

Exclu du prêt

THESES Présentées

FACULTE DES SCIENCES Α LA L'UNIV "RSITE \mathbb{D} D L LILLE

Pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR D'UNIVERSITE

Montion Sciences

par

Joseph TUDO

20 LIGH

1959

Licencié ès Sciences

Assistant à la Faculté des Sciences de Lille

lère Thèse : Contribution à l'étude des monothioorthophosphates de sodium, potassium et ammonium. 2ème Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

devant la commission d'examen

Μ.	H.LIFEBVRD	Président
Melle	M.L.DELWAULLE	Franinatoung
Μ.	G.TRIDOT	Examina leurs

A mon Maitre

Monsieur Gabriel TRIDOT

1

Maitre de Conférences à la Faculté des Sciences de Lille

A MA FEMME,

١.

Témoignage d'affection

Nous prions Monsieur TRIDOT, Maitre de Conférences à la Faculté des Sciences de Lille, de bien vouloir trouver ici l'expression de notre respectueuse et profonde reconnaissance pour la direction qu'il a donnée à nos recherches, et l'intérêt qu'il nous a toujours témoigné.

Nous prions Monsieur le Doyen LEFEBVRE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, de bien vouloir accepter ici l'expression de notre déférente gratitude pour nous avoir nombé Assistant, et pour l'honneur qu'il nous fait en présidant notre Jury de Thèse.

Nous remercions Mademoiselle DELWAULLE, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille, pour l'intérêt qu'elle a apporté à notre travail, et pour avoir accepté de faire partie du Jury.

L'étude spectrographique Infra-rouge a été effectuée au Laboratoire de Monsieur BARCHEWITZ, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris; Qu'il nous soit permis de lui adresser ici nos plus vifs remerciements. Nous sommes reconnaissant à Monsieur L. HENRY de nous avoir aidé et guidé dans la partie Infra-rouge de notre travail. Nous présentons nos sincères remerciements à Madame LEMAN et Messieurs BERNARD, BUISINE, DOYUNNETTE et ROGEZ, qui furent pour nous d'excellents camarades.

> Laboratoire de Chimie Appliquée Faculté des Sciences de Lille

La substitution des atomes d'oxygène par des atomes de soufre dans les phosphates conduit aux thiophosphates. Cette substitution, partielle ou totale donne 4 séries d'orthothiophosphates de formules générales.

 $PSO_3^M _3 - PS_2O_2^M _2 - PS_3OM_3$ et $PS_4^M _3$ M étant un cation monovalent.

VURTZ, en 1847, (1) prépara le premier thiophosphate et depuis plusieurs auteurs ont abordé l'étude de ces sels par les méthodes les plus diverses. Cependant, tous les mémoires portent uniquement sur les préparations. KLEMENT, en 1947, (2) a résumé tous les travaux éxécutés jusqu'à cette date sur les thiophosphates minéraux. Les thiophosphates organiques, par contre, ont attiré l'attention ces dernières années par leurs propriétés insecticides, comme agent de flottation et également comme accélérateurs de vulcanisation.

Les sels trisodiques de ces 4 séries sont stables; leurs solutions aqueuses subissent par contre une hydrolyse d'autant plus rapide que la substitution par le soufre est plus poussée. L'équation suivante:

 $(PO_{4-x}S_x)^{3-} + nH_2O \rightarrow (PO_{4-x+n}S_{x-n})^{3-} + nH_2S$

généralise le phénomène.

La stabilité des sels alcalino-terreux diminue lorsque la teneur en soufre augmente; Au contraire, pour les composés des cations lourds, c'est le phénomène inverse qui se produit: Ainsi le monothiophosphate d'argent n'a pu être isolé; lors de sa préparation on ne retrouve qu'un mélange de sulfure et de phosphate.

L'acidification des sels trisodiques conduit aux sels disodiques qui sont les souls sels acides accessibles, malgré leur hydrolyse très rapide avec perte de gaz sulfhydrique.

Les acides mono et dithiophosphoriques se préparent, d'après KLEMENT, (2) par double décomposition entre les sels de baryun et l'acide sulfurique; ils se transforment rapidement en acide phosphorique.

Deux études seulement sont publiées depuis 1947: Préparation du monothiophosphate trisodique anhydre par déshydratation dans l'alcool du sel hydraté, par YASUDA (3), et détermination des paramètres cristallins des sels trisodiques hydratés des 4 thiophosphates, par ELIAS (4).

Toutes les préparations mettent en jeu principalement deux matières premières qui àpportent le soufre et le phosphore déjà combinés: soit le thionochlorure $PSCl_3$ pour lé monothiophosphate, soit le pentasulfure P_2S_5 pour les sels plus substitués. A noter également l'action du sulfure de sodium sur le métaphosphate pour la préparation du monothiosel (5).

- 2 -

Le tableau I résume l'état actuel de nos connaissances

Nos recherches portent sur les monothiophosphates de sodium, de potassium et d'amponium. Nous avons tenu à préciser les différentes préparations, à déterminer les divers degrés d'hydratation et à examiner leur stabilité thermique, aucune étude de ce genre n'ayant été faite jusqu'à présent.

L'étude de l'hydratation et de l'évolution thermique a été faite par différentes méthodes physiques et physico-chimiques adapté s aux phénomènes envisagés.L'identification des phases par les rayons X et les spectres Infra-rouge s'est révélée très féconde; les mesures tensimétriques ont confirmé l'interprétation des courbes thermogravimétriques obtenues avec les hydrates. De plus, l'analyse chimique a permis de définir la pureté des produits et de suivre la stabilité des thiophosphates par la détermination du rapport P/S.

L'exposé est divisé en quatre parties :

I - Techniques expérimentales et méthodes analytiques
II - Etude des monothiophosphates de sodium
III - Etude des monothiophosphates de potassium
IV - Etude des monothiophosphates d'amponium.

- 3 -



CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

١

ET METHODES ANALYTIQUES

TECHNIQUES EXPURI ENTALUS

La déshydratation des sels, aussi bien que l'évolution par thermolyse avec décomposition, font varier à chaque instant le poids de la substance et, de ce fait, l'analyse thermopondérale est la méthode de choix. Mais les phénomènes étudiés mettent en jou des quantités de chaleur et l'analyse thermique différentielle montre les échanges de chaleur qui accompagnent ces réuctions et permet un recoupement avec les courbes thermogravimétriques. Ces deux techniques sont toujours alliées dans notre étude, soit pour éviter des interprétations erronées, soit pour mettre ch évidence la totalité des réactions.

Aux basses températures aucune de ces doux techniques no permet l'étude parfaite des hydrates en raison de la lenteur des équilibres. De plus, dans l'une et l'autre méthode, la phase gazeuse, à aucun moment, ne correspond à celle donnée exclusivement par l'hydrate. A co moment, il est préférable de mesurer les tensions de vapeur et d'étudier celles-ci en fonction du temps, en suivant corrélativement le poids du composé étudié. Ces courbes nous renseignent exactement sur sa stabilité, et mettent en évidence, sans équivoque, les intermédiaires de la désydratation.

Los phases solides sont identifiées soit par l'analyse chimique, soit par l'étude des diagrammes de rayons X ou la

- 5 -

spectrographic Infra-rouge.

AFALYSE THERIOGRAVIMETRIQUE

L'usage de la thermogravimétrie s'est tellement répandu qu'il semble superflu de revenir en détail sur cette technique avec ses nombreuses qualités et cependant beaucoup d'inconvénients. Nous avons utilisé la thermobalance A.D.A.N.E.L. à enregistrement graphique qui donne directement la courbe $\Delta p = f(t)$

Un couple platine-platine rhodié étalonné mesure la température au niveau de l'échantillon avec une précision de \pm 20 jusqu'à 200° et de \pm 4° vers 500°. La sensibilité de la balance se règle par des contre-poids fixés sur le dispositif de suspension. Pràtiquement la précision est de l'ordre de 0,5 mg, et il est illusoire de vouloir obtenir mieux en raison des phénomènes d'hystérésis de la partie mobile ou des erreurs provoquées par la convection des gaz à l'intérieur du four. Un essai à blanc donne un gain de 5 mg quand la température varie de 20° à 1000°; en supposant que ce gain soit proportionnel à la température, il devient aisé de corriger les valeurs mesurées.

L'étude critique et très pertinente d'HALADJIAN et CARPLNI (6) sur la déshydratation de l'acide borique montre les influences de plusieurs factours sur la forme des courbes thermogravimétriques: forme du creuset renfermant le composé à analyser, finesse des cristaux et épaisseur de la substance, programme de chauffage, atmosphère gazeuse. Pour notre travail, nous avons adopté des crousets cylindriques en quartz transparent d'un diamètre intérieur de 19 mm avec une hauteur constante de substance. La finesse des grains est calibrée par tamisage avec un tamis de soie.

Los programmes de chauffage de l'échantillon sont un facteur important: ils conditionnent la vitesse de pyrolyse et, par conséquent, influent sur la nature des réactions. Plus l'allure de chauffe est lente, plus on se rapproche des conditions d'équilibre et les courbes thermogravimétriques manifestent plus nettement les différents studes de la réaction. Nous avons utilisé les vitesses de chauffage suivantes: 24, 32, 45 et 65 degrés/ heure.

La tige supportant le creuset est toujours à l'intérieur d'une cloche de silice avec deux ouvertures: l'une en haut permettant l'arrivée d'un gaz, l'autre, en bas, son évacuation et assurant le passage de la tige. L'atmosphère règnant dans la cloche peutainsi être imposée pour les besoins de l'expérience. Nous avons opéré, suivant les études envisagées, avec des gaz divers:

- soit à , l'air séché sur $CaCl_2$ et P_2O_5 pour éviter toute humidité.

- soit de l'air dont la tension de vépeur d'eau est déterminée par passage dans des solutions d'acide sulfurique de concentration donnée

- soit de l'oxygène sec ou humidifié par la méthode

- 7 -

précédente

- soit onfin de l'azote désséché et désoxygèné par passage sur de la tournure de cuivre et sur une colonne de"cuivre activé" préparé par la méthode de MEYER et RONGE (7). La figure 1 indique le schéma du montage.

Le gaz passe à l'intérieur de la cloche de silice avec un débit de l'ordre de 1 litre/heure au minimum, de façon à maintenir une légère surpression dans l'appareil et éviter ainsi les remontées d'air par l'orifice de sortie.

ANALYS, THURMIQUE DIFFERENTIELLE

L'appareil utilisé a été entièrement construit au laboratoiré. Le principe de l'analyse thermique différentielle consiste à mesurer la différence de température entre deux substances chauffées dans des conditions identiques, l'une étant un composé inerte ne donnant aucune réaction, l'autre, la substance à analyser. La différence de température indique réactions exothermiques et endothermiques.

L'appareil se compose essentiellement de 4 parties:

- Le four (four A.D.A.N.R.L. CT 2 HT) permettant d'atteindre une température de 1300° de façon linéaire à l'aide d'un programme de chauffe.

- Le tube en silice contenant les deux substances dans leurs supports.

- Un couple platine-platine rhodié relié à un galva-



nomètre pour mesurer la température intérieure du four de silice

- Un couple différenticl relié à un potentiomètre enregistreur.

La figure 2 montre le détail de l'appareil proprement dit.

Le tube en silice présente à son sommet une tubulure latérale (a) permettant l'entrée d'un gaz approprié à l'expérience. L'autre extrémité est formée par un bouchon en fer (b) présentant un trou en son centre et qui se visse sur le tube lui-même, la partie filetée en fer (c) est collée au tube par un joint silicate - kaolin. Le bouchon laisse passer en son centre les fils de sortie des 2 couples et supporte par 3 tiges un cylindre en fer (d) perdé de 3 trous destinés à recevoir 3 tubes à essai en silice contenant l'un, la substance inerte, le deuxième la substance à analyser, le troisième le couple permettant de mesurer la température intérieure de l'ensemble. La longueur des tiges est calculée pour que le système se trouve au milieu du four.

Pour avoir le maximum de sensibilité AT nous avons employé des couples ATE.BTE des aciéries d'Imphy, mais dans l'azote ces fils se nitrurent et deviennent cassants à partir de 500° Pour des températures supérieures, nous leur avons substitué un couple platine-platine rhodié qui présente l'inconvénient d'être moins sensible.

Un apparcil enregistreur AOIP trace la courbe des Δ T; en adaptant le déroulement linéaire de l'enregistreur en fonction

- 9 -







du programme de chauffe également linéaire, on obtient ainsi directement la courbe $\Delta T = f(T)$.

Une partie délicate de l'analyse thermique différentielle est le choix de l'étalon qui ne doit pas donner de transformation dans tout le domaine de température étudié. L'alumine calcinée a donné entière satisfaction. De plus, il faut respecter l'égalité des capacités calorifiques et veiller à ce que les conductibilités thermiques de l'échantillon à analyser et de l'étalon soient voisines de manière à na pas créer de déséquilibre thermique.

SPECTROGRAPHIE INFRA - ROUGE

Les spectres ont été enregistrés avec un spectrographe Infra-rouge PERKIN ELMER modèle 21 à double faisceau équipé d'un prisme en sel gemme pour étudier la région de 2 à 15 µ. Pour quelques spectres, un prisme en KBr a permis d'explorer une région un peu plus lointaine.

Deux techniques expérimentales pour la préparation de l'échantillon:

- La première consiste à mettre le produit en suspension dans l'huile de paraffine de manière à obtenir une pâte hamogène et consistante qui est ensuite écrasée entre deux lames de sel gemme.

- La deuxième revient à faire une pastille transparente de KBr dans laquelle le produit à analyser est uniformé-

- 10 -

ment dispersé. Pour cela, le bromure de potassium (environ 400 mg) et le produit (environ 1 mg) sont intimement mélangés par broyage dans un mortier, puis mis dans un "pot de presse"; on fait le vide pendant un quart d'heure et on comprime à une pression de 7 T/cm^2 pendant 10 minutes. On obtient ainsi une pastille de <u>11</u> 10 de mm et 13 mm de diamètre.

Ces deux procédés permettent d'obtenir des spectres convenables et il est notamment possible de conserver les échantillons sans trop de risques d'altération.

Les spectres reproduits dans ce travail sont ceux obtenus avec le bromure de potassium lorsqu'ils s'identifiaient avec ceux obtenus par la méthode à la paraffine. En effet, il est facile de conclure qu'il n'y a pas d'interaction entre le produit à analyser et le bromure de potassium, ce qui est particulièrement à redouter avec les produits ioniques.

ANALYSE AUX RAYONS X

L'appareil générateur de rayons X est celui des Etablissements BEAUDOIN équipé d'une chambre de diffraction à focalisation du type GUINIER (chambre NONIUS). Cette chambre, très lumineuse et très précise, permet d'obtenir 4 spectres simultanément. Tous les spectres ont été établis pour le rayonnement K_{x1} du cuivre.

- 11 -

MESURE DES TENSIONS DE VAPEUR

Pour confirmer les résultats de la thermogravimétrie et de l'analyse thermique différentielle, nous avons tracé les courbes de tension de vapeur. Les mesures sont éffectuées avec l'appareil de la figure 3.

Il se compose essentiellement d'un ballon B de 100cc contenant le produit à analyser, surmonté d'un manomètre à mercure M. Un jeu de robinets et de rodages permet de faire le vide dans tout l'appareil et de remettre le manomètre en communication avec le ballon. Lorsque l'équilibre est établi, la dénivellation du mercure se lit au cathétomètre au 1/20 de mm. La température d'équilibre est maintenue constante en plongeant le ballon dans un thermostat à eau réglé au 1/IO. Les températures étudiées sont celles de 25, 20 et 15°.

METHODES ANALYTIQUES

L'analyse porte sur le phosphore, le soufre et le cation M afin de déterminer les rapports P/S et P/M.

Le thiophosphate est oxydé en phosphate et sulfate dosés respectivement sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien et sulfate de baryum. Le sodium et le potassium se déterminent

- 12 -



Appareil pour les mesures des

Tensions de vapeur

par potentiométrie ou par spectrophotométrie de flamme, l'ammonium par distillation d'ammoniac en milieu alcalin.

OXYDATION

L'oxydation est réalisée soit par voie humide au moyen de l'eau oxygénée ammoniacale à chaud, ou du mélange acide nitrique et brome, soit par voie sèche en opérant par fusion, dans un creuset, avec le mélange carbonate de soude et nitrate de potassium, ou le bioxyde de so**dium**.

De ces divers oxydants, c'est le mélange acide nitrique et brome qui nous a donné les meilleurs résultats : un contact d'au moins douze heures est nécessaire pour une réaction complète. Par chauffage au bain de sable, l'excès de brome est chassé, puis l'acide nitrique est éliminé à l'aide d'acide chlorhydrique. Il faut, d'autre part, arréter l'opération avant la siccité afin d'éviter une transformation du phosphate acide présent en pyrophosphate qui ne précipite pas en phosphate ammoniaco-magnésien.

DOSAGE DU SOUFRE

Les ions sulfuriques sont précipités à l'état de sulfate de baryum, en milieu chlorhydrique, par une solution de chlorure de baryum à 5%.

L'adsorption, lors de la précipitation du sulfate de baryum en présence d'ions orthophosphoriques a été étudiée en

- 13 -

modifiant les facteurs expérimentaux: pH, température, addition de chlorure de baryum. Les conditions optima suivant lesquelles l'adsorption est minimum sont:

- pH inférieur à 1

- température voisine de 90°C

- addition lente (goutte à goutte) de la solution de chlorure de baryum

- temps de repos du précipité : 24 heures environ. En opérant dans ces conditions, la présence des ions PO₄³⁻ pendant la précipitation du sulfate de baryum donne un résultat en excès d'au plus 0,5%.Toutes les valeurs données par l'expérience sont consignées dans le tableau II, la quantité d'ions sulfate correspondant à 564 mg de sulfate de baryum.

P/S atom.	Poids SO ₄ Ba en mg.	at.de S (x 10 ⁻³)	excès en %	
0	564	2,42	0	
0,8	563	2,42		
1	565	2,43	0,18	
1,2	567	2,44	0,53	
2	565	2,43	0,18	
2,6	570	2,45	1,06	
3	573	2,47	1,6	

TABLEAU II

- 14 -

Une étude récente et identique faite par KAR et NARENDRA NATH (8) qui emploient du radiophosphore P_{32} comme indicateur conduit aux mêmes résultats. Ils expliquent l'adsorption des ions PO₄³⁻ par un phénomène d'échange d'ions à la surface du r précipité.

Dosage du soufre par l'iode.

Le dosage direct du soufre par l'iode sur la solution de thiophosphate donne des résultats par défaut, surtout pour les sels acides, en raison de l'hydrolyse qui provoque une perte de soufre sous forme d'H₂S.

L'iode, cn milieu alcalin (pH supérieur à 9), oxyde quantitativement le soufre en sulfate; après acidification, l'excès d'iodè est titré par le thiosulfate suivant les réactions:

 $Na_3PSO_3 + 4I_2 + 10NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 8NaI + Na_2SO_4 + 5H_2O$ $I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2INa$

DOSAGE DU PHOSPHORE

Le phosphore se dose gravimétriquement à l'état de pyrophosphate de magnésium par calcination du phosphate ammoniaco-magnésien.

La prise d'essai, environ 0,5 g de sel anhydre, est additionnée de 50cc de mixture magnésienne et 10cc d'une solution saturée de chlorure d'ammonium. Le phosphate ammoniaco-magnésien est alors précipité suivant la méthode de SCHMITZ (9), qui consiste à neutraliser lentement la solution chaude par l'ammoniaque 2,5%; on laisse reposer une douzaine d'heures. Le précipité filtré sur verre fritté n°3 et lavé avec de l'ammoniaque 2,5%, est redissout dans l'acide chlorhydrique pour être reprécipité comme précédemment. La deuxième filtration et la calcination ont lieu dans un creuset NORTON. La précision est de l'ordre de 0,3%.

Comme pour le sulfate, nous avons cherché les conditions donnant une précipitation totale du phosphore en présence d'ions sulfuriques.

• La précipitation doit se faire à chaud, pour obtenir uniquement le phosphate ammoniaco-magnésien $PO_4MgNH_4, 6H_2O$; à froid, il se forme aussi $(PO_4)_2Mg_3$ et $(PO_4)_2Mg(NH_4)_4$.

- L'addition d'ammoniaque est faite goutte à goutte et sous agitation constante jusqu'au virage de la phénol phtaleine au rose vif.

- Une deuxième précipitation est nécessaire.

DOSAGE DU SODIUM ET DU POTASSIUM

1°) Dosage gravimétrique sous forme de Na₂SO₄ ou de <u>K₂SO₄</u>.

Pour ce dosage, il est nécessaire d'éliminer les ions phosphoriques présents après l'oxydation. La séparation par les ions ferriques en excès, à pH controlé (tampon acide acétique acétate d'ammonium), puis l'élimination de l'excès par précipitation de l'hydroxyde est longue et peu précise. KLEMENT (10) préconise une solution plus élégante par l'emploi d'échangeurs d'ions.

2°) Spectrophotométrie de flamme

Cotte méthode évite l'élimination des ions phosphoriques. La substance à doser, mise en solution, est pulvérisée au sein d'une flamme. L'appareil employé est un spectrophotomètre JOBIN et YVON, auquel on adapte le dispositif comportant pulvérisateur et brûleur. A chaque détermination, il est nécessaire de faire un étalonnage dans des conditions très voisines de celles du dosage: la nature et la concentration des éléments présents, autres que celui que l'on dose, influent en effet sur les résultats.

Nous avons préparé une série de solutions standards à 200, 150, 125, 75, 50 et 25 ppm de Na ou de K, dans lesquelles le rapport P/S égale 1, phosphore et soufre existant respectivement sous forme d'ions orthophosphoriques et d'ions sulfates.Le tableau III indique, à titre d'exemple, une série de mesures pour le monothiophosphate trisodique.

De la courbe, concentration en ppm de Na en fonction de la transmission (figure 4), on déduit la concentration en sodium de notre échantillon, à savoir 65,2 ppm. Sachant que la concentration du thiosel est 696 mg/4000cc, on peut chercherle nombre d'atomes de sodium: Nombre d'atomes de Na calculé : $3 \ge 696 = 11,58 \cdot 10^{-3}$

- 17 -



	1ºessai	2°essai	3.ºessai	moyenne
Solution standard à 200ppm	100	100	100	100
150	88	89	88,5	88,5
125	81	81,5	81,5	81,3
100	74	74,5	74,5	74,3
75	64	65,5	65	65
50	54	55	55	54,6
25	38,5	39	39	38,8
Echantillon 696 mg/40000	61	60,5	62	61,1

TABLEAU III

Nombre d'atomes de Na trouvé : $\frac{X \times 23}{4000} = \frac{65.2}{1000}$ d'où X = 11,36. 10⁻³ Précision $\pm 1.8\%$

3°) Dosage par potentiométrie

Le dosage du sodium (ou du potassium) peut se faire en suivant au pH mètre la neutralisation d'une solution de thiosel par l'acide chlorhydrique; la comparaison des volumes d'acide nécessaires pour neutraliser les basicités permet de déterminer la quantité de sodium (ou de potassium) mise en jeu. La figure 5 montre la courbe de neutralisation d'une solution de monothiophos-

- 18 -

phate (696 mg) par l'acide chlorhydrique N/10.

ler satt de pH pour 38,5 cc HCl N/10 (pH : 7,7) 2ème saut " " 78,5 cc " " (pH : 3,7) 3ème saut peu visible (analogie avec Na_3PO_4)

Pour neutraliser un sodium du thiosel, il faut en moyenne:

 $\frac{38,5+40}{2} = 39,25$ cc de HCl N/10

Nombre de moles de HCl : $3,925.10^{-3}$

d'où nombre d'atomes de sodium dans l'échantillon: - trouvé : $3,925.10^{-3} \times 3 = 11,77.10^{-3}$

- $-calculé : 11,58.10^{-3}$
- Précision 7 1.6%

<u>Remarquo</u> : Les précisions données par spectrophotométrie de flamme et par[®] potentiométrie sont comparables, mais il est à remarquer que cette dernière méthode fournit de bons résultats uniquement pour les sels trisodique ou tripotassique, l'hydrolyse qui conduit à un dégagement d'H₂S compliquant les courbes dans le cas des sels acides.

DOSAGE DE L'ANT.ONIUM

Utilisation de la méthode classique : en milieu alcalin et à chaud, NH₃ se dégage dans une solution d'acide titré; l'excès d'acide est dosé par la soude. CHAPITRE II

.

•

EQUDE DES MONOTHIOPHOSPHATES DE SODIUM

W.

.

Le monothioorthophosphate trisodique Na_3PSO_3 a fait l'objet de nombreuses préparations. ZINTL et BERTRAM (5:) l'obtiennent par fusion d'un mélange équimoléculaire de métaphosphate et de sulfure de sodium anhydres, dans un creuset de carbone à 500-700°, en atmosphère inerte ou sous vide. - Equation de la réaction :

$$NaPO_3 + Na_2S \rightarrow Na_3PSO_3$$

La masse obtenue est traitée par l'eau puis filtrée. Par refroidissement dans la glace, et addition d'alcool, le sel Na₃PSO₃, 12H₂O précipite.

KUBIERSCHKY (11) le prépare par action ménagée d'une lessive de soude sur le pentasulfure de phosphore. La substance tout d'abord isolée, en général un mélange de mono et de dithiophosphate, est chauffée en solution à 30% afin d'hydrolyser le dithiosel :

$Na_3PO_2S_2 + H_2O \rightarrow Na_3PSO_3 + H_2S$

La solution refroidie et traitée par l'alcool laisse déposer le sel Na₃PSO₃,12H₂O. Cette préparation fait d'ailleurs l'objet d'un brevet (12)

- 22 -

WURTZ (1) l'obtient facilement par hydrolyse alcaline de PSCl₂:

 $PSC1_3 + 6NaOH \rightarrow Na_3PSO_3 + 3NaC1 + 3H_2O$

On porte à l'ébullition à roflux un mélange en proportion stocchiométrique de PSCl₃ et d'une lessive de soude. La réaction, fortement exothermique s'entretient d'elle-même et elle est terminée lorsque tout le PSCl₃ a disparu. Après refroidissement dans un mélange glace-sel, et addition d'alcool, la solution laisse précipiter une bouillie qui est filtrée. Trois cristallisations permettent d'éliminer totalement le chlorure de sodium. Après séchage dans un courant d'air sec, on obtient un produit pur et bien cristallisé.

Indiquons également que VOZNESENSKI et DUBNIKOFF (13) le préparent par une action identique en employant PSF₃:

 $PSF_3 + 6NaOH \rightarrow Na_3PSO_3 + 3NaF + 3H_2O$

Quant au sel disodique KLEMENT (2) le prépare en neutralisant par l'acide chlorhydrique la première basicité d'une solution de sel trisodique. Par addition d'alcool et refroidissement dans la glace, il se sépare une huile. Celle-ci, après décantation de la solution mère, est agitée avec de l'acétone et fortement refroidie jusqu'à cristallisation. Préparé ainși, le sel est très impur, et KLEMENT donne pour les rapports P/S/Na les valeurs 1/0,78/1,93 qui s'accordent d'une manière quelque peu satisfaisante avec les valeurs théoriques 1/1/2. L'état d'hydratation n'a pas été précisé.

LE MONOTHIOORTHOPHOSPHATE TRISODIQUE

PREPARATION

La méthode de préparation indiquée par WURTZ (1) semble la plus simple et conduit directement au monothiosel à l'exclusion des autres.

Le thionotrichlorure PSCl₃ est préparé (14) par ébullition à reflux d'un mélange de trichlorure de phosphore PCl₃ et de soufre en présence de chlorure d'aluminium suivant le schéma réactionnel :

 $\begin{array}{cccc} \operatorname{PCl}_3 + \operatorname{AlCl}_3 & \to & \operatorname{AlCl}_3, \operatorname{PCl}_3 \\ \operatorname{AlCl}_3, \operatorname{PCl}_3 + \operatorname{S} & \to & \operatorname{PSCl}_3 + \operatorname{AlCl}_3 \end{array}$

La méthode de WURTZ a l'avantage d'être rapide, mais elle donne un rendement moyen à cause de la dégradation partielle du produit par hydrolyse lors de l'ébullition. Nous augmentons le rendement en opérant par addition progressive de la lessive de soude dans PSCl₃ agité et refroidi. Après trois recristallisations le sel se présente sous forme de petites lamelles hexago-

- 23 -

nales comme le montre la photo ci-dessous; le rendement, calculé par rapport au phosphore est d'environ 30%.



Le tableau IV rassemble les résultats d'une série d'analyses; les pourcentages théoriques sont établis par rapport au sel hydraté : Na₃PSO₃,12H₂O.

ETUDE DE Na PSO 3, 12H20

- Déshydratation

Les courbes de déshydratation obtenues à la thermobalance (courbe a) et à l'analyse thermique différentielle (courbe b) pour des programmes de chauffe de 60°/heure, sont portées

	Phosphore%	Soufre %	Sodium %		P/S/Na
			Spectro.de flamme	Potentio- métrie	rap.Atom.
Résultats cxpérimen- taux	7,80 7,86 7,92	7,90 8,05 8,10	16,80 16,92 16,95	17,5 17,63 17,70	1/0,98/2,96 1/0,99/3,04 1/0,98/2,95
Résultats théoriques	7,85	8,10	17,40		1/1/3

TABLEAU IV

sur le môme graphique (figure 6), la température étant l'abscisse commune.

Le tracé de la courbe d'analyse thermique différentielle indique l'existence d'un phénomène endothermique -A'B'C'qui débute à 48°C, passe par un maximum à 60°C. La thermobalance montre, vors cette température, l'existence de l'hydrate à 9H₂O; d'où la transformation :

 $Na_3PSO_3, 12H_2O \rightarrow Na_3PSO_3, 9H_2O + 3H_2O$

Le départ de l'eau se poursuit comme l'indique la branche CE. La courbe $\Delta T/T$ indique à partir de 62°C une deuxième transformation endothermique -C'D'E'- ayant son maximum à 64°C. Cette transformation, réversible, est la fusion aqueuse, autrement dit

- 25 -

l'hydrate à 9H₂O fond, à cette température, dans son eau de cristallisation. La réversibilité n'a lieu que pour une déshydratation limitée, ce qui exclut toute transformation allotropique. Lors du refroidissement l'intensité du pic est beaucoup plus faible. De 79 à 110°C la courbe thermogravimétrique reste horizontale - pelier EF - la courbe thermique différentielle présente un phénomène légèrement endothermique - E'F' - Les parties FGH, sur la courbe a et F'G'H' sur b marquent le terme de la déshydratation. Le produit final est le produit anhydre. Le palier EF pourrait suggérer l'existence d'un }ydrate stable ou même d'un composé défini intermédiaire, mais cette hypothèse est à rejeter car, pour des rogrammes de chauffe différents, la position du palier, en ordonnées, n'est pas fixe, elle dépend uniquement de la température :_\79°.

Pendant la fusion aqueuse, le thiosel subit une hydrolyse qui porte à la fois sur le cation et sur l'anion, mais cette hydrolyse n'atteint qu'une fraction infime de Na₃PSO₃ puisque les diagrammes de rayons X des sels anhydres obtenus par thermolyse ou après séchage sous vide sont identiques. Il ne faut donc pas expliquer le palier par une hydrolyse qui mettrait en jeu toute l'eau restante et qui se ferait sans dégagement gazeux. Nous justifions la présence du palier par une recristallisation en surface et formation d'une croûte qui ralentit le départ d'eau, non totalement éliminée à 79°; ceci explique aussi le phénomène légè-

- 26 -


rement endothermique E'F' puisque l'évaporation reste faible.

Pour confirmer ce résultat, nous avons fait varier le poids de substance dans le creuset. Il est évident que l'apparition du palier ne doit avoir lieu que s'il y a suffisamment de produit pour donner naissance à une croûte cristalline uniferme. Effectivement, le phénomène ne se produit que pour une masse de substance supérieure à 80 mg quelle que soit la finesse des cristaux et compte tenu de la forme de notre creuset.

- Vitesse de chauffage et déshydratation

Nous avons examiné l'influence de plusieurs programmes de chauffe sur la déshydratation : 150, 78, 60, 45 et 25°/h.

La position du palier dépend de ces vitesses de chauffe : par un chauffage lent (inferieur à 45°/h.) le produit anhydre est obtenu avant la température de 79° et le palier n'apparait pas.

La figure 7 représente trois courbes thermogravimétriques obtenues pour les valeurs 150, 60, et 25°/h. Le temps est porté en abscisses, les courbes étant décalées vers la droite pour plus de clarté.

- Courbes à température constante

La figure 8 donne les différentes courbes de déshydratation obtenues à 60, 79, 100,120°C. La température désirée est atteinte à la vitesse de 150°/h.

- 27 -



Toutes ces courbes confirment l'existence de l'hydrate à 9H₂O, le changement de pente est accentué.pour les températures faibles, le palier ne se manifeste qu'à partir de 79°C; à cette température, il se maintient très longtemps avant que la déshydratation s'amorce à nouveau pour aboutir au sel anhydre.

- Etude des tensions de vapeur

L'apparcil utilisé et le mode opératoire ont été mentionnés dans le premier chapitre. Les courbes: tension de vapeur et perte de poids en fonction du temps de pompage sont tracées pour les températures de 15, 20 et 25°C La figure 9 représente les courbes de tension de vapeur des deux hydrates à 9 et 12 H₂O à ces trois températures.

A titre d'exemple, la figure 10 montre les deux courbes, tension de vapeur et perte de poids, à 15°: A'B' sur la courbe 2 représente le départ de l'eau adsorbée par le précipité. Le point B' correspond donc au sel Na₃PSO₃,12H₂O, dont la tension de vapeur à 15° est de 6,5 mm de mercure - point B sur la courbe 1. La tension reste fixe jusqu'au point C qui marque la disparition totale du dodécahydrate. La perte de trois molécules d'eau en C' - correspondant de C sur la courbe 2 - permet d'écrire la réaction :

 $Na_3PSO_3, 12H_2O \rightarrow Na_3PSO_3, 9H_2O + 3H_2O$

C' caractérise donc la présence des premiers cristaux de l'hydrate

- 28 -



Na₃PSO₃,9H₂O. La déshydratation s'achève en D', où apparait le sel anhydre de tension de vapeur nulle.

Avant d'atteindre le point D, les points expérimentaux se placent légèrement au-dessus du palier CD. Nous expliquons cette anomalie par une très faible décomposition du thiosel avec départ d'H₂S.

Voici les valeurs, exprimées en mm de mercure, pour les trois températures:

	15°	200	25°
Na3 ^{PS0} 3,12H ₂ 0	6,50	7,70	9,70
Na3 ^{PS0} 3,9H20	2,35	4,10	6,45

Comme l'indiquent les courbes de la figure 11, le logarithme de la pression est fonction linéaire de l'inverse de la température absolue.

- Courbes de réhydratation

Le sel anhydre redonne les hydrates par fixation d'eau. La réhydratation est suivie à la thermobalance, le creuset étant placé dans une enceinte où circule un courant d'azote saturé de vapeur d'eau à 15°C.

La figure 12 représente deux courbes obtenues pour les

- 29 -





températures de 22 et 20°. Le sel anhydre se réhydrate assez rapidement pour arriver au stade du sel à 9H₂O, puis très lentement pour tendre vers le dodécahydrate. Pour les deux températures étudiées, un changement de pente des courbes justifie ce phénomène

- Etude aux rayons X

La photo ci-dessous reproduit les diagrammes de rayons X des sels Na_3PSO_3 à 12 H₂O, 9 H₂O et anhydre :

Na3PS03,12H20

Na3PSO3,9H20

NazPSOz ·

D'après ELIAS (4) l'hydrate Na₃PSO₃,12H₂O cristallise dans le système rhomboèdrique, symétrie R 3m, ou R 32, ou R 3m avec 2 molécules par maille :

$$a = 12,58 \text{ Å}$$

 $\alpha = 42,3^{\circ}$

La cristallisation du sel sous forme de paillettes hexagonales

- 30 -

s'explique bien d'après cette structure puisque le réseau rhomboèdrique possède une maille multiple hexagonale. Le tableau V donne les distances réticulaires du sel anhydre.

ETUDE DE Na PSO ANHYDRE

- Préparation

Il est obtenu par déshydratation de l'hydrate Na₃PSO₃,12H₂O. YASUDA et LAMBERT (3) opèrent par agitation, pendant une heure, d'une suspension de l'hydrate dans du méthanol anhydre. Les cristaux sont filtrés puis séchés à 100° pendant une heure.

Le produit ainsi préparé retient toujours des traces d'alcool, aussi avons nous préféré la déshydratation sous vide, à la tompérature ordinaire, en présence d'anhydride phosphorique.

Na₃PSO₃ anhydre, stable à la température ordinaire, peut être conservé assoz longtemps dans un dessicateur sans s'altérer.

- Evolution thermique en présence d'oxygène pur

La figure 13 représente les courbes d'analyse thermopondérale et thermique différentielle obtenues par pyrolyse, à 60°/heure, du sel anhydre, dans un courant d'oxygène. Le produit, stable jusqu'à 296°, s'enflamme spontanément avec dégagement de gaz sulfureux correspondant à 55% environ du soufre présent; la réaction est fortement exothermique, comme le montre la courbe

- 31 -

TABLEAU V

N9 des Raies	Intensité	Distance réticulaire en Å				
1	F	4,552				
2	F	4,196				
3	f	3,103				
4	m	2,867				
5	m	2,720				
6	m	2,689				
7	f	2,498				
8	TF	2,437				
9	tf	2,287				
10	tf	2,011				
11	tf	2,006				
12	f	1,955				
13	tf	1,914				
14	m	1,858				
15	tf	1,788				
16	f	1,775				
17	tf	1,613				
18	tf	1,609				
Rayonnement K q ₁ du Cuivre. Notation des intensités: TF = très forte; F = forte; m = moyenne; f = faible; tf = très faible. Etalon : Chlorure de sodium						



..

d'analyse thermique différentielle.

L'analyse chimique, l'examen aux rayons X du résidu indiquent toujours la présence de phosphate, pyrophosphate, sulfate de sodium et, à certaines températures, de soufre élémentaire.

La photo ci-dessous montre les diagrammes de rayons X du résidu de thermolyse à 280 et 350° et, parallèlement, ceux du sulfate et du pyrophosphate. Pour les mêmes températures, le dernier spectre représente le résultat de l'attaque du phosphate trisodique par l'anhydride sulfureux :

 $Na_{3}PSO_{3} - 280^{\circ}$ $Na_{3}PSO_{3} - 350^{\circ}$ $Na_{2}SO_{4} - 350^{\circ}$ $Na_{4}P_{2}O_{7} - 350^{\circ}$ $Na_{3}PO_{4} + SO_{2}$ A 296°, la liaison P→S se rompt ét le soufre brûle avec formation de SO₂, dont une partie se dégage et l'autre réagit sur le reste de la molécule transformée en phosphate, ce qui revient à l'attaque de phosphate trisodique par l'anhydride sulfureux. La présence de soufre élémentaire au fond du creuset signifie que la réaction ne s'étend pas immédiatement à toute la masse, mais se fait sculement en surface. Les courbes thermogravimétrique et d'analyse thermique différentielle montrent une réaction étalée sur environ 100°; nous pensons que le soufre résiduel se transforme lentement en SO₂, la réaction se poursuivant jusqu'à épuisement.

Une étude préliminaire: passage de SO₂ sur du phosphate trisodique, indique la transformation totale du phosphate en pyrophosphate et sulfate de sodium. Dans notre réaction, il y a un défaut de gaz sulfureux consécutif au dégagement lors de la combustion à 296° et de ce fait, il reste, en faible quantité, du phosphate trisodique non attaqué, dont l'existence passe inaperçue aux rayons X.

- Evolution sous azote et sous vide

La décomposition se manifeste vers 300°, mais contrairement au cas précédent, il n'y a pas de dégagement de SO₂ mais libération lente de soufre, ce qui ne produit pas de réaction fortement exothermique. Du soufre libéré se retrouve sur les parties froides de l'appareil. Ici, il s'agit de l'attaque du

- 33 -

reste de la molécule par le soufre clémentaire: attaque lente, car la décomposition du monothiophosphate n'est totale qu'au de-. là de 800° (Rayons X). La nature du résidu est difficile à préciser ; un fait est acquis : la présence de sulfure ou polysulfure de sodium. Il n'est pas possible d'émettre des hypothèses sur l'identification des autres composés présents, sinon l'absence de métaphosphate et la présence de composés de degrés d'oxydation inférieur du phosphore.

D'après le mécanisme de décomposition, nous avons longtemps envisagé d'éliminer le soufre pour isoler le phosphite trisodique, mais le soufre se trouvant à l'état liquide au sein même du résidu, que l'on peut supposer très alcalin, il est impossible d'éviter sa réaction avec le reste de la molécule.

N

LL HONOTHIOORTHOPHOSPHATE DISODIQUE

PREPARATION

Nous avons repris la méthode de KLEMENT (2). Le sel, purifié par deux cristallisations dans un mélange eau - acétone, est séché dans un courant d'air sec.

Les dosages effectués suivant la méthode habituelle donnent les chiffres suivants exprimés en nombre d'atomes x 10³.

Р	S	Na	Rapport atomique
2,38	2,34	4,57	1/0,98/1,92
2,35	2,31	4,56	1/0,99/1,94

Le degré d'hydratation, calculé à partir de ces résultats, est de 5,18 H₂O d'où la formule : Na₂HPSO₃,5H₂O.

ETUDE DU PENTAHYDRATE Na2HPSO3,5H20

- Courbes de déshydratation

La figure 14 donne les courbes de déshydratation pour un programme de chauffage de 60°/heure: - courbe thermopondérale a - courbe thermique différentielle b.



L'analyse thermique différentielle indique une transformation endothermique A'B'C' présentant son maximum à 60°C; cette transformation réversible caractérise la fusion aqueuse du pentahydrate. A ce moment, l'hydrolyse débute et provoque un départ de gaz sulfhydrique. Déshydratation et hydrolyse se poursuivent simultanément pour aboutir au pyrophosphate de sodium - ADG et C'F'G' respectivement sur a et b. La réaction ci-dessous traduit ectte évolution:

 $2Na_2HPSO_3, 5H_2O \longrightarrow Na_4P_2O_7 + 2H_2S + 9H_2O$

Notons cependant l'existence d'un monohydrate intermédiaire manifesté par la transformation endothermique C'D'E' à 87° à laquelle correspond le point D sur la courbe thermopondérale; mais tout le phosphore mis en jeu ne se retrouve pas intégralement sous forme de monohydrate en raison de l'hydrolyse antérieure.

Pour confirmer la présence de pyrophosphate et l'absence de soufre, nous avons procédé à un dosage sur le produit placé dans une nacelle portée à 152° par un chauffage de 60°/h.

> Poids au départ : 350 mg Poids restant : 193 mg

Pertes trouvée : 162 mg calculée d'après la réaction : 165 mg

Le dosage porte sur 188 mg de la substance restante et donne un poids de pyrophosphate de magnésium égal à 157 mg - soit 1,4.10⁻³

atomes de phosphore - ct un poids de sulfate de baryum de 6,5 mg - soit 0,025.10⁻³ atomes de soufre - En supposant tout le phosphore sous forme de pyrophosphate, au dosage précédent correspond un poids de 186 mg de Na₄P₂O₇, résultat qui concorde bien avec les 188 mg de substances analysées.

Remarque sur la déshydratation

Il scrait possible d'envisager la transformation en pyrophosphate en deux étages:

- d'abord hydrolyse du thioscl en Na_2HPO_4 et H_2S

- puis transformation du phosphate acide en pyrophosphate.

Mais ce mécanisme n'est pas concevable : en effet, Na₂HPO₄ ne perd son cau pour donner Na₄P₂O₇ qu'à 230°, alors que les expériences preuvent la présence de pyrophosphate dès 150°.

La déshydratation conduit donc directement à Na₄P₂O₇, avec départ d'eau et d'H₂S. La liaison P-→S, très sensible à l'hydrolyse en est la cause.

- Etude des tensions de vapeur

L'examen des courbes de tension de vapeur à 15°C (figure 15)confirme l'existence du pentahydrate et d'un monohydrate. Cette déshydratation s'accompagne toujours d'une hydrolyse partielle du produit, avec dégagement d'H₂S, lequel perturbe les mesures des tensions de vapeur.



- Etude aux rayons X

Le pentahydrate étant mal cristallisé du fait de sa méthode de préparation, on obtient un cliché de diffraction X peu net :

Na2HPS03,5H20

ETUDE DE Na2HPSO3 ANHYDRE

- Préparation

Le sel anhydre se prépare par déshydratation du pentahydrate, à la température ordinaire, sous vide, en présence d'anhydride phosphorique.

On observe encore une hydrolyse du thiosel avec départ d'H₂S, et formation de phosphate, ce qui explique les valeurs des rapports P/S/Na : 1/0,78/1,96, à la fin de la déshydratation comme l'ont montré les dosages.

La déshydratation a été suivie au cours du temps à l'aide de l'appareil représenté par la figure 16, qui permet de mesurer à la fois les pertes de poids et la quantité de gaz



dégagé. Le pentahydrate est placé dans une nacelle N à l'extrémité A d'un tube horizontal AC. Ce tube est formé en C par un rodage D muni d'un robinet relié à une pompe à vide. En E et perpendiculairement à AC est fixé par un rodage un tube EF pouvant plonger dans un Dewar contenant de l'air liquide. Lors de la déshydratation, nous pouvons suivre l'hydrolyse en condensant dans EF le gaz sulfhydrique dégagé. Lors du réchauffement, après enlèvement du Dewar, H_2S est transformé en sulfure de sodium par addition de soude; après oxydation du sulfure par le mélange acide nitrique - brome, le sulfate est précipité par le chlorure de baryum. Les pertes de poids sont indiquées dans le tableau cidessous et la figure 17 représente les courbes $\triangle P = f(t)$ et $-\frac{C(\Delta P)}{\sqrt{t}} = f(t)$. Le point A marque l'existence du monohydrate.

temps (h.)	24	48	72	97	119	143	167	193	232
perte \ P _ <u>cn</u> mg	466	942	1230	1344	1378	1429	1444	1459	1477
() P/ S t	19,4	19,8	12	4,6	1,55	2,1	0,63	0,58	0,46

A la fin de la déshydratation, le rapport P/S supérieur à 1 prouve l'hydrolyse avec formation de phosphate disodique. Le produit obtenu n'est donc pas uniquement le sel anhydre, mais un mélange de ce sel et de phosphate disodique; les pourcentages respectifs donnés d'après les dosages précédents sont de 78% et 22%. Le scl anhydre, très hygroscopique, se conserve difficilement.

La figure 18 représente les courbes des analyses thermopondérale ct thermique différentielle de ce mélange: la courbe (a) présente trois particularités

- une légère hydrolyse par l'eau fixée lors de la préparation et de la mise en place de l'échantillon conduit, entre 50 et 80°à une faible perte de poids par élimination de H_2S et apparition de pyrophosphate, phénomène identique à celui étudié lors de la déshydratation.

- A 224° le phosphate disodique présent donne du pyrophosphate avue perte d'eau d'après la réaction classique :

 $2PO_4Na_2H \longrightarrow P_2O_7Na_4 + H_2O$ (1)

Une hydrolyse de Na₂HPSO₃ avec élimination d'H₂S et formation de pyrophosphate donnant des pertes plus faibles que celles obseivées il faut envisager un autre mécanisme de réaction. On propose la transformation, vers 224°, du monothiophosphate disodique en monothiopyrophosphate d'après la réaction :

 $2Na_2HPSO_3 \longrightarrow P_2O_6SNa_4 + H_2S$ (2)

L'eau dégagée dans la réaction (1) hydrolyse le monothiopyrophosphate selon la réaction:



$$P_2O_6SNa_4 + H_2O \longrightarrow P_2O_7Na_4 + H_2S$$
(3)

Il reste donc après ces réactions un mélange de pyrophosphate $P_2O_7Na_4$ et de monothiopyrophosphate $P_2O_6SNa_4$. Les quantités relatives de ces deux constituants dépendent essentiellement de la teneur initiale en phosphatedisodique. Si cette teneur est de 50% en moles, la réaction (1) fournit suffisamment d'eau pour transformer tout le $P_2O_6SNa_4$ en pyrophosphate, le résidu final ne conténant alors plus de doufre. Il n'a jamais été possible d'avoir, au départ, du monothiophosphate exempt de phosphate disodique et par conséquent nous n'avons pas pu obtenir du monothiopyrophosphate pur.

- La troisième perte de poids étalée de 300 à 450° correspond à la décomposition du monothiopyrophosphate restant, par élimination de produits soufrés et donnant sans doute naissance à du pyrophosphite. Vue la faible concentration de ces produits, les rayons X n'en révèlent pas la présence.

La courbe d'analyse thermique différentielle confirme ces résultats et indique la présence de deux transformations, l'une exothermique, présentant son maximum à 220° et correspondant aux réactions (1),(2),(3) - réactions simultanées puisque marquées par un seul pic -, l'autre plus étalée et endothermique montrant la lente décomposition du monothiopyrophosphate.

- 41 -

ETUDL INFRA-ROUGL

DES THIOSELS DE SODIUM

La bibliographie relative à l'étude spectrographique Infra-rouge des composés du phosphore est abondante, mais cependant aucune étude systématique approfondie n'est mentionnée pour les phosphates et thiophosphates. Les spectres publiés concernent les phosphates organiques et minéraux et seulement les thiophosphates organiques. Aucun travail ne se rapporte aux thiophosphates minéraux. Tous les spectres sont enregistrés dans la région de 2 à 15/4.

De nombreux autours ont essayé d'attribuer des fréquences caractéristiques par simple comparaison des spectres, mais ces résultats demanderaient confirmation par une étude détaillée de chaque molécule. Le problème s'avère très compliqué, car il s'agit de corps minéraux, de molécules complexes et, de plus, l'cau de cristallisation ou de constitution joue un rôle important. (15, 15, 17)

L'attribution de certaines fréquences caractéristiques semble cependant définitive pour les groupements P = 0 et P = S dont GORE (18) a déterminé les positions approximatives par la formule empirique de GORDY :

- 42 -

$$1^{\circ \text{cm}-1} = 1307 \sqrt{\frac{\text{k}}{\text{m}}}$$

): fréquence en cm⁻¹ M: masse réduite des 2 atomes $(\frac{1}{f^{A}} = \frac{1}{f^{A}_{A}} + \frac{1}{f^{B}_{B}})$ $k \neq 1,67 \frac{\chi_{A} \cdot \chi_{B}}{d})^{3/4} + 0,30$ où d est la distance à l'équilibre des 2 atomes et χ_{A} et χ_{B} leurs coefficients d'électro-négativité.

Dans le cas des groupements P - O et P - S :

 $k_{P-0} = 9,30.10^5 \text{ dynes/cm}$ $k_{P-S} = 5,24 \cdot 10^5 \text{ dynes/cm}$ $\chi_P = 2,1 - \chi_S = 2,53 - \chi_0 = 3,45$

ce qui donne les fréquences:

 $\hat{V}_{P-0} = 1221 \text{ cm}^{-1}$ $\hat{V}_{P-S} = 725 \text{ cm}^{-1}$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles trouvées par l'expérience. Les fréquences d'élongation se situent respectivement entre 1100 et 1300 cm⁻¹ et 550 et 750 cm⁻¹.

La présente étude donne les spectres des monothiophosphates trisodique et disodique à différents degrés d'hydratation. Pour comparaison, nous joignons les spectres correspondants des phosphates de sodium ainsi que ceux de l'oxychlorure et du thionochlorure de phosphore.

L'étude chimique de l'évolution de ces thiophosphates lors de la pyrolyse sous vide et dans l'oxygène a été controléo au moyen des spectres des produits chauffés à différentes températures.

DESCRIPTION DES SPECTRES

Le tableau suivant indique les fréquences d'absorption des composés étudiés:

POC13	PSC13	PSO3 ^{Na} 3 anhydre	PS03 ^{Na} 3, 12H ₂ 0	PO4 ^{Na} 3 aqueux	PSO3 ^{Na2H} aqueux	PO ₄ Na ₂ H aqueux
	. <u></u>		3300 F	3300 m	3300 F	3300 m
2550 tf			2150 tf		2150 f	2400 f
						1790 f
			1650 m	1650 F	1650 m	1650 f
				1430 f	1220 f	
1290 FF	1240 tf					
N		1055 FF	1040 FF	1025 F	1130 FF	1150 F
	:	945 FF	950 FF		1040 m	1070 F
1080 tf	1070 tf					945 F
					990 f	
					890 F	86 0 F
990 tf	750 FF	720 tf	720 tf	·	720 tf	

TABLEAU VI

Pour le monothiophosphate disodique anhydre, il n'a pas été possible d'éviter une légère hydratation par l'humidité atmosphérique: on ne peut obtenir que le spectre d'un produit hydraté. D'une manière générale, pour l'ensemble des composés étudiés on retrouve toujours des traces d'eau qui donnent des bandes vers 3300 cm⁻¹, 1650 cm⁻¹ et 700 cm⁻¹, cette dernière toujours large et faible.

Les fréquences observées vers 700 cm⁻¹ peuvent être attribuées à la liaison P - S; il faut cependant tenir compte de la remarque précédente: à cette bande se substitue la bande large et faible due à l'eau.

La forte bande à 1025 cm⁻¹ du phosphate trisodique caractérise l'ion PO_4^{3-} , elle se retrouve scindée en deux bandes à 1055 et 945 cm⁻¹ dans le monothiophosphate. Ceci s'explique par le fait que le groupement PO_4^{3-} a une symétrie tétraèdrique et par conséquent, une seule bande caractérise la vibration d'ensemble tandis que dans le monothiophosphate la substitution d'un oxygène par un soufre change la symétrie en faisant apparaître un dédoublement de la bande.

ETUDE DE LA PYROLYSE DE PSO, Na, DANS L'OXYGENE

Le résidu de la pyrolyse du monothiophosphate trisodique dans l'oxygène a été analysé dans la région de 400 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹. La présence de pyrophosphate est certaine car les bandes du pyrophosphate de sodium s'y retrouvent en totalité. Une forte absorption vers 1140 cm⁻¹ peut être attribuée à la vibration de la liaison P - 0, et deux pics d'absorption vers 1030 cm⁻¹

- 45 -

et 985 cm⁻¹ à celle des liaisons ioniques P = 0 -. Les absorptions vers 935 cm⁻¹ et 730 cm⁻¹ sont généralement reliées aux vibrations du groupe P = 0P, la première serait due à la vibration de valence, la deuxième à une harmonique de déformation de P = 0P; cette interprétation de CABRIDGE et LOWE (16) ne semble toutefois pas convaincante, étant données la forme et l'intensité de la bande. A noter des absorptions vers 623, 577, 585, 463 cm⁻¹ qui, à notre connaissance, n'ont pas été publiées et qu'il est délicat de relier à un mode de vibration déterminé.

Pour les mômes raisons, il n'est pas possible d'identifier la présence de phosphate trisodique; ce composé absorbe dans la môme région que le pyrophosphate : 1030 et 600 cm⁻¹. Cependant, il est permis d'exclure la présence de polyphosphates et de métaphosphates car l'absorption vers 700 cm⁻¹ consiste en deux pies et la bande à 900 cm⁻¹ attribuée à P - OP subit un abaissement de fréquence.

Une analyse quantitative de pyrophosphate utilise la bande à 730 cm⁻¹, par application de la loi de BEER:

$$Log \left(\frac{I_{0}}{I_{t}}\right)_{\hat{y}} = K_{\hat{y}} C$$

Sur le spectre 1 :

$$Log \left(\frac{I_{o}}{I_{t}}\right) = 0,590$$

spectre 2 :

$$Log \left(\frac{I_{o}}{I_{t}} \right) = 0,203$$

Le pourcentage de pyrophosphate:

en ele antica de la cal

$$\frac{0,203}{0,590} \ge \frac{0,4194}{0,4660} \ge 100 = 35,8\%$$

DECOMPOSITION DE PSO3Na3 SOUS VIDE

L'étude par l'infra-rouge de la thermolyse sous vide n'a pu fournir aucun renseignement sur la nature des produits formés. D'une part, le spectre devient complexe car il y a certainement plusieurs composés dans le résidu de la thermolyse et d'autre part, ceux susceptibles de se former ne sont pas connus par leurs spectres, et il ne faut pas exclure, dans l'hypothèse de la nature du résidu, la formation de composé appartenant à des degrés d'oxydation inférieurs du phosphore.

Cependant, il est possible d'affirmer que la décomposition est très incomplète à 500°, car on retrouve les bandes caractéristiques du thiophosphate avec une forte intensité; par contre, la décomposition parait complète à 700°, les absorptions sont alors vers 1120, 1040, 950 et 720 cm⁻¹; il semblerait qu'il existe, entre autre, un produit défini présentant le groupement P - O - P.

Bien que l'interprétation des spectres infra-rouge soit toujours soumise à caution, par la difficulté d'attribuer avec certitude les bandes à des vibrations de groupements définis,

il est permis d'affirmer que la substitution d'un atome d'oxygène par un atome de soufre a lieu d'une manière univoque : il s'agit de l'oxygène de la liaison semi-polaire du groupement PO_4^{3-} . Cette substitution entraine une disymétrie de la molécule qui dédouble la bande à 1025 cm⁻¹ de l'orthophosphate en deux bandes situées respectivement à 1055 et 945 cm⁻¹; ces deux bandes sont caractéristiques des monothiophosphates. De plus, par pyrolyse de l'orthothiophosphate trisodique dans l'oxygène, on obtient un résidu où la présence d'orthophosphate est définitivement prouvée.

Cotte étude mériterait d'ôtre complétée par un examen approfondi de tous les composés des phosphates plus ou moins substitués, mais elle sort du cadre que nous nous étions primitivement tracé; elle apporterait une contribution importante à la connaissance de ces composés très complexes.



.






.





CHAPITRE III

.

.

\

.

•

.

...

ETUDE DES MONOTHIOPHOSPHATES DE FOTASSIUM

Nous avons essayé de calquer une étude des sels de potassium sur celle déjà faite pour les sels de sodium.

Le sel tripotassique est préparé d'après la méthode de WURTZ (1) par action d'une solution de KOH sur PSCl₃ suivant la réaction:

 $PSCl_3 + 6KOH - K_3PSO_3 + 3K6l + 3H_2O$ Après disparition de tout le $PSCl_3$ et refroidissement dans le mélange glace - sel, le chlorure de potassium précipite, le thiosel restant en solution. Après filtration et addition d'alcool, il se forme une huile soluble dans l'eau et reprécipitée par l'alcool. L'huile ne se prend en masse qu'à très basse température (-40°) mais le retour à la température ordinaire ne donne pas de cristaux, pas flus qu'un séchage sous vide en présence de P_2O_5 . Un dosage de cette huile donne pour les rapports P/S/K des chiffres voisins des rapports théoriques 1/1/3.

De ce fait, aucune étude n'a pu être effectuée sur ce produit.

CHAPITRE IV

•

.

..

.

BOUDL DUS MONOTHIOPHOSPHATES D'AMBONIUM

X

.

1

Les monothiophosphates d'ammonium signalés par les auteurs ne sont que les termes de l'évolution de composés contenant simultanément les éléments P, S, N et H, et préparé généralement par action de l'ammoniac sur le pentasulfure de phosphore P_2S_5 ou sur le thionochlorure PSCl₃.

STOCK (19) par action de l'ammoniac liquide sur P_2S_5 obtient d'abord un composé jaune : $P_2S_5,6NH_3$ qui peut également s'écrire : $(NH_4S)_2(NH)P - S - P(NH)(SNH_4)_2$ et qui évolue pour donner, par un excès d'ammoniac:

 $NH \leftarrow P(SNH_4)_3$ et $N \equiv P(SNH_4)_2$ $NH \leftarrow P(SNH_4)_3$, par pyrolyse suivie d'hydrolyse conduit notamment au monothiophosphate monoammonique $O \leftarrow P(OH)_2(SNH_4)_2$ qui fixe de l'ammoniac pour donner: $O \leftarrow P(SNH_4)(ONH_4)_2$ (20)

KLEMENT (21) prépare l'amide $PS(NH_2)_3$ par action de $PSCl_3$ sur NH₃ en solution dans le chloroforme; l'hydrolyse ménagée de cette amide conduit au thiophosphate diammonique $PSO_3(NH_4)_2H_3$

Aucun travail n'envisage ni les préparations par hydrolyse ammoniacale de PSCI₃ d'une façon analogue à la méthode de WURTZ pour les sels de sodium, ni l'évolution thermique de ces sels. C'est ce que nous nous proposons de développer dans ce chapitre.

PREPARATION

La méthode de WURTZ (1) transposée pour l'ammoniaque: ébullition à reflux d'un mélange de PSCl₃ et d'une solution concentrée d'ammoniaque, conduit à un mélange de phosphate et de chlorure d'ammonium. Le thiosel peut se former, mais l'hydrolyse le détruit : au cours de la réaction du gaz sulfhydrique se dégage abondamment.

Par contre, l'addition lente d'ammoniaque à PSCl₃ refroidi conduit à un thiosel. Le mode opératoire suivant nous a permis de préparer le monothiophosphate diammonique: addition lente de 200 cc d'ammoniaque 10N à 24 cc de PSCl₃ refroidi dans la glace; une forte agitation est nécessaire. La réaction est terminée lorsque tout le PSCl₃ a disparu. L'addition d'alcool éthylique à la solution refroidie dans le mélange glace - sel précipite le thiosel ct du chlorure d'ammonium. Ce dernier est éliminé par trois recristallisations . Le thiosel pur est séché dans ... un courant d'air sec à la température ordinaire.

L'analyse du produit obtenu montre qu'il s'agit du monothiophosphate diammonique: $PSO_3H(NH_4)_2$ anhydre (Tableau VII) Les analyses ci-après indiquent une pureté du produit de l'ordre de 95%. La teneur en NH₄, légèrement supérieure à la théorie, est due à la présence de chlorure d'ammonium qui, **fai**blement soluble

- 53 -

	P %	S %	NH ₄ %	P/S/NH ₄ Rapp.Atom,
Résultats Expérimentaux	20,4	21,7	24,1	1/1,03/2,03
	21,2	21,9	25	1/1/2,03
Résultats Théoriques	21	21,6	24,3	1/1/2

TABLEAU VII

dans l'alcool reprécipite lors de la purification du sel.

TENSIONS DE VAPEUR

Afin de vérifier que le mode de préparation employé, et notamment le séchage, n'élimine pas l'eau de cristallisation, nous avons procédé à l'étude des tensions de vapeur à 20° sur un sel non séché. L'examen des courbes de la figure 19 confirme l'absence d'hydrate.

RAYONS X

La photo ci-dessous reproduit le diagramme de rayons X du monothiophosphate diammonique.

PSO3H(NH4)2

- 54 -





1. $p_{=} f(t)$ 2. $\Delta P_{=} f(t)$

,

EVOLUTION THERMIQUE

La courbe thermogravimétrique (1) de la figure 20 montre un seul véritable palier à partir de G, mais trois pertes de poids: AC, CE, EG. En G, le résidu s'identifie à l'acide métaphosphorique; en effet, tout l'ammoniac et le soufre mis en jeu sont éliminés.

Les pertes d'ammoniac et d'hydrogène sulfuré sont étagées et mettent en évidence les différents intermédiaires:

- ~e A à C perte d'une mole de NH_3 et une demie mole d'H₂S pour une mole de monothiophosphate au départ. Nous pensons qu'il s'agit du monothiopyrophosphate diammonique: $P_2SO_6(NH_4)_2H_2$ Il est surprenant d'obtenir le sel diammonique, mais par compàraison avec le phosphate diammonique, on peut envisager les deux réactions simultanées faisant intervenir le phosphate monoammonique comme intermédiaire: l'expérience ne montre que le phénomène global, sans dissocier ces réactions.

 $PO_3S(NH_4)_2H \longrightarrow PO_3S(NH_4)H_2 + NH_3$

 $PO_3S(NH_4)H_2 \rightarrow P_2SO_6(NH_4)_2H_2 + SH_2$

- Le pyrothiophosphate, à son tour, se dissocie en métaphosphate d'ammonium et gaz sulfhydrique (CE)

 $P_2 SO_6 (NH_4)_2 H_2 \longrightarrow 2 PO_3 NH_4 + SH_2$

Le métaphosphate d'amnonium perd son ammoniac pour donner l'acide métaphosphorique (EG); la suite de la courbe con-

- 55 -



cerne la décomposition de cet acide. Toutes ces réactions sont écrites sans tenir compte, évidemment, d'une polymérisation possible.

La courbe d'analyse thermique différentielle manifeste également deux réactions endothermiques:

- passage par le thiopyrophosphate : A'B'C' (140°)

- formation de l'acide métaphosphorique : E'F'G'. (273°

Remarque

La méthode employée ne permet pas de préparer le sel triammonique. Par acidification, nous n'avons pas obtenu, non plus, le sel monoammonique, mais constaté un abondant dégagement de gaz sulfhydrique.

Pour isoler ces sels, il faudrait sans doute utiliser un milieu non aqueux de façon à éviter l'hydrolyse, ou opérer par action d'ammoniac sur les composés solides.

RESUME et CONCLUSION

\

ŝ

i

West Contract of Contract

ŝ

Le présent travail, relatif aux monothioorthophosphates de sodium, de potassium et d'ammonium, a permis de préciser leurs modes de préparation et de déterminer leurs degrés d'hydratation. La thermolyse en atmosphère imposée montre le comportement de l'atome de soufre et, par conséquent, la stabilité de la liaison phosphore - soufre.

Cette étude utilise les méthodes physiques et physico-chimiques les plus appropriées: thermogravimétrie, analyse thermique différentielle, diffraction par les rayons X et la spectrographie Infra-rouge. Les indications fournies quant à l'existence de composés définis sont toujours soumises à l'épreuve d'analyses.

MONOTHIORTHOPHOSPHATES DE SODIUM

 1) L'hydrate Na₃PSO₃,12H₂O se prépare par action de la lessive de soude sur le thionochlorure de phosphore refroidi. Sa déhydratation manifeste un hydrate à 9 H₂O, fondant à 64°C avant d'aboutir au sel anhydre. Ce dernier s'obtient également par séchage sous vide en présence d'anhydride phosphorique.

La thermolyse du sel anhydre en présence d'oxygène

ou d'azote différencie les réactions prenant place lors de la rupture de la liaison P - S.

En atmosphère d'oxygène, le produit brule à 296° avec formation de phosphate, pyrophosphate et sulfate de sodium, et dégagement de gaz sulfureux. La liaison P - S se rompt à 296°, le soufre brûle en formant du gaz sulfureux dont une partie se dégage et l'autre réagit sur le reste de la molécule, transformée en phosphate. La présence de soufre élémentaire au fond du creuset, de 300 à 440° environ, montre que la réaction ne s'étend pas immédiatement à toute la masse.

En atmosphère d'azote la décomposition commence à 300° et n'est totale qu'au delà de 800° : elle se traduit par une libération progressive de soufre élémentaire, dont une faible part se condènse sur les parois froides de l'appareil et l'autre attaque le reste de la molécule. Le résidu de la réaction n'a pu être identifié avec cortitude: un fait est acquis, la présence de sulfure, polysulfure de sodium et de composés de degrés d'oxydation inférieur du phosphore. D'après le mécanisme de décomposition le reste de la molécule serait du phosphite trisodique mais sa réaction avec le soufre n'a pas permis de l'identifier.

Dans les deux cas la liaison P - S se rompt, mais l'atmosphère différencie la nature des résidus.

2) L'acidification ménagée d'une solution de sel tri-

- 59 -

- 60 -

sodique permet d'obtenir le sel dissodique pentahydraté Na₂HPSO₃, 5H₂O.

Sa déshydratation à température croissante s'accompagne toujours d'une hydrolyse totale dégageant du gaz sulfhydrique avec formation exclusive de pyrophosphate de sodium. On note l'existence intermédiaire du monohydrate qui ne se forme que partiellement.

A la température ordinaire et sous vide, l'hydrolyse est moins marquée, la déshydratation conduit à un mélange de phosphate et de monothiophosphate disodique anhydres. Par chauffage, ce mélange tranforme, à 224°, le phosphate disodique en pyrophosphate avec élimination d'eau, et le monothiophosphate en monothiopyrophosphate avec dégagement de gaz sulfhydrique. L'eau libérée hydrolyse à son tour le thiopyrophosphate en pyrophosphate. Si la teneur du mélange initial est d'au moins 50% en phosphate disodiquel'hydrolyse est totale et il ne reste que du pyrophosphate, sinon le résidu renferme encore du thiopyrophosphate qui se décompose ultérieurement par élévation de température.

L'acidification plus poussée du sel trisodique ne permet pas de préparer un sel monosodique.

3) L'étude spectrographique infra-rouge montre que la liaison semi polaire $P \rightarrow S$ dans $PSCl_3$ se conserve, dans le monothio-phosphate de sodium.

En conclusion, notre étude décèle la présence des sels nouveaux $Na_3PSO_3,9H_2O - Na_2HPSO_3,5H_2O - Na_2HPSO_3,H_2O$ et indique leurs modes de déshydratation. L'évolution thermique traduit le comportement de la liaison P - S.

MONOTHIOPHOSPHATES DE POTASSIUM.

Il n'a pas été possible de réaliser une étude analogue pour les sels de potassium car ils ne cristallisent pas, il se forme une huile qui se prend en masse, en présence d'alcool, à basse température mais ne laisse aucun solide par réchauffement. Un dosage de cette huile montre un rapport atomique P/S = 1/1.

MONOTHIOPHOSPHATE D'AMMONIUM

Une méthode est mise au point pour la préparation: hydrolyse à froid du thionochlorure de phosphore par addition lente d'ammoniaque concentrée. La cristallisation ne fournit que le sel diammonique anhydre : $PSO_3(NH_4)_2H$.

L'évolution à température croissante montre deux étages avant l'obtention de l'acide métaphosphorique: d'abord transformation en monothiopyrophosphate diammonique, puis dissociation de ce dernier en métaphosphate d'ammonium par élimination de gaz sulfhydrique. Par comparaison avec le phosphate diammonique, il est logique d'envisager la formation intermédiaire de thiophosphate monoammonique lors de l'obtention du thiopyrophosphate bien que l'expérience ne traduise que le phénomène global.

- 61 -

Les réactions sont les suivantes:

$$PSO_{3}(NH_{4})_{2}H \longrightarrow PSO_{3}(NH_{4})H_{2} + NH_{3}$$

$$PSO_{3}(NH_{4})H_{2} \longrightarrow P_{2}SO_{6}(NH_{4})_{2}H_{2} + H_{2}S$$

$$P_{2}SO_{6}(NH_{4})_{2}H_{2} \longrightarrow 2PO_{3}NH_{4} + H_{2}S$$

$$PO_{3}NH_{4} \longrightarrow PO_{3}H + NH_{3}$$

Les sels monoammonique et triammonique 'n'ont pu être isolés.

Nous avons montré que l'hydrolyse ammoniacale du thionochlorure ne donne qu'un seul sel : PSO₃(NH₄)₂H ne présentant aucun hydrate. Sa décomposition thermique mène à l'acide métaphosphorique par l'intermédiaire du pyrothiophosphate diammonique et du métaphosphate d'ammonium.

1

BIBLIOGRAPHIE

1 - WURTZ: Ann. Chim. Phys. 1847 20 473 2 - KLEMENT: Z.Anorg. Allg. Chem. 1947 253 237 3 - YASUDA et LAMBERT: J. Am. Chem. Soc. 1954 76 5356 4 - ELIAS: Acta Cryst. 1957 <u>10</u> 600 5 - ZINTL et BERTRAM: Z. Anorg. Allg. Chem. 1940 245 16 6 - HALADJIAN et CARPENI: Bull. Soc. Chim. 1956 1679 7 - MEYER et RONGE: Angew. Chem. 1939 52 637 8 - KAR et NARENDRA NATH: J. Sci. Ind. Res. India. 1957 16 563 9 - SCHMITZ: TREADWELL, Manuel de Chimie Analytique Dunod 1943, T.2, p.399 10 - KLEMENT: Z. Anal. Chem. 1944 <u>127</u> 2 11 - KUBIERSCHKY: J. Pr. Chem. 1885 <u>31</u> 93 12 - Brevet 488.025, 27 Juin 1938, U.S. 2.067.628 13 - VOZNESENSKI et DUBNIKOFF: J. Gen. Chim. (URSS) 1938 8 1296 14 - KNOTZ: Ostern. Chem. Z. 1949 <u>50</u> 128 15 - MILLER et WILKINS : Anal. Chem. 1952 24 1253 16 - CABRIDGE et LOWE: J.Chem.Soc. 1954 493 17 - Mc IVER, GRANT et MUBHY: Am. Chem. J. 1956 39 1611 18 - GORE : The Infra red Spectra of Complex Molécules

19 - STOCK: Ber. 1903 <u>36</u> 314 20 - STOCK: Ber. 1906 <u>39</u> 1967 21 - KLENE:NT: Chem. Ber. 1954 <u>87</u> 333

 \mathbf{N}



