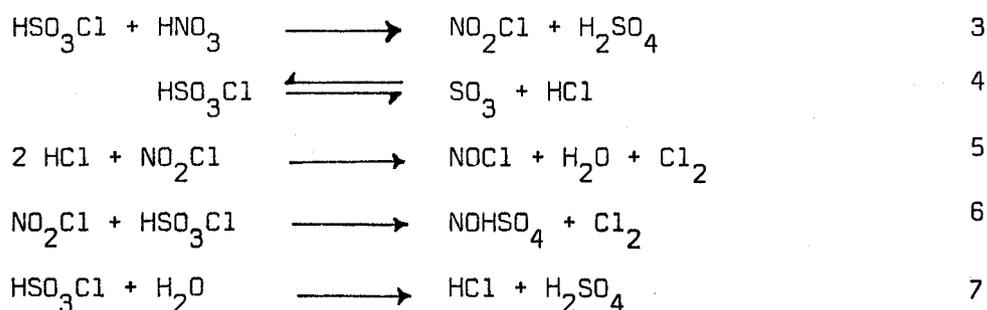
III - ETUDE DU MECANISME D'INSERTION

A - ROLE DE L'OXYDANT

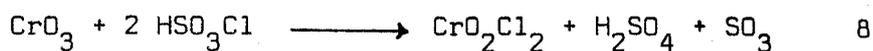
La formation de sels de graphite nécessite une énergie habituel-

lement fournie par une réaction d'oxydo-réduction, soit chimique, soit électrochimique, qui lui est couplée (6). Lorsqu'un oxydant est ajouté à un mixte graphite - acide de Brønstedt l'insertion se produit pendant que, de manière concomitante, l'oxydant est réduit, mais la bibliographie ne donne guère d'indications sur les mécanismes des réactions d'oxydo-réduction pour ces systèmes.

Dans le cas du mélange HSO_3Cl -graphite, si nous ajoutons HNO_3 , (ou des nitrates régénérant immédiatement HNO_3), comme oxydant (3), nous observons bien une réduction de l'azote pendant l'insertion graphitique, que l'acide nitrique soit ajouté avant ou après l'addition du graphite dans l'acide chlorosulfurique. Or il peut se produire dans le mixte HNO_3 - HSO_3Cl , la série de réactions suivantes (7) (8) (9).



Ces réactions nous amènent à considérer que HNO_3 n'est pas forcément l'oxydant directement responsable de l'insertion mais que celle-ci peut être d'origine à d'autres oxydants induits par HNO_3 , soient ici Cl_2 , NO_2Cl , NOCl , SO_3 voire H_2SO_4 . Pour le mixte HSO_3Cl - CrO_3 , il se produit une série de réactions analogues aux précédentes (10),



Le chlorure de chromyle est réduit par le chlorure d'hydrogène provenant de l'équilibre (4) avec production de chlore. Ici apparaît également une série d'oxydants induits : Cl_2 , SO_3 et H_2SO_4 . Pour le mixte $\text{HSO}_3\text{Cl-KIO}_3$, l'insuffisance des données bibliographiques ne nous permet pas de proposer un mécanisme complet de réduction de IO_3^- ; néanmoins la formation de chlorure d'iode et de mélange d'acide sulfurique et de son anhydride semble très probable.

Les oxydants initiaux que nous appellerons désormais "oxydants inducteurs" ne serviraient qu'à former dans le mélange réactionnel des oxydants secondaires, que nous appellerons "oxydants induits", réellement responsables de l'insertion. Remarquons en outre que ces "oxydants induits" sont eux-mêmes susceptibles de s'insérer (II).

B - ESSAIS D'INSERTION DE HSO_3Cl EN PRESENCE D'OXYDANTS INDUITS

Le chlore et l'anhydride sulfurique sont les oxydants induits que l'on obtient à la fois par action de HNO_3 ou CrO_3 sur HSO_3Cl . Ceci nous a amenés à procéder à des essais d'insertions de HSO_3Cl sous courant de chlore ou en présence de l'anhydride sulfurique. Les tableaux 5 et 6 donnent les diffractogrammes des composés ainsi obtenus.

L'analyse chimique de ces composés, dont le tableau 7 présente les résultats, confirme que HSO_3Cl ne s'insère pas. Si en présence de SO_3 nous obtenons une insertion de premier stade en quelques minutes, en présence de chlore, par contre l'insertion de premier stade nécessite plusieurs jours de contact des réactifs. On remarque en outre que le composé obtenu sous courant

d_{hkl} (Å)	4,04	3,79*	2,837*	2,686	2,017	1,897*	1,614	1,345	$I_c = 8,07 \text{ \AA}$ $n = 1 \text{ \& } 2$ $e = 4,72 \text{ \AA}$
Int.	FF	m	m	F	f	ff	ff	ff	
00l	002	003*	004*	003	004	006*	005	006	

Tableau 6 - Diffractogramme du composé obtenu à partir de HSO_3Cl sous courant de chlore. Il y a mélange des 1^{er} et 2^d stades. Les réflexions du 2^d stade sont signalées par *.

Echantillon mg	C mmoles	S mmoles	H^+ mmoles	Cl^- mmoles	f_c me ^{-g}	C/S	n dans C_n^+	Oxydant utilisé
1000	48,6	3,87	9,9	0,69	0,51	12,5	95	Cl_2
1000	33,0	5,20	10,5	0,75	0,70	6,3	47	SO_3

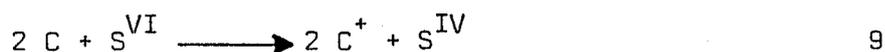
Tableau 7 - Analyse des composés obtenus à partir de HSO_3Cl en présence des oxydants inducteurs Cl_2 et SO_3 respectivement.



de chlore est moins riche en composé soufré que celui obtenu en présence de SO_3 . Ces deux observations nous amènent à considérer que SO_3 serait l'oxydant induit principalement responsable de l'insertion.

C - ROLE DE L'ANHYDRIDE SULFURIQUE DANS L'INSERTION

Les matériaux graphitiques de premier stade obtenus par action des oxydants inducteurs ou induits sur le mélange graphite- HSO_3Cl , sont caractérisés par un macrocristallin moyen C_{80}^+ . Si nous considérons que SO_3 est l'inducteur de la réaction d'insertion, ainsi que nous l'avons montré dans le chapitre II, nous avons



SO_3 se transformant en SO_2 . Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié par spectrométrie infra-rouge la phase gazeuse libérée par le mélange graphite- HSO_3Cl après addition de HNO_3 . En dehors des bandes d'absorption correspondant aux composés gazeux résultant de la réaction de HNO_3 avec HSO_3Cl (réactions 3, 5, 7), ont été mis en évidence sans ambiguïté les bandes caractéristiques de SO_2 qui n'apparaissent qu'en présence de graphite. Afin de vérifier que la réaction 9 est liée au transfert de charge chimique de ces matériaux d'insertion, le gaz SO_2 ainsi formé est dosé quantitativement.

A des quantités variables de graphite auxquelles est ajoutée une solution de SO_3 dans HSO_3Cl dont le rapport molaire $\text{HSO}_3\text{Cl}/\text{SO}_3$ est sensiblement égal à 1,23. La réaction d'insertion est accompagnée d'un dégagement

gazeux que le spectre infra-rouge caractérise comme un mélange de SO_2 et de HCl . Ces gaz sont recueillis par barbottage dans une solution décimolaire de sulfate cérique en excès. Une solution décimolaire de sel de Mohr permet de doser l'excès de la solution cérique. Les chlorures sont mesurés par dosage potentiométrique à l'aide d'une solution décimolaire de nitrate d'argent. Les résultats obtenus, portés sur la figure 1, montrent que les quantités de SO_2 ou de HCl formés par la réaction d'insertion sont proportionnelles à la quantité de graphite utilisée. La formation de chlorure d'hydrogène pourrait s'expliquer par le déplacement de l'équilibre 4 en présence de graphite. L'anhydride sulfurique ainsi libéré s'insère alors dans le graphite .

A partir de la pente de la droite présentée à la figure 1 , nous déduisons la taille du macrocation C_n^+ . La valeur 52 ainsi calculée pour le paramètre n , peut être comparée à celle du macrocation correspondant au composé C_6SO_3 , soit $n = 65$. Nous rappelons que les oxydants inducteurs de SO_3 , produisent des macrocations pour lesquels n prend des valeurs, proches de 80 , relativement élevées. Cette différence est sans doute liée à la concentration de SO_3 dans HSO_3Cl . En effet , l'anhydride sulfurique étant l'agent principal responsable de l'insertion , sa présence abondante dans les solutions $\text{HSO}_3\text{Cl} - \text{SO}_3$ pourrait expliquer la richesse élevée du composé d'insertion correspondant . Ceci fera l'objet du paragraphe VI .

IV - NATURE DU COMPOSE SOUFRE INSERE DANS LE GRAPHITE

Nous avons effectué une désorption thermique des matériaux d'insertion de premier stade en les chauffant progressivement jusqu'à 170°C sous courant d'hélium, l'ensemble des liquides et gaz formés étant piégé à -196°C .

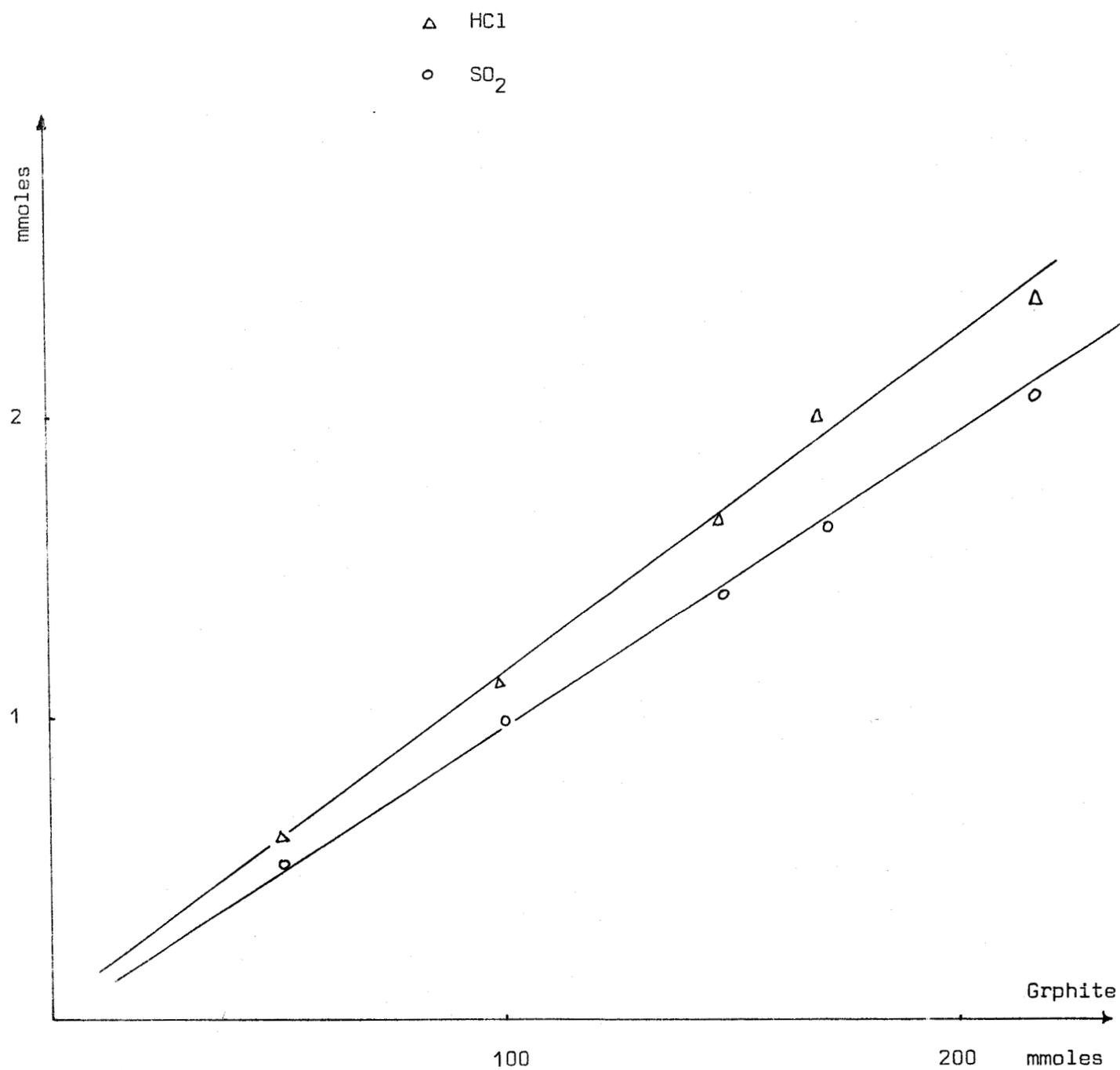
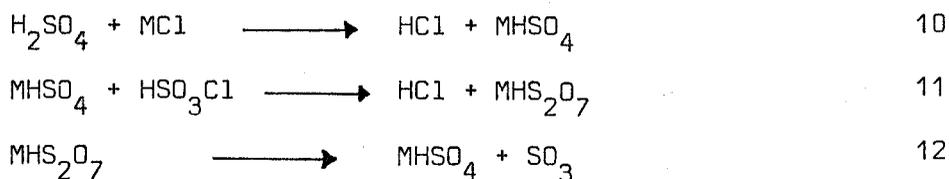


Fig.1 - Dosage de SO₂ et de HCl formés par le mixte graphite-HSO₃Cl-SO₃

Leur analyse montre qu'il s'agit d'un mélange d'acide sulfurique et de son anhydride, dans des proportions très proches de la composition de $H_2S_2O_7$; du chlore est également présent mais en quantité très faible. Il est très probable que ce soit le même mélange qui s'insère dans le graphite par oxydation électrochimique du mixte graphite- HSO_3Cl . D'une part, la comparaison des dimensions géométriques de l'appareil utilisé par Bottomley (1) vis-à-vis de celles des échantillons de pyrographite montre qu'il y a suffisamment d'acide sulfurique (l'acide chlorosulfurique étant pur à 95 %) pour expliquer une insertion de H_2SO_4 . D'autre part, l'électrolyse de l'acide chlorosulfurique à l'aide d'une anode de carbone vitreux fait apparaître du chlore et de l'anhydride sulfurique (12). L'insertion en stades élevés (4) obtenus en présence de chlorures pourrait s'expliquer également par les réactions suivantes (13) favorisées par une élévation de température,



l'acide sulfurique provenant de l'hydrolyse de HSO_3Cl commercial

Nous voyons que le mélange $H_2SO_4 - SO_3$ préexistait dans l'acide chlorosulfurique utilisé par les auteurs ayant signalé l'insertion de HSO_3Cl dans le graphite.

Nous avons donc étudié l'insertion de l'acide disulfurique dans le graphite.

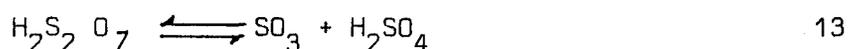
V - INSERTION DE L'ACIDE DISULFURIQUE *

En dehors du travail de Fuzellier concernant l'action d'oléum sur

* Travail fait en collaboration avec B. ISKANDER.

le graphite, il ne semble pas que cette étude ait déjà été faite.

Nous sommes partis d'acide disulfurique préparé et purifié par cristallisation fractionnée à partir d'oléum sulfurique. Nos manipulations ont été faites avec un gros excès d'acide afin d'éviter au maximum un changement de composition de l'acide dans le cas où le graphite insérerait de manière préférentielle l'anhydride sulfurique ou l'acide sulfurique provenant de l'équilibre.



et pour éviter une trop grande dissociation de cet acide nous avons maintenu le mixte graphite-acide à une température comprise entre 36° et 40°C (l'acide fond à 36°C). Bien entendu toutes les manipulations ont été faites à l'abri de toute trace d'humidité.

Le graphite bleuit en quelques minutes en présence de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, ce qui sous-entend la formation d'un premier stade. Ne connaissant pas de solvant permettant d'éliminer l'acide disulfurique non inséré, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir un bilan analytique du matériau obtenu, et nous avons été également gênés pour obtenir un diffractogramme de bonne qualité vu la présence de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ cristallisé. Les résultats sont néanmoins en accord avec un matériau de premier stade avec 8,1 Å pour d_1 .

L'analyse par I.R. des gaz formés au cours de la réaction d'insertion montre, dans ce cas également, la présence de l'anhydride sulfureux.

L'étude quantitative de ce gaz formé est présentée par la figure 2. La pente de la droite obtenue indique la formation d'un macrocation C_{58}^+ , comparable à ceux qui ont été obtenus à partir du mixte graphite- $HSO_3Cl - SO_3$, soit C_{52}^+ , ou du mixte graphite- SO_3 , soit C_{65}^+ . Ce résultat fait apparaître que l'anhydride sulfurique s'insère dans le graphite de façon préférentielle par rapport aux acides sulfurique et chlorosulfurique.

VI - VARIATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES SOLUTIONS $HSO_3Cl - SO_3$ EN PRESENCE DE GRAPHITE

Nous avons entrepris cette étude dans le but de vérifier que le graphite mis en contact avec les mélanges HSO_3Cl-SO_3 , insère préférentiellement l'anhydride sulfurique.

Pour différentes richesses en SO_3 , nous avons obtenus des composés d'insertion de premier stade, ayant des paramètres cristallographiques proches de ceux des composés préparés à partir de l'anhydride sulfurique. Le tableau 8 résume le travail effectué pour cinq manipulations dont la première a été faite avec un grand excès de graphite, et pour laquelle le composé d'insertion correspondant n'est évidemment pas de premier stade. Nous voyons qu'en présence de graphite, les solutions HSO_3Cl-SO_3 s'appauvrissent en soufre après insertion, tandis que leur teneur en chlore augmente. Dans le composé d'insertion le chlore est quasi inexistant. Quelle que soit la durée de la réaction la teneur en chlore reste toujours négligeable par rapport à celle du soufre mais le rapport C/S caractérisant la richesse du composé en espèce insérée augmente avec le temps de contact des réactifs. La figure 3 montre, à titre indicatif, la variation de ce rapport en fonction

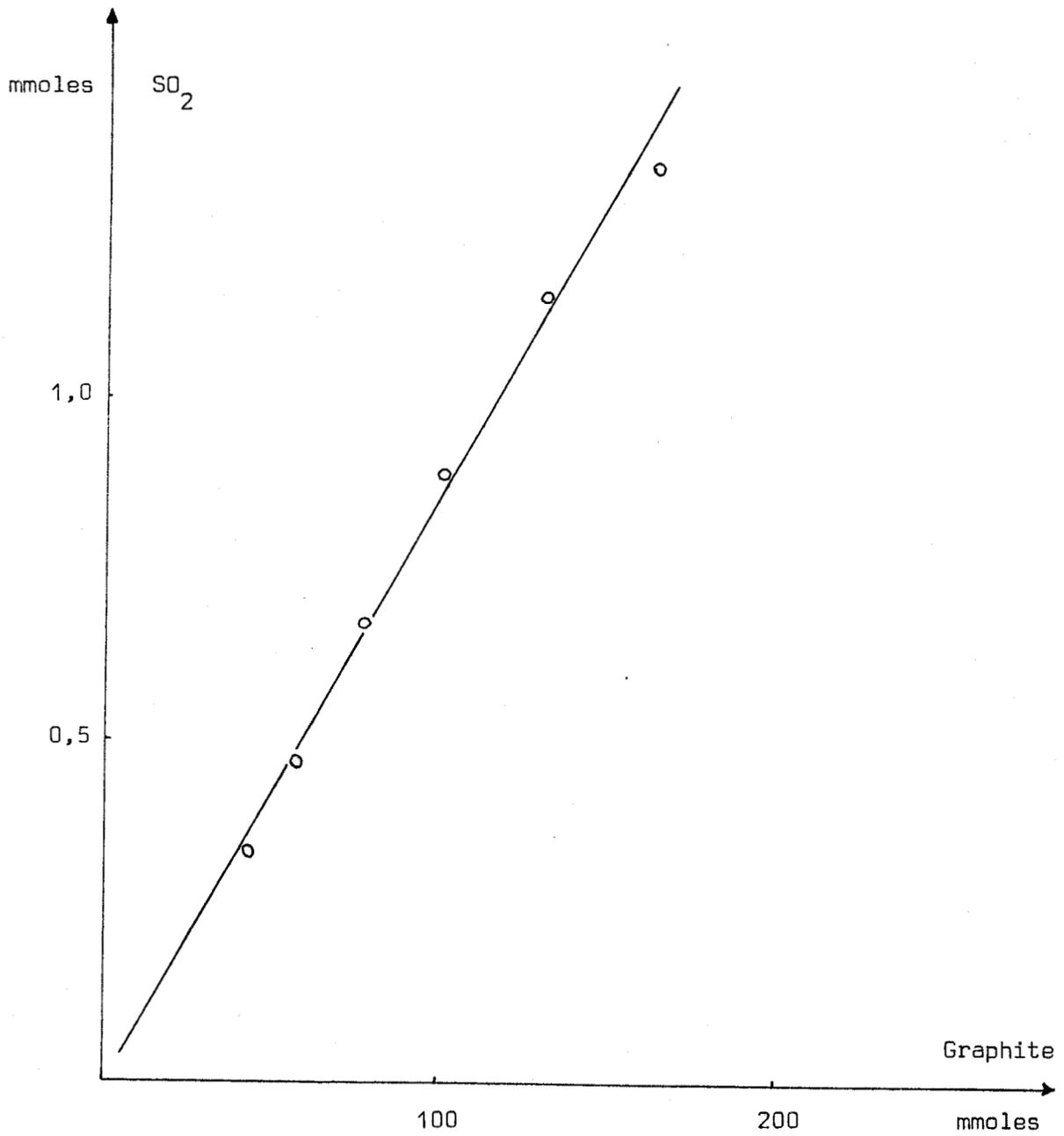


Fig.2 - Dosage de SO_2 produit par le mixte graphite - $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.



	C mmoles	S mmoles	Cl mmoles	H ⁺ mmoles	S/Cl	SC/S
S. in.	-	9,03	8,04	25,4	1,15	-
S. rés.	-	6,31	7,77	23,7	0,81	-
C. ins.	-	-	-	-	-	G excès
S. in.	-	9,26	7,15	25,4	1,30	-
S. rés.	-	8,69	7,37	25,5	1,18	-
C. ins.	35,6	4,96	0,52	10,1		7,2
S. in.	-	9,60	6,62	25,3	1,45	-
S. rés.	-	9,00	7,20	25,4	1,25	-
C. ins.	37,2	5,73	0,88	11,4		6,5
S. in.	-	10,2	7,49	25,4	1,60	-
S. rés.	-	8,90	8,01	25,1	1,11	-
C. ins.	36,5	5,85	0,44	11,9		6,2
S. in.	-	11,5	3,65	25,5	3,15	-
S. rés.	-	10,4	4,00	25,6	2,60	-
C. ins.	37,4	6,09	0,10	12,0		6,1

Tableau 8 - Variation de la composition chimique des solutions $\text{HSO}_3\text{Cl} - \text{SO}_3$ en présence de graphite .

Légende : S. in. : solution initiale avant insertion
 S. rés. : solution résiduelle après insertion
 C. ins. : composé d'insertion obtenu



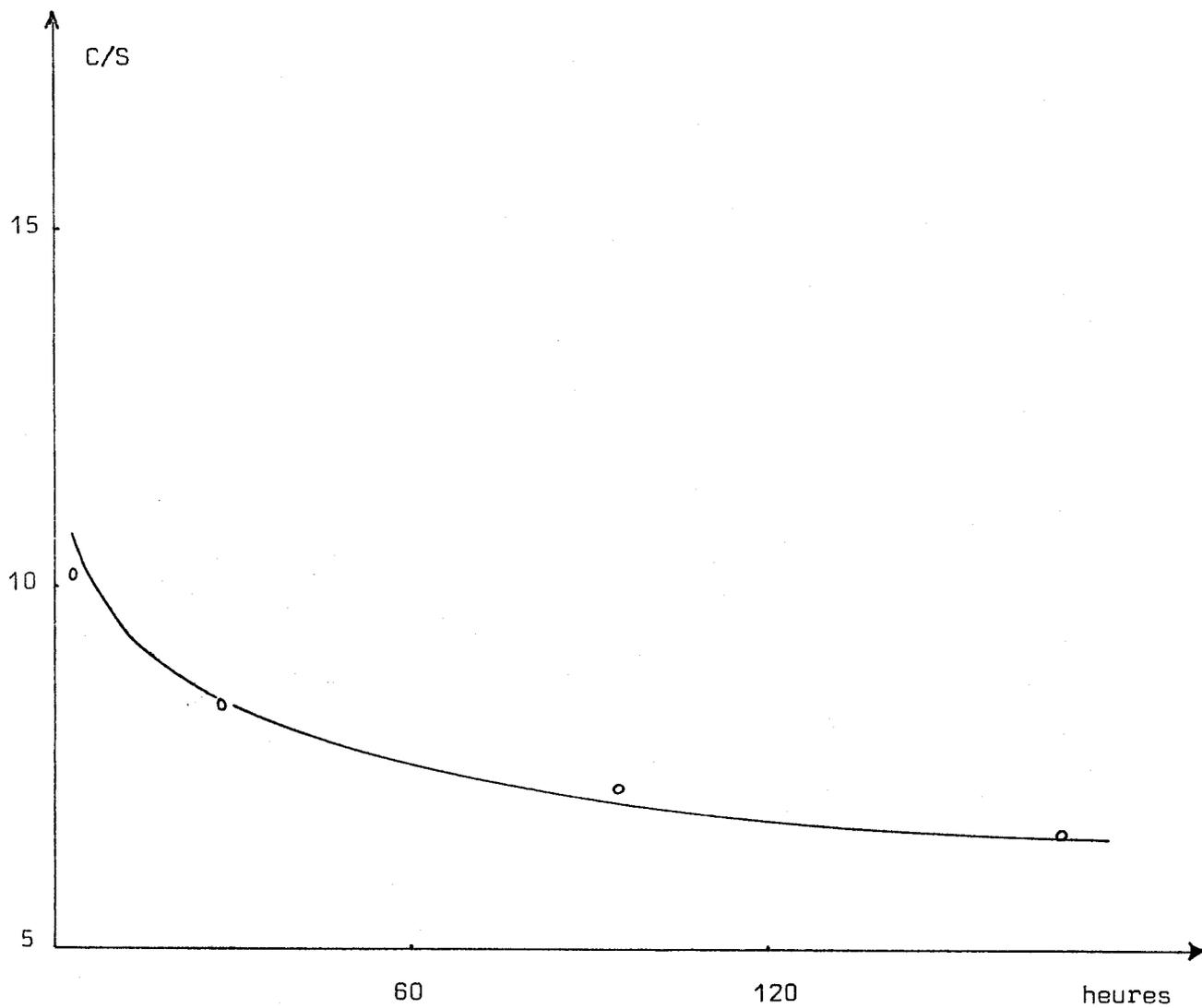
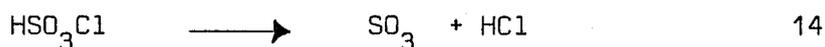


Fig.3 - Variation du rapport C/S en fonction du temps .

du temps, la solution utilisée ayant la composition donnée par le rapport S/Cl égal à 1,45. La cinétique de la réaction dépend également de la composition de la solution $\text{HSO}_3\text{Cl-SO}_3$ de départ, ce qui explique la variation du rapport C/S dans le tableau 8 .

Ces différents résultats montrent que l'anhydride sulfurique s'insère de manière préférentielle, dans le graphite. En présence d'un grand excès de graphite, la solution chlorosulfurique semble s'appauvrir en chlore, ceci pouvant s'expliquer par la décomposition de HSO_3Cl par le graphite.



où la formation de chlorure d'hydrogène a été mis en évidence précédemment.

Nos expériences montrent la possibilité de purifier l'acide chlorosulfurique commercial dont les impuretés principales sont l'acide sulfurique et son anhydride. Nous avons donc procédé à quelques essais de purification. En partant d'une solution enrichie en SO_3 et dont le rapport S/Cl est égal à 1,3, nous avons obtenu après insertion, une solution pour laquelle le rapport S/Cl est voisin de 1,2. Avec un acide commercial de $\frac{\text{S}}{\text{Cl}} = 1,08$, le traitement par le graphite fournit un acide de rapport S/Cl égal à 0,95. Cette valeur est inférieure à l'unité, quoique très voisine, ce qui montre l'enrichissement de l'acide par le chlorure d'hydrogène. Le graphite peut donc servir d'extracteur d'anhydride sulfurique.

VII - ETUDE EN SPECTROMETRIE DE DIFFUSION RAMAN

Nous avons montré que , si l'action de l'acide HSO_3Cl sur le graphite en présence d'oxydants, conduit à la formation de matériaux de premier stade, les espèces insérées ne sont pas l'acide HSO_3Cl , mais ses dérivés. Pour argumenter davantage notre résultat nous avons étudié ces matériaux d'insertion en spectrométrie de diffusion Raman.

Il a été indiqué dans le chapitre II que la fréquence de vibration du mode \hat{E}_{2g_2} du graphite varie lorsque des molécules sont insérées dans ce dernier. Les fréquences ainsi obtenues dépendent à la fois de la nature de ces molécules et du stade des composés correspondants .

Le spectre Raman réalisé sur le matériau obtenu à partir de HSO_3Cl , indique une fréquence de vibration pour le mode \hat{E}_{2g_2} égale à 1635 cm^{-1} . Nous rappelons que le composé C_6SO_3 est caractérisé par une fréquence de vibration pour le même mode , égale à 1633 cm^{-1} . S'il existe une différence de 2 cm^{-1} , dûe certainement à l'expérimentation , l'identité entre les deux valeurs peut constituer un argument pour la non-insertion de HSO_3Cl . et montrer que l'anhydride sulfurique serait l'espèce insérée préférentiellement par le graphite lors de l'action de l'acide chlorosulfurique sur ce dernier en présence d'oxydants inducteurs .

VIII- CONCLUSION

L'action de l'acide chlorosulfurique sur le graphite ne conduit pas à l'insertion de cet acide, même en présence d'oxydants. Si le composé ainsi obtenu est riche (stade 1) en espèces insérées, celles-ci sont constituées principalement d'anhydride sulfurique. Nous en déduisons que l'action de l'oxydant sur l'acide chlorosulfurique servirait à générer l'anhydride sulfurique qui s'insère alors dans le graphite. Une raison qui explique la non-insertion de HSO_3Cl serait son oxydation par C_nSO_3 de stade élevé. Dans les mélanges $\text{HSO}_3\text{Cl} - \text{SO}_3$ le graphite insère de manière sélective l'anhydride sulfurique, bien qu'il décompose également l'acide chlorosulfurique en SO_3 et HCl . Cette insertion s'accompagne d'un dégagement des gaz sulfureux et chlorhydrique proportionnel à la quantité de graphite utilisée, ce qui nous permet d'accéder à la taille du macrocation formé, soit C_{52}^+ . La fréquence de vibration du mode $\hat{\text{E}}_{2g_2}$ du composé de stade 1 préparé à partir de HSO_3Cl est égale à 1635 cm^{-1} , comparable à celle du composé C_6SO_3 . Ce résultat étaye l'hypothèse ci-dessus formulée.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - M. J. BOTTOMLEY, G. S. PARRY, A. R. UBBELOHDE et D. A. YOUNG ,
J. Chem. Soc. , 5 , (1963) 5674 .
- 2 - A. R. UBBELOHDE , Carbon , 10 , (1972) 201
- 3 - H. FUZELLIER , Thèse , Nancy (1974) .
- 4 - J. MELIN, G. FURDAIN, H. FUZELLIER, R. VASSE et A. HEROLD,
Mater. Sci. Eng. , 31 ,(1977) 61
- 5 - B. ISKANDER , Thèse 3^e Cycle , Lille (1980) .
- 6 - A. HEROLD , Mater. Sci. Eng. , 31 , (1977) 1 .
- 7 - J. VILLE , Mem. Poudres , 37 , (1955) 343 .
- 8 - J. HEUBEL, M. WARTEL et S. NOEL , Rev. Chim. Min. , 4 , (1967) 181 .
- 9 - J. HEUBEL, M. WARTEL, Bull. Soc. Chim. Fr. , 15, (1968) 4357 .
- 10 - Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie , 52-8 , p 265 .
- 11 - M. ARMAND , Ph. TOUZAIN, Mater. Sci. Eng., 31, (1979) 369 .
- 12 - I. KHALIL, M. HERLEM, et A. THIEBAUT , Rev. Chim. Min. , 11 , (1974) 460
- 13 - Y. AUGER, M. WARTEL et J. HEUBEL , Bull. Soc. Chim. Fr. 10, (1970) 3462 .

CHAPITRE IV

INSERTION DE L'ACIDE FLUROSULFURIQUE
DANS LE GRAPHITE

INSERTION DE L'ACIDE FLUOROSULFURIQUE DANS LE GRAPHITE.

I. INTRODUCTION.

Ubbelohde (1) a signalé dès 1963, l'insertion électrochimique de l'acide fluorosulfurique dans le graphite. En présence de l'anhydride chromique Buscarlet (2) a préparé un composé de premier stade auquel il attribue la formule $C_{10}HSO_3F$, et une distance interplanaire égale à 7,93 Å. En absence de tout oxydant, l'auteur signale la formation de composés de stades élevés. par la même méthode, Touzain (3) a obtenu, quant à lui, un composé de premier stade et de formule $C_{5+1}HSO_3F$. Cet auteur a observé également la formation de stade élevé quand l'acide est utilisé seul.

Plus récemment encore, Metrot (4) a étudié l'insertion de l'acide fluorosulfurique en fonction de l'acidité du milieu. Il a ainsi obtenu à partir de solution décimolaire de fluorure de sodium dans cet acide, un composé d'insertion de stade 1, de formule $C_{24}^+ SO_3F^-$, $m HSO_3F$ avec $2 < m < 2,5$. Avec une solution décimolaire d'anhydride sulfurique, l'insertion en stade 2 est obtenue spontanément, mais l'espèce insérée semble être l'anhydride sulfurique. Par oxydation électrochimique, l'auteur pense avoir inséré, à partir de la même solution, à la fois l'anhydride SO_3 et l'acide HSO_3F .

Enfin une méthode mise au point au laboratoire a permis à Iskander (5) de préparer à partir de l'acide fluorosulfurique en présence de l'anhydride chromique, un matériau de premier stade et exempt totalement d'acide non inséré, contrairement aux auteurs précédents. Le matériau ainsi obtenu est relativement stable à l'air, ce qui permet de le manipuler aisément.

Ces propriétés ont rendu possible une étude en spectrométrie Raman, objet du travail d'Iskander.

Nous avons repris l'étude de l'insertion de l'acide fluorosulfurique en vue d'en préciser les mécanismes et, compte tenu des résultats de Métrot (4) sur l'influence de l'acidité du milieu, d'expliquer le rôle de l'oxydant dans cette insertion.

II. ETUDE DE L'INSERTION DE L'ACIDE FLUOROSULFURIQUE.

L'acide fluorosulfurique est préparé au laboratoire suivant la méthode décrite en annexe. Une distillation répétée plusieurs fois permet d'obtenir un acide très pur.

Lorsque du graphite est mis en présence de cet acide, il se forme après plusieurs semaines, des composés d'insertion de hauts stades variables suivant le temps de contact. Les stades obtenus sont ainsi compris entre 4 et 5 (Tableau 1) et la distance interplanaire est sensiblement égale à 8,00 Å.

Nous avons remarqué que la pureté de l'acide joue un rôle important dans cette insertion spontanée, tant pour la cinétique que pour la richesse des composés obtenus, à savoir la préparation des stades peu élevés. En particulier les traces d'anhydride sulfurique et la présence de quantité importante d'ions FSO_3^- favorisent l'insertion. Ainsi de l'acide salifié à 5 %, mis en contact de graphite pendant plusieurs semaines, conduit à la formation d'un matériau de second stade (Tableau 2).

L'analyse par IR de la phase gazeuse du mixte graphite-acide fluorosulfurique indique la présence de l'anhydride sulfureux. Ce résultat montre

d_{hkl} (Å)	3,61	3,01	2,14	2,03	1,65	1,23
Int.	FF	F	m	f	m	f
00 l	005	006		101G	004G	110G
	$n = 4$; $e = 4,65$ Å ; $I_c = 18,05$ Å					

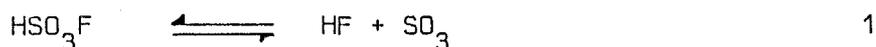
Tableau 1 - Diffractogramme du composé d'insertion obtenu à partir du mixte graphite - HSO_3F .

d_{hkl} (Å)	3,78	2,83	1,89	1,65	1,23	$n = 2$ $e = 4,64$ Å $I_c = 11,34$ Å
Int.	FF	F	f	f	f	
00 l	003	004	006	004G	110G	

Tableau 2 - Diffractogramme R-X du composé d'insertion obtenu à partir graphite - solution de KSO_3F à 5% dans HSO_3F .



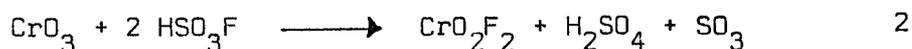
l'importance du rôle de l'anhydride sulfurique dans les insertions effectuées en absence d'oxydants, si l'on se réfère aux résultats présentés dans le chapitre II. Il est en effet impossible d'obtenir de l'acide fluorosulfurique totalement exempt d'anhydride sulfurique provenant de l'équilibre



dont la constante est égale à 10^{-8} (6). La formation de SO_3 peut être favorisée par le graphite qui l'insère (chapitre II).

En présence du trioxyde de chrome ou de l'acide nitrique, nous obtenons en quelques minutes, des composés de premier stade (Tableau 3). A partir des résultats analytiques présentés dans le tableau 4 donnant les rapports C/S et F/S, nous proposons une formule approchée du matériau, soit $\text{C}_{10}\text{HSO}_3\text{F}$. L'anhydride sulfurique dont le rôle privilégié a été mis en évidence (chapitre III), pourrait être, comme dans le cas de l'acide chlorosulfurique, l'oxydant induit responsable de l'insertion de l'acide fluorosulfurique. Pour vérifier cette hypothèse nous avons effectué quelques réactions qualitatives.

Avec le trioxyde de ^{chrome}~~chlorure~~, l'action de l'acide fluorosulfurique fait apparaître le fluorure de chromyle (7).



qui s'insère lui-même dans le graphite et a été déjà utilisé comme agent oxydant dans l'insertion de fluorures métalliques (8). Mais les essais d'insertion de l'acide fluorosulfurique en présence de cet oxydant n'ont pas conduit à des matériaux de premier stade.

d_{hkl} (Å)	3,95	2,642	1,975	1,584	1,318	$n = 1$ $e = 4,58$ Å $I_c = 7,93$ Å
Int.	FF	F	m	f	ff	
00l	002	003	004	005	006	

Tableau 3 - Diffractogramme R-X du composé d'insertion obtenu à partir du mixte graphite - $\text{HSO}_3\text{F} - \text{CrO}_3$.

Echantillon mg	C mmoles	S mmoles	F mmoles	H^+ mmoles	f_c me - g	n dans C_n^+
1000	43,5	4,38	5,07	4,69	1,02	43

Tableau 4 - Analyse élémentaire du composé d'insertion obtenu à partir du mixte graphite - $\text{HSO}_3\text{F} - \text{CrO}_3$.

d_{hkl} (Å)	3,983	2,670	1,992	1,599	$n = 1$ $e = 4,64$ Å $I_c = 7,99$ Å
Int.	FF	F	f	m	
00l	002	003	004	005	

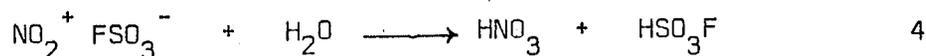
Tableau 5 - Diffractogramme R-X du composé d'insertion obtenu à partir du mixte graphite - $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SO}_3$.



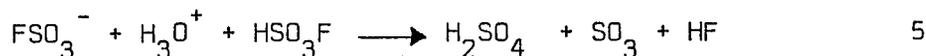
La réaction entre l'acide nitrique et l'acide fluorosulfurique (9)



pourrait également laisser présager le rôle oxydant de l'ion NO_2^+ . Or des essais d'insertion en présence du fluorosulfate de nitryle n'ont pas donné de composés graphitiques de premier stade. Dans les mêmes essais, l'addition d'une petite quantité d'eau conduit en quelques secondes à une insertion en premier stade. L'ion NO_2^+ ne peut être considéré comme responsable de l'insertion de l'acide HSO_3F puisque dans cette dernière réaction, il se transforme en acide nitrique :



ce qui nous ramène à la réaction 3. Celle-ci pourrait se poursuivre selon :



où l'acide sulfurique et son anhydride apparaissent de nouveau, comme dans le cas du trioxyde de chrome

La réduction par le graphite de l'anhydride sulfurique (chapitre II) suivant la réaction



permet d'expliquer le mécanisme d'insertion de l'acide HSO_3F . L'anhydride sulfurique pourrait en effet être l'oxydant induit initiateur de l'insertion. Le dégagement de SO_2 ne peut évidemment pas être observé car il est oxydé au fur et à mesure qu'il se forme, par l'oxydant inducteur. Le cycle continue jusqu'à

la fin de la réaction d'insertion.

Ces résultats mettent en évidence le rôle qu'aurait l'anhydride sulfurique dans l'insertion de tous les acides dérivant du soufre VI. Nous avons donc étudié l'insertion de l'acide fluorosulfurique en présence de cet anhydride.

III. ACTION DES SOLUTIONS DE SO_3 DANS HSO_3F SUR LE GRAPHITE.

Des solutions très diluées d'anhydride sulfurique dans l'acide fluorosulfurique conduisent à chaque fois à des composés de stades élevés. Les paramètres radiocristallographiques sont proches de ceux d'un composé d'insertion de SO_3 (chapitre II). Nous avons donc augmenté la concentration de SO_3 afin d'accéder au matériau de premier stade. Des solutions contenant 20 % de SO_3 permettent ainsi d'obtenir un tel composé. En effet, la masse de graphite utilisée est telle que la quantité de SO_3 disponible puisse donner un composé de premier stade. Nous avons utilisé le même appareillage que précédemment et nous nous sommes intéressés non seulement au matériau d'insertion mais aussi à la phase gazeuse de la réaction d'insertion.

Nous avons caractérisé la présence abondante de l'anhydride sulfureux dans la réaction d'insertion. Les mesures quantitatives sont présentées à la figure 1. La courbe montre que la quantité de SO_2 formé est bien proportionnelle à la masse de graphite utilisée. Ce résultat confirme que la réduction de SO_3 est à l'origine, de l'insertion. Les Tableaux 5 et 6 présentent les résultats respectivement de la radiocristallographie et l'analyse chimique du composé. La valeur de la distance interplanaire d_1 est comprise entre 7,98 et 8,01. Nous

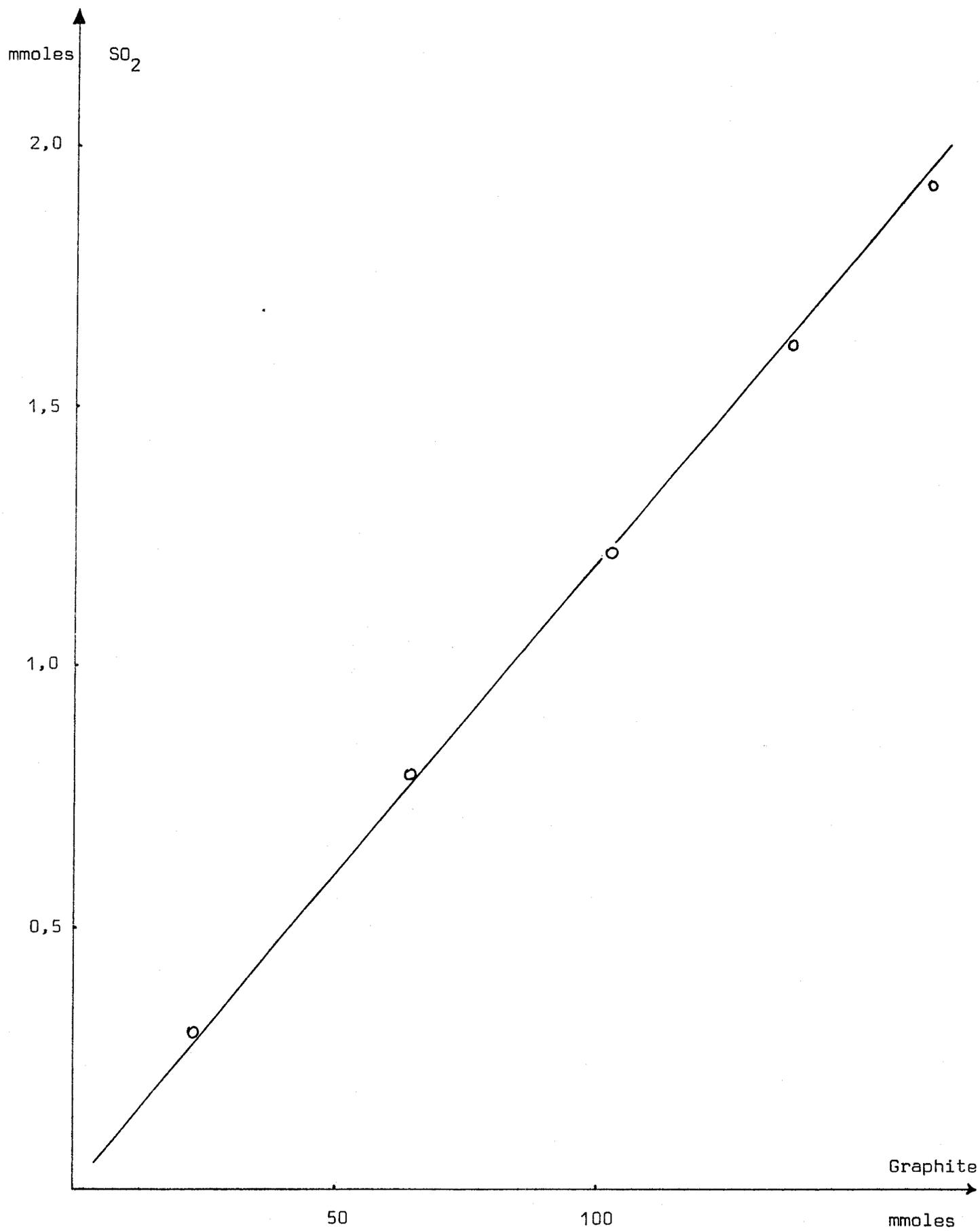


Fig.1 - Dosage de SO₂ formé par le mixte graphite - HSO₃F - SO₃



rappelons que le matériau C_6SO_3 est caractérisé par d_i égale à 8,00 Å, et que $C_{10}HSO_3F$ par d_i égale à 7,93 Å.

Le rapport S/F, compris entre 7 et 8, indique une insertion prédominante de SO_3 . L'acidité mesurée après hydrolyse, donnant pratiquement deux acidités pour un soufre confirme ce résultat. Le tableau 5 montre que le fluor est quasi absent dans le composé d'insertion.

A partir de la figure 1, nous avons calculé la taille du macrocation C_n^+ pour lequel n est voisin de 42 et l'acide fluorosulfurique inséré en présence de CrO_3 donne pour n la valeur de 43 (Tableau 4). Il est intéressant de rapprocher ces résultats de ceux obtenus dans les essais d'insertion de l'acide chlorosulfurique (chapitre III, Tableau 7). Nous remarquons que les rapports soufre/halogène sont du même ordre de grandeur. Mais si l'hydrolyse basique transforme le chlore en chlorure et en hypochlorite, le fluore ne passe qu'à l'état de fluorure. Comme le composé C_nSO_3 est suffisamment oxydant pour transformer les chlorures en chlore, la non insertion de HSO_3Cl pourrait s'expliquer par l'incompatibilité d'existence de HSO_3Cl avec un macrocation C_n^+ très oxydant. Il n'en est pas de même pour l'acide HSO_3F qui s'insère en présence d'oxydants inducteurs. En présence de SO_3 , il est possible qu'il forme des associations du type $HSO_3F - (SO_3)_m$ à l'intérieur des plans graphitiques, ceci pouvant être étendu à l'acide HSO_3Cl . Cette hypothèse est en effet étayée par les travaux de Gillespie (10) qui a montré la présence, dans les solutions HSO_3F-SO_3 des acides fluoropolysulfuriques $H(SO_3)_mF$ avec $m = 1, 2, \dots, 7$.

Les acides chloropolysulfuriques ont été également signalés (11).

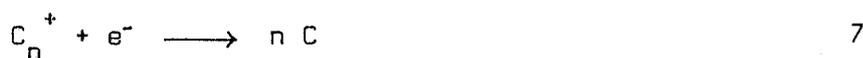
IV. ACTION DES SOLUTIONS DE KSO_3F DANS HSO_3F SUR LE GRAPHITE.

Nous avons signalé précédemment que les solutions de fluorosulfate dans l'acide fluorosulfurique peuvent donner, en présence de graphite, des composés de stade 2 en absence de tout oxydant. Par ailleurs, Métrot (4) a montré que les solutions de fluorure de sodium dans l'acide fluorosulfurique se comportent dans la réaction d'insertion, comme l'acide seul. Cette différence nous a amenés à entreprendre l'étude de l'influence des ions FSO_3^- sur le transfert de charge chimique, en nous intéressant particulièrement au composé de premier stade obtenu en présence de l'oxydant inducteur CrO_3 .

Nous avons utilisé des solutions de fluorosulfate de potassium. Ce sel à l'avantage de présenter une grande solubilité dans l'acide fluorosulfurique et le cation K^+ ne se solvate pas (12) contrairement aux cations Na^+ et C^+ .

Le tableau 7 présente le diffractogramme R-X du composé obtenu à partir de la solution de KSO_3F à 5 %. La distance interplanaire d_1 est égale à 7,94 Å. L'analyse chimique montre que le composé inséré est bien un fluorosulfate acidifié, les bilans analytiques étant proches de ceux obtenus avec l'acide fluorosulfurique seul. Il ne semble pas que SO_3 soit inséré, en quantité mesurable par analyse, conjointement à l'acide fluorosulfurique.

Nous nous sommes alors proposés d'examiner l'influence des ions fluorosulfates sur le macrocation C_n^+ , donc sur le transfert de charge, compte tenu de la richesse du composé. La figure 2 présente les courbes de variations de n dans C_n^+ , en fonction de la concentration en FSO_3^- . Le dosage par oxydo-réduction suivant la réaction



et l'analyse chimique donnant le rapport C/S permettent d'accéder aux paramètres

Echantillon	C	S	F	H ⁺	S/F	C/S
mg	mmoles	mmoles	mmoles	mmoles		
1000	41,9	4,10	0,51	8,20	8,0	10,2

Tableau 6 - Analyse élémentaire du composé d'insertion obtenu à partir du mixte graphite - HSO_3F - SO_3 .

d_{hkl} (Å)	3,95	2,642	1,980	1,584	1,318	$n = 1$ $e = 4,58 \text{ Å}$ $I_c = 7=93^\circ \text{ Å}$
Int.	FF	F	f	m	ff	
00l	002	003	004	005	006	

Tableau 7 - Diffractogramme R-X du composé d'insertion obtenu à partir du mixte graphite - HSO_3F - KSO_3F - CrO_3 .

Echantillons	σ mesurée 8 mois après synthèse $\mu\Omega\text{cm}^{-1}$	σ mesurée 23 mois après synthèse $\mu\Omega\text{cm}^{-1}$
1	3,97	6,58
2	5,45	8,96

Tableau 8 - Résistivité du composé $\text{C}_n\text{HSO}_3\text{F}$ mesurée, après vieillissement, suivant l'axe \vec{a} .



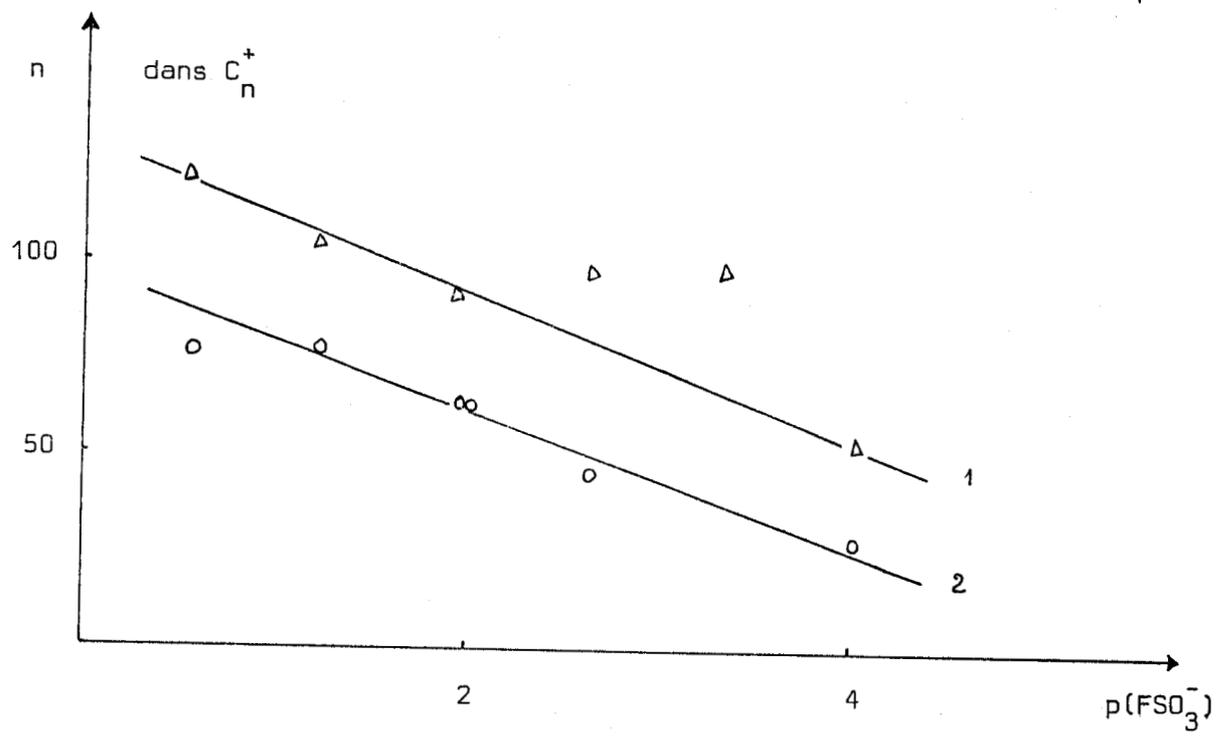


Fig.2 - Variation de la taille du macrocation C_n^+

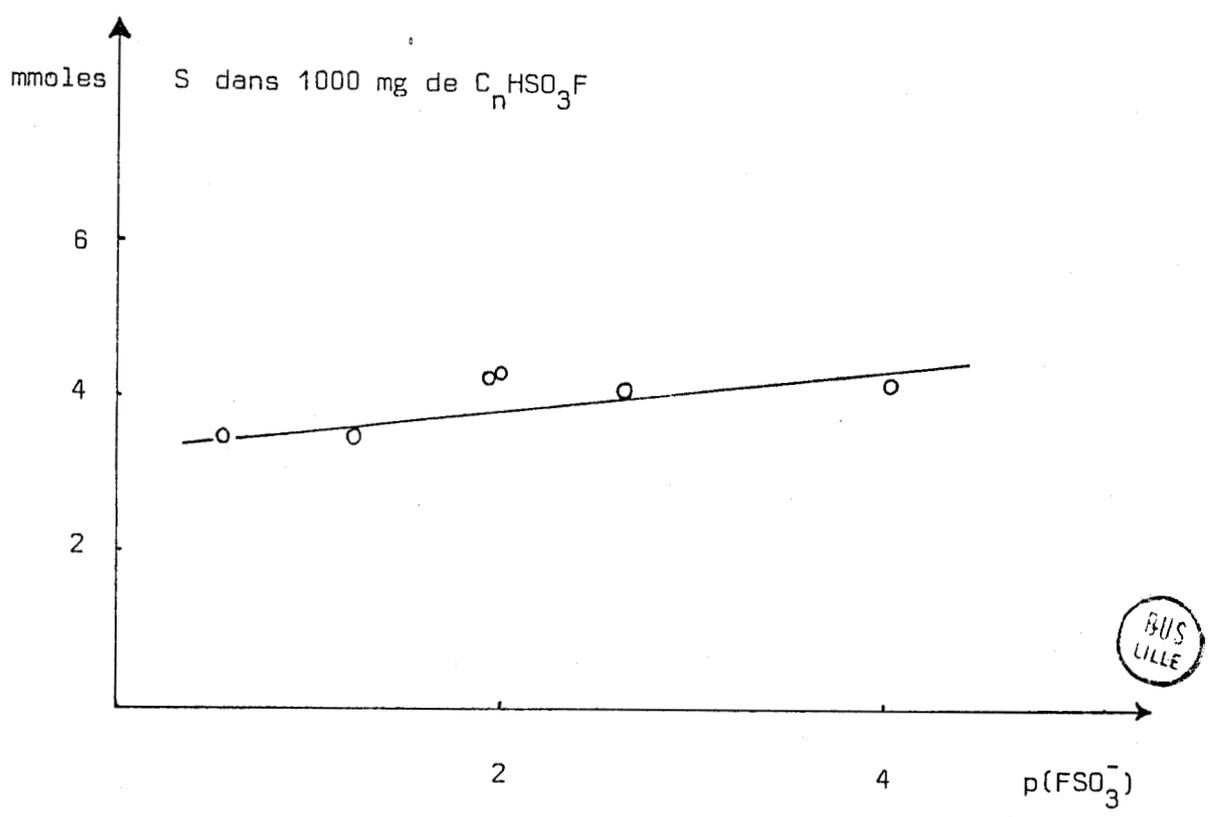


Fig.3 - Variation de la composition chimique du materiau C_nHSO_3F



n et m dans le composé d'insertion $C_n^+ FSO_3^-$, $mHSO_3F$. Les mesures ont été effectuées d'abord sur le matériau immédiatement après synthèse (courbe 1), puis après trois mois de vieillissement des échantillons à l'abri de l'humidité (courbe 2). En portant en ordonnées les valeurs de n et en abscisse les cologarithmes des concentrations de FSO_3^- correspondantes, nous obtenons une relation quasi linéaire. La taille du macrocation définie par n, croit fortement quand la concentration en FSO_3^- augmente alors que la richesse en espèce insérée varie en raison inverse (figure 3), mais faiblement.

Le vieillissement des échantillons montre qu'au cours du temps, l'oxydation se poursuit à l'intérieur du matériau graphitique même "sec". Si l'on juge par les parois attaquées des tubes de stockage, il semble que le fluorure d'hydrogène se forme conjointement à cette oxydation, ce qui permet de considérer que SO_3 ainsi libéré serait l'agent oxydant. L'état actuel de ce travail, ne permet pas de donner d'autres conclusions. Néanmoins il apparaît clairement que les échantillons "secs" $C_n HSO_3F$ évoluent au cours du temps.

En effet, deux échantillons préparés à partir du pyrographite (HOPG) et d'acide fluorosulfurique pur, en présence d'anhydride chromique, présentent une forte variation de leur résistivité selon l'axe \vec{a} en fonction du temps (*) (Tableau 8), avec apparition du stade 2. Comme nous l'avons constaté, les composés d'insertion préparés à partir du graphite de Madagascar sont beaucoup plus stables que ceux obtenus avec du pyrographite (HOPG). La variation de la résistivité en fonction de la température présente un phénomène d'hystérésis à 200° K comme le montre la figure 4.

(*) Mesures effectuées par le Professeur J.E. FISCHER, the Moore School of Electrical Engineering, University of Pennsylvania.

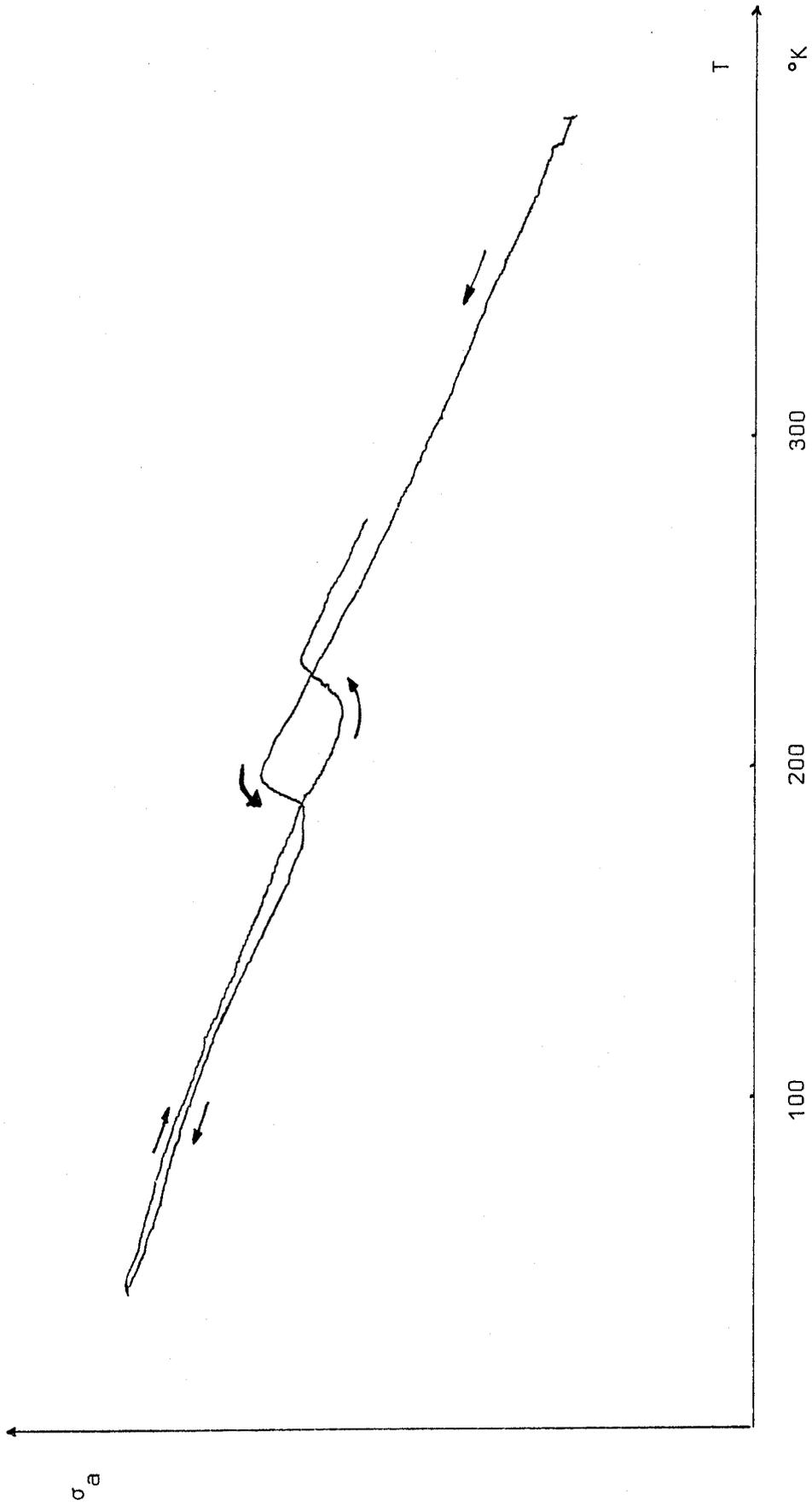


Fig.4 - Variation de la résistivité σ_a suivant l'axe T en fonction de la température

V. CONCLUSION.

A partir de l'ensemble de ces résultats, il apparaît que le matériau graphite- HSO_3F dépend de nombreux paramètres notamment l'acidité du milieu réactionnel, l'oxydation utilisée, le vieillissement. Des stades plus élevés peuvent être obtenus en présence de fluorosulfates métalliques. Si l'utilisation de certains oxydants donne des composés $\text{C}_n\text{HSO}_3\text{F}$, en présence de SO_3 , il semble que cet anhydride s'insère de façon prédominante et le matériau d'insertion pourrait contenir des acides fluoropolysulfuriques, le rapport F/S étant très faible et très différent de l'unité. La résistivité du composé évolue fortement avec le vieillissement des échantillons.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - M. J. BOTTOMLEY, G. S. PARRY, A. R. UBBELOHDE et D. A. YOUNG,
J. Chem. Soc. , 5 , (1963) 5674
- 2 - E. BUSCARLET, Thèse Grenoble (1976) .
- 3 - Ph. TOUZAIN, E. BUSCARLET et L. B. BONNETAIN , Carbon , 16 , (1978) 403 .
- 4 - A. METROT, P. WILLMANN et A. HEROLD , Proceeding of the 5th London Internat.
Carbon and graphite Conference Soc. of Chem. Ind. London Sept. 18-22 (1978).
- 5 - B. ISKANDER , Thèse 3^e Cycle , Lille (1980) .
- 6 - G. W. RICHARDS et A. A. WOOLF , J. Chem. Soc. , A , (1967) 1118 .
- 7 - P. VAST , Résultats non publiés
- 8 - Ph. TOUZAIN, Communication personnelle .
- 9 - P. VAST , Thèse , Lille (1969) .
- 10 - P. A. W. DEAN et R. J. GILLESPIE , J. Amer. Soc. , 92 , (1970) 2362 .
- 11 - R. J. GILLESPIE, E. F. ROBINS , Canad. J. Chem., 40 , (1962) 675 .
- 12 - C. JOSSON, M. DEPORCQ-STRATMANS et P. VAST , Bull. Soc. Chim. Fr. (1977)
pp.820-824 .

CONCLUSION GENERALE

L'objet principal de notre travail est l'étude de l'insertion dans le graphite de l'anhydride sulfurique, soit à l'état pur, soit en présence d'autres composés.

Les insertions graphitiques de composés accepteurs nécessitent toujours une oxydation (chimique ou électrochimique) servant à produire des macrocations C_n^+ . Nous avons montré que l'insertion de l'anhydride sulfurique s'accompagne d'un dégagement du gaz sulfureux proportionnel à la quantité de graphite utilisée. Nous en déduisons la valeur de n pour le cation C_n^+ . Cette oxydation du graphite par SO_3 est indispensable pour l'insertion de ce dernier. Nous avons montré que cet anhydride est également responsable de l'insertion de ses dérivés acides. Cela a été le cas des acides disulfurique, chlorosulfurique et fluorosulfurique. Il semble acquis que l'action initiale de SO_3 sur le graphite serait responsable de la formation de matériaux graphite-acides de Brönstedt soufrés.

Dans le cas de l'acide fluorosulfurique il y a formation de stades élevés du matériau C_nSO_3 , suivie de l'insertion concomitante de l'acide HSO_3F . L'insertion prédominante de l'un ou l'autre des composés en présence, dépend de la teneur en SO_3 dans HSO_3F .

Dans le cas de l'acide chlorosulfurique la formation d'un composé C_nSO_3 , très oxydant, empêcherait l'existence d'un matériau C_nHSO_3Cl .



Nous avons mis en évidence la décomposition de HSO_3Cl en présence du graphite avec formation de HCl en quantité proportionnelle à celle du graphite. Nous avons montré que l'acide HSO_3Cl ne s'insère pas dans le graphite, contrairement aux données bibliographiques. Néanmoins l'action de cet acide en présence d'oxydant, conduit à des matériaux de premier stade dont la faible teneur en chlore nous a suggéré la formation entre les plans graphitiques, d'acides chloropolysulfuriques de formule générale $\text{H}(\text{SO}_3)_m\text{Cl}$ avec m pouvant prendre des valeurs jusqu'à 7 ou 8. Il y aurait une structure équivalente pour les matériaux préparés à partir des solutions de SO_3 dans HSO_3F , soient les acides fluoropolysulfurique $\text{H}(\text{SO}_3)_m\text{F}$. Avec l'anhydride sulfurique, nous obtenons des polysulfates de graphite.

Ces résultats pourraient expliquer la variation de certaines propriétés physiques des matériaux graphitiques. Ainsi le composé $\text{C}_n\text{HSO}_3\text{F}$ de stades élevés (4 ou 5) présente une grande conductibilité électrique suivant l'axe \vec{a} . Ils contiendraient alors des quantités non négligeables de SO_3 . Les différents auteurs ayant ~~travaillé~~ travaillé sur ce sujet n'étaient ^{pas} en mesure d'analyser ces matériaux toujours enrobés d'acide résiduel non inséré.

Comme nous avons mis au point au laboratoire une méthode permettant d'obtenir des matériaux "secs", c'est-à-dire exempts totalement d'acide non inséré, nous avons pu procéder à l'analyse de ces intercalates et en préciser la composition chimique réelle.

L'insertion de SO_3 en solution dans SO_2 liquide permet d'obtenir des composés "secs" possédant une grande stabilité relative à l'humidité de l'air, ce qui facilite aisément leur manipulation. Avec le même procédé il est possible de faire varier et la richesse et le stade du composé d'insertion obtenu.

Une application , qui nous semble importante , pour l'avenir de ces composés "secs" est leur usage éventuel en tant que réactants ou catalyseurs. Nous avons abordé ce travail en étudiant la réaction



qui s'effectue entre les plans graphitiques . La formation de l'acide amido-sulfurique a été ainsi mis en évidence . Cet acide qui demeure inséré , peut être séparé du graphite par désorption dans l'eau . Ce résultat semble ouvrir la voie à une utilisation systématique de nos composés "secs" pour l'obtention de composés non encore isolés ou en améliorer la préparation .

ANNEXE

I. PRODUITS UTILISES

1 - Anhydride sulfurique

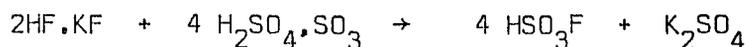
Il est obtenu par distillation d'oléums sulfuriques "Merck" à 65 % de SO_3 . L'acide sulfurique "Prolabo" à 95 % de H_2SO_4 a été utilisé pour la préparation d'oléums exempt d'additifs, nécessaires pour nos expériences, ou de l'acide disulfurique cristallisé.

2 - Acide chlorosulfurique

L'acide chlorosulfurique "Carlo Erba" est reconnu par le laboratoire de chimie minérale 1 de l'université Lille 1 pour sa grande pureté, supérieure à 99 %. Aussi l'avons nous préféré à celui fourni par les autres marques. Cet acide ne peut être purifié par distillation car il se décompose à la température d'ébullition.

3 - Acide fluorosulfurique

Il est préparé au laboratoire selon la réaction de Schram et Meyer (1)



Une triple distillation permet d'obtenir un acide très pur.

4 - Graphite

Le graphite de Madagascar en paillettes de diamètre inférieur à 0,35 mm, constitue le type essentiel utilisé dans nos expériences.

II - ANALYSES

1 - Analyse radiocristallographique

Les diffractogramme R-X ont été réalisés à l'aide d'un goniomètre

(1) G. SCHRAM et J. MEYER, Z. Anorg. Allg. Chem., 206, (1972), 25

PHILIPS PW 1050/25 couplé à un générateur de R-X équipé d'une anticathode de cuivre dont la radiation K_{α} , de longueur d'onde égale à $1,5405 \text{ \AA}$, est sélectionnée au moyen d'un filtre en nickel. Des diagrammes Debeye-Scherrer ont été également réalisés sur une chambre de 360 mm de circonférence.

Le dépouillement des spectres obtenus (figures 1 - 4) est effectué à l'aide des tables établies par Rose (2). La méthode d'indexation est indiquée dans le chapitre I.

2 - Analyse chimique

Des échantillons de 1 à 2 grammes de matériau d'insertion sont désorbés dans l'eau. Suivant la nature des espèces insérées, les hydrolyses sont effectuées à froid ou à chaud, en milieu acide ou basique. Le graphite est séparé par filtration, lavé puis séché au four à 250°C pendant 24 heures. Après pesée, sa pureté est vérifiée par radiocristallographie. Les autres éléments passés en solution après hydrolyse sont dosés :

- Soufre : sous forme de sulfate de baryum BaSO_4 . Dans les composés préparés à partir de SO_3 ou de HSO_3Cl , l'hydrolyse transforme immédiatement ces derniers en acide sulfurique. Mais dans le cas $\text{C}_n\text{HSO}_3\text{F}$, l'hydrolyse en milieu fortement chlorhydrique et à chaud est nécessaire pour transformer les ions FSO_3^- en SO_4^- .
- Chlore : par précipitation du chlorure d'argent suivie à l'aide d'une électrode d'argent.
- Fluor : par complexation, après distillation, par le nitrate de lanthane suivie à l'aide d'une électrode spécifique.
- Acidité: par pHmétrie classique. L'acidité provient de l'hydrolyse.

L'état d'oxydation du graphite est mesuré au moyen d'une réaction d'oxydo-réduction. Une solution de sel de Mohr 0,1 N permet de réduire le macrocation C_n^+

(2) A. J. ROSE, *Tables et Abaques*, Ed. C.N.R.S. (1970)

en graphite. L'excès de la solution de sel de Mohr est dosé en retour par une solution de sulfate cérique 0,1 N.

Tous les résultats des dosages ci-dessus sont rapportés à 1 gramme de matériau d'insertion.

Dans le dernier dosage le transfert de charge désigné par f_c est exprimé en milliélectron-grammes. Cette grandeur permet de déterminer la taille du cation C_n^+ . Si la teneur en carbone (C) est exprimée en mmoles par gramme d'échantillon, alors le paramètre n est calculé par la relation :

$$n = \frac{C}{f_c}$$

C - Analyse par spectrométrie de diffusion Raman

Les spectres Raman ont été réalisés sur la micro-sonde Raman ou sur le spectromètre à monochromateur triple. Les sources excitatrices utilisées sont des lasers "Spectrophysic", soit à argon ionisé émettant des radiations à 5145 Å, 4880 Å, et 4579 Å, soit à kripton ionisé émettant la radiation 6471 Å.

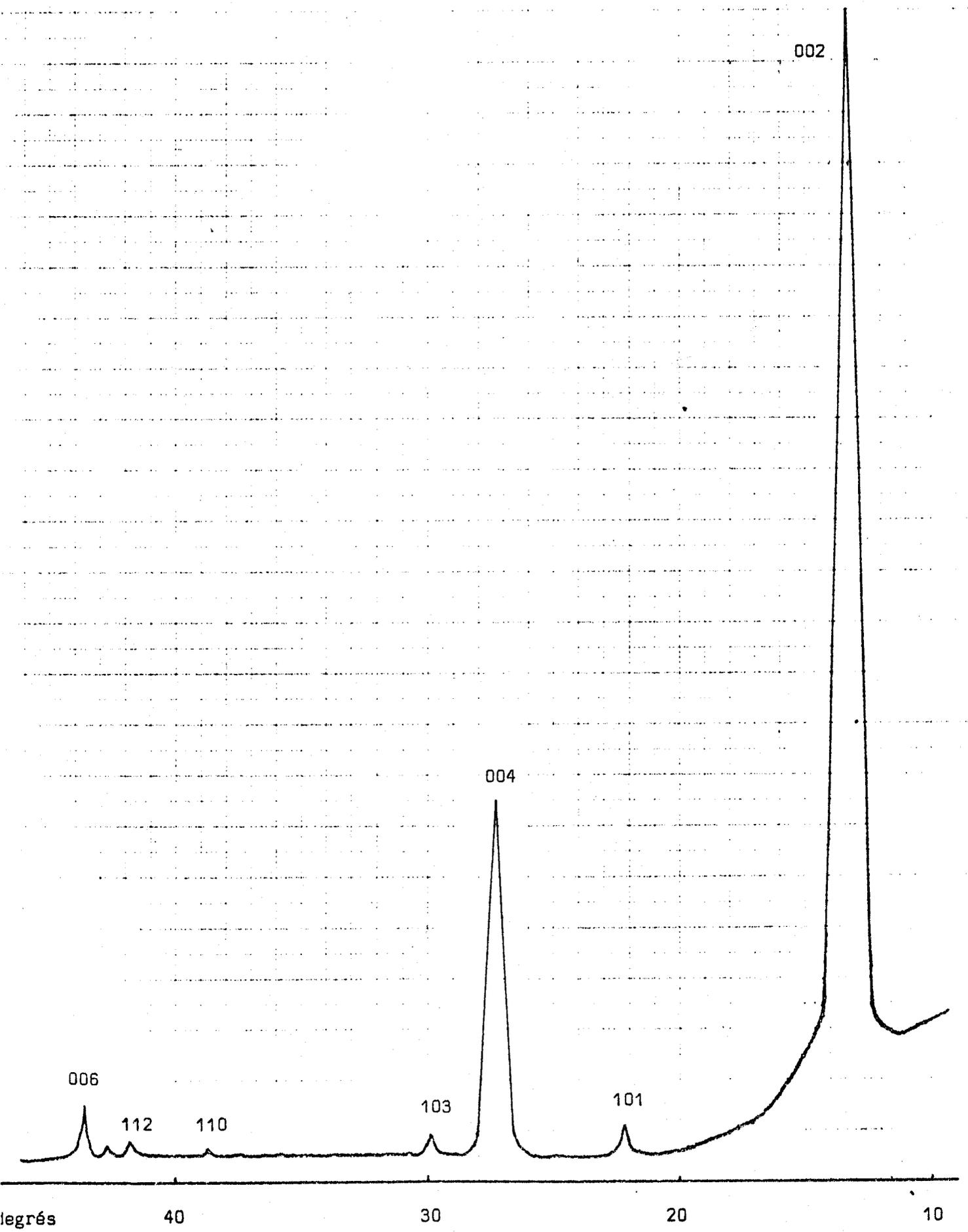


Fig.1 - Diffractogramme R-X du graphite de Madagascar



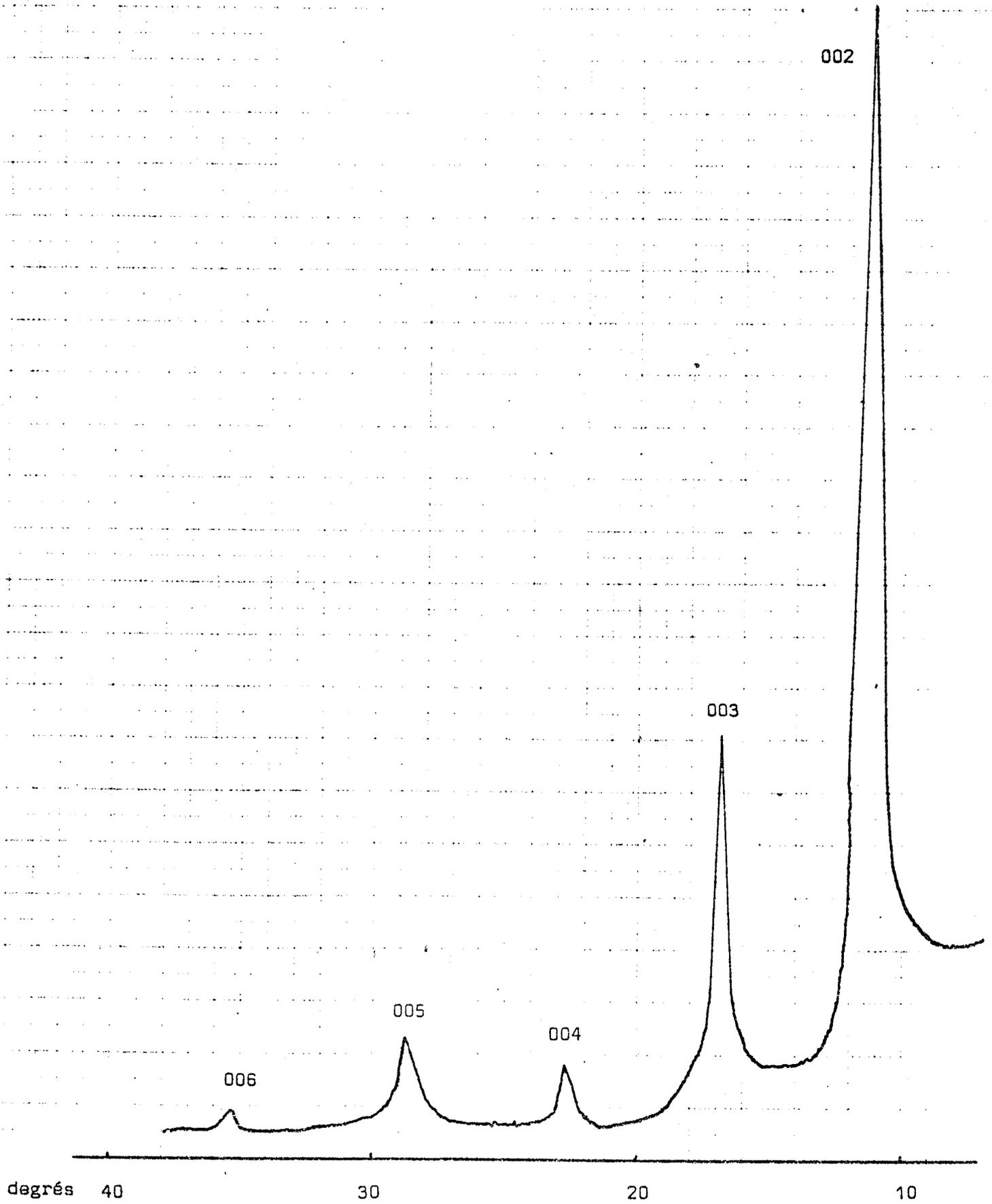


Fig.2 - Diffractogramme R-X du composé C_nSO_3 de stade 1

BUS
LILLE

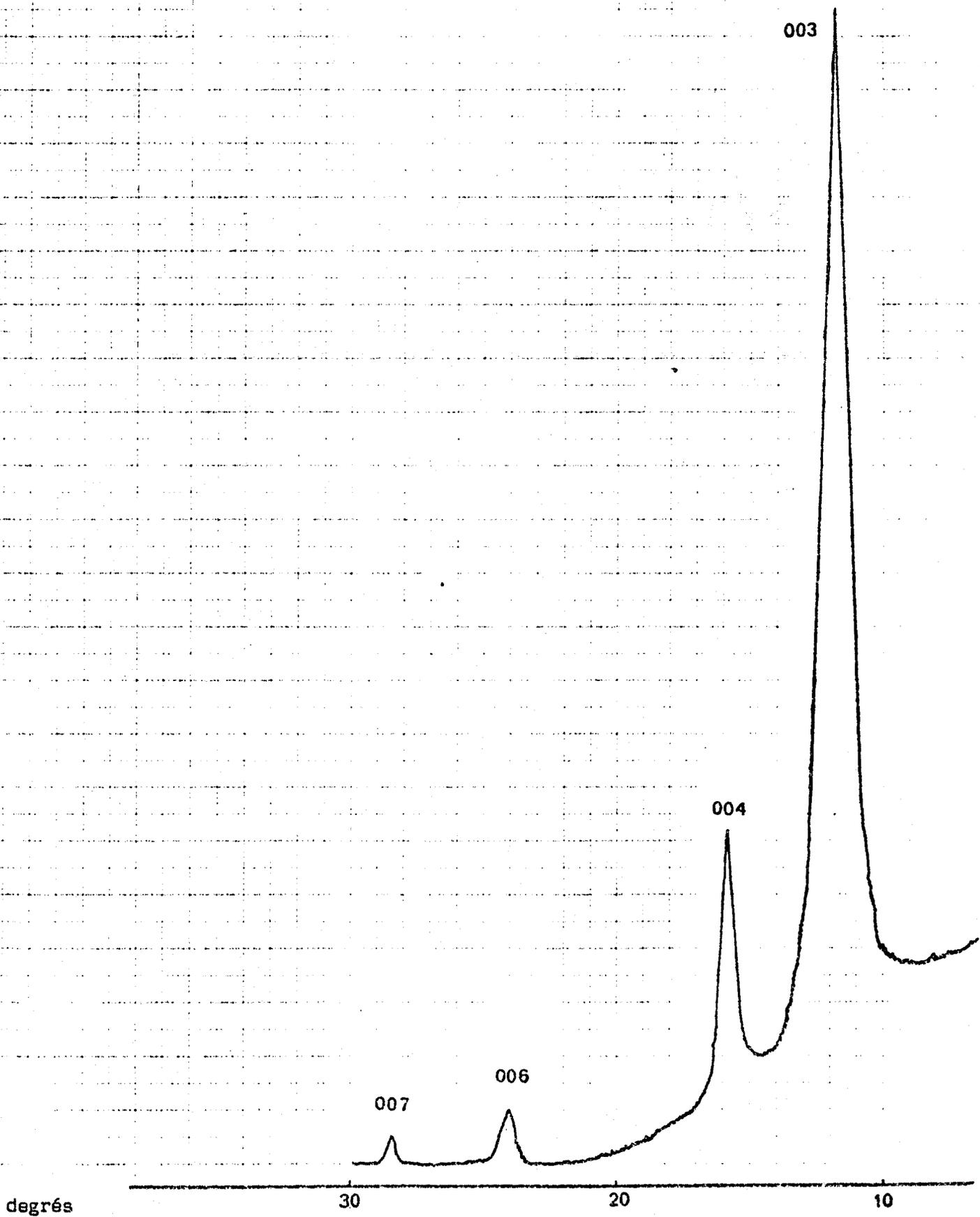


Fig.3 - Diffractogramme R-X du composé C_nSO_3 de stade 2

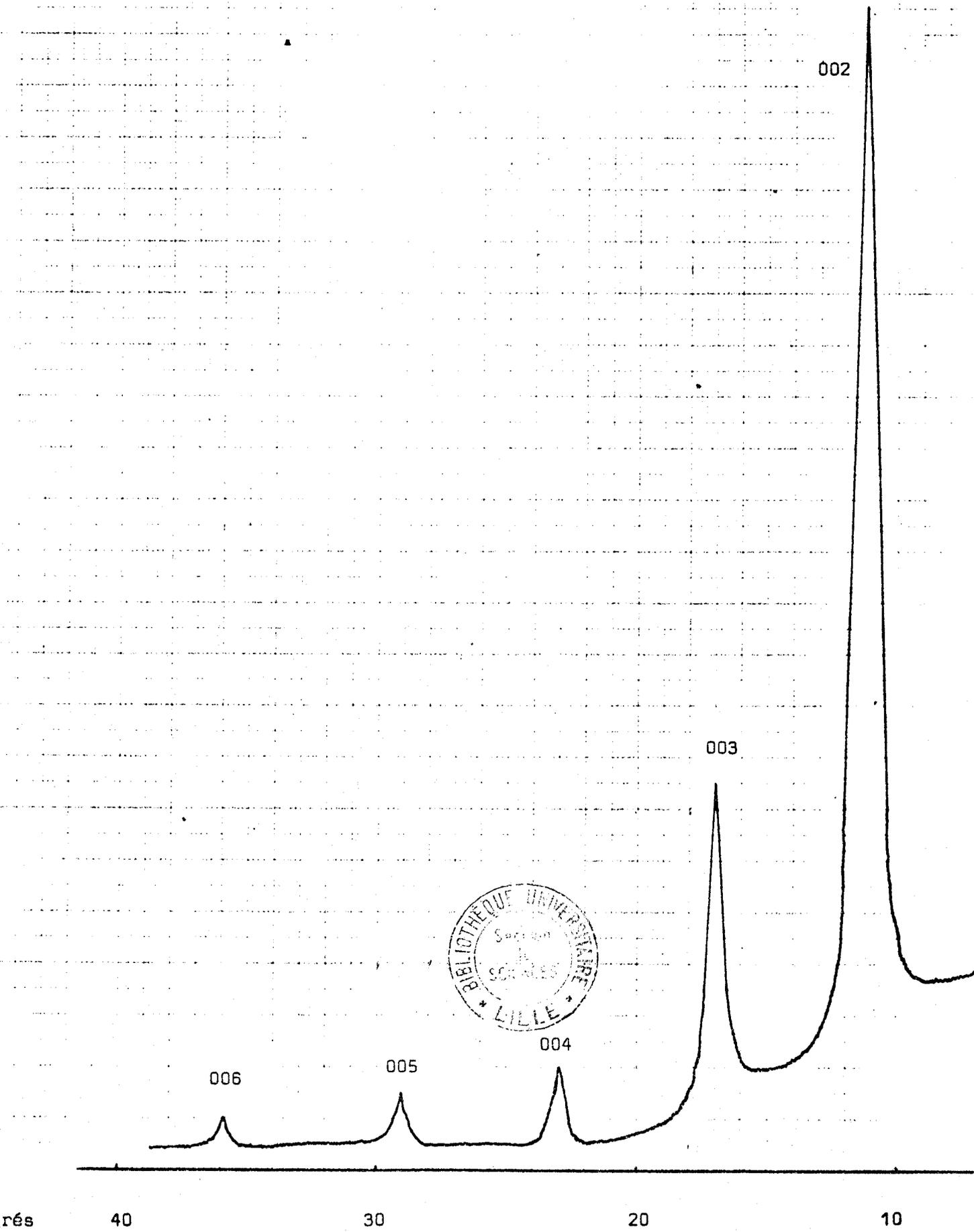


Fig.4--Diffractogramme R-X du composé $C_n HSO_3 F$ de stade 1