

P-9

RAMAN SPECTRA OF PERBROMATE, PERCHLORATE AND FLUOROSULFATE IONS IN ANHYDROUS HYDROGEN FLUORIDE[†]

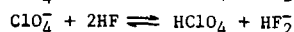
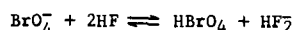
Lawrence Stein* and Evan H. Appelman

Argonne National Laboratory, Argonne, IL (U.S.A.)

and Henry Selig

Hebrew University, Jerusalem (Israel)

When KBrO_4 , KClO_4 and KSO_3F are dissolved in anhydrous HF, partial protonation takes place, and the Raman spectra of the solutions show not only the bands of the anions BrO_4^- , ClO_4^- and SO_3F^- but also some that can be assigned to the corresponding undissociated acids. Some features of these spectra will be discussed. In the perbromate case, this is the first observation of the undissociated HBrO_4 . By quantitative measurement of the relative intensities of the acid and anion bands as a function of concentration, it is possible to estimate the equilibrium constants for the protonation equilibria



all of which lie rather far to the left. Evaluation of these constants permits us to compare the acid strengths of the three acids. Thus it appears that HBrO_4 is a significantly stronger acid than HClO_4 .

[†]Work supported by the Office of Basic Energy Sciences, Division of Chemical Sciences, U. S. Department of Energy.

P-10

PHOTO-FLUORATION DE QUELQUES ELEMENTS EN CHIMIE INORGANIQUE

Nguyen-Nghi

Département Physico-Chimie, Section de Chimie Moléculaire, Centre d'études Nucléaires de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, Cedex (France)

Nous avons entrepris la photo-fluoration, soit avec du fluor liquide, soit avec du fluor gazeux, sur quelques éléments (Ru, Os, U,...) et leurs fluorures et oxydes, pour:

1/ Comparer, au moins qualitativement, la cinétique de photo-fluoration à basse température avec celle de fluoration à moyenne température (supérieure à 200°C) couramment utilisée jusqu'à maintenant,

2/ Essayer d'isoler les fluorures et oxyfluorures de ces éléments qui sont instables thermiquement, et qui sont donc inconnus à l'heure actuelle.

Les premiers résultats obtenus sont présentés au Symposium. A titre de comparaison, est aussi évoquée la fluoration de RuF_5 avec KrF_2 en milieu HF anhydre, à -50°C. Les spectres Raman dans HF solide de RuF_6 et du complexe $\text{KrF}^+\text{xKrF}_2$, RuF_6^- sont présentés. Le spectre Raman expérimental de RuF_6 ainsi obtenu est comparé à celui calculé par B. WEINSTOCK et coll. à partir de leur spectre infra-rouge de RuF_6 (gaz).