

Received: December 23, 1985; accepted July 2, 1986

PREPARATION DE L'ACIDE MONOFLUOROTRIOXOPHOSPHORIQUE H_2PO_3F A PARTIR DE
L'ACIDE DIFLUORODIOXOPHOSPHORIQUE HPO_2F_2

P. VAST, A. SEMMOUD* et G. PALAVIT

Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois Bât C8 F 59 655 Villeneuve d'Ascq Cedex (France)

SUMMARY

The thermal decomposition of metallic difluorodioxophosphates gives mono-fluorophosphate salts except for alkalin or alkaline earth metal salts. We have obtained the same thermal decomposition mode for dioxodifluorophosphoric acid. Pure monofluorotrioxophosphoric acid may be obtained up to 50% yield. If we try to obtain greater yield, orthophosphoric acid impurity is detected.

A propos d'un travail systématique concernant la préparation et les propriétés de nouveaux difluorodioxophosphates [1], [2], [3], [4], [5], nous avons été amenés à étudier la décomposition thermique de quelques sels [3], [4], [5]. En dehors des sels d'alcalins et alcalinoterreux qui conduisent à des verres [6], tous les autres composés que nous avons étudiés présentent la réaction de décomposition [7]:



Comme nous venons de proposer une nouvelle préparation aisée de l'acide dioxo difluorophosphorique [8] par fluoration de l'ion orthophosphate après protonation dans le solvant HSO_3F , et, que l'on peut obtenir ainsi l'acide dioxodifluorophosphorique à l'état très pur, il nous a semblé intéressant de voir si la décomposition thermique de cet acide pouvait conduire à une méthode de préparation originale de l'acide H_2PO_3F .

L'acide difluorodioxophosphorique est chauffé lentement en réacteur scellé afin d'éviter la présence d'humidité. POF_3 est piégé dans une partie froide du réacteur, il est facile de le caractériser par spectrométrie I. R. Nous avons choisi de suivre l'évolution

* Adresse actuelle U.S.T.O. Oran (Algérie)

de la réaction 1 par R.M.N. En effet l'acide difluorodioxophosphorique est caractérisable par un triplet avec un déplacement chimique pour ^{31}P de $\delta = -22.3$ ppm et un couplage J_{PF} de 980 Hz [8] [11], par contre $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ est caractérisé par un doublet avec $\delta = -7$ ppm et un couplage J_{PF} de 937 Hz [9] ceci nous permet de les distinguer. Les figures ci jointes montrent l'évolution de la réaction de décomposition au cours du temps. La première correspond à l'acide difluorodioxophosphorique pur préparé selon la méthode décrite en [8]. Après avoir chauffé lentement jusqu'à 130°C et maintenu l'acide difluorodioxophosphorique à cette température pendant trois heures, on note l'apparition de l'acide monofluorotrioxophosphorique (fig. 2). La figure 3 montre l'évolution du spectre du liquide chauffé après une dizaine d'heures. L'acide monofluorotrioxophosphorique devient l'espèce prépondérante, mais l'apparition d'un singulet à $\delta = -1.1$ ppm attribuable à la formation de H_3PO_4 montre l'existence de la réaction parasite



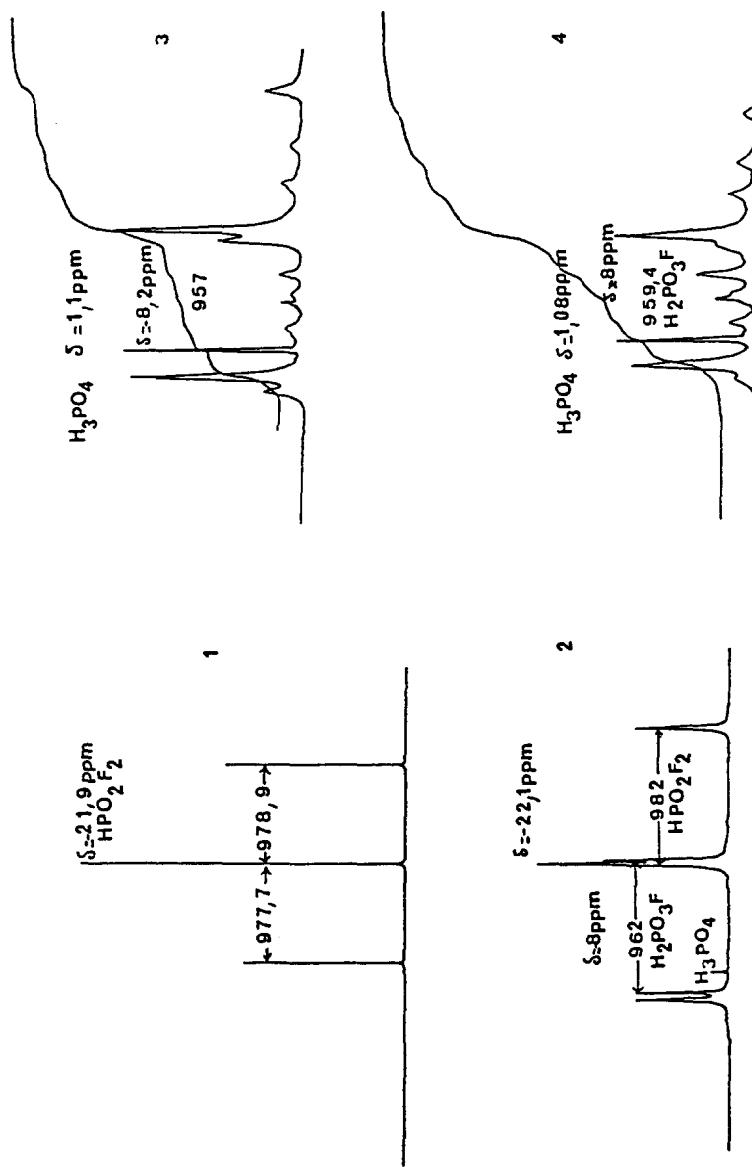
Nous n'avons jamais pu obtenir l'acide monofluorotrioxophosphorique totalement pur par chauffage seul (fig 4), et il est difficile, même par chauffage à plus basse température, d'éviter la présence de très faible quantité d'acide phosphorique. Par contre, en suivant la cinétique de la réaction, nous avons mis en évidence qu'il était possible de minimiser cette formation d'acide phosphorique, en distillant sous vide l'excès d'acide difluorodioxophosphorique dès que l'on en a transformé 60 à 70%.

Malgré la présence de traces d'acide phosphorique, cette méthode de préparation nous semble intéressante, compte tenu que l'acide commercial est en fait un mélange de HF et de P_4O_{10} donnant un liquide visqueux très impur, dont on ne peut extraire l'acide monofluorotrioxophosphorique.

L'acide monofluorotrioxophosphorique se comporte bien comme un diacide dans l'eau: la première acidité est forte et la seconde a un pK_A égal à environ 5. Si l'on compare ces valeurs à celles de l'acide phosphorique, nous voyons que la présence de fluor augmente la force des acides phosphorés ce qui peut s'expliquer par la variation des ordres de liaisons P-O [10].

REFERENCES

- 1 A. Addou et P. Vast, J. Fluorine Chem., 14 (1979) 163.
- 2 A. Addou et P. Vast, J. Fluorine Chem., 16 (1980) 89.



Figs. 1,2,3,4. Evolution des spectres R M N de HPO_2F_2 en fonction de T : échelle $1\text{cm} - 4.15 \text{ ppm}$.

- 3 A. Addou et P. Vast, *Rev. Chim. Miné.*, 10 (1981) 184.
- 4 A. Semmoud, P. Vast, B. Sombret et P. Legrand, *Rev. Chim. Miné.*, 21 (1984) 28.
- 5 P. Vast et A. Semmoud, *J. Fluorine Chem.*, 27 (1985) 47.
- 6 P. Vast et G. Palavit, *An. Chim.*, 79 (1984) 127.
- 7 A. Semmoud Thèse Lille juin 1985.
- 8 P. Vast, A. Semmoud, A. Addou et G. Palavit, *J. Fluorine Chem.*, 27 (1985) 319.
- 9 J. Neeis et H. Grunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 360 (1968) 284.
- 10 E. Payen, A. Addou, J. Durand, L. Cot, et P. Vast, *J. Fluorine Chem.*, 15 (1980) 49.
- 11 C.C. Addison, J.W. Bailey, S.H. Bruce, M.F.A. Dove, R.C. Hibbert et N. Logan, *Polyedron*, 2 (1983) 651.