

N° d'ordre : 653

50376
1985
99

50376
1985
99

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Ahmed SEMMOUD



ETUDE DE QUELQUES COMPOSES OXYFLUORES DU SOUFRE VI ET DU PHOSPHORE V

Soutenue le 21 Juin 1985 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM. A. POTIER, Président et Rapporteur
P. VAST, Rapporteur
A. ADDOU, Rapporteur
P. PERROT, Examineur
R. MARCHAND, Examineur
G. PALAVIT, Examineur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

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

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES 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, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
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. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierré	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
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 économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
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. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
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
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle 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 économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
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. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
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. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle 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. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis
M. WARTEL Michel
M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN Justin Nicole

Spectrochimie Infrarouge et Raman
Chimie Inorganique
Géologie générale
informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

A Monsieur le Professeur Pierre VAST

Hommages Respectueux

A mes Parents

Témoignage d'affection

à ASSIA

à NADIA

à NICOLE

Les recherches qui ont abouti à l'élaboration du présent mémoire ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Appliquée de Monsieur le Professeur Pierre VAST.

Monsieur le Professeur VAST, a qui je dois l'essentiel de ma formation scientifique, a dirigé ce travail. Ces conseils, sa sollicitude et ses encouragements ont été pour moi un réconfort. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et l'assurance de ma respectueuse reconnaissance.

En acceptant de juger ce travail, Monsieur A. POTIER, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc, m'apporte la caution de sa très haute autorité scientifique. Je l'en remercie et lui exprime mon profond respect.

Je suis reconnaissant à Monsieur Le Professeur P. PERROT pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail et de la sympathie qu'il m'a manifestée en d'autres circonstances.

Monsieur le Professeur A. ADDOU a bien voulu juger ce travail. Je l'en remercie très sincèrement.

Monsieur R. MARCHAND, Chargé de Recherche au CNRS et Monsieur G. PALAVIT, Docteur es-sciences, ont bien voulu participer au jury de cette thèse. Je les remercie vivement.

Les résultats présentés dans ce mémoire sont à des degrés divers le fruit de la collaboration, tant sur le plan expérimental, qu'au niveau de la discussion de tous mes camarades du groupe. Qu'ils trouvent ici mes remerciements les plus cordiaux.

Une attention toute particulière va à Monsieur B. MOUCHEL, du Centre Commun de Mesure, pour l'aide qu'il m'a fournie.

Je tiens à remercier mes collègues du Laboratoire de Spectrométrie I.R. et Raman (LASIR) et en particulier P. LEGRAND, B. SOMBRET et G. PETIT pour l'amabilité avec laquelle ils m'ont aidé.

Je ne saurais oublier le concours de toutes les équipes du bâtiment Cg, et du personnel technique pour l'aide amicale qu'ils n'ont cessé de me fournir.

Madame C. LAVERDISSE a réalisé avec soin et dynamisme la dactylographie et Madame SAINLEGER s'est chargée de l'impression de cette thèse. A toutes les deux mes vifs remerciements.

S O M M A I R E ,

CHAPITRE I : INTRODUCTION	1
CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES COMPOSES TETRAEDRIQUES DU SOUFRE DERIVES DE L'ION SULFATE.	4
1 - Nature du Ligand	
2 - Rôle du pouvoir polarisant du cation associé aux ions XSO_3^- - Aspect spectroscopique	
CHAPITRE III : PREPARATION ET PROPRIETES CHIMIQUES DE L'AMIDE ET DE L'IMIDE FLUOROSULFURIQUE	10
A. AMIDE FLUOROSULFURIQUE	
A _I . PREPARATION	
a) Préparation des réactants	
α) Préparation de l'acide fluorosulfurique	
β) Préparation de l'anhydride fluorosulfurique	
b) Préparation de l'amide fluorosulfurique	
A _{II} . PROPRIETES DE L'AMIDE FLUOROSULFURIQUE	
B. IMIDE DE L'ACIDE FLUOROSULFURIQUE	
B _I . PREPARATION	
B _{II} . PROPRIETES	
CHAPITRE IV : ETUDE STRUCTURALE DE L'AMIDE ET DE L'IMIDE DE L'ACIDE FLUOROSULFURIQUE	19
A. DONNES THEORIQUES	
A _I . LES AMIDES-SULFATES : DERIVES DE L'ION SO_4^{--} ?	

A_{II}. LES AMIDES-SULFATES DERIVES DE L'AMMONIAC ?

B. COMPARAISON DES SPECTRES MOLECULAIRES DES COMPOSES DERIVES DE L'ION H_2NSO_3^-

B_I. FSO_2NH_2 et FSO_2NH_g

- a - Etude du groupement SO_2
- b - Etude du groupement F-S-N
- c - Groupement NH_2

B_{II}. $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ et $\text{CsN}(\text{SO}_2\text{F})_2$

- a - Domaine de vibration des liaisons S-O
- b - Domaine de vibration de la liaison S-N
- c - Domaine de vibration du pont $\text{SO}_2\text{F} \overset{\text{N}}{\text{---}} \text{SO}_2\text{F}$

CHAPITRE V : GENERALITES SUR LES COMPOSES OXYFLUORES DU PHOSPHORE V

30

I - DONNEES SPECTROSCOPIQUES

II - ROLE DU FLUOR SUR LA GEOMETRIE DES TETRAEDRES OXYFLUORES

III - SPECTROSCOPIE R.M.N.

IV - DONNEES STRUCTURALES

a - Les difluorodioxophosphates et les monofluorotrioxophosphates

- 1) les monofluorotrioxophosphates
- 2) les difluorodioxophosphates

b - Fluorure de polyphosphates

V - METHODES DE PREPARATIONS

1) Les monofluorotrioxophosphates

- a - le monofluorotrioxophosphate d'ammonium
- b - Monofluorotrioxophosphate d'argent

2) Les difluorodioxophosphates

CHAPITRE VI : MISE AU POINT D'UNE NOUVELLE METHODE DE SYNTHESE DE HPO_2F_2 40

- a - Données bibliographiques
- b - Etude R.M.N.
- c - Mise au point d'une méthode originale
- d - Mécanisme de la Fluoration
- e - Application à la préparation de HPO_2F_2
- f - Décomposition thermique de HPO_2F_2 - Préparation de $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$
- g - Préparation de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$

CHAPITRE VII : ETUDE METHODOLOGIQUE DE LA SYNTHESE DES DIFLUORODIOXO-PHOSPHATES 50

- A. PREPARATION A PARTIR DE $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$
 - A_I. RAPPEL DE LA STRUCTURE DE $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$
 - A_{II}. METHODES DE PREPARATION
 - a - Les Oxydes
 - b - les Nitrates
 - c - les Carbonates
 - d - Les Hydroxydes
- B. PREPARATION A PARTIR DE HPO_2F_2
- C. CONCLUSION

CHAPITRE VIII : Les DIFLUORODIOXOPHOSPHATES METALLIQUES 60

- A. LES DIFLUORODIOXOPHOSPHATES DE METAUX B
 - I - PREPARATION
 - II - DECOMPOSITION THERMIQUE
 - III - ETUDE THERMIQUE DE $\text{Zn}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$

- IV - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES MONOFLUOROTRIOXOPHOSPHATES
ET DIFLUORODIOXOPHOSPHATES DE METAUX B
 - a - Données expérimentales
 - b - Discussion

- B. LES DIFLUORODIOXOPHOSPHATES DE PRE-TRANSITION
VERRES-FLUOROPHOSPHATES
 - I - PREPARATION ET SPECTRES-INFRA-ROUGE
 - II - DECOMPOSITION THERMIQUE
 - III - LES VERRES ALUMINOFLUOROPHOSPHATES
 - a - Elaboration
 - b - Mécanisme

- C. LES DIFLUORODIOXOPHOSPHATES DES METAUX DE TRANSITION
ET D'URANYLE
 - C_I - LES DIFLUORODIOXOPHOSPHATES DES METAUX DE TRANSITION
 - I - PREPARATION
 - II - ETUDE SPECTROSCOPIQUE
 - III - DECOMPOSITION THERMIQUE

 - C_{II} - LE DIFLUORODIOXOPHOSPHATE D'URANYLE
 - I - PREPARATION
 - II - DECOMPOSITION THERMIQUE
 - III - ETUDE STRUCTURALE DE $UO_2(PO_2F_2)_2$ A L'ETAT SOLIDE
 - a - Données structurales de l'ion UO_2^{++}
 - b - Spectres infra-rouge et Raman de $UO_2(PO_2F_2)_2$
 - c - Discussion

- IV - ETUDE DU MONOFLUOROTRIOXOPHOSPHATE

- V - ETUDE EN SOLUTION DE $UO_2(PO_2F_2)_2$
 - a - Données bibliographiques
 - b - Résultats et discussion

c - Extension à d'autres solvants

VI - APPLICATION : EXTRACTION DE L'URANIUM

a - Solubilité de l'uranium

b - Discussion

CHAPITRE IX : CONCLUSION : ROLE DU FLUOR DANS LES COMPOSES DU SOUFRE VI 85
ET DU PHOSPHORE V

I - DERIVES SOUFRES

1 - AMIDE

2 - IMIDE

II - DERIVES PHOSPHORES

1 - APPLICATION

2 - AUTRES LIGANDS

3 - AMIDE DIFLUOROPHOSPHORIQUE

a - Préparation et Purification

b - Propriétés

c - Etude spectroscopique

ANNEXE A : METHODES D'ANALYSE - MODES OPERATOIRES 96

I - METHODES D'ANALYSES

1 - FLUOR

2 - LES METAUX

3 - SOUFRE-PHOSPHORE-AZOTE

II - MODES OPERATOIRES

1 - REACTIONS TRES RAPIDES

2 - REACTIONS LENTES

ANNEXE B : TABLEAUX 99

ANNEXE C : FIGURES 123

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Les premiers composés oxyfluorés du soufre VI ont été obtenus par TRAUBE en 1913 et LANGE a mis en évidence en 1927 l'existence des dérivés oxyfluorés du phosphore V. Depuis divers travaux ont porté sur les synthèses, propriétés chimiques et structurales de ces composés. La présence du fluor dans ces molécules ou ces ions leur donne une spécificité très nette.

Ce travail fait suite à deux études qui ont été réalisées au laboratoire sur d'une part la chimie des fluorosulfates * et d'autre part sur celle des difluorodioxophosphates **.

La première comparait les relations propriétés-structures des fluorosulfates à celles des chloro et hydrogénosulfates. Ce travail reposait essentiellement sur une analyse spectroscopique détaillée de ces dérivés soufrés.

* Thèse M. DEPORCQ LILLE 1976

** Thèse A. ADDOU LILLE 1981

La deuxième a permis de préciser les données spectroscopiques des composés oxyfluorés du phosphore V. Toutefois de nouvelles méthodes de synthèse des difluorodioxophosphates et des monotrioxophosphates restaient à développer, il fallait aussi préciser certaines de leurs propriétés et applications.

Pour l'ensemble de ces composés fluorés, le fluor provoque une contraction de l'édifice moléculaire ou ionique dérivés du soufre VI ou du phosphore V. Cette contraction avait été mise en évidence par des études cristallographiques et spectroscopiques. La diminution quasi générale des distances phosphore (ou soufre) ligand oxygéné ou soufré est modulée par la présence et la taille du cation. Cette modulation est plus marquée pour les fluorosulfates alcalins que pour les difluorodioxophosphates.

Nous nous sommes intéressés aux conséquences de l'introduction d'un ligand autre que le fluor dans ces édifices soufrés ou phosphorés. Plus particulièrement la substitution d'atomes d'oxygène par des groupements azotés (NH_2 , $-\text{HN}-$, $-\overset{|}{\text{N}}-$) amplifie-t-elle ou compense-t-elle la présence du ligand fluor ?

Nous avons mis au point une nouvelle méthode de synthèse de l'acide difluorodioxophosphorique, ce qui nous a permis d'obtenir aisément de nouveaux sels. Ainsi nous avons pu montrer que les difluorodioxophosphates de métaux B ont un comportement structural proche de l'anion FSO_3^- isoélectronique de PO_2F_2^- .

Ce mémoire comportera deux parties essentielles :

- La première (chapitre II, III, IV) porte sur l'étude de l'ion

FSO_3^- et des molécules $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{F}$ et $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ en comparaison avec d'autres dérivés de l'ion sulfate.

- La deuxième (chapitre V, VI, VII, VIII) est consacrée à la synthèse de nouveaux difluorodioxophosphates et monofluorotrioxophosphates ainsi qu'à leurs propriétés structurales.

Enfin le dernier chapitre montre le rôle comparatif du fluor et d'autres coordinats (azotes) sur la géométrie des tétraèdres SO_4^- et PO_4^{3-} plus ou moins substitués.

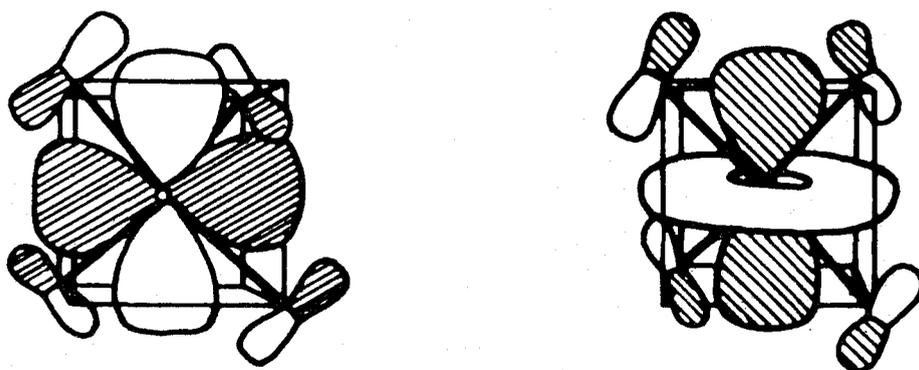
CHAPITRE II

**GENERALITES SUR LES COMPOSES
TETRAEDRIQUES DU SOUFRE
DERIVES DE L'ION SULFATE**

GENERALITES SUR LES COMPOSES TETRAEDRIQUES DU SOUFRE DERIVES DE L'ION SULFATE

Jusqu'en 1960, on considérait que l'ion sulfate et ses dérivés avaient une structure dans laquelle le soufre est hybridé en sp^3 . Pour l'ion SO_4^{2-} , le calcul de PAULING donne comme distance théorique de la liaison S-O une valeur de 1,69 Å [39a]. Or, par étude radiocristallographique, il a été montré que cette distance avait une valeur moyenne de 1,50 Å [58d]. Dans le cas du sulfate d'éthyle, la distance S-O correspondant à l'oxygène lié au groupement éthyle a une valeur de 1,60 Å alors que les autres distances S-O s'abaissent à 1,46 Å [58d].

Dans une étude structurale des dérivés à degré d'oxydation maximum du soufre, du phosphore et du silicium, CRUICKSHANK [61b] interprète ces résultats en faisant intervenir les orbitales d vacantes du soufre. Pour une structure tétraédrique, les orbitales p des quatre ligands oxygènes peuvent se coupler en donnant des liaisons avec les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ du soufre par le phénomène de rétrodonation.



Partant de cette hypothèse, il calcule même le taux de double liaison $d\pi-p\pi$ pour divers composés à structure connue. Cette intervention d'orbitales d a permis d'expliquer plus récemment la plus grande stabilité des sulfates par rapport aux sulfites et des perchlorates par rapport aux chlorates par un phénomène de résonance [63b]. Cette théorie a été vérifiée

récemment pour la série Si, P, S, Cl par une étude des spectres d'émission X [69a]. CRUICKSHANK [61b] explique la disparité des distances S-O dans le sulfate d'éthyle en considérant qu'une orbitale p d'un oxygène est utilisée dans la liaison SO_4 - Ethyle. Le taux de rétrodonation pour cet oxygène diminuant, la liaison est, bien entendu, plus longue.

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

Nous voyons à partir de ces considérations classiques qu'il est nécessaire pour étudier les structures des tétraoxocomplexes du soufre monosubstitué ou polysubstitué de dissocier dans les variations de la densité électronique de la couche valentielle l'influence de la nature du ou des coordinats non oxygénés de celle de tous les autres ions entourant les édifices XSO_3 , et $XYSO_2$.

Voyons tout d'abord le cas d'une monosubstitution

Comme une variation de cette densité électronique entraîne un changement du taux de rétrodonation, les faibles variations des distances interatomiques dans l'ion XSO_3 dépendront non seulement de la nature du coordiat, mais également des ions associés aux ions XSO_3 qui agiront sur XSO_3 soit globalement, soit par un atome particulier. En effet, si nous reprenons l'exemple du sulfate d'éthyle, nous constatons que lorsque l'on arrive à une structure très covalente, l'interaction entre les ions se fait suivant un atome préférentiel dont la distance au soufre augmente. La moyenne des quatre distances S-O de ce composé a une valeur proche de celle de l'ion SO_4^- isolé. Il y a phénomène de compensation. Ceci est en accord avec le fait que l'ion SO_4^- a une énergie pratiquement constante. Ce même effet peut expliquer le comportement en spectroscopie moléculaire de l'acide fluorosulfurique [77a]. En effet en phase gazeuse

cet acide peut exister à l'état monomère ou dimère cyclique par formation de liaisons hydrogène, il apparait que les atomes d'oxygène participant aux liaisons hydrogène s'éloignent du soufre contrairement au ligand fluor et oxygène non liés. La distance S-F est d'autant plus courte que le nombre de liaison hydrogène augmente. C'est ce que nous appellerons le "principe de compensation".

Trois critères doivent donc être pris en considération dans une étude précise de la géométrie des édifices $XS\text{O}_3^-$ et $XY\text{SO}_2$ suivant les partenaires associés :

- 1° - la nature des ligands X et Y
- 2° - le pouvoir polarisant des cations associés qui peuvent faire varier la densité électronique de la couche valentielle
- 3° - le choix préférentiel d'un ou de plusieurs atomes de $XS\text{O}_3^-$ dans la liaison anion-cation.

Nous avons étudié plus particulièrement les rôles relatifs des ligands F et NH_2 ou $-\text{NH}-$.

1 - Nature du ligand

Pour étudier l'influence de la nature de ces ligands sur la structure du composé soufré, on est amené à considérer leur pouvoir attracteur d'électrons et leur rôle dans le champ de coordinats généralisé. En effet, la "dilatation du nuage électronique" du soufre est plus ou moins grande suivant l'électronégativité des ligands (ou leur position sur l'échelle néphélauxétique de JØRGENSEN [62a] pour le groupement d'atomes). Pour les coordinats très électronégatifs, tels que le fluor, cet effet sera maximum. L'édifice moléculaire ou ionique subit alors une contraction, contraction d'autant plus grande que le nombre de ligands fluor est élevé. Les données structurales le confirment. La distance S-O vaut :

- pour l'ion sulfate $1,49 \overset{\circ}{\text{Å}}$
- pour les fluorosulfates $1,43 \overset{\circ}{\text{Å}}$
- pour le difluorure de sulfuryle $1,41 \overset{\circ}{\text{Å}}$ [75a]

La distance S-F passe quant à elle de $1,58 \overset{\circ}{\text{Å}}$ pour SO_3F^- à $1,53 \overset{\circ}{\text{Å}}$ pour SO_2F_2 [75a].

Cet effet se retrouve avec les ligands azotés. Pour l'ion amide sulfate NH_2SO_3^- la distance S-O est de 1,46 Å et pour la sulfamide $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ de 1,39 Å. La distance S-N passant de 1,66 à 1,60 Å [67a] [56d].

IL est remarquable de constater que si l'on protone l'ion amide sulfate, pour obtenir l'acide $\text{NH}_3\text{-SO}_3$, le proton se lie à l'azote, empêchant ainsi une de ses orbitales de participer aux liaisons de rétrodonation. La longueur de la liaison S-N passe alors à 1,76 Å, celle des trois liaisons S-O valant 1,44 Å [60a] ce qui est une valeur très faible. Nous voyons donc une autre application de notre "principe de compensation".

Si nous comparons les effets des ligands NH_2 et F sur la structure tétraédrique du soufre, nous voyons qu'ils sont comparables.

L'influence des ligands tels que Cl^- et OH^- a été étudié par DEPORCQ [70a] Rappelons que pour l'ion ClSO_3^- , $d_{\text{S-O}}=1,45$ [69b] et pour SO_2Cl_2 $d_{\text{S-O}}=1,43$ Å [75a] tandis que pour le ligand OH nous avons $d_{\text{S-O}}=1,44$ pour HSO_4^- et $d_{\text{S-O}}=1,43$ pour H_2SO_4 [75a]. Ces deux ligands ont également un effet contractant mais moins important que pour les deux premiers.

2 - Rôle du pouvoir polarisant du cation associé aux ions

XSO_3^- - Aspect spectroscopique -

Avant les travaux de DEPORCQ [75b] [77a], aucune donnée bibliographique ne permet d'expliquer correctement le comportement spectroscopique de l'ion XSO_3^- suivant le cation associé. A l'état solide, la fréquence d'élongation symétrique de la liaison S-X, varie suivant la nature du cation, de 150 cm^{-1} , si le coordinaat est le fluor, alors que pour d'autres ligands, tels que OH, Cl, CH_3 etc... cette variation est beaucoup plus faible (tableau II₁). Afin d'expliquer l'originalité du fluor, il est possible de faire intervenir l'ensemble des liaisons du tétraèdre XSO_3^- et d'étudier les variations de la multiplicité de celles-ci. Pour accéder à l'ensemble des liaisons soufre-ligands, DEPORCQ considère l'ensemble des fréquences symétriques pour une structure tétraédrique correspondant à un groupe de symétrie C_{3v} afin de les comparer aux vibrations dégénérées correspondantes de l'ion sulfate. En utilisant une extension

de la règle de TELLER et REDLICH , ou règle du produit des fréquences, à une substitution non isotopique il apparait que :

$$\frac{\nu_{A_1}^{SO_3X^-}}{\nu_{A_1F_2}^{SO_4^{--}}} = K_{OX} \cdot K_{S,O,X}$$

avec $K_{S, O, X}$ étant une constante dépendante de la masse des atomes et K_{OX} étant une constante caractéristique de la substitution d'un oxygène par le ligand X. Cette constante peut être déterminée pour différents X. Elle est indépendante en particulier de la symétrie de l'édifice moléculaire et de la nature de l'atome central [75b] [81a].

Lorsque l'on applique cette équation aux valeurs expérimentales des spectres moléculaires des sulfates et fluorosulfates alcalins, on obtient des valeurs de la constante K_{OF} peu différentes de celles caractérisant les différents dérivés oxofluorés. Ceci montre que le comportement global de l'ion sulfate et l'ion fluorosulfate, en présence de différents cations, est similaire. En reliant alors les glissements des fréquences des vibrations symétriques à des variations des distances soufre-ligands, on fait intervenir des taux de multiplicité variables. Sous l'influence du pouvoir polarisant du cation, la densité électronique des orbitales t_2 des quatre ligands, n'intervenant pas dans les liaisons avec le soufre, est plus ou moins élevée et entraîne un taux variable de rétrodonation par liaison $(p \rightarrow d)\pi$. Ceci donne un premier résultat: un ion fortement polarisant favorise le phénomène de rétrodonation qui se marque par une contraction globale de l'édifice ionique. Cette liaison concerne plus ou moins les liaisons soufre-oxygène ou soufre-ligand X, selon la nature de ce dernier.

Le produit des fréquences ν_{A_1} ou $\nu_{A_1F_2}$ peut être une méthode d'approche à l'étude énergétique des structures ioniques des ions FSO_3^- et SO_4^{--} . Si l'on trace la variation de ces produits de fréquences en fonction du rayon ionique des cations selon PAULING, on obtient les résultats représentés par la figure II2. Il est remarquable que les valeurs des produits de fréquences suivent un loi linéaire fonction des rayons ioniques bien que les sels comparés ne cristallisent pas tous suivant le mê-

me système cristallin.

Le même raisonnement est applicable à d'autres ligands X tels que OH^- et Cl^- (Figure II₂). Nous voyons que tous ces ions XSO_3^- subissent l'influence du pouvoir polarisant du cation ; et que suivant la nature du ligand X cet effet, relié à la pente de ces droites, est plus ou moins conséquent. La position du ligand X dans la série néphélauxétique de JØRGESEN pourrait rendre compte de l'importance de cet effet. Nous avons voulu appliquer ces résultats aux ions NH_2SO_3^- . En plaçant sur la figure II₂ la variation du produit des fréquences d'espèce A_1 , ceci en supposant une symétrie C_{3v} pour ces ions, nous voyons que pour les cations les plus lourds, les produits P_{A_1} sont pratiquement constants, et que pour le lithium la valeur s'abaisse, ce qui selon l'hypothèse précédente revient à considérer une diminution de la multiplicité de l'ensemble des liaisons SO et SN.

Comment expliquer cette disparité dans ces résultats ? A partir d'une étude en R.M.N. sur poudre, BJORN PEDERSEN [68b] propose une structure du groupement NH_2 pour divers cations (Tableau II₂). Connaissant la distance H-H il détermine, avec l'hypothèse $d(\text{N-H})$ constant et égal à 1,03 Å, la variation des angles H-N-H, et avec cet angle constant et égal à 109,5°, la variation de la longueur N-H. Nous avons évalué quant à nous la valeur de la constante de force de la liaison N-H à partir des valeurs des fréquences des vibrations symétriques indiquées au tableau II₂. Elles montrent que la longueur de la liaison N-H dépend du cation associé à l'ion SO_3NH_2^- . Comme nous avons introduit pour ce calcul les valeurs hypothétiques de PEDERSEN concernant l'angle H-N-H, nous pouvons conclure qu'à la fois, distance interatomique et l'angle H-N-H varient suivant le cation associé. Nous en déduisons que l'ion amide-sulfate, dans ces interactions ioniques, se comporte davantage comme un composé monosubstitué de l'ammoniac que d'un dérivé de l'ion sulfate.

CHAPITRE III

**PREPARATION ET
PROPRIETES CHIMIQUES DE L'AMIDE
ET L'IMIDE FLUOROSULFURIQUES**

A - AMIDE FLUROSULFURIQUE

A₁ PREPARATION

Deux méthodes principales se dégagent des données bibliographiques concernant la préparation de l'amide fluorosulfurique (fig.III₁-III₂).

La première consiste à fluorer des dérivés du soufre VI comportant déjà une liaison S-N.

APPEL et al [58a] font agir un fluorure alcalin sur le chlorure de sulfamoyle dans un solvant tel que l'acetonitrile. Pour préparer le chlorure de sulfamoyle, GRAF et al [56a] ainsi que BERGER et al [58b] hydrolyse l'isocyanate de chlorosulfuryle, obtenu par action de l'anhydride sulfurique sur le chlorure de cyanogène.

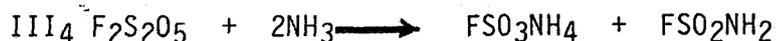


D'un autre côté, HUBERT et al [65a] utilisent comme composé de départ, un autre dérivé azoté, le chlorure de trichlorophosphonitridosulfuryle. Ce composé traité par HF liquide, en présence de BF₃ comme catalyseur, conduit à l'amide fluorosulfurique ainsi qu'à d'autres produits mal définis. Le trichlorophosphonitridosulfuryle est obtenu par action du pentachlorure sur l'acide amidosulfurique.



La seconde méthode consiste à faire réagir de l'ammoniac sur l'anhydride fluorosulfurique.

APPEL et al [61a] ont isolé de cette manière l'amide fluorosulfurique



Il est nécessaire de travailler dans un solvant pour augmenter l'homogénéité du milieu réactionnel.

Nous avons retenu cette dernière méthode de préparation de l'amide fluorosulfurique pour ce travail.

a) Préparation des réactants

L'anhydride fluorosulfurique ne peut être obtenu par deshydratation de l'acide correspondant, comme la plupart des anhydrides des oxacides bien que cette méthode ait été proposée [69a]. Il se forme en réalité des dérivés fluorés de l'acide phosphorique [55a] (voir chapitre VI).

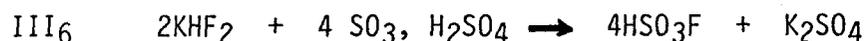
La méthode de préparation de $F_2S_2O_5$ que nous avons retenue est celle de APPEL et al [58c]. Elle consiste à faire réagir le chlorure de cyanogène sur l'acide fluorosulfurique. (Les autres méthodes nécessitent des réactions à haute température et sous pression [58e]).



Toutefois, cette méthode présente l'inconvénient d'utiliser le chlorure de cyanogène qui est un produit très toxique. Il est préférable d'utiliser le trimère $(ClCN)_3$ commercial [68a].

α) Préparation de l'acide fluorosulfurique

L'acide fluorosulfurique est préparé selon les indications de MEYER et al [32a].



Les conditions opératoires préconisées par BERNARD [71a] permettent la préparation de quantités importantes en une seule manipulation. Habituellement, trois distillations sont nécessaires pour obtenir l'acide pur à partir du mélange réactionnel correspondant à l'équation III₆. L'impureté principale à éliminer est l'anhydride sulfurique. Ce dernier est volontairement mis en excès au début de la manipulation, pour diminuer l'attaque du verre par HF.

β) Préparation de l'anhydride fluorosulfurique

Nous avons suivi essentiellement les indications données dans "INORGANIC SYNTHESIS" [68a]. En effet, cette réaction est très délicate. Non seulement l'acide fluorosulfurique et le chlorure de cyanogène sont difficiles à manipuler, mais le composé $F_2S_2O_5$ est lui-même fortement toxique. Sa forte tension de vapeur même aux basses températures ainsi que son agressivité vis à vis des graisses mêmes fluorées nécessite sa conservation en tube scellé.

Nous avons utilisé le montage représenté à la figure III₃ pour cette préparation. A une quantité tarée du trimère (ClCN)₃ nous ajoutons, lentement l'acide fluorosulfurique, préalablement refroidi vers 0°C, jusqu'à la quantité stœchiométrique correspondant à la réaction III₅. Il est nécessaire d'éviter tout échauffement local. Nous élevons ensuite très lentement la température (20°C/heure) du milieu réactionnel jusqu'à 158° - 160°C (l'acide fluorosulfurique bout à 162°C. La réaction III₅ commence alors ; la colonne à reflux évite la perte d'acide fluorosulfurique. L'anhydride fluorosulfurique est recueilli dans deux pièges dont l'un, compte tenu de la forte tension de vapeur de F₂S₂O₅, est maintenu à une température inférieure à -15°C. Le montage (Fig.III₃) comporte le minimum de raccords rodés. Il est nécessaire de suivre fidèlement cette procédure. En effet, si les températures ainsi que leur mode de variations, diffèrent des données fournies par INORGANIC SYNTHESIS" [68a], des réactions parasites se produisent et donnent des composés difficiles à éliminer. Il se forme en particulier des composés fluorochlorés qui abaissent le rendement.

Pour être purifié l'anhydride fluorosulfurique est lavé à l'eau puis à l'acide sulfurique concentré. Une dernière distillation, sous pression réduite permet d'obtenir un produit spectroscopiquement pur.

b) Préparation de l'amide fluorosulfurique

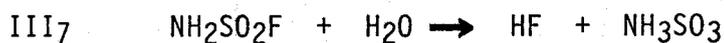
Nous reprenons la méthode de APPEL et al [58c]. Ils font réagir l'ammoniac liquide sur l'anhydride fluorosulfurique dans l'acétonitrile. Le rendement est de l'ordre de 20%. Pour améliorer celui-ci, les auteurs préconisent d'utiliser l'oxyde d'éthyle au lieu de l'acétonitrile. Le rendement passe à 40%.

Une quantité de l'ordre de 50 à 100g d'anhydride fluorosulfurique est dissoute dans 200ml d'éther. Le mélange est maintenu sous agitation permanente à une température inférieure à -30°C (Fig.III₄). La réaction étant extrêmement exothermique, nous introduisons lentement l'ammoniac liquide en quantité légèrement inférieure à la stœchiométrie. Il est absolument nécessaire de travailler avec un défaut d'ammoniac pour éviter toute perte en amide par suite de réactions parasites . Pour réaliser cette condition, nous partons d'ammoniac préalablement condensé dans un piège taré et nous ajustons la quantité de F₂S₂O₅ à celle nécessaire pour la réaction. L'ammoniac est en suite distillé à travers des colonnes

déshydratantes puis recondensé dans un réfrigérant maintenu à -60°C . Un courant d'azote utilisé comme gaz vecteur permet de contrôler l'évaporation de l'ammoniac et, de ce fait, son arrivée dans le milieu réactionnel. L'addition de l'ammoniac terminée, nous laissons réchauffer le mixte jusqu'à température ambiante. D'après la réaction III₄ le mélange contient l'amide fluorosulfurique dissoute dans l'éther et le fluorosulfate d'ammonium. Ce dernier, solide, est éliminé par filtration à l'abri de l'humidité. Après évaporation de la plus grande partie du solvant éther, le liquide résiduel est distillé sous vide pour éliminer les dernières traces de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$. Le distillat contient un peu d'éther résiduel et une cristallisation fractionnée est nécessaire pour obtenir un produit pur. (Point de fusion de l'amide : 8°C). Le rendement est de l'ordre de 40%. La difficulté à éliminer l'éther solvant ainsi que l'obtention de faibles rendements nous a incités à étudier plus en détail le rôle du solvant. Celui-ci joue un rôle important dans la réactivité de $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (70c). Une étude R.M.N. montre que dans un premier temps l'oxyde d'éthyle réagit avec l'anhydride sulfurique. Ceci nous est d'ailleurs confirmé par la réaction très violente de $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_5$ avec le T.H.F. En suivant, également par R.M.N. du proton, le comportement de la solution étherée d'amide après la réaction III₅, nous constatons que l'amide n'apparaît qu'après départ de la presque totalité de l'éther (Fig. III₅). Le tableau III₁ donne un bilan analytique (voir méthodes analytiques en annexe).

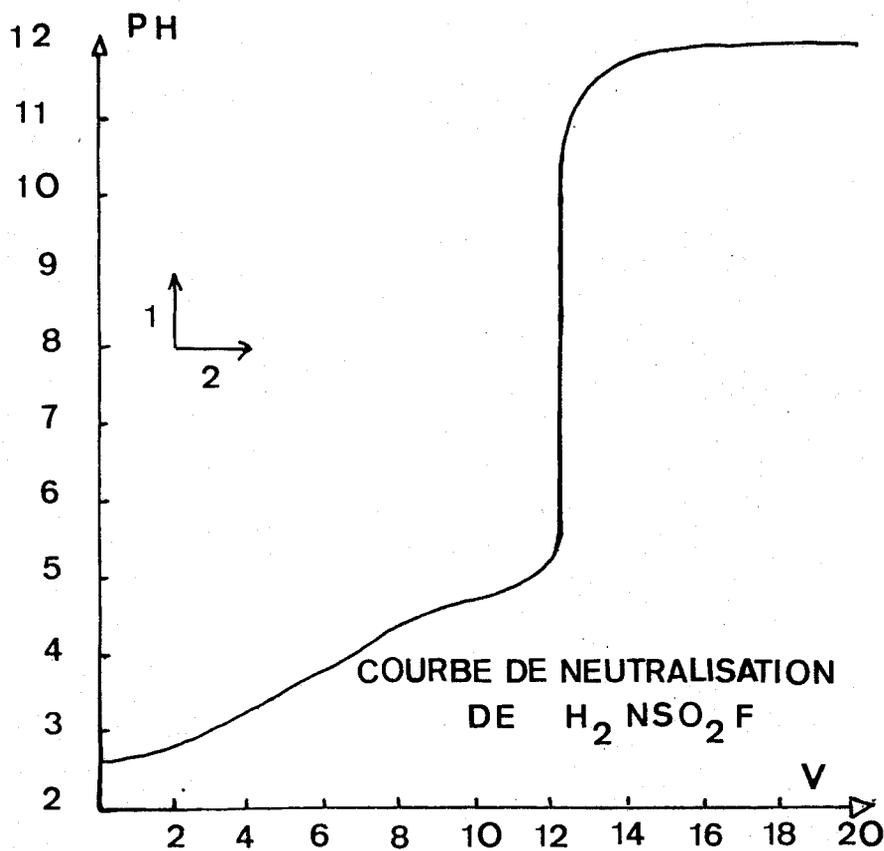
AII PROPRIETES DE L'AMIDE FLUROSULFURIQUE

L'amide fluorosulfurique est un liquide, son point de fusion est de 8°C . Il se décompose avant ébullition sous pression atmosphérique. Il s'hydrolyse très lentement selon la réaction suivante [58a].

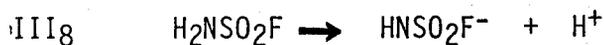


Dans une solution aqueuse d'amide de concentration 3M apparaît au bout de plusieurs jours, à température ambiante, des cristaux d'acide amidesulfurique.

Les solutions aqueuses d'amides récemment préparées sont acides. Lorsque nous dosons l'acidité de solutions dilués par potentiométrie, nous obtenons des courbes de neutralisation reproductibles. Il n'apparaît qu'une seule acidité par mole d'amide correspondant à une acidité faible.



à partir des courbes de dosage nous pouvons évaluer la valeur du pK_A ($pK_A = 4,3 \pm 0,3$). Il ne semble pas que cette acidité puisse être imputable à une hydrolyse. L'acide amide sulfurique obtenu par hydrolyse, est un acide fort. La présence en faible quantité de cet acide et de l'acide fluorhydrique ($pK_A = 3,2$) explique l'allure du début de la courbe de neutralisation et nous empêche d'apprécier avec une grande précision la valeur du pK_A de l'amide. Compte tenu de la valeur du point d'équivalence, l'amide se comporte comme un monoacide faible.



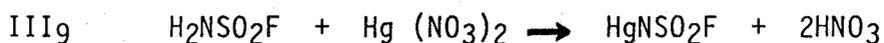
Il est intéressant de noter que la substitution d'un oxygène par un fluor dans les amides sulfates provoque l'augmentation de la mobilité d'un des atomes d'hydrogène du groupement NH_2 . L'ion amide sulfate ne voit apparaître cette mobilité que dans un milieu très basique tel que les solutions d'amidure dans l'ammoniac liquide. [70a].

Nous avons également rapproché la valeur de cette acidité ($pK_A = 4,3$) de celle de l'amide de l'acide perchlorique ($pK_{A1} = 5,5$, $pK_{A2} = 12$) [59a]. Il est bien connu que les perchlorates et fluorosulfates sont isomorphes. Nous retrouvons ici la même parenté pour les amides correspondantes.

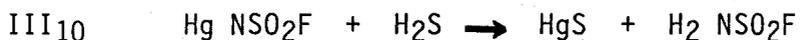
Partant de ce résultat, nous avons essayé d'isoler des sels métalliques de l'amide fluorosulfurique. En effet, toute une série de sels MHNC1O_3 et $\text{M}_2\text{NC1O}_3$ ont déjà été isolés, pour l'amide de l'acide perchlorique [68e].

Tous nos essais, concernant la préparation de sels alcalins de l'amide fluorosulfurique se sont soldés par des échecs ; il semble que les ions $\text{FSO}_2\text{N}^{--}$ et FSO_2NH^- soient instables à l'état isolé. Le mode de décomposition est variable suivant la nature du cation. Par exemple, l'action de la potasse en milieu aqueux ou alcoolique sur l'amide conduit à la formation de l'ion FSO_3^- montrant ainsi la plus grande labilité de l'azote vis à vis du ligand fluor. Par contre, l'action de l'hydroxyde de lithium en solution aqueuse donne un précipité de LiF . Nous pouvons rapprocher ce résultat du comportement variable de la liaison S-F dans l'hydrolyse des fluorsulfates par exemple, suivant la nature des cations présents [77a] [77b]. La présence d'ion de faible taille rend le ligand fluor plus labile.

Le seul sel que nous avons isolé est le sel mercurique. Il précipite par action du nitrate mercurique en solution aqueuse sur l'amide.



Le spectre infra-rouge du solide obtenu montre l'absence des raies caractéristiques des liaisons NH et le bilan analytique est en accord avec la formule $\text{Hg NSO}_2\text{F}$ (Tableau III₂). Ce composé n'avait jamais été mentionné avant ce travail. $\text{Hg NSO}_2\text{F}$ est un solide blanc, pulvérulent et non hygroscopique. Pour montrer que l'édifice (FSO_2N) reste inchangé, nous avons traité ce sel de mercure par le sulfure d'hydrogène en attendant la réaction



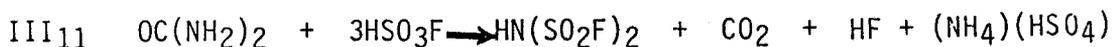
Après le départ de l'excès de H_2S nous distillons un liquide qui s'identifie à $\text{H}_2 \text{NSO}_2\text{F}$.

Ce sel est stable à température ambiante et peut servir à "stocker" l'amide. En effet, cette dernière se dégrade rapidement au cours du temps même en tube scellé. Le sel de mercure ne se décompose qu'à partir de 320°C , la courbe d'enregistrement thermogravimétrique montre une seule perte, celle-ci étant totale. C'est un composé cristallisé, le spectre de diffraction X en Debye Scherrer est donné au tableau III₃.

B : IMIDE DE L'ACIDE FLUOROSULFURIQUE.

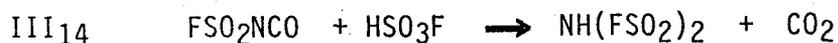
B₁ PREPARATION

Les données bibliographiques (Fig.III₆) mentionnent diverses méthodes de préparation. Disposant d'une méthode fiable de préparation de l'acide fluorosulfurique nous avons retenu la réaction sur l'urée produit commercial.



Selon les précédentes données [62b] le rendement de cette réaction est faible et l'imide produit est toujours mélangé à de grandes quantités d'acide fluorosulfurique n'ayant pas réagi. Comme les points d'ébullition de l'acide fluorosulfurique et de l'imide différent de 8°C, il est difficile de séparer ces deux produits par distillation [62b]. La seule méthode de purification proposée consiste en un traitement du mélange par NaCl dans le chlorure de méthylène [64a]. Seul HSO₃F se comporte comme un acide fort et réagit. Une distillation fractionnée permet alors de séparer l'imide du solvant et du fluorosulfate de sodium formé. Nos premiers essais, effectués selon ces données, ayant produit des rendements faibles, nous avons repris ce travail en s'efforçant de les améliorer.

APPEL et Coll [64b] proposant comme mécanisme de la réaction III₁₁



Nous avons essayé d'utiliser directement les réactions III₁₃ et III₁₄, en faisant réagir l'acide fluorosulfurique sur l'acide cyanurique. Nous n'avons jamais pu obtenir ainsi de l'imide. Nous nous sommes alors attachés à améliorer le rendement de la réaction III₁₁. Après de nombreux essais, nous proposons le mode opératoire suivant :

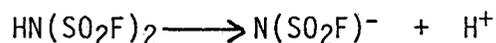
La réaction étant très exothermique, nous versons lentement de l'acide fluorosulfurique sur l'urée, tout en refroidissant le mélange obtenu. Celui-ci est ensuite distillé sous vide de façon à éliminer

le maximum de la phase volatile avant distillation de l'imide et de l'acide résiduel détectables par l'apparition de gouttelettes dans la colonne. Dès l'apparition de cette phase liquide, nous éliminons tous les gaz condensés. La distillation proprement dite est ensuite reconduite sous pression réduite. Pendant cette opération, la température est élevée progressivement est maintenue à la valeur la plus basse permettant néanmoins la distillation. Le liquide distillé contient alors peu d'acide fluorosulfurique. Il est possible de l'éliminer par cristallisation fractionnée, l'imide se solidifiant à 17°C. Nous avons obtenu ainsi des rendements dépassant 80% par rapport à l'acide fluorosulfurique initial. Pour obtenir de tels rendements, il est indispensable d'éviter une condensation commune des gaz et du liquide obtenus par la réaction III₁₁ et de travailler à des températures élevées. Nous verrons plus loin d'ailleurs que l'imide se décompose au-dessus de 150°C en donnant de l'acide fluorosulfurique. Ceci montre qu'il est impossible de séparer par distillation l'imide de l'acide.

L'imide est analysé suivant la méthodologie décrite en annexe. Le tableau III₄ donne l'exemple du dosage d'un échantillon.

B₁₁ PROPRIETES DE L'IMIDE DE L'ACIDE FLUOROSULFURIQUE

L'imide est un liquide cristallisant à 17°C, stable lorsqu'il est conservé à basse température. Dissout avec précaution dans l'eau glacée, il se comporte comme un acide fort [65c] ($pK_A=1,28$).



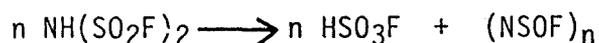
Il est intéressant de remarquer que ce composé fluoré est stable dans l'eau contrairement à son homologue chloré qui est détruit par l'humidité de l'air. Il est donc possible de préparer des sels de l'imide $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ en solution aqueuse. Nous avons isolé ainsi le sel de césium.

Nous faisons réagir en quantités stoéchiométriques une solution aqueuse d'imide sur une solution de carbonate de césium. Après évapora-

ration à sec, le solide obtenu est repris par une solution chaude d'éthanol. Après filtration et refroidissement l'imidofluorosulfate de césium précipite. Le tableau III₅ donne l'analyse d'un échantillon.

Bien que RUFF décrive la synthèse d'autres sels alcalins et de métaux de transition [65c], nous n'avons pas réussi à obtenir d'autres sels que celui de césium. Nos principaux essais ont porté sur le potassium. Nous avons toujours obtenu le fluorosulfate de potassium comme produit final que le solvant soit l'eau ou de l'éthanol. Nous pouvons rapproché le résultat de celui trouvé pour l'amide H₂NSO₂F. En effet, l'action de la potasse a toujours conduit à la formation de l'ion FSO₃⁻ montrant ainsi la plus grande labilité de l'azote vis-à-vis du fluor.

Enfin, nous avons étudié la décomposition de l'imide. En chauffant de l'imide à des températures supérieures à 150°C, nous voyons apparaître, peu à peu, un solide pateux blanc et le liquide résiduel s'enrichit en acide fluorosulfurique. Au bout de plusieurs jours, il ne reste plus dans la phase liquide que l'acide HSO₃F. En tenant compte de cette dernière remarque nous tentons d'écrire :



mais les dosages élémentaires du solide ne confirment pas cette décomposition. En effet cette analyse montre la quasi absence de fluor et la présence d'hydrogène.

La formule du solide serait proche de (SO₂NH). La texture du solide nous induit à proposer une structure polymérisée (SO₂NH)_n. La disparition du fluor pourrait s'expliquer par une attaque du verre avec formation de SiF₄ qui s'élimine. L'explosion de tubes scellés utilisés pour l'étude de cette décomposition thermique milite en faveur de cette formation de SiF₄.

CHAPITRE IV

**ETUDE STRUCTURALE DE L'AMIDE ET
DE L'IMIDE FLUROSULFURIQUES**

Les premières ébauches de l'étude spectroscopique de l'amide fluorosulfurique $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$ et de son dérivé fluoré $\text{F}_2\text{NSO}_2\text{F}$ sont dûes à LUDWIC [65a] et RUFF [64c].

LUDWIC donne pour l'amide, une série de fréquences sans attribution. Cette série est par ailleurs incomplète. RUFF, quant à lui, publie la reproduction de 4000 à 600 cm^{-1} du spectre infrarouge du dérivé fluoré. Pour l'imide $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, RUFF [65c] donne sans aucune attribution de raies, des séries de fréquences relatives aux spectres I.R. de ce composé et de quelques uns de ses sels. Il rectifie ainsi d'autres valeurs publiées l'année précédente [64c].

Nous avons repris l'ensemble de cette étude spectroscopique en nous intéressant plus particulièrement à :

- L'amide fluorosulfurique et son sel de mercure HgNSO_2F
- L'imide et son sel de Césium $\text{CsN}(\text{SO}_2\text{F})_2$.

Les différents spectres infrarouges sont enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 457. Des fenêtres en AgCl sont utilisées pour l'étude de l'amide et de l'imide alors que nous prenons des fenêtres en KBr pour l'étude de leurs sels. La zone 250-500 est prospectée avec des fenêtres en polyéthylène.

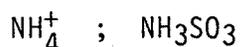
Les spectres Raman sont enregistrés sur des spectromètres Coderg PH 11 et T 800. L'amide et son sel de mercure se décompose presque immédiatement sous le rayon laser excitateur, il n'est donc possible d'en obtenir les spectres. Par contre nous disposons de ceux de l'imide et de son sel de césium.

A - DONNEES THEORIQUES

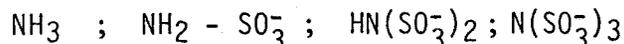
L'acide amide sulfurique NH_3SO_3 , ainsi que ses dérivés, sont habituellement considérés comme résultant de la substitution d'un hydrogène de l'ion ammonium par un groupement SO_3 ou d'un oxygène de l'ion sulfate par NH_3 .

Dans le premier cas, l'azote est considéré comme l'atome central d'un "complexe" dont les ligands hydrogènes sont plus ou moins substitués par des groupements SO_3 . Nous avons ainsi deux filiations :

- l'une issue de la structure de l'ion NH_4^+



- l'autre de celle de NH_3



Dans le second cas, ces composés sont considérés comme des dérivés de l'ion sulfate par substitution d'un oxygène doublement chargé par NH_3 ou NH_2 . Les imides $\text{HN}(\text{SO}_3^-)_2$ et les nitridotrisulfonates $\text{N}(\text{SO}_3^-)_3$ dont alors des composés de condensation.

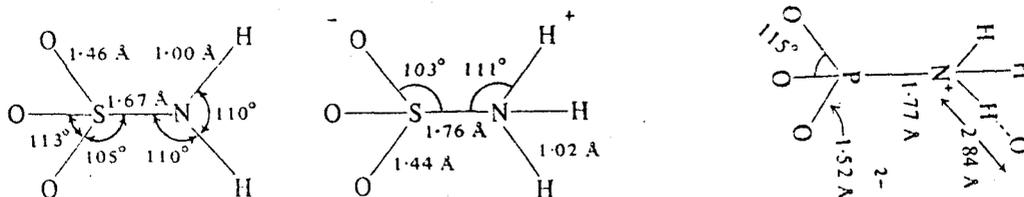
I - LES AMIDE-SULFATES : DERIVES DE L'ION SO_4^{2-} ?

Si, ainsi que nous verrons plus loin, il nous apparait préférable de considérer nos composés en tant que dérivés de l'ammoniac, la substitution d'un oxygène par un fluor sur le ligand SO_3 entraîne une variation de la distribution électronique du ligand soufré, variation qui doit se répercuter sur la liaison S-N (voir chapitre II). Cette liaison S-N doit présenter un taux de multiplicité variable suivant le nombre d'orbitales P vacantes de l'azote. La distance théorique d'une liaison S-N simple est de $1,74 \text{ \AA}$ d'après la règle de SCHOMAKER et STEVENSON [41a]. Pour l'acide amide sulfurique, cette distance est de $1,76 \text{ \AA}$ [60a], ce qui montre que le taux de multiplicité de la liaison S-N y est négligeable. Par contre, pour l'amide sulfate, nous avons des distances S-N de $1,60 \text{ \AA}$ à $1,66 \text{ \AA}$ pour le sel de potassium selon les auteurs [51a] [67a] et de $1,63 \text{ \AA}$ pour le sel d'ammonium [72a]. Pour la sulfamide, ion sulfate doublement substitué par des ligands NH_2 , les données cristallographiques donnent une longueur S-N de $1,60 \text{ \AA}$ [56d]. Nous constatons que pour l'ion amide sulfate et la sulfamide le taux de multiplicité, dû à l'existence

de couplage ($p \rightarrow d$) π est important. A titre d'indication, nous rappelons que pour une triple liaison S-N (dans des composés tels que NSF₃ et NSF) nous avons une distance interatomique S-N de l'ordre de 1,41 Å à 1,45 Å [63a]. Ceci permet d'évaluer, pour l'ion amide sulfate un taux de multiplicité proche de 2.

Avant d'étudier l'influence de la présence d'un ligand fluor sur le comportement des amides sulfates, rappelons leurs structures ainsi que celle de l'acide correspondant.

Ces deux composés ont les structures suivantes [61b] :



L'acide est un zwitterion. Cette forme se retrouve dans d'autres produits contenant le ligand NH₃ tel que l'hydrogénoamidophosphate monosodique [64a], la liaison P-N est également simple dans cette structure. Pour l'acide amide sulfurique, l'existence d'un zwitterion, avec un azote positif et des oxygènes fortement chargés, est en accord avec l'absence de retrodonation pour la liaison S-N. Ce phénomène se faisant essentiellement au profit des liaisons S-O (Tableau IV₁). Si maintenant on salifie l'acide amide sulfurique pour former l'ion NH₂SO₃⁻, on libère une orbitale P de l'azote. Une liaison ($p \rightarrow d$) π entre N et S devient alors possible.

Appliquons maintenant le "principe" de compensation exposé au chapitre II. En supposant pratiquement constante l'énergie du groupement H₂NSO₃⁻ dans l'ion amide sulfate et dans l'acide amidosulfurique, le taux de rétrodonation pour la liaison S-N augmentant lorsque nous passons de l'acide à ses sels, celui des trois liaisons S-O doit diminuer globalement. C'est ce que les données cristallographiques indiquent:

- les longueurs des liaisons S-O s'allongent et passent de 1,44 Å à 1,46 Å - Tableau IV₁.

Il est logique de concevoir une augmentation de la multiplicité de la liaison S-N aux dépens des liaisons S-O dans la séquence :



où le nombre d'orbitales p disponibles de l'azote augmente au fur et à mesure que l'on salifie l'acide amidosulfurique.

Considérons maintenant l'influence simultanée des ligands F et NH₂ dans l'ion sulfate disubstitué. Ces deux coordinats sont très électronégatifs. Ainsi le taux de contraction globale de la molécule FSO₂ NH₂ doit être élevé et le taux de multiplicité de la liaison S-N doit augmenter par rapport à celui existant dans l'ion NH₂SO₃⁻. De même le taux (p → d)_π de la liaison S-F doit être plus élevé dans H₂NSO₂F que dans l'ion fluorsulfate isolé. Ces taux doivent croître lorsque nous salifions cette amide pour obtenir les ions HNSO₂F⁻ et NSO₂F⁻.

Comme nous le verrons plus loin, nos résultats expérimentaux sont en accord avec ces conclusions.

II - LES AMIDE-SULFATES : DERIVES DE L'AMMONIAC ?

Il est bien connu que l'ammoniac a une structure pyramidale. Les angles HNH ont une valeur de 106°. La faible énergie (5,9 Kcal) [66b] mise en jeu lors de l'inversion de la pyramide NH₃ explique sa relative facilité d'inversion [66b]. Bien que l'azote soit hybridé en sp³, les angles HNH sont inférieurs à la valeur théorique. La théorie de répulsion de GILLESPIE et NYHOLM [66b] permet de l'expliquer en faisant intervenir des répulsions suivant la présence de doublets liants ou libres. L'effet de répulsion suit la séquence :

- doublet libre - doublet libre > doublet libre-liaison > liaison-liaison.

Suivant le nombre de substituants des hydrogène par des groupements sulfonés nous avons la famille :



Considérons tout d'abord l'ion amide sulfate. Une étude en diffraction neutronique permet de connaître la géométrie du groupement NH₂ [67a]. L'azote possède une structure correspondant à une hybridation sp³. Les angles HNH et HNS valent 110°. Les quatre atomes S, N et les deux hydrogène de l'ion ne sont pas coplanaires. Bien qu'il existe un taux de multiplicité pour la liaison entre les atomes d'azote et de soufre, entraînant une diminution de la densité électronique du groupement NH₂, il est probable qu'un doublet électronique continue à exister sur la quatrième direction non occupée de l'environnement tétraédrique de l'azote. Une telle structure de l'ion amide sulfate est compatible avec celle de l'acide correspondant. Il est probable [66b] d'ailleurs que les amides sulfates en solution aqueuse acide ont la structure de NH₃SO₃.

Il est intéressant de comparer la structure pyramidale de l'azote (sp^3) pour les amides minérales à celle des amides organiques souvent planes. Cette structure à hybridation sp^2 est nécessaire pour libérer une orbitale p qui se couple ou recouvre des orbitales du groupement CO, perpendiculaires au plan (OCN).

En appliquant ce même raisonnement à l'ion amide sulfate et en tenant compte du taux de retrodonation par liaison $(p \rightarrow d)\pi$, nous serions tentés de retenir pour cet ion une même structure que pour les amides organiques et c'est une structure pyramidale qui existe [67a]. Si nous prenons le cas de la sulfamide, l'azote est également hybridé en sp^3 [68b], pourtant, la présence du fluor favorise une liaison (psd), nous pouvons admettre que notre composé FSO_2NH_2 présente bien une hybridation sp^3 de l'azote. Seule une étude en diffraction neutronique pourrait le confirmer. Considérons maintenant la structure de l'imide. Les données cristallographiques donnent une symétrie C_{2v} pour cet édifice, ceci devrait impliquer que l'azote est hybridé en sp^2 , hybridation que nous retrouvons pour $N(SO_3^-)_3$. Mais [79a] il apparaît que l'azote est hybride en sp^3 dans le cas de l'imide, l'hydrogène étant distribué par moitié dans les sites tétraédriques non occupés par les groupements SO_3 . Selon CRUICKSHANK [61b], cette structure permet une liaison $(pd)\pi$ pour les deux liaisons S-N du pont. La substitution d'un oxygène par un fluor sur les deux groupements doit normalement favoriser l'augmentation de cette multiplicité. La variation des acidités le confirme : le composé $(FSO_2)_2NH$ se comporte comme un acide fort ($pK_A=1,28$ [65c]) contrairement au composé $(SO_3^-)_2NH$ ($pK_A=8,5$ [49a]).

Les données cristallographiques et spectroscopiques infirment ce raisonnement. L'étude structurale des ions $HN(SO_3^-)_2$ et $|N(SO_3^-)_2|^-$ donne respectivement comme longueur de la liaison S-N 1,52 et 1,60 Å et pour la liaison S-O les valeurs moyennes de 1,40 et 1,46 Å [82d], [79a].

Les glissements des fréquences correspondantes dans les spectres infrarouge vérifient ces résultats [82d].

De même l'étude spectroscopique comparative, des édifices $(SO_2Cl)_2NH$ et $(SO_2Cl)_2N^-$, montre une augmentation des longueurs des liaisons SN et S-O lorsque l'on salifie l'imide [82d].

B - COMPARAISON DE SPECTRES MOLECULAIRES DES COMPOSES DERIVES DE L'ION H_2NSO_3^-

I - FSO_2NH_2 ET $\text{FSO}_2\text{N Hg}$

Pour cette étude nous considérons les groupements NH_2 ou NH comme des masses ponctuelles, sauf, bien entendu, lors de l'attribution des fréquences relatives aux vibrations fondamentales de ces groupements. Deux types d'édifices sont à considérer pour l'étude spectroscopique des composés dérivés de l'ion H_2NSO_3^- ; X SO_3 et $\text{X SO}_2\text{Y}$. X et Y pouvant être identiques. Pour ces édifices, la dégénérescence est maximale pour une symétrie C_{3v} pour le premier et C_{2v} pour le second. Selon l'état de dégénérescence, 6 ou 9 fréquences fondamentales sont à attribuer.

Les spectres des composés $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{F}$ et HgNSO_2F sont représentés sur les figures IV_1 et IV_2 . Le tableau IV_2 donne les différentes valeurs des fréquences de vibrations.

Nous nous proposons non seulement d'attribuer les différentes fréquences fondamentales de ces composés, mais d'expliquer, à partir des données structurales développées précédemment, les importants glissements de fréquences que nous constatons dans les composés dérivant de l'ion sulfate-tableau IV_3 . En effet, compte tenu du grand nombre de raies présentes dans un petit domaine de fréquences, des glissements de fréquences importants peuvent conduire à des attributions erronées.

L'amide de l'acide fluorosulfurique est un liquide. Nous pouvons supposer que ce composé ne présente pas d'association intermoléculaire élevée même par liaison hydrogène, et peut être étudié en tant qu'entité libre. Les deux atomes d'oxygène doivent normalement être identiques et l'édifice possède une structure correspondant au groupe de symétrie C_s . Neuf fréquences fondamentales sont attendues. Trois correspondent aux vibrations du groupement SO_2 .

Les fréquences correspondant aux vibrations symétriques et antisymétriques dérivés de l'ion SO_4^{--} ont des valeurs se trouvant en général dans la zone 900 à 1500 cm^{-1} . La variation de déformation se trouve dans le domaine 500 à 600 cm^{-1} . Pour la vibration d'élongation S-F la fréquence varie, suivant le taux de multiplicité |77a| entre 700 et 850 cm^{-1} .

La vibration correspondant au balancement de S-F se situe, quant à elle dans un domaine proche de 400 cm^{-1} .

La vibration d'élongation symétrique de la liaison S-N varie très fortement suivant le taux de multiplicité de celle-ci. A une liaison de très faible taux de multiplicité correspond une fréquence de l'ordre de 700 cm^{-1} [57a]. Lorsque la multiplicité augmente, elle atteint des valeurs de l'ordre de 1400 cm^{-1} [68f].

a) Etude du groupement SO_2

Selon les données structurales vues précédemment, la présence des ligands F et NH_2 doit favoriser la contraction de l'édifice moléculaire, cet effet étant prépondérant pour les liaisons S-O.

Les fréquences d'élongation symétrique sont fonction de la constante de force de la liaison considérée. Lorsque la distance interatomique varie, cette constante varie également, et la fréquence d'élongation symétrique est alors plus élevée que la distance interatomique est courte. Nous devons avoir dans ce cas, une fréquence élevée pour la vibration symétrique S-O. C'est pour cette raison que nous lui attribuons la valeur de 1220 cm^{-1} . Quant à la bande d'absorption à 1415 cm^{-1} , elle correspond à la vibration antisymétrique S-O. Des valeurs aussi élevées pour des groupements SO_2 se retrouvent pour d'autres composés comportant deux ligands à forte électronégativité (ou effet néphélauxétique) tels que FSO_2F , OHSO_2F et à moindre degré pour $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{NH}_2$ - Tableau IV₃.

Faisons varier maintenant l'environnement électronique de l'azote, tout en gardant le ligand fluor. Le taux de multiplicité de la liaison S-O doit varier en fonction inverse de celui de la liaison S-N. C'est bien ce que nous observons pour le sel de mercure $\text{FSO}_2\text{N}^{--}$. La disponibilité des électrons sur l'azote permet l'augmentation du taux de liaison $(p \rightarrow d)\pi$ entre S et N, la multiplicité de la liaison S-O doit alors diminuer. La fréquence $\nu_{\text{sym}} \text{ S-O}$ doit alors glisser vers les basses fréquences entraînant avec elle la fréquence de la vibration antisymétrique, c'est ce qui apparaît dans le tableau IV₃.

Nous avons vérifié que cet effet de compensation se retrouve lorsque l'on passe de l'amide sulfate de sodium à son sel mercurique $\text{NaSO}_3\text{NHg}^*$. La fréquence $\nu_{\text{sym}} \text{S-O}$ varie de $1\ 046\ \text{cm}^{-1}$ à $1\ 015\ \text{cm}^{-1}$ lorsque nous remplaçons les hydrogène par un mercure.

Ces résultats peuvent être généralisés à d'autres sels que les sels mercuriques. Pour les sels d'argent (mono et tri) de l'acide amide sulfurique, les fréquences symétriques correspondant à S-O ont pour valeur respectives $1\ 038\ \text{cm}^{-1}$ [82d] et $988\ \text{cm}^{-1}$ [66b]. Pour les sels alcalins, la même fréquence passe de la valeur $1\ 046\ \text{cm}^{-1}$ à $950\ \text{cm}^{-1}$ pour les sels NaSO_3NH_2 et $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{NH}^{**}$. De façon générale la multiplicité des liaisons S-O est d'autant plus faible que l'azote perd ses atomes d'hydrogène par salification. La distance S-O étant la plus courte pour l'acide amide sulfurique $\nu_{\text{S-O}} = 1\ 260\ \text{cm}^{-1}$ [57a].

b) Etude du groupement F - S - N

Le tableau IV₃ montre que lorsque le nombre des hydrogène liés à l'azote diminue, la fréquence de vibration symétrique de la liaison S-N augmente pour la série acide amide sulfurique et ses sels successifs. Ceci est en accord avec l'augmentation de la multiplicité de cette liaison, tel que nous l'avons précisé précédemment dans l'étude du groupement SO_2 . Ceci nous amène à attribuer les raies à $960\ \text{cm}^{-1}$ et $1\ 035\ \text{cm}^{-1}$ à la vibration symétrique S-N respectivement pour $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$ et $\text{Hg NSO}_2\text{F}$.

La vibration symétrique ν_{SF} peut être attribuée dans les deux composés à $785\ \text{cm}^{-1}$ pour l'amide et $760\ \text{cm}^{-1}$ pour son sel de mercure. La faible variation de cette fréquence ainsi que sa valeur basse indiquent qu'il s'agit d'une liaison comportant un faible taux de liaison $(p \rightarrow d)_\pi$ [77a]. Ceci est en accord avec la forte électronégativité du fluor.

Pour confirmer ces attributions de fréquences fondamentales, reprenons l'étude spectroscopique de LEHMAN et COLL. [68c] de l'amide de l'acide chlorosulfurique $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ (tableau IV₃). Compte tenu de leurs

* sel préparé selon la méthode décrite par B. PICAUD [73a]

** Sel disodique de l'acide amide sulfurique synthétisé suivant les indications de CAPESTAN [59b].

électronégativités respectives, le remplacement du fluor par un chlore doit normalement diminuer le taux de contraction globale de l'édifice. De ce fait, les distances S-O et S-N doivent voir leur taux de multiplicité diminuer. Les fréquences des vibrations symétriques correspondantes doivent glisser vers les basses fréquences : nous avons

	FSO ₂ NH ₂	ClSO ₂ NH ₂
ν_{sym} S - O	1 220 cm ⁻¹	1 198 cm ⁻¹
ν_{sym} S - N	960 cm ⁻¹	934 cm ⁻¹

la fréquence symétrique S-Cl est attribuée par LEHMAN à la bande à 606cm Cette valeur est très élevée pour ces liaisons en comparaison de celle trouvée pour les chlorosulfates [70b]. Ceci est en accord avec la très forte multiplicité de la liaison S-Cl attendue, étant donné les valeurs relatives des électronégativités du chlore et de l'oxygène.

Détermination de la longueur S-N

A partir des valeurs comparatives des fréquences de vibration des liaisons S-N [68f] (figure. IV₂'), nous pouvons apprécier en effet la longueur de la liaison S-N dans le composé H₂NSO₂F, elle est de 1,58 Å.

c) Groupement NH₂

Nous attribuons pour l'amide fluorosulfurique, les valeurs de 3 300 cm⁻¹, 3 395 cm⁻¹ et 1 550 cm⁻¹ respectivement aux vibrations symétrique N-H, antisymétrique N-H et de déformation HNH. Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées pour d'autres amides minérales -
Tableau IV₄.

II - HN(SO₂F)₂ et CsN(SO₂F)₂

Les tableaux IV₅ et IV₆ donnent l'essentiel de nos mesures et la figure IV₃ représente l'enregistrement du spectre Raman du sel de césium CsN(FSO₂)₂. Il est délicat, en l'absence d'étude radiocristallographique d'attribuer de manière sûre l'ensemble des fréquences fondamentales. Cependant plusieurs remarques peuvent être faites en concordance avec l'étude théorique exposée précédemment.

a) Domaine de vibration des liaisons S-O

Nous pouvons attribuer avec certitude, les fréquences $1\ 230\text{cm}^{-1}$ et $1\ 206\text{cm}^{-1}$ à la vibration d'élongation symétrique de la liaison S-O respectivement pour l'imide et son sel de césium.

Nous remarquons, comme pour l'amide, que la salification de l'imide entraîne une augmentation des longueurs des liaisons S-O. Ce phénomène se retrouve pour les édifices $\text{HN}(\text{SO}_3)_2$ et $\text{N}(\text{SO}_3)_2$ et est vérifié en diffraction X et en spectroscopie [82d]. De même pour les composés $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ et $\text{KN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ une étude spectroscopique confirme aussi cette variation de longueur [77c].

Les fréquences situées dans la zone $1\ 340 - 1\ 480\text{cm}^{-1}$ peuvent être attribuées aux vibrations antisymétriques de la liaison S-O.

b) Domaine de vibration de la liaison S-N

Pour les composés $\text{HN}(\text{SO}_3)_2\text{K}_2$ et $\text{KN}(\text{SO}_3)_2\text{K}_2$, H_2O , les fréquences de vibration de la liaison S-N ont les valeurs 865cm^{-1} et 780cm^{-1} [82d] pour les dérivés chlorés $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ et $\text{KN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ 830cm^{-1} et $(765-775)\text{cm}^{-1}$ [77c]. Pour nos composés, nous avons bien des raies dans cette zone. Nous attribuons alors la valeur 835cm^{-1} à la vibration symétrique S-N pour $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ et la valeur $(732-748)\text{cm}^{-1}$ à celle de son sel de césium. Toutefois, dans la zone $700-800\text{cm}^{-1}$, nous devons trouver la vibration symétrique de la liaison S-F. Ceci nous amène à proposer comme attribution pour cette vibration la valeur 826cm^{-1} pour le sel de césium et à supposer que les fréquences des vibrations S-N et S-F ont des valeurs très proches pour $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$. L'étude d'autres composés fluoroazotés est souhaitable pour lever toute ambiguïté.

c) Domaine de vibration du pont $|(\text{SO}_2\text{F})\text{---N---}(\text{SO}_2\text{F})|$

Aucune donnée bibliographique, traitant de ce problème, n'existe à notre connaissance. Les seules études connues concernent les ponts d'oxygène (disulfate et dérivés). Elles aboutissent en général à des conclusions contradictoires [62c] [62d] [70e] [70f] [71b].

La comparaison de nos résultats aux spectres Raman des sulfates fondus [70e] et de l'anhydride fluorosulfurique [70f], nous amène à proposer l'attribution suivante pour le pont $\text{S}\text{---N}\text{---S}$:

$\nu_{\text{sym}} : 635 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{asym}} : 328 \text{ cm}^{-1}$; δ (déformation) : 168 cm^{-1} .

Ces valeurs concordent avec celles attribuées dans le cas de $\text{HN}(\text{SO}_3)_2\text{K}_2$ et de $\text{KN}(\text{SO}_3)_2\text{K}_2$ [77c] et de leurs dérivés chlorés [82d]. Nous remarquons que pour les dérivés chlorés la vibration de déformation du pont $\text{S} \begin{matrix} \nearrow \text{N} \\ \searrow \end{matrix} \text{S}$ est dépolarisée.

CHAPITRE V

**GENERALITES SUR LES COMPOSES
OXYFLUORES DU PHOSPHORE V**

GENERALITES SUR LES COMPOSES OXYFLUORES DU PHOSPHORE V.

Les fluorophosphates dérivent des phosphates par substitution progressive de l'oxygène par le fluor. Pour l'ion orthophosphate, nous avons la séquence suivante :



Compte tenu que le trifluorure de phosphoryle est un composé moléculaire on peut les classer ainsi :

- les monofluorotrioxophosphates PO_3F^{2-}
- les difluorodioxophosphates PO_2F_2^-
- les fluorophosphates obtenus par condensation

Pour ces dérivés on distingue deux types : les monofluoropolyphosphates $[\text{PnO}_3\text{nF}]^{(n+1)-}$ contenant un fluor en bout de chaîne, les difluorodioxophosphates avec deux fluors à l'extrémité de la chaîne et, par augmentation du taux de fluor, des chaînes moins chargées par substitution régulière ou aléatoire dans la chaîne ou le cycle phosphoré.

Comme la plupart des composés oxyfluorés que nous étudions étant mal cristallisés, amorphes, voire vitreux, nous avons fait appel aux méthodes spectroscopiques (I.R. Raman R.M.N.) pour caractériser les structures de ces composés.

I - DONNEES SPECTROSCOPIQUES

Très peu d'études spectroscopiques, avant ces dernières années, avaient été entreprises concernant les fluorophosphates. Ce n'est qu'en 1961 que BUHLER et al [61c] ont entrepris une étude par spectrométrie infra-rouge et Raman de l'ion PO_2F_2^- dans KPO_2F_2 . Néanmoins cette étude est incomplète. L'étude infra-rouge de l'acide HPO_2F_2 a été faite par CHACKALACAL en 1966 [66e] et reprise plus tard par PAYEN [75c] qui la compléta par spectroscopie Raman. CHISTE et al [80b] ont publié une étude par spectroscopie infra-rouge et Raman du difluorodioxophosphate de césium. Leur proposition d'attribution est faite par comparaison avec le spectre de

SO₂F₂. Ce n'est qu'en 1982 que ADDOU et al [82a], grâce à une étude du champ de force de symétrie locale pour les difluorodioxophosphates et les monofluorotrioxophosphates, ont pu attribuer sans ambiguïté les différentes fréquences caractéristiques des ions PO₂F₂⁻ et PO₃F₂⁻. La notion de champ de force de symétrie locale, introduite par SHIMANOUCI [70g] présente l'avantage de posséder la propriété de transférabilité. Les valeurs des constantes de forces obtenues dans un cas particulier sont utilisables pour l'étude des molécules plus complexes comportants des motifs communs. Cette technique rend quasi automatique le calcul des fréquences à partir des constantes de force et permet une attribution cohérente des fréquences observées. Aussi les données spectroscopiques peuvent être utilisées pour expliquer structure et propriétés chimiques des composés oxyfluorés du phosphore. Les tableaux V_{1,2} résument l'essentiel de leurs résultats pour les entités PO₃F⁻, PO₂F₂⁻, P₂O₅F₂⁻ et P₂O₃F₄. Nous y voyons que les fréquences caractéristiques des liaisons P-F et PO sont attribuées sans ambiguïté. Ces fréquences varient en fonction du nombre de substitution d'oxygène par le fluor. Pour la série PO₄³⁻, PO₃F₂⁻, PO₂F₂⁻, POF₃ nous avons en effet les valeurs suivantes :

	ν_{sPO}	ν_{sP-F}
PO ₄ ³⁻	930	
PO ₃ F ₂ ⁻	1013	715
PO ₂ F ₂ ⁻	1140	818
POF ₃	1417	873

Examinons plus en détail ce phénomène.

II - ROLE DU FLUOR SUR LA GEOMETRIE DES TETRAEDRES OXYFLUORES.

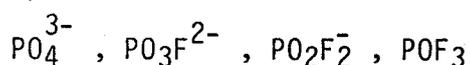
LABARRE et al [76a] ont montré à partir des données géométriques (Tableau V₃ Fig V₁) que le tétraèdre du phosphore V se contractant par substitution progressive de l'oxygène par le fluor. Ayant ainsi rationalisé les modifications géométriques subies par le tétraèdre PO₄³⁻ lors de la substitution progressive de ses atomes d'oxygène par des atomes de fluor, ils montrent que les variations observées pour d(P-O) et d(P-F)

au sein de la série paraissent trop importante pour être dû uniquement à des effets de réseau et doivent donc refléter des modifications notables du contenu électronique des liaisons correspondantes. Le calcul de la structure électronique au moyen de la méthode CNDO/2 montre la diminution des densités électroniques sur les éléments P, F et O. Après ce calcul, il s'avère qu'en dépit de la polarité importante et variable qui caractérise les liaisons P-O et P-F au sein de la série étudiée, il existe une relation directe et d'ailleurs linéaire entre leur multiplicité et leur longueur.

ADDOU [81a] a montré aussi que pour l'ion PO_2F_2^- les spectres infra-rouge et Raman font apparaître des glissements de fréquences en fonction du cation associé (Tableau V₄). Les fréquences d'élongation symétrique $\nu_{\text{S}}\text{PO}$ et $\nu_{\text{S}}\text{PF}$ sont les plus sensibles à cet effet. Il a remarqué que plus le cation associé est petit, plus les fréquences correspondantes aux liaisons P-O et P-F sont élevées, phénomène également observable dans les fluorosulfates composés isoélectroniques des difluorodioxophosphates (voir chapitre II).

Ces variations des distances interatomiques, induisant des glissements de fréquences des vibrations PO et PF, s'expliquent donc par l'apparition d'une multiplicité variable de liaison pouvant dépasser l'ordre 2. Cette variation de multiplicité pouvant être également interprétée à partir de la théorie de CRUICKSHANK [61b] basée sur l'étude structurale des dérivés du soufre VI, phosphore V et silicium IV telle que nous l'avons décrite au chapitre II.

Pour une structure tétraédrique du type PO_4^{3-} , les orbitales P des quatre ligands oxygènes peuvent donc se coupler en donnant des liaisons π avec des orbitales $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{z^2}$ du phosphore par phénomène de rétrodonation. Tout comme pour les composés tétraédriques du soufre VI, lorsque les quatre coordinats entourant l'atome central sont de nature différente, le phénomène de rétrodonation sera fonction de l'électronégativité de ces coordinats : comme le fluor est plus électronégatif que l'oxygène, ce phénomène doit s'accroître par substitution progressive d'oxygène par le fluor suivant la série :



Ceci permet d'expliquer le rôle "contractant" du fluor jouant préférentiellement sur les liaisons P-O libres.

Comme pour les fluorosulfates (voir chapitre II), ADDOU a démontré que le produit des fréquences relatives à l'ion $PO_2F_2^-$ est une fonction linéaire en fonction du rayon ionique pour les alcalins montrant que cet "effet contractant" peut être modulé par les effets du champ cristallin.

III - SPECTROSCOPIE R.M.N.

Les études R.M.N. donnent des renseignements intéressants et complémentaires de la spectroscopie de vibration. L'indication des déplacements chimiques du ^{31}P , du ^{19}F , des constantes de couplage J_{P-F} concernant les espèces fluorophosphates permettent de déterminer l'environnement de l'atome de phosphore. C'est une excellente méthode de contrôle de pureté des produits. Elle permet aussi de mettre en évidence des composés intermédiaires qui se forment lors d'une réaction. Cette propriété a été exploitée lors de la préparation de l'acide difluorodioxophosphate, son hydrolyse et sa décomposition thermique (chapitre VI).

Le tableau V₅ résume les déplacements chimiques et les constantes de couplage de quelques difluorodioxophosphates et monofluorotrioxophosphates.

IV - DONNEES STRUCTURALES

a) Les difluorodioxophosphates et les monofluorotrioxophosphates

En général, lorsque que l'on a des sels cristallisés alcalins ou mixtes, on peut résumer les structures obtenues par les remarques suivantes :

1 - Les monofluorotrioxophosphates sont

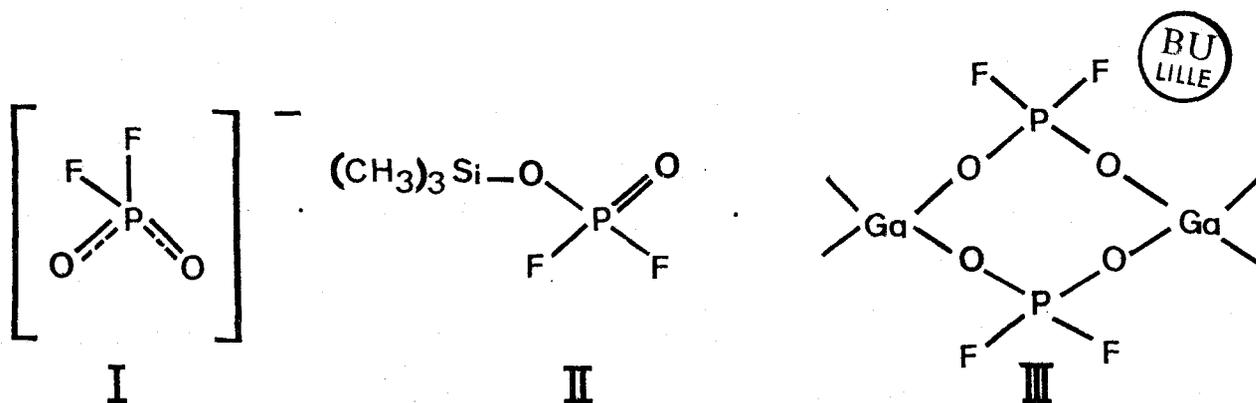
- isostructuraux des composés dérivés des anions SO_4^{2-} , BeF_4^{2-} et SO_3^{2-} chaque fois que l'interaction "F... action métallique" est forte ou moyenne.

- isostructuraux des composés sulfites uniquement lorsque l'interaction "F... cation métallique" est faible.

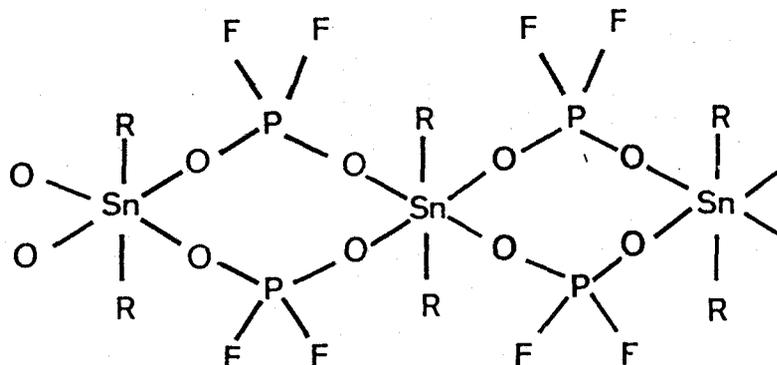
2 - Les difluorodioxophosphates

Les difluorodioxophosphates alcalins sont isostructuraux et l'ion PO_2F_2^- est de symétrie C_{2v} , de même que pour le sel d'ammonium, bien que l'on y relève des liaisons hydrogène avec les oxygènes de l'ion PO_2F_2^- qui amène une distorsion. Leurs structures sont proches de celles des sulfates des métaux divalents.

Les résultats concernant les métaux de transition (ou de pré-transition) ainsi que les métaux B sont moins nettes. En effet, les sels cristallisent souvent sous forme de solvates. Dans le cas des difluorodioxophosphates, qui nous intéressent pour ce travail, on note l'apparition de structure en chaîne. Ainsi, connaît-on à côté de l'ion PO_2F_2^- (I), le groupe monofonctionnel $\text{OP}(\text{O})\text{F}_2$ (II) (c'est le cas de l'anhydre $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ [57b]) et le groupe O_2PF_2 (III) qui agit comme un pont entre les atomes métalliques



Le type de liaison (III) peut conduire à la formation de polymères, c'est l'exemple de $\text{Si}(\text{PO}_2\text{F}_2)_4$ [67d] et $\text{Fe}(\text{PO}_2\text{F}_2)_3$ [68g] [71c]. Les spectres vibrationnels et MOSSBAUER montrent, dans le cas de $\text{R}_2\text{Sn}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ [72c], que les atomes d'étain sont coordonnés de manière octaédrique avec les groupes O_2PF_2 , ceux-ci agissant comme des ponts formant aussi une structure du type III.



Bien qu'il y ait différents facteurs qui déterminent le choix d'un des trois types de structure, une classification grossière est néanmoins possible.

- Les cations dont le potentiel ionique est relativement faible (les alcalins par exemple) conduisent à la structure du type (I)

- La présence de groupe tel que R_3Si [66f] et $F-Xe$ [72g] provoquant une forte anisotropie sur le site du cation conduit à la structure du type (II).

- enfin pour la formation de la structure du type III, il est nécessaire que des coordinats, autre que l'entité $PO_2F_2^-$, soient liés au métal.

A partir des mesures spectroscopiques, ADDOU [81a] était également arrivé aux conclusions que les difluorodioxophosphates des cations non métalliques possèdent des structures, soit en chaînes ($VO_2PO_2F_2$), soit sous forme de dimère ($IO_2PO_2F_2$).

b) Fluorure de polyphosphates

Les travaux concernant ces composés sont essentiellement ceux portant sur les verres fluorophosphates. Ceux-ci sont en général obtenus par action de fluorure sur des polyphosphates [78c]. Plusieurs modèles sont proposés selon les cations formateurs (figure V_2) [82b]. Nous avons les verres uniquement sodés, les verres sodés et aluminés, et les verres comportant du calcium et de l'aluminium. Par chauffage, la composition des verres tenderait vers la formulation limite $PO_2F_2^-$ [78a] avec départ du gaz POF_3 .

V - METHODES DE PREPARATIONS

1 - Les Monofluorotrioxophosphates

Les premiers monofluorophosphates ont été préparés par LANGE [29a]. La méthode générale consiste à ajouter en proportions stœchiométriques du monofluorophosphate d'argent Ag_2PO_3F à une solution du chlorure du métal correspondant suivant l'équation de réaction :



Le monofluorotrioxophosphate d'argent étant préparé à partir du monofluorotrioxophosphate d'ammonium.

a - Le monofluorotrioxophosphate d'ammonium

La synthèse de ce sel a été décrite par LANGE puis reprise par HILL et ANDRIETH [60b]. Cette préparation est résumée par la réaction



L'anhydride phosphorique et le fluorure d'ammonium sont intimement broyés à l'abri de l'humidité. Placé dans un creuset de platine, le mélange est mis en fusion. Il se produit un abondant dégagement de fluorure d'hydrogène et d'ammoniac. Après refroidissement le solide obtenu est finement broyé puis porté à reflux pendant deux heures dans l'alcool éthylique, tout en agitant fortement. Afin d'éliminer les phosphates et polyphosphates insolubles qui se sont formés, la solution demandée est filtrée puis refroidie. En ajoutant une solution alcoolique contenant 50% d'ammoniac, on observe la formation d'un abondant précipité blanc de monofluorotrioxophosphate d'ammonium. Le difluorodioxophosphate qui se forme en même temps est soluble dans l'alcool. Les deux sels sont donc séparés par filtration et le monofluorodioxophosphate est séché sous vide à la température ambiante.

b - Monofluorotrioxophosphate d'argent

C'est la méthode de LANGE qui est utilisée pour la préparation de ce sel. A une solution de $\text{NH}_4\text{PO}_3\text{F}$ est ajoutée une solution de nitrate d'argent en quantité stœchiométrique :



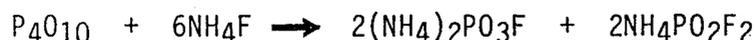
Il faut opérer à l'abri de la lumière pour éviter toute décomposition du sel d'argent qui noircit très rapidement. Le précipité de $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$ est filtré et lavé abondamment à l'eau froide pour éliminer toute trace résiduelle de sel d'ammonium. Bien que la solubilité de $\text{Ag}_2\text{PO}_3\text{F}$ soit faible ($5,9 \cdot 10^{-2}$ mole/l) le rendement de cette préparation est médiocre (de l'ordre

de 50%) à cause des lavages successifs.

Nous remarquons que $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_7$ est utilisé comme base pour la préparation de la majorité des monofluorotrioxophosphates, et sa préparation n'est pas aisée. Cette méthode n'a été utilisée, la plupart du temps que pour obtenir des petites quantités de sel en vue d'étude radiocristallographique [77d].

2 - Les difluorodioxophosphates

En 1929 LANGE [29a] prépare le difluorodioxophosphate d'ammonium par fusion d'un mélange d'anhydride phosphorique et de fluorure d'ammonium

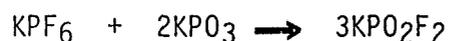


cette réaction est régit par le rapport $\text{NH}_4\text{F}/\text{P}_4\text{O}_{10}$ comme l'a montré GRUNZE [68h]. En effet si ce rapport est égal à 2/1 il obtient des fluorophosphates monomères et condensés.

Le monofluorotrioxophosphate est séparé par extraction à l'alcool éthylique, le difluorodioxophosphate d'ammonium étant soluble contrairement au monofluorotrioxophosphate.

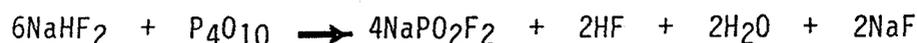
Pour la synthèse des difluorophosphates alcalins, LANGE [29a] utilise une réaction de double décomposition. Il fait réagir le difluorodioxophosphate de nitron $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_6\text{N}_4$, $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sur du nitrate alcalin correspondant. Le nitrate de nitron précipite et le difluorodioxophosphate est séparé par filtration. Il a préparé ainsi les sels de NH_4^+ , K^+ , Cs^+ et tétraéthylammonium.

En 1961 BUHLER et BUES [61f] ont proposé une autre méthode de préparation du sel de potassium. Elle consiste à faire réagir en milieu fondu l'hexafluorure de potassium sur le métaphosphate de potassium



La purification de KPO_2F_2 se fait par recristallisation dans le mixte isopropanol-eau, et il est séché ensuite par évaporation sous vide, le rendement n'excède pas 63%.

En 1962 V.B. TUL'CHINSKI et col [62g] ont préparé le difluorodioxophosphate de sodium par action de l'anhydride phosphorique sur le difluorure de sodium conformément à la réaction



Le mélange est préalablement chauffé à 110-130°C dans un creuset en platine afin d'éliminer HF et H₂O. La température est ensuite élevée jusqu'à 300-320°C pour obtenir NaPO₂F₂. Le rendement est fonction du rapport NaHF₂/P₄O₁₀ mais n'excède pas 50%.

Le phosphate et le fluorure de sodium formés sont éliminés après plusieurs extractions dans le méthanol.

En 1967 W. ROESKY [67d] a proposé une méthode de préparation de composés de formule LPO₂F₂ à partir de l'oxyde de difluorure de phosphore P₂O₃F₄ suivant :

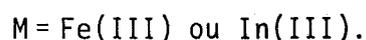
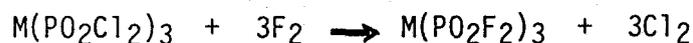


Il obtient ainsi le difluorodioxophosphate de silicium en faisant réagir P₂O₃F₄ sur le tétrachlorure de silicium



Le tétrachlorure de silicium est ajouté sur l'oxyde de difluorure de phosphore maintenu à la température ambiante et le mélange est ensuite chauffé à 50°C à reflux pendant 8 heures. Il se dégage POF₂Cl et POF₃ en plus faible quantité. Le sel de silicium est récupéré par évaporation sous vide.

En 1968 WEILDEN [68g] a préparé le difluorodioxophosphate de Fe(III) et de In(III) par action du fluor sur le dichlorophosphate du métal correspondant selon



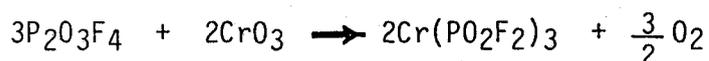
En 1969 THOMPSON et RUD [69e] utilise l'action de l'acide difluorodioxophosphorique, préalablement purifié, sur le chlorure métallique maintenu à la température de l'azote liquide. Quand la quantité d'acide nécessaire est distillée, ils laissent le mélange reprendre la température ambiante et le chlorure d'hydrogène se dégage. Le difluorodioxophosphate est récupéré après élimination des traces de HCl et HPO₂F₂. Une recristallisation dans l'alcool est nécessaire. Les sels obtenus sont secs après un lavage à l'éther et évaporation de ce dernier.

En 1971. J PEBLER et K. DEHNICK [71e] obtiennent également le sel de Fe(III) par action du dichlorodioxophosphate de fer (III) sur le trifluorure d'arsenic.

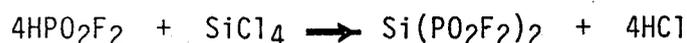


La réaction se fait à 250°C.

En 1975 GARD et Col [75d] ont obtenu le difluorodioxophosphate de chrome (III) par action d'un excès d'oxyde de difluorure de phosphoryl sur l'anhydride chromique



En 1978 E. THILO [78d] a proposé une deuxième méthode de préparation du difluorodioxophosphate de silicium. Il fait réagir l'acide HPO_2F_2 sur le tétrachlorure de silicium

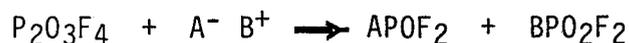


L'addition de l'anhydride $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ favorise cette réaction.

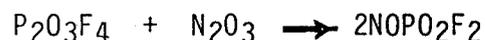
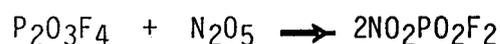
En 1979 ADDOU a proposé une nouvelle méthode de préparation des difluorodioxophosphates alcalins



en se basant sur le mécanisme donné par ROESKY [67d].



Il a synthétisé par ailleurs les difluorodioxophosphates de nitryle et de nitrosyle [79c] selon :



En 1980 AIFI SHIHADA et Col [80d] utilise HPO_2F_2 pour préparer le sel d'aluminium et de gallium et mentionne le sel de zinc solvaté avec deux molécules d'acide.

Enfin ADDOU [80c] [81a] a synthétisé $\text{IO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$, $\text{IO}_3\text{PO}_2\text{F}_2$ et $\text{VO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ par action de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ successivement sur HIO_3 , HIO_5 et V_2O_5 .

Nous remarquons que peu d'auteurs ont utilisé l'acide difluorodioxophosphorique ou son anhydride pour préparer leurs composés ; bien que cet acide soit commercialisé sous forme d'hydrate. En effet il est très difficile d'obtenir ce dernier à l'état pur exempt d'eau résiduelle, $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, HF-PF_5 et $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ [71c].

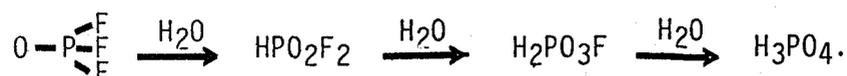
CHAPITRE VI

MISE AU POINT D'UNE NOUVELLE
METHODE DE SYNTHESE DE HPO_2F_2

MISE AU POINT D'UNE NOUVELLE METHODE
DE PRPARATION DE HPO₂F₂.

a) Données bibliographiques

C'est en 1929 que LANGE [29a] suppose pour la première fois la formation de l'acide difluorodioxophosphorique lors de l'hydrolyse de POF₃ selon la suite réactionnelle.



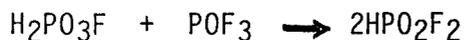
TARBUTTON [41b] en préparant POF₃ selon :



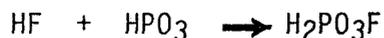
mentionne la présence de HPO₂F₂ explicable par une hydrolyse partielle de POF₃ selon :



Ce n'est qu'en 1950 que LANGE [50a] a préparé HPO₂F₂ avec un bon rendement selon la réaction



mais ceci nécessite au départ la synthèse de l'acide monofluorotrioxophosphorique qui peut être obtenu par action de HF sur HPO₃



Pour la préparation de POF₃, il reprend en l'améliorant, la méthode de TARBUTTON [41b]. J.R. VAN-WAZER et al [59c] ont préparé HPO₂F₂ selon



C'est cette dernière méthode qui est utilisée industriellement. L'acide commercial est un hydrate difficile à purifier.

- Indiquons pour mémoire la méthode de purification proposé par D.D. DESMARTEAU et al [71c]. Elle consiste dans un premier temps à déshydrater l'acide par P₄O₁₀ puis à isoler l'acide pur par distillation sous pression

réduite (le mélange étant toujours maintenu à 0°C). L'acide difluorodioxophosphorique est recueilli dans un piège à -78°C et les impuretés plus volatiles dans un autre piège à la température de l'azote liquide.

Si la température n'est pas rigoureusement contrôlée, HPO_2F_2 formé est à son tour deshydraté pour donner $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ qui, très réactif, réagit sur P_4O_{10} . Nous avons ainsi constaté que malgré toutes les précautions expérimentales prises il est impossible d'obtenir des rendements corrects. Grâce à une étude comparative en R.M.N. entre l'acide commercial et le produit purifié, nous pouvons expliquer qu'il est impossible d'utiliser directement l'acide commercial pour la synthèse des difluorodioxophosphates.

b) Etude R.M.N.

Le spectre R.M.N. du ^{19}F de HPO_2F_2 pur (fig.VI₁) montre en effet un doublet avec $\delta_{^{19}\text{F}} = -88,3\text{ppm}$ (CCl_3F comme référence) et un couplage $J_{\text{F-p}} = 979\text{ Hz}$ - (OLAH et al |72c| donne $\delta_{^{19}\text{F}} = -87,2\text{ppm}$ et un couplage $J_{\text{F-p}} = 983\text{ Hz}$). Par contre le spectre de l'acide commercial (Fig.VI₁) montre l'absence totale de cet acide à l'état libre, ces résultats sont confirmés par la R.M.N. du ^{31}P (Fig.VI₁). La disparité des spectres R.M.N. s'explique difficilement par la présence d'un hydrate pour l'acide commercial. Pour le vérifier, nous avons tenté d'isoler cet hydrate à l'état pur (mettre en évidence la formation d'ion hydroxinium). Malheureusement l'acide HPO_2F_2 s'hydrolyse partiellement en libérant HF. Pour savoir si une combinaison eau- HPO_2F_2 pouvant néanmoins exister, nous avons réalisé l'expérience suivante Après avoir refroidi HPO_2F_2 pur jusqu'à son point de solidification nous avons ajouté la quantité d'eau nécessaire, préalablement refroidi à 0°C, pour aboutir à la formule $2\text{HPO}_2\text{F}_2, \text{H}_2\text{O}$. Le mélange est ramené en suite à température ambiante et nous avons réalisé le spectre R.M.N. du ^{31}P et ^{19}F (Fig.VI₂). Nous constatons que nous avons bien une hydrolyse partielle. La formation de $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ est caractérisé par un doublet avec un $\delta_{^{31}\text{P}} = -7,6\text{ppm}$ (ce déplacement chimique est par rapport à une solution de H_3PO_4 à 85% comme référence externe) et un couplage $J_{\text{p-f}} = 952\text{ Hz}$. Le triplet avec $\delta_{^{31}\text{P}} = -20,6\text{ppm}$ et un couplage $J_{\text{p-f}} = 980\text{ Hz}$ est caractéristique de HPO_2F_2 .

Ce résultat est confirmé par R.M.N. du ^{19}F (Fig.VI₂) ou nous avons pour $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ un déplacement chimique $\delta_{^{19}\text{F}} = -77,2\text{ppm}$ et un couplage $J_{\text{F-P}} = 950\text{ Hz}$ et pour HPO_2F_2 un déplacement chimique $\delta_{^{19}\text{F}} = -86,9\text{ppm}$ et un couplage $J_{\text{F-P}} = 976\text{ Hz}$. Ces résultats montrent bien que le produit commercial correspond à un mélange plus ou moins stœchiométrique $\text{P}_2\text{O}_5\text{-4HF}$ et que l'acide HPO_2F_2 n'y existe pas. (Nous pouvons rapprocher ces résultats de ceux de la synthèse de $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{F}$ décrite au chapitre III.)

c) Mise au point d'une méthode originale.

Parmi les méthodes possibles de préparation de HPO_2F_2 nous pouvons retenir :

- Coupure des liaisons P-O-P par des fluorures [59c] (P_4O_{10} , polyphosphates)



- Hydrolyse de composés phosphorés davantage fluorés (POF_3) [29a].



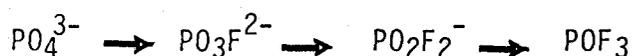
- Fluoration directe d'ion orthophosphatés (PO_4^{3-}) [47a]



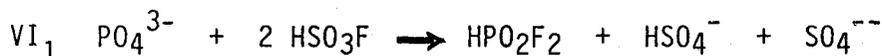
Les deux premières semblent peu aisées si l'on tient compte des données bibliographiques, nous nous sommes proposés d'exploiter cette dernière méthode.

Pour fluorer les dérivés de PO_4^{3-} , nous avons retenu l'acide fluorosulfurique connu pour son pouvoir fluorant en milieu acide. En effet, dans un travail concernant l'étude de la protonation de phosphate dans le solvant HSO_3F , OLAH avait montré la formation de $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ et POF_3 [72c] montrant ainsi le rôle fluorant prépondérant de l'acide fluorosulfurique vis-à-vis des phosphates protonés. Cette réaction se produit même en présence de P_4O_{10} , excellent deshydratant, et conduit à des composés oxyfluorés du phosphore et non à l'anhydride $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_5$ [55a]. HSO_3F est aussi connu comme agent fluorant pour beaucoup de substrats à température ambiante [65d].

Nous avons repris les travaux d'OLAH [72c] [71d] sur la fluoration des phosphates et nous avons confirmé leurs résultats par R.M.N.. Après passage par l'ion $P(OH)_4^+$ caractérisé par un déplacement chimique $\delta_{31P}=2,3\text{ppm}$ la fluoration conduit à température inférieure à 0°C à la formation de H_2PO_3F caractérisé par un doublet (RMN 31P) avec un déplacement chimique $\delta_{31P}= -7\text{ppm}$ et un couplage $J_{P-F} = 986\text{ Hz}$ (fig. VI₃). Nous avons aussi un pic ($\delta_{31P} = -13,8\text{ppm}$) que nous attribuons à $H_4P_3O_9^+$ - OLAH le mentionne avec $\delta_{31P} = -14\text{ppm}$. A température plus élevée, une réaction fortement exothermique entraîne la formation de POF_3 mise en évidence, par spectroscopie infrarouge et analyse chimique de la phase gazeuse. Nous n'avons pas observé, tout comme OLAH et ses collaborateurs, la formation de HPO_2F_2 dans ce solvant. Il semble donc que l'excès de HSO_3F solvant entraîne aux températures supérieures à 0°C , une fluoration maximale de l'ion PO_4^{3-} . IL est pourtant logique que la passage de l'espèce fluoré H_2PO_3F à l'espèce POF_3 ait comme intermédiaire, dans ces milieux acides, l'espèce HPO_2F_2 pour respecter la séquence suivante au cours des réactions de fluoration :



Pour tenter d'isoler HPO_2F_2 , nous avons été amené à jouer sur la stoechiométrie phosphore-fluor pour obtenir cet acide selon la réaction :



Compte tenu de la nécessité d'opérer en milieu acide pour passer par l'intermédiaire $P(OH)_4^+$ nous sommes partis d'hydrogénophosphate de potassium. Aussi nous avons obtenu la réaction :



Une manipulation est réalisée comme suit : on part de quantités stoechiométriques selon la réaction VI₂. L'acide fluorosulfurique est refroidi à la température proche de sa solidification et on y ajoute par petites quantités l'hydrogénophosphate de potassium, avec une agitation intermittante. Dès que le mélange est terminé on l'amène à la température ambiante puis on distille HPO_2F_2 sous pression réduite ; on obtient un rendement de l'ordre de 80-90%. L'analyse chimique, le spectre infrarouge (Fig.VI₄) et R.M.N. (Fig.VI₅) montrent que nous avons un produit pur.

Ce résultat, en dehors de l'avantage préparative évident, montre que la fluoration des phosphates passe bien par l'étape $PO_2F_2^-$.

Nous avons vérifié par d'autres expériences le passage successif par trois fluorations et cela en fonction du rapport fluor-phosphore. Dans une série de manipulation, nous avons remarqué que tant que le rapport $\text{HSO}_3\text{F}/\text{PO}_4^{3-}$ n'est pas supérieur à 1, nous ne pouvons isoler HPO_2F_2 par distillation (nous rappelons que $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ ne distille ni à pression atmosphérique ni à pression réduite [58a]). Pour ce même rapport supérieur à 2 nous obtenons un mélange de HPO_2F_2 et POF_3 . Ce dernier devenant de plus en plus prépondérant lorsque le rapport tend vers 3. Ceci montre la nécessité du respect de la stœchiométrie pour la réaction V₂. Lorsqu'on désire un bon rendement pour la synthèse de HPO_2F_2 . (Nous signalons aussi que c'est une excellente méthode de préparation de POF_3 , méthode beaucoup plus simple que ceux décrites dans la bibliographie, bien que contenant néanmoins un peu de SiF_4 provenant d'une légère attaque de réacteur en verre).

La succession $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{PO}_3\text{F}^{2-} \rightarrow \text{PO}_2\text{F}_2^-$ lors des réactions de fluoration est bien confirmé par la manipulation suivante : un mélange équimoléculaire de l'acide commercial $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ (Alfa-Product) et de HSO_3F conduit avec un bon rendement à la formation de HPO_2F_2 récupérable par distillation.

d) Mécanisme de la fluoration

Pour expliquer la fluoration des espèces protonées nous proposons le mécanisme réactionnel suivant :

Dissous dans l'acide fluorosulfurique, l'acide monofluorotrioxophosphate est fortement protoné ($(\text{OH})_3\text{PF}^+$), l'acide difluorodioxophosphate beaucoup moins $((\text{OH})_2\text{PF}_2)^+$ et le trifluorure de phosphoryl pas du tout [72a]. Si nous considérons les études structurales concernant les fluorosulfates [77a] et fluorophosphates [80a], ces protonations ne peuvent que diminuer le taux de liaison ($p \rightarrow d$) π existant entre l'atome central et les coordinats oxygénés ou fluorés [61b] [76b]. En considérant que les réactions de fluoration [71d] des espèces phosphorées se font par un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ grâce à la présence 3d disponibles du phosphore, cette fluoration se fera donc d'autant mieux que le taux de rétrodonation entre le phosphore et les coordinats sera faible, ce qui est le cas des espèces protonées. Ceci explique qu'en milieu acide la fluoration se poursuit jusqu'à la formation de POF_3 . Pour synthétiser HPO_2F_2 il est donc nécessaire de ne pas protoner cet acide. Ceci est confirmé

par le fait que si nous partons, ainsi que nous l'avons vérifié, de l'acide orthophosphorique anhydre, nous obtenons essentiellement POF_3 , ce qui ne peut être expliqué que par la protonation de HPO_2F_2 dans ce milieu acide [76b]. Alors que la synthèse à partir de KH_2PO_4 conduit à un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KHSO}_4$ donnant une acidité plus faible du milieu ou HPO_2F_2 n'est pas protoné.

e) Application a la préparation de HPO_2F_2 .

Une première possibilité est de prendre directement la procédure décrite précédemment pour obtenir des quantités d'acide difluorodioxo-phosphorique conséquentes (100 à 200 ml). Ceci nécessite néanmoins l'utilisation d'acide fluorosulfurique en quantité notable ce qui n'est pas aisé à obtenir bien que cet acide soit commercialisé. Avant chaque utilisation il est nécessaire de le distiller deux fois étant donné que cet acide s'hydrolyse assez facilement.

L'autre possibilité c'est que partant du principe que l'acide fluorosulfurique peut être obtenu selon la réaction de MEYER et SCHRAMM [32a]



Il est possible de réaliser directement la synthèse de HPO_2F_2 dans ce milieu réactionnel. En effet, le mélange $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ n'interfère pas avec les espèces phosphorés ainsi que nous l'avons vérifié. En ajoutant le dihydrogénophosphate de potassium au mélange résultant de la réaction VI_3 nous obtenons, par distillation sous pression réduite, HPO_2F_2 avec un rendement de 90% vis-à-vis du phosphore si le rapport $\text{PO}_4^{3-}/\text{KHF}_2$ est proche de 1. Une préparation de cet acide peut donc être menée ainsi à la quantité requise d'oléum sulfurique (équation VI_3) refroidi à la limite de la solidification on ajoute lentement le bifluorure acide de potassium. La réaction de synthèse de HSO_3F terminée, on additionne par petites portions le dihydrogénophosphate de potassium. Une distillation suffit alors pour obtenir HPO_2F_2 avec un excellent rendement.

f) Décomposition thermique de HPO_2F_2 :

Préparation de $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$

L'acide difluorodioxophosphorique est très stable à l'abri de l'humidité. Il ne se décompose qu'à partir de 100°C [68b] pour donner :



Cette réaction pouvant être une bonne méthode de préparation de l'acide monofluorotrioxophosphorique puisque POF_3 gazeux formé est facilement éliminable. Nous avons étudié plus en détail cette décomposition thermique.

Nous avons choisi de suivre l'évolution de cette réaction par R.M.N. En effet, l'acide difluorodioxophosphorique est caractérisé par un triplet (R.M.N. ^{31}P) avec un déplacement chimique $\delta = -22,3\text{ppm}$ et un couplage $J_{\text{P-F}}$ de 980 Hz par contre $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ est caractérisé par un doublet avec $\delta = -7\text{ppm}$ et un couplage $J_{\text{P-F}} = 937\text{ Hz}$ [68i], ceci nous permet donc de les distinguer.

Nous avons bien entendu caractérisé la formation de POF_3 après analyse chimique, après l'avoir piégé et hydrolysé. Le spectre infra-rouge étant en accord avec la formation de POF_3 seul.

La figure VI₆ montre l'évolution de la réaction de décomposition de HPO_2F_2 en tube scellé. POF_3 étant piégé à basse température. Le spectre n° 1 montre l'acide HPO_2F_2 pur avant chauffage. Nous avons bien le triplet caractéristique de cet acide ($\delta = -21,9\text{ppm}$, $J_{\text{P-F}} = 978\text{ Hz}$). Nous avons chauffé cet acide graduellement sans dépasser 130°C pour éviter un début de dégradation de $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ qui se décomposerait à partir de 180°C d'après LANGE et al [47a].

Le spectre n° 2 montre l'apparition de $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ ($\delta = -8\text{ppm}$ $J_{\text{P-F}}$ de 962 Hz) dès 3 heures de chauffage. Le spectre n° 3 confirme, qu'après un chauffage plus long, $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ devient le composé prépondérant. Par contre, nous avons remarqué l'apparition d'un singulet à $\delta = 1,1\text{ ppm}$ attribuable à la formation de H_3PO_4 pouvant certainement provenir d'une légère décomposition de $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ selon



Nous avons remarqué que nous n'avons jamais pu avoir $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ pur par chauffage seul. Il est difficile de dépasser le stade d'un mélange contenant au mieux 95% $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ et 5% HPO_2F_2 résiduel (cette proportion se stabilise à partir de 48 heures de chauffage. Pour éviter de chauffer trop longtemps, ce qui ne peut qu'augmenter la quantité de H_3PO_4 provenant de la décomposition de $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, nous avons donc préféré éliminer HPO_2F_2 restant par distillation sous pression réduite (nous rappelons que $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ à une tension de vapeur extrêmement faible).

Le rendement pratique est de l'ordre de 70-80% par rapport à l'acide du départ. Le seul inconvénient de cette méthode est la perte conséquente en produit oxyfluoré du phosphore, par contre nous obtenons un acide pur à mieux que 95%.

Remarque

Lors de la préparation de HPO_2F_2 , nous avons insisté sur le fait qu'il est nécessaire de contrôler la température lors de l'addition de KH_2PO_4 sur HSO_3F et pendant la distillation de HPO_2F_2 pour avoir un bon rendement de ce dernier. Nous avons vu que l'élévation de cette température abaisse le rendement, ceci peut être donc expliqué par une décomposition partielle de HPO_2F_2 en POF_3 et $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$. Bien entendu l'acide $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ est commercialisé par Alfa-Product. Cet acide obtenu par action de HF sur P_2O_5 est un liquide visqueux malheureusement très impur (voir spectre RMN figure VI7). Comme on ne connaît pas de méthode permettant de le purifier, notre préparation est donc une élégante méthode d'obtention de l'acide $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ pur.

Quelques propriétés de $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$

Lorsque nous dosons les acidités d'une solution aqueuse de $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ par potentiométrie, nous obtenons des courbes reproductibles. Il apparaît deux acidités par mole d'acide correspondant à une acidité forte et une faible. Nous rappelons que selon [77c] l'ion FPO_3^- est très stable dans l'eau ; donc ces deux acidités sont attribuables au seul acide HPO_3F . Le tableau des pK_A des composés de l'ion PO_4^{3-} peut être représenté ainsi:

	PK_{A_1}	PK_{A_2}	PK_{A_3}
H_3PO_4	2,2	7,2	12,3
H_2PO_3F	F	~ 5	-
HPO_2F	F	-	-

Nous voyons que la présence du fluor favorise l'augmentation de l'acidité de ces composés. Ceci est logique si l'on considère que le fluor augmente le taux de rétrodonation par liaison ($P \rightarrow d$) π et ceci essentiellement au dépend des oxygènes. La densité électronique de ces derniers diminue et nous avons un amenuisement de la force des liaisons dans le groupement O-H, ce qui renforce l'acidité.

Nous avons réalisé l'étude spectroscopique de cet acide en Raman. Nous avons noté une très forte fluorescence bien que l'acide H_2PO_3F ait été préparé dans des appareils scellés sans présence de graisse. Le tableau VI₁ donne quelques valeurs que nous avons néanmoins relevé, en comparaison avec celle obtenu pour HPO_2F_2 .

Ces données spectroscopiques sont bien en accord avec la variation structurale lorsque l'on passe de PO_3F^{--} à $PO_2F_2^-$, soit une contraction, ceci est caractérisé par une augmentation des fréquences d'élongation symétrique PO et PF correspondantes.

Le spectre infra-rouge est également difficilement exploitable. On y note une bande très large 3600 à 2000 cm^{-1} montrant que cet acide présente des liaisons hydrogènes importantes. Ceci est donc à rapprocher du spectre R.M.N. (figure VI₆) pour lequel nous avons noté la présence de bande très large pour H_2PO_3F .

L'ensemble de ces remarques nous laisse conclure à l'existence de chaînes $(HPO_3F)_n$ ce qui avait déjà été proposé par CHACKALACKAL [66e].

g) PREPARATION DU FLUORURE DE PYROPHOSPHORYLE $P_2O_3F_4$

Nous avons utilisé la préparation proposé par ROBINSON |62e| qui consiste en une deshydratation de HPO_2F_2 sur P_4O_{10} étant donné que nous venons de présenter une méthode de préparation aisé de cet acide. L'acide difluorodioxophosphorique est refroidi avant que l'on y ajoute la quantité nécessaire de P_4O_{10} pour éviter l'échauffement, étant donné que la réaction de deshydratation est très exothermique. Le mélange est maintenu à température ambiante pendant au moins 12 heures, avant de recueillir $P_2O_3F_4$ par distillation à pression atmosphérique et à l'abri de l'humidité. En raison de sa dégradation rapide par hydrolyse à l'air, sa manipulation est très délicate. Son hydrolyse provoque la rupture du pont P-O-P et conduit à la formation de l'acide difluorodioxophosphorique. Il s'agit donc de la réaction inverse de sa préparation, ce qui nous permet d'écrire :



Cette propriété est très intéressante dans la mesure où PAYEN |75c| a pu préparer ainsi l'acide difluorodioxophosphorique deutéré.

CHAPITRE VII

**ETUDE METHODOLOGIQUE DE LA
SYNTHESE DES
DIFLUORODIOXOPHOSPHATES**

ETUDE METHODOLOGIQUE DE LA SYNTHESE DES DIFLUORODIOXOPHOSPHATES

Nous avons vu dans le chapitre précédent la disparité qui caractérise la préparation des difluorodioxophosphates. Ceux-ci, lorsqu'ils sont obtenus par réaction de double décomposition, cristallisent avec le solvant souvent difficile, voire impossible, à éliminer sans dégradation de l'anion PO_2F_2^- . Par ailleurs, en dehors des travaux d'ADDOU [81a] faits dans notre laboratoire, rares sont les synthèses faisant appel à l'acide HPO_2F_2 ou son anhydride.

Comme nous avons mis au point un nouveau procédé simple permettant d'obtenir en quantité suffisante cet acide dans des conditions peu onéreuses, nous nous sommes proposés d'étudier de façon systématique toutes les synthèses des difluorodioxophosphates à partir de cet acide ou de son anhydride. La finalité de cette étude est de pouvoir obtenir à volonté n'importe quel sel métallique ou non, solvaté ou non, en évitant de perdre si possible du fluor et du phosphore dans des sous produits non recyclables. Nous verrons d'ailleurs dans la suite de ce chapitre que le choix de la méthode de la synthèse dépend de la nature du cation. Rappelons que l'acide HPO_2F_2 n'est pas un acide très fort ; son pK_A étant proche de celui de l'acide nitrique [81a] et que l'anhydride $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ est un agent deshydratant énergétique. Les données bibliographiques rappelées précédemment montrent que l'anhydride $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ est un composé très réactif. Il est possible d'expliquer sa réactivité à partir de sa structure.

A Préparation à partir de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$

1 - Rappel de la structure de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$

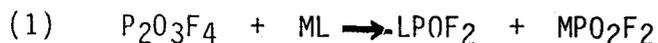
J. DURAND a montré, à partir de détermination structurale par R.X. [77c] que la condensation de deux tétraèdres oxyfluorés du phosphore V à le même effet sur la densité électronique des atomes P, O, F et la liaison P-O-P que le remplacement d'un oxygène ponté par un atome de fluor. Ainsi, pour les quatre composés POF_3 , $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$, HPO_2F_2 et PO_2F_2^- , nous voyons que la contraction de la liaison P-O diminue suivant cet ordre. La théorie de CRUICKSHANK [61b] exposé précédemment permet de

l'expliquer. Le fort pouvoir polarisant exalte la liaison $(p \rightarrow d)\pi$ entre oxygène et phosphore, ce qui augmente la multiplicité de cette liaison (le fluor étant peu rétrodonant). Ceci explique l'extrême contraction des liaisons P-O libre dans la molécule POF_3 . Lorsqu'on passe au difluorodioxophosphate, le nombre de fluor diminue, le taux de contraction s'affaiblira et cet effet se répartira sur les deux oxygène. Dans le cas de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$, l'oxygène ponté ne dispose plus que de deux doublets libres. Ces deux derniers ne peuvent se coupler avec les orbitales d libres du phosphore que s'ils répartissent la double liaison sur les deux phosphores. Cet oxygène ponté ne participera donc que très faiblement à une liaison $(p \rightarrow d)\pi$ et le seul oxygène libre participera au maximum à l'effet contractant induit uniquement par deux fluors. Ces deux atomes vont participer eux-mêmes au phénomène de rétrodonation de manière plus importante puisque cet effet n'est plus partagé entre trois atomes de fluor comme dans POF_3 .

La réactivité chimique de ces composés dépend de l'énergie de ces molécules ou ions, elle-même reliée aux différents ordres des liaisons. La liaison P-O-P va être le foyer de l'attaque, étant donné que la rupture de ce pont va être aisée, d'où une très grande réactivité. Nous rapprochons ce résultat de la grande réactivité de P_4O_{10} ou nous retrouvons des ponts P-O-P et des fréquences des vibrations symétriques des liaisons P-O libre pratiquement identiques [81a]. Compte-tenu de cette facilité de rupture de pont P-O-P dans $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$, nous proposons des méthodes de synthèse pour les difluorodioxophosphates.

2 - Méthodes de Préparation

Peu de références bibliographiques [67b] [81a] mentionnent l'utilisation de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ comme réactant. ROESKY [67b] le fait réagir sur des composés ML pour la synthèse des composés de formule LPO_2F_2 selon

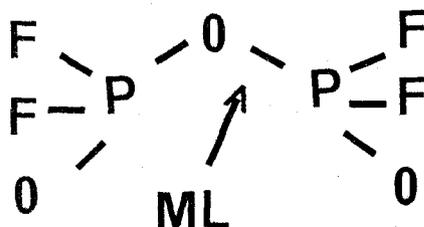


avec $\text{L}=\text{F}^-$, Cl^- , NCO^- , OH^- .

Il obtient comme sous produits des difluorodioxophosphates. En prenant $\text{L}=\text{F}^-$ ADDOU [81a] a synthétisé les difluorodioxophosphates alcalins avec formation de POF_3 comme sous produits. L'avantage de cette méthode est l'obtention de

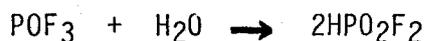
sel pur étant donné que l'élimination de POF_3 est aisée (sa température d'ébullition est égale à 72°C).

Si nous examinons le mécanisme réactionnel de l'équation (1) nous pouvons le représenter schématiquement ainsi



L'ion L^- va certainement attaquer la liaison P-O-P en donnant un phosphore pentavalent à durée de vie très courte. La restructuration moléculaire se fera au dépend de la liaison de plus faible énergie et conduira alors à la rupture du pont P-O-P rétablissant l'atome de phosphore dans son environnement tétraédrique originel. Nous avons formation des composés LPOF_2 et MPO_2F_2 . Les difluorodioxophosphates de nitryle et nitrosyle [81a] ont été synthétisés, selon ce schéma réactionnel, respectivement par action de N_2O_5 et N_2O_3 sur $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$, confirmant par la même occasion la coupure aisée du pont P-O-P par les ions NO_3^- et NO_2^- .

Dans le cas où $\text{L}=\text{F}^-$, nous avons une perte de 50% en composés oxyfluorés du phosphore sous la forme de POF_3 , très difficilement recyclable, bien que LANGE [47a] propose la réaction d'hydrolyse suivante

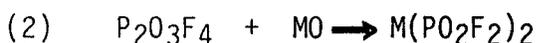


Par contre l'action de N_2O_5 et N_2O_3 sur $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ donne les difluorodioxophosphates, quantitativement, sans perte de phosphore et de fluor.

Pour notre part, et dans un but de généralisation, nous avons repris la méthode de ROESKY avec $\text{L}=\text{O}^{--}$, ce dernier provenant d'oxydes ou d'anions oxygénés. Nous considérons ces composés comme des donneurs de O^{--} bien que dans le domaine de température exploré l'entité O^- n'existe pas réellement à l'état libre. Nous décrivons ci-après les différentes méthodes de préparation permettant l'obtention d'une grande majorité de difluorodioxophosphates à partir de réaction faisant intervenir des oxobases.

a) Les oxydes

Pour les oxydes, nous avons l'équation



Une préparation peut être menée, pour les oxydes dont la cinétique de réaction est lente (HgO, CdO etc...), de la manière suivante :

Sur la quantité requise en MO, nous distillons le volume en $P_2O_3F_4$ nécessaire à la réaction. Une agitation mécanique est obligatoire pour éviter les effets d'enrobage. Le temps de contact est bien entendu, plus ou moins long selon la nature du cation, et il est parfois nécessaire de chauffer jusque 60-70°C le mélange réactionnel pour accélérer la vitesse de réaction. Le tableau VII₁ résume nos résultats d'analyse pour les différents sels que nous avons obtenu par cette méthode.

Pour les réactions plus rapides et dans ce cas très exothermiques, tel que l'action de $P_2O_3F_4$ sur MgO et ZnO par exemple, nous avons retenu le mode opératoire suivant : après avoir refroidi l'anhydride à la limite de la solidification soit 0°C, il est nécessaire d'ajouter par petites quantités l'oxyde sous agitation. (Le mode opératoire est précisé en annexe). Pour ces deux modes opératoires, il faut travailler avec un excès de $P_2O_3F_4$ pour deux raisons. Premièrement, l'anhydride servant de deshydratant, élimine les traces d'humidité pouvant être présentes dans le réacteur, deuxièmement, cet excès en phase liquide permet une meilleure homogénéisation du milieu réactionnel. Bien entendu, nous avons vérifié que HPO_2F_2 susceptible de se former n'interfère pas avec les sels obtenus.

Tous les oxydes ne réagissent malheureusement pas avec $P_2O_3F_4$. Citons par exemple les cas de NiO, CuO et I₂O₅, inertes vis-à-vis de l'anhydride même avec des conditions opératoires extrêmes en temps de contact et en température.

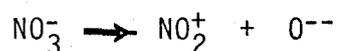
Il est très difficile d'avancer une explication de l'inertie de ces derniers oxydes. Mais, en considérant les études d'oxoacidité de ces oxydes donneurs de O⁻ dans différents milieux fondus, nous retrouvons une certaine analogie [63c]. Ceci est flagrant avec la solubilité des oxydes dans la cryolite fondu [63c]. Nous constatons que les oxydes réagissant avec $P_2O_3F_4$, y sont plus solubles que les autres. Mais, il est néanmoins très difficile de faire une

corrélation aisée étant donné que nous sommes en présence de deux milieux très différents. Par contre nous pouvons proposer une échelle de réactivité de ces oxydes dans le solvant $P_2O_3F_4$, basée sur la vitesse de leur réaction avec l'anhydride $P_2O_3F_4$ (Fig.VII₁).

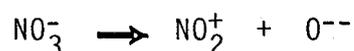
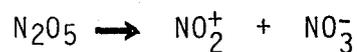
Cette méthode de préparation est intéressante dans la mesure où nous n'avons plus de perte de phosphore et de fluor. Malheureusement elle ne nous permet pas d'obtenir tous les difluorodioxophosphates. Pour palier à cet inconvénient nous avons fait réagir l'oxoacide $P_2O_3F_4$ sur des oxobases telles que les ions NO_3^- et CO_3^{--} , plus fortes que les oxydes.

b) Les nitrates

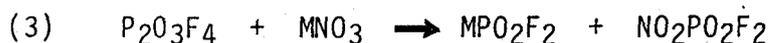
Pour les nitrates nous avons la possibilité d'une dissociation suivant :



Ceci peut expliquer la formation de $NO_2PO_2F_2$ si nous considérons que N_2O_5 se comporte comme un nitrate de nitryle.



Ce qui permet d'avoir une réaction quantitative entre $P_2O_3F_4$ et N_2O_5 . Pour généraliser cette méthode nous avons fait réagir sur $P_2O_3F_4$ différents nitrates selon :



Le tableau VII₂ résume les analyses chimiques concernant les produits obtenus selon cette réaction.

Remarques

1- La réaction avec les nitrates fournit le difluorodioxophosphate de nitryle comme sous produit. Ce dernier est facilement éliminable du milieu réactionnel puisque se sublimant à partir de 80°C. Ce sel s'hydrolyse facilement



l'acide nitrique formé réagissant à son tour sur $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ pour donner N_2O_5 et HPO_2F_2 [81a].



soit globalement



d'où une récupération de l'acide difluorodioxophosphate après élimination des oléums nitriques.

2- Une des méthodes habituellement utilisée pour la préparation d'un sel de nitryle consiste en l'action de l'acide correspondant sur l'anhydride nitrique à l'état solide ou en solution [75a]. N_2O_5 se comporte alors en tant que nitrate de nitryle



Cette réaction est d'autant plus aisée que l'acide HA est plus fort que l'acide nitrique.

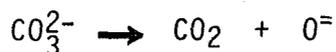
L'action de HPO_2F_2 sur N_2O_5 n'a pas donné lieu à la formation de $\text{NO}_2\text{PO}_2\text{F}_2$ [81a] montrant ainsi que HPO_2F_2 est un acide plus faible que HNO_3 . La présence de HPO_2F_2 dans le milieu réactionnel ne doit donc pas gêner le déroulement de la réaction (3). Ceci nous permet l'utilisation directe des nitrates commerciaux, ces derniers étant en majorité hydratés. Il suffit donc de travailler avec un excès de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ pour deshydrater les nitrates avant de réagir avec eux.

3- L'utilisation des nitrates au lieu des oxydes permet d'obtenir un nombre plus grand de difluorodioxophosphates dont certains sont solvatés par l'acide difluorodioxophosphorique.

En résumé, cette méthode permet d'obtenir un bon nombre de difluorodioxophosphates avec un minimum de perte en composés oxyfluorés du phosphore compte tenu de la méthode de récupération de ces produits sous forme d'acide HPO_2F_2 .

c) Les carbonates

CO_3^{2-} est un donneur fort de O^{--} en milieu fondu



Une seule référence bibliographique signale les carbonates comme source de difluorodioxophosphates. En effet SCHACK et al [80b] prépare le sel de césium par action de l'acide HPO_2F_2 sur le carbonate de césium.



Ils mentionnent un produit spectroscopiquement pur. Or la réaction produit de l'eau difficilement éliminable du sel de césium. Nous avons repris leur manipulation avec un acide pur et nous avons eu un produit déliquescent dont il nous a été impossible d'extraire CsPO_2F_2 anhydre même en évaporant l'eau sous pression réduite à 100°C . Pour expliquer cette différence, nous avons supposé que ces auteurs qui avaient purifié l'acide commercial selon la méthode de D.D. DESMARTEAU [71b] utilisant P_4O_{10} , avaient obtenu suffisamment de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ en plus de HPO_2F_2 pour éliminer cette eau. En effet, la même manipulation faite avec un acide contenant la quantité requise de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ pour éliminer l'eau formée conduit à un difluorodioxophosphate de césium pur et anhydre. Il est nécessaire donc de travailler avec un mélange $\text{HPO}_2\text{F}_2 - \text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$. L'anhydride joue le rôle de deshydratant et de générateur d'acide difluorophosphorique.

L'action du mélange acide-anhydride sur les carbonates nous a permis non seulement de synthétiser tous les difluorodioxophosphates déjà préparés à partir des oxydes ou des nitrates, mais également d'autres sels impossibles à obtenir à partir de ces deux composés, tel que le difluorodioxophosphate de manganèse.

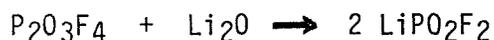
Remarque

Cette méthode nous a permis d'obtenir de nombreux difluorodioxophosphates sans perte de phosphore et de fluor étant donné que nous avons la formation de HPO_2F_2 comme sous produit. Ce dernier est en effet facilement récupérable par distillation sous pression réduite.

Comme nous partons des carbonates du commerce pour nos synthèses, nous avons remarqué que ces derniers contiennent des quantités non négligeables d'oxyde et surtout d'hydroxyde. Ceci nous a amené à étudier plus en détail l'action de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ sur ces hydroxydes.

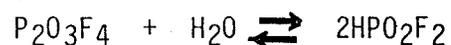
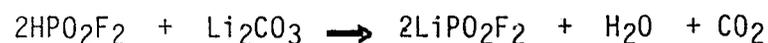
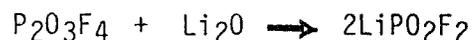
d) Les hydroxydes

Nous reprenons l'exemple de la préparation du difluorodioxophosphate de lithium selon :



Nous obtenons un produit pur bien que l'oxyde du commerce contient de l'hydroxyde et du carbonate. Nous venons de voir que les carbonates réagissent pour donner les difluorodioxophosphates correspondants. Nous ne pouvons expliquer l'obtention d'un produit pur que par le fait que $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ doit réagir sur les hydroxydes pour donner le difluorodioxophosphate correspondant.

Nous pouvons écrire la suite des réactions dans le cas du lithium :



Pour confirmer l'action de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ sur les hydroxydes, nous l'avons fait réagir sur la soude et la potasse commerciaux et nous avons obtenu les sels correspondants sans impuretés.

B Préparation à partir de HPO_2F_2

L'action de HPO_2F_2 sur les chlorures où les carbonates doit aboutir à la formation des difluorodioxophosphates correspondants par réaction de déplacement d'acide.

Dans le cas des carbonates, nous avons vu que la formation d'eau, compte tenu de l'instabilité de l'acide carbonique, rend difficile l'obtention de produits non hydratés. Il est possible de parer à ce problème en utilisant un mélange d'acide et d'anhydride ainsi que nous l'avons vu précédemment.

Pour les chlorures, REEDS et al [69e] utilisent l'action de HPO_2F_2 préalablement purifié sur les sels métalliques (Alcalins) maintenus à la température de l'azote liquide. Quand la quantité d'acide en excès est transférée sur ces sels par distillation, ils laissent le mélange se réchauffer jusqu'à la température ambiante, puis ils chauffent le réacteur au bec bunsen pour éliminer HCl (!). Cette méthode conduit, selon notre expérimentation, à des sels impurs, solvatés en partie par HPO_2F_2 difficiles à éliminer totalement.

Pour les alcalins, nous avons vu précédemment qu'il est plus avantageux de préparer leurs sels à partir des carbonates ou des hydroxydes.

Nous avons étudié l'action de HPO_2F_2 sur le chlorure ferreux et ferrique afin de préparer les difluorodioxophosphates correspondants. Pour Fe (+II) nous avons obtenu un sel solvaté par trois molécules d'acide ; par contre, le sel ferrique est non solvaté. Nous avons vu que les difluorodioxophosphates de nickel (II) et de cobalt (II), solvatés respectivement par deux et trois molécules d'acide, sont obtenus par action de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ sur les nitrates. Nous avons voulu voir si l'action de HPO_2F_2 sur les chlorures aboutie aux difluorodioxophosphates non solvatés. Les analyses chimiques montrent que nous obtenons les mêmes composés que dans le cas des nitrates.

L'action de HPO_2F_2 sur ZnCl_2 donne le sel de zinc solvaté par deux molécules de HPO_2F_2 . Ce résultat a été mentionné par SHIHADA et al [80d]. Par contre l'action de HPO_2F_2 sur AlCl_3 conduit à la formation du difluorodioxophosphate d'aluminium non solvaté.

C - CONCLUSION

Nous voyons que par un choix judicieux de méthode de préparation, nous pouvons accéder facilement à de nombreux difluorodioxophosphates mé-

talliques ou non. C'est ainsi que nous avons isolé de nombreux sels inconnus avant ce travail

Au point de vue réactivité de HPO_2F_2 et $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ nous pouvons dire:

- Il est aisé d'expliquer les réactions de l'acide difluorodioxo-phosphorique sur les chlorures et les carbonates par une réaction de déplacement d'acide. Mais nous avons constaté que cet acide est sans effet sur Hg_2Cl_2 et AgCl . Ceci peut s'expliquer par le fait que HPO_2F_2 étant un acide relativement faible, ne réagit que sur les chlorures réellement ioniques.

- Il est par contre beaucoup plus difficile d'expliquer toutes les réactions avec $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$, en considérant les données structurales relatives à cet anhydride ; nous rappelons à cet effet que ce composé subit l'influence contractante du pont oxygène et des coordinats fluorés créant ainsi des liaisons P-O à forte multiplicité, ceci ne peut que rendre très réactive cette molécule selon probablement un mécanisme SN_2 . La forte réactivité de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ vis-à-vis de l'eau permet en outre d'utiliser des composés non deshydratés comme réactants.

CHAPITRE VIII

**DIFLUORODIOXOPHOSPHATES
METALLIQUES**

Métaux de pré-transition		Métaux de transition										Métaux B					
Li	Be																
Nb	Mg	Al															
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sr	Sn			
Cs	Ba	+	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po		
Fr	Ra	‡															
+			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
‡			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

Lanthanides et actinides

Ainsi que nous l'avons vu au chapitre V, peu d'études ont porté sur les difluorodioxophosphates métalliques. ADDOU [81a] a étudié essentiellement les métaux alcalins et quelques métaux "mous" selon la classification de la H.S.A.B. de PEARSON [63g]. soient Ag^+ , Tl^+ , Hg_2^{++} .

Nous nous sommes proposés de faire une étude systématique des autres sels. Nous avons donc synthétisé et déterminé quelques données structurales des sels des autres métaux de transition et des métaux B. En effet il existe des parentés entre ces deux classes métalliques puisque l'ensemble de la chimie des métaux B permet de considérer comme remplies la sous couche d^{10} peuplée par traversée des précédentes séries de transition. Nous avons donc entrepris une étude comparative de différents sels selon leur position dans le tableau de MENDELEIEV en essayant de montrer à la fois les ressemblances et les dissemblances existant pour chacune des familles.

Nous avons également dégagé de chacune de ces études un sel pouvant présenter quelques propriétés intéressantes en particulier dans d'éventuelles applications.

Nous présentons nos résultats concernant les métaux B dans la première partie. La deuxième est consacrée à l'étude des métaux de pré-transition. La troisième traitera des métaux de transition et de l'uranium.

de 24 heures pour les deux premiers et 48 heures pour le dernier. Ainsi pour la préparation du sel de zinc, l'addition de l'oxyde métallique se fait sur l'anhydride maintenu à l'état solide, tandis que pour le Cadmium, le Plomb et le Mercure, la quantité nécessaire de $P_2O_3F_4$ (20% en excès) est distillé sur les oxydes correspondants. Une agitation mécanique est en outre indispensable pour éliminer les phénomènes d'enrobage.

A la fin de la réaction, l'élimination, soit de l'excès de $P_2O_3F_4$, soit de l'acide HPO_2F_2 ou $NO_2PO_2F_2$ formés est faite par distillation sous pression réduite à $80^\circ C$.

Le sel de Zinc à l'état pur est un liquide visqueux à température ambiante. Les autres sels quant à eux des solides.

Le tableau VIII₁ résume les résultats des analyses chimiques.

II - DECOMPOSITION THERMIQUE

Lorsque que l'on chauffe lentement ces différents sels, on observe un dégagement gazeux POF_3 qui est mis en évidence par spectroscopie infra-rouge. L'analyse thermogravimétrique réalisée à l'aide d'une thermobalance A.D.A.M.E.L. programmée à $150^\circ C/h$ montre une perte de masse débutant respectivement à $170^\circ C$, $190^\circ C$, $120^\circ C$, $160^\circ C$, $240^\circ C$, $240^\circ C$ pour les sels de Zinc, Cadmium, Mercure, Plomb, Cuivre et Argent (Fig. VIII₁). Pour l'ensemble des sels la perte de masse est en accord avec la réaction



Les composés résiduels sont des solides et leur analyse (Tableau VIII₂) est en accord avec la formule MPO_3F .

La décomposition thermique de ces difluorodioxophosphates s'avère donc une méthode pratique de préparation des monofluorotrioxophosphates anhydres correspondants bien que l'on perd une partie du phosphore et du fluor. Mais nous avons vu précédemment que la majorité des monofluorotrioxophosphates sont préparés à partir du sel d'argent, seulement la synthèse de ce dernier, telle qu'elle est décrite dans la littérature, nécessite plusieurs étapes avec un rendement moyen de l'ordre de 50%. Notre méthode

de préparation de ce sel est donc intéressante dans la mesure où elle est beaucoup plus rapide et aboutit à un produit pur et surtout nous n'avons pas de perte d'argent.

III - ETUDE THERMIQUE DE $Zn(PO_2F_2)_2$

Le fait que ce sel soit liquide à température ambiante nous a incité à l'étudier plus en détail du point de vue thermique. Une étude par analyse thermique différentielle entre $-70^\circ C$ et $+50^\circ C$ a été réalisée sur "D.S.C. 111 Setaram". La courbe est similaire aux courbes obtenues lors de l'étude thermique d'un verre fluorophosphaté [78e]. Sur cette courbe nous pouvons déterminer, si nous considérons notre composé comme un verre, sa température de transition vitreuse $T_g = -50^\circ C$, sa température de cristallisation $T_c = -10^\circ C$ et sa température de fusion $T_f = 12^\circ C$. Le thermogramme représenté à la figure VIII₂ indique le comportement thermique de $Zn(PO_2F_2)_2$. A basse température le sel de Zinc présente un aspect vitreux (verre transparent). L'analyse chimique a montré que nous avons un composé stoechiométrique par contre ces verres sont connus comme des composés non stoechiométriques à distribution statistique d'éléments ou groupes d'éléments.

Nous avons utilisé le fait que le sel de Zinc soit un liquide à des températures assez basses pour réaliser une étude R.M.N. du phosphore et cela en fonction de la température. La figure VIII₃ montre la superposition des spectres obtenus. Nous remarquons qu'aux basses températures nous avons des pics larges qui s'affinent au fur et à mesure que la température augmente. Des pics aussi larges sont caractéristiques de structure en chaîne. Nous pensons que l'élévation de la température, dans le cas du Zinc, permet la rupture des chaînes pour aboutir au difluorodioxophosphate de Zinc monomère.

IV - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES MONOFLUOROTRIOXOPHOSPHATE ET DIFLUORODIOXOPHOSPHATES DE METAUX B.

a) Données expérimentales

Les tableaux VIII₃ et VIII₄ donnent nos résultats expérimentaux

ainsi que notre proposition d'attribution des fréquences. Les spectres sont représentés par les figures VIII₄ et VIII₅.

b) Discussion

Nous remarquons que les spectres obtenus sont globalement assez proches de ceux des alcalins [82a] [82c]. Considérons tout d'abord les difluorodioxophosphates. Nous remarquons une forte variation des fréquences d'élongation symétriques $\nu_{\text{S}}\text{PF}$ et $\nu_{\text{S}}\text{PO}$. Or, ces deux fréquences correspondent à mieux que 90% aux forces de liaisons P-O et P-F [82a] et peuvent donc rendre compte de la multiplicité de ces liaisons. Pour la série des alcalins [82a] les fréquences $\nu_{\text{S}}\text{PO}$ et $\nu_{\text{S}}\text{PF}$ glissent respectivement de 1170 à 1145 cm^{-1} et de 895 à 830 cm^{-1} lorsque l'on passe du lithium au césium. Cette variation étant également quasi linéaire en fonction du rayon ionique selon PAULING, de l'ion alcalin [81a].

La figure VIII₆ montre bien que l'on obtient une relation linéaire entre rayon ionique et $\nu_{\text{S}}\text{PF}$ et $\nu_{\text{S}}\text{PO}$, sauf pour l'Argent, avec un effet beaucoup plus marqué que pour les alcalins. Nous expliquons ces résultats par une diminution sensible des ordres des liaisons P-O et P-F. en fonction du rayon du cation bivalent associé montrant un accroissement concomittant de la taille de l'ion PO_2F_2^- avec celui du cation. Ce même phénomène a été observé pour l'ion isoélectronique FSO_3^- comme nous l'avons montré au chapitre II. Si maintenant nous étudions l'ion PO_3F_2^- associé aux cations bivalents, nous remarquons une variation beaucoup moins nette des fréquences $\nu_{\text{S}}\text{PO}$ et $\nu_{\text{S}}\text{PF}$ et surtout pour cette dernière. Ceci peut sans doute s'expliquer par le fait que la fréquence $\nu_{\text{S}}\text{PF}$ dépend pour au moins 30% de la vibration de déformation symétrique des groupements PO_3 [82c]. L'influence du cation se porte donc préférentiellement sur la déformation angulaire de ce groupement, effet que nous remarquons par les variations de la levée de dégénérescence pour la relation $\nu_{\text{AS}}\text{PO}$.

Il semble donc que si la valeur du rayon ionique du cation associé influe sur la taille de l'ion PO_2F_2^- , elle influe davantage sur la déformation du groupement PO_3 de l'ion FPO_3^- .

Il est à noter que les sels d'Argent et de Thallium I ont des valeurs

aberrantes vis-à-vis des sels alcalins et des métaux B (Fig VIII₆). Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer avec rigueur cette disparité que l'on retrouve d'ailleurs dans la chimie des fluorosulfates [81a]. Il peut être fait appel au fait que dans la classification de la H.S.A.B. de PEARSON [63g], ces deux métaux sont fortement "soft". Mais il est à noter que cette classification rend davantage compte de phénomène des mécanismes réactionnels que de phénomènes structuraux.

B - LES DIFLUORODIOXOPHOSPHATES DE PRE-TRANSITION VERRES-FLUOROPHOSPHATES

Métaux de pré-transition		Métaux de transition										Métaux B					
Li	Be																
Na	Mg	Al															
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb			
Cs	Ba	+	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po		
Fr	Ra	+															
		+	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		+	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

Lanthanides et actinides



I - PREPARATION ET SPECTRES INFRA-ROUGE

Les sels de magnésium, calcium et de baryum sont obtenus par action de $P_2O_3F_4$ sur les oxydes correspondants. Par contre le sel d'aluminium est préparé par action de HPO_2F_2 sur $AlCl_3$. Le Tableau VIII₅ donne les résultats analytiques.

Nous avons réalisé les spectres infra-rouge afin de déterminer les fréquences relatives aux vibrations symétriques des liaisons P-O et P-F et de voir, si comme les alcalins et les métaux B, elles suivent une loi linéaire en fonction des rayons ioniques.

La figure VIII₇ donne les résultats obtenus comparés à ceux trouvés pour les sels des métaux B. L'obtention de variations linéaires est beaucoup moins marquée si l'on considère l'ensemble de ces sels. Néanmoins nous remarquons toujours la même tendance, soit une augmentation des fréquences caractéristiques des liaisons P-O et P-F lorsque le rayon ionique du métal diminue. Il serait illusoire de rechercher une variation parfaitement linéaire, mais l'ensemble des points varie de manière cohérente

Si on compare cette variation avec celle obtenue avec les alcalins [81a] on note pour ces derniers, une influence nettement plus importante de la taille du rayon ionique sur la variation de la multiplicité des liaisons P-O et P-F pour les difluorodioxophosphates. Ceci montre la parenté entre les métaux B et les métaux de pré-transition hormis les alcalins quand aux propriétés spectroscopiques.

Le tableau VIII₆ donne les valeurs des fréquences ainsi que notre proposition d'attribution pour les sels de pré-transition. Les attributions sont faites par comparaison avec KPO₂F₂ et les métaux B.

Nous allons voir maintenant une autre propriété reflétant la disparité entre les alcalins, alcalino-terreux et les métaux B.

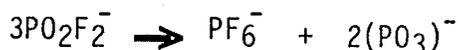
II - DECOMPOSITION THERMIQUE

La décomposition thermique des sels de pré-transition (alcalins et alcalino-terreux) ne suit pas le même schéma que pour les métaux B. D'une part nous n'avons jamais pu mettre en évidence POF₃ dans la phase gaz, ce qui implique que la décomposition thermique ne suit pas le schéma retenu jusqu'ici (acide compris).



Par ailleurs le spectre infra-rouge de cette phase gaz présente quelques bandes qui pourraient être attribuées tant à des composés comme PF₅, PF₆ qu'à SiF₄ ou SiF₆²⁻. Il faut en effet signaler que les creusets sont fortement attaqués et que la perte de masse détectée à la thermobalance peut s'expliquer autant par une attaque de la céramique du creuset que par la décomposition du sel étudié.

Si l'on examine les solides obtenus, ils se présentent pour les alcalins comme des verres. Leur analyse montre que le rapport P/F passe de 0,5 à 0,6-0,8 montrant ainsi une perte assez importante de fluor par rapport au phosphore. Il est difficile dans l'état actuel de cette étude de donner davantage de conclusions sûres. Néanmoins un équilibre tel que



peut expliquer nos résultats. En effet BULHER et BUES [61f] synthétisent KPO_2F_2 par la réaction



La réaction pourrait être réversible. La formation de verre étant dû à l'obtention de polyphosphate. La présence systématique d'un peu de sodium dans ces verres pouvant s'expliquer par le fait que PF_6^- se décompose en PF_5 et fluor qui attaque la silice du creuset ou des réacteurs en verre. La décomposition thermique du difluorodioxophosphate d'aluminium suit quand à elle le même schéma que les métaux B. La courbe thermogravimétrique montre une perte à partir de $120^\circ C$ et qui se prolonge jusque $400^\circ C$. La phase gazeuse est bien du POF_3 et l'analyse chimique du solide résiduel confirme la formation de $Al_2(PO_3F)_3$.

Nous avons donc :



Comme VIDEAU et al [78e], qui ont proposé la formation de verre alumino-fluorophosphaté à partir de fluorure d'aluminium et de polyphosphates, nous avons réalisé des mélanges de difluorodioxophosphate d'aluminium et de polyphosphate afin de voir si nous obtenons des verres et si nos résultats sont en accord avec les leurs.

III - LES VERRES ALUMINOFLUOROPHOSPHATES

Grâce à leurs propriétés optiques, les verres fluorophosphates attirent l'attention depuis quelques années. En effet, l'élaboration de lasers de haute puissance a favorisé leur développement et l'extension du domaine de leurs applications. La réalisation de ces lasers exige des pièces optiques de très grande dimension. Les matériaux monocristallins ne peuvent plus être utilisés et il est nécessaire de mettre en oeuvre des matériaux vitreux.

La comparaison des propriétés optiques des verres fluorés a montré l'intérêt de ces derniers qui possèdent des performances nettement supérieures à celles des verres à base d'oxyde [76e] [63h] [75e].

C'est dans cette optique que nous nous proposons de contribuer à l'explication du mode de formation des verres à base de fluor, phosphate, aluminium et sodium. Nous avons choisi de considérer des mélanges dans le diagramme ternaire $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-Al-F}$ susceptibles de donner des verres.

a) Elaboration

Différents mélanges de difluorodioxophosphate d'aluminium et de phosphate de sodium sont broyés intimement et porté à 800°C donnent ou non des structures vitreuses et cela suivant le rapport $\text{Al}/\text{Na}_3\text{PO}_4$. Le tableau VIII7 donne les différents mélanges et la nature des composés obtenus. Seul les mélanges dont le rapport $\text{Al}/\text{PO}_4^{3-}$ est égal à 1 et 0,5 ont été retenus pour les analyses élémentaires étant donné qu'ils présentent un aspect vitreux transparent. Les résultats (Tableau VIII8) montrent bien que ce sont des composés non stœchiométriques.

b) Mécanisme

Contrairement aux travaux de VIDEAU [78e], l'aluminium et le fluor proviennent du difluorodioxophosphate d'aluminium, le sodium et le phosphate de polyphosphate.

Lors de l'élaboration des verres, nous avons constaté que le mélange chauffé de manière continue jusqu'à 500°C , montre une perte de masse sous forme de gaz. Ce dernier piégé et analysé s'identifie à POF_3 . Si nous comparons les courbes d'A.T.G. de $\text{Al}(\text{PO}_2\text{F}_2)_3$ seul ou des mélanges $\text{Al}(\text{PO}_2\text{F}_2)_3$, Na_3PO_4 (fig. VIII8), nous constatons leur ressemblance et la perte correspond dans les deux cas au départ de POF_3 . Ceci nous permet d'affirmer que c'est $\text{Al}_2(\text{PO}_3\text{F})_3$ qui est le précurseur du verre et non le difluorodioxophosphate d'aluminium. Pour vérifier cela, nous avons réalisé des mélanges de $\text{Al}_2(\text{PO}_3\text{F})_3$ et Na_3PO_4 en respectant les conditions (rapport, température de chauffe) et nous avons obtenu les mêmes composés qu'auparavant montrant ainsi que c'est bien le monofluorotrioxophosphate d'aluminium qui est à la base de la formation du verre, et que la formule des verres tend vers une composition du type PO_3F et non de PO_2F_2 comme le préconisent VIDEAU et al [78e] lors de la préparation de verres fluorés à partir de NaPO_3 , AlF_3 , HFNH_4F .

hydratés. L'anhydride servira tout d'abord comme deshydratant et ensuite comme générateur d'acide HPO_2F_2 qui agit sur les chlorures par déplacement d'acide.

Les analyses chimiques montrent que nous obtenons des sels de manganèse, cobalt (III) et Fer (III) non solvaté. Par contre les sels de CoII , FeII et Ni II sont solvatés par trois molécules de HPO_2F_2 pour les deux premiers et par deux molécules pour le dernier.

Ces synthèses nous permettent déjà de faire les remarques suivantes.

Il est très difficile de s'affranchir de l'acide HPO_2F_2 ligand lorsque ce dernier est présent dans la solution préparative.

Nous voyons bien que l'ion PO_2F_2 peut coexister avec des cations à haut degré d'oxydation puisque nous avons isolé le sel de Cobalt III.

Des essais ont été réalisés pour obtenir d'autres composés à haut degré d'oxydation ; nous avons obtenu le sel de permanganyle par action de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ sur KMnO_4 . La réaction se produit mais se termine, lors de l'élimination de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ résiduel, par une déflagration. De même nous avons réalisé la réaction :



On obtient un mélange où le fer est toujours au degré d'oxydation VI comme le prouve le dosage. Mais compte tenu de la réactivité de ce mélange, nous n'avons pas encore trouvé de méthodes permettant de séparer les deux constituants afin de faire une étude plus précise.

Ayant essentiellement porté notre attention sur le sel d'uranyle, nous nous sommes contenté, pour les sels de métaux de transition, d'aborder leurs propriétés spectroscopiques et de comparer leur dégradation thermique à celle des métaux B, alcalins et alcalino-terreux.

II ETUDE SPECTROSCOPIQUE

Les tableaux VIII₉ et VIII₁₀ donnent les valeurs des fréquences observées en infra-rouge ainsi que leurs attributions. Ces attributions, pour les sels solvatés sont faites par comparaison aux résultats publiés par SHIHADA et al | 80d | concernant le sel de Zinc $\text{Zn}(\text{PO}_2\text{F}_2, 2\text{HPO}_2\text{F}_2$. Par contre les sels non solvatés sont étudiés par rapport aux sels de

métaux B.

En examinant les deux tableaux (VIII₉ et VIII₁₀) nous pouvons formuler les remarques suivantes : les fréquences ν_{SPO} sont plus faibles que celles relevées pour les alcalins. L'inverse se produit pour les fréquences symétriques P-F. Or ces deux fréquences, comme nous l'avons vu précédemment, correspondent à mieux que 90% aux forces de liaisons PO et PF [82a] et peuvent donc rendre compte de la multiplicité de ces liaisons.

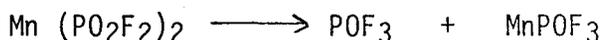
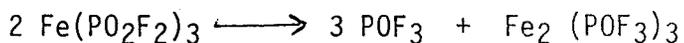
Ces déplacements de fréquences par rapport à celles obtenues pour les alcalins se retrouvent dans les sels solvatés ou non pour HPO_2F_2 .

Ceci, déjà signalé par SHIHADA [80d] pour le sel de Gallium et d'Aluminium, confirme que l'ion PO_2F_2^- présente des liaisons Oxygène-métal relativement fortes. La formation de chaînes polymérisées par pontage par PO_2F_2 permettrait d'expliquer la structure de ces composés amorphes, ainsi que nous l'avons vérifié par radiocristallographie. Nous retrouvons ici le type de liaison (III) que nous avons vu au chapitre V.

Cette diminution de la densité électronique de l'oxygène peut être aussi attribuée à la participation de cet oxygène à la liaison hydrogène entre l'ion PO_2F_2^- et HPO_2F_2 pour les sels solvatés.

III DECOMPOSITION THERMIQUE

Nous avons vérifié sur les sels de Fe^{3+} et Mn^{2+} que le mécanisme de décomposition est le même que celui trouvé pour les métaux B.



Les analyses chimiques confirment la formation des sels monofluorotrioxophosphates de Fe(III) et Mn^{++} . Ces deux dérivés peuvent être préparés par cette méthode.

C11 LE DIFLUORODIOXOPHOSPHATE D'URANYLE

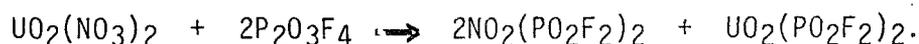
I - PREPARATION

L'action de $P_2O_3F_4$ sur l'oxyde d'uranium UO_3 nous donne le difluorodioxophosphate d'uranyle. La réaction



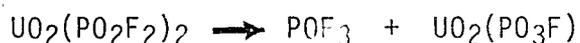
très exothermique est réalisée, compte tenu de la très haute hygroscopicité de $P_2O_3F_4$ dans un réacteur protégé de l'humidité de l'air. Une agitation mécanique et un excès de $P_2O_3F_4$ sont indispensables pour éliminer les phénomènes d'enrobage de l'oxyde d'uranium par le sel formé empêchant la réaction d'être totale. L'excès de $P_2O_3F_4$ est éliminé par distillation sous pression réduite à $80^\circ C$. Le sel d'uranyle obtenu est un solide, amorphe, très hygroscopique mais stable à l'abri de l'humidité. Les résultats des analyses chimiques (Tableau VIII₁₁) sont conformes à la formule $UO_2(PO_2F_2)_2$.

Le difluorodioxophosphate d'uranyle peut être également obtenu par action de $P_2O_3F_4$ sur le nitrate d'uranyle $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Ainsi que nous l'avons déjà signalé au chapitre VII. Nous avons montré la formation préliminaire de HPO_2F_2 due à la déshydratation du sel d'uranyle puis la réaction



II - DECOMPOSITION THERMIQUE

Le difluorodioxophosphate d'uranyle chauffé lentement commence à se décomposer dès $180^\circ C$. Cette décomposition est totale à $500^\circ C$. L'analyse thermogravimétrique réalisée à l'aide d'une thermobalance A.D.A.M.E.L. programmée à $150^\circ C/h$ montre une seule perte (Fig VIII₉) correspondant au départ du gaz POF_3 mis en évidence par spectroscopie infra-rouge. La perte de masse est en accord avec la réaction suivante



L'analyse de la phase solide obtenue confirme bien la formation du monofluorodioxophosphate d'uranyle ; composé nouveau. Nous retrouvons le même

mécanisme de décomposition thermique que pour les sels de Zinc, Cadmium et Mercure. Cette décomposition thermique est donc une bonne méthode de préparation du monofluorodioxophosphate d'uranyle anhydre. En effet, nos essais d'obtention de ce sel, par réaction de double décomposition en phase aqueuse à partir de K_2PO_3F et le nitrate d'uranyle, conduit à $UO_2PO_3F, 2H_2O$. Le tableau VIII₁₁ donne les résultats d'analyses chimiques.

III - ETUDE STRUCTURALE DE $UO_2(PO_2F_2)_2$ A L'ETAT SOLIDE

a) Données Structurales de l'ion UO_2^{++}

On a déduit [33a] des données acquises en diffraction X, que l'acétate d'uranyle de sodium cristallin est cubique de groupe de symétrie $P_{21}3$, ce qui impose, par symétrie, la linéarité de l'ion UO_2^{++} . Les travaux de ZACHARIASEN [48a] et de SAMSON et al [47b] conduisent également à cette conclusion. Malheureusement les données de diffraction X ne positionnent pas les atomes d'oxygènes légers de manière suffisamment certaine et la linéarité de UO_2^{++} pouvait être encore mise en question. La spectroscopie infra-rouge et Raman devraient permettre de conclure. Si l'ion uranyle est linéaire (groupe de symétrie $D_{\infty h}$), une seule fréquence, relative à la vibration symétrique, doit apparaître en Raman alors que deux fréquences correspondant à la vibration antisymétrique et de la déformation, doivent être actives en infra-rouge.

Les résultats obtenus à partir de ces deux méthodes (rayon X et spectres de vibrations) conduisent à des conclusions souvent contradictoires. Ainsi les revues critiques de la littérature entreprises par SUTTON [49b] et par DIEKE et DUCAN [49c] conduisent le premier à conclure que l'ion uranyle est angulaire alors que les deux autres auteurs l'envisagent linéaire. Les travaux plus récents moins équivoques, grâce en particulier aux progrès de la diffraction X, qui a permis maintenant de situer avec une meilleure précision [54d] les atomes d'oxygène par rapport à l'uranium. Désormais, il est acquis que l'ion UO_2^{++} est linéaire dans les sels non hydratés [72d] [77d] [77e] [65e] [73b] [79b].

b) Spectre infra-rouge et Raman de $UO_2(PO_2F_2)_2$.

Le spectre I.R. de $UO_2(PO_2F_2)_2$ (Fig. VIII₁₀) a été obtenu à l'aide d'un spectromètre I.R.T.F. IFS 113V. Seule l'utilisation de l'excitatrice à 647,1 nm nous a permis d'obtenir son spectre Raman compte tenu de sa forte fluorescence (Fig. VIII₁₁). Le tableau VIII₁₂ résume ces résultats.

c) Discussion

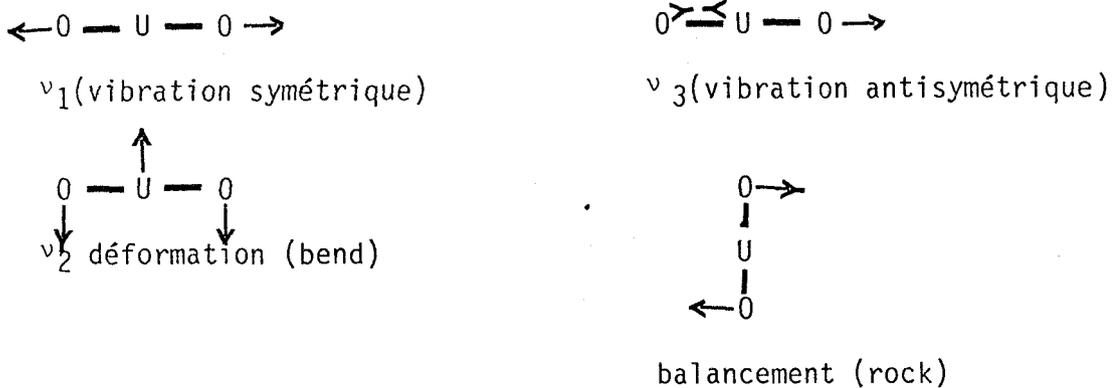
Les quelques raies observées en I.R. sont attribuables essentiellement aux vibrations et déformations de l'ion UO_2^{++} . Nous n'avons pas pu observer de raies correspondantes à l'ion $PO_2F_2^-$, raies masquées par celles de UO_2^{++} . Ce phénomène a déjà été remarqué pour les spectres de $VO_2PO_2F_2$; $IO_3PO_2F_2$ et $IO_2PO_2F_2$ où les intensités des raies de l'anion $PO_2F_2^-$ étaient très faibles vis-à-vis de celles attribuables aux cations oxygénés [80c] [81b]. Comme il est acquis que l'ion UO_2^{++} est linéaire, deux possibilités s'offrent à nous pour interpréter nos spectres :

- soit considérer que les interactions entre UO_2^{++} et $PO_2F_2^-$ sont suffisamment faibles pour que l'on étudie indépendamment leurs vibrations

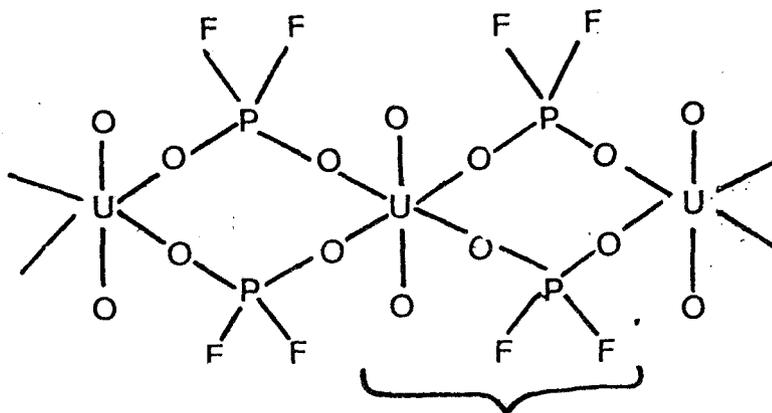
- soit considérer une cage rigide oxygénée autour de l'uranium formé par la participation des oxygènes des deux ions $PO_2F_2^-$ comme ligands ce qui conduit alors à un environnement octaédrique de l'uranium.

Dans le premier cas, trois fréquences caractérisent l'ion UO_2^{++} de groupe de symétrie $D_{\infty h}$, une ν_1 , active en Raman et deux ν_2 et ν_3 en infra-rouge. La fréquence ν_1 est habituellement attribuée à une valeur comprise entre 800 et 875 cm^{-1} [73b] selon l'anion associé. Pour le difluorodioxophosphate d'uranyle, nous pouvons attribuer la valeur 852 cm^{-1} à cette vibration ; à la vibration antisymétrique ν_3 , visible uniquement en infra-rouge, nous attribuons la valeur 923 cm^{-1} . La fréquence ν_2 à 260 cm^{-1} en infra-rouge serait donc attribuable à la déformation de l'ion UO_2^{++} . Mais selon la règle d'exclusion applicable au groupe $D_{\infty h}$, nous ne devrions pas la retrouver en Raman, or nous y en observons une raie très intense à 210 cm^{-1} , fréquence non attribuable à l'ion $PO_2F_2^-$.

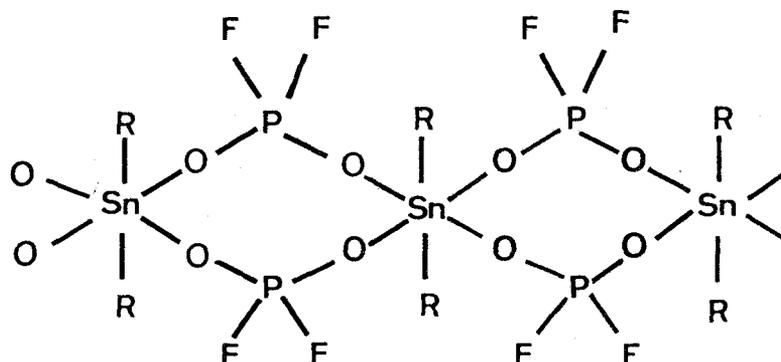
La différence entre les deux fréquences obtenue en infra-rouge (260 cm^{-1}) et Raman (210 cm^{-1}) sont également peu compatibles avec l'existence d'une vibration unique ν_2 d'un groupement UO_2 légèrement angulaire de groupe de symétrie C_{2v} . Par analogie avec les spectres de $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ [76d], nous pensons que ces deux fréquences peuvent être attribuées en infra-rouge à une déformation (bend) et en Raman à un balancement (rock) des deux oxygènes axiaux de l'ion uranyle dans une cage octaédrique comportant en outre les quatre oxygènes des deux ligands PO_2F_2^- ce qui nous fait retenir plutôt l'hypothèse d'un uranium à environnement octaédrique. Les 4 vibrations de UO_2^{++} alors possibles sont :



Ceci suppose bien entendu une interaction anion-cation suffisante pour obtenir un tel environnement. Donc deux possibilités nous sont offertes pour décrire la structure, l'une correspondant à l'entité $\text{UO}_2(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$, ou, si l'on fait appel à quatre ligands PO_2F_2 par uranium à des chaînes du motif



Cette structure a été déjà proposée par AUBKE et Col [72e] pour $R_2Sn(O_2PF_2)_2$.



La caractère amorphe de $UO_2(PO_2F_2)_2$ nous ferait retenir plutôt la dernière structure qui est une structure en chaîne. Nous retrouvons donc une structure du "type III" (chap. V).

IV - ETUDE DU MONOFLUOROTRIOXOPHOSPHATE

Nous avons montré que la décomposition thermique du difluorodioxophosphate d'uranyle donne le monofluorotrioxophosphate d'uranyle anhydre. Les spectres infra-rouge ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre I.R.T.F IFS 113 V. Le tableau VIII₁₃ résume nos résultats expérimentaux ainsi que notre proposition d'attribution des fréquences. Les figures VIII₁₂ représentent les spectres.

Nos attributions ont été faites par comparaison avec les monofluorotrioxophosphates de zinc, cadmium et mercure (voir chap. VIII A). En ce qui concerne l'ion PO_3F^{2-} , nous avons pu attribuer la vibration anti-symétrique $\nu_{as}PO_3$ à 1400 et 1255 cm^{-1} pour le composé anhydre et à 1385 et 1126 cm^{-1} pour l'hydrate. La vibration symétrique ν_sPO_2 est attribuée respectivement à 1146 cm^{-1} et 1063 cm^{-1} , de même que pour la vibration symétrique ν_sPF nous attribuons la valeur 735 cm^{-1} pour UO_2PO_3F et à 736 cm^{-1} pour $UO_2PO_3F, 2H_2O$. La déformation δPO_3 est attribuée à 481 cm^{-1} pour le premier et 514 cm^{-1} pour le deuxième.

Pour l'ion uranyle, nous avons précisé que pour les composés anhydres UO_2^{++} est linéaire, nous remarquons que nous ne retrouvons pas la vibration symétrique de UO_2^{++} mais seulement la vibration antisymétrique à 933cm^{-1} et la déformation à 258cm^{-1} . Par contre pour le composé hydraté nous retrouvons les trois vibrations : l'antisymétrie à 910cm^{-1} , la symétrique à 824cm^{-1} et la déformation à 264cm^{-1} ce qui serait en accord avec les données bibliographiques montrant que dans les hydrates l'ion UO_2^{++} n'est pas linéaire. Il est néanmoins difficile de proposer une structure pour ces sels tant anhydre qu'hydraté.

V - ETUDE EN SOLUTION DE $UO_2(PO_2F_2)_2$

L'étude à l'état solide de $UO_2(PO_2F_2)_2$ a montré la forte probabilité d'une structure en chaîne, ce qui entraîne que les interactions entre UO_2^{++} et l'ion $PO_2F_2^-$ sont fortes. Nous abordons l'étude de ce composé en solution afin de situer la position de l'ion $PO_2F_2^-$ dans la série spectrochimique et déterminer ainsi son pouvoir complexant.

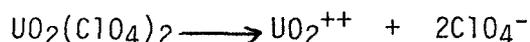
a) Données bibliographiques

Mc GLYNN [61d] a donné une base théorique pour l'interprétation du spectre ultraviolet et visible de l'ion uranyl et notamment il entreprend un calcul des niveaux d'énergie de l'orbitale moléculaire à un électron de UO_2^{++} pour montrer que l'ordre de la liaison U-O est de 3. Il montre aussi que la variation de la longueur de la liaison U-O et des fréquences d'élongation vibrationnelle symétrique et antisymétrique conditionnent une série spectrochimique pour les ligands associés. D'autres travaux [62d] [65f] sont venus compléter cette étude notamment les travaux de C. GORLLER-WALRAND et S. DEJAEGER [69c] [72] [73c] qui précisent et complètent la série spectrochimique.

$F^- < CO_3^- < Cl^- < SO_4^{--} < Br^- < HCOO^- < CH_3COO^- < C_2O_4^{--} < NO_3^-$. En ce qui nous concerne, nous cherchons à situer l'ion $PO_2F_2^-$ dans cette série et de pouvoir déterminer la longueur de la liaison U-O.

b) Résultats et Discussion

On désigne en général sous le nom d'uranyle non complexé, l'ion obtenu à partir d'un sel fortement dissocié en solution, comme par exemple le perchlorate d'uranyle



Le spectre de cet ion se situe entre 19500 et 29500 cm^{-1} [69c]. Le tableau VIII présente nos résultats comparés à ceux de [69c]. Dans ce tableau figure pour¹⁴ chaque transition électronique la valeur des intervalles de vibrations symétriques ν_s . Ceux-ci correspondent à la différence en énergie entre deux maxima successifs. L'examen des spectres de l'ion uranyle associés aux anions de la série spectrochimique mentionnée précédemment [73b] montre des variations de ν_{moy} en fonction de la nature chimique des ligands (on appelle ν_{moy} la valeur moyenne des intervalles vibrationnels). Dans le tab.VIII₁₃ sont reprises les valeurs de ν_{moy} ainsi que les valeurs r_e (distance interatomique) calculées [72f].

En considérant en première approximation l'ion uranyl comme un vibreur harmonique [61e], il est possible de calculer les constantes de forces associées à ces valeurs de ν_s suivant

$$\nu_s = (K_e/M_o)^{\frac{1}{2}} \quad (\frac{1}{2} \pi c) \text{ cm}^{-1}$$

(ou M_o est la masse atomique de l'oxygène, K_e la constante de force et c la vitesse de la lumière).

En utilisant ensuite la relation de BADGER adaptée au cas de l'uranyl par JONES [58h] [59e] on obtient les distances interatomiques suivant

$$r_e = 1,08 \cdot K_e^{-\frac{1}{3}} + 1,17$$

Il est intéressant de noter que l'ordre de croissance de $\nu_{s \text{ moy}}$ rejoint celui de la série spectrochimique proposé par Mc GLYNN [61e] sur base de données infrarouges. Pour notre part, en calculant $\nu_{s \text{ moy}}$ nous avons pu situer l'ion PO_2F_2^- dans la série spectrochimique, et nous avons aussi remarqué que la variation de $\nu_{s \text{ moy}}$ en fonction du rayon interatomique est quasi linéaire (Fig VIII₁₃) ce qui va nous permettre d'en apprécier le rayon interatomique de UO_2^{++} dans $\text{UO}_2(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ et nous trouvons $r_{\text{U-O}} = 1,796 \text{ \AA}$.

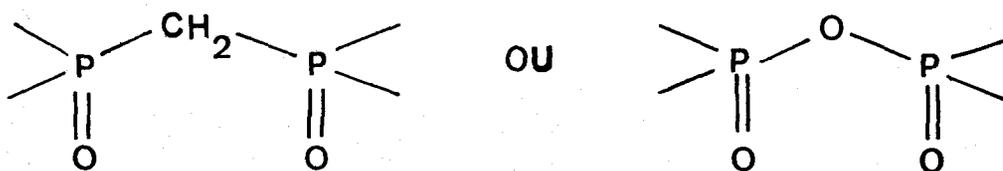
c) Extension à d'autres solvants en particulier $P_2O_3F_4$

Nous avons remarqué que $P_2O_3F_4$, qui est l'agent de synthèse de $UO_2(PO_2F_2)_2$ est un bon solvant pour ce dernier. Nous avons voulu voir l'influence de ce solvant sur la longueur de la liaison U-O. B. JEZOWSKA et col [62f] ont montré l'influence de différents solvants surtout organiques sur la liaison U-O en étudiant $UO_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Or nous avons montré que $UO_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ réagit avec $P_2O_3F_4$ pour donner $UO_2(PO_2F_2)_2$. Nous avons tracé le spectre U.V visible donc de $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dans $P_2O_3F_4$. Nous retrouvons bien le spectre caractéristique de l'ion uranyl et nous avons déterminé ν_1 la vibration symétrique qui nous permettra d'accéder à la constante de force en appliquant la formule

$4\pi^2 \nu_1^2 C^2 = \frac{K_1}{M_0} |62f|$ et par conséquent à déterminer la longueur de la liaison U-O dans ce solvant et nous trouvons pour $K_1 = 4,816 \cdot 10^{-5}$ dynes/cm, une distance interatomique $r_{U-O} = 1,810 \text{ \AA}$ dans le mélange $P_2O_3F_4 - HPO_2F_2$. Ce dernier provenant de l'hydrolyse de $P_2O_3F_4$ par l'hydrate utilisé.

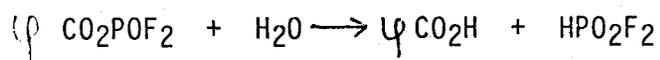
VI - APPLICATION : EXTRACTION DE L'URANIUM

Un très grand nombre d'études [69d] a permis de classer les molécules à pouvoir donneur en fonction de leurs propriétés extractantes, et on sait que les chélatants, par exemple les β dicétones sont des extractants remarquables. Les dérivés oxygénés du phosphore sont également des extractants puissants souvent plus sélectifs. Ces propriétés sont conservées et même améliorées avec des composés difonctionnels du type



L'association d'un groupe CO et d'un groupe PO paraît a priori intéressante car la dissymétrie du pouvoir donneur des deux groupements dans la molécule peut éventuellement conduire à une grande sélectivité. Les β cétophosphates correspondent à cette définition

L'action de l'eau régénère l'acide benzoïque et l'acide difluorodioxophosphate suivant la réaction

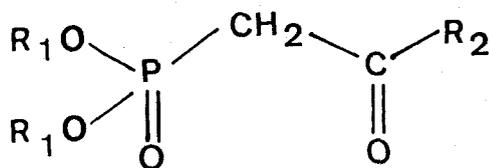


a) Solubilité de l'uranium

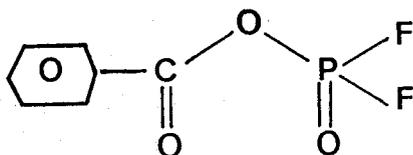
Pour étudier la solubilité de l'uranium VI dans $\phi\text{CO}_2\text{POF}_2$, nous avons préparé plusieurs solutions saturées à 20°C et sous agitation continue pendant 24 et 48 heures. Après de nombreux essais, nous avons déterminé la quantité maximale qui peut être solvatée. Nous avons solubilisé 0,03 mole d'ion uranyl par mole de $\phi\text{CO}_2\text{POF}_2$. Pour déterminer la quantité d'uranium solubilisé, il suffit d'hydrolyser le complexe formé pour obtenir deux phases. Une phase solide qui est constituée uniquement d'acide benzoïque et la phase aqueuse contenant HPO_2F_2 et l'ion uranyl. Ce dernier est précipité sous forme d'uranate avec NH_4OH puis calciné à 900-950°C pour aboutir à U_3O_8 .

b) Discussion

Nous avons signalé que l'association d'un groupement CO substitué par un phényl et d'un groupement PO substitué par des fluors est intéressante dans la mesure où elle conduit à une grande sélectivité. Nous l'avons vérifié en essayant de solubiliser d'autres métaux, les essais se sont révélés négatifs. Donc pour notre composé, toutes les conditions (groupement CO substitué par un phényl, groupement PO fluoré) sont réunis pour remplir leur rôle d'extractant puissant et sélectif vis-à-vis de l'ion uranyl. Pour montrer cette sélectivité vis-à-vis de l'ion uranyl, nous avons préparé des solutions dans $\phi\text{CO}_2\text{POF}_2$ de mélange d'uranyl et d'autres métaux. Après agitation, nous avons filtré pour récupérer le solide restant. Après hydrolyse de la phase liquide, nous avons pu récupérer de l'uranium, par contre nous n'avons pu déceler par analyse le métal associé.

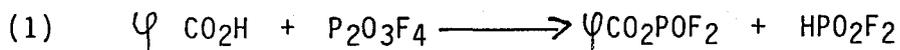


D'autres auteurs [67c] [63e] ont montré que si R₂=phényl et R₁= un groupement fluoré, la sélectivité de ces composés augmente. Nous, nous proposons justement un composé avec un groupement phényl sur le groupement CO et des fluorés sur le groupement PO.

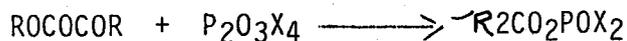


a) Synthèse et purification de l'ester

Notre composé est obtenu par action de P₂O₃F₄ sur l'acide benzoïque selon



Ce même type de réaction a été signalé par [78a] selon le schéma réactionnel suivant



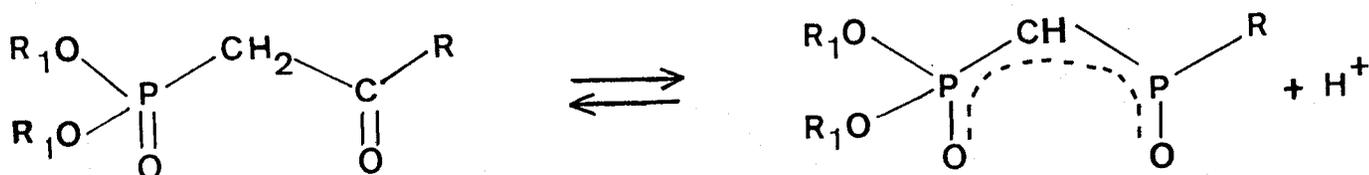
avec X = Cl, F et R = C₆H₅

La réaction (1) est instantanée et complète. L'acide difluorodioxophosphorique formé est éliminé par distillation sous pression réduite à 80°C. Nous obtenons un liquide jaune fumant à l'air et très stable à l'abri de l'humidité.

Les mélanges suivants ont été réalisés

(AgCl + UO₃, CuO + UO₃, CuCl₂ + UO₃, FeCl₃ + UO₃, FeO+UO₃ et Fe₂O₃ + UO₃, PbO + UO₃ et MgO + UO₃)

Les données spectroscopiques infra-rouge, Raman et R.M.N. (¹H, ³¹P) [78b] montrent que lorsque les β cétophosphates agissent comme des ligands neutres, seule la liaison P-O joue un rôle dans la coordination alors que lorsqu'elles agissent comme chelatant, elles forment l'ion énoilate selon :



Dans notre cas nous ne pouvons obtenir d'ion énoilate, et la RMN du proton (¹H) montre qu'il n'y a pas de changement pour le groupement CO. Donc notre solvant ne peut agir que d'une manière neutre.

La solubilité maximum de UO₃ dans cet ester est de l'ordre de 0,03 mole/mole d'ester à 20°C. Pour le difluorodioxophosphate la solubilité est moindre soit 0,018 mole/mole d'ester. Compte tenu du groupement aryl de cet ester, nous avons essayé d'opérer des extractions en solvant aromatique tel que le toluène. Une solution molaire d'ester est capable d'extraire au bout de 24 heures de contact la moitié de la quantité d'uranium extrait par l'ester seul. Malheureusement une réaction parasite que nous n'avons pas étudié tend à dégrader le milieu organique. Ce qui a pour conséquence le fait qu'au bout de 4 jours on n'extrait plus que 45% de la valeur théorique. Le tab. VIII₁₆ donne les pourcentages d'uranium extrait en fonction du temps de contact pour le mélange ester-UO₂(PO₂F₂)₂ φ CH₃. Le même phénomène est retrouvé pour le trioxyde d'uranium ce qui est regrettable puisque l'ester à l'état pur est capable de dissoudre 0,03 mole de UO₃.

En résumé, nous pouvons dire que φ CO₂POF₂ réunit les conditions nécessaires pour être un extractant sélectif de l'uranium puisque nous

avons en présence un groupement CO substitué par un phényl et un groupement PO substitué par des fluors. Contrairement au β cétones, ϕ CO₂POF₂ ne peut être utilisé que dans les milieux non aqueux. Ce composé pourrait être intéressant pour l'extraction de l'uranium dans les produits pétroliers puisqu'il peut être éliminé très facilement par hydrolyse.

CHAPITRE IX

CONCLUSION

**ROLE DU FLUOR DANS
LES COMPOSES OXYFLUORES
DU SOUFRE VI ET DU PHOSPHORE U**

CONCLUSION

ROLE DU FLUOR DANS LES COMPOSES OXYFLUORES DU SOUFRE VI ET DU PHOSPHORE V.

Nous venons de présenter un ensemble de résultats concernant quelques propriétés de molécules ou sels fluorés, contenant soit un soufre de degré d'oxydation VI soit un phosphore au degré d'oxydation V. A partir de ces résultats, il nous a paru intéressant de voir l'importance du rôle de fluor dans la spécificité de cette chimie comparativement à d'autres substituants de l'oxygène des ions sulfate et orthophosphate originels.

I DERIVES SOUFRES

Rappelons que pour ces dérivés soufrés, en considérant les résultats donnés par l'ensemble des auteurs pour les spectres infra-rouge et Raman des dérivés monosubstitués de l'ion XSO_3^- , il apparaît, si X est le fluor, que la fréquence caractéristique de la liaison S-F peut varier de plus de 150 cm^{-1} suivant le cation associé. Par contre pour d'autres substituants X tels que Cl, NH_2 , OH les glissements de fréquence correspondants sont beaucoup plus faibles (Tableau II₁). Nous avons exposé au Chapitre II le "principe de compensation" qui permet de prendre globalement les déformations de la géométrie des ions XSO_3^- suivant le partenaire associé.

D'après les données du Tableau IX₁, les cations jouent pratiquement le même rôle pour les ions SO_4^{2-} , FSO_3^- , $ClSO_3^-$ et $HOSO_3^-$. Ceci a été expliqué par une contraction globale qui se produit lorsque le rayon ionique des cations diminue. En effet, suivant le pouvoir polarisant du cation, la densité électronique de la couche valentielle de l'ion XSO_3^- augmente aux dépens de l'atome central. Dans le cas où l'on aurait une liaison XSO_3^- -cation à caractère partiellement covalent un transfert électronique de XSO_3^- vers le cation a le même effet. Dans les deux cas, la charge partielle du soufre augmente, entraînant un abaissement de ses niveaux électroniques. L'effet de rétrodonation tend alors à augmenter. Nous avons

vu (Chapitre II) que cet effet global ne se répercute pas forcément sur l'ensemble des quatre coordinats du soufre VI. Or le phénomène de rétrodonation revient à reprendre aux coordinats une fraction de leur charge, il est logique que le fluor, plus électronégatif ait un faible pouvoir rétrodonant vis-à-vis de celui de l'oxygène. Ce qui explique la particularité de l'ion FSO_3^- par rapport aux autres ions XSO_3^- . La variation des fréquences d'élongation ν_s S-O en fonction ν_s S-X pour X=F, Cl, O donne la figure IX₁ qui montre bien cette particularité de l'ion FSO_3^- . En effet, la forme des courbes obtenues montre, lorsque l'on passe du Cs^+ au K^+ , que la valeur de ν_s S-O reste pratiquement constante pour FSO_3^- contrairement aux deux autres.

Voyons maintenant comment appliquer ce raisonnement aux composés ayant un ligand azoté. Le même raisonnement spectroscopique montre que l'ion NH_2SO_3^- a sa géométrie qui ne varie pratiquement pas lorsque l'on change de cation alcalin (Figure II₁), ce qui nous avait permis de conclure que l'azote est l'atome central.

Etudions les effets de la présence simultanée de deux ligands :
Fluore et azote

1) AMIDE

Si l'on se réfère aux données structurales rappelées dans le Tableau IV₁, nous voyons que, tout comme le fluor, la présence d'un coordiat NH_2 tend à contracter l'édifice moléculaire. La présence simultanée des ligands NH_2 et F dans la molécule FSO_2NH_2 , doit l'amener à prendre une configuration proche des édifices SO_2F_2 ou $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$.

Le remplacement d'un oxygène par un fluor dans l'ion H_2NSO_3^- pour avoir $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$, doit impliquer une contraction de cet édifice. Cette contraction se fait aux dépens de la liaison S-O puisque le fluor, très électronégatif, donnera une faible liaison $(\text{P} \rightarrow \text{d})\pi$. La variation de l'environnement électronique de l'azote, tout en gardant le ligand fluor, entraîne une variation des taux de multiplicité de la liaison S-O inverse à celui de la liaison S-N (Chapitre IV). Ceci est vérifié pour différents sels (Tableau IV₃).

Par contre la substitution des deux hydrogènes par des fluors diminuera la densité électronique de l'azote utilisable pour une liaison $(p \rightarrow d)\pi$ avec le soufre et, par compensation, les liaisons S-O et S-F doivent davantage contribuer à ces liaisons. Bien que le fluor soit très électronégatif, c'est la liaison S-F qui variera le plus, à partir des données spectroscopiques, il apparaît que la liaison S-O a une multiplicité proche de deux, valeur maximale semble-t-il pour cette liaison.

Nous avons repris les différentes données concernant l'imide-oxodifluorure du soufre HNSOF_2 afin d'étudier l'influence de la présence de deux fluors. Cette présence va favoriser la contraction de l'ensemble des liaisons (Tableau IX₁). La connaissance des distances interatomiques nous a d'ailleurs permis de proposer une autre attribution que celle de Speelt [71f] (Tableau IX₂). Les sels alcalins ont été isolés et étudiés par spectroscopie [74b]. Ici également, la salification entraîne une contraction de la liaison S-N aux dépens des liaisons S-O et surtout S-F. Nous pouvons ainsi remarquer que, tout comme l'ion fluorosulfate, l'ensemble des fréquences d'élongation symétrique s'abaisse lorsque l'on passe d'un petit à un gros cation.

2) IMIDES

Examinons maintenant le comportement spectroscopique des dérivés imidodisulfates $\text{HN}(\text{SO}_3)^{2-}$ afin d'étudier le rôle des ponts azotés [*]. Cette étude concerne les imidodisulfates, les imidodichlorosulfates et les imidodifluorosulfates. Les tableaux IX₃ et IX₄ donnent les valeurs des fréquences de vibration pour ces composés.

Influence de la salification des ponts azotés

Nous avons vu que lorsque les trois hydrogènes de l'acide amide sulfurique H_3NSO_3 sont successivement salifiés, la fréquence $\nu_s(\text{S-O})$ glisse vers les valeurs de plus en plus basses montrant ainsi que la multiplicité de cette liaison diminue. L'apparition de doublet libre sur l'azote suite à la salification augmente le taux de liaisons $(p \rightarrow d)\pi$ entre le soufre et l'azote. En appliquant ce raisonnement aux imidodisulfates, la salification doit provoquer le même phénomène, mais de manière plus discrète

* travail en collaboration avec Yves PARENT

puisque'il est réparti sur les deux groupements SO_3 (Tableau IX₃). De même la nature du cation joue un rôle important sur la valeur de fréquence $\nu_s(\text{SO})$, celle-ci étant d'autant plus élevée que le rayon ionique du cation est petit. Ceci différencie les imidodisulfates des amidosulfates SO_3NH_2 où la valeur de cette fréquence reste pratiquement inchangée quelque soit le cation (Figure II₁). Rappelons qu'une étude en R.M.N. [68b] montre que la géométrie de la structure électronique de l'azote évolue en fonction de la nature du cation associé. La géométrie proche du tétraèdre pour les gros cations ou cations peu polarisants tel que Ag^+ devient pratiquement trigonale pour les petits cations tels que Li^+ .

Pour les imidodisulfates, l'interaction anion-cation joue par contre sur les longueurs de liaison S-O, ce qui les rapproche du comportement des fluorosulfates [77a].

Pour les imidodifluorosulfates, le même phénomène de glissement de fréquence $\nu_s(\text{S-O})$ est observé lorsque le pont azoté est salifié par le césium. Seul ce sel a pu être isolé ce qui nous empêche de savoir si la nature du cation module ce glissement. Par contre, la substitution de l'hydrogène du pont par un fluor se caractérise par un déplacement de la valeur de la fréquence $\nu_s(\text{S-O})$ à 1250 cm^{-1} [64c] ceci est en accord avec nos remarques précédentes, le fluor très électronégatif diminue la densité électronique de l'azote qui voit décroître alors son taux de rétro-donation avec le soufre au profit des liaisons S-O dont les longueurs se raccourcissent. Que le pont azoté soit salifié ou non, et ceci quelque soit le cation, pour le composé chloré, la position de la raie correspondant à la fréquence d'élongation symétrique $\nu_s(\text{SO})$ varie peu.

Influence des substituants de l'oxygène dans $\text{HN}(\text{SO}_3)_2^{2-}$

Le remplacement d'un oxygène du groupement SO_3 de l'ion $\text{NH}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ salifié ou non, par un chlore ou un fluor, entraîne un glissement de la valeur de la raie $\nu_s(\text{SO})$ vers le domaine des hautes fréquences, ce qui correspond à une diminution des longueurs des liaisons S-O. Ceci est en accord avec les données bibliographiques [77a] [80a] montrant le rôle contractant du coordina fluor. De 1086 cm^{-1} pour $\text{HN}(\text{SO}_3)_2$ la vibration $\nu_s(\text{S-O})$ glisse à 1238 cm^{-1} pour $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, valeur proche de celle que

nous avons trouvé pour FSO_2NH_2 à 1220 cm^{-1} , $(\text{FSO}_2)_2\text{O}$ à 1265 cm^{-1} , SO_2F_2 à 1269 cm^{-1} [70d] et à 1270 cm^{-1} pour $(\text{SO}_3)_3$; montrant que tout comme les ponts oxygènes [80a], et le coordinat NH_2 , le pont $-\overset{\text{H}}{\text{N}}-$ induit un rôle contractant de même importance que celui du fluor pour le groupement SO_2 . Cette remarque est généralisable. Si l'on compare divers composés oxygénés tétraédriques du soufre VI comportant un pont azoté, lié par ailleurs à un hydrogène ou à un élément attracteur d'électrons, à d'autres composés où ce pont azoté est remplacé par un coordinat fluor ou NH_2 , on remarque la quasi identité pour la fréquence $\nu_s(\text{S-O})$. Ceci est vérifiable sur la figure IX₂ où sont portées en abscisse la valeur $\nu_s(\text{S-O})$ pour les composés à coordinats F ou NH_2 , et en ordonnée $\nu_s(\text{S-O})$ pour les composés comportant à leur place un pont N . L'ensemble des 8 points représentatifs de ces couples se situe à proximité de la bissectrice.

De même la valeur de la fréquence $\nu_s(\text{S-O})$ pour $\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{K}_3$ à 1069 cm^{-1} est très proche de celle mesurée pour KSO_3Cl à 1055 cm^{-1} alors que pour l'ion SO_4^{2-} elle se situe à 983 cm^{-1} [70d]. Ceci montre que l'effet contractant induit pour le pont azoté, avec deux doublets libres, est proche de celui causé par le coordinat chlore. Cette même figure montre que cette remarque peut-être étendue à deux autres couples obtenus par la substitution d'un pont azoté simple par un chlore.

II DERIVES PHOSPHORES

Tout comme pour les dérivés de l'ion SO_4^{--} , la substitution d'un oxygène par un fluor dans l'édifice PO_4^{3-} entraîne une contraction de cet édifice. En effet LABARRE [76a] a montré, à partir des données géométriques, que le tétraédre de phosphore V se contracte par substitution progressive de l'oxygène par le fluor. Cet effet est accentué selon la fréquence $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{PO}_3\text{F}^{--} \rightarrow \text{PO}_2\text{F}_2^- \rightarrow \text{POF}_3$.

Pour l'ion PO_2F_2^- , isoélectronique de FSO_3^- , ADDOU a montré, par spectroscopie infra-rouge et Raman, des glissements de fréquences surtout $\nu_s\text{PO}$ et $\nu_s\text{PF}$, en fonction du cation associé. Ces glissements de fréquences, donc la variation de distances interatomiques, s'expliquent, comme pour FSO_3^- , par l'apparition d'une multiplicité variable de liaisons pouvant dépasser l'ordre 2.

Notre étude spectroscopique des difluorodioxophosphates de métaux B montre également une relation linéaire entre le rayon ionique et les fréquences $\nu_{\text{S}}\text{PF}$ et $\nu_{\text{S}}\text{PO}$ avec un effet beaucoup plus marqué que pour les alcalins. Nous expliquons ces résultats par une diminution sensible des ordres des liaisons P-O et P-F en fonction du rayon du cation bivalent associé montrant un accroissement concomittant de la taille de l'ion PO_2F_2 avec celui du cation. Par contre nous avons constaté que si la valeur du rayon ionique du cation associé influe sur la taille de l'ion PO_2F_2 , elle influe davantage sur la déformation du groupement PO_3 de l'ion FPO_3 . Ceci peut s'expliquer par le fait que la fréquence $\nu_{\text{S}}\text{PF}$ dépend pour moins de 30% de la vibration de déformation symétrique du groupement PO_3 .

1 - APPLICATION

Les études structurales concernant à la fois les fluorosulfates et fluorophosphates nous ont permis de synthétiser l'acide HPO_2F_2 . En effet, lorsque OLAH et al [72c] ont étudié le comportement de l'ion orthophosphate en milieu acide fluorosulfurique, ils n'ont jamais signalé la formation de HPO_2F_2 , mais seulement $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ et POF_3 . Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en milieu très acide (HSO_3F) l'entité HPO_2F_2 n'existe pas; nous avons plutôt $(\text{H}_2\text{PO}_2\text{F}_2)^+$, et en présence d'un excès d'acide fluorosulfurique, la fluoration continue pour aboutir à POF_3 . En effet, ces protonations ne peuvent que diminuer le taux de liaison $(\text{p} \rightarrow \text{d})\pi$ existant entre l'atome central et les ligands oxygénés ou fluorés. Ce qui explique, si on considère que les réactions de fluoration se font par un mécanisme SN_2 , que la fluoration puisse se poursuivre jusqu'à POF_3 . En effet, la formation d'espèces où tous les oxygènes sont protonés, entraîne, selon notre théorie, une diminution globale du taux de liaison $(\text{p} \rightarrow \text{d})\pi$. Ainsi les orbitales d seront davantage accessibles et permettront au fluor de se lier au phosphore, donnant un phosphore pentavalent à durée de vie très courte et se restructurant en phosphore tétravalent par perte d'un ligand OH.

Pour préparer HPO_2F_2 , il est donc nécessaire d'éviter de protoner ce dernier. L'utilisation de KH_2PO_4 , au lieu de H_3PO_4 , comme réactant, va conduire à un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KHSO}_4$ donnant une acidité plus faible du milieu ou HPO_2F_2 n'est plus protonable.

Par comparaison avec nos résultats concernant les dérivés du soufre VI exposés précédemment, nous avons étudié le rôle de ligands autre que le fluor dans l'ion PO_3^{4-} substitué.

2 - AUTRES LIGANDS

Le tableau IX₅ nous donne différentes valeurs de ν_{sPO} des composés dérivés de PO_4^{3-} par substitution des oxygènes pour F, Cl, ou NH_2 .

Ainsi, pour les quatre composés POF_3 , $P_2O_3F_4$, HPO_2F_2 , $PO_2F_2^-$, nous voyons que la longueur de la liaison P-O diminue suivant cet ordre, ce qui est en accord avec le rôle contractant joué à la fois par le ligand fluor ou un oxygène ponté.

Pour les composés oxychlorés, ce phénomène se retrouve, mais il est beaucoup plus difficile d'interpréter ces valeurs compte tenu de la présence également des orbitales d vacantes dans le ligand chlore. Le chlore joue également un rôle contractant, mais celui-ci est moins important que celui créé par le fluor.

Pour les composés $POCl_2$ et $P_2O_3Cl_4$, nous retrouvons le rôle comparable des ligands F et -O- déjà signalé [80a].

Comparons maintenant les effets relatifs des ligands Fluor, Chlore et NH_2 . Pour cela, considérons les 3 composés POF_3 , $POCl_3$ et $PO(NH_2)_3$.

	ν_{sP-O}
POF_3	1415
$POCl_3$	1209
$PO(NH_2)_3$	1275

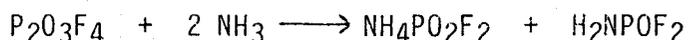
Nous remarquons que le groupement NH_2 joue également un rôle contractant intermédiaire entre celui du fluor et du chlore, ce qui différencie ces composés de ceux du soufre où NH_2 et F avaient un rôle semblable.

Ceci nous a donc amené à étudier des dérivés du phosphore V ayant à la fois un ligand F et un ligand NH_2 . Nous avons donc synthétisé le composé moléculaire NH_2POF_2 .

3 - AMIDE DIFLUOROPHOSPHORIQUE

a) Préparation et Purification

L'action de $P_2O_3F_4$ sur NH_3 conduit à la formation de H_2NPOF_2 et le difluorodioxophosphate d'ammonium [67e].



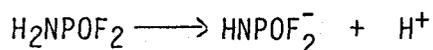
Une quantité de l'ordre de 90-110g d'anhydride $P_2O_3F_4$ est dissoute dans 400 ml d'éther. Le mélange est maintenu sous agitation permanente à une température inférieure à $-78^\circ C$. Nous faisons barboter lentement l'ammoniac en quantité légèrement inférieure à la stœchiométrie. L'addition de l'ammoniac terminée, nous laissons réchauffer le mixte jusqu'à température ambiante. Le mélange contient de l'amide difluorophosphorique dissoute dans l'éther et le difluorodioxophosphate d'ammonium. Ce dernier qui est un solide est éliminé par filtration à l'abri de l'humidité.

Le liquide résiduel, obtenu après évaporation de la majeure partie d'éther et $P_2O_3F_4$ en excès, est purifié par distillation fractionnée sous pression réduite (point d'ébullition $69^\circ C$; 0,18 mm) [67e].

Nous avons vérifié la pureté de notre produit par dosage des éléments (F, P, N) et par R.M.N. du proton.

b) Propriétés

Les solutions aqueuses de cet amide sont acides, lorsque nous dosons l'acidité de ces solutions par potentiométrie, nous obtenons des courbes de neutralisation reproductibles. Il n'apparaît qu'une seule acidité par mole d'amide correspondant à une acidité forte

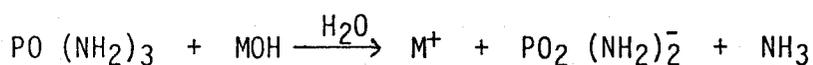


Cette propriété nous a permis d'isoler par salification l'ion $HNPOF_2^-$. Le sel de potassium précipite en effet par action de la potasse alcoolique sur l'amide dissoute dans l'éthanol. Le bilan analytique du solide obtenu

est en accord avec la formule KHNPOF_2 .

Remarque

Il est intéressant de constater que la substitution des oxygènes par des fluors dans les amides phosphates provoque la mobilité d'un des atomes d'hydrogène du groupement NH_2 . En effet, les hydrogènes des groupements NH_2 dans $(\text{NH}_2)_3\text{PO}$ ne sont pas acides [69]. En effet l'action d'une base sur $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ donne :



c) Etude spectroscopique

Le tableau IX₆ donne les bandes d'absorption infra-rouge. Nos essais en spectroscopie Raman se sont soldés par des échecs compte tenu de la forte fluorescence de ce composé.

Nous avons vu que l'effet contractant sur la liaison P-O du groupement NH_2 est moindre que celui occasionné par la présence de fluor. En comparant aux valeurs des fréquences $\nu_s \text{PO}$ dans POF_3 et $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$, nous pouvons attribuer à la vibration symétrique de la liaison P-O, dans H_2NPOF_2 , à 1300 cm^{-1} . Dans les composés $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ et $\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2^-$, la $\nu_s \text{P-N}$ est attribuée respectivement à 832 et 700 cm^{-1} [61g] [69f]. Si nous partons du principe que le taux de contraction globale de la molécule NH_2POF_2 doit être élevé, ceci étant dû à la présence de deux atomes de fluor et un groupement NH_2 , le taux de multiplicité de la liaison P-N doit augmenter par rapport à celui existant dans l'ion $\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2^-$. De même le taux $(p \rightarrow d)\pi$ de la liaison P-F doit être plus élevé dans H_2NPOF_2 que dans l'ion PO_2F_2^- isolé. Ceci va nous permettre d'attribuer pour la vibration symétrique de la liaison P-N la valeur 905 cm^{-1} , et pour $\nu_s \text{P-F}$ la valeur 840 cm^{-1} . La vibration antisymétrique de la liaison P-F aurait alors la valeur de 1030 cm^{-1} . Il ne nous a pas été possible dans cette proposition d'attribution de caractériser la bande à 1130 cm^{-1} .

Le tableau XI₆ donne aussi les bandes d'absorption en infra-rouge de KHNPOF_2 . La salification de H_2NPOF_2 fait varier l'environnement électro-

nique de l'azote tout en gardant les ligands fluor. Selon nos hypothèses, le taux de multiplicité de la liaison P-O doit varier en fonction inverse de celui de la liaison P-N si l'on se réfère aux propriétés des amides sulfates. La fréquence ν_s P-O et, dans un degré moindre ν_s P-F, doit alors glisser vers les basses fréquences. Notre attribution proposée au tableau XI₆ a été faite selon ces hypothèses. Elle ne nous semble pas entièrement satisfaisante. Si le rôle du fluor se manifeste bien par la présence d'une acidité sur l'azote, les données spectroscopiques nous semblent beaucoup moins probantes.

Il nous apparait donc que la chimie des composés à liaisons P-N, qui par ailleurs est en cours de développement au laboratoire, possède une spécificité qui est encore plus marquée que celle que nous avons montré pour les composés azote-soufre.

En conclusion, nous avons contribué, par ce travail à mieux connaître la chimie des composés oxyfluorés du soufre VI et phosphore V en montrant leur ressemblance et leur dissemblance. En effet, nous retrouvons le même comportement des ions FSO_3^- et PO_2F_2^- , ions isoélectroniques, vis-à-vis des cations alcalins. Par contre, lorsque nous substituons un autre oxygène par le groupement NH_2 , nous voyons apparaître quelques différences surtout après salification des hydrogènes du groupement NH_2 .

En dehors de la mise au point de la synthèse de nouveaux composés, nous avons voulu montrer que l'étude spectroscopique de ces composés, la plupart non cristallisés, permet de mieux comprendre des problèmes typiquement inorganiques. En effet, si l'on se réfère qu'à l'aspect synthèse, il est intéressant de noter, que c'est à partir d'hypothèses structurales fines, elles-mêmes obtenues à partir de données théoriques, que nous avons pu mettre au point la préparation de HPO_2F_2 alors que les résultats D'OLAH et al [72c] sur la fluoration des espèces phosphorées, auraient dû nous en dissuader.

Ce travail aura donc, entre autres, pour but de montrer, qu'à partir de considérations parfois pragmatiques sur des glissements de fréquences, il est possible d'en déduire des tendances de variations structurales qui, elles-mêmes, permettent de proposer de nouvelles propriétés chimiques de composés minéraux.

ANNEXE A

**METHODES D'ANALYSE
NODES OPERATOIRES**

I - METHODES D'ANALYSES

1 - Fluor

Le fluor est séparé par distillation en milieu sulfurique et dosé dans le distillat par précipitation du fluorure de lanthane suivi potentiométriquement avec une électrode spécifique au fluor.

Etant donné le grand nombre de dosages, nous avons cherché à simplifier cette méthode. Parmi les méthodes bibliographiques, nous avons retenu celle de J.C. GUIOT pour sa simplicité et son autorégulation avec modification pour l'adapter à nos besoins [67b].

La capacité est de 2 litres et une ampoule anti retour est placée sur le barboteur. La prise à doser est introduite dans le tube central avec 20 ml de H_2SO_4 . Le bouilleur, qui joue le rôle de jaquette thermostatique et de générateur de vapeur d'eau, contient 800 ml d'acide sulfurique de densité 1,57 et 200 ml d'eau pour l'entraînement à la vapeur. Le début de la température d'ébullition de ce mélange est de $125^{\circ}C$, la totalité de l'eau introduite à distillé à $155^{\circ}C$ terme de la séparation. Dans ces conditions, le distillat est exempt d'acide sulfurique

2 - Les métaux

Les métaux sont dosés selon les méthodes décrites par CHARLOT [66a].

3 - Soufre-Phosphore-Azote

Nous les dosons, après hydrolyse totale, de la manière suivante:

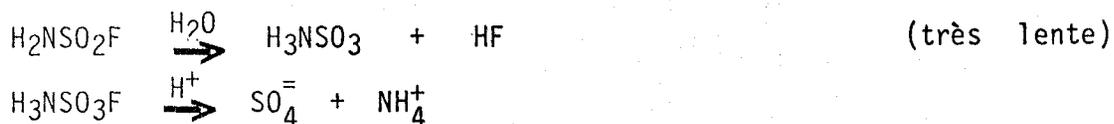
- a) Le soufre VI par précipitation au sulfate de baryum
- b) Le phosphore est donc sous forme de diphosphate de magnésium
- c) L'azote sous forme de NH_4^+ par la méthode de KJELDAHL

Le problème essentiel qui se pose, pour les dosages de tous nos produits, est d'obtenir une hydrolyse totale. Pour ces trois éléments nous

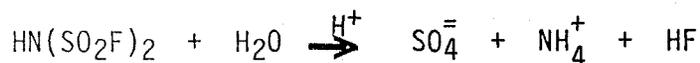
effectuons des hydrolyses acides à l'ébullition

- Les composés soufrés

Pour $\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$ nous avons :



- L'imide



L'hydrolyse pourtant catalysée par des H^+ n'est totale qu'après 4 jours d'ébullition en ce qui concerne l'amide. Par contre quelques heures suffisent pour hydrolyser l'imide.

- Pour les composés phosphorés

L'hydrolyse de l'ion PO_2F_2 en milieu acide à l'ébullition, pour aboutir à PO_4^{3-} nécessite au minimum 4 heures.

II - MODES OPERATOIRES

Nous distinguerons deux modes opératoires et cela selon que la réaction est rapide (exothermique) ou non.

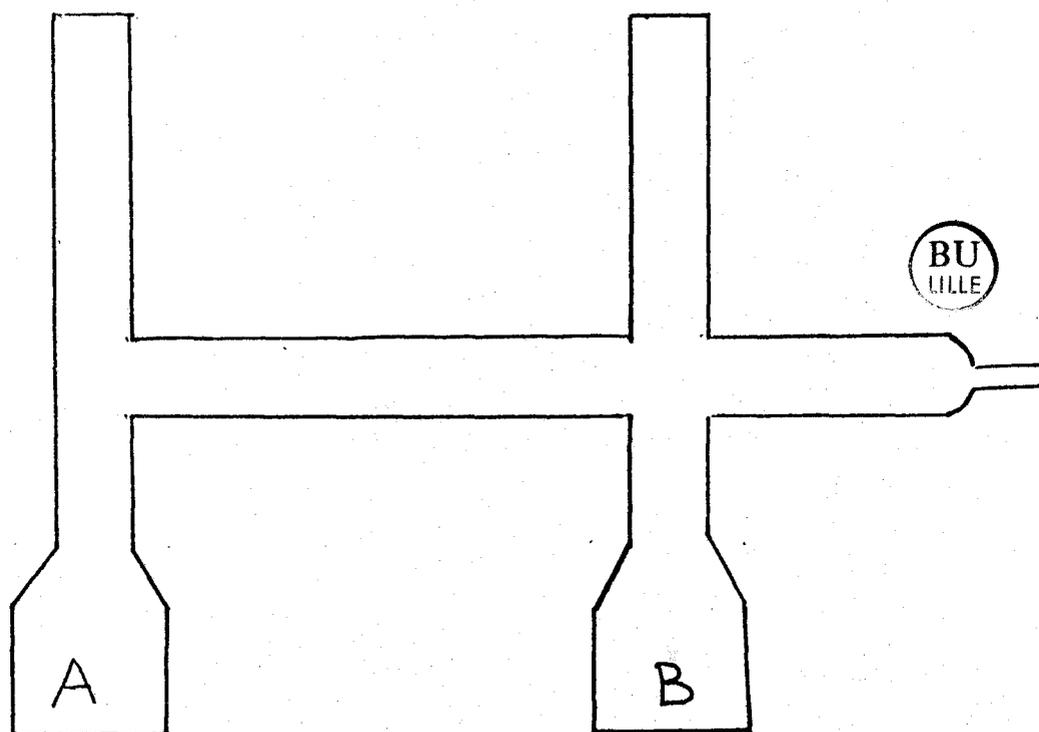
1 - Réactions très rapides

Après refroidissement à 0°C de $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$, nous ajoutons par petites quantités le réactif nécessaire à la synthèse (oxyde, sel). Après addition totale du réactant, le mélange est gardé à l'abri de l'humidité est mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant une heure. L'excès de l'anhydride $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ est ensuite éliminé par évaporation sous vide à une température comprise entre $60-80^\circ\text{C}$.

2 - Réactions lentes

Plusieurs difluorodioxophosphates métalliques sont obtenus qu'après

chauffage à température d'ébullition de $P_2O_3F_4$ ($74^\circ C$) et pendant plusieurs heures. L'inconvénient majeur, pour ces préparations, c'est la perte de $P_2O_3F_4$ dans un système ouvert. Pour remédier à cet inconvénient et éviter l'humidité de l'air lors de la récupération du sel formé, nous travaillons dans système fermé. La quantité d'anhydride $P_2O_3F_4$ nécessaire à la réaction est tout d'abord stockée dans le compartiment B (Figure). Nous introduisons le réactant (oxyde, sel) dans le compartiment A. Le système est ensuite scellé. $P_2O_3F_4$ est transféré de B vers A par distillation. L'ensemble est mis dans une étuve à $80^\circ C$. Lorsque la réaction est terminée, le système est mis sous pression réduite afin d'éliminer soit uniquement $P_2O_3F_4$ en excès, soit l'ensemble P_2O_3F , HPO_2F_2 formé.



ANNEXE B

TABLEAUX

S - X	Cs ⁺	Rb ⁺	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺	Mn ⁺⁺	Ni ⁺⁺
S - F	715	728	745	785	812	835	865
S - Cl	390	390	393	411	429	370	398
S - OH	850	870	870	925	915	900	885
S - NH ₂	805		805	788	740		



Tableau II₁

(BJØRN PEDERSEN)

	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{SO}_3 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{SO}_3 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{Å} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{K}_r \\ \text{md/Å} \end{array}$
	$\gamma_{1 \text{ cm}^{-1}}$	$\gamma_{3 \text{ cm}^{-1}}$	α°	Å	
Li	3 2 7 0	3 3 6 0	1 1 5	1,0 6	6,0 5
Na	3 2 7 7	3 3 2 2	1 1 1	1,0 4	6,0 6
K	3 2 6 0	3 3 1 0	1 1 2	1,0 4	5,9 4
Rb	3 1 9 5	3 2 8 0	1 0 9	1,0 3	5,7 7
Cs	3 2 2 0	3 2 8 5	1 0 9 ?	—	5,8 2
Ag	3 1 8 5	3 2 6 0	1 0 9,5	1,0 2	5,7 2

Tableau II₂



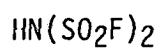
moles théoriques	S	N	F	S/N
1	0,98	0,97	0,96	1,01
1	0,99	0,98	0,95	1,01

Tableau III₁



moles théoriques	S	N	F	S/N
1	0,98	0,97	0,95	1,01
1	0,98	0,98	0,95	1

Tableau III₂

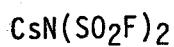


moles théoriques	S	N	F	S/N
1	1,95	0,98	1,96	2,02
1	1,99	0,98	1,97	2,03

Tableau III₄

Tableau III₃

θ en degré	d en Å	I/I ₀
9,55	4,6426	40
10,95	4,0549	60
15,75	2,8376	100
16,25	2,7525	40
17,05	2,6270	60
21,25	2,1252	60
21,45	2,1063	40
24,05	1,8900	60
24,65	1,8468	40
26,65	1,7172	30
27,40	1,6709	30
29,45	1,5666	30
29,85	1,5475	50
31,75	1,4637	20
32,25	1,4434	20
33,35	1,4010	20
33,55	1,3937	20
34,85	1,3479	30
35,25	1,3345	30
42,05	1,1500	30
44,75	1,0940	40



moles théoriques	S	N	F	S/N
1	1,98	1	1,97	1,98
1	1,99	0,98	1,96	2,03

Tableau III₅

	$\nu_{S-O} \text{cm}^{-1}$	$\nu_{S-N} \text{cm}^{-1}$	$\nu_{S-F} \text{cm}^{-1}$	REFERENCES
HSO ₃ F	1 230		850	64c
[SO ₃ F] ⁻ K ⁺	1 081		745	70e
F-SO ₂ -F	1 269		848	70d
H ₂ N - SO ₂ - F	1 220	960	785	*
Hg N-SO ₂ - F	1 160	1 035	760	*
H ₂ N - SO ₂ - NH ₂	1 160	920		66d
H ₃ N - SO ₃	1 064 [□]	682		57a
[H ₂ N - SO ₃] Na	1 046	788		57a
Hg NSO ₃ Na	1 015	920		*
AgH ₂ NSO ₃	1 038	796		
Ag ₃ NSO ₃	1 000	930		66b
Na ₂ HNSO ₃	950	850		*
NH ₂ - SO ₂ - Cl	1 198	934		68c



TABLEAU IV₃

* nos mesures
[□] notre attribution

COMPOSES	$\nu_{\text{sym}} \text{N - H cm}^{-1}$	$\nu_{\text{asym}} \text{N - H cm}^{-1}$	$\nu_{\text{H N H cm}^{-1}}$	REFERENCES
NH ₃ SO ₃	3 140	3 200	1 542	57a
NH ₂ SO ₃ ⁻	3 280	3 322	1 547	57a
NH ₂ SO ₂ F	3 300	3 395	1 550	*
NH ₂ NO ₂	3 287	3 426	1 640	68f
NH ₂ SO ₂ Cl	3 295	3 404	1 558	68c

TABLEAU IV₄

H ₂ NSO ₂ F	H ₃ NSO ₂ F	ATTRIBUTION
3 395 F		$\nu_{\text{asym}} \text{NH}$
3 300 F		$\nu_{\text{sym}} \text{NH}$
2 995 f		combinaison
1 550 m		$\delta \text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ bend
1 415 TF	1 290 F	$\nu_{\text{asym}} \text{SO}$
1 220 TF	1 160 TF	$\nu_{\text{sym}} \text{SO}$
960 F	1 035 F	$\nu_{\text{sym}} \text{S} - \text{N}$
	820 f	
785 TF	760 F	$\nu_{\text{sym}} \text{S} - \text{F}$
570 TF	600 TF	SO ₂ balancement
545 f	540 m	$\delta \text{O} \begin{array}{l} \text{S} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ déformation
510 TF		S - N balancement
370 m	380 m	S - F balancement
	320 m	



TABLEAU IV2

	S-O en Å	S-N en Å	S-F en Å	REFERENCES
SO ₄ ²⁻	1,49			58d
SO ₄ -Et	S-O Et 1,60			58d
IFSO ₃ K ⁺	1,43	1,58		75a
SO ₂ F ₂	1,41	1,53		75a
H ₂ N-SO ₂ -NH ₂	1,39	1,60		56d
H ₃ NSO ₃	1,44	1,76		
H ₂ NSO ₃ K ⁺	1,46	1,66		67a

TABLEAU IV1

I.R. en cm^{-1}	R A M A N E N cm^{-1}		
3 260 TF	f(b)	1 472 P	1 335
2 690 f			
	TF	1 238 p	
2 810 f			
		1 216 ep dp	
1 475 TF			833
	TF	805 p	831
			736
1 345 F			
1 230 f	m	635 p	632
			556
1 220 F	m(b)	553 dp	
			551
			527
930 TF	m	515 dp	521
			511
900 f	f	481 dp	471
835 TF	m	464 dp	464
			376
645 m			331
570 TF	TF	328 dp	330
475 f			
			294
	F	286 dp	289
			284
			223
	f(b)	168 p	

TABLEAU IV₅ - SPECTRES IR ET RAMAN DE $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$

f : faible ; m : moyenne ; F : forte ; TF : très forte ; b : bande ;
p : polarisée ; dp : dépolarisée .

I. R.	R A M A N
1 935 f	1 390
1 830 TF	1 368
1 380 TF	1 350
1 230 m	1 212
1 170 TF	1 206
1 100 F	1 162
840 F	1 126
760 TF	1 114
730 TF	1 038
580 f	962
498 m	826
470 m	748
445 m	732
	644
	560
	518
	480
	457
	354
	324
	288
	164

TABLEAU IV₆ - SPECTRE IR ET RAMAN DE $\text{Cs N}(\text{SO}_2\text{F})_2$

f : faible ; m : moyenne ; F : forte ; TF : très forte.

PO_3F^-

Attribution	longueurs d'onde (cm^{-1})		distribution de l'énergie potentielle en %
	calculées	observées	
SL ₁ valence symétrique PO ₃	1013	1013	85,50 SL ₁ + 7,06 SL ₂ + 7,44 SL ₃
SL ₂ valence PF	715	715	10,18 SL ₁ + 57,05 SL ₂ + 32,75 SL ₃
SL ₃ déformation symétrique PO ₃	532	532	0,39 SL ₁ + 33,43 SL ₂ + 66,17 SL ₃
SL ₄ valence dégénérée PO ₃	1159	1169	56,92SL ₄ +33,63SL ₅ +0,05SL ₆ +2,93SL ₇ +4,07SL ₈ +2,4SL ₉
SL ₅	1159	1159	33,63SL ₄ +56,92SL ₅ +2,93SL ₆ +0,05SL ₇ +2,40SL ₈ +4,07SL ₉
SL ₆ déformation dégénérée PO ₃	542	542	7,45SL ₄ +0,02SL ₅ +0,26SL ₆ +0,64SL ₇ +91,45SL ₈ +0,19SL ₉
SL ₇	542	548	0,02SL ₄ +7,45SL ₅ +0,64SL ₆ +0,26SL ₇ +0,19SL ₈ +91,45SL ₉
SL ₈ rotation dégénérée PO ₃	379	379	0,02SL ₄ +1,97SL ₅ +64,39SL ₆ +31,73SL ₇ +0,01SL ₈ +1,88SL ₉
SL ₉	379	379	1,97SL ₄ +0,02SL ₅ +31,73SL ₆ +64,39SL ₇ +1,88SL ₈ +0,01SL ₉

$PO_2F_2^-$

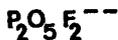


	Nombre d'onde calculé cm^{-1}	Nombre d'onde observé cm^{-1}	Attribution	Distribution d'énergie potentielle (%)
SL ₁	1140	1140	valence symétrique P - O ₂	64,77SL ₁ +26,347SL ₇ +7,51SL ₃ +1,45SL ₉
SL ₇	818	818	valence symétrique P - F ₂	33,63SL ₁ +61,95SL ₇ +3,97SL ₃ +0,55SL ₉
A ₁	SL ₃ 512	512	déformation PO ₂	1,28SL ₁ +10,21SL ₇ +88,46SL ₃ +0,05SL ₉
	SL ₉ 355	355	cisaillement PF ₂	0,32SL ₁ + 1,56SL ₇ + 0,07SL ₃ +0,05
A ₂	SL ₆ 346,7	?	torsion PF ₂	100% de SL ₆
B ₁	SL ₂ 1307	1307	valence antisymétrique PO ₂	97,77SL ₂ +2,23SL ₄
	SL ₄ 491	491	balancement PF ₂	2,23SL ₂ +97,77SL ₄
B ₂	SL ₈ 830	830	valence antisymétrique PF ₂	63,01SL ₈ +36,99SL ₅
	SL ₅ 476	476	rotation PF ₂	36,99SL ₈ +63,01SL ₅

Tableau V₁



COORDONNEES DE SYMETRIE	NOMBRE D'ONDE CALCULE	NOMBRE D'ONDE OBSERVE (cm ⁻¹)	ATTRIBUTION	DISTRIBUTION D'ENERGIE POTENTIELLE (%)
SL ₁	1392,1	1388	Valence P-O	87,17SL ₁ + 6,18SL ₂ + 2,85SL ₄
SL ₂	955,1	955	Valence symétrique PF	45,25SL ₂ + 28,11SL ₆ + 13,94SL ₅
SL ₆	698,1	733	Valence symétrique POP	42,99SL ₂ + 25,66SL ₆ + 21,61SL ₅
SL ₄	605,6	541	Balancement PF ₂	78,82SL ₄ + 8,73SL ₇ + 5,55SL ₁
SL ₃	405,1	400	Cisaillement PF ₂	92,14SL ₃ + 2,65SL ₂ + 2,19SL ₄
SL ₅	283,4	285	Déformation PO ₂	54,11SL ₅ + 38,98SL ₆ + 3,4SL ₂
SL ₇	107,6	128	Déformation POP	80,75SL ₇ + 9,14SL ₄ + 5,95SL ₅
SL ₈	809,0	?	Valence antisymétriq PF ₂	56,62SL ₈ + 43,26SL ₉ + 0,06 SL ₁₀
SL ₉	616	500	Rotation PF ₂	56,33 SL ₉ + 43,28SL ₈ + 0,38SL ₁₀
SL ₁₀	385,2	368	Torsion angulaire PF ₂	99,56SL ₁₀ + 0,4SL ₉ + 0,05SL ₈
SL ₁₁	77,8	90	Torsion P-O	99,94SL ₁₁
SL ₁₂	1384,2	1365	Valence P-O	88,57SL ₁₂ + 5,77SL ₁₇ + 2,66SL ₁₅
SL ₁₇	1049,6	1070	Valence antisymétriq POP	71,0SL ₁₇ + 17,50SL ₁₃ + 8,89SL ₁₅
SL ₁₃	801,3	880	Valence symétrique P-F	68,12SL ₁₃ + 18,08SL ₁₇ + 6,89SL ₁₂
SL ₁₅	526,6	490	Balancement PF ₂	63,95SL ₁₅ + 27,38SL ₁₆ + 4,57SL ₁₇
SL ₁₄	404,7	443	Cisaillement PF ₂	73,39SL ₁₄ + 15,87SL ₁₆ + 5,31SL ₁₃
SL ₁₆	322,4	295	Déformation PO ₂	49,49SL ₁₆ + 22,81SL ₁₉ + 18,60SL ₁₅
SL ₁₈	840,9	880	Valence antisymétr PF ₂	47,78SL ₁₈ + 42,58SL ₁₉ + 9,54SL ₂₀
SL ₁₉	620,6	?	Rotation PF ₂	50,53SL ₁₈ + 47,29SL ₁₉ + 1,71SL ₂₀
SL ₂₀	386,2	391	Torsion angulaire PF ₂	87,48SL ₂₀ + 8,61SL ₁₉ + 1,92SL ₂₁
SL ₂₁	285,3	272	Torsion P-O	97,51SL ₂₁ + 1,27SL ₂₀ + 1,22SL ₁₉



COORDONNEES DE SYMETRIE	NOMBRES D'ONDE CALCULEES (cm ⁻¹)	NOMBRES D'ONDE, OBSERVEES (cm ⁻¹)	ATTRIBUTION	DISTRIBUTION D'ENERGIE POTENTIELLE (%)
SL ₂	1141,8	1139	Valence symétrique PO ₂	70,2 SL ₂ + 14,07SL ₁ + 5,82 SL ₃
SL ₁	879,2	871	Valence P-F	70,55SL ₁ + 11,40SL ₂ + 9,14 SL ₄
SL ₆	734,4	736	Valence symétrique P-O-P	50,99SL ₆ + 19,14SL ₅ + 17,12 SL ₂
SL ₃	556,6	559	Cisaillement PO ₂	78,04SL ₃ + 8,73SL ₄ + 5,91SL ₇
SL ₄	467,8	467	Balancement PO ₂	63,27SL ₄ + 13,96SL ₁ + 11,59SL ₃
SL ₅	240	229	Déformation O-P-F	59,34SL ₅ + 30,14SL ₆ + 8,34SL ₄
SL ₇	115,9	115	Déformation P-O-P	76,26SL ₇ + 11,44SL ₅ + 9,53SL ₄
SL ₈	1261,5	1265	Valence antisymétriq PO ₂	98,00SL ₈ + 1,95 SL ₁₀
SL ₉	528,8	529	Rotation PO ₂	95,26SL ₉ + 2,82SL ₁₀ + 1,91SL ₈
SL ₁₀	387	387	Torsion angulaire PO ₂	97,18SL ₁₀ + 2,78SL ₉
SL ₁₁	81,5	155 ?	Torsion P-O	99,95SL ₁₁
SL ₁₃	1146,0	1103	Valence symétrique PO ₂	65,87SL ₁₃ + 16,93SL ₁₇ + 9,19SL ₁₂
SL ₁₇	997,3	995	Valence antisymétriq POP	61,66SL ₁₇ + 24,27SL ₁₂ + 8,37SL ₁₅
SL ₁₂	826,3	840	Valence P-F	55,29SL ₁₂ + 26,87SL ₁₃ + 13,36SL ₁₇
SL ₁₄	541,5	539	Cisaillement PO ₂	83,58SL ₁₄ + 5,44SL ₁₂ + 5,30SL ₁₆
SL ₁₅	421,7	425	Balancement PO ₂	74,64SL ₁₅ + 17,14SL ₁₆ + 3,93SL ₁₂
SL ₁₆	278,4	270	Déformation O-P-F	75,10SL ₁₆ + 15,48SL ₁₅ + 4,32SL ₁₄
SL ₁₈	1268,6	?	Valence antisymétriq PO ₂	96,60SL ₁₈ + 2,11SL ₁₉ + 1,29SL ₂₁
SL ₁₉	561,0	?	Rotation PO ₂	77,68SL ₁₉ + 18,55SL ₂₁ + 3,24SL ₁₈
SL ₂₀	290,4	285	Torsion angulaire PO ₂	93,47SL ₂₀ + 3,59SL ₂₁ + 2,94SL ₁₉
SL ₂₁	345,2	?	Torsion P-O	76,57SL ₂₁ + 17,27SL ₁₉ + 6,01SL ₂₀

Tableau V₂

	P-O	P-F	O-P-O	O-P-F	F-P-F
PO_4^{3-}	1,533		109,4		
PO_3F^{2-}	1,506	1,595	114,4	103,8	
PO_2F_2^-	1,464	1,564	121,3	108,89	97,33
POF_3	1,436	1,524		110,76	101,3

Tableau : V_3



Cation	$R_i(\text{\AA})$	ν_{SPO}	ν_{SPF}
Li^+	0,6	1197	887
Na^+	0,98	1163	809
K^+	1,33	1140	822
Rb^+	1,48	1140	818
Cs^+	1,69	1134	806

Tableau : V_4

composés	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^{19}\text{F}$ ppm	J_{PF} Hz	solvant	référence
$(\text{H}_2\text{PO}_3\text{F})_n$	7	-11	937	H_2O	68i
$\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	-1,7	73	863	H_2O	70h
$\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	0	-7	841	H_2O	68i
$\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$	-2	-9	883	H_2O	68i
HPO_2F_2	22,3	8,8	980	H_2O	72h
$\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$	22,1	85,7	980	liquide	70h
$\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$	14,7	82,1	960	H_2O	70h
NaPO_2F_2	14,7	82	959	H_2O	70h
KPO_2F_2	14,8	82,2	960	H_2O	70h
$(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{PO}_2\text{F}_2)_3$	33,6	8,6	960	CCl_4	74a
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}(\text{PO}_2\text{F}_2)$	25,5	82,3		liquide	67d
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{PO}_2\text{F}_2)$	28,7	82,8	1000	liquide	67d

Tableau : V₅

HPO ₂ F ₂	H ₂ PO ₃ F	
1329	1344	ν _{as} PO
1269	1208	ν _s PO
1169		
1086	1028	P-O-H
965	850	ν _s PF
895		
526	722	
511	680	
477		
349		



Tableau : VI₁

	phosphore	fluor	métal
K ⁺	0,99	1,97	0,98
Na ⁺	0,99	1,96	0,99
Mg ⁺⁺	1,98	3,95	0,98
Ba ⁺⁺	1,98	3,96	0,98
Ca ⁺⁺	1,98	3,95	0,97
Zn ⁺⁺	1,98	3,96	0,99
Cd ⁺⁺	1,98	3,97	0,99
Ni ⁺⁺ *	3,97	7,95	0,98
Co ⁺⁺ *	4,98	9,94	0,98
Cu ⁺⁺	1,98	3,96	0,98
UO ₂ ⁺⁺	1,98	3,95	0,96



* Ces deux composés sont solvatés respectivement par deux et trois molécules de HPO₂F₂.

Tableau :VII₂

	phosphore	fluor	métal
Li ⁺	0,99	1,9	--
Mg ⁺⁺	1,98	3,94	0,98
Ba ⁺⁺	1,98	3,95	0,98
Ca ⁺⁺	1,98	3,96	0,98
Zn ⁺⁺	1,98	3,96	0,98
Cd ⁺⁺	1,98	3,96	0,98
Hg ⁺⁺	1,98	3,96	0,96
Pb ⁺⁺	1,98	3,97	0,98
UO ₂ ⁺⁺	1,98	3,95	0,96

Tableaul :VII₁

	Phosphore	Fluor	Metal
Zn(PO ₂ F ₂) ₂	2,01	3,96	0,97
Cd(PO ₂ F ₂) ₂	2	3,97	0,98
Hg(PO ₂ F ₂) ₂	1,99	3,96	0,96
Pb(PO ₂ F ₂) ₂	1,98	3,97	0,97
Cu(PO ₂ F ₂) ₂	1,98	3,96	0,98

Tableau VIII₁

	Phosphore	Fluor	Metal
Zn PO ₃ F	0,99	0,96	0,98
Cd PO ₃ F	0,98	0,97	0,98
Hg PO ₃ F	0,99	0,96	0,96
Pb PO ₃ F	0,98	0,96	0,96
Cu PO ₃ F	0,98	0,98	0,98

BU
LILLE

Tableau VIII₂

KPO ₂ F ₂ Cd	Zn(P0 ₂ F ₂) ₂	Cd(P0 ₂ F ₂) ₂	Hg(P0 ₂ F ₂) ₂	Pb(P0 ₂ F ₂) ₂	Cu(P0 ₂ F ₂) ₂	Ag P0 ₂ F ₂	Attribution
1320	1280	1312	1222	1240	1150	1300	ν as P-0
1145	1190	1150	1120 1084	1099	1114	1125	ν sy P-0
880	955	988	966	988	994	940	ν as P-F
835	910	855 834	798	738	846	870	ν sy P-F
570	505	512	499	496	524	520	déf O-P-0

Tableau VIII3

K ₂ P0 ₃ F	ZnP0 ₃ F	CdP0 ₃ F	HgP0 ₃ F	PbP0 ₃ F	CuP0 ₃ F	Ag ₂ P0 ₃ F	Attribution
1169	1179	1269	1280	1136	1142	1132	ν as P03
1006	1045	1074	1111	1065	1074	1081	ν s P03
706	950	940	905	902	974	893	ν s PF
534	740	744	700	796 716	736 611	706	δ P03
	575	521	534	545	525	552	

Tableau VIII4

	Phosphore	Fluor	Metal
Mg(PO ₂ F ₂) ₂	1,98	3,95	0,99
Ca(PO ₂ F ₂) ₂	1,99	3,96	0,98
Ba(PO ₂ F ₂) ₂	2,02	3,96	0,99
Al(PO ₂ F ₂) ₃	1,98	3,95	0,99

Tableau VIII₅

MgPO ₂ F ₂	Ca(PO ₂ F ₂) ₂	Ba(PO ₂ F ₂) ₂	Al(PO ₂ F ₂) ₃	Attribution
1330	1266	1247	1280	v _{as} P-0
1160	1147	1129	1180	v _s P-0
1070	1120	1053	1080	-
940	990	976	1008	v _{as} PF
895	865	740	887	v _s P-F
730	744		589	-
510	506	507	501	déf 0-P-0

Tableau VIII₆

Mélanges	Rapport Al/PO ₄	Nature produits obtenus
10 Al(PO ₂ F ₂) ₃ + Na ₃ PO ₄	10	poudre
2 Al(PO ₂ F ₂) ₃ + Na ₃ PO ₄	2	poudre
Al(PO ₂ F ₂) ₃ + Na ₃ PO ₄	1	Solide opaque blanc
Al(PO ₂ F ₂) ₃ + 2 Na ₃ PO ₄	0,5	verre transparent
Al(PO ₂ F ₂) ₃ + 10 Na ₃ PO ₄	0,1	verre opaque

Tableau VIII₇

Mélanges	% Al	% P	% F	% Na	% O	Formule du Verre
0,1(Al(PO ₂ F ₂) ₃ + 2 Na ₃ PO ₄)	5,4	21,3	10,4	27,9	35	Al _{0,1} Na _{0,6} P _{0,24} F _{0,27} O _{1,08}
0,1(Al(PO ₂ F ₂) ₃ + Na ₃ PO ₄)	8,8	32,3	16,7	22,5	24,5	Al _{0,1} Na _{0,3} P _{0,32} F _{0,27} O _{0,47}

Tableau VIII₈

Zn(P ₂ O ₇) ₂ , 2H ₂ P ₂ O ₇ F ₂	Fe(P ₂ O ₇) ₂ , 3H ₂ P ₂ O ₇ F ₂	Co(P ₂ O ₇) ₂ , 3H ₂ P ₂ O ₇ F ₂	Ni(P ₂ O ₇) ₂ , 2H ₂ P ₂ O ₇ F ₂	Attribution
-	3400	3410	3435	ν(OH)
2890	2370	2370	2380	δ(OH)
1700	1600	1634	1634	ν(P=O)HP ₂ O ₇ F ₂ , ν _{as} (P ₂ O ₇)
1272	1260	1195	-	ν _s (P ₂ O ₇)
1185	1138	1125	1110 bande	ν _s (P-O)HP ₂ O ₇ F ₂
1075	1070	-	-	ν _{as} (PF ₂)
948	985	999	996	ν _s (PF ₂)
902	910	860	880	δ(P ₂ O ₇)
-	736	736	736	δ POF
495	502	500	494	
375	387	-	390	
-	271	225	253	



Tableau VIII₉

Zn(PO ₂ F ₂) ₂	Mn(PO ₂ F ₂) ₂	Co(PO ₂ F ₂) ₃	Fe(PO ₂ F ₂) ₃	Attribution
1280	1210	1190	1278	v _{as} PO
1190	1139	1113	1141	v _s PO
955	922	996	1059 971	v _{as} PF
910	881	860	926	v _s PF
	737	737	740	
			589	
505	499	482	504	δ PO ₂



Tableau VIII₁₀

	P	F	U	H ₂ O
UO ₂ (PO ₂ F ₂) ₂	Trouvé 13,1 calculé 13,8	16,1 15,5	50,4% 51 %	
UO ₂ PO ₃ F	- 8,6 - 8,4	4,8 5,16	64,9% 64,67%	
UO ₂ PO ₃ F, 2H ₂ O	- 7,8 - 7,6	4,2 4,7	60,2% 58,9%	2,01 2

Tableau : VIII₁₁

Pour H₂O le résultat est rapporté à une millimole de UO₂(PO₃F), 2H₂O.

Infra-Rouge	$UO_2(PO_2F_2)_2$	Raman
1124 TF		1235
980 Tf		1215
932 m		1192
854 f		1147
498 F		905
260 F		852 TF
		525 Tf
		210 TF



Tableau : VIII₁₂

T.F. : Très forte ; F : Forte; m : Moyenne ; f : Faible ; Tf : très faible.

$UO_2 PO_3F$	$UO_2PO_3F, 2H_2O$	Attributions
	3 608	} vibrations OH
	1 618	
1 400	1 385	
1 255	1 126	$\nu_{as} PO_3$
1 146	1 063	$\nu_s PO_3$
933	910	$\nu_{as} UO_2^{++}$
-	824	$\nu_s UO_2^{++}$
735	736	$\nu_s PF$
481	514	déf PO_3
258	264	déf UO_2^{++}

Tableau : VIII₁₃

Travaux de [69c]			Nos résultats		
désignation des maxima	Position des maxima	intervalle vibrationnel ν_s	désignation des maxima	Position des maxima	intervalle vibrationnel ν_s
I ₀	20 619		I ₀	20 242	-
I ₁	21 415	790	I ₁	20 920	678
I ₂	22 173	750	I ₂	21 739	819
II ₀	22 886	713	II ₀	22 522	783
II ₁	23 530	644	II ₁	23 095	573
II ₂	24 219	689	II ₂	23 810	715
II ₃	24 878	659	II ₃	24 450	640
III ₀	25 580	702	III ₀	25 253	803
III ₁	26 316	736	III ₁	25 906	653
III ₂	27 119	803	III ₂	26 882	976
III ₃	27 882	763	III ₃	27 624	742

Tableau : VIII₁₄

F ⁻		CO ₃ ⁻⁻		Cl ⁻		SO ₄ ⁻⁻		Br ⁻		HCOO ⁻		CH ₃ COO ⁻		PO ₂ F ₂ ⁻		C ₂ O ₄ ⁻⁻		NO ₃ ⁻	
ν_s	re	ν_s	re	ν_s	re	ν_s	re	ν_s	re	ν_s	re	ν_s	re	ν_s	re	ν_s	re	ν_s	re
660	1844	695	1822	707	1814	710	1893	715	1809	717	1808	722	1805	738	1796	740	1795	746	1791

re en Å
 ν en cm⁻¹

Tableau : VIII₁₅

Temps en jours	$UO_2(PO_2F_2)_2$	quantité d'Uranium extraite en %
1		51
4		40
5		30
	UO_3	
1		63
7		24
10		20
15		7



Tableau VIII₁₆

	SO_4^{2-}				FSO_3^-				
	A_1 ν_1 $\nu_{\text{sym}} \text{S-O}$	E_g ν_2 $\nu_d \text{S-O}$	ν_4 δ 	$P(10^4)$	ν_1 $\nu_{\text{sym}} \text{S-O}$	A_1 ν_2 $\nu_{\text{sym}} \text{S-F}$	ν_3 δ 	$P(10^4)$	K_{OF}
Cs	968	1 100	615	6 540	1 078	715	558	4 300	1,42
Rb	—	—	—	—	1 072	728	564	4 400	—
K	980	1 120	620	6 085	1 081	745	568	4 540	1,39
Ag	—	—	—	—	1 057	787	565	4 700	—
Na	1 000	1 125	615	6 920	1 095	785	565	4 855	1,33
Li	1 025	1 145	615	7 215	1 118	812	573	5 200	1,29

	ClSO_3^-				OHSO_3^-			
	ν_1 $\nu_{\text{sym}} \text{S-O}$	ν_2 δ 	ν_3 $\nu_{\text{sym}} \text{S-Cl}$	$P(10^4)$	ν_1 $\nu_{\text{sym}} \text{S-O}$	ν_2 $\nu_{\text{sym}} \text{S-OH}$	ν_3 δ 	$P(10^4)$
Cs	1 035	590	390	2 381	980	850	590	4 914
Rb	1 041	575	390	2 334	1 012	870	605	5 326
K	1 067	641	393	2 687	1 023	871	608	5 417
Na	1 080	650	411	2 885	1 040	925	595	5 723
Li	1 094	639	429	2 998	1 160	915	580	6 156

Tableau : IX₁



	$\nu_{\text{sym}} \text{S-O}$	$\nu_{\text{sym}} \text{S-N}$	$\nu_{\text{sym}} \text{S-F}$
H_2NSO_3	1 065	680	
AgH_2NSO_3	1 038	796	
Ag_2NSO_3	1 000	930	
$\text{H}_2\text{NSO}_2\text{F}$	1 220	960	785
HgNSO_2F	1 160	1 035	760
$\text{F}_2\text{NSO}_2\text{F}$	1 250	715	850
$\text{H}_2\text{NSO}_2\text{Cl}$	1 198	934	
HNSO_2F_2	1 210	1 408	812
LiNSO_2F_2	1 130	1 470	730
CsNSO_2F_2	1 125	1 460	620
SO_2F_2	1 269		848

Valeurs de la fréquence ν_3 (S—O) des imidodisulfates salifiés ou non sur le pont azoté

	$\nu_3(\text{S-O})$ (cm^{-1})
$\text{HN}(\text{SO}_3\text{Na})_2$	1101
$\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$	1086
$\text{HN}(\text{SO}_3\text{Cs})_2$	1072
$\text{LiN}(\text{SO}_3\text{Li})_2$	1104
$\text{NaN}(\text{SO}_3\text{Na})_2$	1077
$\text{KN}(\text{SO}_3\text{K})_2$	1069
$\text{CsN}(\text{SO}_3\text{Cs})_2$	1059

Tableau : IX₂

Tableau : IX₃

Proposition d'attribution de fréquences

	$\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$	$\text{KN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$	$\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$	$\text{KN}(\text{SO}_3\text{K})_2$	$\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$	$\text{CsN}(\text{SO}_2\text{F})_2$
$\nu_2(\text{S-O})$ (cm^{-1})	1183	1186	1086	1069	1238	1212
$\nu_{as}(\text{S-O})$ (cm^{-1})	1428	1316	1213	1134	1472	1350
	1433	1324	1236	1153		1368
			1251			1390
$\nu_3(\text{N-S})$ (cm^{-1})	824	765	837	787	805	732
		798	859			
$\delta(\text{SNS})$ (cm^{-1})	182	178	153	177	168	164
$\nu_3(\text{N-H})$ (cm^{-1})	3155		3218		3260	

Tableau : IX₄

	ν_{SPO}	$\nu_{\text{SP-X}}$
PO_4^{3-}	930	
POF_3	1415	
$\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$	1388	
HPO_2F_2	1325	
PO_2F_2^-	1160	869
PO_3F^{--}	1013	
POFCl_2	1332	
$\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$	1309	
POCl_3	1209	
HPO_2Cl_2	1216	
$\text{PO}(\text{NH}_2)_3$	1275	832
$\text{PO}_2(\text{NH}_2)_2^-$	1085	700
H_2NPOF_2	1300	{ 845 P-F { 905 P-N



Tableau IX₅

H_2NPOF_2	KH_2NPOF_2	Attribution
3250	3300	d NH
1560	1700	
1300	1280	ν_s PO
1130	1090	
1030	840	ν_{as} PF
905	980	ν_s P-N
840	720-780	ν_s PF

Tableau IX₆



ANNEXE C

FIGURES

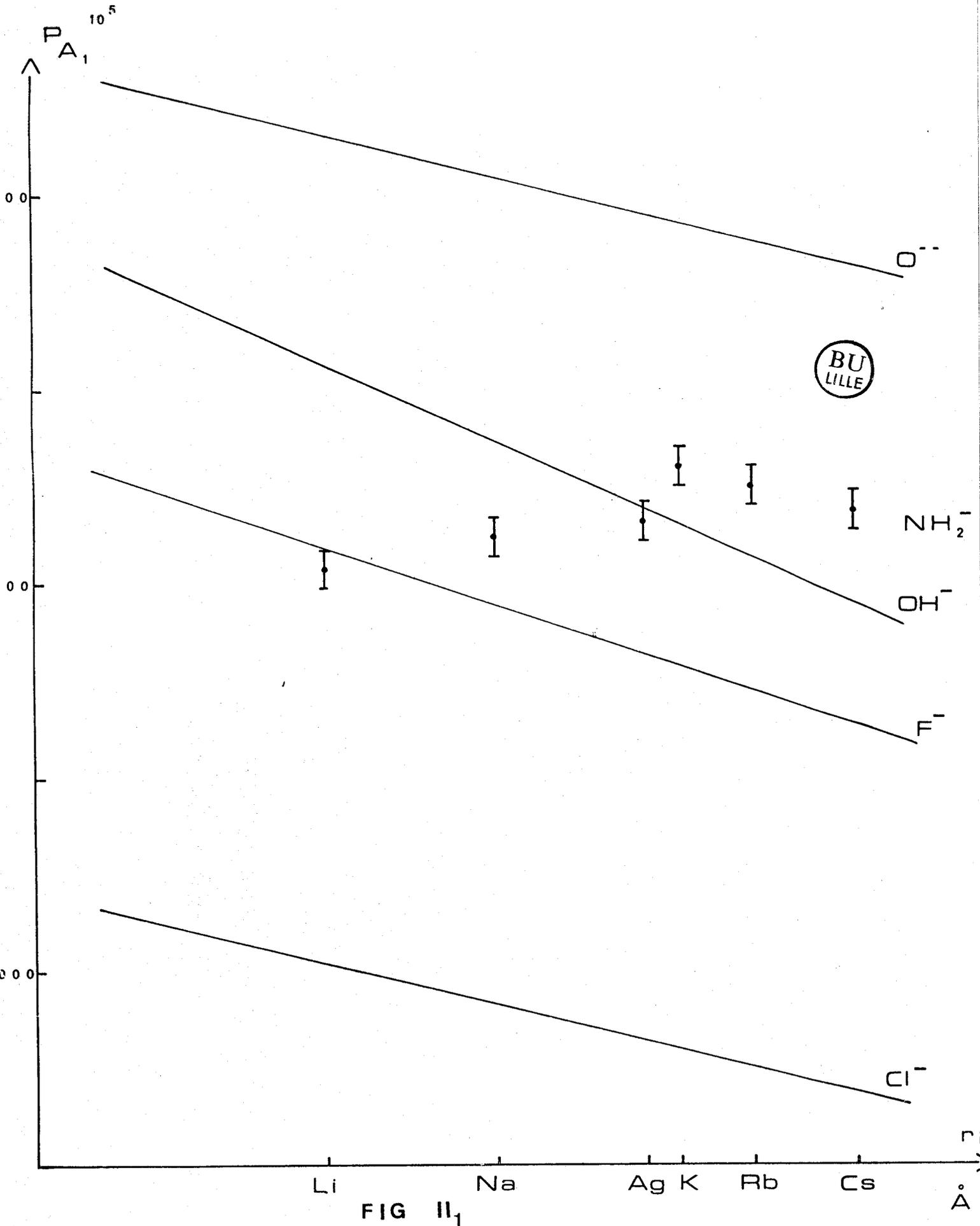


FIG II₁

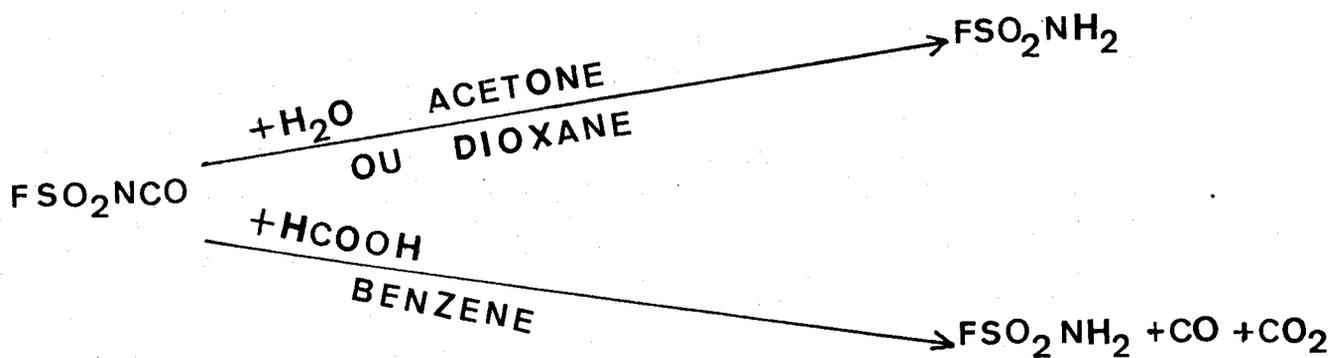


FIG III₁

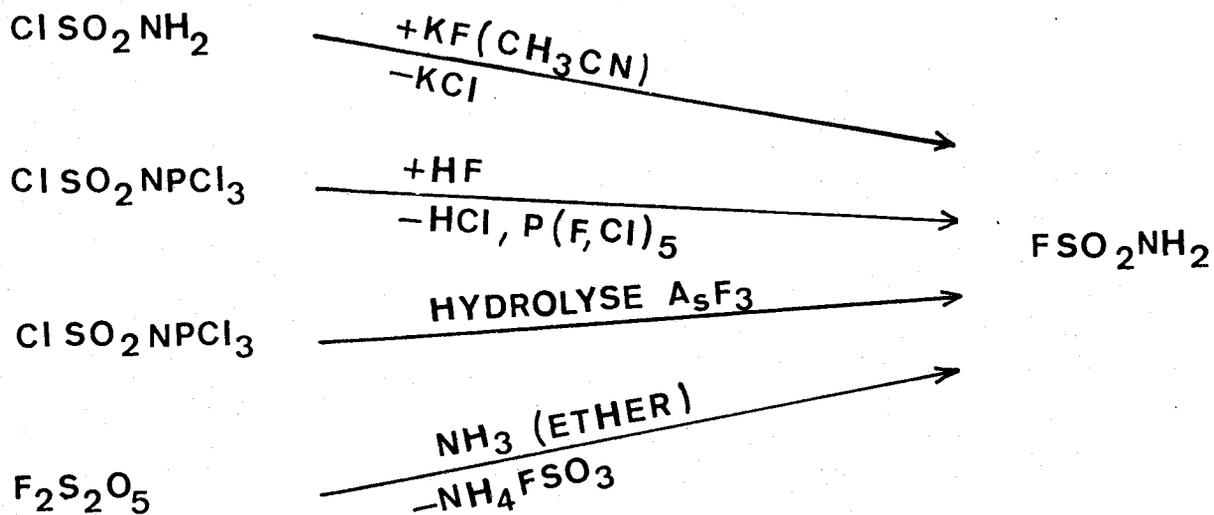
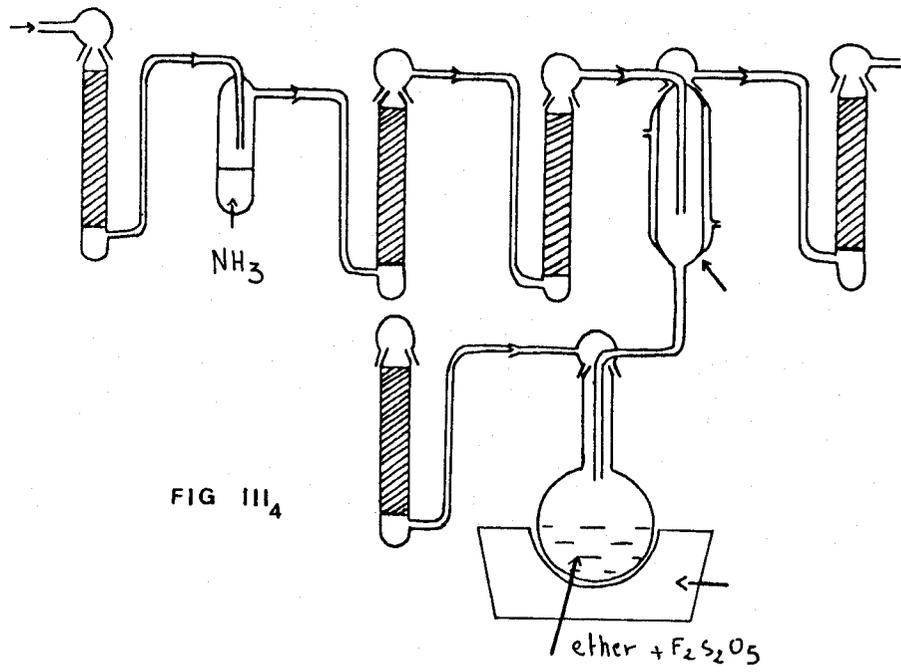
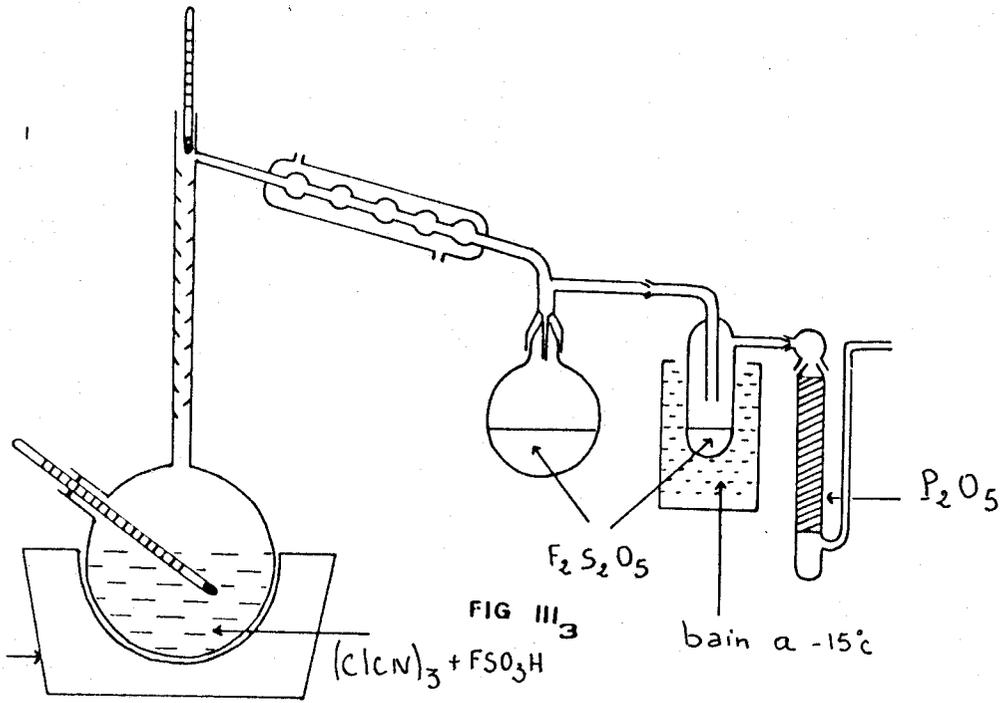


FIG III₂



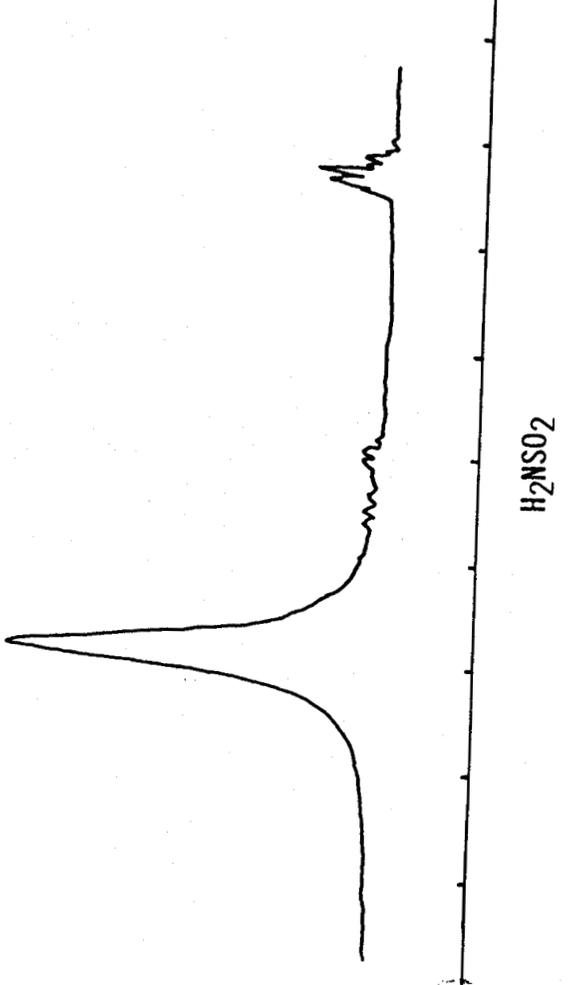
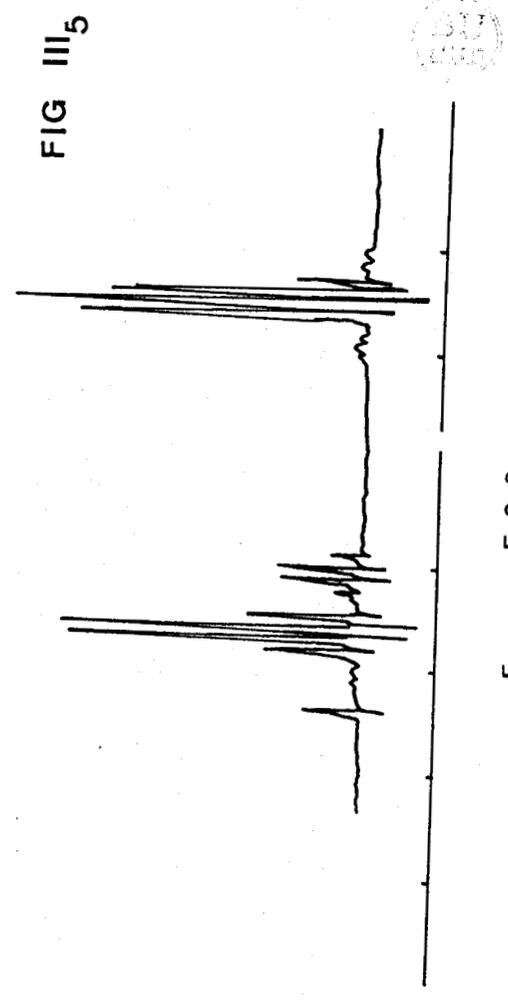
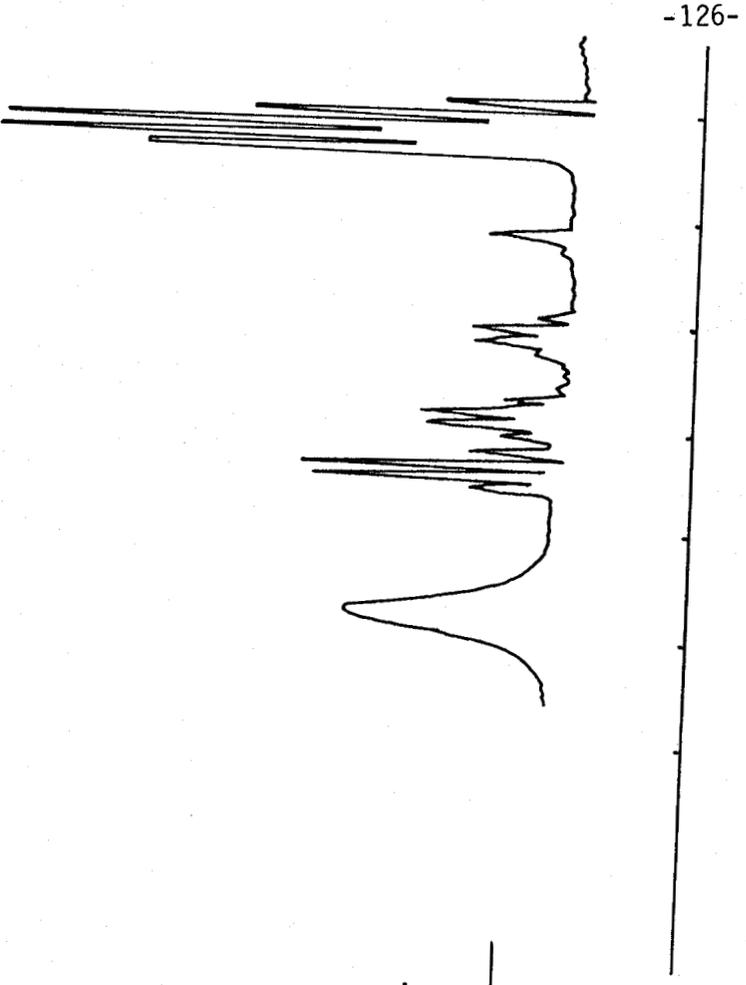
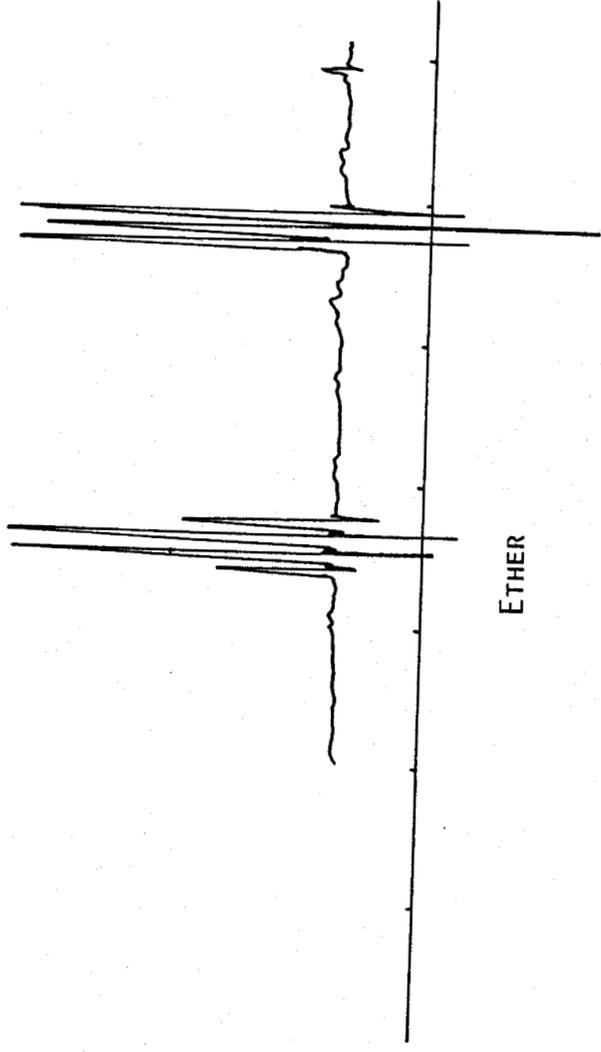


FIG III₅



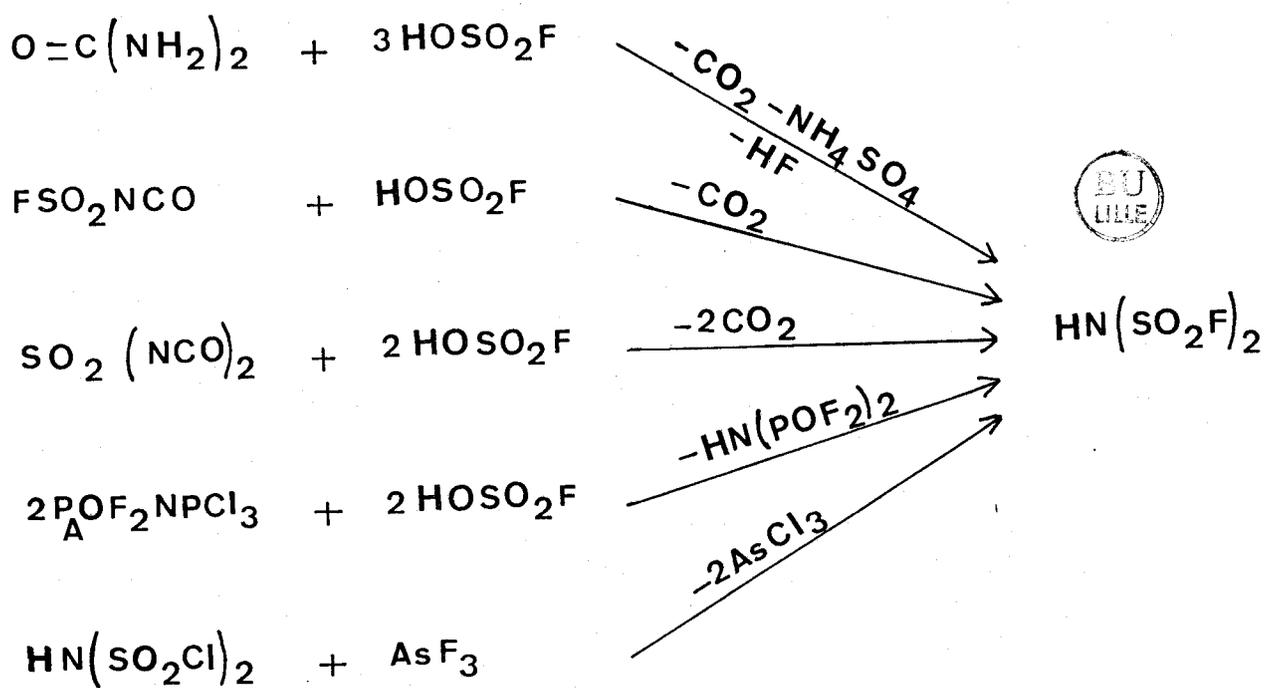


FIG III₆

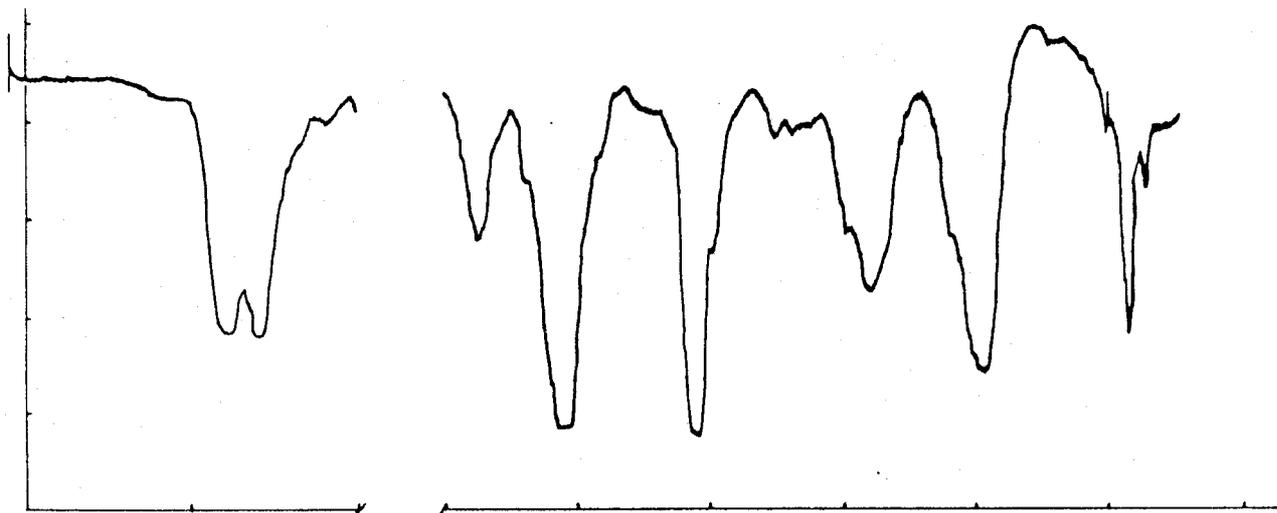


FIG IV₁ I.R. H₂NSO₂F

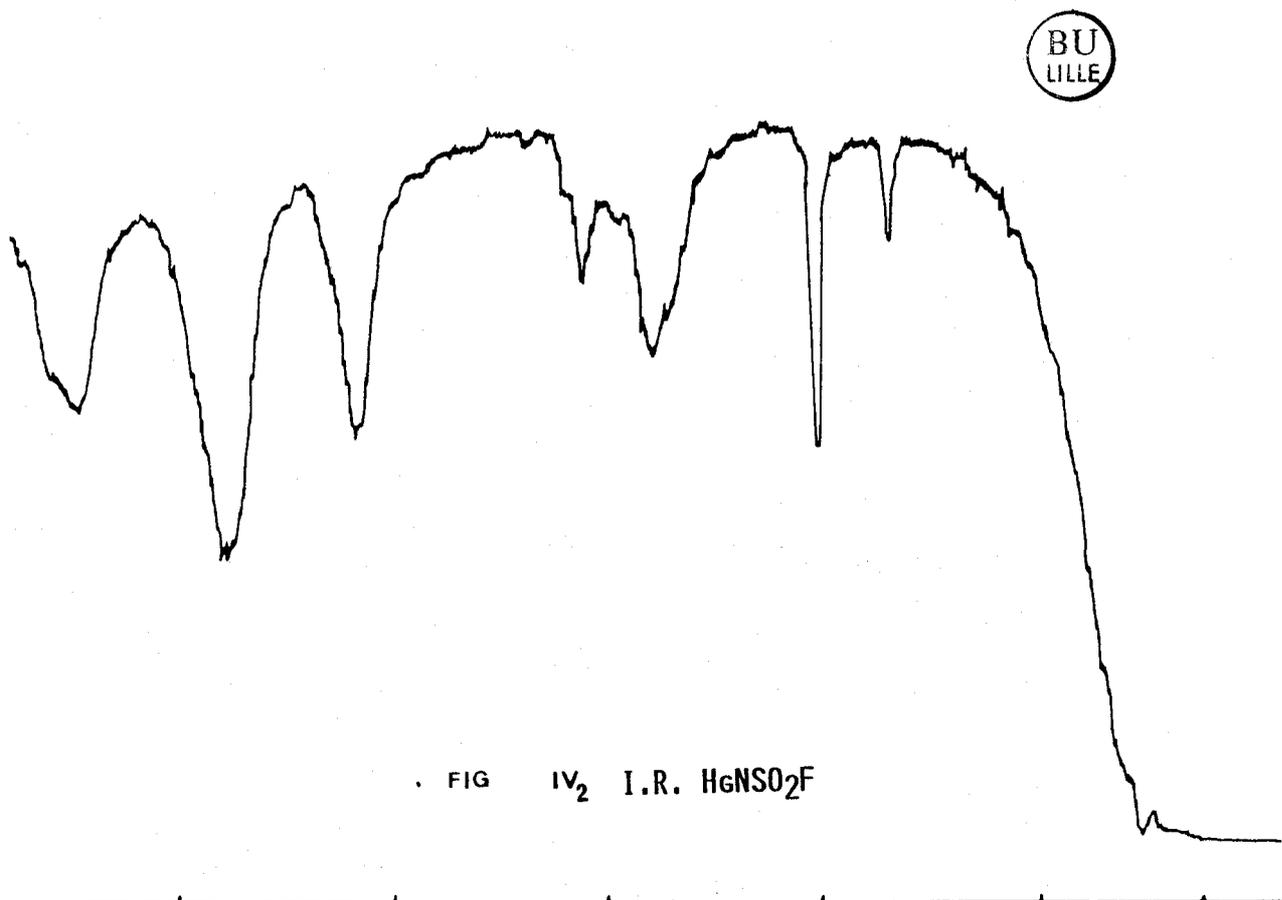


FIG IV₂ I.R. HgNSO₂F

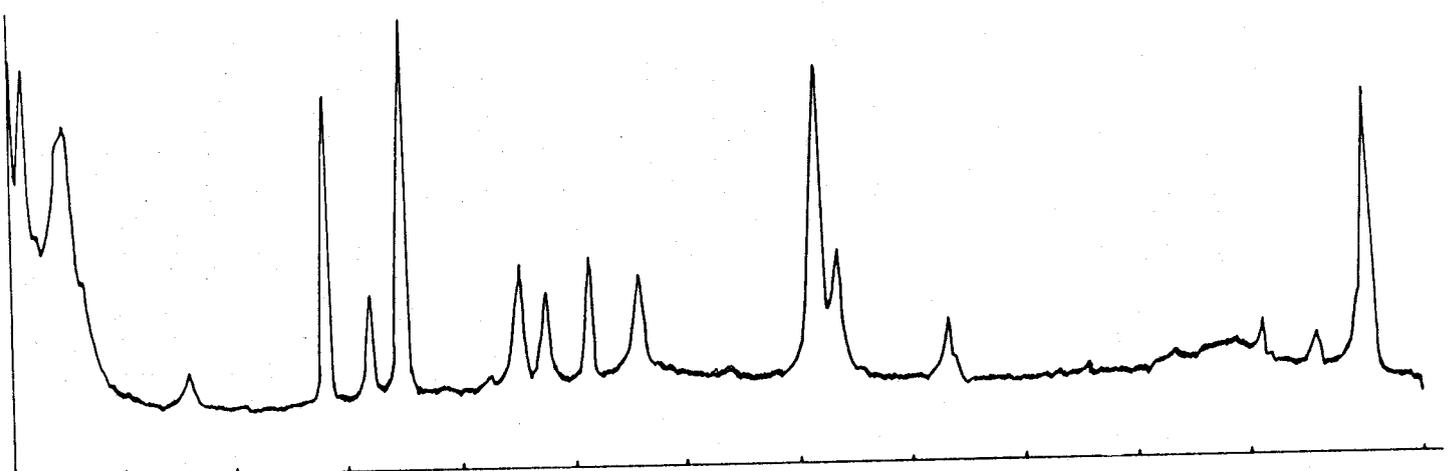
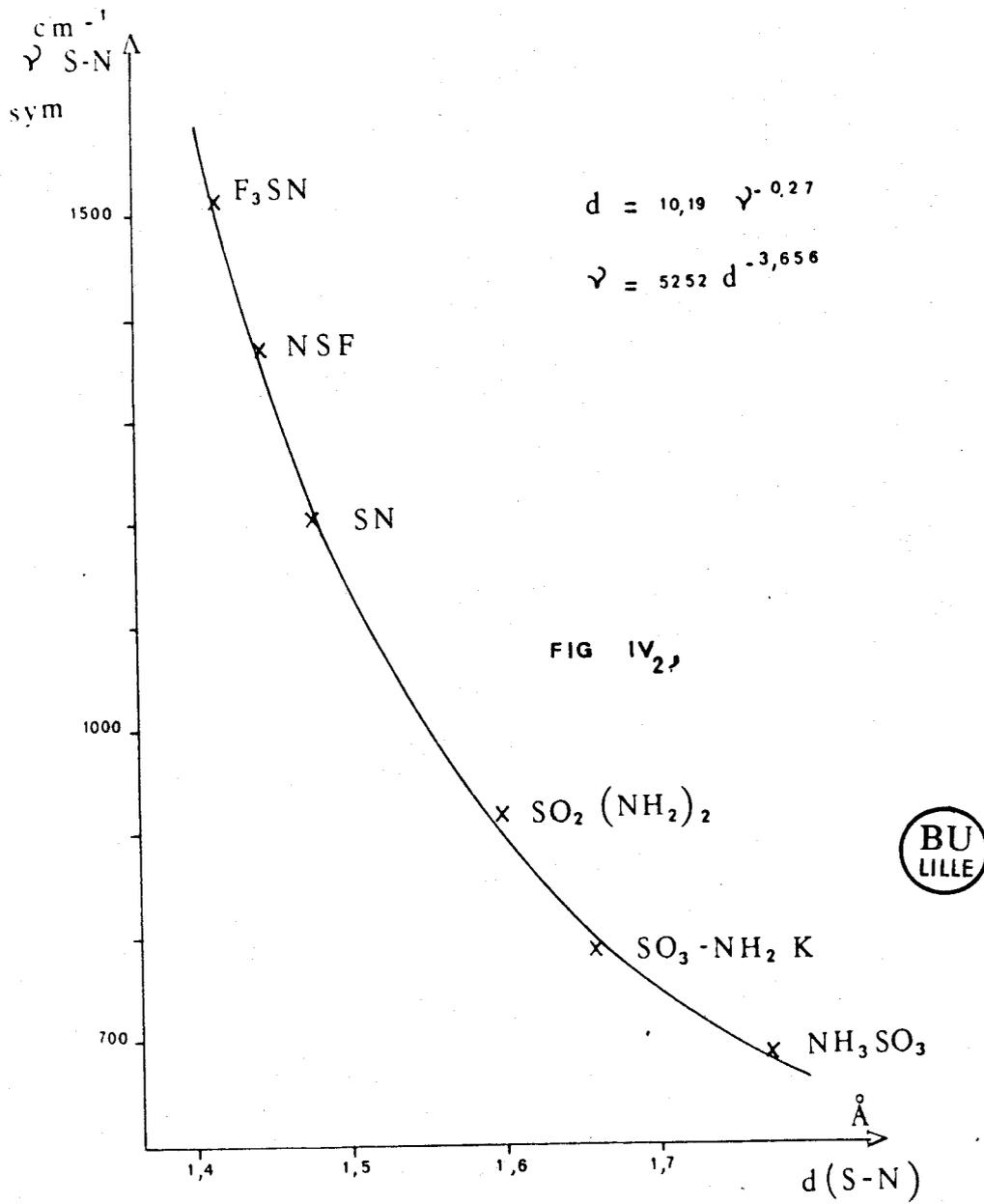


FIG IV₃ RAMAN $\text{CsN}(\text{SO}_2\text{F})_2$

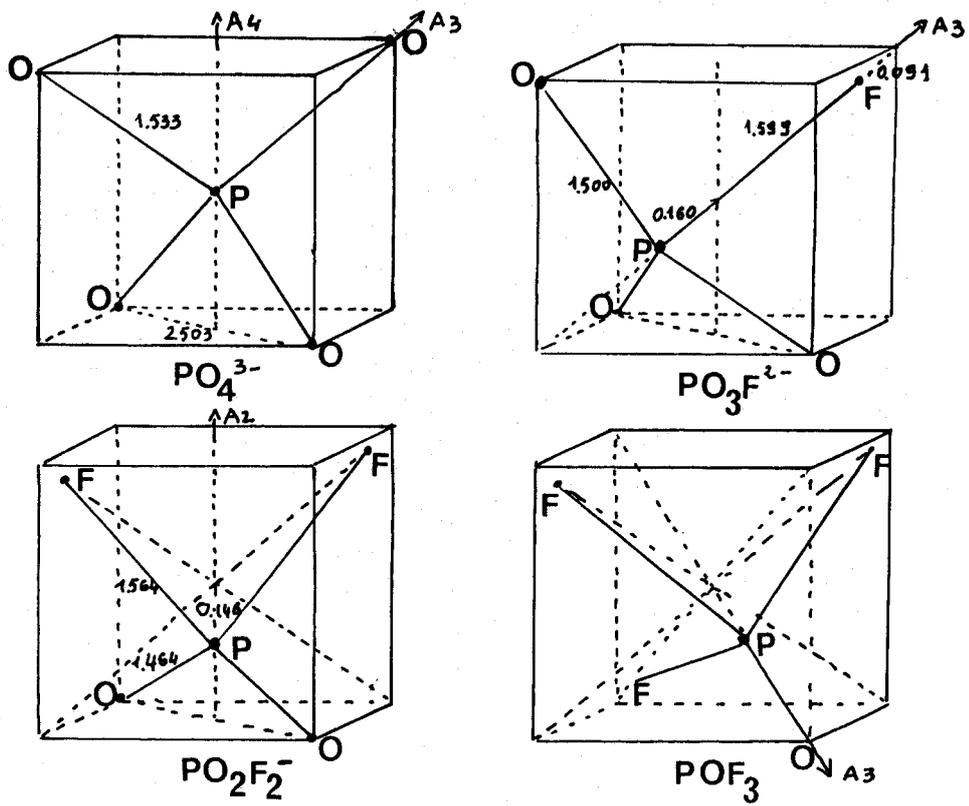


FIG V₁

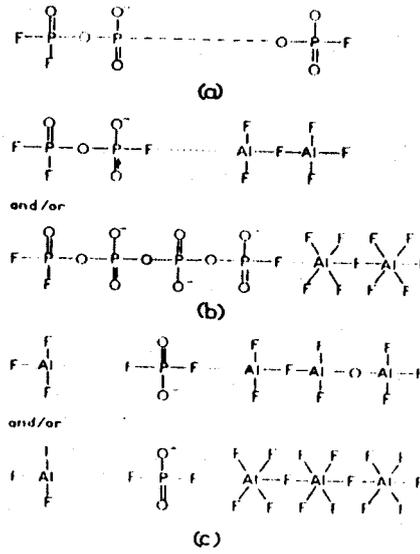
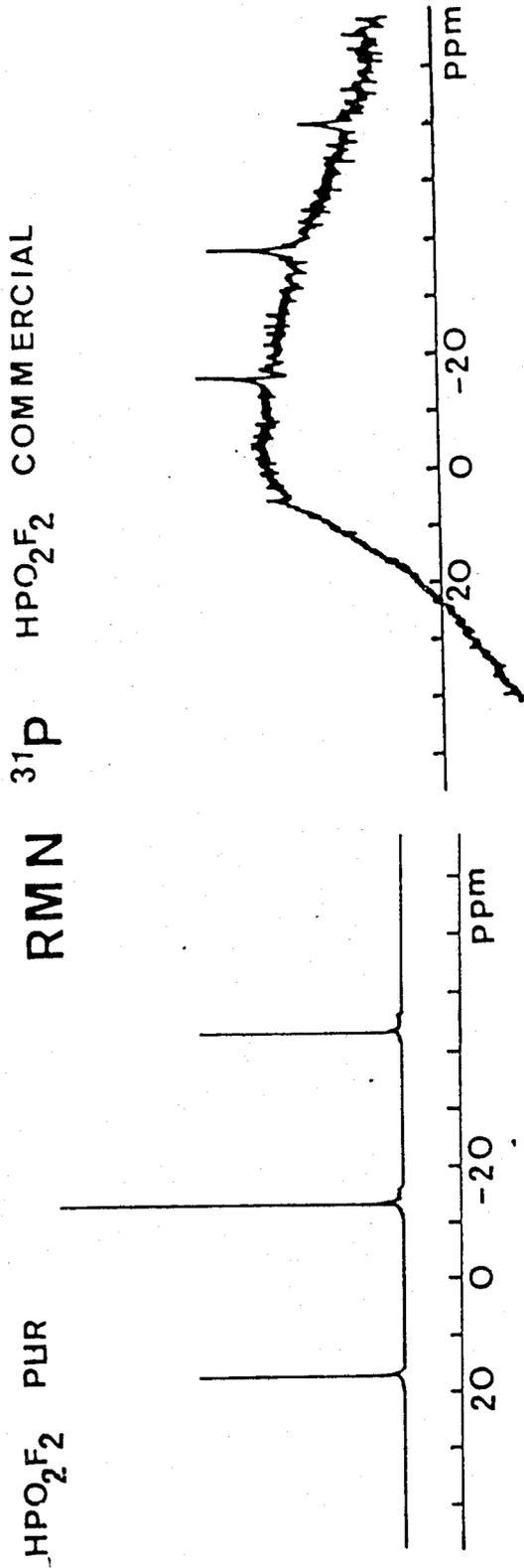
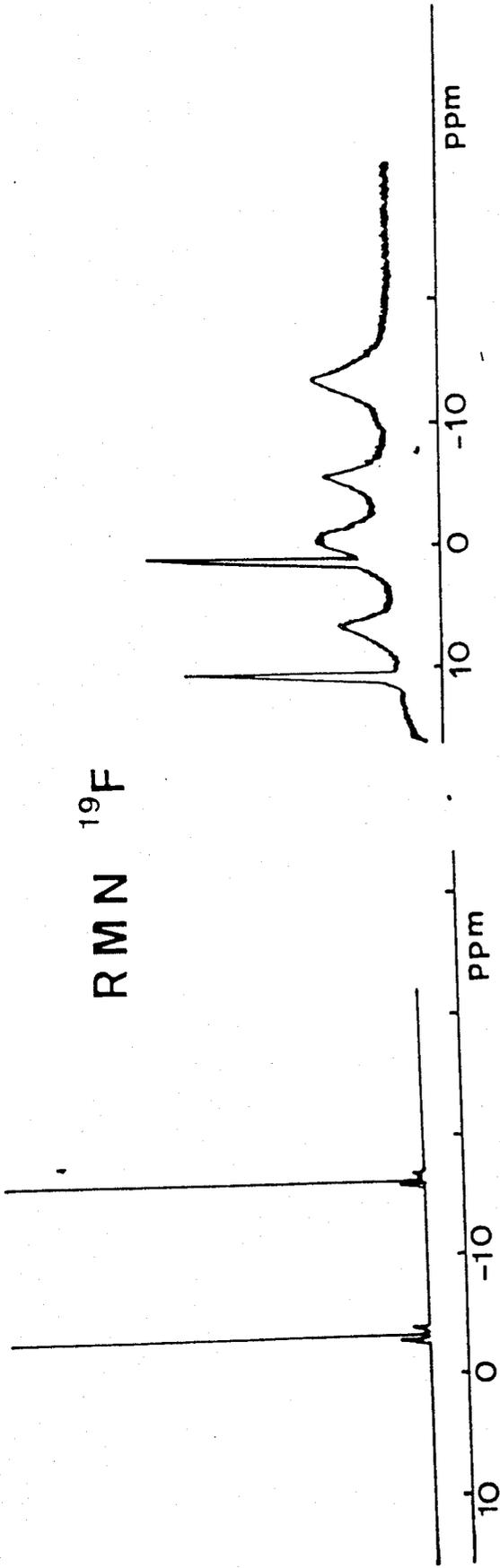


FIG V₂



FIGVI₁

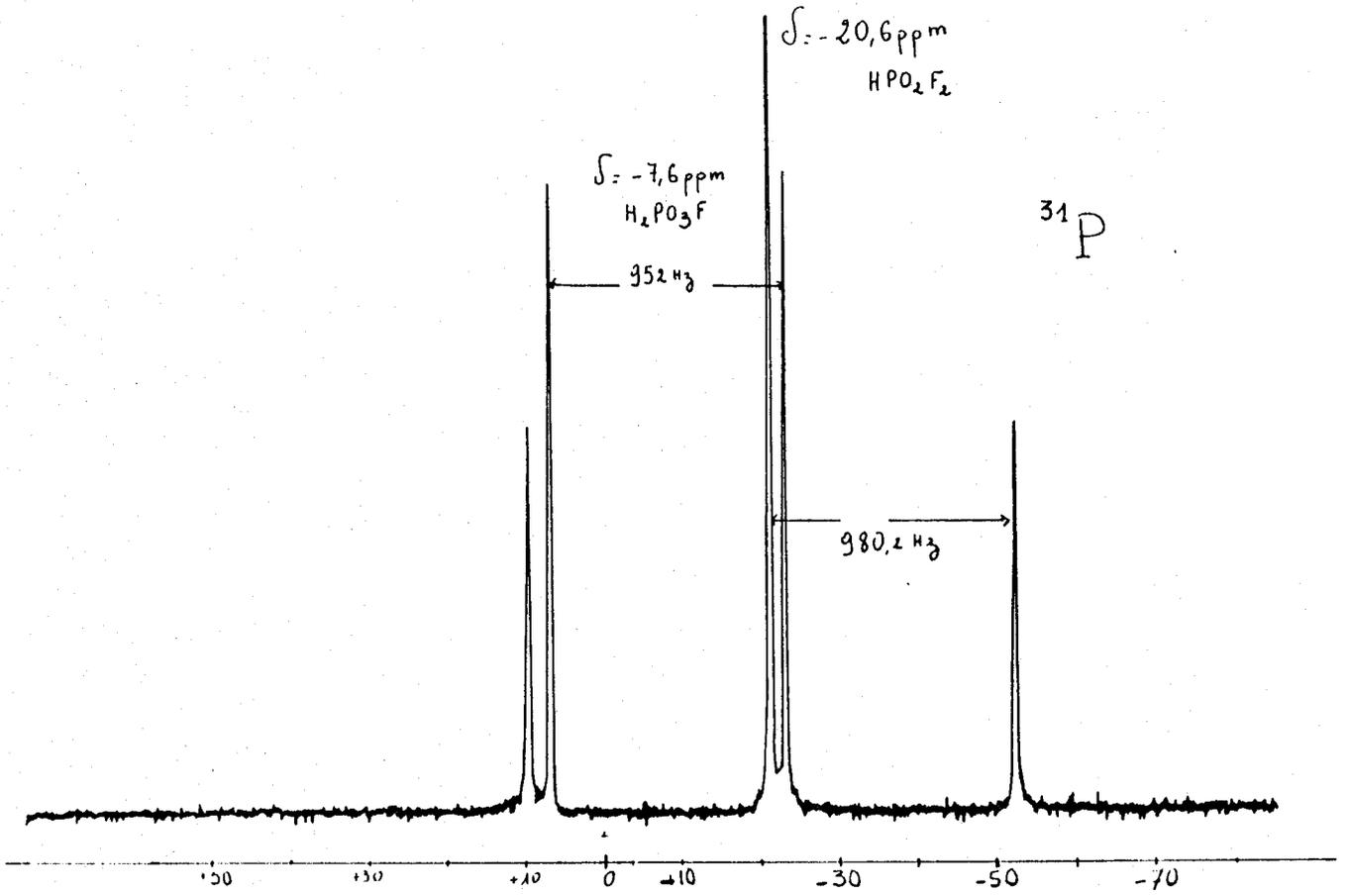
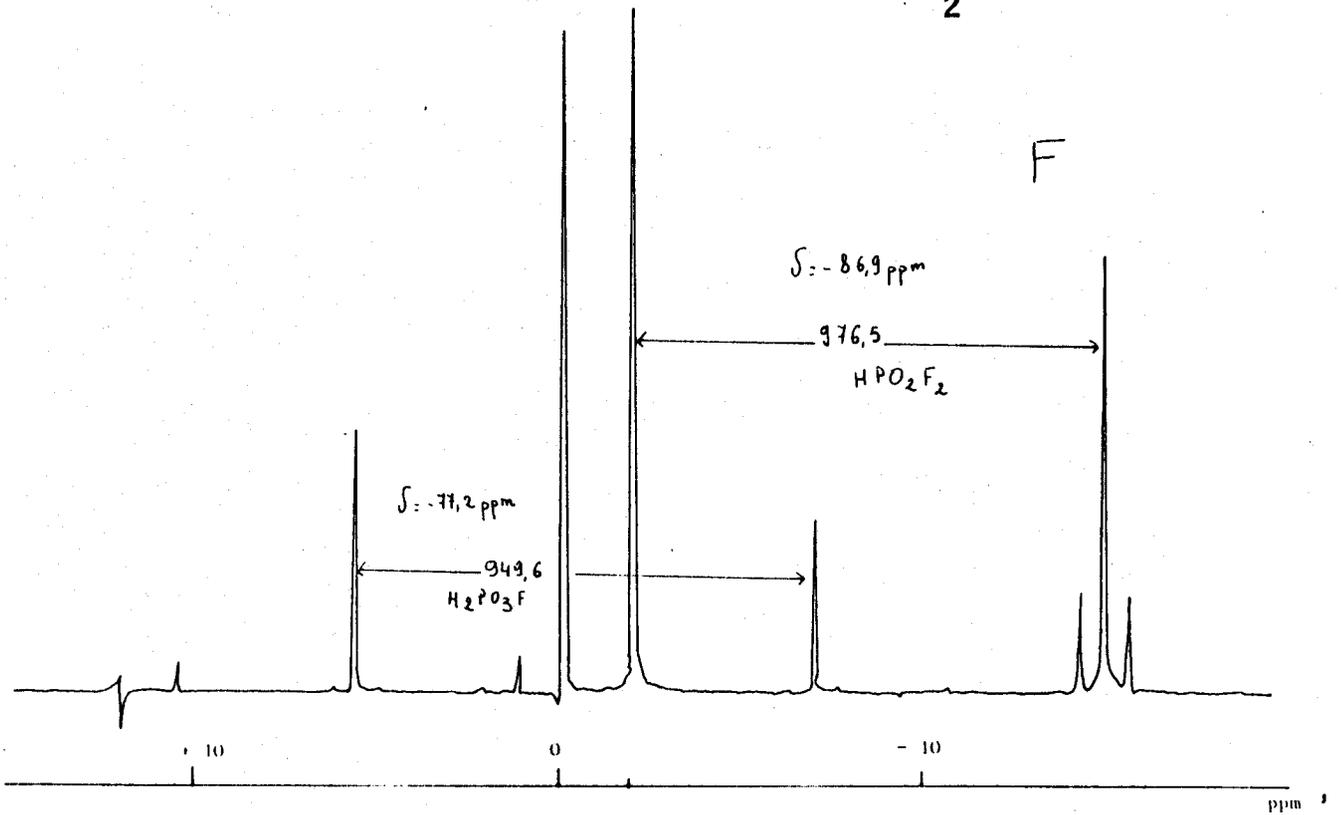
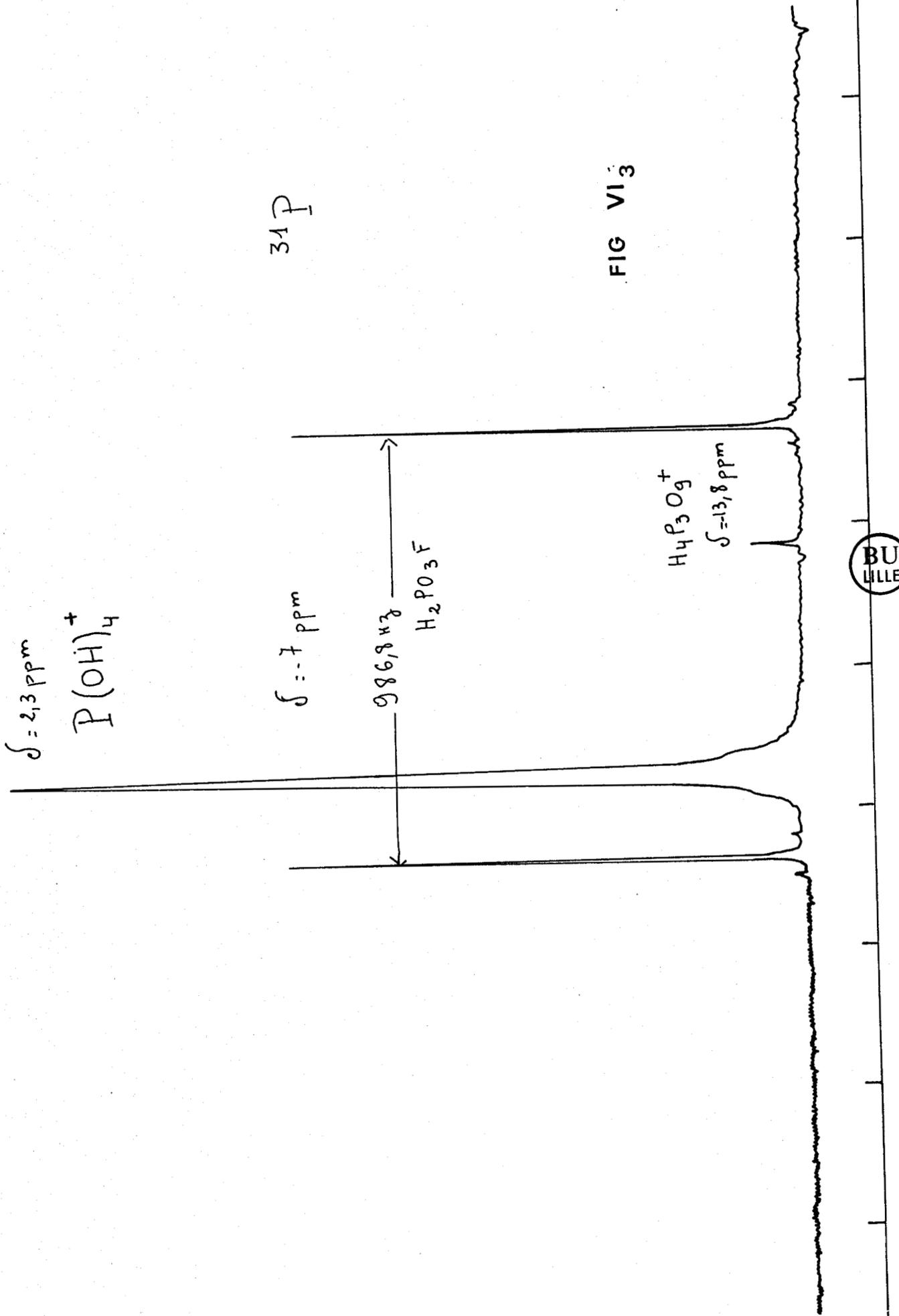


FIG VI₂





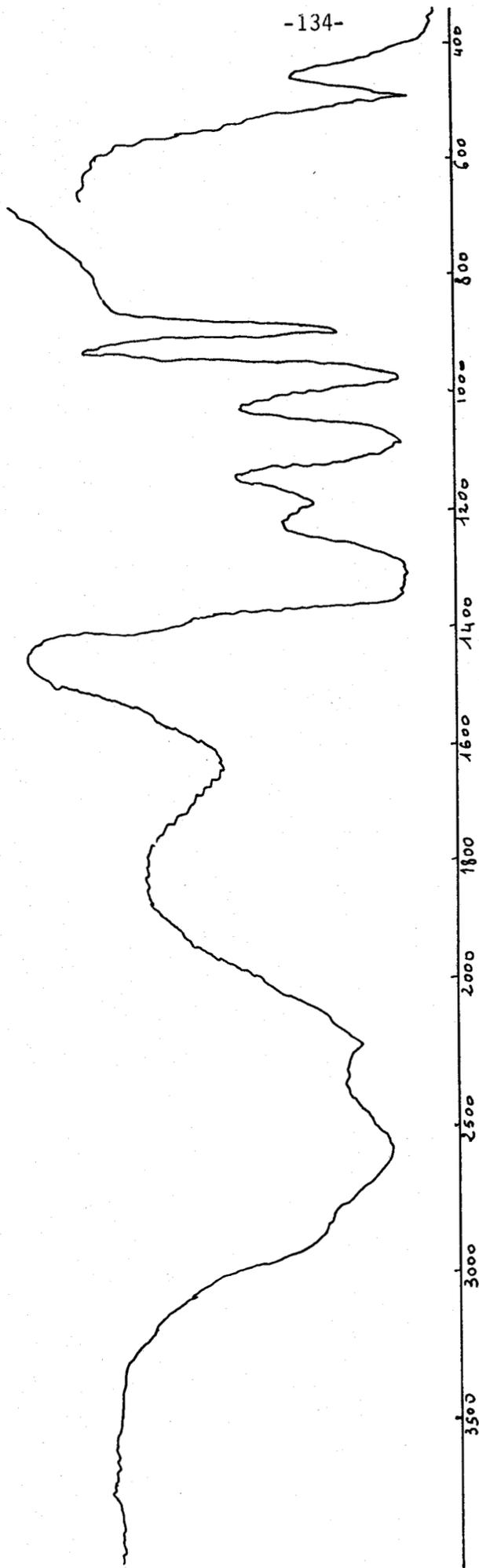


FIG VI₄ I.R. HPO_2F_2



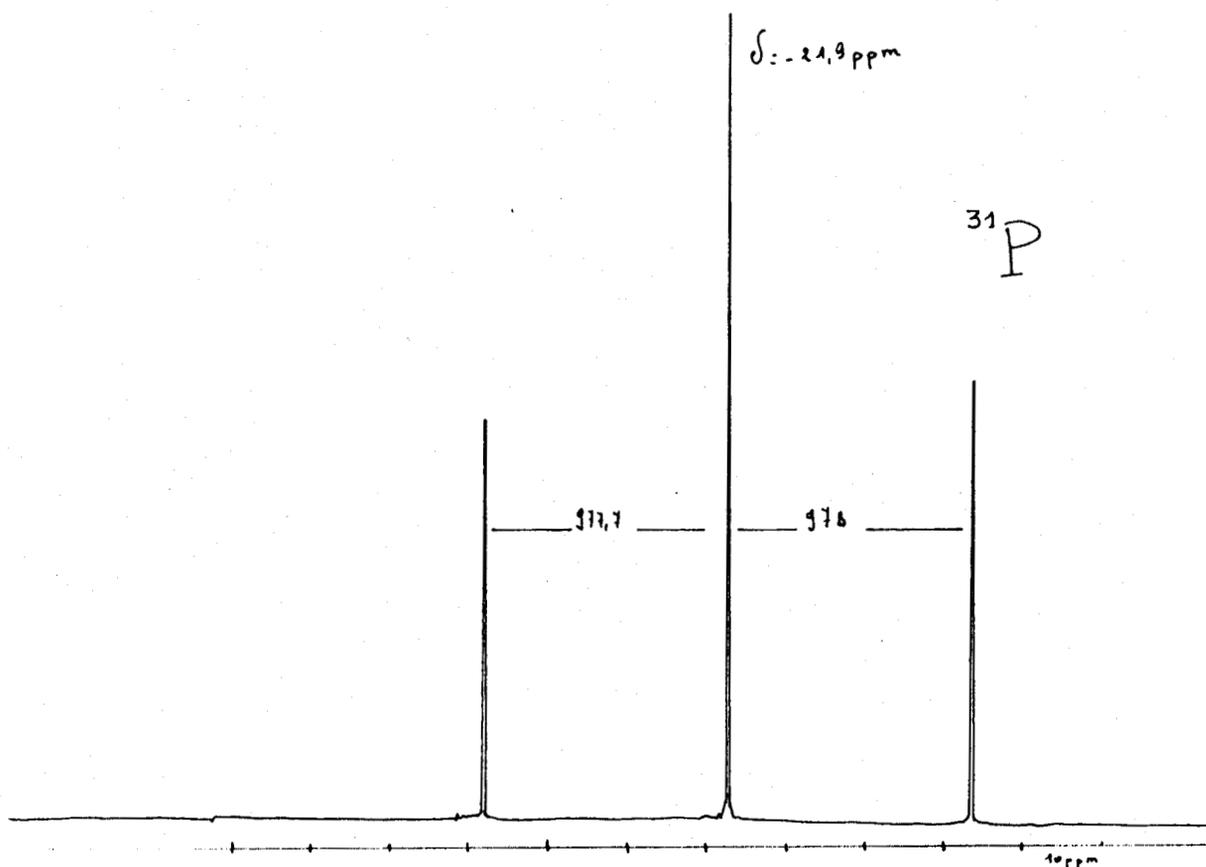
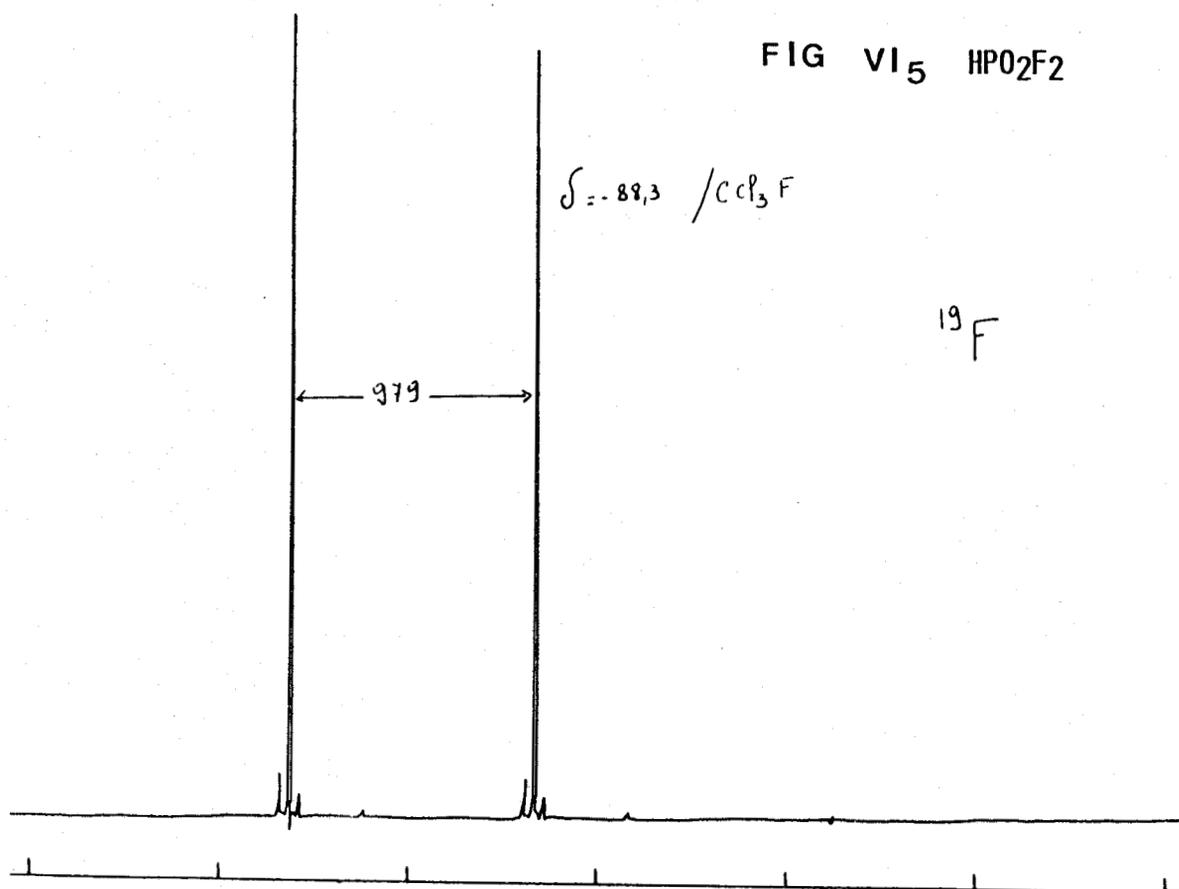


FIG VI 5 HPO_2F_2



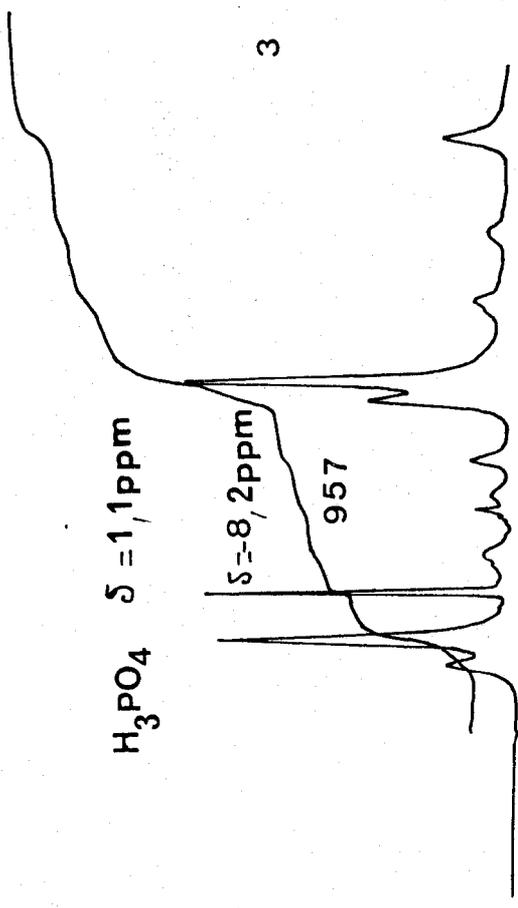
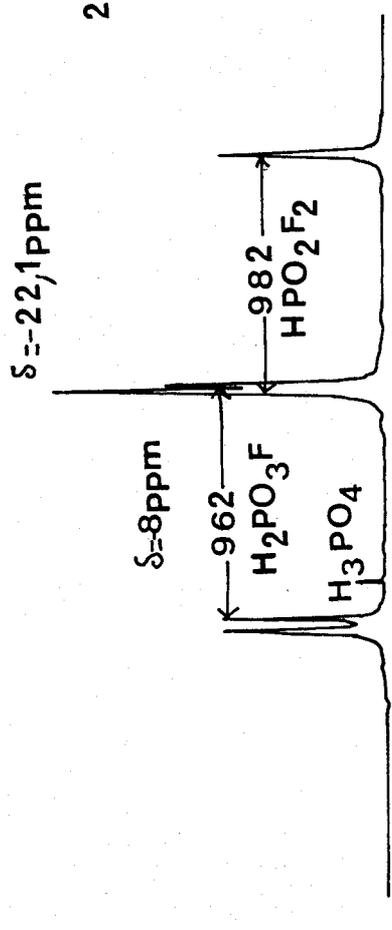
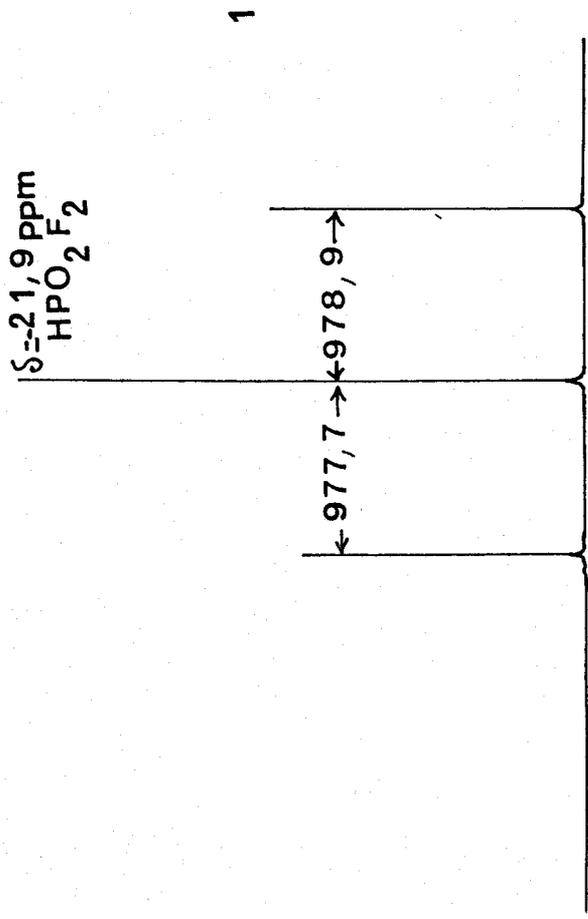
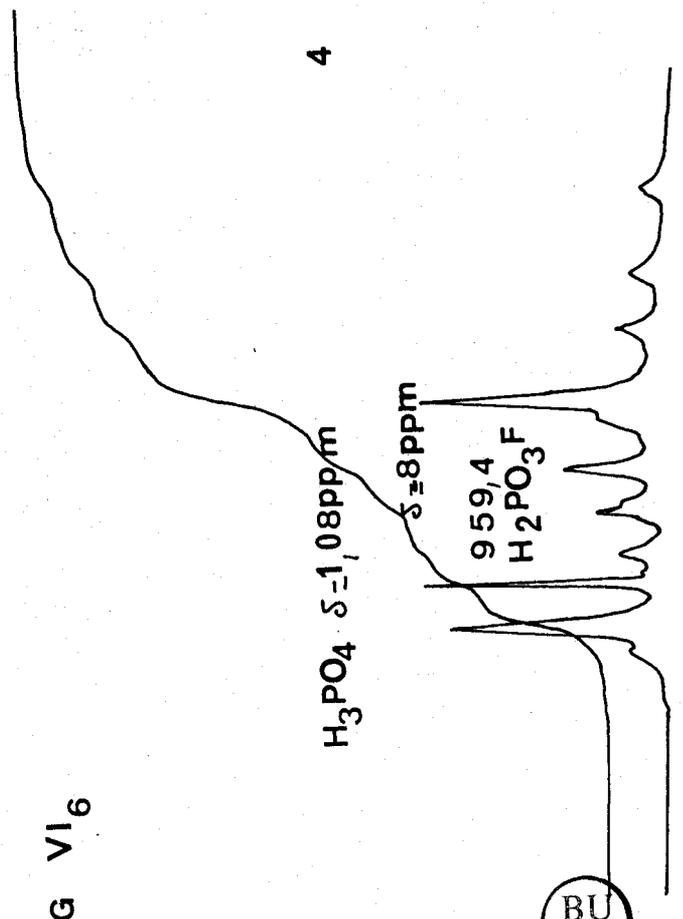


FIG VI 6



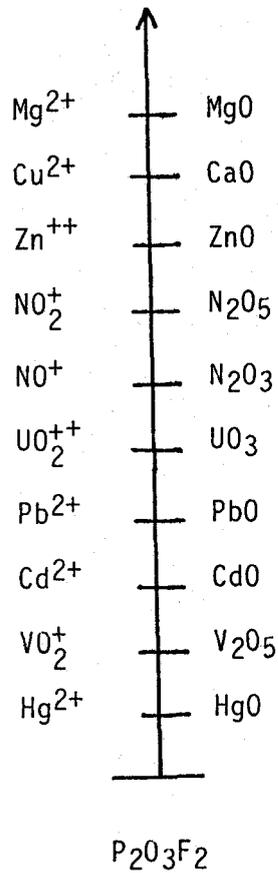


Fig.VII_I

Pas d'action sur P₂O₃F₄

NiO ; Fe₂O₃ ; FeO ; CuO ; Cu₂O

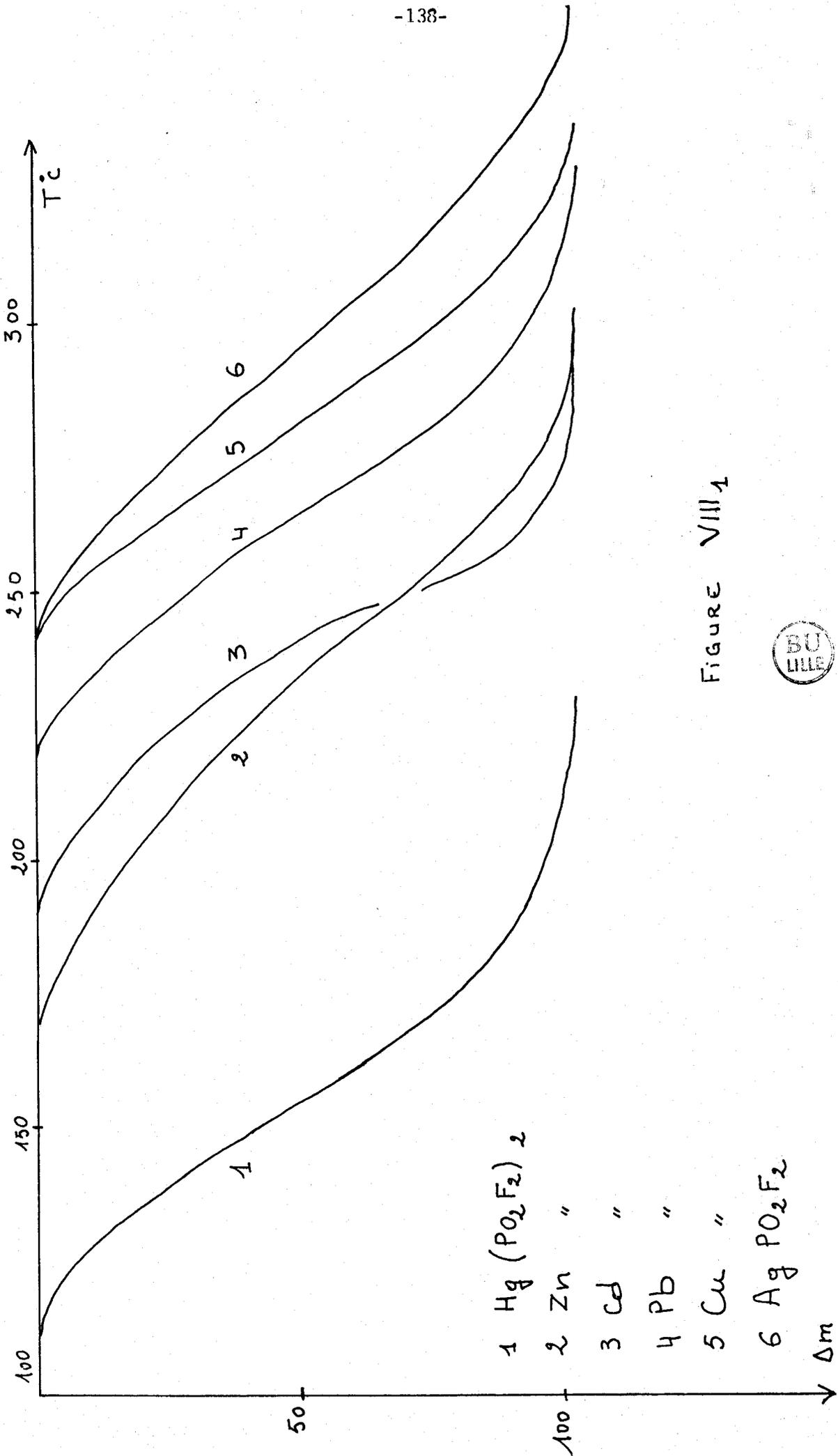
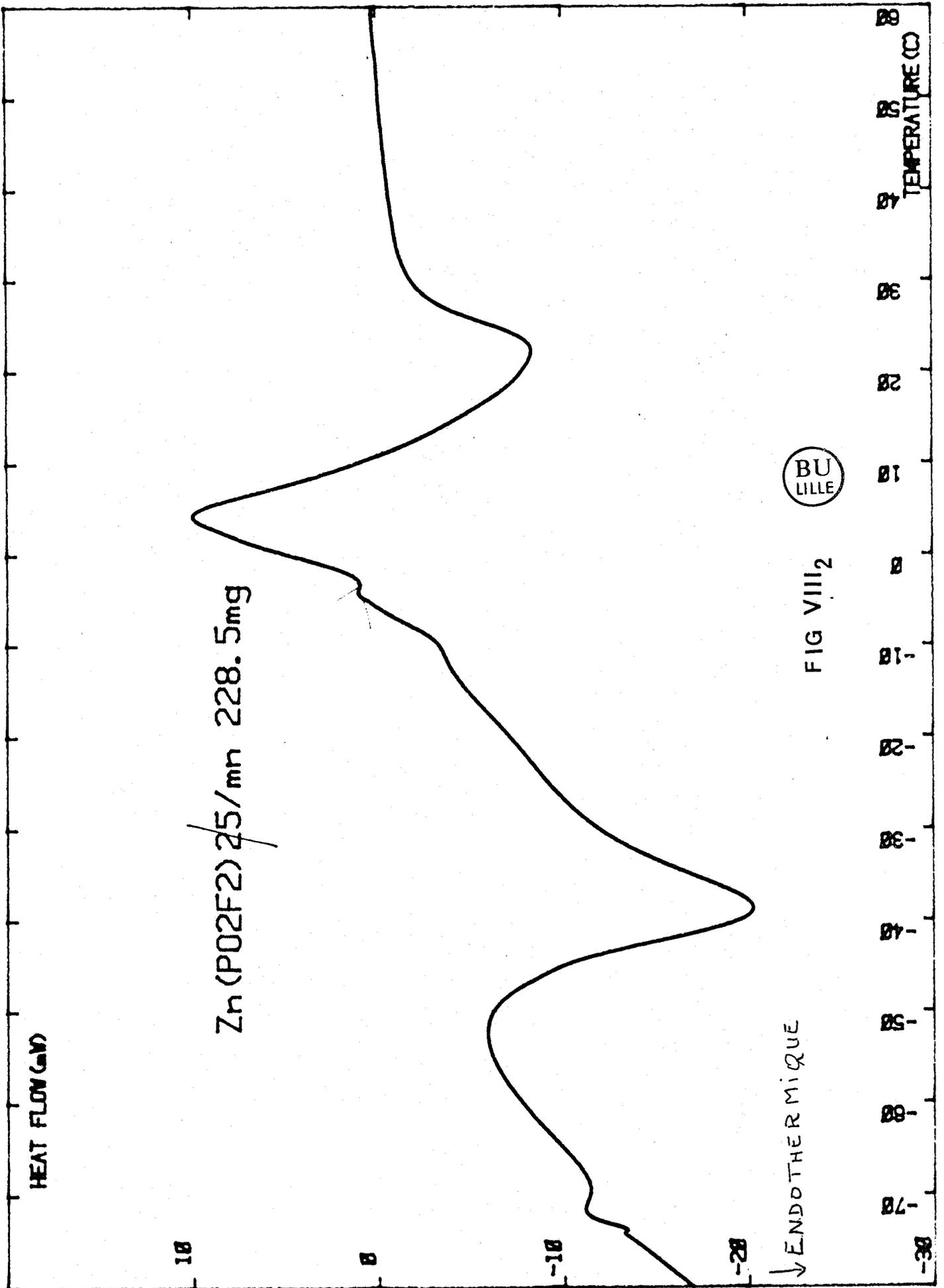


FIGURE VIII₁



BU
LILLE

FIG VIII 2

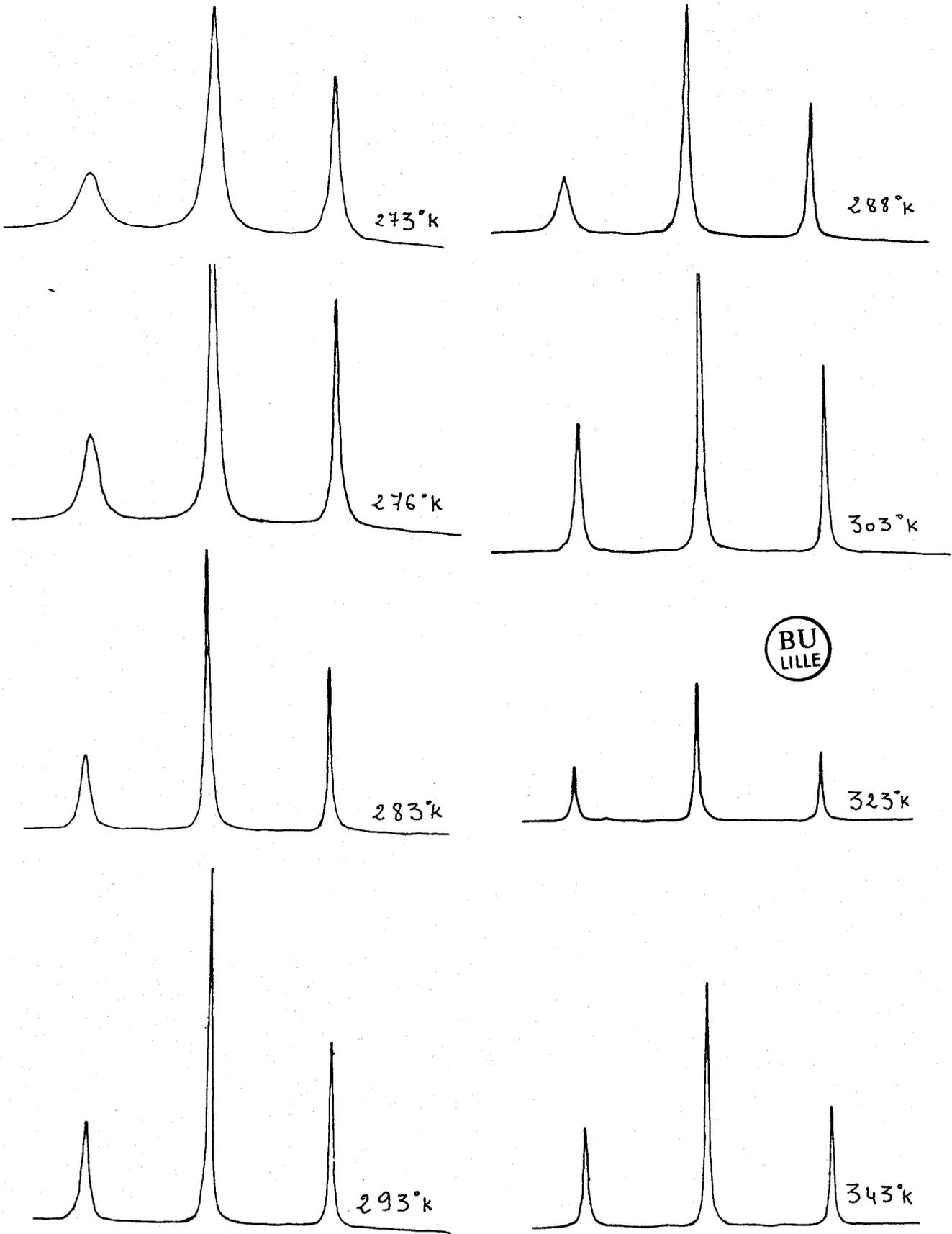


FIG VIII₃ $Zn(P0_2F_2)_2$

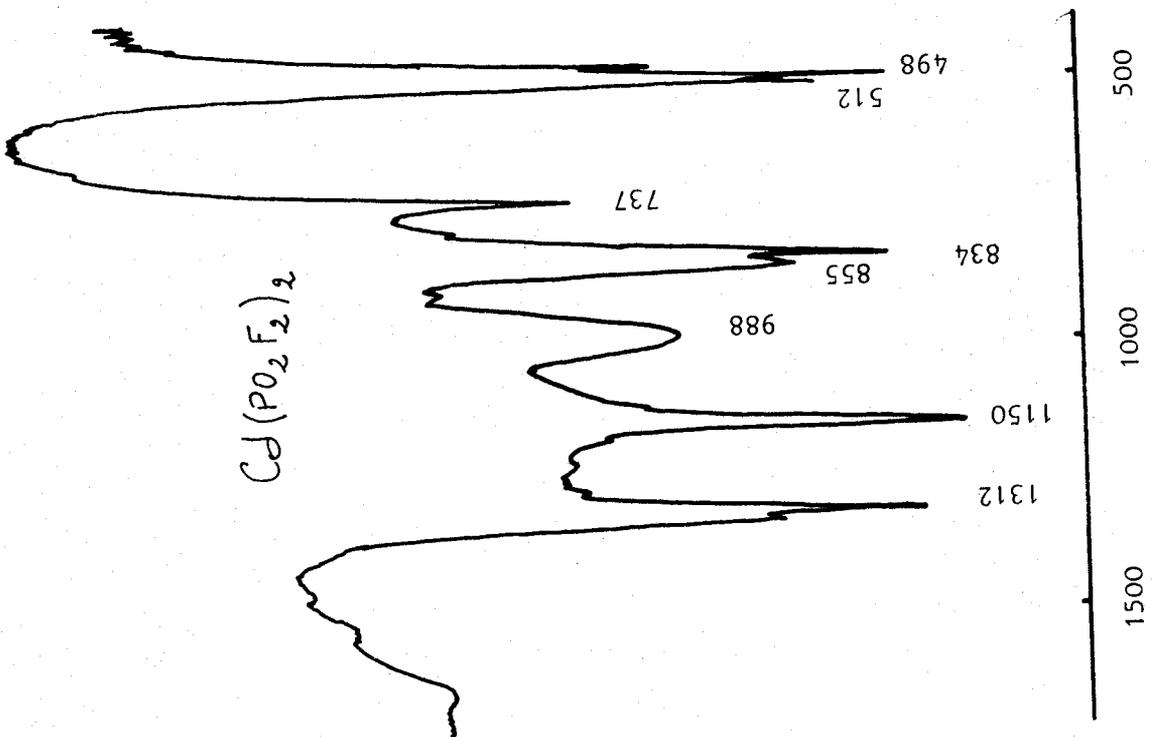
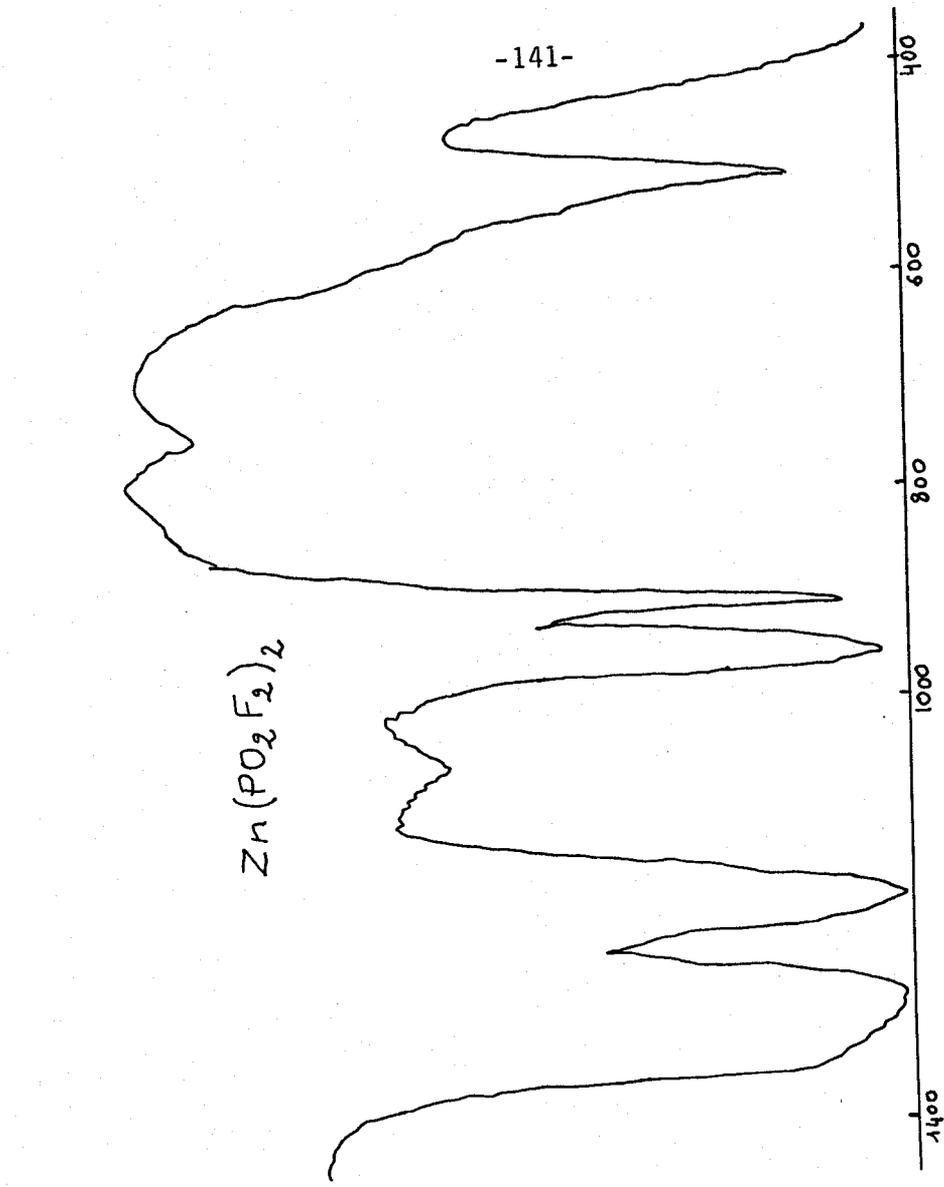


FIG VIII 4

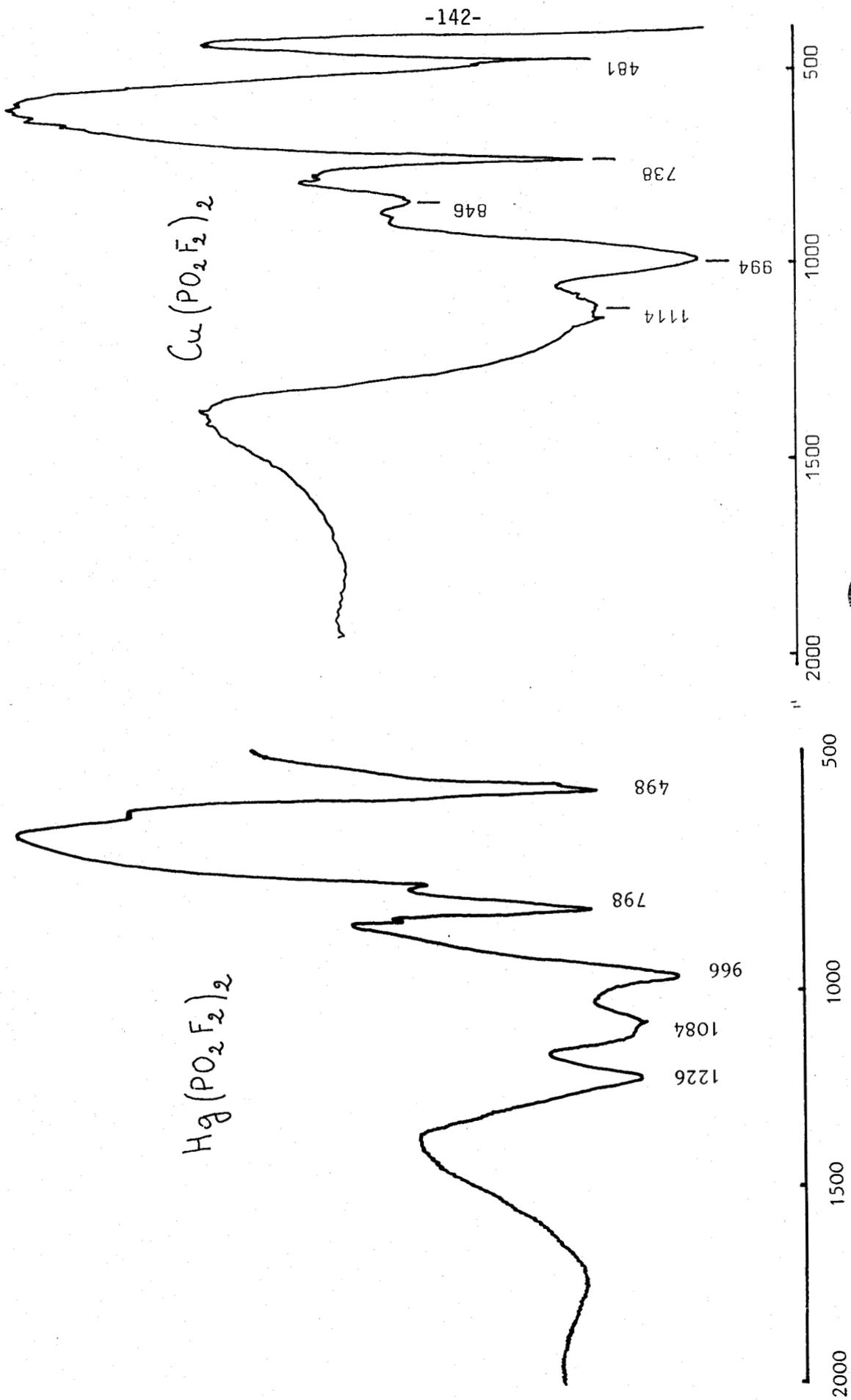


FIG VIII 4

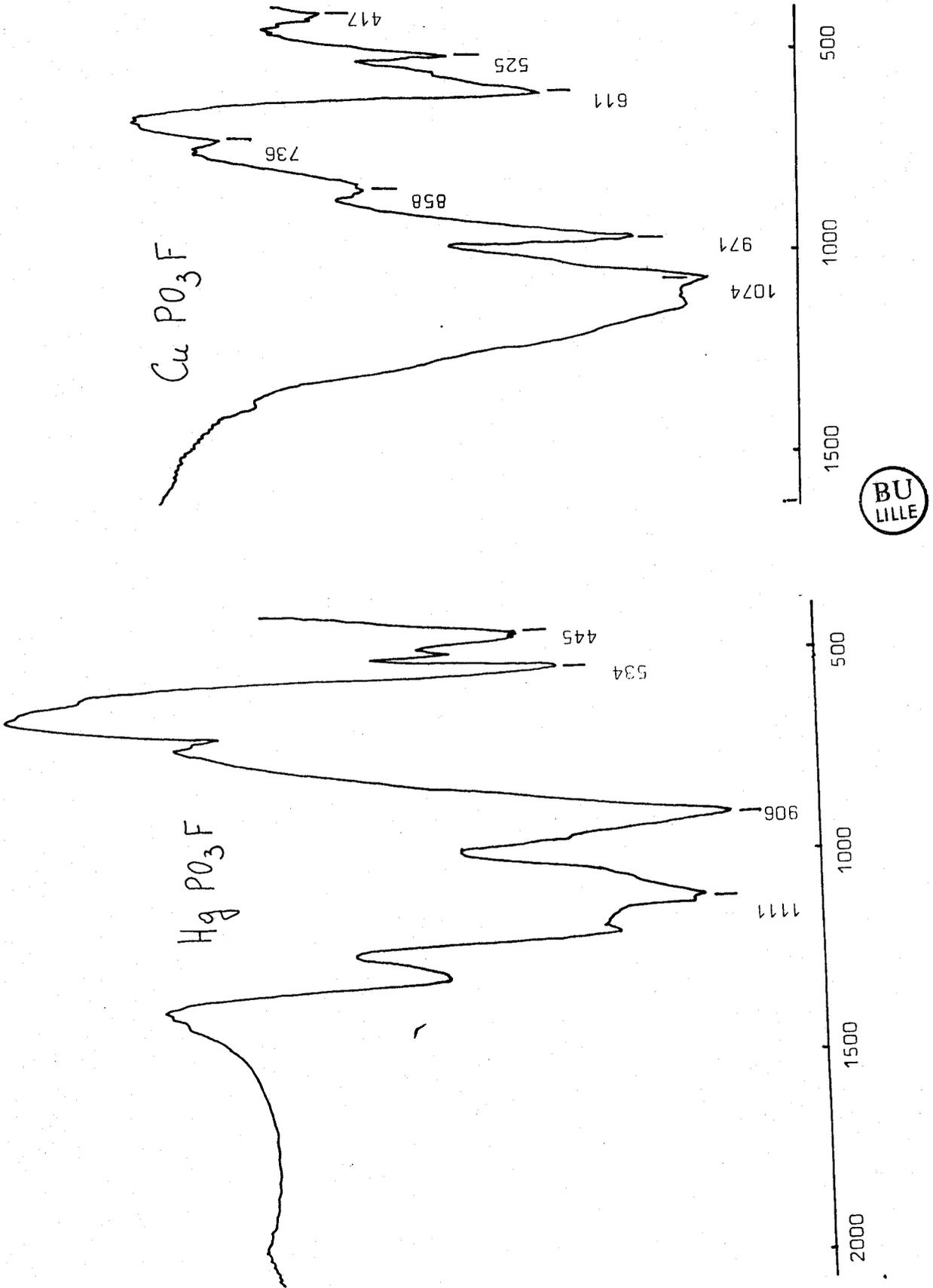


FIG VIII 5

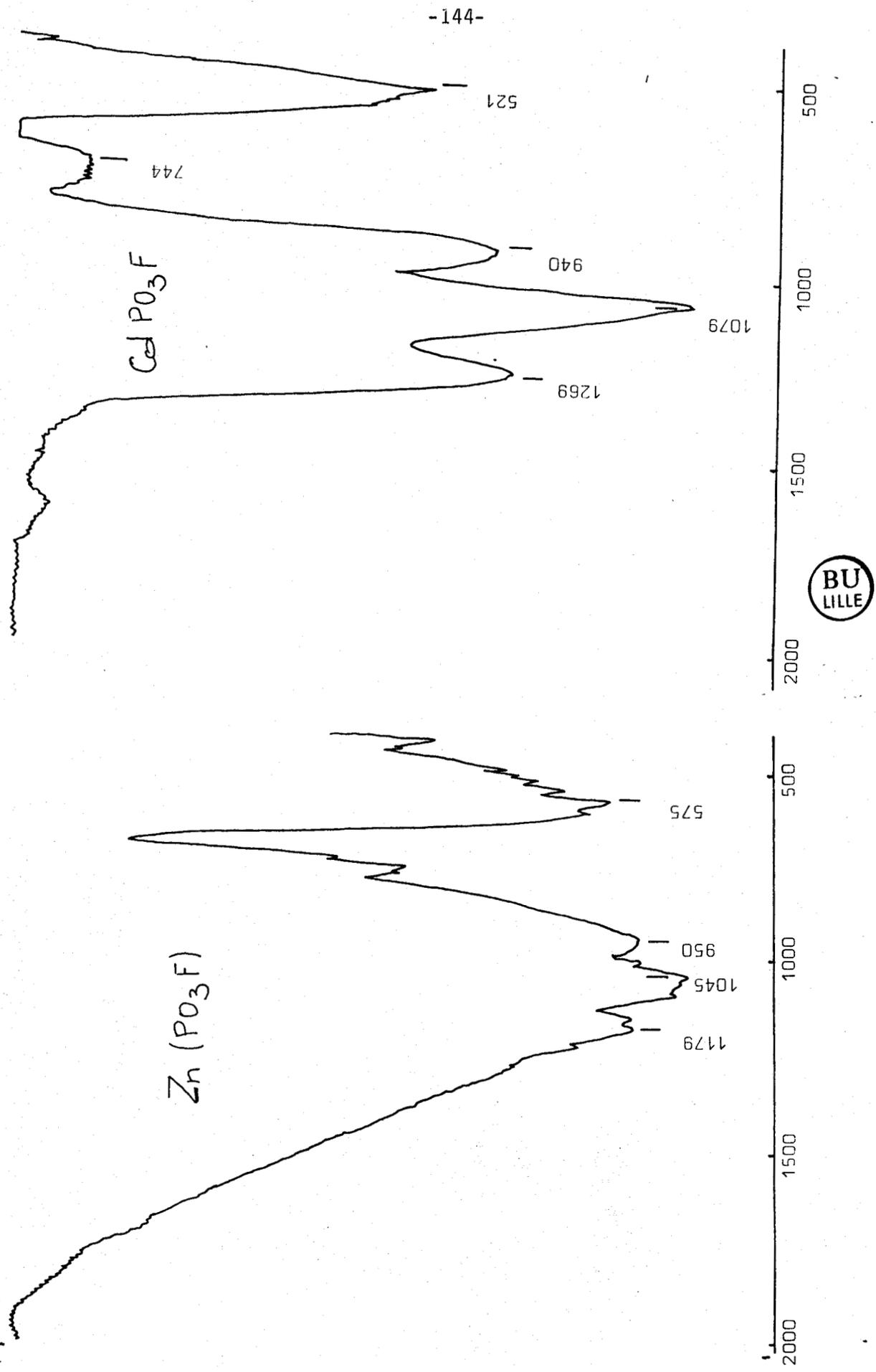


FIG VIII 5

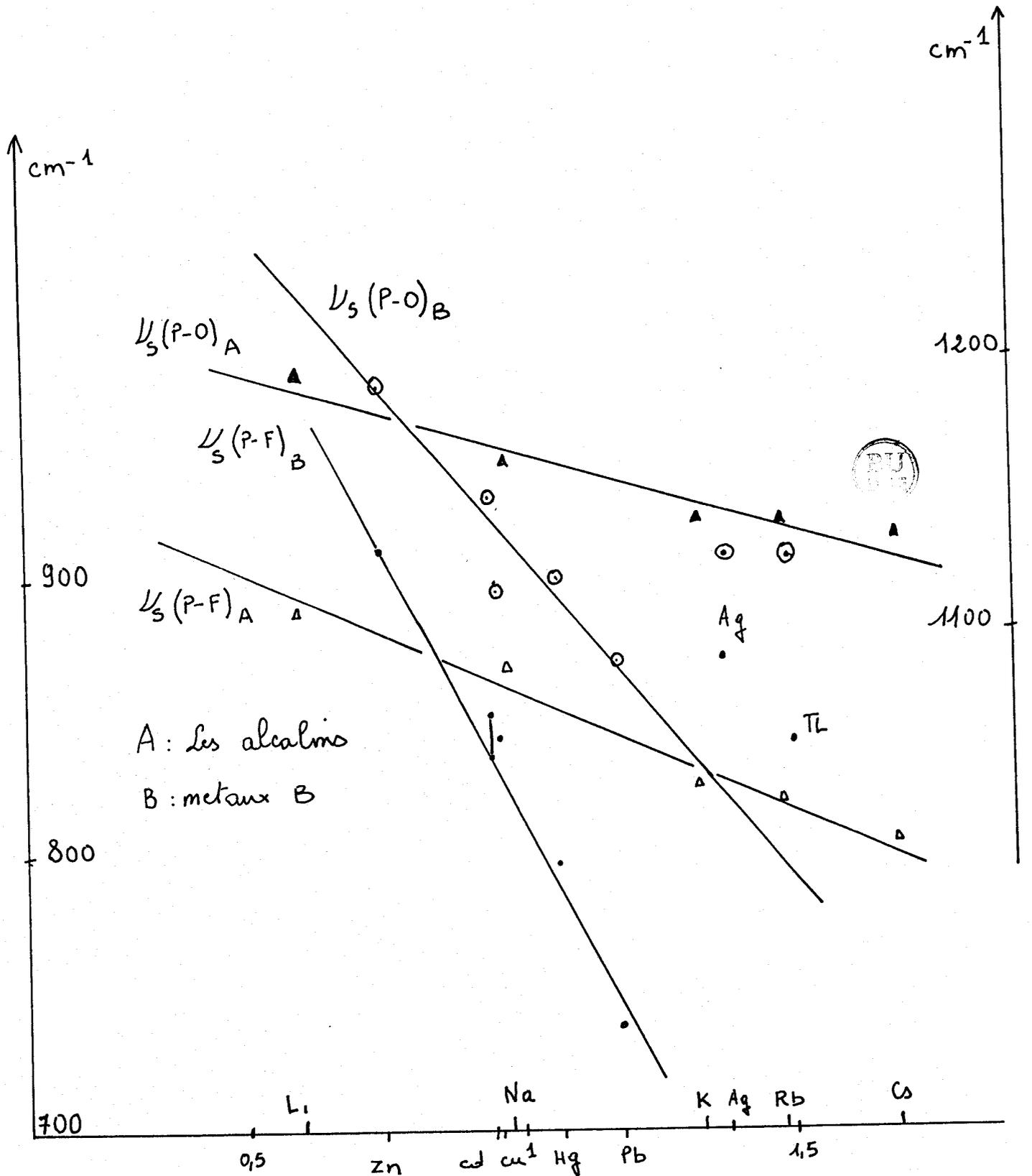


FIGURE VIII 6

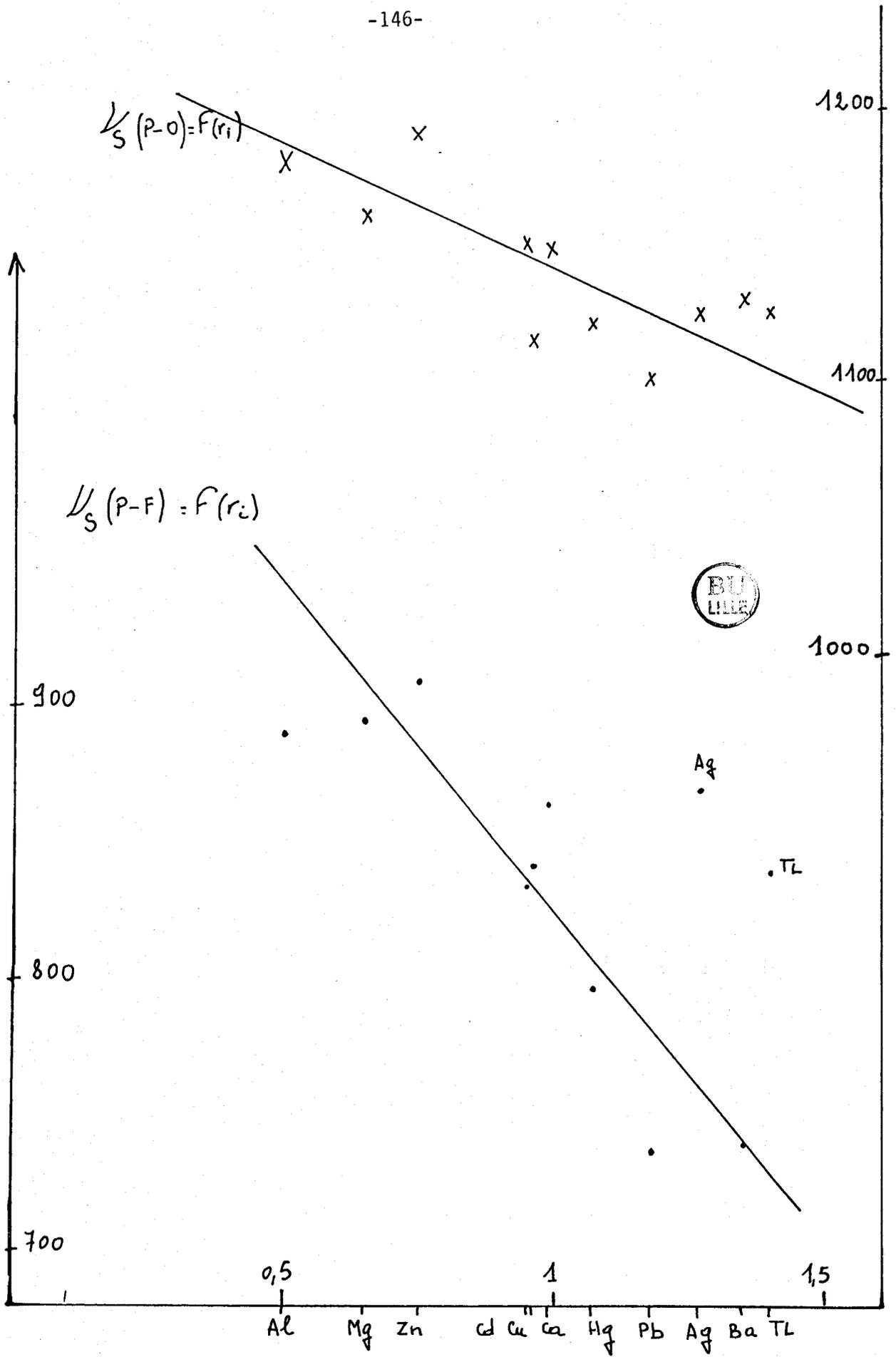
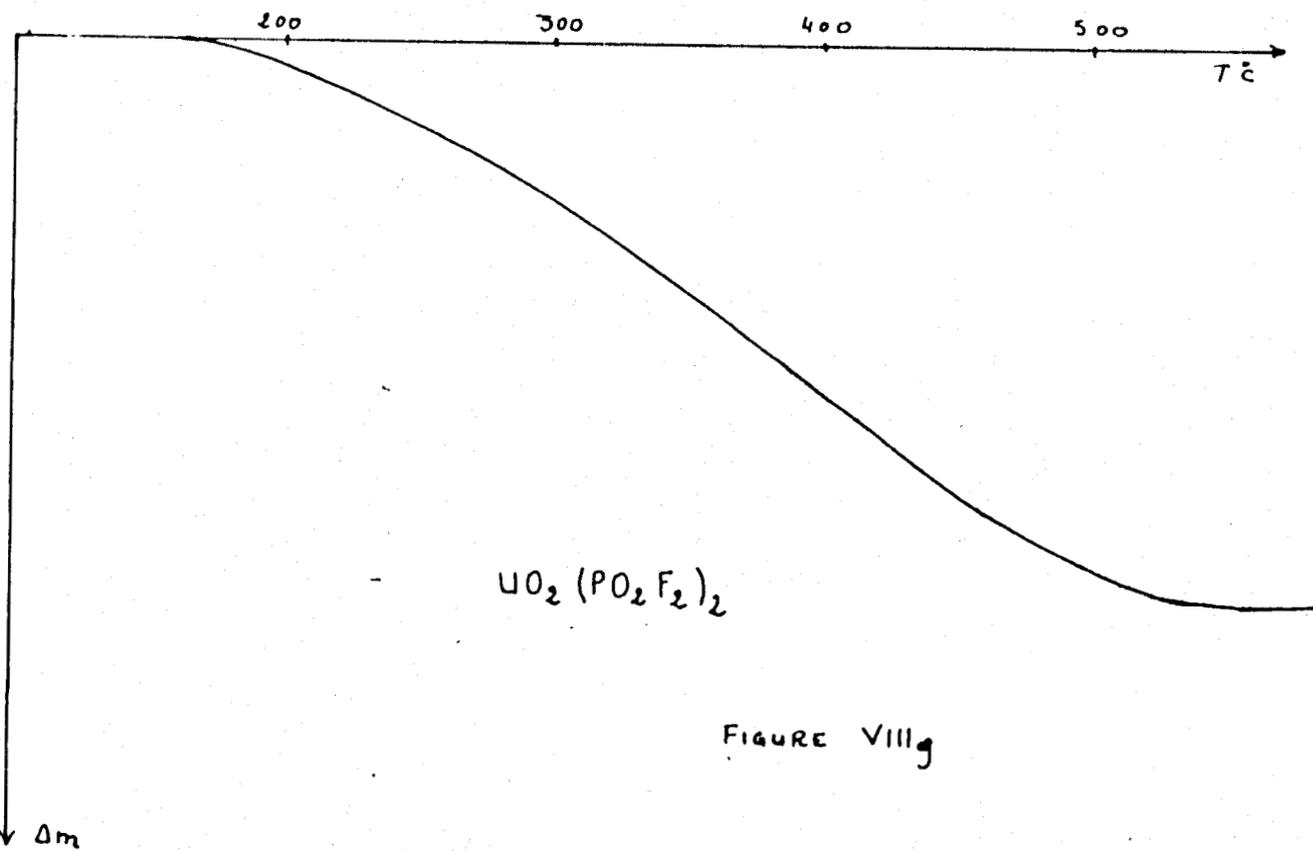
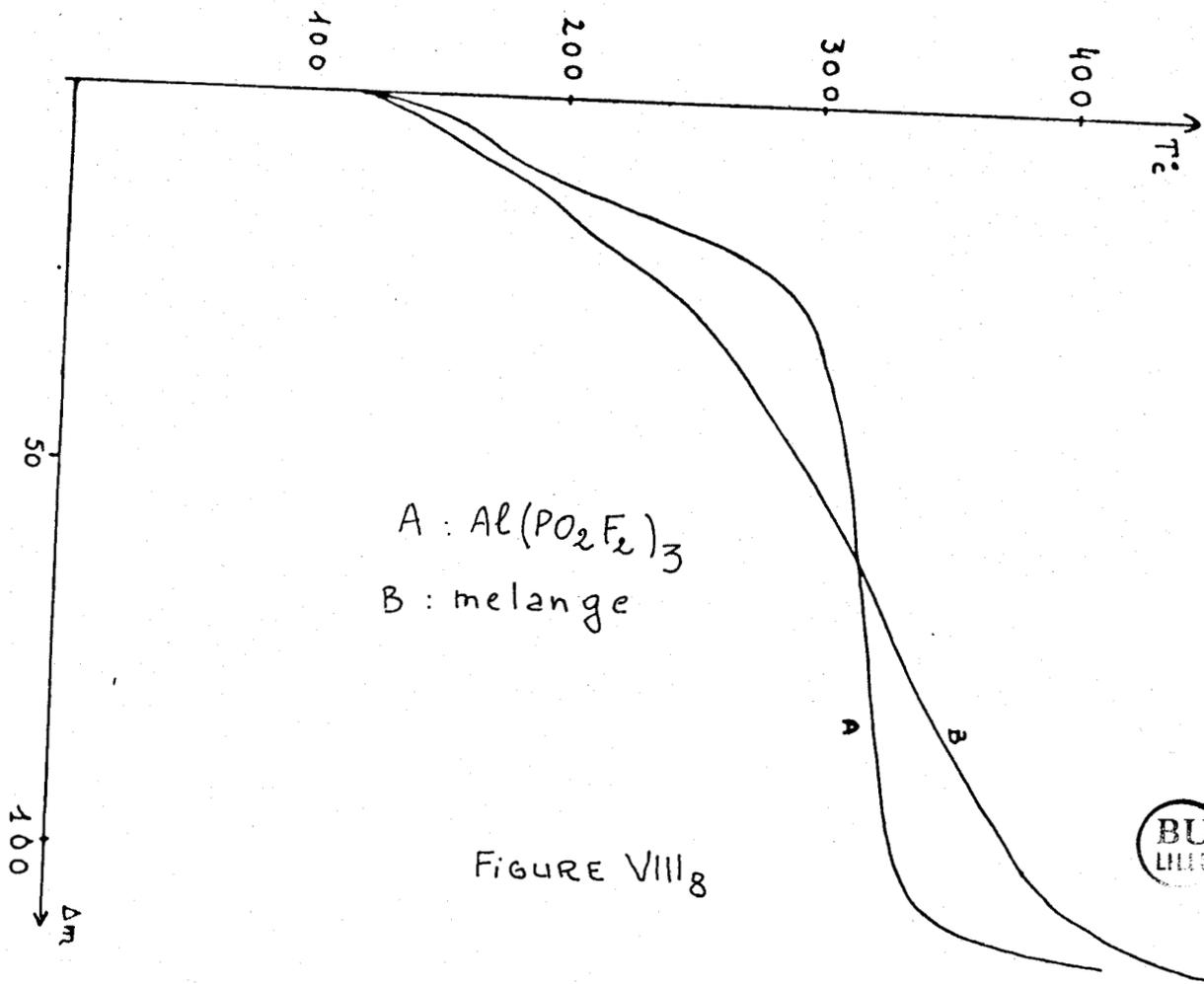
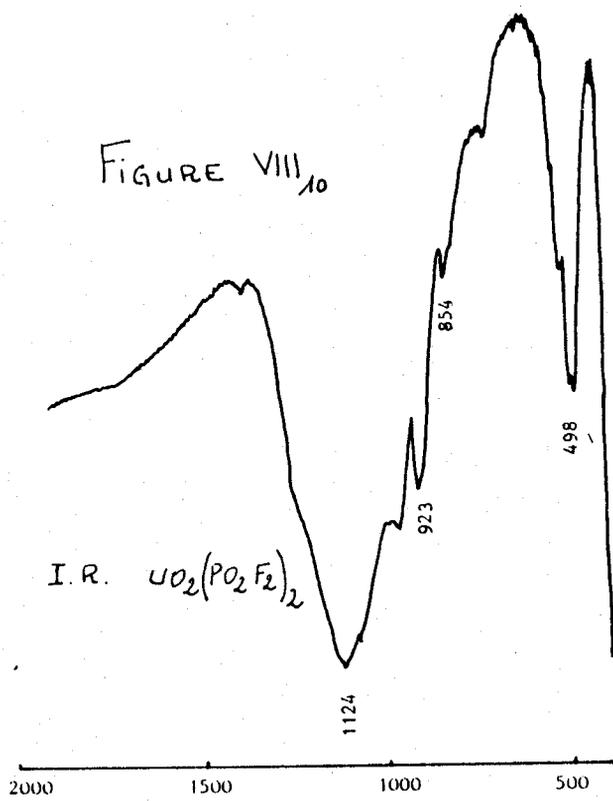
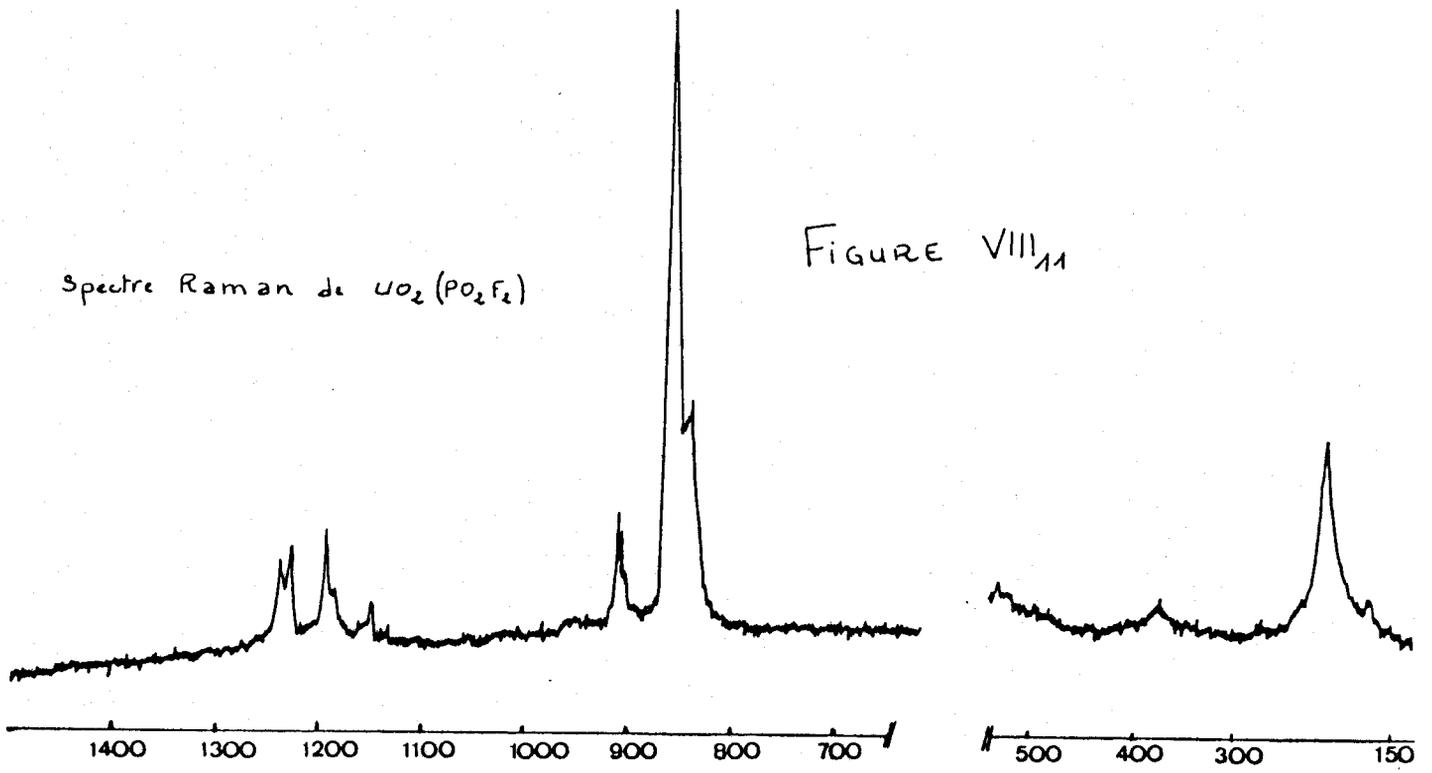


FIGURE VIII 7





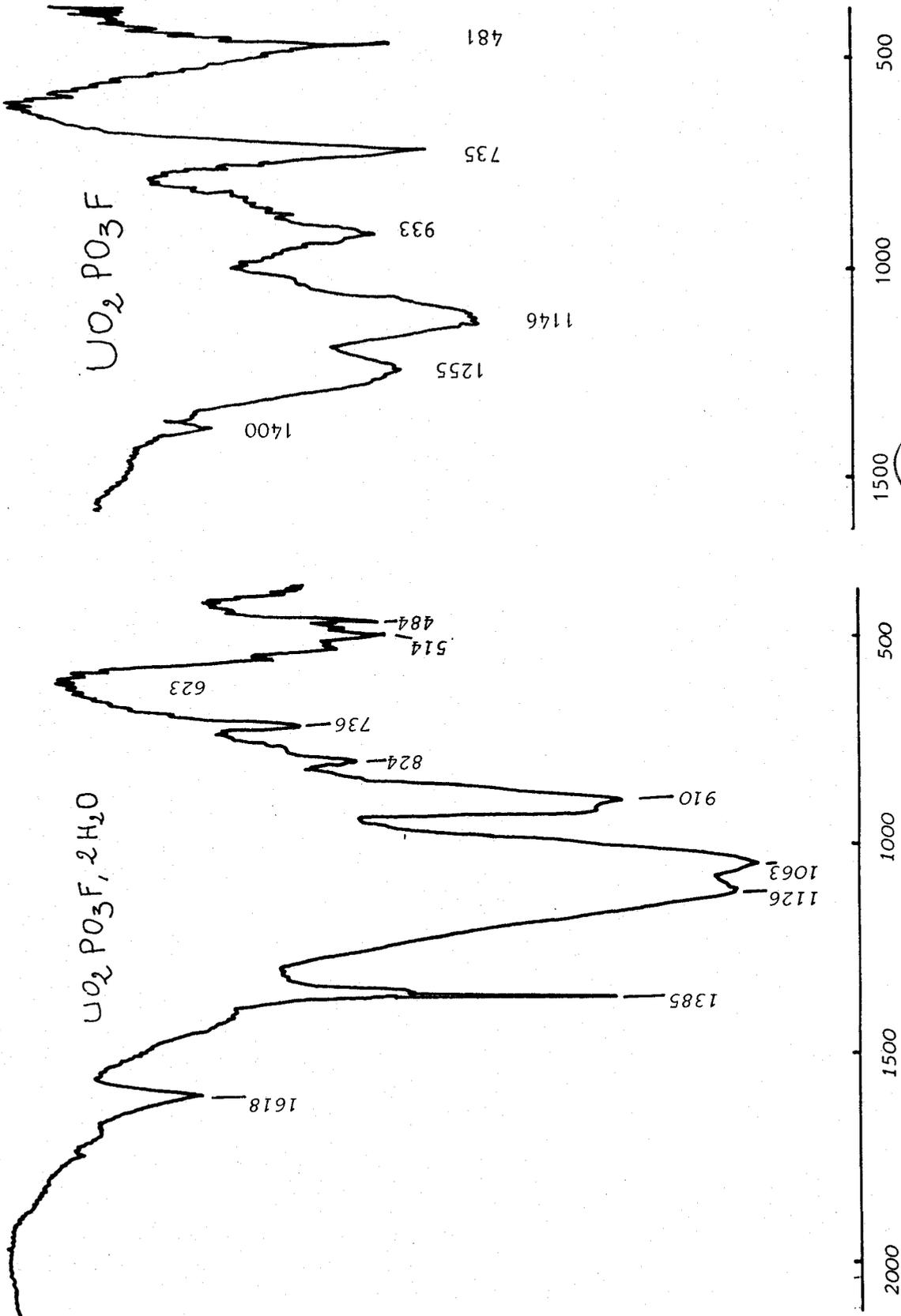
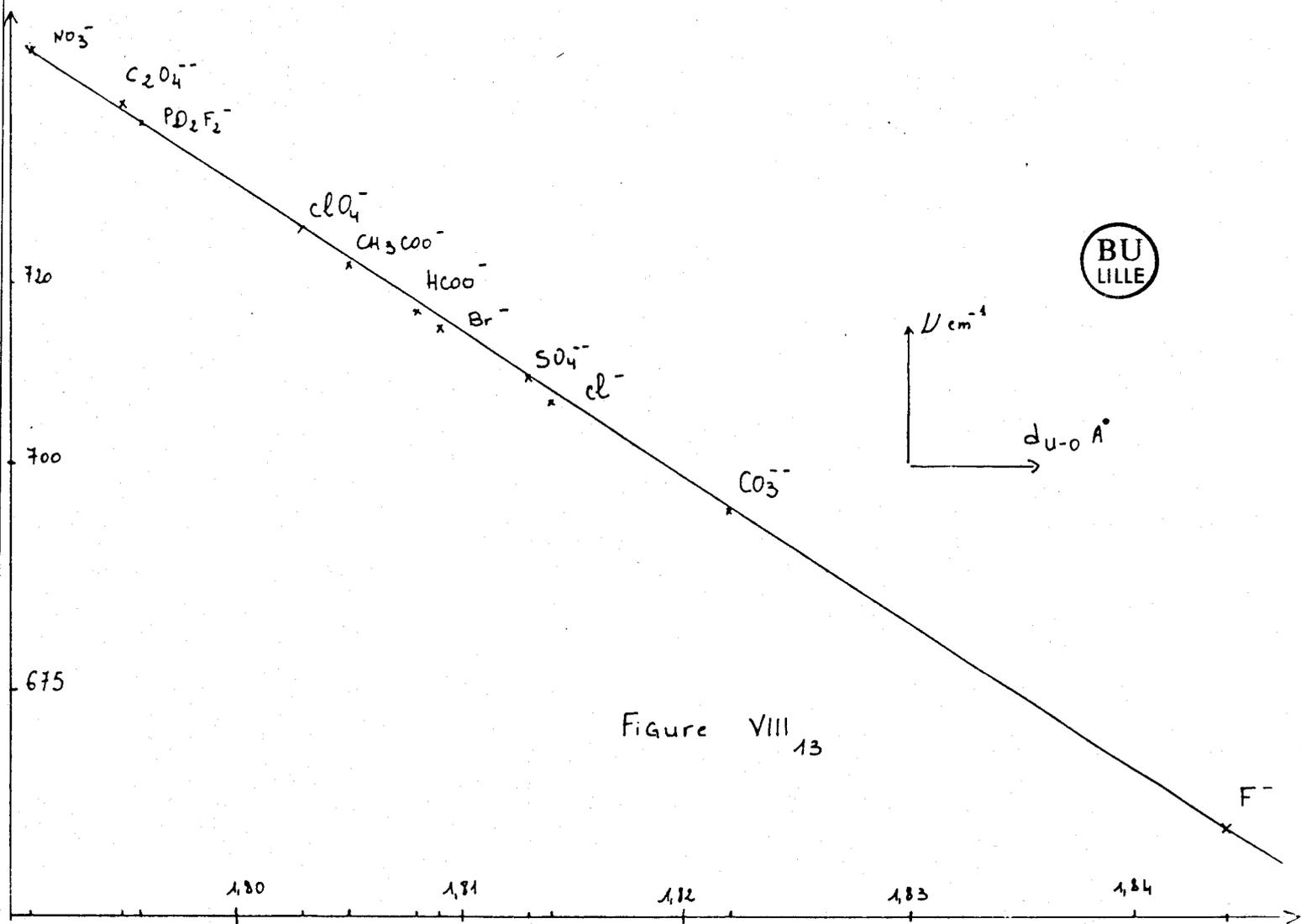


Figure VIII₁₂



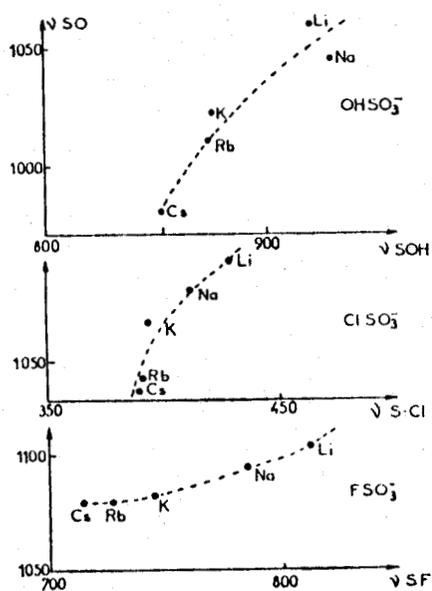


FIG IX₁

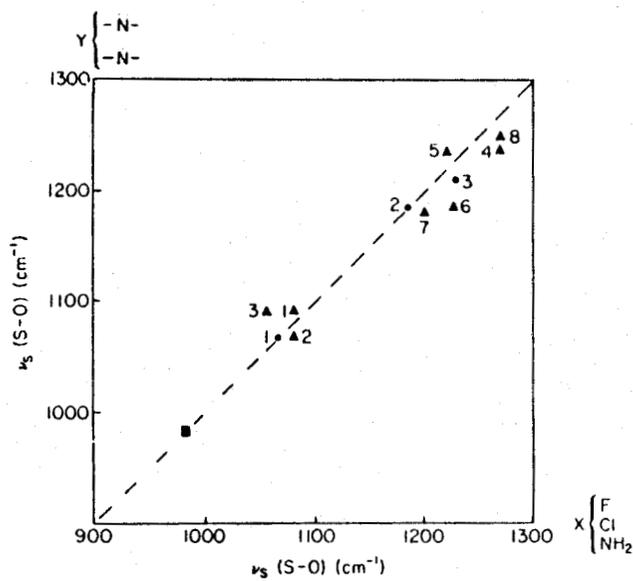


FIG IX₂

Variation de la vibration d'élongation symétrique des liaisons S—O libres suivant la nature des deux substituants X et Y sur le tétraèdre d'origine SO_4^{2-} .

- | | | | |
|-----|---|-----|---|
| 1 ● | $\left\{ \begin{array}{l} \text{KSO}_3\text{Cl} \\ \text{NSO}_3\text{K}_3 \end{array} \right.$ | 4 ▲ | $\left\{ \begin{array}{l} \text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2 \\ \text{FSO}_2\text{F}_2 \end{array} \right.$ |
| 2 ● | $\left\{ \begin{array}{l} \text{ClSO}_2\text{Cl}_2 \\ \text{KN}(\text{SO}_2)\text{Cl}_2 \end{array} \right.$ | 5 ▲ | $\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2\text{SO}_2\text{F} \\ \text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2 \end{array} \right.$ |
| 3 ● | $\left\{ \begin{array}{l} \text{ClSO}_2\text{F} \\ \text{KN}(\text{SO}_2\text{F})_2 \end{array} \right.$ | 6 ▲ | $\left\{ \begin{array}{l} \text{FSO}_2\text{Cl} \\ \text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2 \end{array} \right.$ |
| ■ | SO_4^{2-} | 7 ▲ | $\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2\text{SO}_2\text{Cl} \\ \text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2 \end{array} \right.$ |
| 1 ▲ | $\left\{ \begin{array}{l} \text{KFSO}_3 \\ \text{HN}(\text{SO}_3)_2\text{K}_2 \end{array} \right.$ | 8 ▲ | $\left\{ \begin{array}{l} \text{FN}(\text{SO}_2\text{F})_2 \\ \text{FSO}_2\text{F}_2 \end{array} \right.$ |
| 2 ▲ | $\left\{ \begin{array}{l} \text{KFSO}_3 \\ \text{NO}-\text{N}(\text{SO}_3)_2\text{K}_2 \end{array} \right.$ | | |
| 3 ▲ | $\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2\text{SO}_3\text{K} \\ \text{HN}(\text{SO}_3)_2\text{K}_2 \end{array} \right.$ | | |

BIBLIOGRAPHIE

La bibliographie est répertoriée de la manière suivante :

- un nombre formé des deux derniers chiffres de l'année suivi d'une lettre.

1913.

- a. W. TRAUBE Ber. 46 (1913) 2513.

1919.

- a. W.T. RAUBE, HOERENZ, WUNDELICH Ber. 52 (1919) 272.

1929.

- a. W. LANGE Ber. Dtsch. Chem. Ges. B26 (1929) 786.

1932.

- a. J. MEYER, G. SCHRAMM Z. Anorg. Chem. 206 (1932) 25

1933.

- a. I. FANKUCHEN Phys. Rev. 43 (1933) 1048.

1939.

- a. L. PAULING "The Nature of the Chemical Bond" Cornell U.P. Ithaca N.Y. 1939.

1941.

- a. SCHOMAKER, STEVENSON J. Am. Chem. Soc. 71 (3) (1941) 3491
- b. C. TARBUTTON, EP. EGAR J R, S G. FRANY J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 1782.

1947.

- a. W. LANGE, R. LIVINGSTON J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 1073
- b. A. SAMSON, L.G. SILLEN Arkiv . Kimi. Mine. Geol. 25 (21) (1947)

1948.

- a. W.H. ZACHARIASEN Acta. Cryst. 1 (1948) 255, 277, 281.

1949.

- a. D. DAVIDSON J. Am. Chem. Soc. 71 (3) (1949) 3491
- b. J. SUTTON J. Chem. Soc. Sup. 275 (1949)
- c. G.H. DIEKE, A.B.F. DOUCAN "Spectroscopic Properties of uranium compounds"
M.C. GRAW-HILL N.Y. 1949.

1950.

- a. W. LANGE, R. LIVINGSTON J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 1280.

1951.

- a. JEFFREY, STADLER J. Chem. Soc. (1951) 1467.

1954.

- a. HAYEK, CZALONN, PUSCHMANN Monastch.Chem. 85 (1954) 359.
- b. HAYEK, CZALONN, KRISHER Monastch. Chem. 87 (1954) 741
- d. W.H. ZACHARIAZEN Acta. Cryst. 7 (1954) 783.

1955.

- a. A.E. HAVEK Monasten. 86 (1955) 735

1956.

- a. R. GRAF Ger. Pat. 937. 645 (1956)
- d. K.N. TRUEBLOOD, S.W. MAYER Acta. Cryst. 9 (1956) 628.

1957.

- a. H. SIEBERT Z. Anorg. Allg. Chem. 292 (1957) 167
- b. V. Wannagat, J. RADEMACHERS Z. Anorg. Allg. Chem. 289 (1957) 66

1958.

- a. R. APPEL, W. SENKPIEL *Angew. Chem.* 70 (1958) 572
- b. R. APPEL, G. BERGER *Chem. Ber.* 91 (1958) 1339
- c. R. APPEL, G. EISENHAUER *Angew. Chem.* 24 (1958) 742.
- d. M.R. TRUTER *Acta. Cryst.* 11 (1958) 680
- e. MUETTERTIES, COFFMANN *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 5914
- f. DAVIES JONATAN *Transfarad. C. Soc.* 54 (1958) 469
- g. L.H. JONES *Spectrochimica Acta* 10 (1958) 395.

1959.

- a. H.C. MANDELL Jr. G.B. WEHRENDALD *J. Inorg. Nucl. Chem.* 12 (1959) 98.
- b. CAPESTAN Thèse d'Etat PARIS 1959
- c. D.P. AMES, S. OHASHI, C.F. CALLIS, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 6350
- e. L.H. JONES *Spectrochimica Acta* 11 (1959) 409.

1960.

- a. SASS *Acta. Cryst.* 13 (1960) 320
- b. O.F. HILL, L.F. AVDRIELH "Inorganic Synthese" Vol. 11 (1960) 155
GRAW-HILL book

1961.

- a. R. APPEL, G. EISENHAUER *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 310 (1961) 90
- b. CRUICKSHANK *J. Chem. Soc.* (1961) 5486
- c. K. BUHLER, W. BUES *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 308 (1961) 62
- d. S.P. Mc GLYNN, J.K. SMITH *J. Molecular spectroscopy* 6 (1961) 164
- e. S.P. Mc GLYNN, J.K. SMITH W.C. NEELY *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 105
- f. K. BUHLER, W. BUES *Z. Anorg. Allg. Chem.* 308 (1961) 62
- g. E. STEGER *Z. Anorg. Allg. Chem.* 310 (1961) 114

1962.

- a. C.K. JORGENSEN *Absorption spectra and chemical bonding in complex*
pergamon Press 1962
- b. R. APPEL, G. EISENHAUER *Ber* 95 (1962) 246.
- c. GILLESPIE, E.A. RUBINSUN *Canad. J. Chem.* 40 (1962) 675
- d. WALFAREN-IRISSH ; YOUNG *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 662

- e. E.A. BOBINSON *Canad. J. Chem.* 40 (1962) 1725
- f. JEZOWSKA, TRZEBIATOWSKA, A. BARTECKI *Spectrochimica Acta* 18 (1962) 799
- g. V.B. TUL'CHINSKII, I.G. RYSS *Zh. Neorgam. Kim.* 7 (1962) 1313

1963.

- a. O. GLEMSER *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.* 2 (1963) 530
- b. D.S. URCH *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25 (1963) 771
- c. G. CHARLOT, B. TREMILLON "Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus" GAUTHIER-VILLARD 1963 p.
- d. M. DYATKINA, Y MIKHAILOV *Zhur. Strukt. Kim.* 3 (1962) 724
- e. F.A. COTTON, R.A. SCHUNN *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2394
- f. G. CHARLOT, B. TREMILLON "Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus" Ed. GAUTHIER-VILLARD (1963) p.
- g. R.G. PEARSON *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533
- h. K. MURPHY, A. MUELLER *J. Am. Cer. Soc.* 46 (1963) 530

1964.

- a. CRUICKSHANK *Acta. Cryst.* 17 (1964) 671
- c. M. LUSTING, C.L. GUMGARDNER *Inorg. Chem.* 3 (8) (1964) 1165
F.A. JOHNSON, J.K. RUFF

1965.

- a. K. LUDWIC, C. MANDELL, L.K. HUBERT
Inorg. Chem. 4 (6) (1965) 919.
- c. J.K. RUFF *Inorg. Chem.* 4 (10) (1965) 1446
- d. A. ENGELBRECHT *Angew. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 641
- e. J.C. TAYLOR, M.N. MUELLER *Acta. Cryst.* 19 (1965) 536
- f. Y.F. ISRAELI *Soc. Chim. 5ème série* 1965 (Mémoires)

1966.

- a. G. CHARLOT *Les méthodes de la chimie analytique, Analyse quantitative minérale* Masson et Cie (1966)
- b. C.B. COLBURN "Development in Inorganic Nitrogen Chemistry"
Volume 1 Ed. C.B. COLBURN 1966

- d. J. CUEILLERON , Y. MONTEIL *Bul. Soc. Chim. Fr.* 3 (1966) 812
- e. S.M. CHAKALACAL, F.E. STAFFORD *J. Am. Chem. Soc.* 38 (21) (1966) 4823.
- f. A. FRESHKOV, A.M. DROZDOV, V.A. ORLOVA
Zh. Asshch. Khim. 36 (1966) 525

1967.

- a. G.W. COSE, T.H. SABINE, V. PADAMANA BMAN, NI TU BAN, M.R. CHUNG, A.J. SURJADI
Acta. Cryst. 23 (1967) 578
- b. J.C. GUIOT *Rev. Chim. Miné.* 4 (1) (1967) 85
- c. G. MAVEL, R. MANKOWSKI-FAVELIER, G. STURTZ *J. Chem. Phys.* 64 (1967) 1986
- d. H.W. ROESKY *Chem. Ber.* 100 (1967) 2147
- e. S. KONGPRICHA, W.C. PREUSSE *Inorg. Chem.* 6 (10) (1967) 1915

1968.

- a. INORGANIC SYNTHESIS Volume XI M.C. GRAW-HILL Book Company (1968) 151
- b. B. PEDERSEN *Acta. Chemica Scandinavica* 22 (1968) 1013
- c. VON.W. SCHNEIDER, G. KESSLER, M.A. LEHMANN
Z. Anorg. Allg. Chem. 358 (1968) 239.
- e. V. Ya ROSOLOVSKI, J.V. KOLESNIKOV
Russian J. Inorg. Chem 13 (5) (1968) 674
- f. G.NICKLESS "Inorganic Sulfure Chemistry" 1968
- g. J. WEILDEN *Z. Anorg. Allg. Chem.* 358 (1968) 13

- h. H. GRUNZE, I. GRUNZE *Bul. Soc. Chim. France* N° spécial 1975 (1968)
- i. J. NEELS, H. GRUNZE *Z. Anorg. Allg. Chem.* 360 (1968) 284

1969.

- a. D.S. URCH *J. Chem. Soc. A* (1969) 3029
- b. HOHLE *These Amsterdam* 1969
- c. C. GORLLER - WALRAND, S. DEJAEGER *Spectrochimica Acta* 25 A (1969) 559
- d. Y. MARCUS, A.S. KEREES "Ion Exchange and solvent extraction of metals complexes" Willey and sons London (1969)
- e. R.C. THOMPSON, W. REED *Inorg. Nucl. Chem. Letters.* 5 (1969) 581
- f. Y.N. SADANA *Canadian J. Chem.* 47 (1969) 2613

1970.

- a. P. VAST, Y. PARENT *C.R. Acad. Sci. Paris* 270 (1970) 811
- b. Y. AUGER, P. LEGRAND, E. PUSKARIC, F. WALLARD, S. NOEL
Spectrochimica Acta 27A (1970) 1351
- c,f P. BERNARD, P. VAST *C.R. Acad. Sci. Paris* 270 (1970) 1291
- d. NAKAMOTO *Infrared spectra of Inorganic Chemistry* Ed. Willy-Sons (1970)
- e. M. DEPORCQ STRATMANS, P. VAST *J. Chim. Phys.* 67 (5) (1970) 1000
- g. T. SHIMANOUCI "Physical chemistry" Vol IV, Molecular proprieties N°4
Academic-Press (1970)
- h. G.S. REDDY, R.SCHMUZLER *Z. Naturforsh* 25b (1970) 199.

1971.

- a. P. BERNARD *Thèse 3ème cycle LILLE* 1971
- b. P. LEGRAND *Thèse LILLE* 1971
- c. P.A. BERNSTEIN, F.A. HOHORST, M. EISENBERG, D.D. DESMARTEAU
Inorg. Chem. 10 (1971) 1549.

- d. G. OLAH, C.W. Mc FARLAND J. Org. Chem. 36 (1971) 10.
- e. J. PEBLER, K. DEHNICK Z. Naturforsch. 26b (1971) 747
- f. K. SEPPELT, W. SUNDERMEYER Z. Naturforsch. 20b (1971) 65

1972.

- a. V.K. WADHAWAN, V.M. PADMANARMAN Acta. Cryst. B 28 (1972) 1903
- c. G. OLAH, C.W. Mc FARLAND Inorg. Chem. 11 (4) (1972) 845
- d. N.C. JAYADEVAN, D.M. CHACKRABURTY Acta. Cryst. B 28 (1972) 3178
- c. TAN TH. DALZIEL, J.R. YEAT, P.A. SAMS J.R. THOMSON, R.C. AUBKE
Cand. J. Chem. 50 (1972) 1843
- f. C GORLLER-WALRAND, S. DEJEAGER J. Chim. Phys. 4 (1972) 726
- g. M. EISENBERG, D.D. DESMARTEAU Inorg. Chem. 11 (1972) 1901
- h. E. FLUCK, W. STECK Z. Anorg. Allg. Chem. 388 (1972) 53

1973.

- a. B. PICAUD Thèse Clermond-Ferrand 1973
- b. C. GORLLER-WALRAND, S. DEJEAGER J. Chim. Phys. 70 (1973) 360

1974.

- a. B. SCHAIBLE, W. HAMBOLD, J. WEIDLEN Z. Anorg. Allg. Chem. 403
(1974) 289
- b. M. FESER, R. HOFER, O. GLEMSER Z. Naturforsch 296 (1974) 716

1975.

- a. A.F. WELLS "Structure Inorganic Chemistry" Clarendon Press London 1975
- b. M. DEPORCQ, P. VAST C.R. Acad. Sc. PARIS 281 (c) (1975) 453
- c. E. PAYEN Thèse 3ème cycle LILLE 1975
- d. S.D. BROWN, L.M. EMME, G.L. GARD J. Inorg. Nucl. Chem. 37 (1975)

- e. M.L. PETROVSKAYA, G.P. NIKOLINA, V.D. KHALILEV
Izv. Akad. Nank. SSSR Neorg. Mater. 11 (1975) 120.

1976.

- a. M. DEPORCQ Thèse LILLE 1976
b. K. DEHNICK, AF. SHIHADA Structure and Bonding 28 (1976) 52
c. A. SERAFINI, J.F. LABARRE, W. GRANIER, L. COT
J. Chim. Phys. 73 (1976) 13
d. R.C. DENNING, T.R. SNELGROVE Molecular Physics 33(2) (1976) 419
E. M.G. WEBER, C.B. LAYME, R.A. SOROYAN, D. MILAM
Optics Commun 8 (1976) 171

1977.

- a. P. VAST, M. DEPORCQ Rev. Chim. Mine. 14 (1977) 20
b. P. VAST, A. ADDOU C.R. Acad. Sci. PARIS 285 (1977) 101
c. J. DURAND Thèse MONTPELLIER 1977
d. B.F. MENTZEN, J.P. PUAUX, H. LOISELEUR Acta. Cryst. B33 (1977) 848
e. B.F. MENTZEN Acta. Cryst. B33 (1977) 2546

1978

- a. V. FRANZ-EFFENBERGER, G. KONIG, H. KLENK Angew. Chem. Int. Ed. Engl
17 (1978) 695
b. M.J.F. LEROY, J.L.M. MARTIN, G. STURTZ Colloque GRECO-PHOSPHORE
STRASBOURG 1978
c. S. STEVIC, J.J. VIDEAU, J. PORTIER Rev. Chim. Minér. 15 (1978) 529
d. E. THILO Z. Chem. 18 (10) (1978) 372.
e. S. STEVIC, J.J. VIDEAU, P. PORTIER Rev. Chim. Mine. 15 (1978) 529

1979.

- a. P. BARBIER, Y. PARENT, G. MAIRESSE *Acta. Cryst. B.* 35 (1979) 1308
- b. A. MATKONSKII, TARASHCHAN *Miner Sb (LVOV)* 33 (1979) 845
- c. A. ADDOU, P. VAST *J. Fluor. Chem.* 14 (1979) 163

1980.

- a. E. PAYEN, A. ADDOU, J. DURAND, L. COT, P. VAST
J. Fluor. Chem 15 (1980) 49
- b. K.O. CHRISTIE, R.D. WILSON, C.J. SHAK *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3046
- c. A. ADDOU, P. VAST *J. Fluor. Chem.* 16 (1980) 89
- d. A.F. SHIHADA, B.K. HASSAN, A.T. MOHAMMED
Z. Anorg. Allg. Chem. 466 (1980) 139

1981.

- a. A. ADDOU *Thèse LILLE* 1981
- b. A. ADDOU, P. VAST *Rev. Chim. Mine.* 18 (1981) 184

1982.

- a. A. ADDOU, P. VAST, P. LEGRAND *Spectrochimica Acta.* 38A (1982) 785
- b. J. J. VIDEAU, J. PORTIER *J. Non-Cryst. Solids* 48 (1982) 385
- c. A. ADDOU, P. VAST, P. LEGRAND *Spectrochimica Acta* 38A (1982) 881
- d. Y.PARENT, A. SEMMOUD, B. ISKANDER, P. VAST, M.D. DELE-DUBOIS,
A. LORRIAUX-RUBBENS, S.P. NARULA
J. Raman. Spectroscopy 12 (1) (1982) 16
- e. Y.PARENT *Communication personnelle*

RESUME

Pour l'ensemble des composés oxyfluorés du soufre VI et phosphore V, la présence du fluor provoque une contraction de l'édifice moléculaire ou ionique de ces composés. Nous nous sommes intéressés aux conséquences de l'introduction d'un ligand autre que le fluor dans ces édifices soufrés ou phosphorés. Plus particulièrement, nous étudions les effets de la substitution d'atomes d'oxygène par des groupements azotés (NH_2 , HN- , -N-) en présence de ligand fluor. Nous avons montré quelques ressemblances et dissemblances de ces composés oxyfluorés du soufre VI et phosphore V.

En dehors de la mise au point de la synthèse de nouveaux composés, tels que les sels d'amide et d'imide de l'acide fluorosulfurique, les difluorodioxophosphates de métaux de transition, pré-transition et d'uranyle, nous avons montré que l'étude spectroscopique de ces composés, la plupart non cristallisés, permet de mieux comprendre des problèmes typiquement inorganiques. Il est intéressant de noter que c'est à partir d'hypothèses structurales fines, elles-mêmes obtenues à partir de données théoriques, que nous avons pu mettre au point la préparation de HPO_2F_2 , alors que les résultats bibliographiques concernant la fluoration des espèces phosphorées aurait dû nous en dissuader.

Mots clés : Fluoroamidosulfates
Fluoroimidossulfates
Difluorodioxophosphates
Monotrioxophosphates
Fluoroamidophosphates