

Exclu du prêt

50376
1963
20

50.376
1963
20

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE ~~INGÉNIEUR~~ DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Pierre TRIBODET

Ingénieur E.N.S.C.L. - Assistant à la Faculté des Sciences de Lille

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'Etude des di et trithioorthophosphates
de Sodium et d'ammonium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 23 Octobre 1963 devant la Commission d'examen.

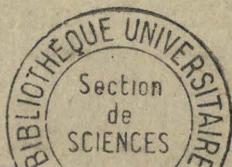
MM. G. TRIDOT,

Président

F. MARION

F. MONTARIOL

}
Examineurs



SCD LILLE 1



D 030 255539 3

Exclu du prêt

50.376
1963
20

THESES

Présentées

50376
1963
20

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Pour obtenir

LE TITRE D'INGENIEUR - DOCTEUR

par

Pierre TRIBODET

Ingénieur E.N.S.C.L.

Assistant à la Faculté des Sciences de Lille

1ère Thèse: CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DI ET TRITHIOORTHOPHOSPHATES DE
SODIUM ET D'AMMONIUM

2ème Thèse: Propositions données par la Faculté

Soutenues le 23 Octobre 1963 devant la commission d'examen

MM. G. TRIDOT, Président

F. MARION Examineurs

F. MONTARIOL



LISTE DU PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES DE LILLE

Doyens Honoraires: MM. H. LEFEBVRE, P. PRUVOST

Professeurs Honoraires: MM. ARNOULD, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, A. MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENTIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY.

Doyen: M. PARREAU, Professeur de Mathématiques

Assesseur: M. DURCHON, Professeur de Zoologie

Professeurs: MM. BERKER, Mécanique des Fluides
BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico-Chimie industrielles
BONTE, Géologie appliquée
Melle CHAMFY, Mathématiques
MM. CORSIN, Paléobotanique
DECUYPER, Mathématiques
DEFRETIN, Biologie Maritime
N....., Analyse Supérieure et calcul des probabilités
DEHORS, Physique industrielle
DELATTRE, Géologie
DELEAU, Géologie
DESCOMBES, Calcul différentiel et intégral
GABILLARD, Radioélectricité et électronique
GERMAIN, Chimie générale et Chimie organique
GLACET, Chimie
HEIM de BALSAC, Zoologie
HEUBEL, Chimie minérale
HOCQUETTE, Botanique générale et appliquée
KAMPE DE FERRIET, Mécanique des Fluides
LEBEGUE, Botanique
LEBRUN, Radioélectricité et électronique
LEFEBVRE, Chimie appliquée
LUCQUIN, Chimie minérale
MARION, Chimie

Melle MARQUET, Mathématiques
MM. MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des Fluides
MONTREUIL, Chimie biologique
PEREZ, Physique
PHAM MAU QUAN, Mécanique rationnelle et expérimentale
POITOU, Algèbre supérieure
ROUELLE, Physique et Electricité industrielles
SAVARD, Chimie générale
TILLIEU, Physique
TRIDOT, Chimie
VIVIER, Zoologie
WATERLOT, Géologie et Minéralogie
WERTHEIMER, Physique

Maitres de Conférences:

MM. AVARGUES, Détaché à l'Energie Atomique
BACCHUS, Astronomie
BECART, Physique
BOILLET, Physique
BOUISSET, Physiologie animale
BOURIQUET, Botanique
CELET, Géologie
DELHAYE, Chimie
GONTIER, Mécanique des Fluides
HENNEQUIN, Physique
HERZ, Mathématiques
HUARD de la MARRE, Calcul numérique
LACOMBE, Mathématiques
Melle LENOBLE, Physique
MM. LINDER, Botanique
MAUREL, Chimie
MENESSIER, Géologie
MONTARIOL, Chimie
Melle NAZE, Mathématiques
MM. POLVECHE, Géologie
POUZET, Mathématiques

MM. PROUVOST, Géologie

SCHALLER, Zoologie

SCHILTZ, Physique

Chargés d'enseignement:

Melle GOUSSELAND, Physique

M. LIEBAERT, Radioélectricité

Secrétaire:

Mme BOUCHEZ

A MON MAITRE

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

A MES PARENTS,

A MA FEMME

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Monsieur TRIDOT, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille. Nous tenons à lui exprimer notre profonde gratitude pour la direction qu'il a donnée à nos travaux et les nombreux encouragements qu'il nous a prodigués au cours de ces trois années de recherches.

Nous sommes très reconnaissants à Messieurs MARION et MONTARIOL, Professeurs à la Faculté des Sciences de Lille, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à Monsieur BARCHEWITZ, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui a bien voulu nous conseiller dans la partie Infra-rouge de notre travail.

Madame LEMAN et tous mes camarades de laboratoire trouveront mention ici du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux.

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée
Faculté des Sciences de Lille

Sous le terme général de thiophosphates sont groupés tous les produits de substitution des atomes d'oxygène par des atomes de soufre dans les différentes molécules de phosphates. Les thioorthophosphates seront alors les thiosels dérivés de l'acide orthophosphorique, H_3PO_4 . Suivant les degrés de substitution nous pourrons donc avoir successivement :



Si WURTZ prépara dès 1847 le premier thiophosphate, $Na_3PSO_3 \cdot 12H_2O$ ou monothioorthophosphate trisodique, par action de la soude sur le thionochlorure de phosphore, $SPCl_3$ (1), les auteurs intéressés par ce sujet ont été, somme toute, assez peu nombreux, et ce sont surtout les thiophosphates organiques qui, ces dernières années, ont attiré l'attention en tant qu'insecticides, inhibiteur de corrosion, antioxydants, agents de flottation, lubrifiants, accélérateurs de vulcanisation, etc.... Dans le même ordre d'idées, toutefois, le sel de sodium de l'acide dithioorthophosphorique $H_3PS_2O_2$ a été étudié du point de vue adsorption et flottation des minerais de zinc, alors que son sel de baryum s'est vu utilisé comme inhibiteur d'oxydation de certaines huiles.

En ce qui concerne les thioorthophosphates minéraux, les principaux travaux s'y rapportant ont été accomplis par KUBIERSCHKY (2), STOCK (3), et KLEMENT (4) qui a dressé alors un bilan des connaissances à ce sujet, tout en exposant les préparations de nouveaux thiosels. D'ailleurs, toutes les études faites jusqu'à un passé encore assez récent ne rendent-elles compte en général que des préparations de ces produits, et c'est seulement en 1960 que G. TRIDOT et J. TUDO (5), (6) ont publié une étude complète sur les préparations et les propriétés des monothioorthophosphates alcalins.

Ces dernières années, toutefois, certains auteurs se sont intéressés à des aspects bien particuliers de ces composés:

- En 1957, ELIAS (7) a déterminé les données cristallographiques concernant les quatre thioorthophosphates alcalins hydratés.

- En 1959, HIDAKA et FUJITA (8) ont préparé des complexes du $\text{Co}^{(III)}$ de l'ion monothioorthophosphate.

- En 1960, WEISS et SCHAFER (9), par action du soufre sur AlP à 600° ont préparé AlPS_4 dont ils ont déterminé la structure.

- La même année, STEGER et SEENER (10) ont chromatographié sur papier $\text{Na}_3\text{PSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

- Puis, en 1961, STEGER et MARTIN (11) ont publié des données infrarouge et raman concernant Na_3PSO_3 anhydre et hydraté.

- Enfin, en 1962, MAIER et VAN WAZER (12) ont déterminé la résonance magnétique nucléaire des différents thioorthophosphates de sodium.

Mis à part les tétrathioorthophosphates métalliques du type M_3PS_4 ou $\text{M}'_3(\text{PS}_4)_2$ - M étant un cation monovalent et M' un cation divalent - qui, en général, peuvent se préparer par chauffage des sulfures métalliques et du pentasulfure de phosphore ou par passage de ce même sulfure de phosphore sur les halogénures métalliques (GIATZEL, 13), les autres thioorthophosphates, et en particulier les sels alcalins, sont pour la plupart obtenus en solution et, dans ces conditions, les phénomènes d'hydrolyse jouent un grand rôle. En effet, cette hydrolyse portant sur le soufre avec dégagement de gaz sulfhydrique est d'autant plus prononcée que la substitution en soufre est plus grande: si une solution de monothioorthophosphate trisodique peut être chauffée à 80° sans être altérée, la même solution de tétrathioorthophosphate trisodique va se décomposer dès 10° .

Les différents thiosels de sodium sont très importants car ils servent à préparer par double décomposition les sels correspondants insolubles tels que ceux de baryum, ou des sels doubles du genre $\text{NaCaPSO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - $\text{NaBaPSO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - $\text{NaS}_p\text{PSO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (KLEMENT, 4).

Les acides thioorthophosphoriques, eux, sont encore plus difficiles à atteindre et n'ont jamais été isolés purs. Seul KLEMENT (4) a réussi à préparer une huile contenant 84% d'acide monothioorthophosphorique H_3PSO_3 , alors que l'acide disubstitué $\text{H}_3\text{PS}_2\text{O}_2$, encore moins stable, n'a pu être obtenu qu'en solution diluée. Ces acides, avec le temps se transforment totalement en acide orthophosphorique.

Enfin, TUDO (5), par acidification ménagée du sel trisodique, a isolé le monothioorthophosphate disodique $\text{Na}_2\text{HPSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dont il a étudié les propriétés.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux dithiophosphates alcalins, tant en ce qui concerne les préparations que les propriétés, ainsi qu'au trithiophosphate trisodique, dont la préparation est intimement liée à celle du thiosel inférieur.

Par ailleurs, nous avons étudié le comportement de ces thiosels au point de vue absorption dans l'infra-rouge, l'introduction d'atomes de soufre dans la molécule de phosphate amenant des perturbations de plus en plus importantes, le terme ultime étant le tétrathioorthophosphate, ne comportant plus d'oxygène et représentant un nouvel ion, l'ion PS_4^{---} . Les trois autres thiosels peuvent alors être considérés comme des intermédiaires entre cet ion et l'ion PO_4^{---} .

Dans un premier chapitre nous exposons les techniques expérimentales et les méthodes analytiques utilisées. Le deuxième chapitre est consacré à la préparation et aux propriétés des dithioorthophosphates disodiques et trisodiques et de leurs hydrates. Le chapitre 3 est relatif aux dithiophosphates triammonique et diammonique. Enfin dans le 4ème chapitre le trithioorthophosphate trisodique est étudié surtout au point de vue de sa préparation et de son hydratation. Il nous a semblé plus commode de grouper dans un chapitre spécial l'étude de l'absorption infra-rouge de ces composés, pour pouvoir, par comparaison, en tirer plus facilement des conclusions.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES

La thermogravimétrie et l'analyse thermique différentielle ont été les méthodes de base pour étudier l'évolution thermique de chacune des substances envisagées, avec reconnaissance des phases aux rayons X. De plus, des expériences de tension de vapeur sont utilement venues compléter les données ainsi acquises pour l'identification des hydrates intermédiaires. Enfin, l'analyse chimique a permis de contrôler la pureté des différents composés isolés.

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- Analyse thermopondérale et analyse thermique différentielle

La thermobalance à enregistrement graphique employée est celle des Etablissements A.D.A.M.E.L., d'une utilisation très aisée et de sensibilité 0,5mg environ. La disposition de la nacelle contenant l'échantillon, à l'intérieur d'une cloche en silice, permet d'opérer sous atmosphère contrôlée: azote ou oxygène suivant les besoins.

L'azote est d'abord désoxygéné sur une colonne de cuivre portée à 200°, puis déshydraté par passage sur du chlorure de calcium et de l'anhydride phosphorique. L'oxygène est déshydraté par les mêmes procédés.

L'emploi de différents programme de chauffe - de 30°/h. à 150°/h. - a permis d'obtenir des aspects différents de la déshydratation.

Parallèlement, l'analyse thermique différentielle mesurant la différence de température entre une substance inerte, ici l'alumine, et la substance étudiée, met en évidence au cours du chauffage de l'ensemble, les différentes réactions qui interviennent, réactions qui se manifestent par des dégagements ou absorption de chaleur. Les variations sont enregistrées par un galvanomètre S.E.F.R.A.M. auquel sont reliées les extrémités du thermocouple différentiel. La cellule de mesure est celle utilisée par TUDO (6)

- Mesure des tensions de vapeur

L'appareil utilisé (6) comporte:

- Un ballon contenant le produit à étudier, surmonté d'un manomètre à mercure.
- Un dispositif permettant de relier l'ensemble à une pompe à vide.
- Des robinets servant à faire communiquer les diverses parties entre elles.

Le récipient plonge dans un bain thermostaté au 1/10ème de degré. Après avoir fait le vide un certain temps au-dessus de la substance, on isole l'ensemble de l'extérieur et on attend que l'équilibre s'établisse -plusieurs heures en général- les lectures de dénivellation de mercure se faisant au cathéto-mètre (1/20ème de mm)

- Diffractions X

Tous nos spectres de diffraction ont été obtenus à l'aide d'une chambre du type Guinier (chambre Nonius) montée sur un générateur de rayons X Beaudoin. L'anticathode de cuivre fournit un rayonnement dont un monochromateur à cristal courbe isole la raie $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$)

Nous avons utilisé deux méthodes pour la préparation de l'échantillon (toujours finement broyé)

- d'une part l'insertion entre deux lamelles de ruban adhésif "scotch"
- d'autre part, le mélange intime avec du baume du Canada suivi d'un étalement sur une feuille d'aluminium dont les quelques raies, bien connues, loin d'être gênantes, servent à l'étalonnage.

- Spectrographie Infra-rouge

L'appareil utilisé est un Perkin-Elmer modèle 21 à double faisceau, auquel on adapte, soit un prisme en chlorure de sodium pour la région 2 - 15 μ , soit un prisme en bromure de césium pour la région 15 - 30 μ .

L'échantillon est préparé par mise en suspension dans certaines huiles: "Fluorolube" pour l'intervalle 2 - 7,5 μ , puis "Nujol" ou huile de paraffine au-delà. Après une bonne homogénéisation, le mélange obtenu est disposé entre deux lames de chlorure de sodium ou de bromure de césium, suivant la nature du

prisme employé, dont l'écartement est réglé par des cales en plomb, d'épaisseur déterminée.

II - METHODES ANALYTIQUES

Les éléments que nous avons à doser sont respectivement:

- Phosphore
- Soufre
- Sodium
- Azote ammoniacal de l'ion ammonium

En général, nous avons d'abord soumis les thiosels à une attaque oxydante pouvant se faire de deux façons:

- par le mélange brome - acide nitrique
- par le mélange eau oxygénée - ammoniac

Les deux procédés ont donné d'aussi bons résultats, le second ayant l'avantage d'être plus rapide que le premier en raison d'un temps de contact réduit, et l'eau oxygénée en excès étant plus facile à éliminer que le brome. D'autre part, l'acide nitrique doit être complètement détruit par de l'acide chlorhydrique pour que la détermination du phosphore soit satisfaisante.

A l'issue de ce traitement, phosphore et soufre se trouvent à l'état d'ions phosphorique et sulfurique.

- 1) Dosage du Phosphore

L'ion phosphorique est précipité par la méthode classique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien que l'on calcine ensuite pour obtenir le pyrophosphate de magnésium (vers 700 - 800°).

Pour cela, la solution chlorhydrique précédente, additionnée d'un mélange de chlorure d'ammonium et de chlorure de magnésium, est neutralisée à chaud par de l'ammoniac au 1/3. A condition d'opérer lentement, sous agitation constante, il précipite quantitativement NH_4MgPO_4 hydraté. Par contre, si les conditions expérimentales ne sont pas respectées, notamment défaut de chlorure d'ammonium, il y a précipitation de magnésie.

En présence d'ions étrangers gênants, (surtout sulfate) nous avons été amené à faire une deuxième précipitation: après repos (une douzaine d'heures)

le précipité précédent est filtré sur verre fritté, lavé à l'eau ammoniacale et redissout dans de l'acide chlorhydrique. La solution ainsi obtenue est traitée comme ci-dessus. Après une attente de même durée, la filtration et la calcination se font dans un creuset Norton. Précision de l'ordre de 0,5%.

Remarque: Le dosage du phosphore par spectrophotométrie d'absorption (formation du complexe jaune de phosphomolybdovanadate d'ammonium) donne toujours des résultats par défaut (1 à 3% en général)

- 2) Dosage du soufre

L'ion sulfate est précipité à chaud à l'état de sulfate de baryum au moyen d'une solution de chlorure de baryum à 5%, et en milieu faiblement chlorhydrique. Le réactif est également ajouté goutte à goutte avec agitation.

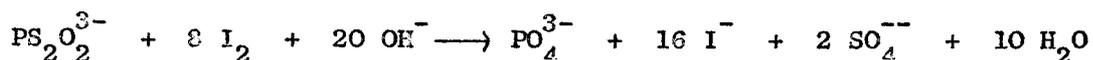
Le précipité mis à "murir" une douzaine d'heures au bain de sable est ensuite filtré sur creuset fin, lavé minutieusement à l'eau bouillante et calciné à 800°. La précision est aussi de l'ordre de 0,5%

Oxydation par l'iode

Il est possible de doser volumétriquement le soufre dans les thioorthophosphates. En effet, l'iode en solution alcaline oxyde cet élément en sulfate et, après acidification, l'excès d'iode est dosé par le thiosulfate.

En 1940, ZINTL et BERTRAM (13) ont ainsi dosé le soufre du monothioorthophosphate trisodique Na_3PSO_3 . Nous avons alors essayé cette méthode à tous les thiosels que nous avons préparés, et avons constaté qu'elle donnait d'excellents résultats dans chacun des cas, même pour les sels très riches en soufre, tels que le tétrathioorthophosphate (à condition, bien sûr, que ces sels soient solubles).

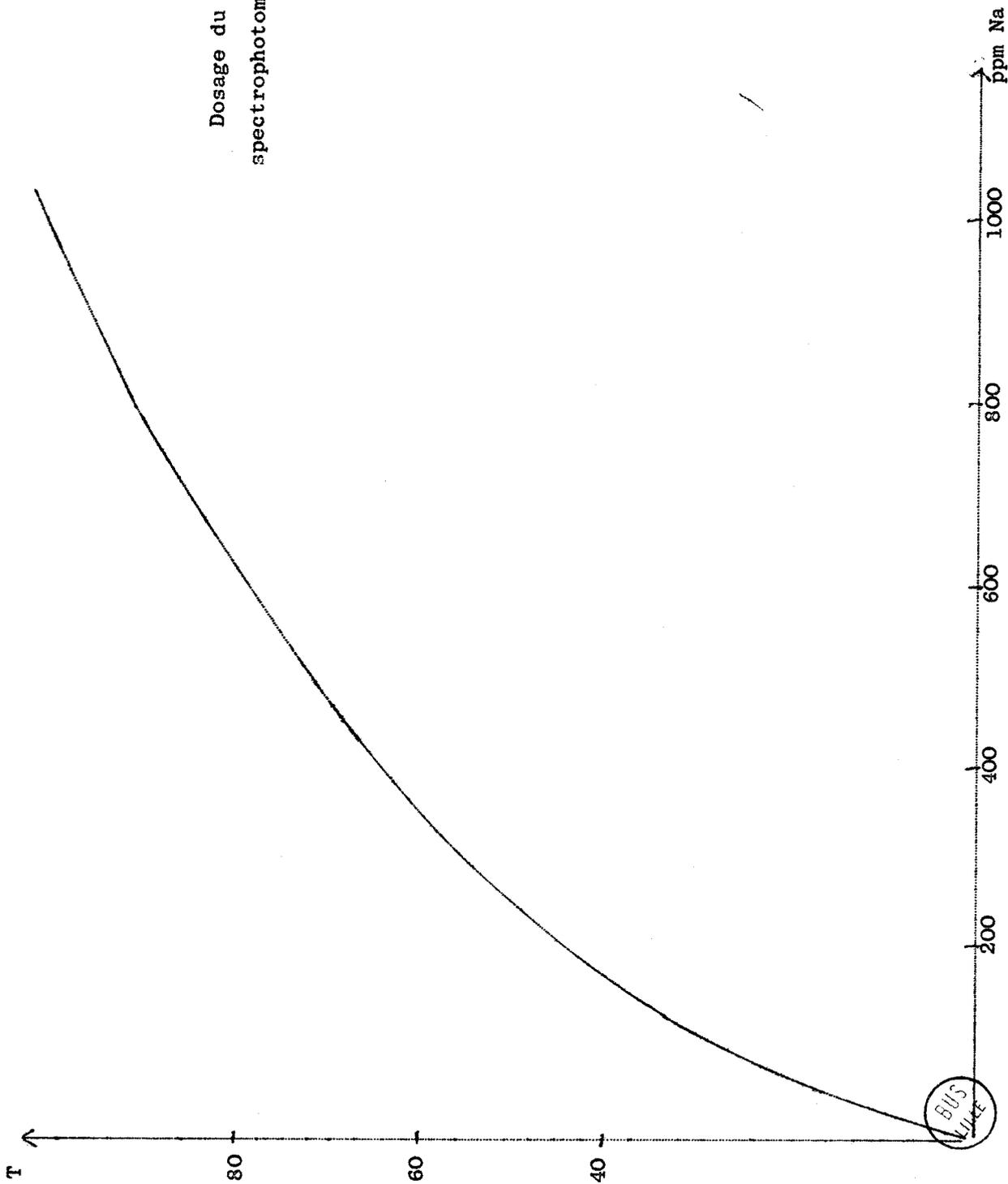
Appliquée au dithioorthophosphate trisodique, la réaction d'oxydation peut se formuler de la façon suivante:



Soit 8 I pour 1 S; L'élément soufre passe du nombre d'oxydation -2 au nombre d'oxydation +6. Les liqueurs d'iode et d'hyposulfite ont des titres voisins de 0,1N.

Figure N° 1

Dosage du sodium par
spectrophotométrie de flamme



Le mode opératoire consiste à dissoudre 50 mg de produit dans 75cc de solution de soude environ N/3. On additionne en une seule fois 50cc d'iode N/10 et, après un quart d'heure, on acidifie légèrement par 25cc d'acide sulfurique normal pour libérer l'iode en excès que l'on dose par l'hyposulfite. Un calcul d'erreur donne une précision de 1%.

A condition de connaître les titres des solutions de façon très exacte (à 10^{-3} près), cette méthode a l'avantage de la rapidité (moins d'une demie heure) et nécessite de très faibles quantités de produit.

- 3) Dosage du sodium

- Spectrophotométrie de flamme

La solution contenant les ions sodium est vaporisée dans la flamme d'un chalumeau oxyacétylénique, et on mesure l'intensité transmise, l'appareil employé étant un spectrophotomètre Jobin Yvon opérant sur la longueur d'onde de 584 m μ .

Il suffit alors de reporter la transmission trouvée sur une courbe d'étalonnage préalablement tracée à l'aide de solutions contenant 200 à 1000 p;p;m; de sodium (Fig. 1) (le 100 de transmission correspondant à la solution la plus riche)

Dans ces solutions étalons, nous introduisons des ions sulfate et phosphate de façon à obtenir un rapport S/P identique à celui du produit à doser.

- Potentiométrie

La neutralisation du sel par l'acide chlorhydrique titré est suivie au pHmètre (Fig. 2).

Comme pour l'orthophosphate trisodique, les thioorthophosphates trisodiques présentent trois sauts de pH, le 3ème étant peu visible. Par contre, les 2 premières basicités sont bien apparentes et permettent de déterminer la teneur en sodium du thiosel.

Ces deux méthodes de détermination du sodium ont des précisions à peu près équivalentes, de l'ordre de \pm 1,5%, mais la potentiométrie ne peut s'employer que pour les sels trimétalliques pour lesquels l'hydrolyse est moins gênante.

- 4) Dosage de l'azote (ammoniacal)

C'est la méthode classique de Kjeldahl, où l'ammoniac, chassé par chauffage en milieu alcalin concentré, est distillé et recueilli dans de l'acide titré dont l'excès est dosé en retour par de la soude.

Remarque: Les spectres de diffraction X sont groupés en une seule planche à la fin de la thèse.

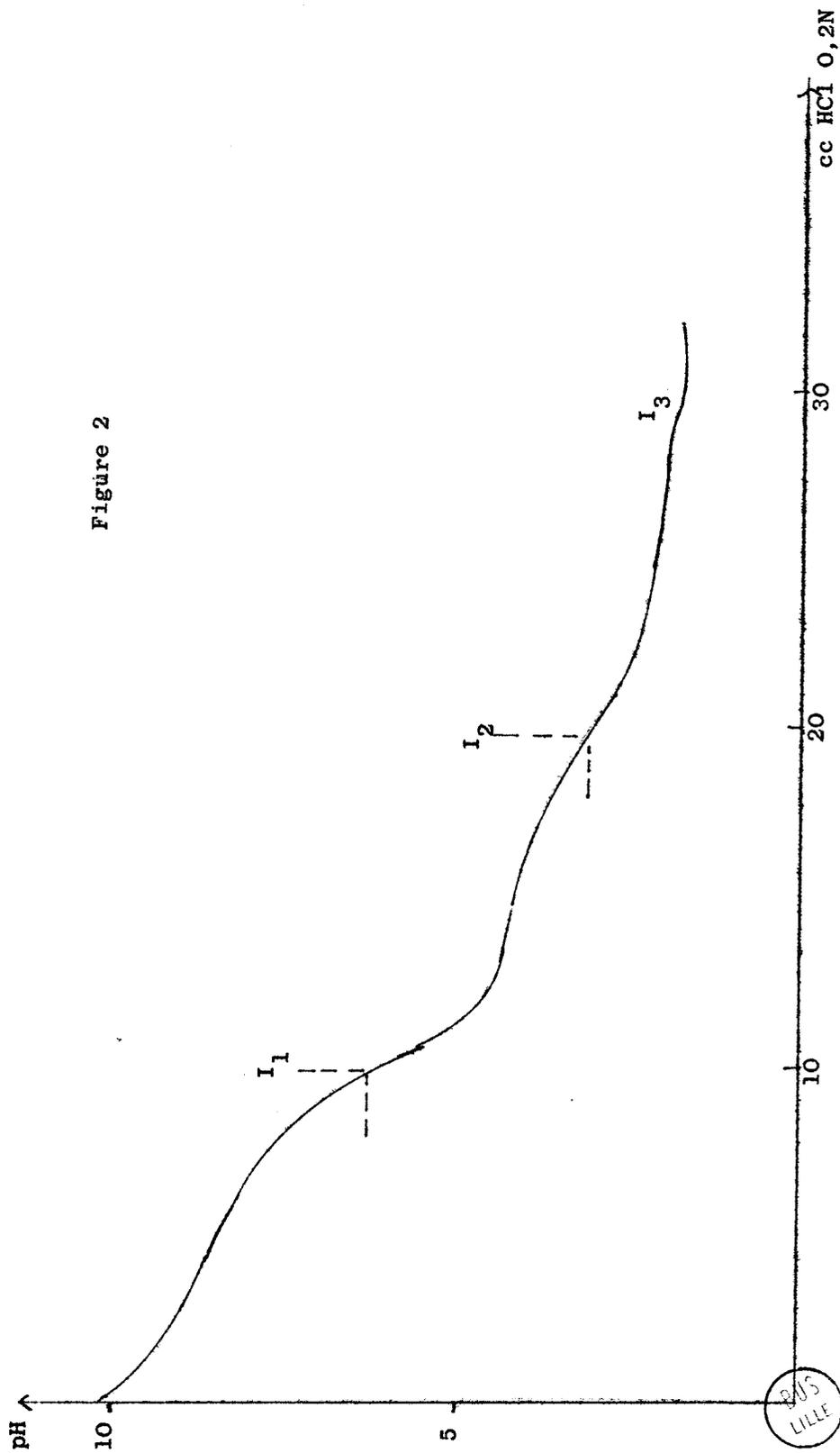


Figure 2

DOSAGE DU SODIUM PAR POTENTIOMETRIE



CHAPITRE II

LES DITHIOORTHOPHOSPHATES TRISODIQUES ET DISODIQUES

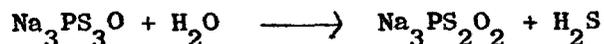
Les préparations de ce composé peuvent se classer en trois méthodes principales d'après les travaux de plusieurs auteurs.

KUBIERSCHKY (2) mélange, en évitant un trop grand échauffement, le pentasulfure de phosphore P_2S_5 à une solution concentrée de soude ou de sulfure acide de sodium, dans les proportions de 1 P_2S_5 pour 6 NaOH.

Cet auteur affirme que la réaction principale peut s'écrire:

$$6 \text{ NaOH} + P_2S_5 \longrightarrow 2 \text{ Na}_3PS_2O_2 + H_2S + 2 H_2O$$
 (en solution aqueuse), avec formation en faible quantité de trithiophosphate Na_3PS_3O .

H_2S dégagé donne avec NaOH en excès Na_2S et des polysulfures qui confèrent à la solution une teinte plus ou moins orangée (P_2S_5 contient en outre du soufre comme impureté). Après précipitation par l'alcool, lavage et séchage à l'air, il obtient un sel blanc qu'il redissout dans l'eau et chauffe vers 50 - 55°, jusqu'à ce que la solution ne contienne plus de trithiophosphate Na_3PS_3O qui s'hydrolyse suivant la réaction:



Un test au sulfate de cobalt détermine la fin de cette hydrolyse: une solution diluée de ce sel, ajoutée à une solution de trithiophosphate donne une coloration jaune-brun, tandis que cette coloration est verte avec une solution de dithiophosphate.

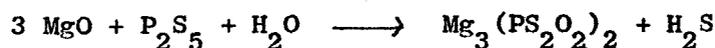
Cependant, une hydrolyse trop prolongée risque de dégrader le dithio en monothio: un second test au chlorure de calcium permet de s'arrêter à temps: le dithiophosphate ne donne rien car son sel de calcium est soluble, tandis que le monothiophosphate précipite.

La solution hydrolysée en dithiophosphate est précipitée par l'alcool. Le produit peut être recristallisé dans un minimum d'eau. Suivant la durée de

crystallisation, les cristaux blancs obtenus se présentent sous forme de prismes hexagonaux ou de fines aiguilles.

D'après les résultats d'analyse de cet auteur, il s'agit du sel hydraté: $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2, 11\text{H}_2\text{O}$.

NEOGI et GHOSH (15) mélangent, en refroidissant par l'ensemble glace + chlorure de sodium, du pentasulfure de sodium à une solution aqueuse de magnésie. Le thiophosphate de magnésium formé suivant la réaction:



est ensuite traité par la soude. Après filtration de l'hydroxyde de magnésium, la précipitation par l'alcool donne le dithiophosphate de sodium hydraté correspondant à la formule: $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2, 11\text{H}_2\text{O}$

KLEMENT (4) passe par l'intermédiaire d'une solution d'acide dithioorthophosphorique, $\text{H}_3\text{PS}_2\text{O}_2$, qu'il neutralise par de la soude additionnée d'un peu de sulfure de sodium. La précipitation à froid par l'alcool donne le sel trisodique $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2, 11\text{H}_2\text{O}$, mais très impur et contenant jusqu'à 10% de monothioorthophosphate.

La solution d'acide dithioorthophosphorique est obtenue à partir de tétrathioorthophosphate de baryum qui traité par l'acide sulfurique se transforme en acide avec hydrolyse simultanée. Le sel de baryum est lui-même obtenu par double décomposition à partir du tétrathioorthophosphate trisodique préparé par la méthode de GLATZEL (16).

Des trois méthodes, celle de KUBIERSCHKY nous a paru la plus simple et la plus précise, et elle a été reprise en apportant des modifications et des précisions.

En effet, nous jugeons la précipitation par l'alcool trop brutale, et nous préconisons une cristallisation par refroidissement: on obtient de cette façon, un mélange de thiosels dont nous étudions ensuite l'hydrolyse systématique en dithiosel.

I - PREPARATION DU MELANGE DE DI ET TRITHIOORTHOPHOSPHATE TRISODIQUE

Ce mélange est obtenu par addition de pentasulfure de phosphore (100g) à 500 ml d'une solution de soude à 200g/l. Cette addition, étalée sur une heure est faite par petites portions en évitant tout échauffement du milieu réactionnel pour empêcher une hydrolyse trop prononcée. La solution obtenue est jaune et inodore après filtration. Par refroidissement dans la glace, elle dépose des cristaux abondants dès que la température atteint 12°. Ces cristaux, essorés et lavés avec très peu d'eau glacée et quelques ml d'alcool, sont blancs.

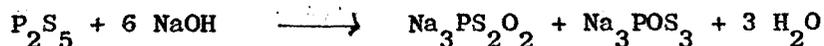
Cette modification par rapport à la méthode de KUBIERSCHKY permet d'obtenir une substance plus pure. Une telle opération fournit environ 150g de sel dont les cristaux se présentent sous forme rectangulaire.

L'analyse portant sur les trois éléments principaux donne les résultats suivants:

% P	% S	% Na	P/S/Na
8,14	20,6	17,3	1/2,45/2,87
8,00	20,8	17,3	1/2,53/2,92

Il s'agit d'un mélange de dithio et trithiophosphate trisodique. La quantité d'eau, calculée par différence, est 10,5 moles.

La réaction théorique prévoit d'ailleurs la formation des deux thio-sels dans les mêmes proportions:



Par simple calcul, étant donné que le dithioorthophosphate $\text{PS}_2\text{O}_2\text{Na}_3$ cristallise avec 11 molécules d'eau, on peut prévoir que le trithiosel PS_3ONa_3 risque de cristalliser avec 10 molécules d'eau. KUBIERSCHKY avait prévu de la même façon cette hydratation, par contre KLEMENT a trouvé 11 moles.

Nous reviendrons par la suite sur la détermination de l'hydratation.

II - PREPARATION DU DITHIOORTHOPHOSPHATE DE SODIUM HYDRATE

A partir de ce mélange de di et trithioorthophosphate, nous nous proposons de préparer le dithioorthophosphate, par hydrolyse sélective du trithio-sel. L'étude de cette hydrolyse a été menée d'une façon quantitative, en portant durant une heure des solutions données du mélange à différentes températures, solutions ensuite filtrées et soumises à la cristallisation. L'analyse quantitative des trois éléments principaux sur les différents produits obtenus nous permet de connaître le degré d'hydrolyse.

Partons par exemple de 20g. de mélange

- A la température de 16°, 60cc d'eau sont nécessaires pour obtenir une dissolution totale. Après une heure de repos à cette température, les impuretés (S,...) sont alors éliminées par filtration et, un essai de cristallisation par simple refroidissement s'étant avéré négatif, nous précipitons par l'alcool. Tout au long de l'opération, aucun dégagement de H_2S n'a été perceptible.

- A la température de 30°, il y a dégagement de gaz sulfhydrique et, en fin d'opération, la cristallisation sans alcool est possible, ce qui, toutes conditions égales, montre que le produit obtenu est moins soluble que le précédent.

- Aux températures de 35 et 40°, en diminuant la quantité d'eau nécessaire à la dissolution (45 à 50cc), le mélange étant plus soluble, la solution initialement blanche, jaunit au cours du chauffage jusqu'à la température fixée. Le dégagement d' H_2S croît avec la température et la cristallisation devient plus abondante.

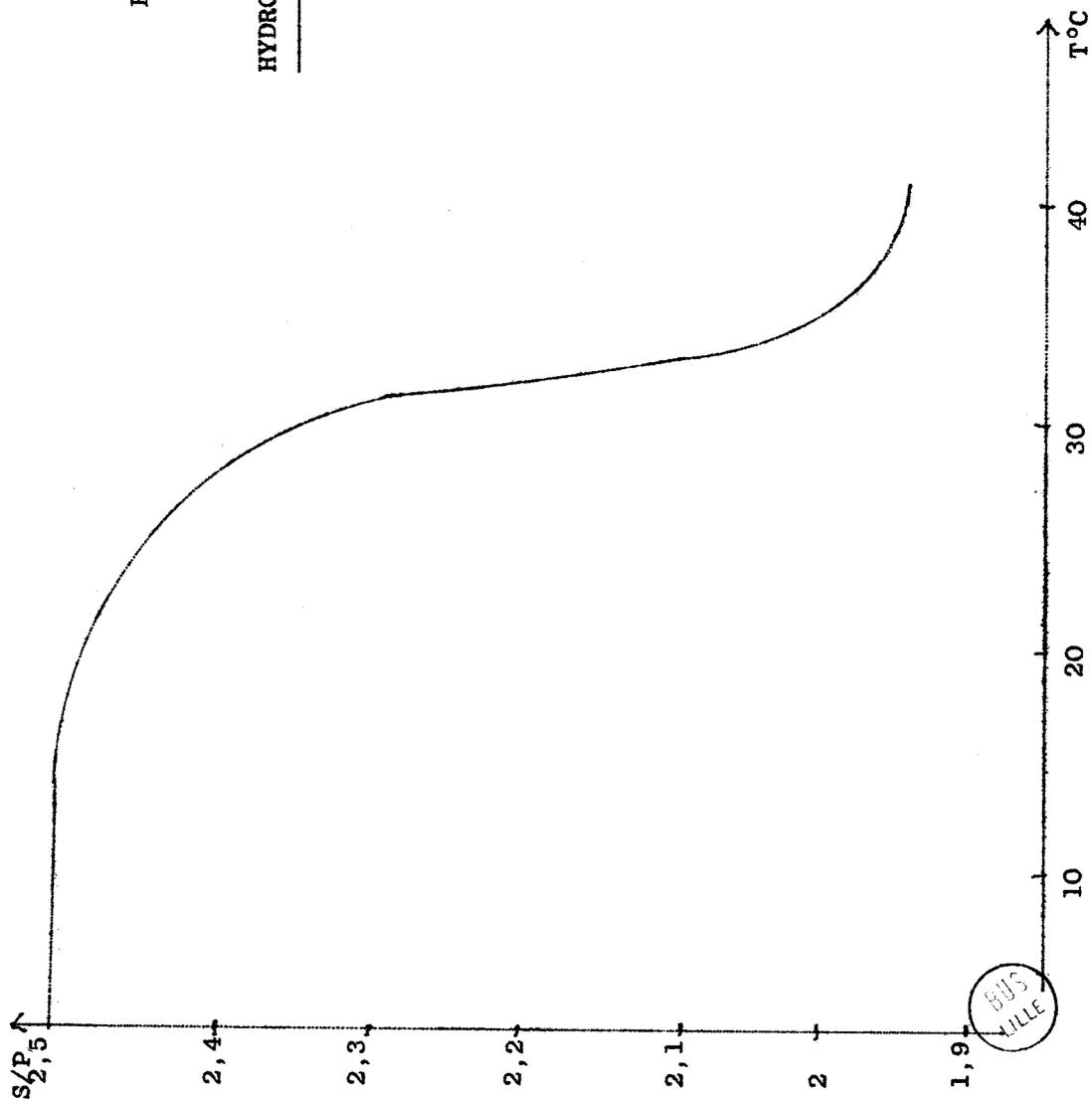
A la fin de chaque opération, les cristaux sont filtrés, essorés, lavés avec le minimum d'eau et séchés à l'air libre.

Des quantités croissantes de sel sont obtenues, passant de 4 à 8g lorsque la température varie de 30 à 40°C:

A 31°,	il a cristallisé	4g
A 35°	" " "	7g
40°	" " "	8g

Figure 3

HYDROLYSE DU MELANGE



BUS
LILLE

Le rapport S/P de chaque produit obtenu est porté en fonction de la température sur la figure 3. Cette courbe met en évidence une certaine stabilité du mélange à la température ordinaire et s'infléchit pour des valeurs de S/P voisines de 2.

L'hydrolyse pendant 1 heure à 35° donne un rapport S/P = 1,99 très voisin de la quantité théorique. Ces produits présentent des diagrammes de poudre très voisins quelque soit le degré d'hydrolyse. (Clichés 5, 6 et 7)

Cette étude des conditions optima d'hydrolyse permet de préparer avec précision le dithioorthophosphate de sodium:

40g de mélange sont additionnés à 65ml d'eau

- à la température ordinaire, la dissolution partielle s'accompagne d'un abaissement notable de température qui tombe au-dessous de 10°C.

- on porte alors pendant 1 heure à 35 - 36°C: la dissolution complète intervient vers 25°, puis la solution s'hydrolyse fortement et vire au jaune foncé. Après filtration, cette solution est soumise à la cristallisation dans la glace et la précipitation débute presque aussitôt, la température se stabilisant vers 12°C. Après 15 minutes, le sel est filtré, essoré lavé et séché avec un peu d'alcool ou d'éther. Les cristaux sont blancs, brillants, ayant l'aspect de paillettes rectangulaires pouvant atteindre 1/2cm de longueur.

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats analytiques

	% P	% S	% Na	P	S	Na
Expérience	7,93	par SO ₄ Ba: 16,35	17,35	1	1,99	2,95
		par I ₂ : 16,42		1	2,00	2,95
Na ₃ PS ₂ O ₂ , 11H ₂ O	7,86	16,3	17,5	1	2	3

et confirme la formule : Na₃PS₂O₂, 11H₂O

Remarques:

- Le sel étant très soluble, la cristallisation dans le minimum d'eau favorise le rendement.

- D'autre part, les études systématiques d'hydrolyse font apparaître pour les orthothiophosphates, une solubilité d'autant plus grande que la teneur en soufre est plus élevée: ceci a d'ailleurs été signalé par KLEMENT (4) qui utilise cette propriété dans la séparation des thiophosphates par cristallisation fractionnée.

- A partir du mélange ci-dessus, il est possible de préparer le monothioorthophosphate en appliquant la méthode décrite par KUBIERSCHKY (2): hydrolyse pendant quelques minutes à 70°; après refroidissement à 60° et maintient pendant 10 minutes à cette température, la solution est soumise à la cristallisation. Après lavage et séchage à l'air, les cristaux obtenus, blancs, hexagonaux ont une composition correspondant bien à la formule $\text{Na}_3\text{PSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Le cliché de rayons X de ce produit s'identifie à celui obtenu par TUDO (5) sur le sel préparé par la méthode de WURTZ (hydrolyse alcaline de PSCl_3) (Cliché 8)

III - PROPRIETES DE $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

A part les remarques de KUBIERSCHKY (2) sur l'aspect physique - fines lamelles rectangulaires, fondant vers 46°C, et jaunissant assez vite à la température ordinaire avec dépôt de soufre - nous trouvons très peu de travaux relatifs à ces propriétés.

1) Etude Cristallographique

$\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système orthorhombique, et ELIAS (4) en a déterminé les données cristallographiques, ainsi que celles des autres thioorthophosphates trisodiques. Les paramètres sont respectivement:

$$\begin{aligned} a &= 12,51 \text{ \AA} \\ b &= 13,94 \text{ \AA} \\ c &= 9,48 \text{ \AA} \end{aligned}$$

et il y a 4 molécules par maille, ce qui fournit une densité égale à 1,58, en accord avec l'expérience. En utilisant ces paramètres, nous avons pu retrouver les trente premières raies figurant sur nos clichés, en leur attribuant les indices convenables. (Cliché 7)

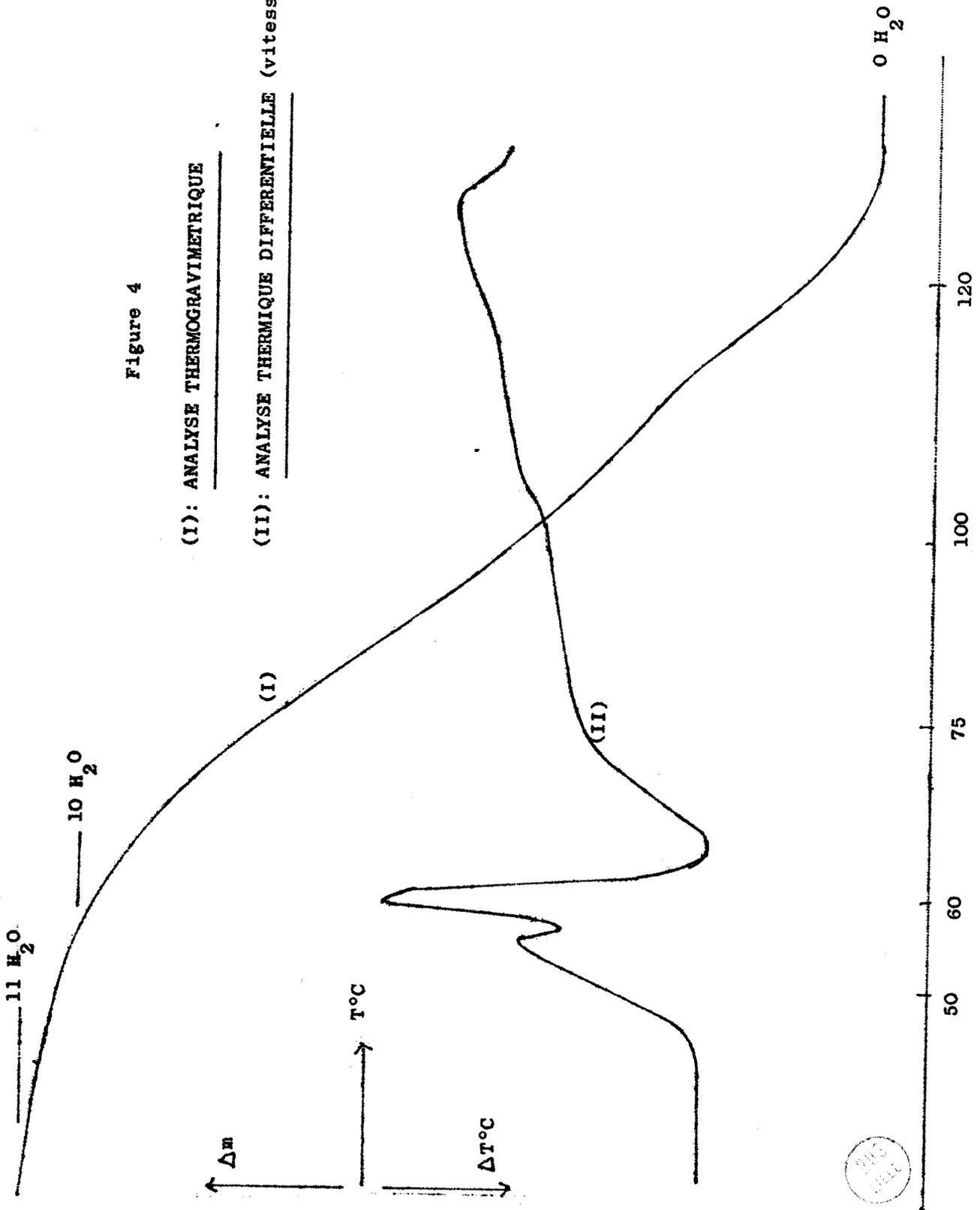


Figure 4

(I): ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

(II): ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (vitesse de chauffe: 30°/h.)



Figure 5

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

(I): 150°/heure

(II): 65°/heure

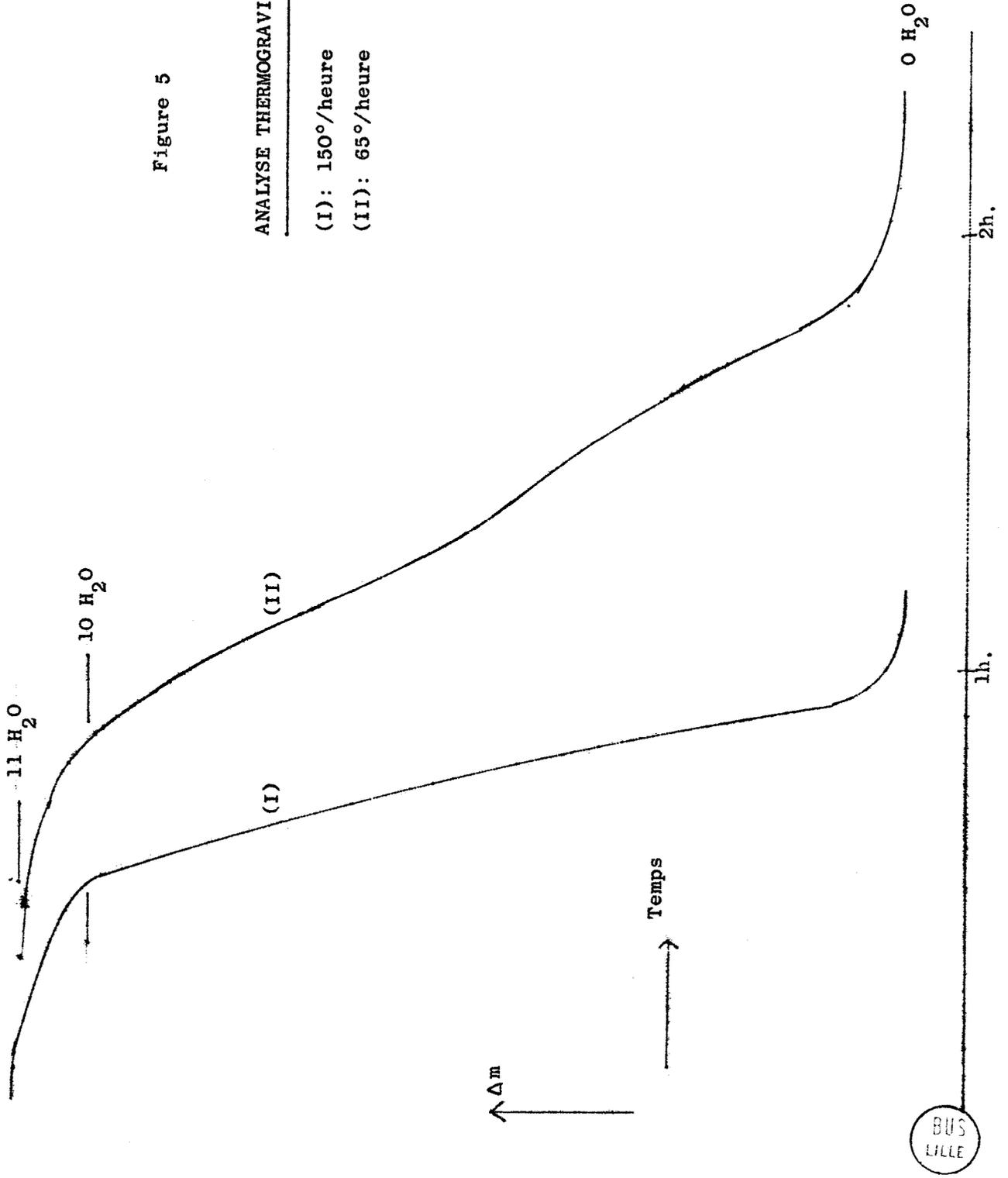
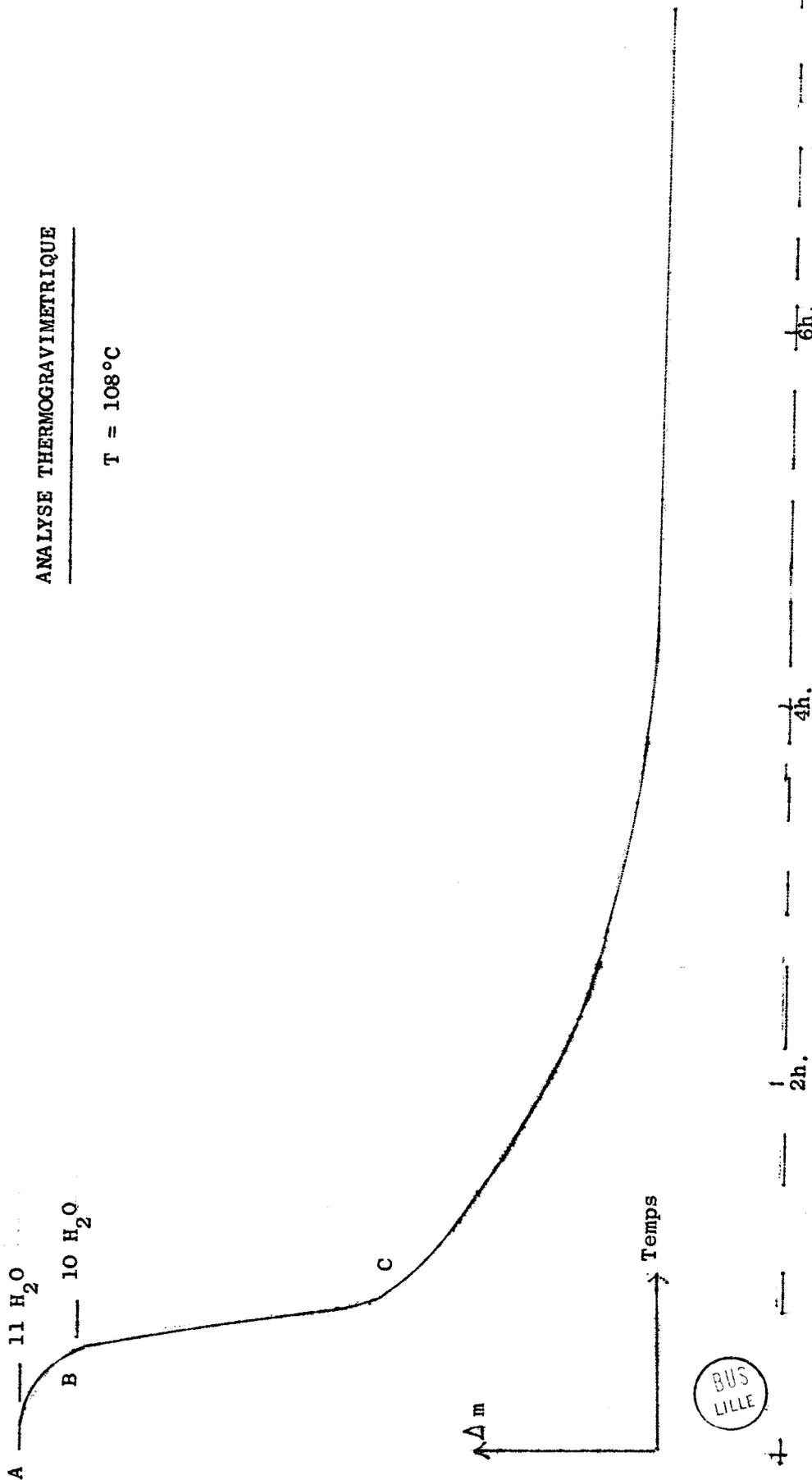


Figure 6

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

T = 108°C



2) Etude de la déshydratation

a) Cette étude a été faite simultanément par thermogravimétrie et par analyse thermique différentielle, avec un programme de chauffe de 30°/h, ce qui permet de superposer les deux courbes obtenues (fig. 4), l'atmosphère ambiante étant de l'azote déshydraté et désoxygéné.

Un phénomène endothermique débute vers 46° et provient de la fusion aqueuse de l'hydrate. Une seconde transformation endothermique, plus importante, dont le maximum se situe vers 58°, correspond sur la courbe thermogravimétrique à un changement de pente pour la perte de 1 molécule d'eau.

Donc la température de 58° représente le terme de la première déshydratation:



Ensuite la courbe thermogravimétrique présente un accident vers 100 - 110° qui pourrait laisser penser à un hydrate intermédiaire - à 4 ou 5 molécules d'eau - mais l'analyse thermique différentielle ne montre aucun changement dans le lent phénomène endothermique correspondant à la poursuite de la déshydratation. D'ailleurs les expériences ultérieures sur les tensions de vapeur ne mettront en évidence aucun composé intermédiaire, autre que l'hydrate à 10H₂O.

La déshydratation se termine vers 150°, et la perte totale de poids correspond bien à 11 H₂O.

Pour des vitesses de chauffage de 65°/h, et 150°/h, les courbes thermogravimétriques font toujours apparaître le décahydrate et comportent par la suite le même phénomène aux alentours de 100°. (Fig. 5)

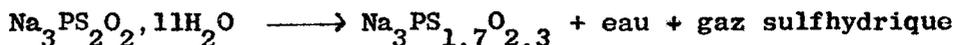
Nous pensons que ceci est dû à la formation d'une croûte superficielle (recristallisation partielle en surface) qui ralentit le passage de l'eau. Le phénomène a déjà été signalé par TUDO (6) à propos du monothioorthophosphate Na₃PSO₃, 12H₂O. D'ailleurs, une expérience de déshydratation à température constante - 108° atteint à 150°/h. (Fig. 6) - montre justement un changement de pente important pour cette température (point C); ce qui est facilement explicable par la présence de cette croûte très stable. Il semble alors logique de penser que l'eau retenue peut hydrolyser facilement le thiosel, étant donnée la température relativement élevée.

Pour les quantités de produits employées ici (en général 197mg ou 1/2 millimole) cette hydrolyse doit être très faible, car la perte trouvée ne dépasse pas 100 mg, alors que le départ des 11 H₂O correspond à 99mg.

D'autre part, il est certain que l'épaisseur de la croûte sera d'autant plus importante que la quantité de produit sera plus grande, ce qui favorisera la retenue de l'eau, donc une hydrolyse plus poussée.

Aussi avons-nous fait des expériences de déshydratation, avec des masses plus importantes de produit dans un creuset cylindrique, en ne dépassant pas 200°. Après chauffage, le creuset et son contenu sont directement attaqués par le mélange brome - acide nitrique et l'analyse porte sur la teneur en soufre et en phosphore.

La courbe 7 montre la variation du rapport S/P du résidu en fonction de l'épaisseur du produit mis dans le creuset. La dégradation du dithioorthophosphate est très rapide et varie presque linéairement avec l'épaisseur de substance. Pour 450 mg de produit (épaisseur 3mm) l'analyse donne S/P = 1,73, qui correspond à la réaction:



La perte théorique correspondant à 197mg de thiosel initial sera, dans ces conditions de 101,4mg, valeur encore supérieure aux valeurs trouvées lors de nos expériences de déshydratation, ce qui prouve bien qu'en opérant sur de faibles quantités, l'hydrolyse prend peu d'importance. (Si l'hydrolyse donnait uniquement du monothiophosphate, la perte théorique serait de 107mg).

Il faut aussi remarquer que lors de la sortie du four, le contenu du creuset est exposé à l'atmosphère, malgré la rapidité des manipulations, et la poursuite de l'hydrolyse entraîne des résultats par défaut dans les valeurs du rapport S/P.

b) Les mesures de tension de vapeur ont été effectuées à 20° ± 0,1. Les pressions d'équilibre et les pertes de poids sont portées en fonction du temps de pompage : la figure 8 relative à une masse de 1,182 g (3millimoles) manifeste bien des pressions de vapeur mais la courbe de perte de poids ne permet pas de calculer la teneur en eau des composés correspondants. La figure 9 au contraire, relative à une masse plus importante (5g), montre bien la présence

Figure 7

RESIDU DE CHAUFFAGE A 200°C

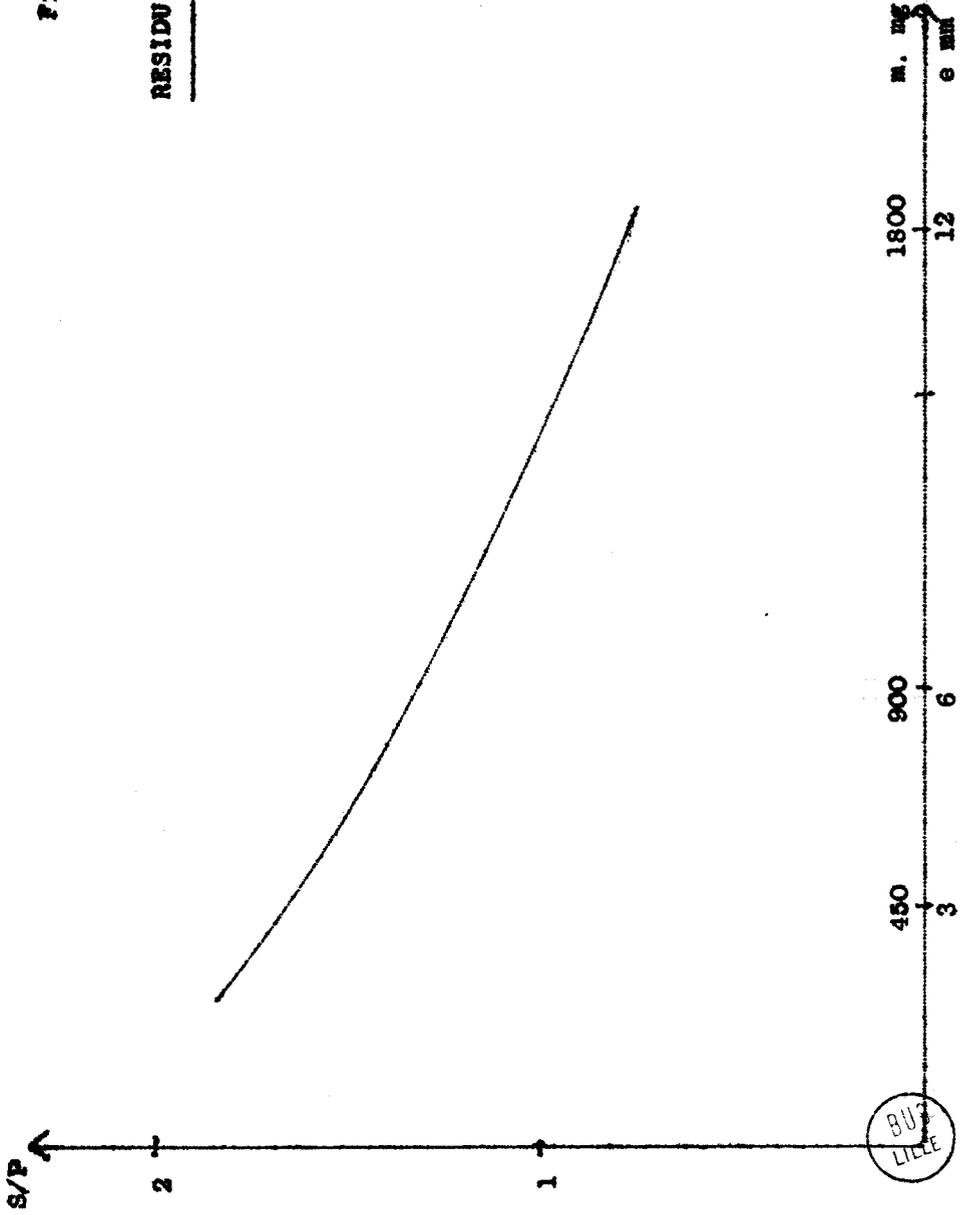
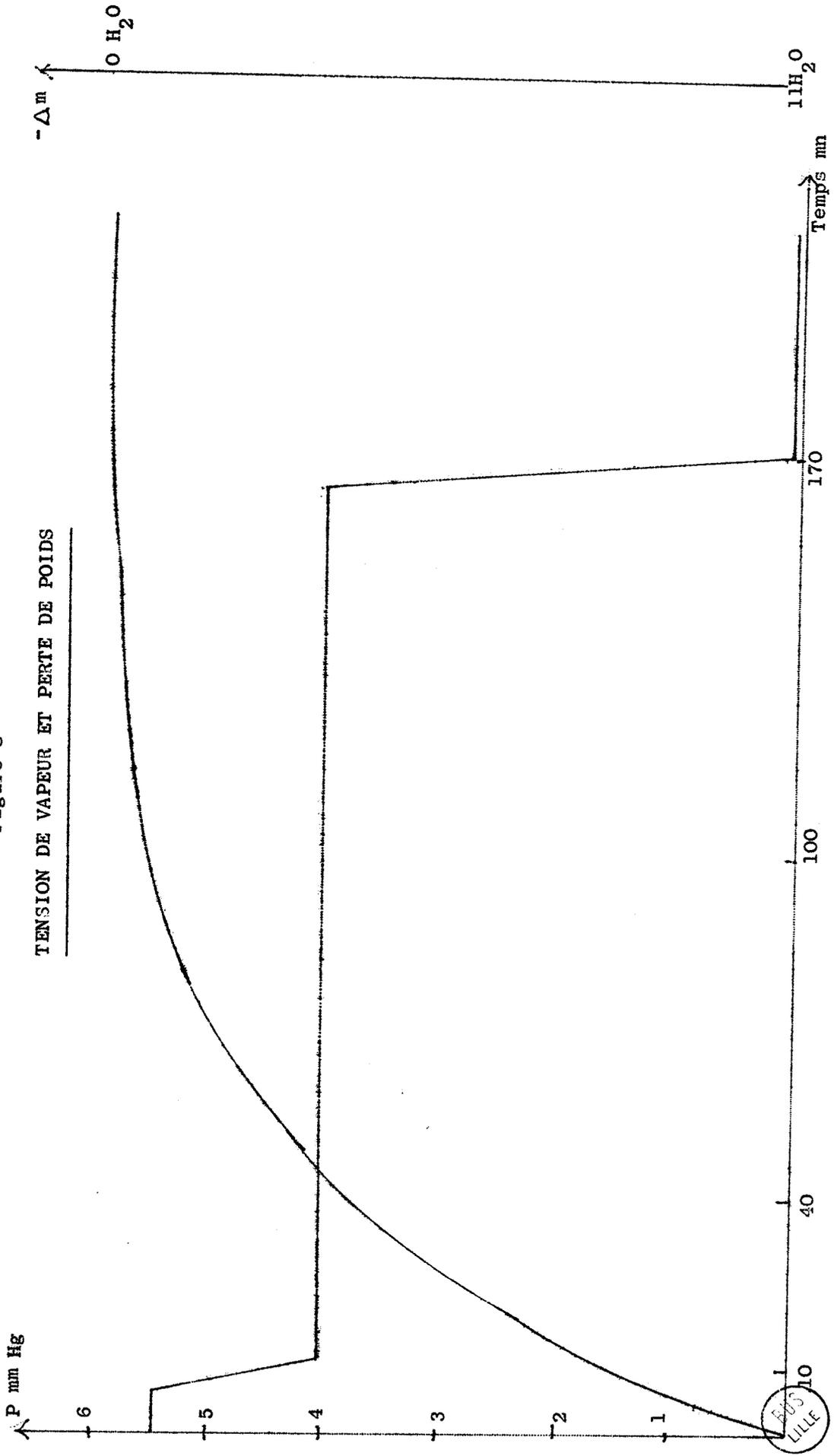


Figure 8

TENSION DE VAPEUR ET PERTE DE POIDS



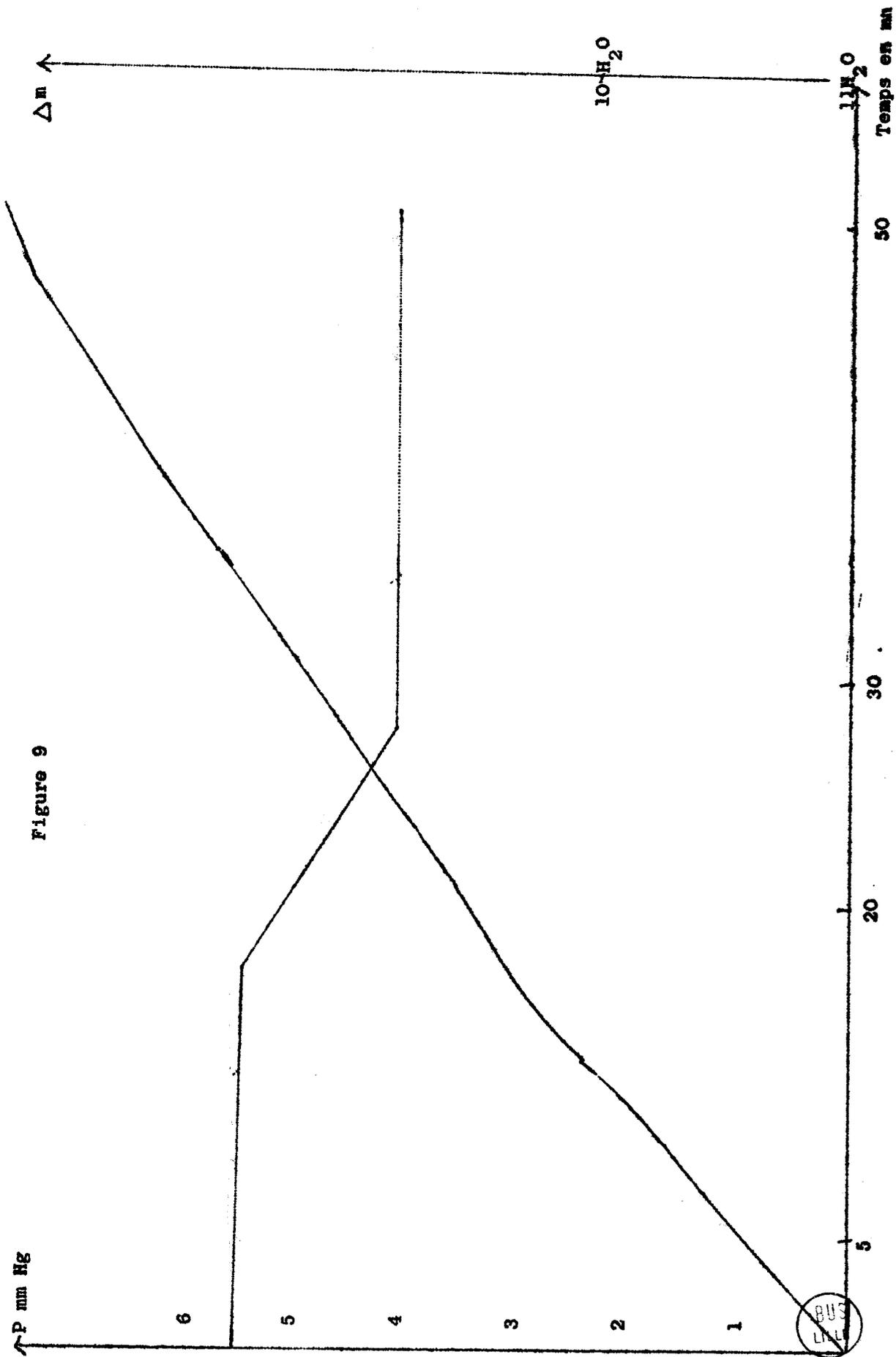


Figure 9

BUS
LILL

d'un hydrate intermédiaire à $10 \text{ H}_2\text{O}$ entre le sel anhydre et l'hydrate à $11 \text{ H}_2\text{O}$ de départ.

A 20° , les tensions de vapeur sont:

5,5mm de Hg pour $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2, 11\text{H}_2\text{O}$

4,2mm de Hg pour $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2, 10\text{H}_2\text{O}$

Cette méthode de mesure du degré d'hydratation a l'avantage de la précision et hydrolyse très peu le composé: rapport final S/P = 1,93.

3) Oxydation par l'iode

THILO et SCHONE (17), en 1949, ont montré que le monothiophosphate trisodique oxydé par l'iode en milieu acide donne naissance à un dithiodiphosphate de sodium de formule $\text{Na}_4(\text{PO}_3\text{S})_2$.

L'hydrolyse en milieu aqueux acide du dithiophosphate nous a incité à étudier son oxydation en milieu alcalin, qui le stabilise. L'oxydation par le permanganate ne donne pas de résultats reproductibles, mais détruit la molécule et il ne nous a pas été possible d'élucider le phénomène.

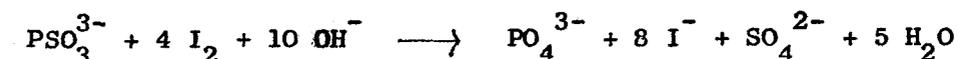
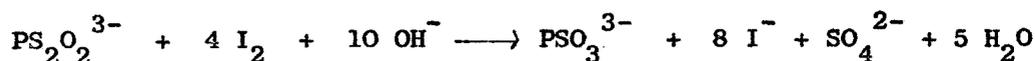
Par contre, l'oxydation par l'iode en milieu alcalin a retenu notre attention.

Le dithiophosphate est dissous dans de la soude N/5 et la solution d'iode N/10 est ajoutée graduellement. Le potentiel d'oxydo-réduction montre 2 sauts à +125 mV et à -60mV qui ne correspondent pas aux points d'équivalence relatifs à la dégradation du dithio en monothio et du monothio en orthophosphate. Le premier saut consomme un excès d'iode, alors que le second est par défaut par rapport à la fin de la réaction.

Par contre, en ajoutant rapidement la moitié de l'iode nécessaire et en continuant progressivement les additions, le premier point d'équivalence se retrouve toujours déplacé par excès alors que le second point d'équivalence est à sa place à 1 ou 2% par défaut (Fig. 10, a).

La même opération sur le monothiophosphate trisodique (Fig. 10, b) montre une chute de potentiel pour la même valeur (-60mV), et qui correspond à la dégradation du monothiophosphate, avec cependant un défaut d'iode d'environ 1 à 2%. Au début des additions de l'oxydant, le potentiel est très stable à +125 mV.

Il en résulte que le dosage par l'iode met bien en évidence la dégradation du dithiophosphate en deux stades, mais l'hydrolyse est très forte et il est logique d'envisager une oxydation prématurée du monothiophosphate avant que tout le dithio qui lui donne naissance soit transformé. La quantité d'iode nécessaire à la fin de l'oxydation du dithio est par conséquent très supérieure. Les réactions peuvent s'écrire de façon séparée:



Mais il n'est pas possible de doser séparément chaque espèce de thiophosphate. Par contre, ces deux sauts de potentiel permettent du point de vue de la structure, de différencier les deux atomes de soufre dans le dithiophosphate en affirmant que l'un d'eux est relié au phosphore par liaison semi-polaire. Pour confirmer cette hypothèse, des expériences analogues faites sur le trithiophosphate (donc 3 atomes de soufre) montrent qu'il n'y a toujours que deux sauts de potentiel, pour les mêmes valeurs de la f.e.m. (Fig.10, c), les points d'équivalence se situant après l'oxydation de deux atomes de soufre sur les trois au total, et la fin de l'oxydation se manifestant toujours par un léger défaut d'iode de l'ordre de 1 à 2%.

Il semble, d'après ce test à l'iode, que la substitution de l'oxygène par le soufre, se fasse d'abord sur la liaison semi-polaire, les autres atomes de soufre se substituant par covalence.

Le mécanisme de la substitution du soufre dans les thiophosphates organiques a amené PISTSCHIMUK (18) à formuler de semblables hypothèses.

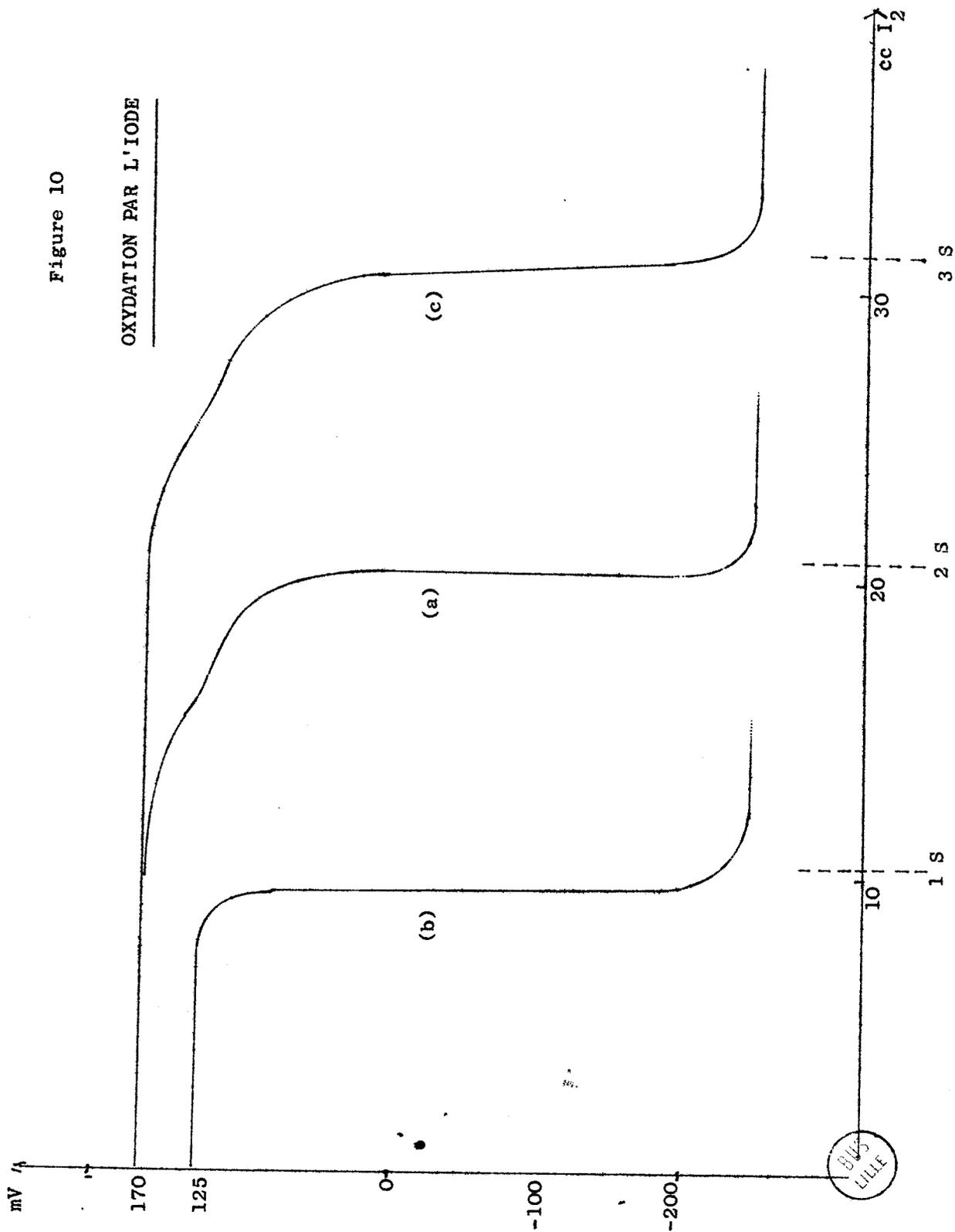
IV - LE DITHIOORTHOPHOSPHATE TRISODIQUE ANHYDRE

Il est obtenu par déshydratation sous vide de l'hydrate à $11\text{H}_2\text{O}$, en opérant en présence d'anhydride phosphorique.

Ce traitement ne détruit pas la structure, car le sel anhydre, par réhydratation complète (quelques heures) redonne un diagramme de rayons X identique à celui de $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Par contre, le diagramme de poudre de $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2$, peu contrasté, est différent de celui de l'hydrate. (Cliché 15)

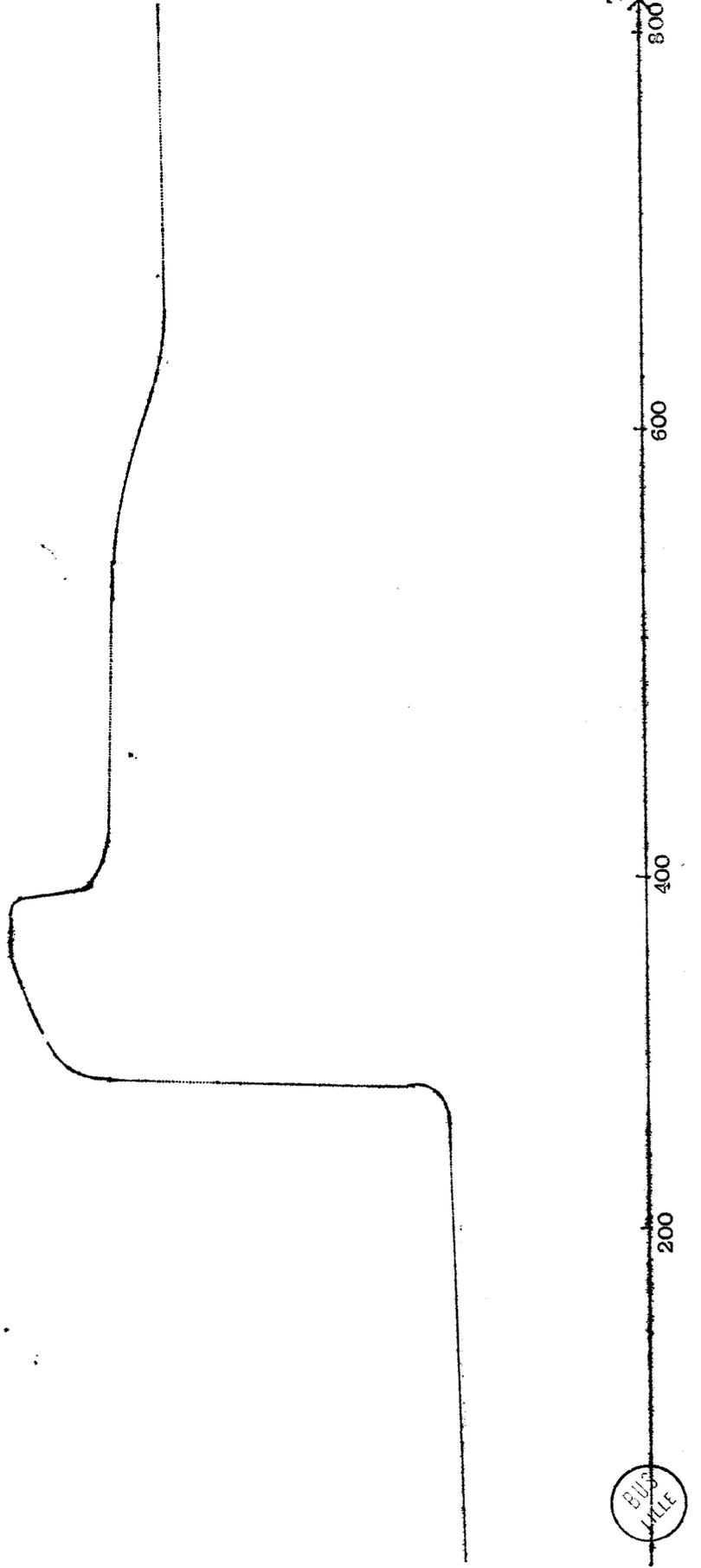
Figure 10

OXYDATION PAR L'IODE



↑ ΔP

Figure 12



La thermolyse de ce composé a été effectuée sous azote et sous oxygène jusqu'à 750°.

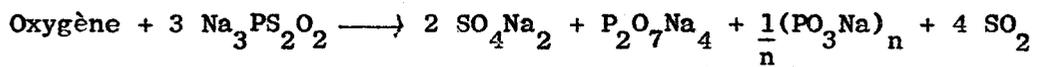
- Chauffage sous azote

La courbe obtenue, à part quelques petites irrégularités, est rectiligne, ce qui indique un bilan pondéral nul: les diagrammes de rayons X du résidu ne montrent que la présence de PO_4Na_3 et $P_2O_7Na_4$. Il y a donc destruction de la molécule: une partie du phosphore a utilisé l'oxygène disponible pour donner les composés ci-dessus, l'autre partie, ainsi que la totalité du soufre, restent sous des formes que nous n'avons pu préciser. (Clichés 9, 10 et 11)

- Chauffage sous oxygène

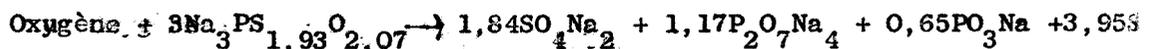
La courbe présente une brutale augmentation de poids vers 280°: nous l'attribuons à une fixation d'oxygène par combustion du soufre (Fig. 11).

Ensuite, aux alentours de 400°, il y a une perte rapide mais faible, puis une diminution lente de poids étalée jusqu'à 750°. Le gaz sulfureux formé réagit partiellement sur les produits de rupture de la molécule en donnant du pyrophosphate et du sulfate de sodium, comme en témoignent les clichés de R.X. Le résultat global de cette oxydation est un gain de poids: un bilan analytique montre que le 1/3 du soufre initial se retrouve comme sulfate, quantité d'ailleurs légèrement variable d'une expérience à l'autre. En supposant que le phosphore se combine à tout le sodium restant, nous avons imaginé le processus suivant:



Cette équation rend sensiblement compte du gain de poids enregistré au cours des différentes expériences.

Ainsi, pour un sel de départ à S/P = 1,93, les résultats du dosage nous conduisent à écrire:



Avec les quantités de soufre, phosphore et sodium qui entrent en jeu, nous sommes amenés à introduire du métaphosphate de sodium à côté du pyrophosphate de sodium, et non PO_4Na_3 qui ne convient pas et n'apparaît d'ailleurs pas à l'examen radiocristallographique. (Clichés 11, 12 et 13)

V - LE DITHIOORTHOPHOSPHATE DISODIQUE

La littérature ne signale pas, à notre connaissance, d'indications se rapportant à ce composé.

1) Préparations

Nous avons adapté la méthode de KLEMENT (4) reprise par TUDO (5) relative au sel disodique de l'acide monothioorthophosphorique, $\text{Na}_2\text{HPSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pour préparer le dithioorthophosphate disodique.

Une solution contenant 5g du sel trisodique $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ dans 25cc d'eau est refroidie vers 10 - 11° avant l'addition de 1cc d'acide chlorhydrique commercial R.P. Après un nouveau refroidissement vers 2 - 3°, la précipitation est provoquée par 25cc d'acétone et la solution est abandonnée à la cristallisation durant 1/2h. dans le mélange glace - sel. Après filtration à froid, on recueille un sel blanc, brillant présentant l'aspect de larges paillettes.

Immédiatement soumis à l'analyse, ce sel donne les résultats suivants:

$$\text{P/S/Na} = 1/1,94/1,92$$

Mais à la température ordinaire, il fond dans son eau de cristallisation et s'hydrolyse très rapidement.

Par contre, desséché à 2 - 3° en dessiccateur sous vide, il répond à la formule: $\text{Na}_2\text{HPS}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, comme le montre le tableau suivant:

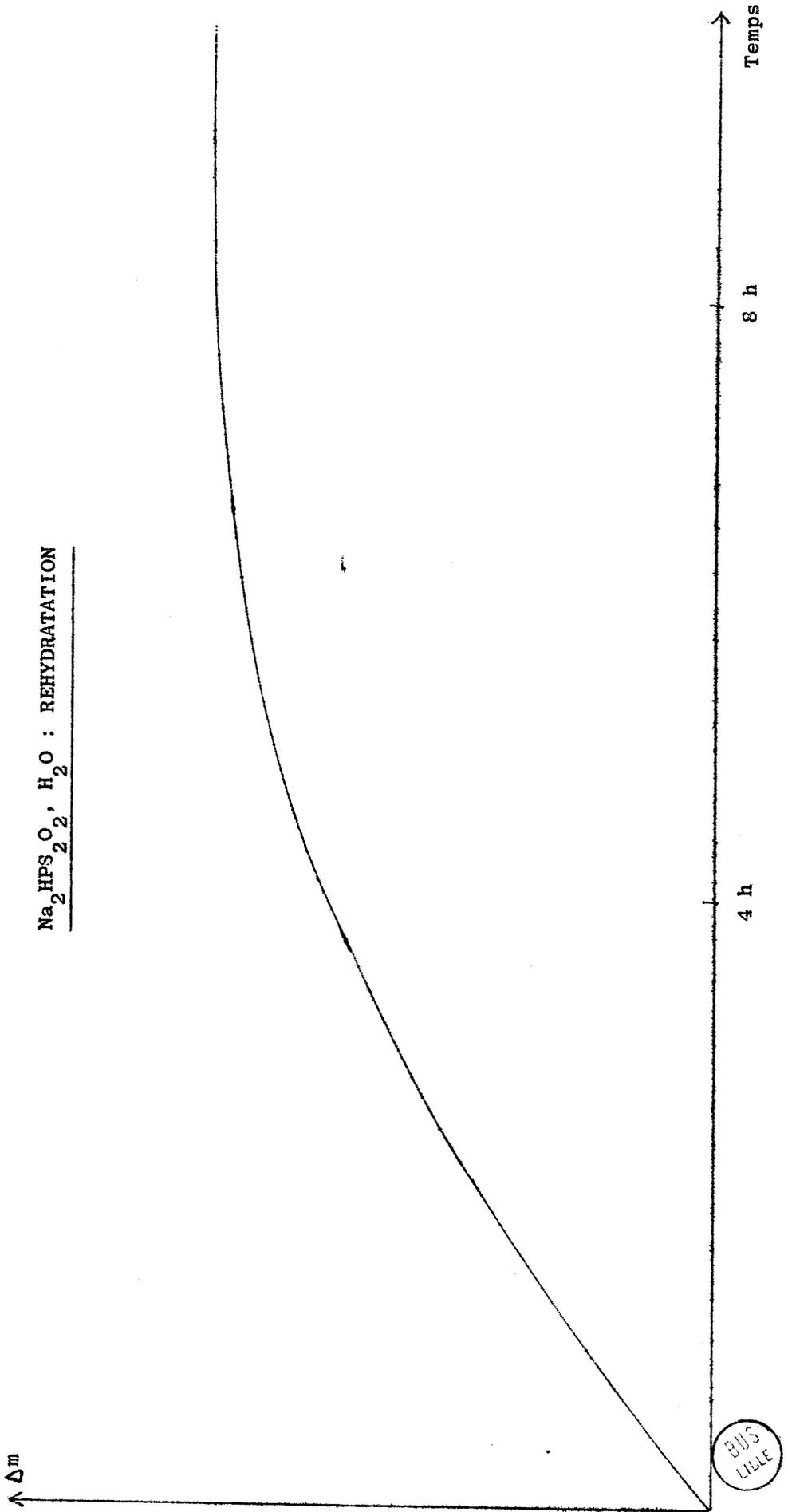
	% P	% S	% Na	P/S/Na
Expérience	16	32,7	23,9	1/1,98/2,01
$\text{Na}_2\text{HPS}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	16,1	33,3	24	1/2/2

C'est le degré d'hydratation le plus bas que nous avons obtenu dans ces conditions. Le cliché 8 représente son diagramme de poudre.

Cet hydrate à 1 H_2O est donc très stable vis à vis d'un vide prolongé.

Figure 12

Na₂HPS₂O₂, H₂O : REHYDRATATION



2) Propriétés de $\text{Na}_2\text{HPS}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- Hydratation

Ce produit, sous l'action de la vapeur d'eau atmosphérique, s'hydrate en quelques heures. La courbe du gain de poids (sel étalé dans une boîte de pétri et pesé à intervalles réguliers) présente une assymptote (Fig.12). Le calcul montre que l'accroissement de poids correspond à la fixation d'une molécule d'eau. Les résultats d'analyse sur ce nouvel hydrate confirment cette hypothèse:

	% P	% S	% Na	P	S	Na
Expérience	14,7	29	21,1	1	1,91	1,93
$\text{Na}_2\text{HPS}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,8	30,5	21,9	1	2	2

Cet hydrate à 2 molécules d'eau est légèrement dégradé en soufre, ce qu'explique facilement son mode de préparation qui favorise une hydrolyse partielle.

L'analyse thermogravimétrique sous azote montre sur la courbe obtenue le passage à l'hydrate à 1 molécule d'eau (Fig. 13). Cette courbe présente ensuite deux autres pertes de poids, séparées par un important palier. A partir de 250°, il y a une lente diminution de poids.

Pour expliquer les réactions intervenant après cette déshydratation, il est préférable de partir directement du monohydrate, pour éviter les perturbations dues au départ de la première molécule d'eau.

- Evolution sous azote de $\text{Na}_2\text{HPS}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

La courbe obtenue (Fig.14) présente le même aspect que celle relative au bihydrate, passée la première perte de 1 H_2O .

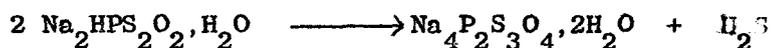
A partir de 72° (point A) commence une lente perte de poids jusqu'à 106° (point B), qui s'accroît très rapidement jusqu'à un palier allant de 137° (point C) jusqu'à 200°. Une deuxième perte importante intervient alors; elle se termine vers 260° pour laisser place à une perte lente.

La première diminution de poids correspond sensiblement à 17 - 18 mg par millimole. L'analyse chimique aux divers paliers de poids constant montre qu'il s'agit d'une demie millimole de gaz sulfhydrique et non d'une millimole d'eau comme il serait tentant de le prévoir. La 2ème perte (34,35mg par millimole) correspond à une millimole de gaz sulfhydrique.

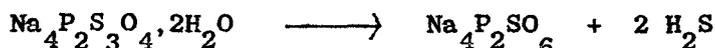
La courbe obtenue par thermolyse sous vide présente le même aspect que la précédente (Fig. 15), la perte de poids commençant vers 60°, pour présenter une inflexion remarquable vers 140°. Par contre la deuxième perte se produit plus rapidement et se termine vers 230° au lieu de 250°. La valeur de ces pertes étant la même dans les deux expériences, nous voyons là confirmé notre résultat précédent: la molécule d'eau présente n'intervient pas dans la première phase de la thermolyse; il y a seulement réaction de la molécule sur elle-même avec élimination d'H₂S, phénomène peu sensible à la nature de l'atmosphère (azote à la pression normale ou vide).

Il s'ensuit deux réactions successives:

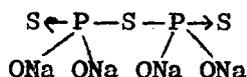
d'abord, transformation en trithiopyrophosphate



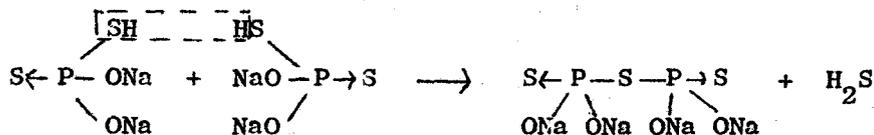
puis hydrolyse interne en monothiopyrophosphate (composé signalé par TUDO - 5)



Ce trithiophosphate Na₄P₂S₃O₄ pourrait être le sel alcalin de l'acide trithiopyrophosphorique préparé par MICHAELIS (19) par action de l'eau sur le "thiopyrophosphoryltétrabromure", Br₂(S)PSP(S)Br₂ ou tétrabromotrisulfure de phosphore. Par analogie avec cet acide, le sel de sodium s'écrit:



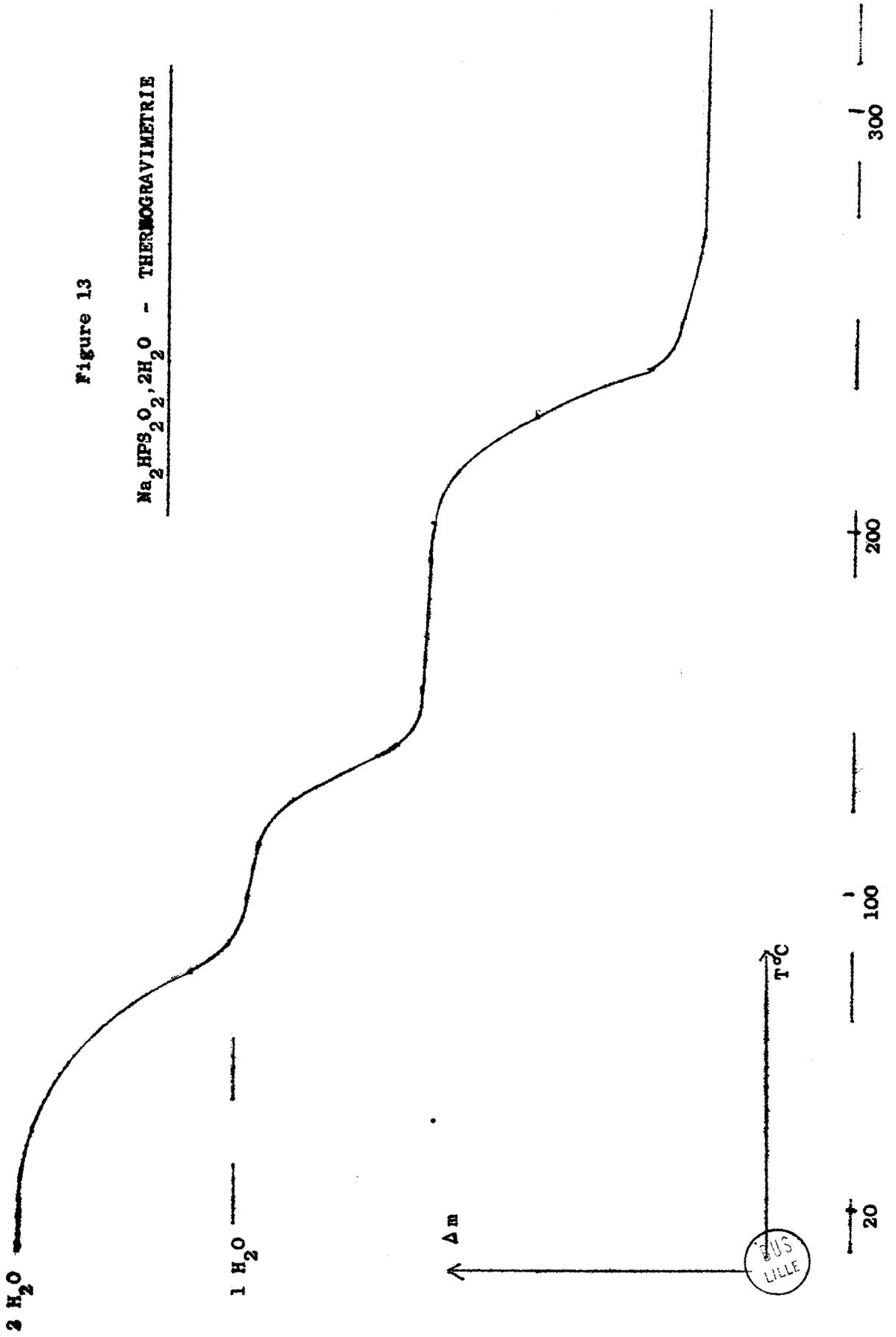
Nous envisageons le mécanisme réactionnel suivant:

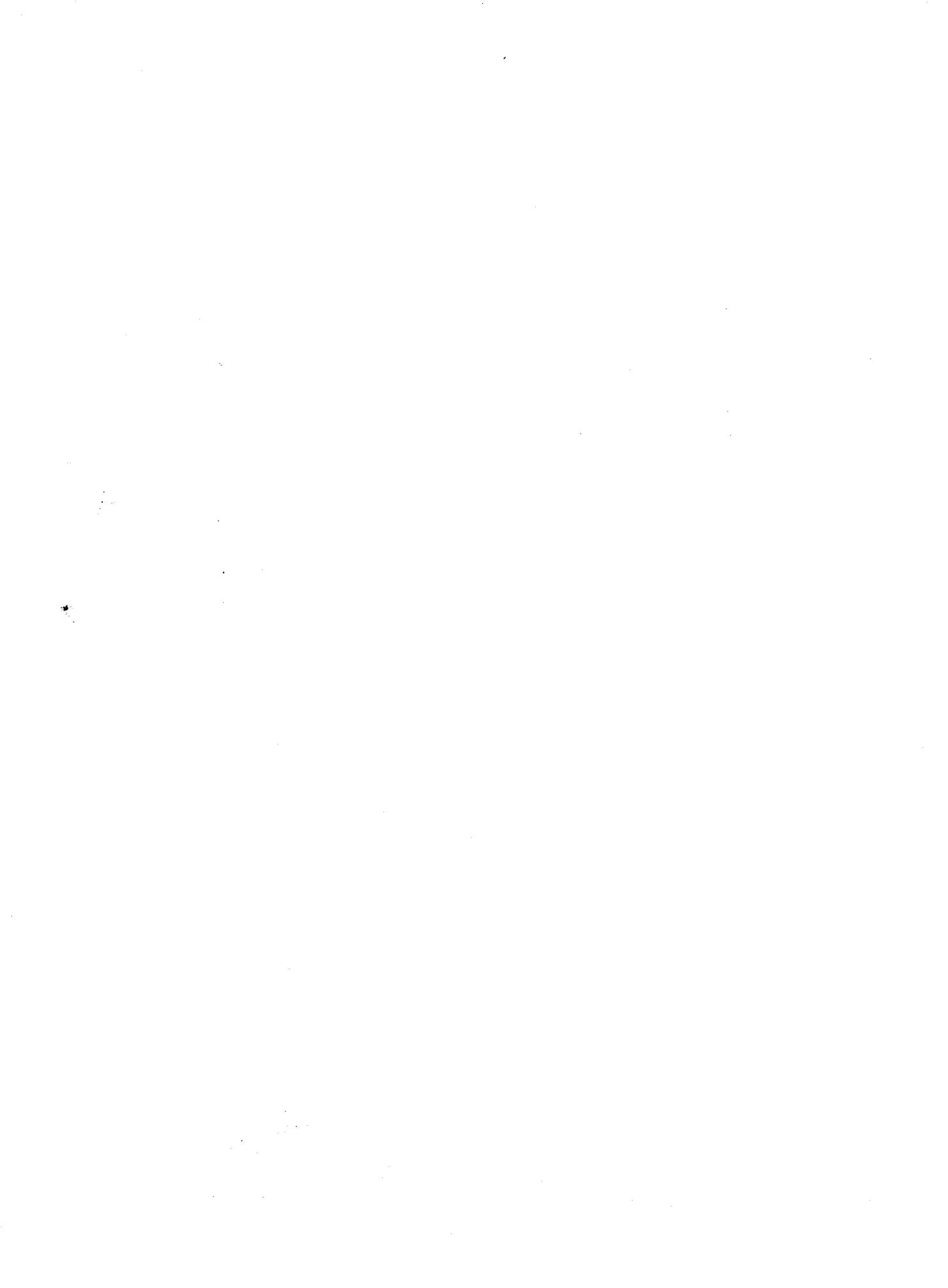


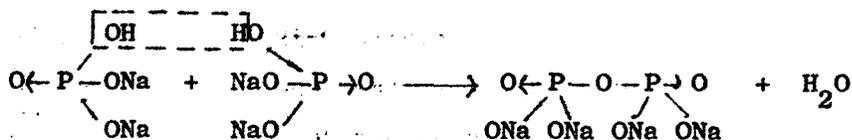
qui met en évidence le départ d'une mole d'H₂S à partir de 2 molécules de dithiosel acide, de façon analogue à l'obtention du pyrophosphate de sodium à partir du phosphate disodique.

Figure 13

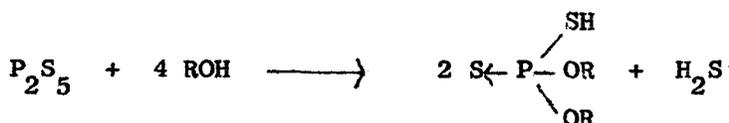
Na₂HPS₂O₂ · 2H₂O - THERMOGRAVIMETRIE







Cette écriture : $\begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagdown \\ \text{S} \leftarrow \text{P} - \text{ONa} \\ \diagup \\ \text{ONa} \end{array}$ est d'ailleurs à rapprocher de celle donnée dans le cas de l'action ménagée de P_2S_5 sur les alcools (Pascal)



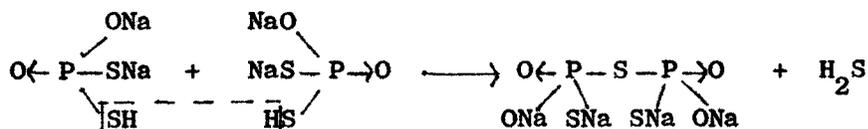
Si nous supposons que dans le thio sel le phosphore est lié par valence semi-polaire à un atome d'oxygène, on peut concevoir deux formules pour le sel disodique:



qui, cependant n'expliquent ni l'une ni l'autre la réaction d'oxydation par l'iode, car les deux atomes de soufre sont liés de façon semblable au phosphore.

Le composé (I) ne peut perdre d' H_2S de façon simple sans de profondes modifications intramoléculaires.

Le composé (II) pourrait libérer une molécule d' H_2S suivant le schéma réactionnel:



Cette formule diffère de celle de MICHAELIS

Il nous semble, à défaut de méthodes d'investigations physiques plus approfondies et concluantes, qu'il est préférable de choisir la structure avec les deux atomes de soufre liés de façon semi-polaire au phosphore.

Dans le 2ème stade, il se produit une hydrolyse interne avec libération de 2 moles de gaz sulfhydrique pour une mole du composé précédent. Il ne nous est pas possible de déterminer les atomes de soufre qui sont concernés, de

Figure 14

$\text{Na}_2\text{HPS}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - THERMOGRAVIMETRIE

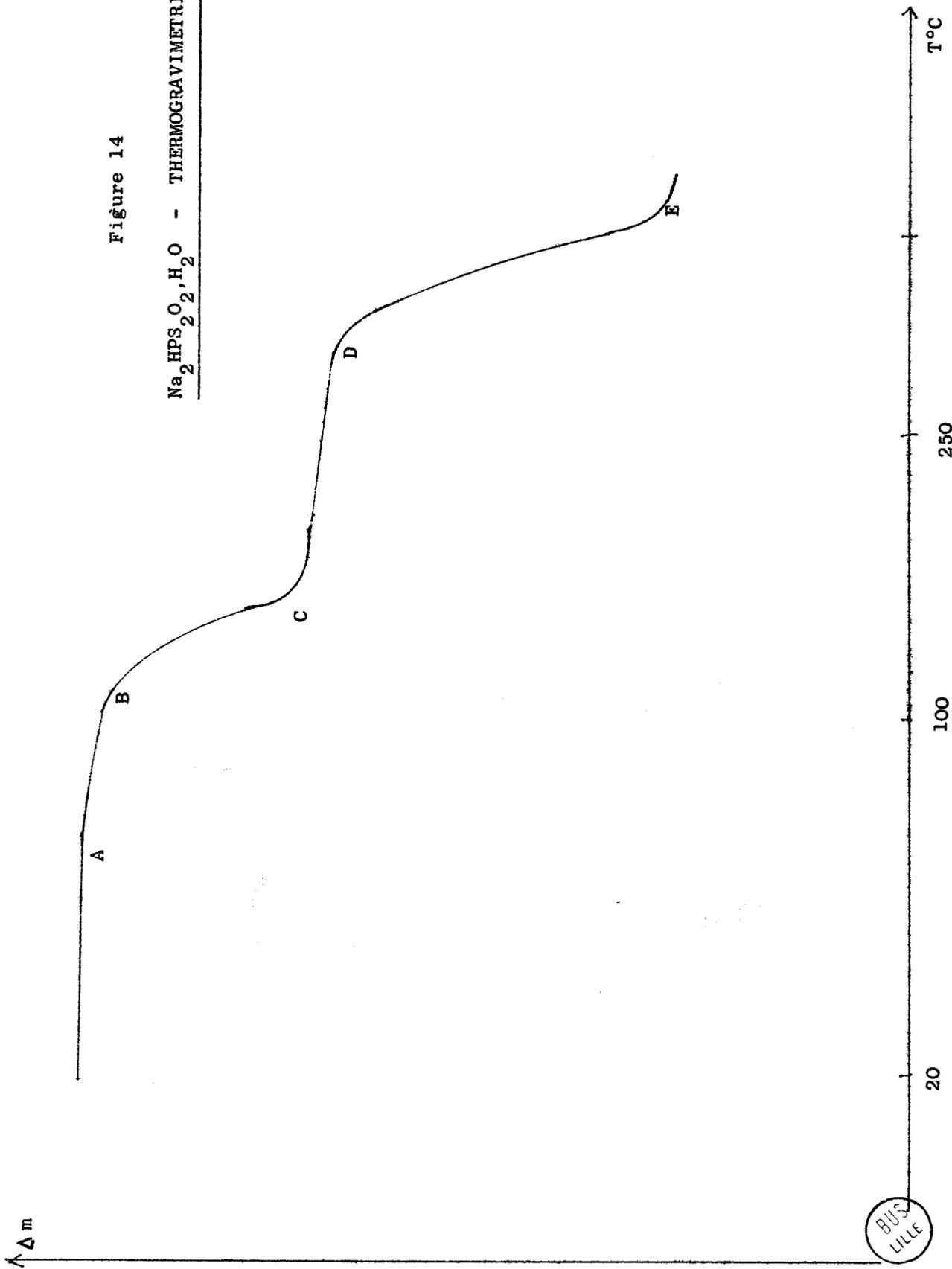
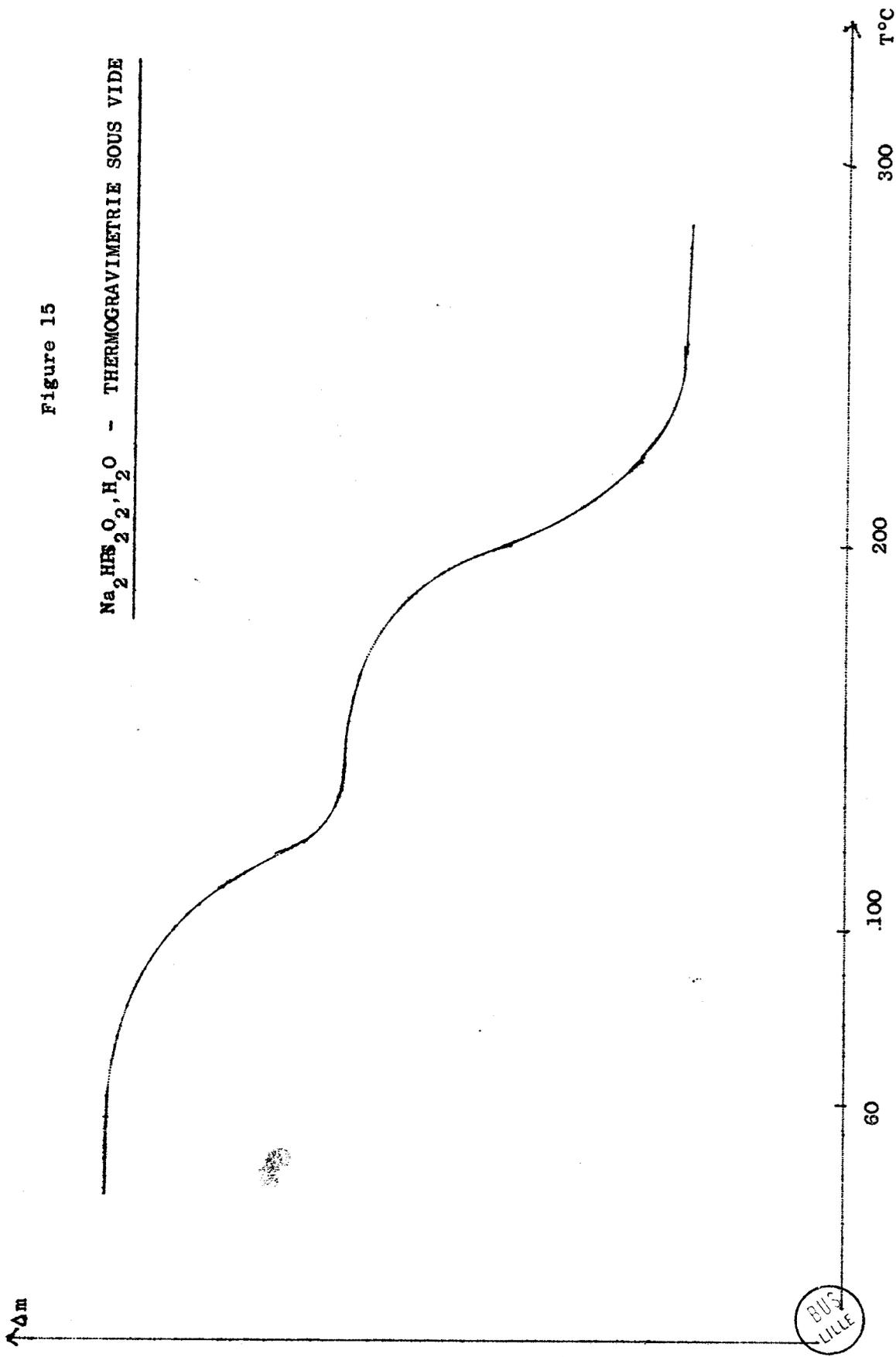


Figure 15

Na₂HES O₂ H₂O - THERMOGRAVIMETRIE SOUS VIDE



BUS
LILLE

CHAPITRE III

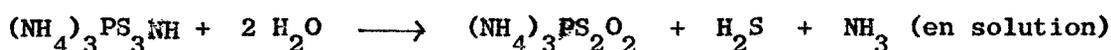
LES DITHIOORTHOPHOSPHATES D'AMMONIUM

En général, les auteurs intéressés par le sel de sodium ont également préparé les sels d'ammonium.

- KUBIERSCHKY (2) obtient le sel $(\text{NH}_4)_3\text{PS}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en ajoutant P_2S_5 à une solution d'ammoniaque à 6 ou 7% jusqu'à cessation d'odeur sulfhydrique. Après addition d'alcool jusqu'à début de trouble, le thiosel se dépose.

- STOCK (3) a préparé de très nombreux composés ammoniés à partir de l'imidothiophosphate d'ammonium $\text{NHP}(\text{SNH}_4)_3$, obtenu par réaction entre le pentasulfure de phosphore et l'ammoniac gazeux ou liquifié.

La solution aqueuse de ce sel d'ammonium, additionnée d'alcool jusqu'à précipitation commençante et abandonnée à la cristallisation pendant une journée produit $(\text{NH}_4)_3\text{PS}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ d'après l'équation de formation:



Cet auteur obtient d'ailleurs le même sel entrainant d'une façon identique le trithiophosphate triammonique, résultat de l'hydrolyse ménagée (en opérant dans l'éther) de $\text{NHP}(\text{SNH}_4)_3$.

- NEOGI et GHOSH (15) obtiennent également ce sel en opérant de la même façon que pour $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, mais en remplaçant la soude par l'ammoniaque pour décomposer le thiophosphate intermédiaire de magnésium (résultat de l'action de P_2S_5 sur une suspension de magnésie)

Comme dans le cas du sel trisodique, nous nous sommes inspirés de la méthode de KUBIERSCHKY pour préparer un sel pur.

I - PREPARATION

A 5g de pentasulfure de phosphore P_2S_5 on ajoute par petites portions 50cc d'ammoniaque au 1/3. La solution jaune limpide qui en résulte est abandonnée deux heures à la température ambiante, puis additionnée d'une quantité égale d'acétone et refroidie au moyen du mélange glace - sel. La précipitation est immédiate. Filtré au bout d'une heure, le précipité est lavé à l'acétone et séché entre deux feuilles de papier gris.

Le produit obtenu, blanc brillant, est soumis à l'analyse:

$$\% P = 14,1$$

$$\% S = 40,3$$

$$\% NH_4 = 23,4$$

$$P/S/NH_4 = 1/2,76/2,86$$

On peut rapprocher ces chiffres de ceux donnés pour un mélange de 3/4 de trithiophosphate triammonique, de formule $(NH_4)_3PS_3O, H_2O$ (signalé par STOCK - 3), et de 1/4 de dithiophosphate triammonique, de formule $(NH_4)_3PS_2O_2, 2H_2O$

Le tableau ci-dessous résume ces considérations

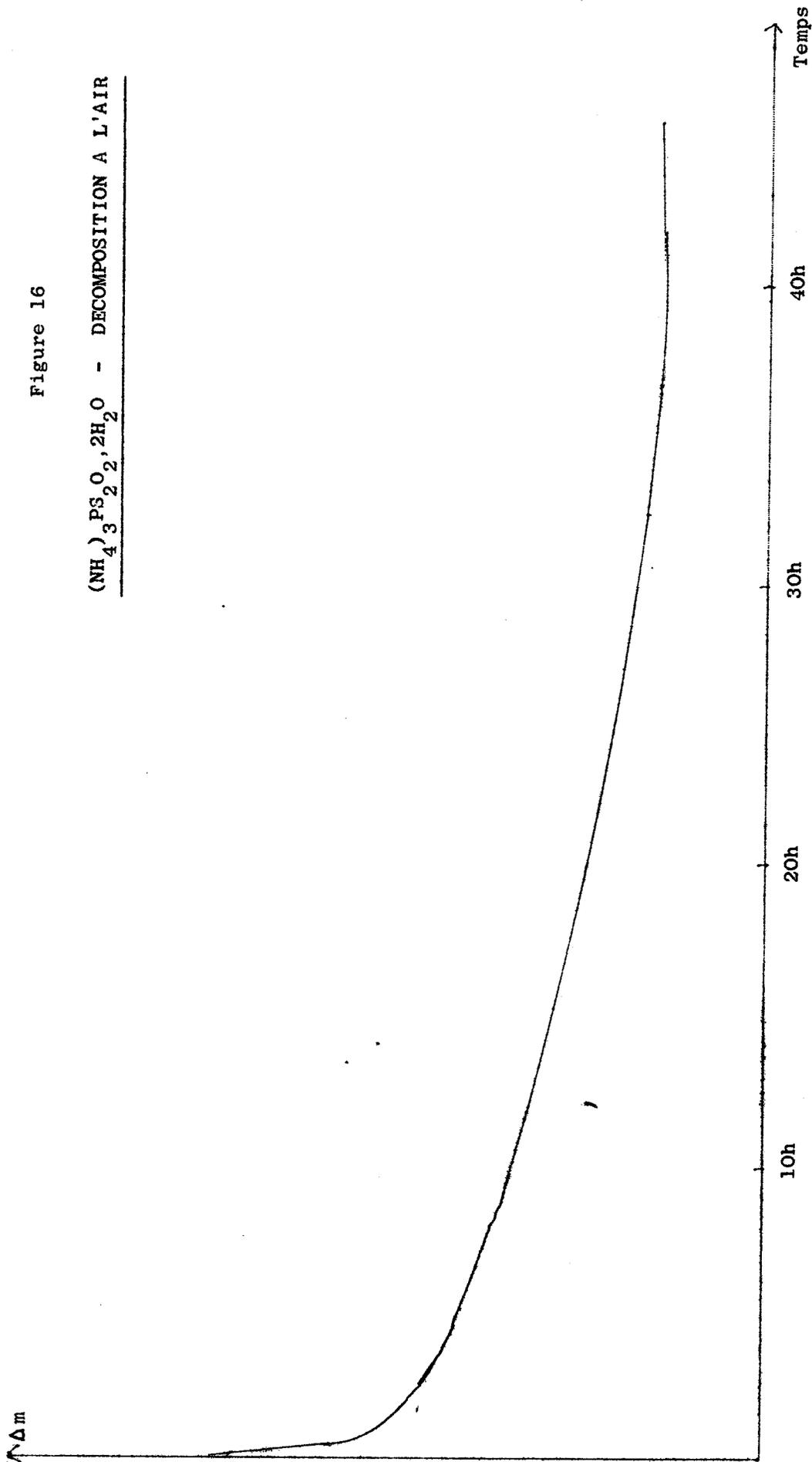
	masse moléculaire	% P	% S	% NH_4	P/S/ NH_4
$(NH_4)_3PS_3O, H_2O$	215	14,4	44,6	25,1	1/3/3
$(NH_4)_3PS_2O_2, 2H_2O$	217	14,3	29,5	24,8	1/2/3
3/4 de trithio + 1/4 de dithio	215,5	14,4	41	25	1/2,75/3

Suivant les conditions opératoires, le mélange est d'ailleurs plus ou moins riche en soufre, mais le pourcentage de cet élément reste voisin de 40%.

Dans cette hypothèse, le trithiosel d'ammonium présente une masse moléculaire voisine de celle du dithiosel, et son degré d'hydratation est inférieur d'une unité à celui du dithiosel.

Figure 16

(NH₄)₃PS₂O₂ · 2H₂O - DECOMPOSITION A L'AIR



305
LILLE

Passage au dithioorthophosphate d'ammonium

Ce mélange est dissous dans trois fois sa quantité d'eau. La solution résultante, gris - verte, plus claire après filtration des impuretés, est abandonnée environ 24 heures à la température ambiante.

Au bout de ce temps, une forte odeur sulfhydrique et une coloration plus jaune témoignent qu'il y a eu hydrolyse. Par addition d'une quantité égale d'acétone et refroidissement par le mélange glace - sel, il y a précipitation abondante. Après filtration, lavage à l'acétone, on recueille finalement 4 à 5g d'un produit bien blanc, sentant légèrement l'ammoniaque. Immédiatement analysé pour éviter toute dégradation, le sel recueilli répond bien à la formule annoncée soit $(\text{NH}_4)_3\text{PS}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

	% P	% S	% NH ₄	P/S/NH ₄
Expérience	14,32	29,4	23,6	1/1,99/2,85
$(\text{NH}_4)_3\text{PS}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,3	29,5	24,8	1/2/3

Les pourcentages en ammonium sont toujours inférieurs à la théorie, quelle que soit la rapidité du dosage, car ce thiosel semble avoir une certaine tension d'ammoniac. Les clichés n° 17 et 18 montrent les spectres de Rayons X du mélange de thiosel et du dithiophosphate triammonique.

II - PROPRIETES DE $(\text{NH}_4)_3\text{PS}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le sel ainsi préparé perd de l'ammoniac et l'analyse chimique en témoigne, même faite aussitôt la préparation. Cette dégradation en ammoniac a été suivie en fonction du temps par pesées successives du sel exposé à l'air (Fig.16) Après 40 heures, une masse de l'ordre du gramme abandonne une molécule d'ammoniac comme le confirme l'analyse

$$\text{P/S/NH}_4 = 1/1,9/1,94$$

L'eau d'hydratation reste constante: il s'agit du dithioorthophosphate

diammonique $(\text{NH}_4)_2\text{HPS}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les deux ions ammonium restant sont stables, car lors du dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl, l'ammoniac ne se dégage qu'à ébullition. Le défaut en soufre s'explique par une légère hydrolyse due à la vapeur d'eau atmosphérique. En dessiccateur, ce phénomène ne se produit pas et l'on obtient un sel très pur.

Par contre, le sel triammonique traité par dessiccation sous vide, perd en quelques minutes une molécule d'ammoniac, puis, en quelques heures, une molécule d'eau (Fig.17). On aboutit ainsi au sel $(\text{NH}_4)_2\text{HPS}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Le dihydrate est stable à l'air, alors que le monohydrate tend à reprendre de l'eau.

L'étude des tensions de vapeur a été faite sur le sel triammonique. Dès le début du pompage, la courbe de perte de poids manifeste une perte d'ammoniac puis les deux pertes d'eau correspondantes au passage du dihydrate au monohydrate, puis au sel anhydre. (Fig.18)

A la température de 20° , les tensions de vapeur sont respectivement:

- $(\text{NH}_4)_2\text{HPS}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 4,6mm

- $(\text{NH}_4)_2\text{HPS}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 1,2mm

A noter l'analogie d'hydratation entre les sels disodiques et diammonique.

Pyrolyse du sel triammonique

La courbe thermogravimétrique (Fig.19) du sel triammonique montre 3 pertes de poids avant d'aboutir à l'acide métaphosphorique.

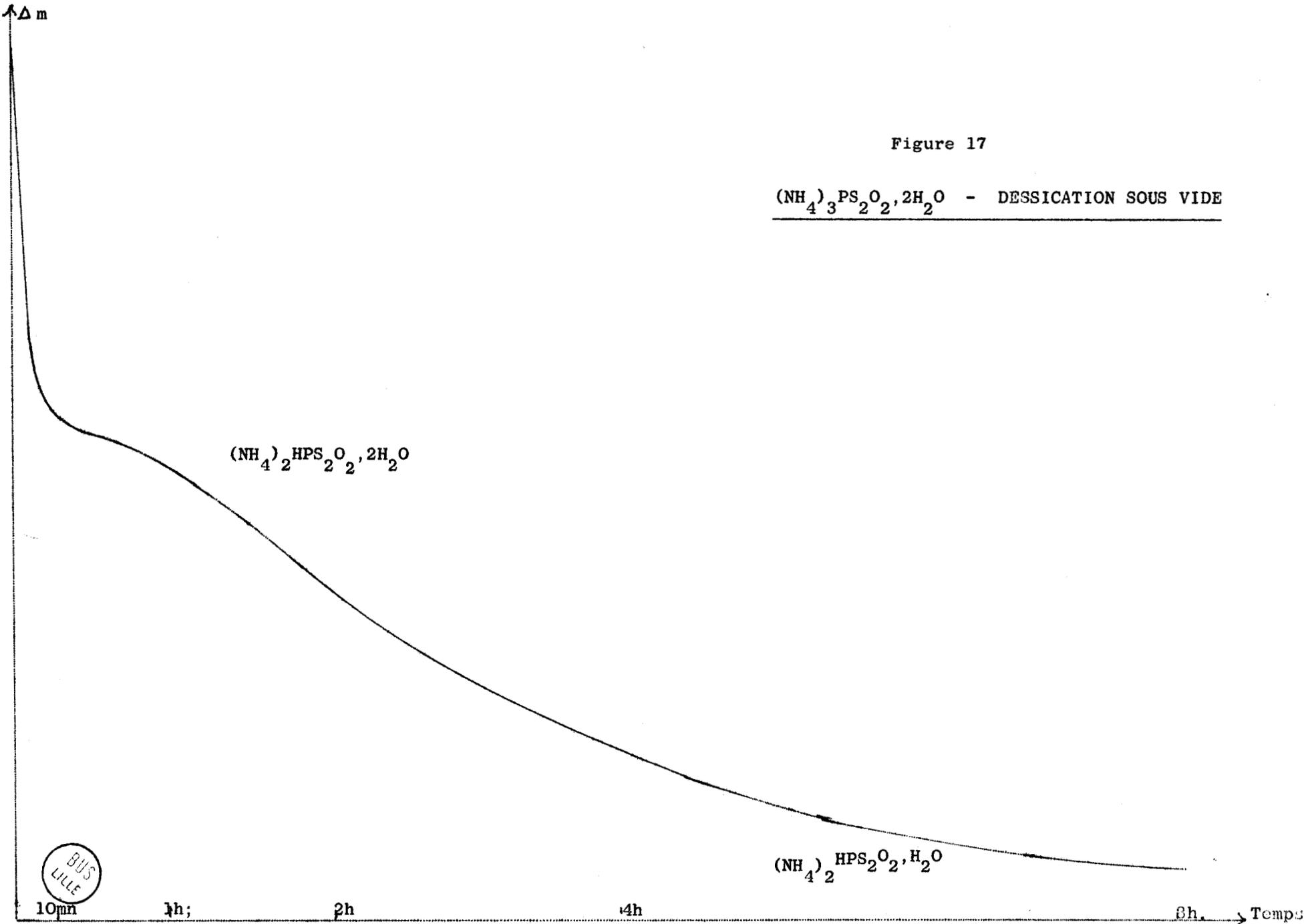
Dans un premier stade, jusqu'à une température de 130° , il y a perte simultanée d'ammoniac et de gaz sulfhydrique. L'ammoniac se dégage en premier, car dès la température ordinaire, nous avons montré la faible stabilité du sel triammonique. Mais en même temps, il y a déshydratation par perte d'une molécule d'eau. Le produit se trouve donc, à une température relativement élevée, en présence d'eau qui, à son tour, réagit, hydrolysant un seul des atomes de soufre, avec production de gaz sulfhydrique. Bien que la courbe ne différencie pas ces réactions, on peut les écrire successivement:

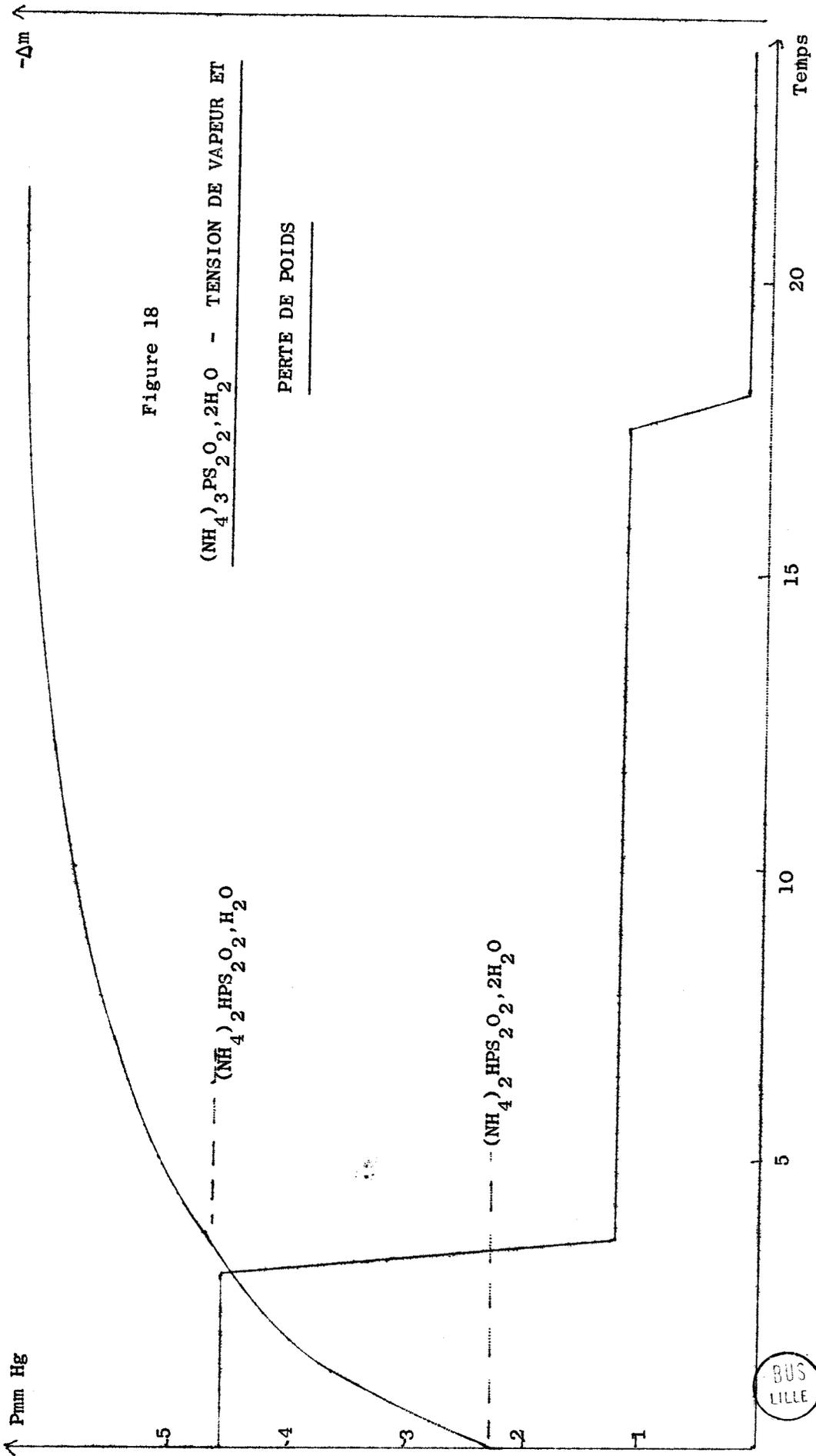
Figure 17

$(\text{NH}_4)_3\text{PS}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - DESSICATION SOUS VIDE

$(\text{NH}_4)_2\text{HPS}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$(\text{NH}_4)_2\text{HPS}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

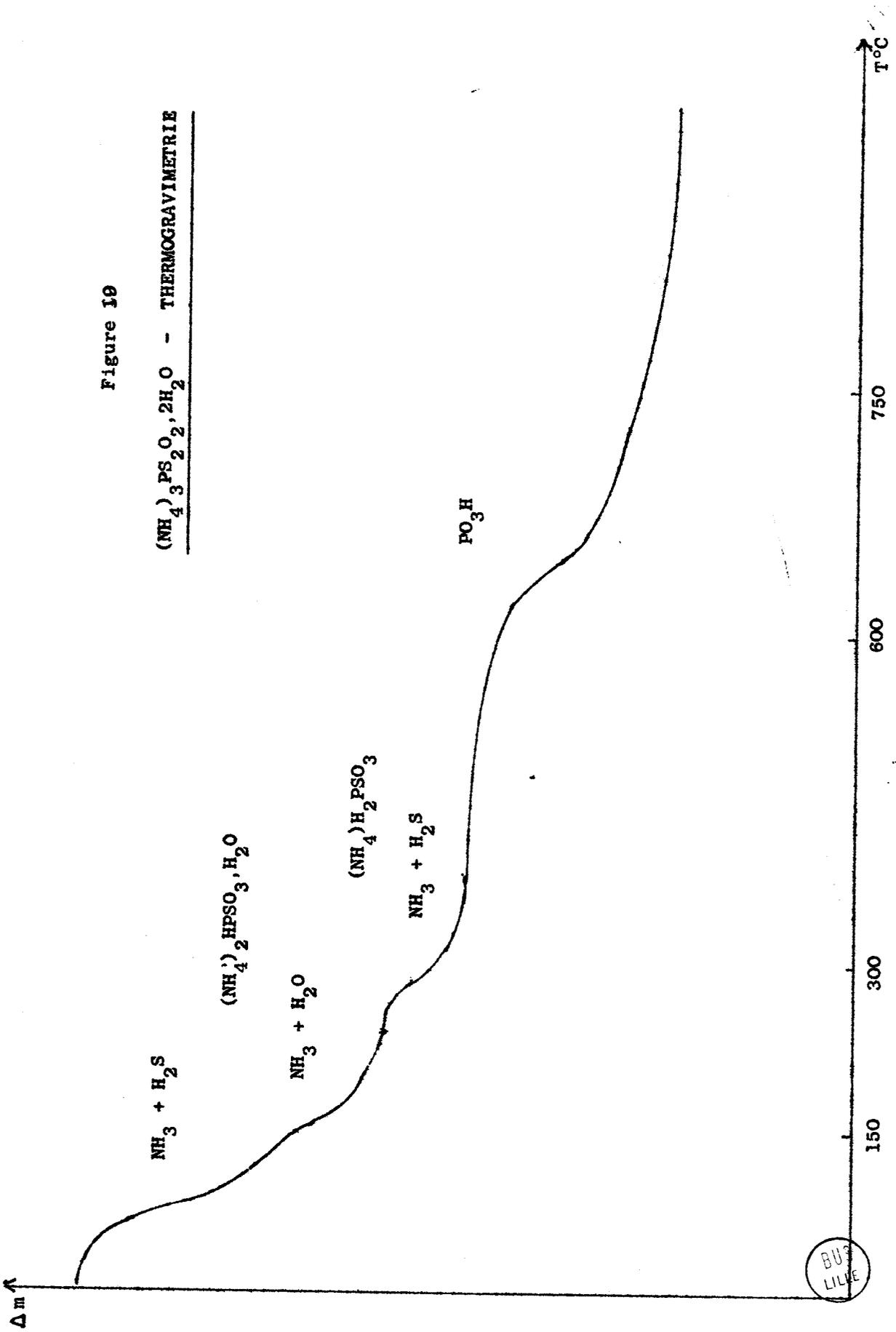




BUS LILLE

Figure 10

$(\text{NH}_4)_3\text{PS}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - THERMOGRAVIMETRIE



CHAPITRE IV

LE TRITHIOORTHOPHOSPHATE TRISODIQUE

Dans la série des orthothiophosphates, les trithiophosphates sont les plus difficiles à atteindre, et plus particulièrement les sels alcalins, qui sont donc les moins connus.

Nous retrouvons des préparations de KUBIERSCHKY et de KLEMENT;

KUBIERSCHKY (2) a essayé de préparer $\text{Na}_3\text{PS}_3\text{O}, n\text{H}_2\text{O}$ par action de P_2S_5 sur NaSH. Il n'est arrivé qu'à un mélange correspondant, d'après ses calculs à

53% de $\text{Na}_3\text{PS}_3\text{O}, 10\text{H}_2\text{O}$

47% de $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2, 11\text{H}_2\text{O}$

résultats très semblables à ceux que nous avons trouvés lors de la préparation du mélange de thiophosphates par action de P_2S_5 sur la soude.

KLEMENT (4) a repris le mode opératoire décrit par KUBIERSCHKY, soumis le mélange ainsi obtenu, dont la teneur en soufre est voisine de 23%, à une cristallisation fractionnée, en utilisant la propriété des thiophosphates d'être d'autant moins soluble que leur teneur en soufre est plus faible.

Il élimine ainsi les thiophosphates inférieurs qui précipitent en premier, et en s'arrêtant assez tôt pour laisser le trithiophosphate en solution, il isole une fraction dont l'analyse pondérale des éléments montre qu'il s'agit du composé recherché répondant à la formule $\text{Na}_3\text{PS}_3\text{O}, 11\text{H}_2\text{O}$.

Entre ces deux auteurs, il existe un désaccord concernant le degré d'hydratation.

C'est cette méthode de cristallisation fractionnée, mise au point par KLEMENT, que nous avons appliquée, mais en partant de mélanges préparés d'une façon différente. D'autre part, nous ne dosons pas le phosphore à chaque fois, mais nous nous bornons à la recherche rapide du soufre par iodométrie alcaline, ce qui nous permet de suivre les progrès du fractionnement, chaque échantillon

étant par ailleurs soumis à une analyse radiocristallographique.

Théoriquement le % de soufre est le suivant:

$\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2, 11\text{H}_2\text{O}$:	16,24%
$\text{Na}_3\text{PS}_3\text{O}, 11\text{H}_2\text{O}$:	23,44% (KLEMENT)
$\text{Na}_3\text{PS}_3\text{O}, 10\text{H}_2\text{O}$:	24,5% (KUBIERSCHKY)

(Le mélange servant à préparer le dithiophosphate a un rapport S/P = 2,5 soit 20,7% de S.)

I - PREPARATIONS

La préparation de ce composé s'avère très difficile et il nous a paru important d'opérer par cristallisation fractionnée à partir de mélanges de sels dont le rapport S/P est soit supérieur, soit inférieur à 3. Suivant la règle de KLEMENT, dans le 1er cas le trithiosel doit précipiter en premier tandis que dans le deuxième cas la solution s'enrichit en trithiosel au cours des cristallisations successives. D'où la mise en oeuvre de deux modes opératoires pour préparer de tels mélanges.

A) Préparation du trithiosel à partir de mélange moins riches en soufre que le trithiophosphate.

L'action de la soude sur P_2S_5 (comme il a été indiqué pour la préparation du dithiophosphate) donne après cristallisation par refroidissement, des cristaux dont le rapport S/P est voisin de 2,5. Le dosage permet de les considérer comme un mélange de di et de trithioorthophosphate en proportion sensiblement moléculaire, mais l'analyse aux rayons X ne montre la présence que d'une seule phase: il s'agit de cristaux mixtes signalés par KLEMENT. Le tableau des spectres montre le cliché (n°5) correspondant à S/P = 2,5.

La même préparation, faite à température plus basse (5°C) donne des cristaux dont le rapport S/P = 2,75. Les spectres de rayons X (cliché n°4) montrent à la fois la présence de cristaux mixtes et d'une nouvelle phase.

Ces cristaux sont soumis à la cristallisation fractionnée:

Le mélange est redissous dans un poids triple d'une solution de sulfure de sodium (10g de $\text{SNa}_2, 9\text{H}_2\text{O}$ pour 90g d'eau). A la température de 7 - 8°, la cristallisation est amorcée par quelques cristaux de $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2, 11\text{H}_2\text{O}$ et se poursuit pendant une demie heure, l'ensemble étant maintenu dans la glace.

Après filtration, les eaux mères, additionnées d'alcool, (environ 1/10 du volume initial) laissent précipiter un sel dont le rapport S/P est égal ou voisin de 3 - dans ce dernier cas, on répète la même opération jusqu'au résultat cherché.

Le cliché n°2 montre le trithiophosphate pur, alors que les spectres n°4 (S/P = 2,75) et n°3 (S/P = 2,85) manifestent la présence de 2 phases avec disparition progressive des raies dues aux cristaux mixtes (S/P = 2,5) au profit du seul trithiophosphate, dont le spectre est différent du tétrathioorthophosphate trisodique (cliché n°1).

B) Préparation du trithiosel à partir de mélanges plus riches en soufre que le trithiophosphate.

Le mode opératoire est sensiblement le même que précédemment, mais du sulfure de sodium est ajouté:

50g de P_2S_5 sont additionnés (à la température de 10°) à une solution contenant 50g de soude caustique et 10g de sulfure de sodium hydraté pour 200ml d'eau. La solution filtrée est mise à cristalliser dans la glace et on retire 75g de sel contenant 24,7% de soufre - ce pourcentage est très voisin de celui d'un trithiosel $Na_3PS_3O, 10H_2O$ - Le spectre de rayons X est identique au cliché n°2.

La cristallisation fractionnée, comme pour l'autre préparation, donne deux produits P_1 et P_2 dont la richesse en soufre est respectivement 24,45% et 24,8%, résultats qui encadrent bien la valeur de 24,7% du mélange.

La fraction P_1 correspond au trithiosel:

	P %	S %	Na %	P/S/Na
P_1	8,06	24,45	17,49	1/2,94/2,94
$Na_3PS_3O, 10H_2O$	7,91	24,5	17,6	1/3/3

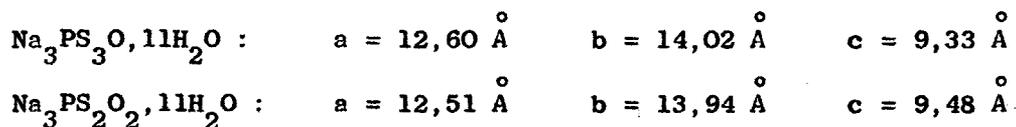
Le degré d'hydratation calculé d'après ces résultats donne la formule du trithiosel à $Na_3PS_3O, 10H_2O$.

Par cristallisation fractionnée, les deux modes opératoires aboutissent donc de façon convergente au même composé.

Remarque: Des essais ont été effectués pour hydrolyser sélectivement le tétrathiosel $\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, mais les résultats ont été négatifs, la dégradation est très rapide et il n'a pas été possible de s'arrêter au stade du trithiosel en agissant sur la température et sur la durée d'hydrolyse.

II - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

Dans sa détermination des éléments cristallographiques des différents thioorthophosphates trisodiques, ELIAS (7) attribue au trithioorthophosphate la formule $\text{Na}_3\text{PS}_3\text{O} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ et donne pour ce dernier des paramètres très voisins de celui du dithiophosphate, avec une maille cristalline de même espèce (orthorhombique):



Avec 4 molécules par maille et en prenant $M = 412\text{g}$, masse moléculaire correspondant à un trithiosel à 11 H_2O , la densité calculée a pour valeur $d = 1,65 \text{ g/cm}^3$, mais ELIAS n'observe en fait qu'une valeur de 1,60.

En utilisant ces paramètres, nous avons calculé l'emplacement des raies correspondantes et avons trouvé qu'elles coïncident, non pas avec celles de notre trithioorthophosphate à 10 molécules d'eau, mais avec celles données par le mélange à $S/P = 2,5$ - cristaux mixtes - (cliché n° 5). Cela explique que ces constantes, très proches de celles du dithioorthophosphate fournissent un spectre fort semblable à celui de ce dernier sel, du moins pour les premières raies (une dizaine).

Si donc, nous attribuons au "mélange" de trithio et de dithio ($S/P=2,5$) les paramètres ci-dessus, il faut prendre une masse moléculaire comprise entre 392g et 394g, le trithiosel cristallisant avec 10 H_2O , et la densité passe alors à la valeur de 1,59, voisine de 1,60 notée par ELIAS.

Le cliché de $\text{Na}_3\text{PS}_3\text{O} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (cliché 2) préparé ci-dessus diffère sensiblement des diagrammes précédents.

N° des Raies	Intensité	$\frac{10^3}{d^2}$ mes.	h k l	$\frac{10^3}{d^2}$ cal.	d Å
1	m	18,88	1 0 1	18,8	7,28
2	f	19,98	0 2 0	20,4	7,00
3	F	31,12	2 1 0	31,1	5,67
4	F	32,65	0 2 1	32,7	5,63
5	tf	46,49	2 2 0	46,4	4,64
6	F	49,57	0 0 2	49,2	4,51
7	m	52,86	1 3 0	52,4	4,36
8	m	53,89	0 1 2	54,3	4,29
9	F	58,10	0 3 1	58,2	4,14
10	f	69,90	0 2 2	69,6	3,79
11	m	71,37	3 0 1	70,8	3,76
12	tf	75,88	3 1 1	75,9	3,63
13	f	79,43	3 2 0	78,9	3,56
14	f	81,10	0 4 0	81,6	3,50
15	m	88,22	1 4 0	88,1	3,365
16	f	95,22	0 3 2	95,1	3,245
17	m	100,03	1 4 1	100,4	3,15
18	m	103,18	4 0 0	104	3,10
19	tf	107,10	3 0 2	107,7	3,045
20	f	108,54	4 1 0	109,1	3,025
21	f	111,44	0 0 3	110,7	3,00
22	f	112,91	3 1 2	112,8	2,975
23	m	125,73	4 2 0	124,4	2,83
24	F	128,45	3 2 2	128,1	2,795
25	m	131,98	0 2 3	131,1	2,76
26	f	136,20	2 0 3	136,7	2,705
27	f	140,60	3 4 0	140,1	2,67

Spectre de Na₃PS₃O₁₀H₂O

Pour déterminer la maille, nous avons relevé la quantité $1/d^2$ pour chaque raie (d: distance interréticulaire correspondante, liée aux distances mesurées sur le cliché par les caractéristiques de la chambre et la longueur d'onde utilisée) et avons pu établir que l'on pouvait mettre cette grandeur sous la forme:

$$\frac{1}{d^2} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2$$

A, B et C étant des constantes dont les valeurs trouvées sont:

$$A = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$$

$$B = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$$

$$C = 12,3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$$

Dans le cas d'un système orthorhombique, la distance interréticulaire est:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} h^2 + \frac{1}{b^2} k^2 + \frac{1}{c^2} l^2$$

h, k, l étant les indices de MILLER et a, b, c les paramètres

Il est naturel alors de faire, en rapprochant les deux formules:

$$A = \frac{1}{a^2}$$

$$B = \frac{1}{b^2}$$

$$C = \frac{1}{c^2}$$

D'où on tire alors:

$$a = 12,40 \text{ \AA}$$

$$b = 14,0 \text{ \AA}$$

$$c = 9,02 \text{ \AA}$$

Aucune hypothèse sur les rôles respectifs de a, b, c n'a été faite, car nous n'avons pas étudié la symétrie, ne disposant que d'un diagramme de poudre.

Cette écriture a été choisie par analogie avec celle donnée par ELIAS

- La densité mesurée du produit est $d = 1,66 \text{ g/cm}^3$

- Avec 4 molécules par maille, le calcul de la densité, en utilisant ces paramètres et en prenant $M = 392$, donne le même résultat de 1,66. Donc bonne concordance entre les deux résultats.

Ces éléments sont encore voisins de ceux du dithiosel, ce qui justifie une facile formation de cristaux mixtes avec ce dernier; pour des valeurs de S/P voisines de 2,5 seuls se manifestent ces cristaux mixtes, ce qui explique le spectre unique. (Cliché n°5). Pour des mélanges plus riches en soufre, il y a un mélange de cristaux mixtes et de trithioorthophosphate. Pour des teneurs en soufre correspondantes à des valeurs de S/P comprises entre 2,5 et 2, nous ne sommes pas parvenus à mettre en évidence la superposition de deux spectres, et nous pensons que dans ce cas, il y a passage de l'une à l'autre forme d'une façon progressive, par dilatation de la maille. (Le cliché 6 correspondant à $S/P = 2,36$ semble être, d'une certaine manière, "intermédiaire" entre ceux donnés par le dithio et le mélange à $S/P = 2,5$)

CHAPITRE V

ETUDE INFRA - ROUGE

DES THIOORTHOPHOSPHATES MINERAUX



De nombreux auteurs se sont efforcés d'attribuer des fréquences caractéristiques à certains groupements contenant les éléments P et S ou P et O, mais les efforts ont surtout porté sur les composés organiques (21).

MILLER et WILKINS (22) ont examiné un nombre considérable de sels minéraux et, par comparaison des différents spectres obtenus, sont parvenus à déterminer les fréquences caractéristiques correspondantes aux différents ions tels que SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, etc..... Plus récemment, CORBRIDGE et LOWE (23) ont étudié de nombreux composés minéraux du phosphore : phosphates, phosphites, hypophosphates, pyrophosphates, métaphosphates, etc.... et, toujours par comparaison, ont assigné certaines fréquences aux groupements du type: P - O, P - O - P - H, P - O - P,.....

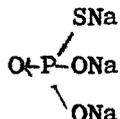
Remarque: en général, dans ces travaux, la région étudiée se borne à 15μ (limite d'utilisation du prisme en chlorure de sodium)

En ce qui concerne les composés renfermant du phosphore et du soufre, la majorité des recherches publiées intéressent encore les dérivés organiques, qu'il s'agisse de thiophosphates ou de thiophosphinones (SP(OR)_3 ou SPR_3) (24, 25, 26, 27, 28). De l'ensemble de ces résultats sur les thiosels organiques il ressort que la région assignée à la vibration P₂S se situe vers $600 - 650\text{cm}^{-1}$ dans la majorité des cas. Quant aux thiosels minéraux, à part la localisation à 860cm^{-1} de la vibration fondamentale P₂S contenue dans $\text{SP(NH}_2)_3$ (thionophosphotriamide) (29) nous ne trouvons que deux études concernant les thioorthophosphates: en l'occurrence le monothioorthophosphate trisodique Na_3PSO_3 , tant anhydre qu'hydraté:

- TRIDOT - TUDO (5) pensent que ce composé peut s'écrire $\text{S} \begin{array}{c} \diagup \text{ONa} \\ \text{P} - \text{ONa} \\ \diagdown \text{ONa} \end{array}$ et

attribuent à la liaison P₂S la fréquence de 720cm^{-1} ;

- par contre, STEGER et MARTIN (11), par comparaison des spectres RAMAN et Infra Rouge de ce thiosel supposent que la fréquence caractéristique de la liaison R-S se situe à 438cm^{-1} et, par le calcul en déduisent que la formule est alors:



avec mésomérie en ce qui concerne le groupement PO_3

Nous avons donc examiné, dans la région $2 - 30\mu$ les 4 thiophosphates en y adjoignant l'orthophosphate de sodium et le pentasulfure de phosphore. Dans ces différents composés interviennent des liaisons R-O et R-S

Auparavant, il nous a semblé utile de rappeler la méthode de calcul permettant de déterminer, du moins en théorie, certaines fréquences concernant ces liaisons en faisant un certain nombre d'approximations.

I - DETERMINATION THEORIQUE DES FREQUENCES P - S et P - O

Considérons 2 atomes A et B, séparés à l'équilibre par une distance ρ_0 , de masse m_A et m_B . Un apport d'énergie va les écarter de cette position: soit ρ leur distance à un certain moment. La force de rappel qui a pris alors naissance est:

$$f = - K(\rho - \rho_0)$$

K étant la constante de force du système.

En introduisant la masse réduite du système, m, telle que:

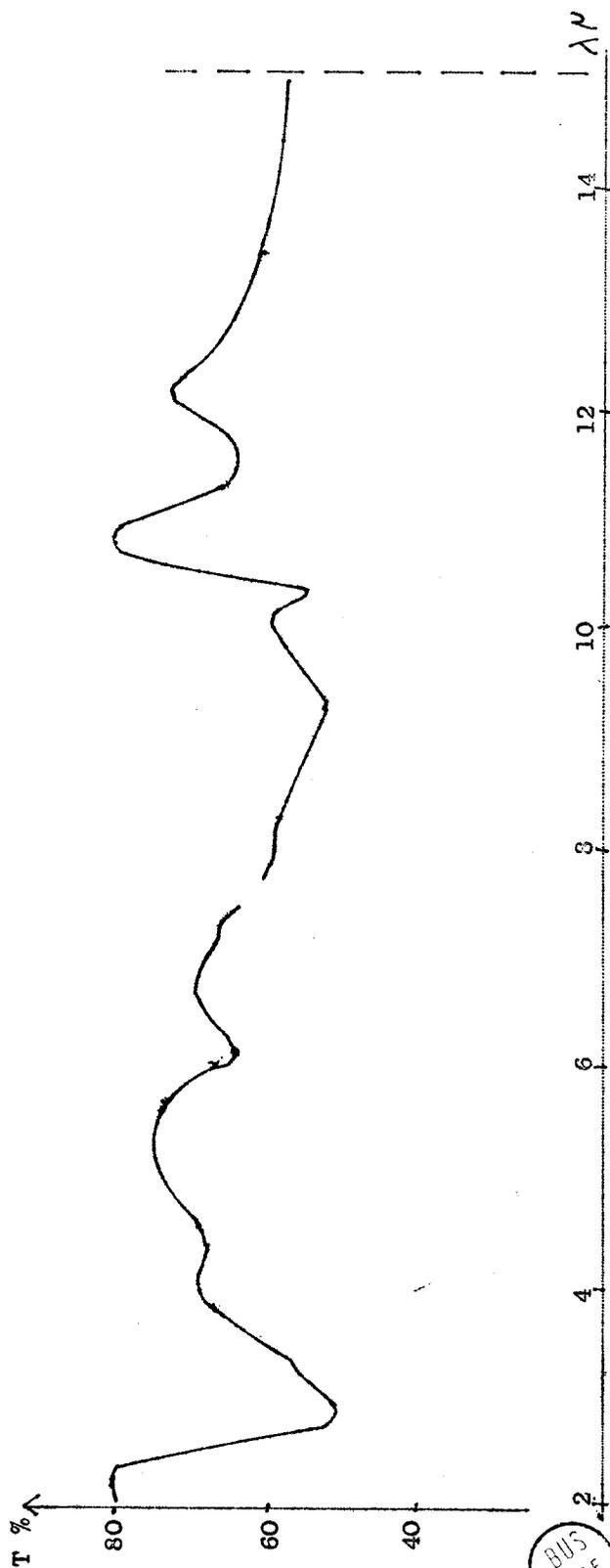
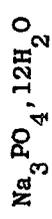
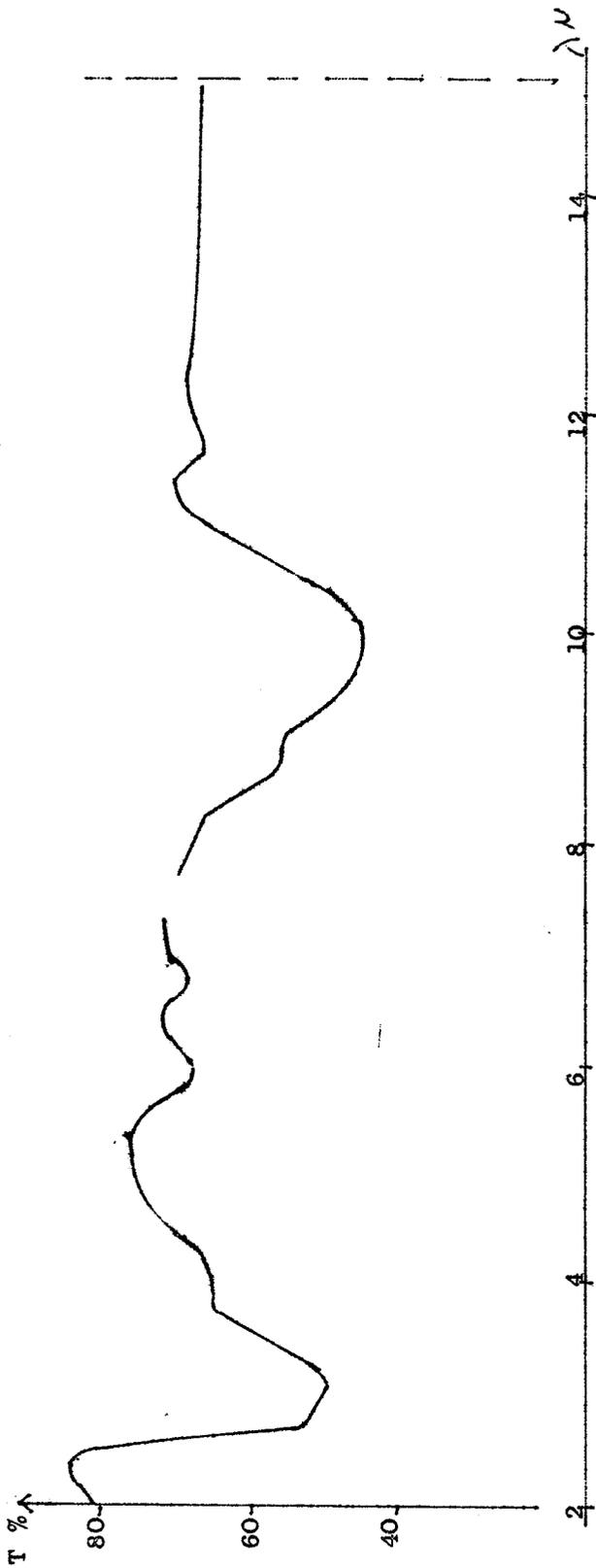
$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

on trouve facilement que la fréquence N du mouvement sinusoïdal ainsi créé a pour valeur :

$$N = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}}$$

avec K en dynes/cm

m en grammes



BUS
LILLE

Cette fréquence ne dépendant que des caractéristiques du système (distance, masse, force de liaison...) est appelée fréquence fondamentale de vibration. Ce sera donc pour une fréquence de radiation égale à N que cette vibration sera mise en évidence, soit pour un nombre d'onde qui, exprimé en cm^{-1} sera donc)

$$\nu_{\text{cm}^{-1}} = \frac{1}{2\pi \cdot 3 \cdot 10^{10}} \sqrt{\frac{K}{m}}$$

$$(\nu_{\text{cm}^{-1}} = \frac{10^4}{\lambda \mu} = \frac{N}{c} \quad \text{c étant la vitesse de la lumière en cm/sec})$$

Enfin, finalement pour un tel "oscillateur harmonique" il vient:

$$\nu_{\text{cm}^{-1}} = 1307 \sqrt{\frac{k}{M}}$$

k étant la constante de force en $\text{mdyne}/\text{Å}$ ou en $\text{dyne}/\text{cm} \cdot 10^{-5}$, et M la masse réduite comptée en atome-grammes.

Remarque: d'autres fréquences prennent également naissance, dites "harmoniques"

Mais, la difficulté est alors de calculer k. On trouve dans la littérature 2 règles approximatives permettant d'atteindre la constante de force. Ce sont: la règle de BADGER (30) et la règle de GORDY (31) qui s'applique le mieux dans le cas qui nous intéresse, c'est à dire celui des liaisons P - O et P - S

La règle de GORDY s'exprime de la façon suivante:

$$k = 1,67 \cdot N \left[\frac{X_A \cdot X_B}{d^2} \right]^{3/4} + 0,30$$

k = constante de force en $\text{mdyne}/\text{Å}$

N = ordre de la liaison

X_A, X_B = électronégativité des atomes A et B

d = distance interatomique exprimée en Å

Il faut remarquer que si l'on veut tenir compte de l'influence des autres atomes entourant la liaison considérée, le problème se trouve très compliqué, car il peut intervenir des phénomènes de "couplage" avec les fréquences des liaisons voisines (analogie avec le couplage de pendules de fréquence voisine)

Les liaisons P - O et P - S se trouvent bien caractérisées dans l'oxychlorure de phosphore POCl_3 et le thionochlorure de phosphore PSCl_3 , de structure connue (tétraèdre irrégulier avec atome central de phosphore).

La liaison semi-polaire ou de coordination entre l'atome de phosphore et l'atome d'oxygène ou de soufre présentant un très fort caractère de double liaison, nous pouvons admettre que $N = 2$.

$$\begin{aligned} \text{En prenant : } X_P &= 2,1 \\ X_O &= 3,45 \\ X_S &= 2,53 \end{aligned}$$

nous avons alors calculé les valeurs de k et de ν à l'aide des formules précédentes.

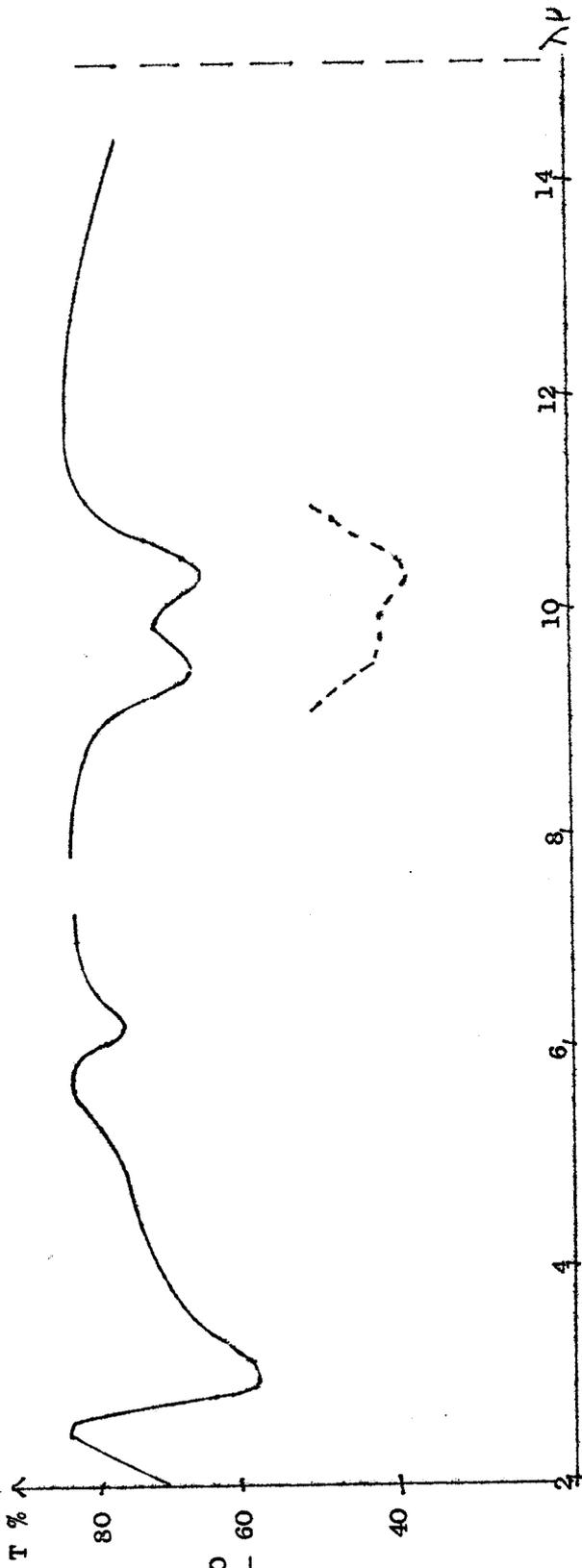
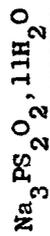
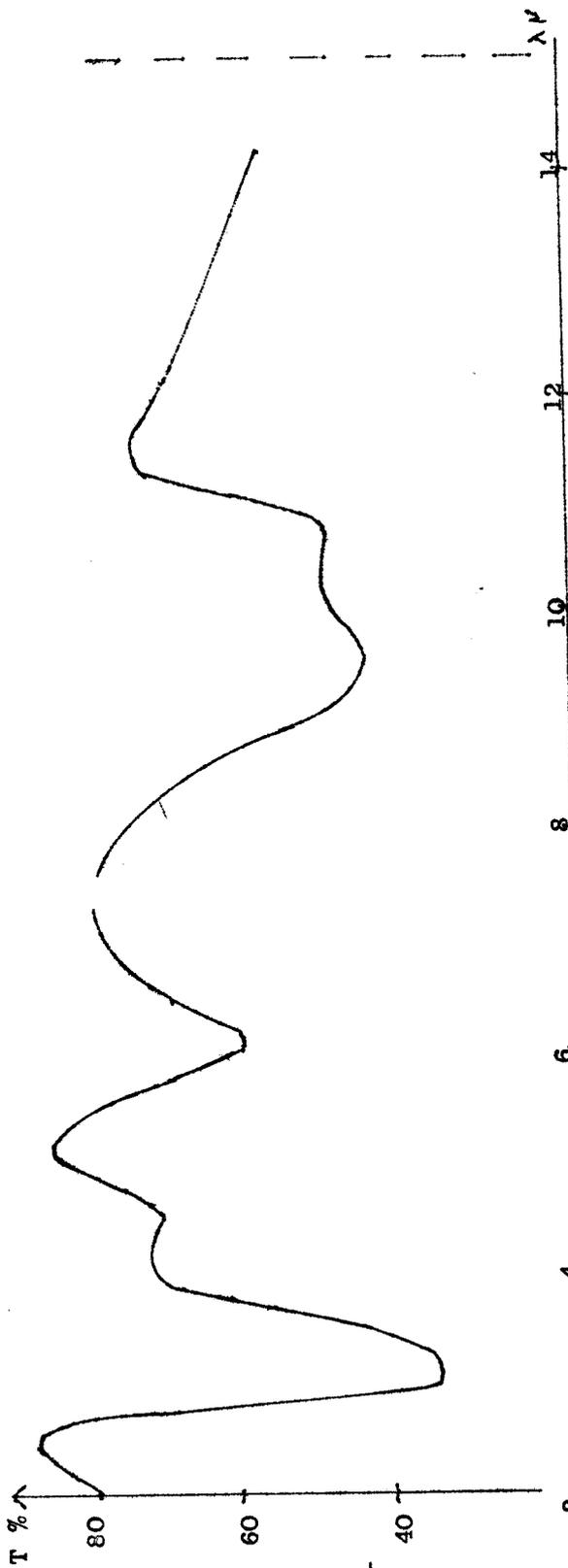
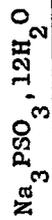
Dans "Phosphorus and its compounds" VAN WAZER donne deux séries de mesure pour les distances interatomiques: diffraction électronique (d.e.) et micro-ondes(m;o). Par le calcul, nous avons trouvé des résultats un peu différents.

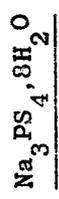
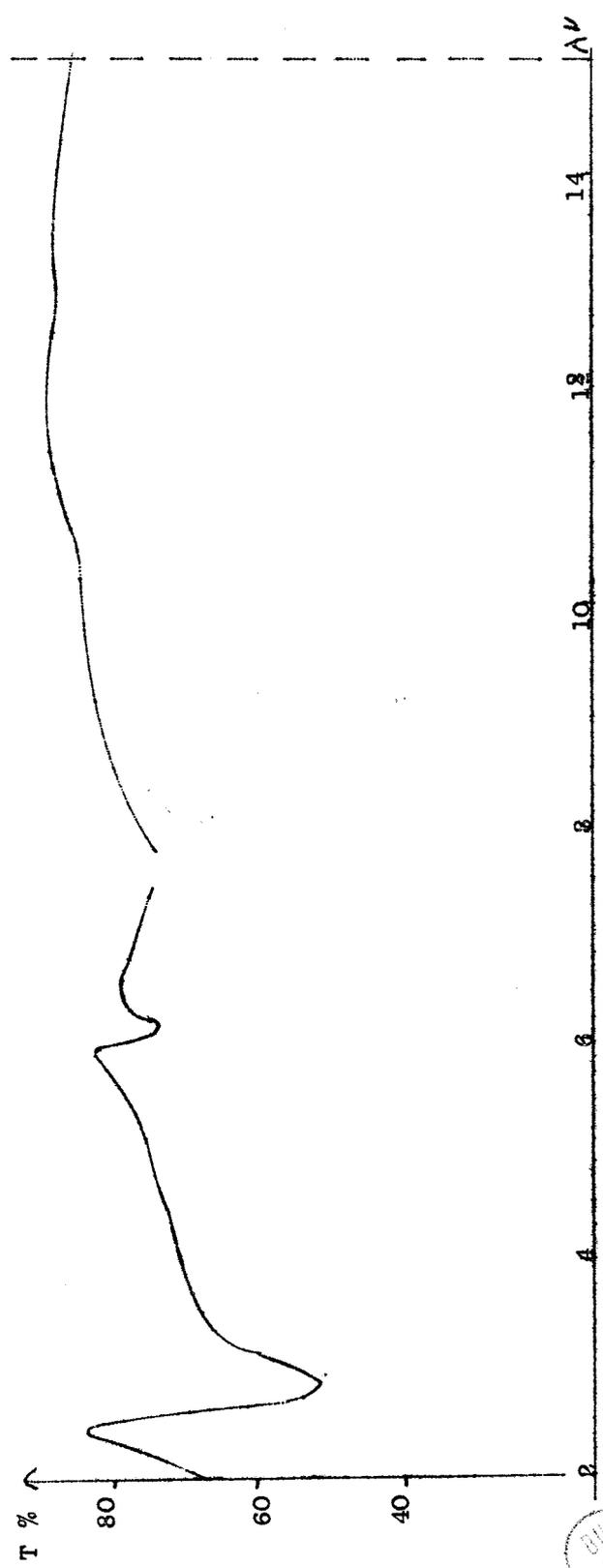
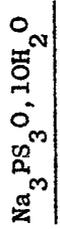
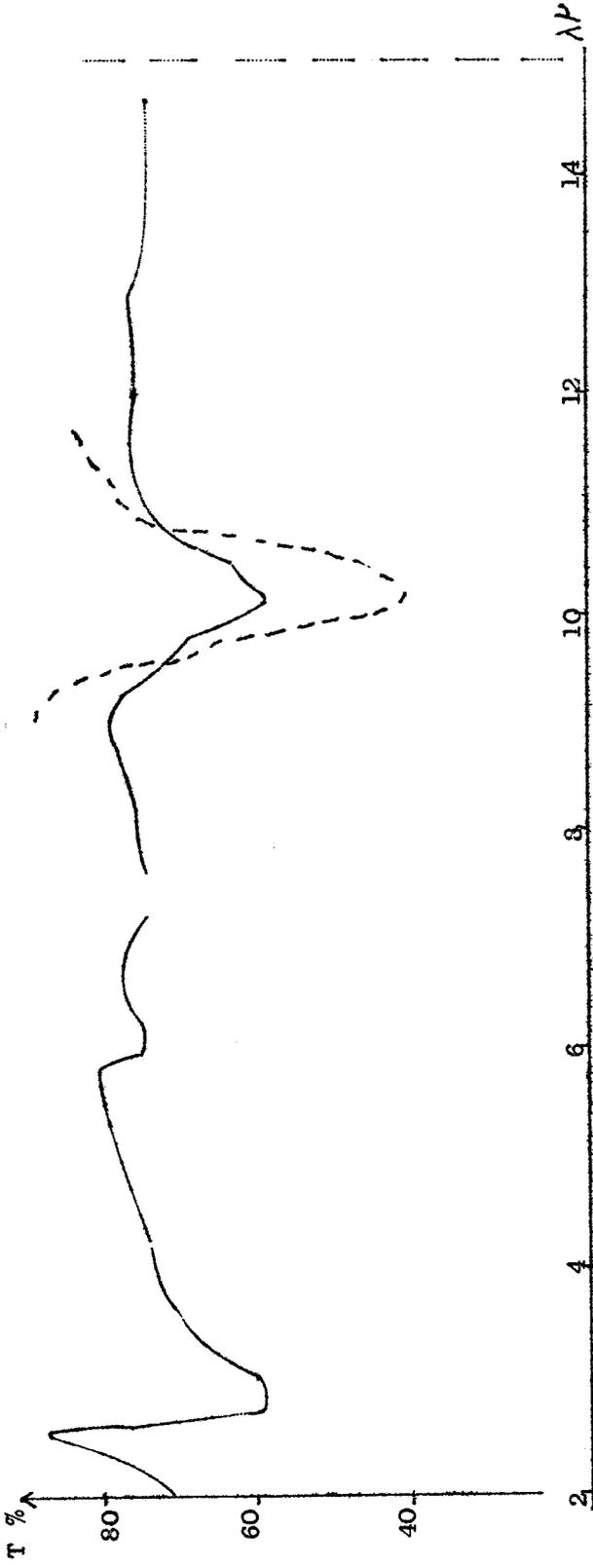
		P - Cl	P - O	P - S	kmdyne/cm	cm^{-1}
POCl_3	d.e	2,02	1,58		7,7	1118
	m.o	1,99	1,45		8,75	1190
PSCl_3	d.e	2,01		1,94	4,91	731
	m.o	2,02		1,85	4,95	734

Or l'expérience donne pour ces deux composés:

$$\begin{aligned} \nu_{\text{P}\rightarrow\text{O}} &= 1290\text{cm}^{-1} \\ \nu_{\text{P}\rightarrow\text{S}} &= 750\text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

Les résultats sont donc satisfaisants et GORE (24) qui a trouvé par ce calcul les fréquences respectives de 1172 et 725 cm^{-1} attribue à la liaison $\text{P}\rightarrow\text{S}$ une région de vibration comprise entre 500 et 750 cm^{-1} .





De même, on assigne généralement à la liaison P→O la région 1.100 - 1.300 cm⁻¹.

Deux autres substances présentent encore ces liaisons: ce sont l'anhydride phosphorique, de formule P₄O₁₀ et le pentasulfure de phosphore P₄S₁₀.

Ces deux molécules ont la même structure: 4 atomes de phosphore (situés au sommet d'un tétraèdre) sont reliés entre eux par 6 ponts d'oxygène (ou de soufre) et forment, en outre, chacun une liaison avec un atome "extérieur" d'oxygène (ou de soufre).

Nous avons donc là des liaisons P→O et P→S: si la première s'identifie pratiquement à une double liaison, il en est différemment pour la deuxième où la proportion d'électrons π par rapport aux électrons σ est moins grande.

Les distances respectives sont:

$$\begin{aligned} \text{P} \rightarrow \text{O} &= 1,39 \overset{\circ}{\text{Å}} & (\text{P}-\text{O} \text{ intérieur} &= 1,62 \overset{\circ}{\text{Å}}) \\ \text{P} \rightarrow \text{S} &= 1,94 \overset{\circ}{\text{Å}} & (\text{P}-\text{S} \text{ intérieur} &= 2,09 \overset{\circ}{\text{Å}}) \end{aligned}$$

Alors, en prenant N = 2, pour P→O il vient:

$$\begin{aligned} k &= 9,3 \text{ mdyne}/\overset{\circ}{\text{Å}} \\ \nu \text{ cm}^{-1} &= 1,226 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Or, l'expérience montre que l'anhydride phosphorique absorbe vers 1.280 cm⁻¹.

Pour P₄S₁₀, il faudrait prendre N inférieur à 2 (d'où $\nu_{\text{P} \rightarrow \text{S}} < 750 \text{ cm}^{-1}$). L'expérience nous a donné, dans la région intéressante 3 absorptions dont les plus importantes se situent à 690 et 533 cm⁻¹. (GORE (24) signale 690 et 530 cm⁻¹). L'une de ces fréquences pourrait donc bien correspondre à la vibration de la liaison P→S.

Remarque: La règle de BADGER, qui ne convient pas pour la liaison P→O, donne cependant pour la liaison P→S une valeur de 574 cm⁻¹.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX et ESSAI D'INTERPRETATION

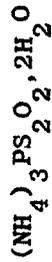
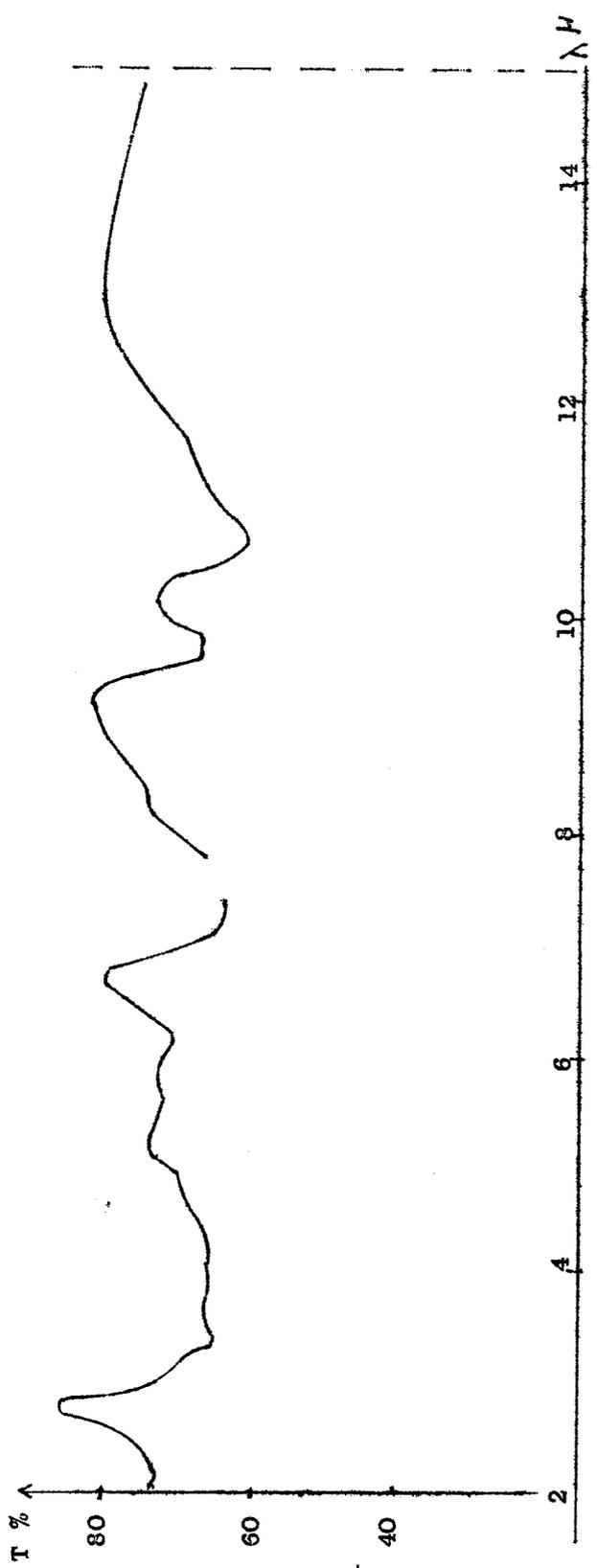
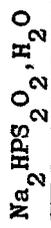
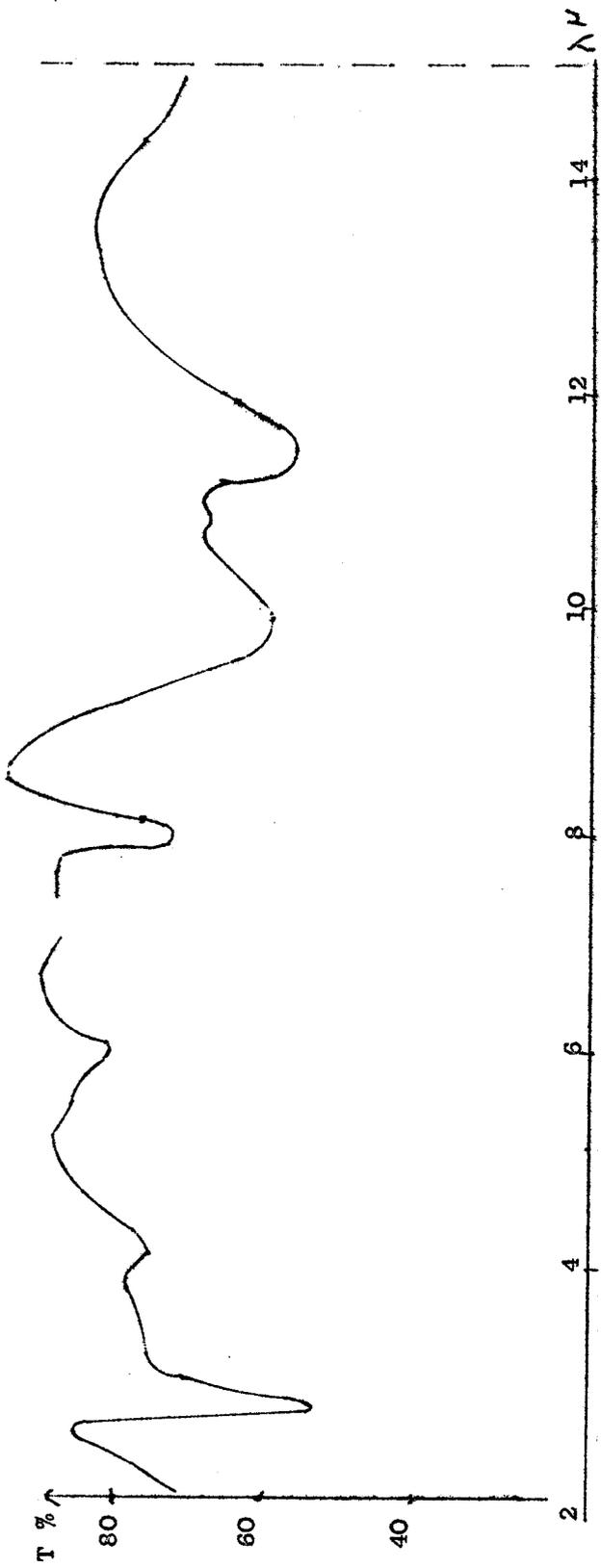
Nos expériences nous ont permis d'obtenir en particulier les spectres des quatre thioorthophosphates trisodiques, tant sous leur forme anhydre que sous leur forme hydratée. Dans le tableau ci-après sont rassemblées les principales fréquences relevées pour toutes les substances étudiées.

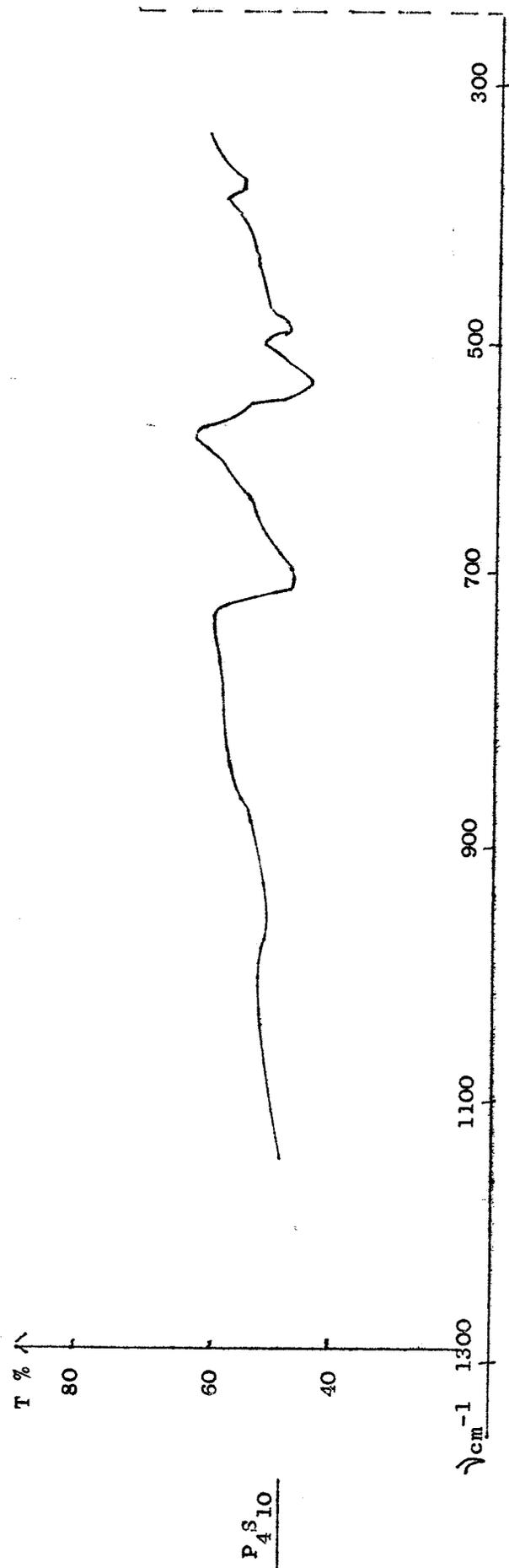
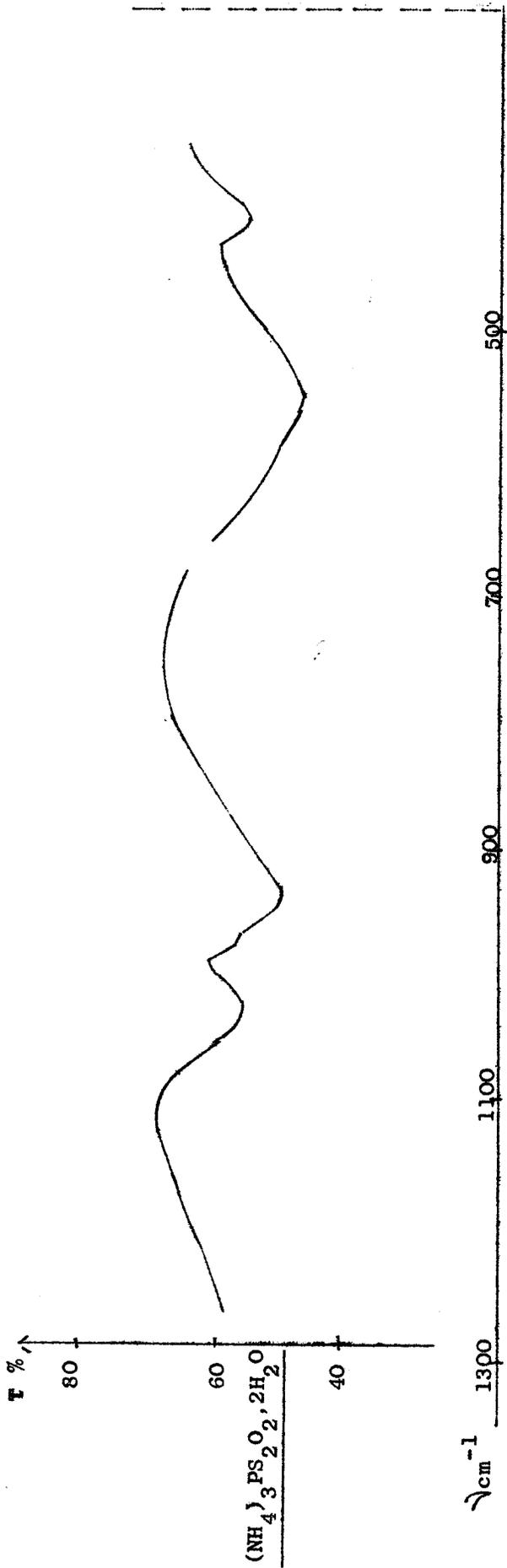
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{PSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{PS}_3\text{O} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_3\text{PS}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{HPS}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
3.230	3.300	3.340	3.530	3.480	3.000 - 2.400	3.520
2.450	2.210					2.340
1.670	1.640	1.620	1.640	1.620	1.670	1.670
1.470					1.370	1.230
1.000	1.035	1.052			1.034	1.000
	970	970	990		940	918
						868

PRISME NaCl

Na_3PO_4	Na_3PSO_3	$\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2$	$\text{Na}_3\text{PS}_3\text{O}$	Na_3PS_4	$(\text{NH}_4)_3\text{PS}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	P_4S_{10}
1.010	1.050	1.090	1.025		1.034	
875	935	980	970		940	
	590	625				690
561	552 tf	553	551	550	550	533
	505					493
	440 tf	432	470			
342	344		416		410	381

PRISME CsBr + NaCl DE 7,5 μ A 30 μ :





BUS
LILLE

La présence des molécules d'eau est particulièrement sensible de 2 à 7,5 μ , avec les deux bandes principales vers 3.300 cm^{-1} et 1.650 cm^{-1} , que l'on retrouve dans tous les hydrates. Par contre, au-delà, dans la région d'utilisation du prisme au bromure de césium, nous n'avons recueilli aucun renseignement sauf en ce qui concerne le thiosel d'ammonium, et il nous a fallu opérer sur les sels anhydres (obtenus tous par pompage sous vide en présence d'anhydride phosphorique).

Enfin, si de 2 à 15 μ , nous avons adopté une échelle linéaire en longueur d'onde (donnée par l'appareil), nous avons modifié cette représentation pour les spectres plus lointains, en portant, cette fois-ci, les nombres d'onde de façon régulière, ce qui a pour effet de contracter les courbes dans cette région intéressante.

Ainsi avons-nous tracé 2 catégories de courbes, la première intéressant les sels hydratés, la deuxième les sels anhydres (de 7,5 à 30 μ).

D'après les résultats obtenus, nous pouvons constater que les principales absorptions concernant les quatre thiosels trisodiques se divisent en 2 groupes bien distincts:

- autour de 1.000 cm^{-1} (10 μ)
- autour de 550 cm^{-1} (18,2 μ)

Comme le tétrathioorthophosphate trisodique ne présente aucune absorption vers 1.000 cm^{-1} , il est logique d'en déduire que les absorptions trouvées pour cette valeur sont dues à la présence de la liaison P—O, ce qui est reconnu depuis longtemps (25 - 27). D'ailleurs, cette valeur de 1.000 cm^{-1} représente la fréquence fondamentale de vibration de l'ion PO_4^{3-} , de symétrie tétraédrique (expérimentalement, nous avons trouvé 1010 cm^{-1}).

L'introduction d'un atome de soufre dans ce groupement va donc en détruire la symétrie, ce qui expliquerait le dédoublement de la bande caractéristique à 1050 cm^{-1} et 935 cm^{-1} dans Na_3PSO_3 (vibration de valence de PO_3 d'après STEGER (11)).

Dans $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2$ (1052 cm^{-1} et 970 cm^{-1}) ainsi que dans $(\text{NH}_4)_3\text{PS}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1034 et 940 cm^{-1}) nous trouvons encore cette bande dédoublée, mais l'intensité relative des deux pics a changé par rapport au cas du monothiophosphate. (Il est

difficile de parler ici de déformation de l'ion PO_4^{3-} car $PS_2O_2^{3-}$ est intermédiaire entre PO_4^{3-} et PS_4^{3-}).

Par contre, $Na_3PS_3O, 10H_2O$ (trithiosel) présente une bande unique à $990cm^{-1}$ (cette bande étant élargie dans le sel anhydre en 2 sommets à 1025 et $970cm^{-1}$) Cette absorption correspond certainement à l'unique liaison P-O restante, et n'a plus rien à voir avec l'ion PO_4^{3-} , car il faut considérer ici le groupement PS_3O^{3-} comme résultant du remplacement d'un soufre par un oxygène dans PS_4^{3-} . Nous pensons qu'il s'agit ici d'une liaison P-O et non P→O, qui devrait se situer à une valeur plus élevée du point de vue fréquence.

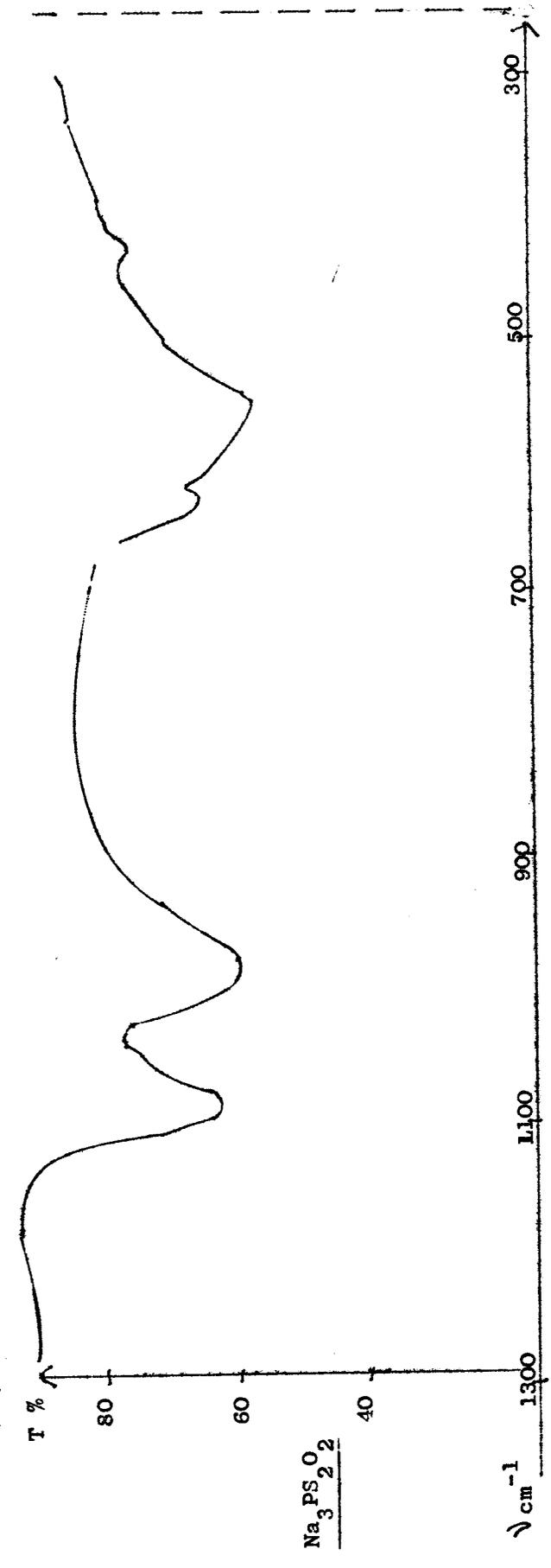
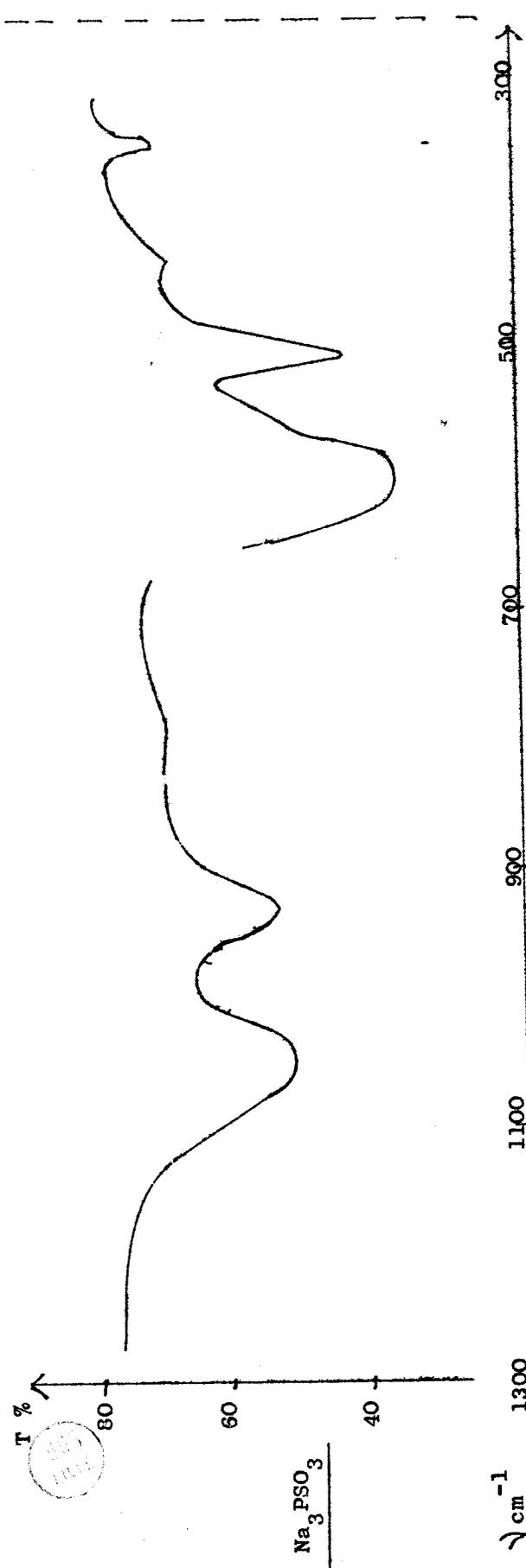
Enfin, Na_3PS_4 ne présente qu'une absorption dans la région examinée, sous forme d'une bande intense, assez étroite pour une valeur d'environ $550cm^{-1}$. Nous l'attribuons à la fréquence fondamentale caractéristique de vibration de l'ion PS_4^{3-} , qui aurait la même structure tétraédrique que l'ion PO_4^{3-} (dans P_4S_{10} il y aurait 4 tétraèdres de cette espèce)

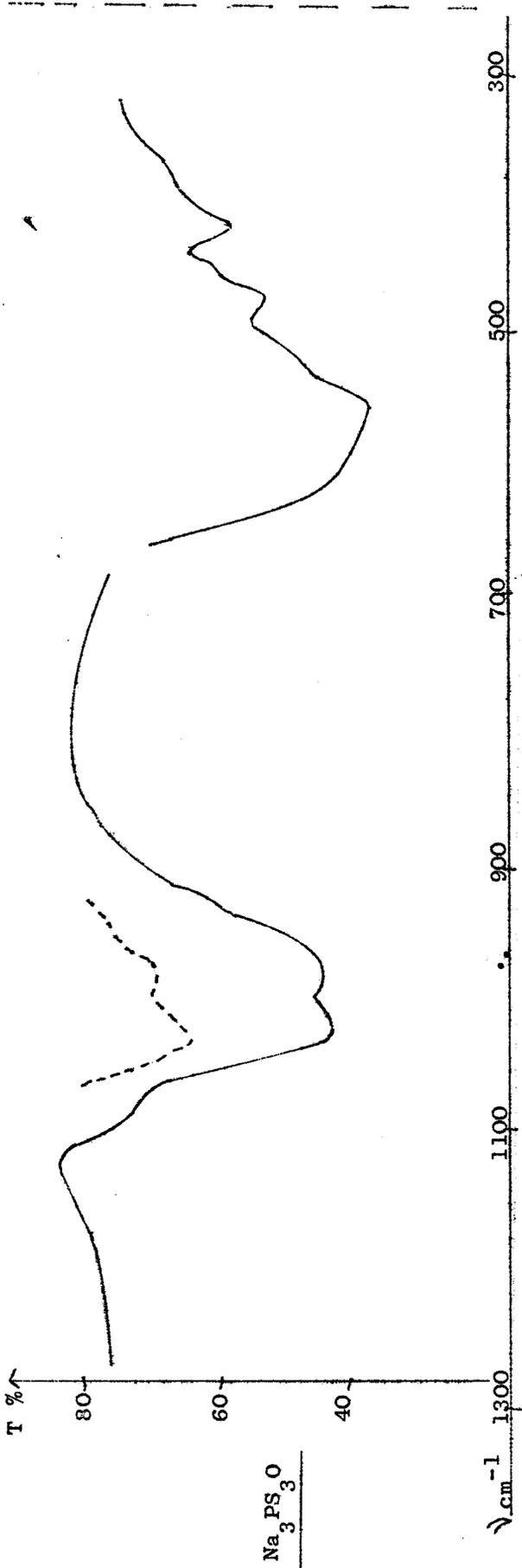
Il faut remarquer ici la faible valeur de cette fréquence par rapport à celles correspondant aux ions phosphate, sulfate, carbonate..... et qui est due au poids très élevé de cet ensemble ainsi certainement qu'aux forces de liaison assez lâches entre l'atome de phosphore et les atomes de soufre.

En tout état de cause, si la fréquence attribuée à la liaison P→O passe de $1290cm^{-1}$ dans $OPCl_3$ à $1.000cm^{-1}$ dans celle représentant la vibration d'ensemble de l'ion phosphate, celle attribuée à P→S passe donc de $750cm^{-1}$ dans $PSCl_3$ à $550cm^{-1}$ dans PS_4^{3-} , ce qui donne un écart du même ordre.

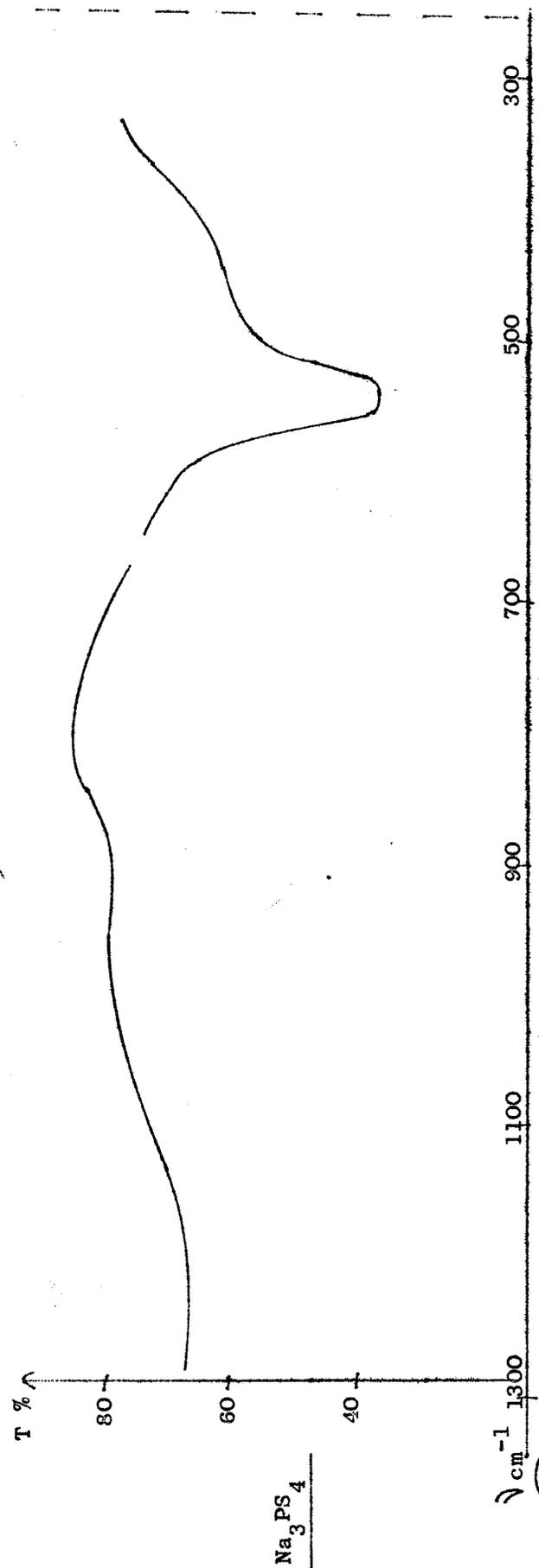
Par analogie avec la liaison P-O qui se manifeste vers $1.000cm^{-1}$, nous pouvons nous attendre à trouver la liaison P-S vers $550cm^{-1}$. Effectivement; les 3 premiers thioorthophosphates présentent des absorptions importantes dans cette région.

Mais nous rencontrons là un obstacle majeur à l'identification de la liaison P-S par simple comparaison des spectres: le phosphate trisodique Na_3PO_4 absorbe également pour cette valeur, avec une bande très importante à $561cm^{-1}$ (il s'agirait là d'une vibration de déformation de l'ion PO_4^{3-}) La superposition de ces deux fréquences caractéristiques (550 et 561) va donc produire les aspects observés entre 500 et $600cm^{-1}$ pour la série des orthothiophosphates.





$\text{Na}_3\text{PS}_3\text{O}$



Na_3PS_4

BUS
LILLE

Les deux bandes très importantes à 590 et 505 cm^{-1} que présente le spectre de $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ seraient imputables d'après STEGER (9) aux vibrations de déformation du groupement PO_3 ; il y aurait dédoublement de la bande à 561 cm^{-1} de l'orthophosphate d'une façon quelle que peu identique à ce qui se passait autour de 1.000 cm^{-1} .

Mais nous avons relevé entre ces deux fréquences une très petite absorption pour 552 cm^{-1} , non signalée par STEGER. Nous pensons que ceci peut avoir de l'importance, car c'est très exactement cette valeur que nous retrouvons dans la bande principale des autres thioorthophosphates trisodiques, ainsi que dans celle du dithioorthophosphate triammonique.

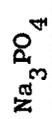
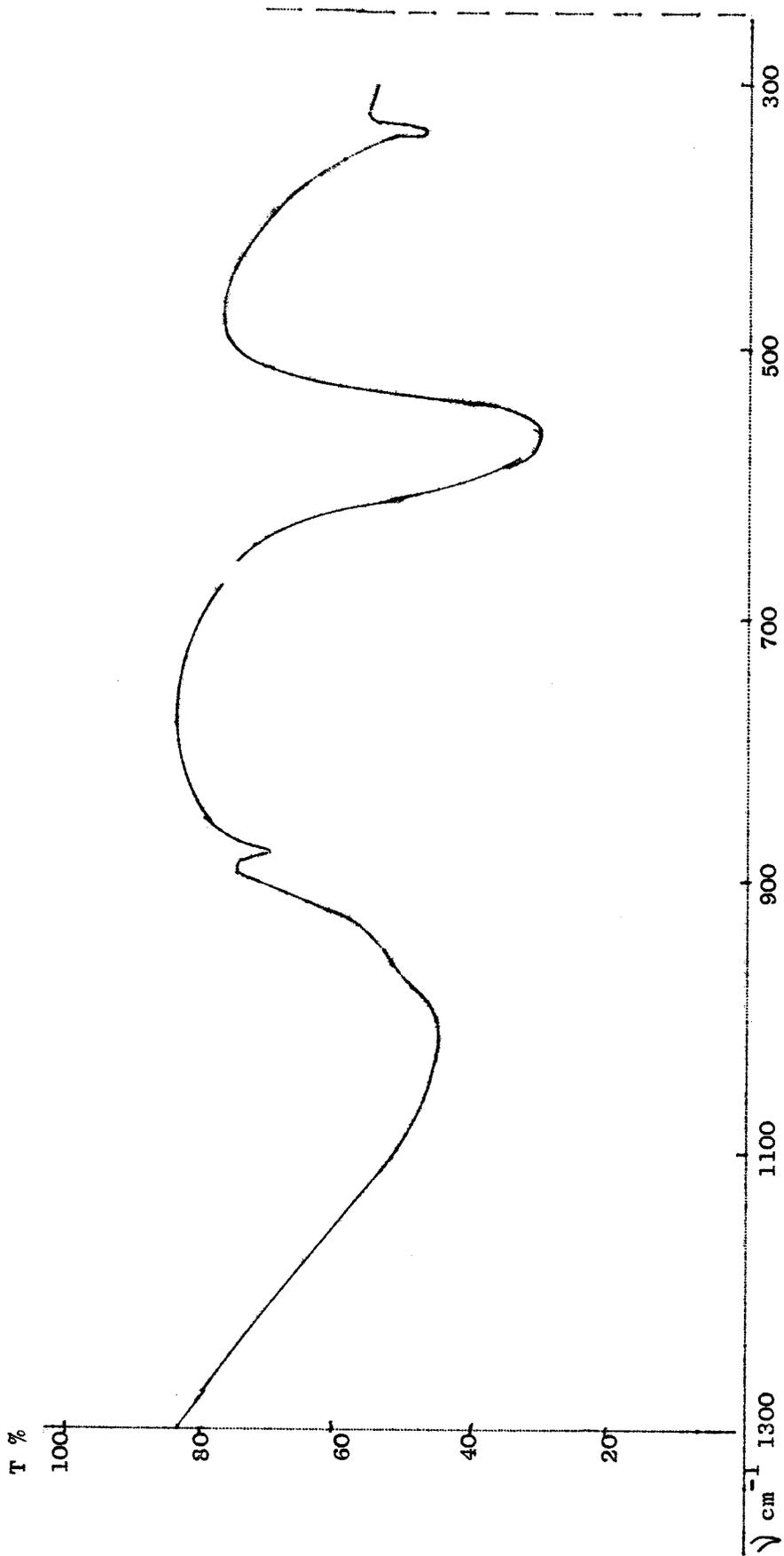
Alors l'absorption de faible intensité à 625 cm^{-1} dans le dithiosel de sodium pourrait être attribué à la présence de la liaison P - O que se manifesterait encore dans le trithiosel sous forme d'un élargissement dans cette région de la bande caractéristique.

Dans les thiophosphates oxygénés, nous relevons encore de faibles absorptions entre 400 et 450 cm^{-1} , en particulier la fréquence de 440 cm^{-1} attribuée par STEGER à la vibration de valence de la liaison P - S. En tout cas, dans $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$, nous avons trouvé cette absorption très faible, du même ordre que celle à 552 cm^{-1} (elle serait par contre intense, d'après les mêmes auteurs, dans l'effet Raman)

Par contre, toujours pour le même sel, il se manifeste un petit pic à 344 cm^{-1} , identique à celui relevé à 342 cm^{-1} pour Na_3PO_4 : il s'agit certainement encore d'une vibration liée à la présence du groupement PO_3 .

Ces quelques essais d'attribution de fréquence caractéristiques aux différentes liaisons montrent bien la complexité du problème.

Toutefois, en ce qui concerne la liaison P-S, dont nous pensons avoir trouvé au point de vue chimique l'existence dans les dithioorthophosphates, il nous paraît probable que sa fréquence caractéristique se situe autour de 550 cm^{-1}



1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

BU
LILLE

SPECTRES DE RAYONS X

- 1 - $\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
- 2 - $\text{Na}_3\text{PS}_3\text{O} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- 3 - S/P = 2,85
- 4 - S/P = 2,75
- 5 - S/P = 2,5
- 6 - S/P = 2,36
- 7 - $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
- 8 - $\text{Na}_3\text{PSO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- 9 - Na_3PO_4 chauffé à 750°
- 10- $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2$ Thermolyse sous azote à 750°
- 11- $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ chauffé à 750°
- 12- $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2$ Thermolyse sous oxygène à 750°
- 13- Na_2SO_4 chauffé à 750°
- 14- Al
- 15- $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2$
- 16- $\text{Na}_2\text{HPS}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 17- $(\text{NH}_4)_3\text{PS}_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_3\text{PS}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 18- $(\text{NH}_4)_3\text{PS}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



RESUME ET CONCLUSION

Ce travail se rapporte à l'étude des dithioorthophosphates de sodium et d'ammonium et du trithioorthophosphate trisodique: précisions sur leurs préparations, étude de leurs hydrates, décomposition thermique, oxydation en milieu alcalin. Les méthodes physico-chimiques: thermogravimétrie, analyse thermique différentielle, mesure des tensions de vapeur, ont permis de mettre en évidence l'évolution des réactions dont les phases sont identifiées par Rayons X. L'analyse chimique permet à tout moment de connaître le rapport S/P dans ces différentes phases et de suivre ainsi l'évolution des liaisons P - S. Dans une dernière partie, une étude par spectrographie infra-rouge dans la région de 2 à 30 μ a permis d'établir les spectres de tous les orthothiophosphates et de dégager un certain nombre de résultats qui permettent de localiser les fréquences caractéristiques de certaines liaisons ou groupements contenant les éléments P, S et O.

- Dithioorthophosphates de Sodium

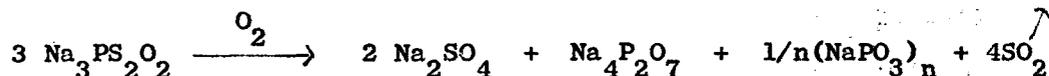
1) L'hydrolyse ménagée (lh. à 36°) d'un mélange de di et trithioorthophosphates de sodium obtenu par action de P_2S_5 sur une lessive de soude conduit, après cristallisation à froid, à l'hydrate $Na_3PS_2O_2 \cdot 11H_2O$. Sa déshydratation sous azote est complète dès 150°, mais il subit d'abord à 48° une fusion aqueuse et laisse voir à 58° un hydrate intermédiaire à $10 H_2O$, dont les mesures tensimétriques confirment la présence.

L'oxydation par l'iode en milieu alcalin de $Na_3PS_2O_2 \cdot 11H_2O$ montre un saut de potentiel intermédiaire avant la fin de la réaction, différenciant ainsi les deux soufres présents dans la molécule, l'un d'eux étant lié au phosphore par liaison semi-polaire.

2) Par dessiccation sous vide en présence d'anhydride phosphorique $Na_3PS_2O_2 \cdot 11H_2O$ donne le sel anhydre. Ce dernier, chauffé jusqu'à 750°, évolue différemment selon la nature de l'atmosphère.

- Sous azote, il y a décomposition lente, ne s'accompagnant d'aucune variation de poids, et le résidu manifeste aux Rayons X uniquement la présence de phosphate et de pyrophosphate de sodium, le soufre restant sous des formes que nous n'avons pu préciser.

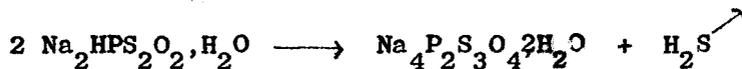
- Sous oxygène, par contre, il y a une brutale augmentation de poids vers 280° due à la combustion du soufre. L'analyse cristallographique montre en particulier la formation de pyrophosphate et de sulfate de sodium. La réaction répond globalement au schéma suivant:



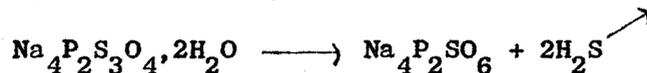
3) L'acidification ménagée de $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2, 11\text{H}_2\text{O}$ conduit à la formation d'un sel qui, desséché à 2 - 3° sous vide, répond à la formule $\text{Na}_2\text{HPS}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$. Ce dernier, par réhydratation, donne naissance au bihydrate $\text{Na}_2\text{HPS}_2\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

Soumis à une thermolyse sous azote, $\text{Na}_2\text{HPS}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ se décompose en 2 stades:

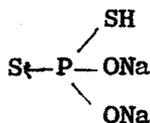
- de 72 à 137°, transformation en trithiopyrophosphate:



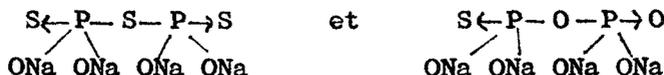
- puis, de 200 à 260°, hydrolyse interne en monothiopyrophosphate:



Le mécanisme de ces réactions nous a amenés à envisager pour le sel disodique la formule:



et pour les thiopyrophosphates les formules suivantes:



En conclusion, après une mise au point de la préparation du dithiosel à $11\text{H}_2\text{O}$, nous signalons l'existence de l'hydrate $\text{Na}_3\text{PS}_2\text{O}_2, 10\text{H}_2\text{O}$ et décelons la présence de deux composés nouveaux $\text{Na}_2\text{HPS}_2\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{HPS}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$.

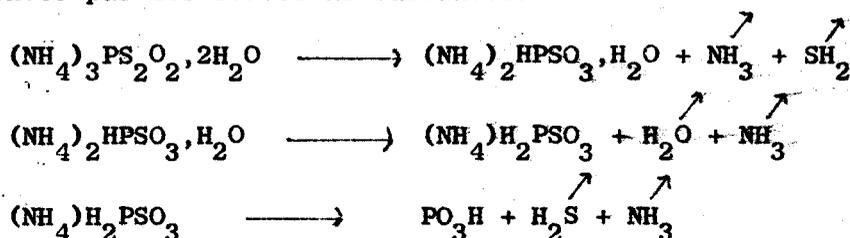
L'oxydation par l'iode et la dégradation par pyrolyse semblent bien montrer la présence d'une liaison P→S dans chaque molécule.

- Dithioorthophosphate d'ammonium

Le sel $(\text{NH}_4)_3\text{PS}_2\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ est préparé par hydrolyse lente (24h. à température ordinaire) d'un mélange de di et trithioorthophosphate d'ammonium, résultat de l'action ménagée de l'ammoniaque diluée sur le pentasulfure de phosphore.

Ce dihydrate perd spontanément une molécule d'ammoniac et conduit au sel diammonique $(\text{NH}_4)_2\text{HPS}_2\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, stable à l'air, mais qui perd 2 molécules d'eau avec passage intermédiaire par le monohydrate $(\text{NH}_4)_2\text{HPS}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$, mis en évidence par les tensions de vapeur.

Par pyrolyse sous azote, le sel triammonique $(\text{NH}_4)_3\text{PS}_2\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ conduit à l'acide métaphosphorique en trois étapes principales qui globalement peuvent se représenter par les réactions suivantes:



Nous donnons ainsi des précisions sur la préparation du sel triammonique et signalons l'existence des dithiosels diammoniques qui se présentent sous forme de mono et bihydrate: $(\text{NH}_4)_2\text{HPS}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPS}_2\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, comme pour les sels disodiques.

- Trithiophosphate trisodique

Le composé, de formule $\text{Na}_3\text{PS}_3\text{O}, 10\text{H}_2\text{O}$, est préparé par cristallisation fractionnée à partir de deux mélanges de thiophosphates: l'un, pauvre en soufre, est obtenu par action à froid de P_2S_5 sur une solution sodique, l'autre, plus riche, par action de P_2S_5 sur la même solution additionnée de sulfure de sodium.

Le produit isolé présente un spectre de rayons X caractéristique, différent de ceux du dithioorthophosphate et du tétrathioorthophosphate. L'étude cristallographique montre qu'il s'agit d'une maille orthorhombique dont les paramètres sont égaux à :

$$12,40 \text{ \AA} - 14,0 \text{ \AA} - 9,02 \text{ \AA}$$

avec 4 molécules par maille.

Ce trithiophosphate de sodium décahydraté et le dithioorthophosphate trisodique à $11 \text{ H}_2\text{O}$, en proportions moléculaires, donnent naissance à des cristaux mixtes.

- Etude infra - rouge

La préparation à l'état de grande pureté des thioorthophosphates précédents nous a permis de déterminer les spectres d'absorption infra-rouge de ces composés et de faire une étude comparative de la substitution de l'oxygène par le soufre dans les orthophosphates.

Appliquée à la formule de l'oscillateur harmonique, la règle de GORDY (donnant la constante de force) permet le calcul approximatif de certaines fréquences caractéristiques, telles que celles correspondantes aux vibrations des liaisons $\text{P} \rightarrow \text{O}$ et $\text{P} \rightarrow \text{S}$ présentes respectivement dans POCl_3 et P_4O_{10} d'une part, PSCl_3 et P_4S_{10} d'autre part. Nos valeurs calculées: 1.200 cm^{-1} environ dans le premier cas; 730 cm^{-1} dans le deuxième cas, sont en bon accord avec celles déjà trouvées.

En ce qui concerne les thioorthophosphates alcalins, l'expérience donne deux grandes catégories d'absorption:

- autour de 1.000 cm^{-1} (10μ)
- autour de 550 cm^{-1} ($18,2 \mu$)

Seules les différentes liaisons $\text{P} - \text{O}$ sont responsables des aspects observés vers 1.000 cm^{-1} , car le tétrathioorthophosphate, qui ne comporte pas d'oxygène, n'absorbe pas du tout dans cette région. La fréquence fondamentale de vibration de l'ion PO_4^{3-} étant justement égale à 1.000 cm^{-1} , les valeurs de 1.035 et 970 pour le monothio., 1.052 et 970 pour le dithio., 990 pour le trithio., représentent les diverses vibrations de valence des groupements PO_3 , PO_2 , PO .

La vibration à 990 cm^{-1} du trithioorthophosphate semble d'ailleurs se rapporter plus à une liaison $\text{P} - \text{O}$ qu'à une liaison $\text{P} \rightarrow \text{O}$, dont la fréquence devrait être plus élevée.

La fréquence fondamentale de vibration de l'ion PS_4^{3-} est beaucoup plus basse, puisque Na_3PS_4 ne présente qu'une absorption située à 550 cm^{-1} . Tous les autres thiophosphates absorbent dans cette région, en particulier le dithio. (553) et le trithio (551), la bande à 552 cm^{-1} du monothio. étant très faible.

Mais ces absorptions sont perturbées par des absorptions de déformation dues aux différents groupements contenant P et O: autour de 561 cm^{-1} , vibration de déformation de l'ion PO_4^{3-} , il se passe les mêmes phénomènes de dédoublement qu'autour de 1.000 cm^{-1} , vibration de valence.

L'identification des fréquences caractéristiques par simple comparaison des spectres est donc très délicate dans ces conditions.

Toutefois, il nous semble possible d'attribuer à la liaison P→S présente dans ces thiophosphates la fréquence de 550 cm^{-1} .

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages consultés:

J.R. VAN WAZER "Phosphorus and its compounds" 1958, Inters PublishersNW
P. PASCAL "Nouveau traité de Chimie Minérale X " 1956, Masson

- 1) WURTZ: Ann. Chim. Phys. 20, 473, (1847)
- 2) KUBIERSCHKY; J. Pracht. Chem. (2), 31, 93, (1885)
- 3) STOCK: Ber. 39, 1967, (1906)
- 4) KLEMENT: Z. Anorg. Chem. 253, 237, (1947)
- 5) G.TRIDOT, J.TUDO: Bull. Soc. Chim. Fr. 40, 1231, (1960)
- 6) J.TUDO: Thèse Docteur Univers. Lille (1959)
- 7) ELIAS: Acta Crist. 10, 600, (1957)
- 8) J.HIDAKA, J.FUJITA: Bull. Soc. Chem. Japan 32, 1317, (1959)
- 9) WEISS, SCHAFER: Naturwissenschaften 303, 19, (1960)
- 10) F.STEGER, U.SEENER: Z. Anorg. u. Allg. Chem. 303, 19, (1960)
- 11) STEGER , MARTIN: Z. Anorg. u. Allg. Chem. 308, 1, (1961)
- 12) MAIER, VAN WAZER: J. Am. Chem. Soc. 16, 3056, (1962)
- 13) GIATZEL: Z. Anorg. Chem. 4, 186, (1893)
- 14) ZINTL, BERTRAM: Z. Anorg. Allg. Chem. 245, 18, (1940)
- 15) P.NEOGI, N.C.GHOSH: J. Indian Chem. Soc. 6, 599, (1929)
- 16) GIATZEL: Z. Anorg. Allg. Chem. 44, 65, (1905)
- 17) THILO, SCHONE: Z. f; a. Chem. 259, 225, (1949)
- 18) PISTSCHIMUKA: J. Pracht. Chem. (2), 84, 746, (1911)
- 19) MICHAELIS: Ann. 164, 39, (1872)
- 20) MICHALSKI: Bull. Soc. Chim. 11, (1963)
- 21) COLTHUP: J. of Opt. Soc. of America 40, 397, (1950)
- 22) MILLER, WILKINS: Anal. Chem. 24, 1253, (1952)
- 23) CORBRIDGE, LOWE: J. Chem. Soc. 493, (1954)
- 24) GORE: Discussions Faraday Soc. 9, 138, (1950)

- 25) DAASH, SMITH: Anal. Chem. 23, 853, (1951)
26) Mc IVOR, GRANT, HUBLEY: Can. J. Chem. 34, 1611, (1956)
27) HOOGE, CHRISTEN: Rec. Trav. Chim. 77, 911, (1958)
28) ZINGARO: Anorg. Chem. 2, 192, (1963)
29) STEGER: Elektroch. 61, 1004, (1957)
30) BADGER: J. Chem. Phys. 2, 128, (1934)
31) GORDY: J. Chem. Phys. 14, 305, (1946)



089368304

