

50376
1966
120



50376
1966
120

T H E S E S

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE LILLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Bernard VANDORPE
Attaché de Recherches C.N.R.S.

PREMIERE THESE

Contribution à l'Etude de l'Anhydride
Sulfurique et de Quelques uns de ses
Dérivés Minéraux

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5 Novembre 1966 devant la Commission d'examen

M. TRIDOT	Président
M. HEUBEL	
M. LEBRUN	Examineurs
M. DELHAYE	

FACULTE DES SCIENCES DE LILLE

Doyens Honoraires : MM. LEFEBVRE, PRUVOST, PARREAU

Professeurs honoraires : MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU,
CHAPELLON, CHAUDRON, CORDONNIER,
DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE FLEURY,
P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF,
LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET,
A. MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL,
PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE,
WIEMAN, ZAMANSKY.

Doyen : TILLIEU, Professeur de Physique

Assesseurs : M. DURCHON, Professeur de Zoologie
M. HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale

Professeurs : MM. BACCHUS, Astronomie Calcul Numérique
BECART, Physique
BERKER, Mécanique des Fluides
BLOCH, Psychophysologie
BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico-Chimie
Industrielles
BONTE, Géologie Appliquée
BOUISSET, Physiologie animale
BOURIQUET, Botanique
CELET, Géologie
CORSIN, Paléobotanique
DECUYPER, Mathématiques
DEDECKER, Mathématiques
DEFRETIN, Biologie marine
DEHORS, Physique Industrielle
DELATRRE, Géologie
DELEAU, Géologie
DELHAYE, Chimie Minérale
DESCOMBRES, Calcul différentiel et intégral
GABILLARD, Radioélectricité
GERMAIN, Chimie Générale et Chimie Organique
GLACET, Chimie
GONTIER, Mécaniques des Fluides
HEIM de BALSAC, Zoologie
HOCQUETTE, Botanique Générale et Appliquée
LEBEGUE, Botanique
Mme LEBEGUE, Botanique

MM. LEBRUN, Radioélectricité
 Mlle LENOBLE, Physique
 MM. LIEBAERT, Radioélectricité
 LINDER, Botanique
 LUCQUIN, Chimie
 MARION, Chimie
 Mlle MARQUET, Mathématiques
 MM. MARTINOT LAGARDE, Mécanique des Fluides
 MAUREL, Chimie
 MENNESSIER, Géologie
 MONTREUIL, Chimie Biologie
 PEREZ, Physique
 PHAM MAU QUAN, Mécanique Générale
 POITOU, Algèbre Supérieure
 POUZET, Mathématiques
 PROUVOST, Géologie
 ROUELLE, Physique et Electricité Industrielles
 SAVARD, Chimie Générale
 SCHALLER, Zoologie
 SCHILTZ, Physique
 Mme SCHWARTZ, Mathématiques
 MM. TRIDOT, Chimie Minérale Appliquée
 VIVIER, Zoologie
 WATERLOT, Géologie et Minéralogie
 WERTHEIMER, Physique

Maîtres de Conférences :

MM. ANDRE, Zoologie
 BEAUFILS, Chimie Générale et Organique
 BLANCHARD, Chimie de la Houille
 BOILLET, Physique générale
 BOUGHON, Mathématiques
 BUI TRONG LIEU, Mathématiques
 CHASTRETTE, Chimie Générale
 COMBET, Mathématiques
 CONSTANT, Physique
 DANZE, Géologie
 DEVRAINNE, Chimie Minérale
 Mme DRAN, Chimie de la Houille
 MM. FOURNET, Physique
 GAVORET, Physique Théorique
 HERZ, Mathématiques
 HUARD DE LA MARRE, Calcul Numérique
 LACOMBE, Mathématiques

MAES, Physique
MONTARIOL, Chimie
MORIAMEZ, Physique
MOUVIER, Chimie
NGUYEN PHONG CHAU, Physique
PANET, Physique et Electricité Industrielles
POUZET, Mathématiques
RAUZY, Mathématiques
SAASA, Physique
SEGARD, Chimie Biologie
TUDO, Chimie Minérale
VAILLANT, Calcul des Probabilités
VAZART, Botanique
VIDAL, Physique Industrielle

Conseiller d'Administration Universitaire : M. LEGROS

Attaché Principal : M. FACON

Attachés d'Administration : MM. COLLIGNON, JANS, LEROY

A Mon Maître

Monsieur Joseph HEUBEL

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

A Ma Femme

A Ma Famille

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Lille, sous la direction de Monsieur HEUBEL.

Je tiens à marquer ma profonde gratitude à mon Maître qui a inspiré ce travail, l'a dirigé avec une bienveillante attention et n'a cessé de me prodiguer ses encouragements et conseils durant ces années de recherches.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma vive reconnaissance à Monsieur le Professeur LEBRUN. Ses précieux conseils et le travail en commun avec son équipe de Recherches m'ont permis de mener à bien une partie de ce travail.

Monsieur le Professeur DELHAYE m'a fait largement profiter de son expérience, qu'il en soit vivement remercié.

Monsieur le Professeur TRIDOT, mon parrain au Centre National de la Recherche Scientifique, a suivi avec beaucoup d'intérêt mon travail. Je lui exprime ma profonde gratitude.

Je remercie le Centre National de la Recherche Scientifique d'avoir soutenu mes efforts en m'attribuant une allocation d'Attaché de recherches.

Je ne saurais oublier les chercheurs et techniciens du Laboratoire qui trouveront ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux.

INTRODUCTION

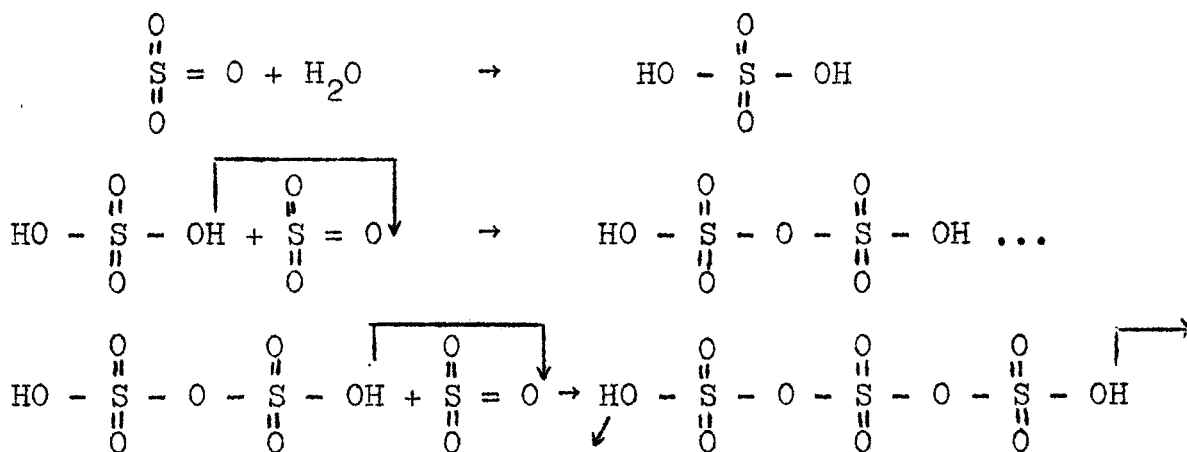
Bien que l'anhydride sulfurique soit connu depuis fort longtemps, ses propriétés sont encore assez mal définies. Selon l'origine du produit - distillation d'Oléum ou synthèse - on peut relever (1) quelques différences. Ceci se traduit aussi dans la nomenclature, la même dénomination servant à désigner des variétés différentes suivant les auteurs ou les époques. Aux trois formes principales α β γ , il convient d'ajouter une variété vitreuse. Nous donnons dans le tableau ci-dessous quelques caractéristiques essentielles admises par tous les auteurs :

Désignation	ancienne	α	β	γ
	actuelle	γ	β	α
		liquide ou "forme glace"	"forme aniante à bas point de fusion"	"forme aniante à haut point de fusion"
		Equilibre monomère=trimère	Aiguilles chaînes linéaires	Réseau chaînes ra- nifiées.
TF	17°(16,8°)	bas point de	fusion (30 -	haut point
TE	45°(44,8°)	40°) si po- lymérisation non avancée.		fusion > 80°

Variété vitreuse ou gélatineuse, obtenue en chauffant SO_3^β vers 30 - 40° (début de ramification des chaînes ?)

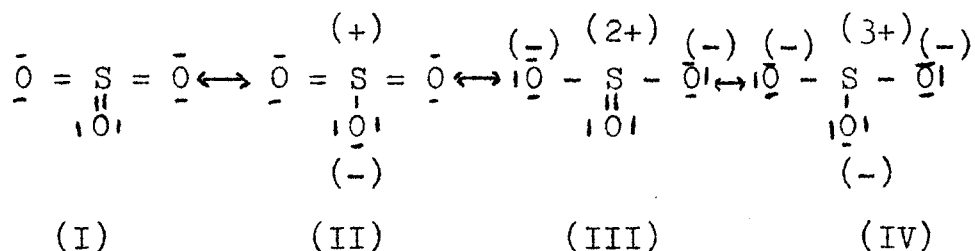
L'étude des propriétés de SO_3 est compliquée par le fait qu'il est extrêmement corrosif. En très peu de temps les graisses usuelles silicones ou fluorées, sont attaquées. Les robinets et rodages se grippent facilement, ce qui nécessite de fréquents démontages et nettoyages de l'appareillage. Les produits d'attaque des graisses, généralement assez fluides, risquent de polluer le produit. Il faut éviter le plus possible les robinets. Les joints de rodages en téflon sont légèrement attaqués à la longue. Ils ne sont guère étanches que pendant une, ou au plus, deux manipulations. Le téflon en râpures abandonné pendant plusieurs mois dans SO_3 liquide finit par se dissoudre et le verre pyrex, après plusieurs utilisations, se soude moins bien.

Une autre grosse difficulté provient de l'action de traces d'eau sur SO_3 . Par un processus complexe d'hydratation et de polymérisation, l'humidité, jouant le rôle de catalyseur (2), entraîne la prise en masse du produit. On admet le processus suivant :



Le degré de polymérisation s'accroissant, le produit, initialement liquide, se solidifie. D'après Grau et Roth (3) 0,225 mg d'eau suffisent à entraîner la polymérisation à l'état solide d'un kilogramme d'anhydride sulfurique.

Notons qu'une explication de la tendance à la polymérisation présentée par SO_3 pourrait être recherchée dans l'existence des différentes formes mésomériques de SO_3 nononère (4) (5).



Mais en fait la présence d'eau est indispensable pour provoquer la prise en masse et, par conséquent, la seule variété de SO_3 rigoureusement pure est celle qui fond à $16,8^\circ$.

Si la fabrication de SO_3 liquide à température ordinaire est devenue courante après les nombreux travaux sur les stabilisants - nous avons relevé plus de cent références dont nous avons retenu (6) (7) (8) et (9) - l'obtention de SO_3 liquide stable sans addition est une opération délicate en raison de la difficulté d'opérer en milieu parfaitement anhydre.

La méthode que nous avons retenue est celle mise au point par J. Bernard (10). L'addition d'oléum à P_2O_5 suivie d'une distillation nous donne un produit déjà purifié. Sa

fixation sur P_2O_5 puis la décomposition thermique permet d'obtenir l'anhydride sulfurique exempt d'eau, qui reste parfaitement limpide dans le temps. La méthode est rappelée brièvement au chapitre I qui décrit aussi les divers types de réacteurs utilisés.

Elle nous a servi tout au long de cette étude qui comprend deux grandes parties :

- L'étude de la structure de SO_3 .
- L'étude de quelques caractères chimiques en particulier des réactions de SO_3 avec les oxydes et oxychlorures d'azote.

L'étude de la structure est basée sur la spectroscopie Raman et des mesures de permittivité.

Après un chapitre sur l'appareillage et les techniques, nous présentons, au chapitre II, une étude à haute résolution du spectre Raman de l'anhydride sulfurique liquide que nous comparons aux données bibliographiques. Les compléments que nous apportons ne confirment pas toutes les conclusions des travaux antérieurs. Ces premiers résultats ont été complétés par des mesures de permittivité et de conductivité sur le produit pur ou souillé de traces d'eau. Celles-ci confirment l'influence importante de l'eau sur la structure de SO_3 , et font l'objet du chapitre III.

Une méthode de préparation de l'anhydride nitrique très pur ayant été mise au point au Laboratoire (11) il nous a paru intéressant de commencer l'étude des propriétés chimiques de SO_3 par ses réactions avec N_2O_5 , dont l'investigation a été entreprise pour la première fois en l'absence de tout solvant.

Il nous a été possible de retrouver ainsi par synthèse directe le tétra et trisulfate de nitryle et par une méthode indirecte le disulfate. Ces réactions ont été étendues aux différents oxydes et oxychlorures d'azote. Les résultats obtenus sont consignés au chapitre IV. Les polysulfates de nitryle nous ont permis, grâce à leur réactivité vis-à-vis des anidosulfonates, d'isoler différents polysulfates de la famille du sodium ainsi que le disulfate de baryum que nous avons aussi obtenu par synthèse directe. Cette méthode basée sur la réactivité du groupement NH_2 de l'anidosulfonate vis à vis de NO_2^+ (et NO^+) est susceptible d'être généralisée. L'identification et l'étude des polysulfates de Na et du pyrosulfate de Ba se trouvent décrites dans le cinquième chapitre, dont le § final indique quelques extensions possibles de ce travail.

Remarque : Par "polysulfate" nous désignons un composé, qui en utilisant l'écriture dualistique, peut être mis sous la forme SO_4X_2 , y SO_3 sans que cela implique pour le moment, une prise de position sur la structure réelle du composé. Dans la bibliographie la désignation de polysulfate s'applique aussi à des composés du type SO_4X_2 y SO_4H_2 .

Chapitre I

APPAREILLAGE ET TECHNIQUE

A. - PREPARATION DE L'ANHYDRIDE SULFURIQUE LIQUIDE .

Méthode de J. Bernard.

Nous nous contenterons de rappeler brièvement les différentes phases de la préparation de SO_3 anhydre liquide, basée sur l'action de SO_3 avec P_2O_5 . Pour plus de détails, on se reportera au mémoire original (10).

L'Oléum introduit goutte à goutte dans un ballon contenant de l'anhydride phosphorique R.P. pour analyses est distillé une première fois et condensé dans un piège à 0° . Une deuxième distillation le conduit sur une colonne inclinée, remplie de P_2O_5 RP. SO_3 se fixe partiellement, la fraction non retenue est entraînée par l'azote jusqu'à un absorbeur à orthodichlorobenzène en queue de montage. Dans ces conditions, il n'y a pas de condensation de SO_3 dans le reste de l'appareil. On chauffe ensuite la colonne inclinée. SO_3 , libéré de sa combinaison avec P_2O_5 , coule liquide. Une dernière distillation l'anène dans le réacteur ou dans des ampoules de stockage.

Toutes les opérations se font sous courant d'azote préalablement séché par passage dans des barboteurs à SO_4H_2 et passage à travers des colonnes à P_2O_5 .

La préparation dans l'ensemble est aisée. Il convient cependant de noter quelques difficultés et inconvénients d'ordre pratique :

- Lors de la première distillation, un courant d'azote trop rapide ou un chauffage trop fort entraîne le SO_3 jusqu'à la colonne inclinée.

- Pendant la dernière distillation surtout, une partie importante du produit est entraînée jusqu'à l'absorbeur à orthodichlorobenzène et perdue.

- Pour pouvoir sceller le réacteur ou les ampoules de stockage, il est nécessaire d'ouvrir un robinet de garde sur l'atmosphère, d'où risques de pollution par l'humidité et la graisse du robinet.

Pour pallier à ces inconvénients et obtenir plus de souplesse dans la manipulation, nous avons modifié légèrement l'appareil dont la version définitive est représentée par le schéma I.1.

Quatre réfrigérants ont été ajoutés (a,b,c,d). Les deux premiers permettent de bloquer SO_3 lors de la première distillation, plus efficacement qu'un bain à 0° autour du piège. Ceci élimine le premier inconvénient signalé. Les deux autres réfrigérants, situés de part et d'autre de la branche où SO_3 est recueilli, abaissent la température du gaz et de ce fait, diminuent les pertes et augmentent le rendement. Il faut cependant éviter une réfrigération trop énergique, qui aurait pour effet d'entraîner la cristallisation de SO_3 .

Pour les deux dernières distillations nous utilisons comme moyen de chauffage un courant d'air chaud, qui permet de chauffer préférentiellement la surface du liquide, diminuant les risques de surpression brutale.

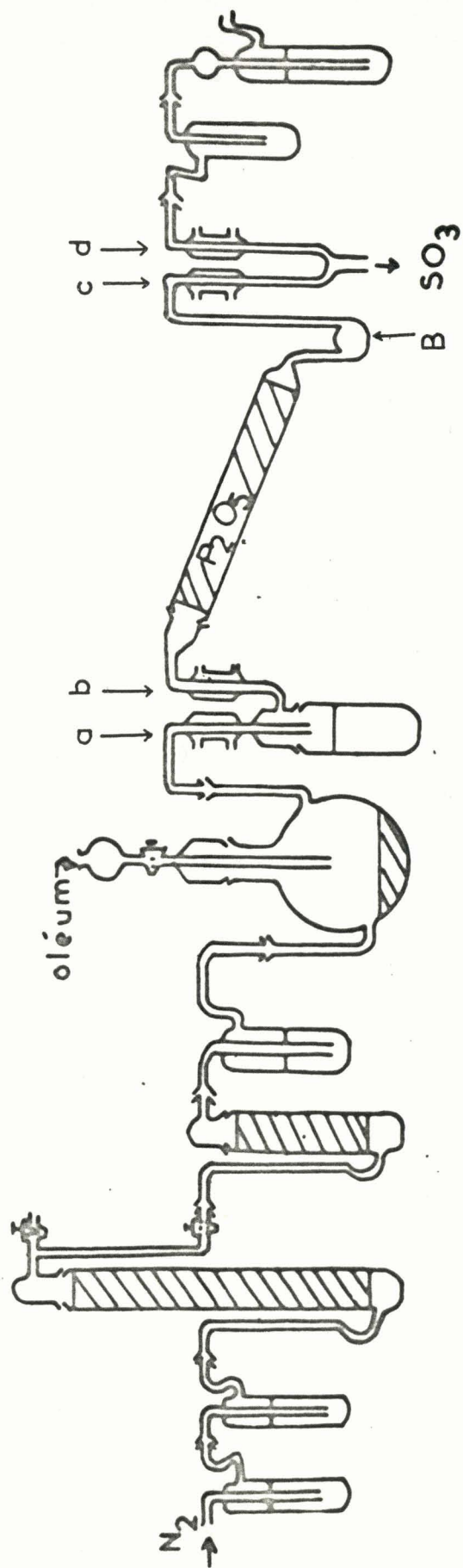


Schéma I.1. Préparation de l'anhydride sulfurique

Pour sceller le réacteur ou les ampoules après remplissage, nous préférons, à la technique de Bernard, le mode opératoire suivant :

Entre l'utilisation et l'absorbeur à orthodichlorobenzène, l'introduction d'un piège de garde nous permet de sceller les ampoules sans ouvrir l'appareil sur l'atmosphère. En effet, après arrêt du courant, d'azote et de la réfrigération, le chauffage du volume mort constitué par le piège de garde dilate les gaz. Au refroidissement il se crée une dépression marquée par la remontée de l'orthodichlorobenzène jusqu'à la boule de garde. On peut alors sceller très facilement les ampoules.

D'autre part nous avons volontairement supprimé le rodage situé, dans le montage de J. Bernard, à la sortie de la colonne inclinée. Ceci évite la présence de graisse à ce stade de la préparation. Nous avons intercalé à cet endroit un petit ballon B destiné à faciliter la dernière distillation. Son rôle principal est de bloquer les traces de P_2O_5 sublimé pouvant provenir du chauffage de la colonne inclinée. La température indiquée ($200 - 250^\circ$) est à notre avis trop élevée d'une cinquantaine de degrés. Le chauffage du petit ballon doit être très doux (40° environ) de façon à ne pas entraîner ces impuretés lors de la dernière distillation. Celle-ci est absolument nécessaire. Il ne faut pas en effet oublier le rôle stabilisateur de ces substances et de leurs dérivés (8) (12) (13) (14) (15) (16). Leur présence, même à l'état de traces, dans le produit final enlèverait en effet tout intérêt à cette méthode de préparation. Les dosages de Phosphore (sous forme de phosphate ammoniacal magnésien) en révèlent des traces dans le ballon B; celles-ci sont éliminées par la dernière distillation.

Avec ces modifications, l'opération globale gagne en souplesse et peut se dérouler partiellement sans surveillance. Elle nécessite cependant un certain "doigté" pour se dérouler dans les meilleures conditions. L'inconvénient majeur est qu'elle est discontinue, ce qui entraîne forcément le démon-tage, le nettoyage et le séchage de l'appareil, après chaque préparation ; en effet, si théoriquement le P_2O_5 en large excès peut servir à plusieurs préparations, on constate après une opération que la masse solide du ballon durcit et réagit difficilement avec l'Oléum.

On améliore les résultats en distillant directement l'Oléum sur une colonne inclinée à P_2O_5 puis en reprenant le SO_3 résultant de la décomposition thermique sur une deuxième colonne. Mais on ne peut dépasser trois préparations successives, en raison du "vieillissement" des colonnes : durcissement et contraction du solide. Rappelons enfin que le ruissellement de SO_3 le long des parois du réacteur ou des ampoules de stockage avec élimination de la fraction de tête constitue une dernière précaution que nous avons toujours observée.

L'anhydride sulfurique ainsi obtenu est limpide, très mobile et reste liquide dans le temps. La cristallisation du produit est réversible, ce qui constitue un critère de pureté très sûr.

B. - MANIPULATIONS AVEC SO_3 LIQUIDE -

Deux solutions s'offraient pour réaliser les manipulations avec SO_3 liquide.

- Soit recueillir SO_3 dans des ampoules scellées, les ouvrir et manipuler dans une enceinte rigoureusement sèche.

- Soit préparer et faire réagir SO_3 dans le même appareil en atmosphère constamment contrôlée. Nous avons préféré cette deuxième solution plus facile à mettre en oeuvre, bien que l'appareillage doive être adapté à chaque cas. La nécessité de conduire la réaction en l'absence rigoureuse d'humidité implique les précautions suivantes :

- Le réacteur doit être muni dans sa partie inférieure d'un étranglement et d'une ampoule pour permettre de rincer les parois avec la fraction de tête qui est ensuite éliminée.

- Le dispositif d'introduction du deuxième réactif solide, liquide ou gaz doit être en place, protégé par un courant de gaz sec dès le début de la manipulation.

- La purification éventuelle du produit doit se faire dans l'appareil même.

Ce n'est qu'après réaction et purification que le réacteur est scellé puis ouvert en boîte sèche. Au début nous avons récupéré le produit en brisant le réacteur. Par la suite nous avons utilisé un rodage avec joint Téflon, celui-ci n'étant jamais en contact avec le liquide, ce qui évite toute pollution. Le rodage permet d'ouvrir le réacteur comme un flacon.

Il faut signaler cependant que l'étanchéité du joint n'est parfaite qu'au premier usage.

Les divers types de réacteurs utilisés sont représentés par le schéma I.2.

Voici les détails importants concernant chacun d'entre eux.

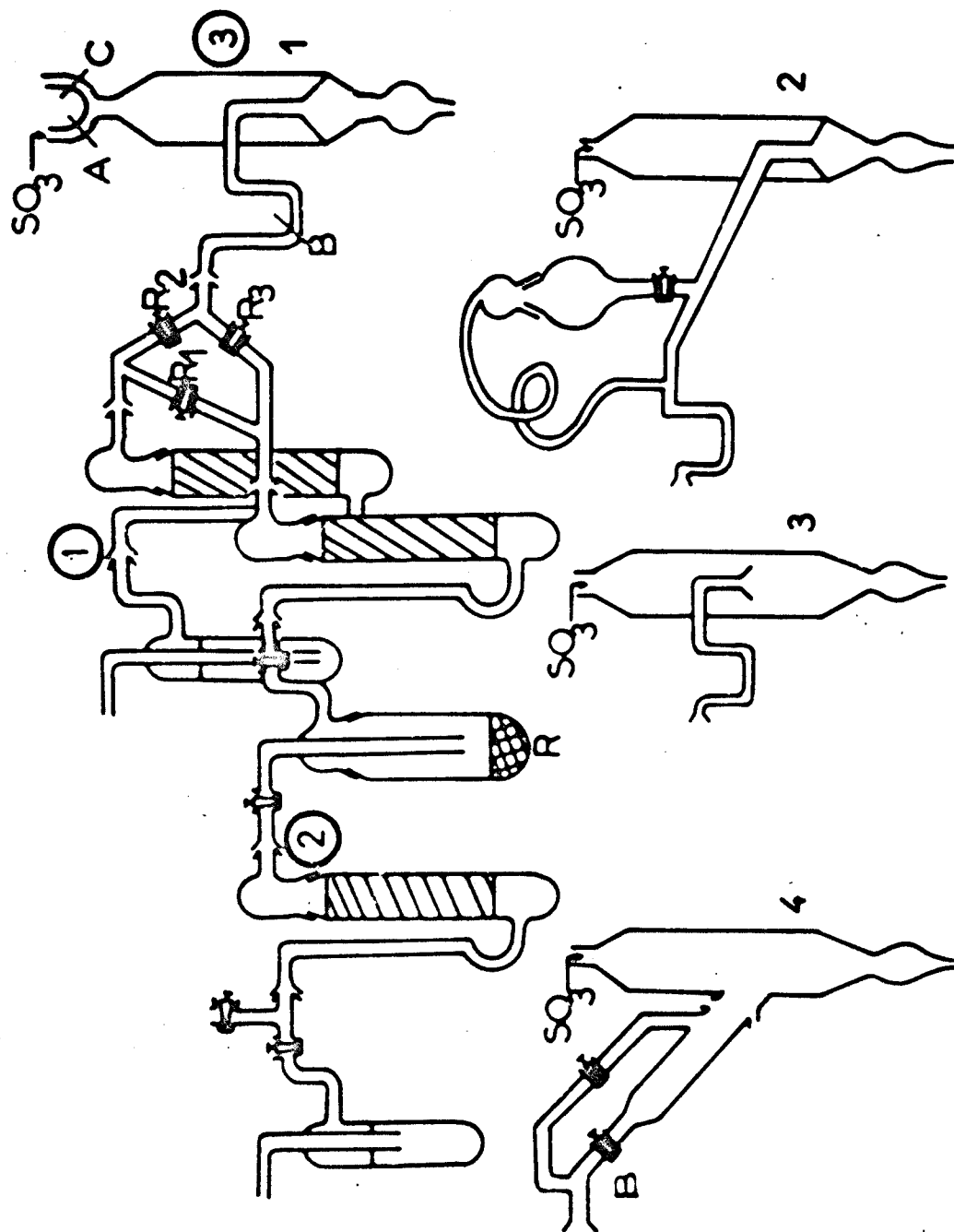


Schéma I.2. Types de réacteurs

- Réaction d'un gaz avec SO_3 liquide -

Par gaz nous désignons toute substance volatile à température ordinaire, soit que sa température d'ébullition est inférieure à l'ambiante, soit qu'en raison d'une tension de vapeur notable, elle est susceptible d'être entraînée par un courant d'azote sec.

On utilise le réacteur de type 1. La base de la tubulure interne est ajustée le plus près possible des parois extérieures. Lorsque la réaction produit un solide, ce dispositif permet de le fondre facilement en chauffant si nécessaire à la veilleuse ou de briser une croûte par variation brusque de pression.

Dans la pratique on opère comme suit :

- Séchage de l'appareil, établissement du courant d'azote sec passant de (1) vers (3) en passant par R_2 , R_1 et R_3 étant fermés.
- Préparation de SO_3 .
- Distillation de SO_3 avec rinçage préalable du réacteur.
- Purification éventuelle du réactif R (N_2O_5) par passage d'azote de (1) en (2) grâce au robinet de court circuit R_1 , toute la partie droite restant sous azote.
- Coupure au chalumeau en A.
- Fermeture de R_1 et R_2 , ouverture de R_3 avec passage du courant d'azote de (2) en (3).

Le réactif est chauffé à température convenable pour permettre son entraînement par l'azote jusqu'au réacteur. L'azote sert aussi au brassage dans le réacteur.

- Chauffage du produit obtenu par un four pour éliminer le réactif en excès.

- Coupures au chalumeau en B et en C. Le réacteur est ainsi isolé de l'extérieur.

- Ouverture en boîte sèche. Le produit est extrait, broyé au mortier et placé dans un récipient fermé.

Avec ce système nous avons étudié l'action sur SO_3 liquide de différents produits : HCl , N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 , NOCl et NO_2Cl .

- Réaction d'un liquide avec SO_3 liquide -

Si le liquide est facilement distillable, on peut l'introduire dans le réacteur après le rinçage par SO_3 . On fait arriver ensuite SO_3 . Dans ce cas le réacteur de type 1 convient.

On peut dans les autres cas, utiliser le type 2 (Schéma I.2.) . Le liquide desséché est introduit dans l'ampoule. La pression nécessaire à l'écoulement étant assurée par la tubulure supérieure, on l'introduit goutte à goutte dans le réacteur. Le courant d'azote sert aussi à agiter le liquide.

Ce système peut en particulier être employé dans le cas d'utilisation de solvant. Notons qu'il est alors plus simple de condenser SO_3 en premier lieu, ce qui permet d'en évaluer la quantité.

Des essais ont été faits sur NO_2Cl et NOCl liquides à basse température, sur SO_2Cl_2 et POCl_3 .

- Réaction d'un solide avec SO_3 liquide -

A) Solide facilement sublinable :

On utilise le réacteur du type 3 (schéma I.2). S'il est nécessaire de le refroidir pour condenser le produit, il faut ensuite le laisser revenir à température ambiante avant d'introduire SO_3 .

En présence de SO_3 , il faut éviter d'abaisser la température en-dessous de sa température de fusion.

Ce type de réacteur a été utilisé dans le cas de la réaction de N_2O_5 solide avec SO_3 liquide.

B) Solide non sublinable :

On utilise le réacteur du type 4 (schéma I.2). Le solide sec, broyé le plus finement possible est placé dans l'appareil au début des opérations de préparation de SO_3 . Un courant d'azote sec, passant par la tubulure extérieure le protège des vapeurs du SO_3 . Cependant, en raison du diamètre du tube d'arrivée du solide, cette protection n'est pas suffisante pour éviter complètement l'action des vapeurs de SO_3 sur le solide avant que celui-ci n'ait été introduit dans le réacteur.

Pour introduire le solide on fait arriver l'azote par B. Ceci n'est généralement pas suffisant pour l'entraîner. En frappant de légers coups secs sur le réacteur, on facilite le glissement de la poudre. Il faut donc que l'inclinaison du réservoir de solide soit bien adaptée pour que les légères vibrations imprimées au système soient suffisantes.

Comme dans le cas présent il n'est pas possible d'agiter le système réactionnel, on a intérêt à faire tomber peu à peu la poudre dans SO_3 liquide. En effet si le solide est placé au fond du réacteur avant condensation de SO_3 , on observe la formation d'une croûte qui empêche la pénétration du liquide au sein de la poudre.

Nous avons fait dans ce réacteur des essais avec NaCl , NaBr , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, BaSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, CrO_3 , Na_2CrO_4 et $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

L'ensemble de l'appareillage constitue un montage complexe, relativement fragile. La manipulation est assez délicate, principalement en raison de surpressions toujours possibles - cas de réaction d'un gaz sur SO_3 - Celles-ci peuvent avoir des conséquences fatales à la bonne marche des essais, comme cela a malheureusement parfois été le cas. Pratiquement une surveillance constante est nécessaire, quelle que soit la durée (généralement importante) des différentes opérations.

Signalons enfin que des essais avec SO_3 gaz ont été faits en intercalant avant le piège de garde du montage de SO_3 un piège, fritte ou nacelle, contenant le produit. Celui-ci est placé dans un four maintenu au-dessus de 70° pour éviter toute condensation parasite de SO_3 .

Chapitre II

ETUDE A HAUTE RESOLUTION DU SPECTRE RAMAN DE L'ANHYDRIDE SULFURIQUE

L'obtention d'anhydride sulfurique très pur et l'emploi de spectrographes à haute résolution ont permis l'observation de raies intenses non encore signalées. Ces éléments nouveaux nous ont conduits à faire* une étude plus complète du spectre Raman de l'anhydride sulfurique (17).

- Préparation du tube Raman -

Le remplissage du tube nécessite des précautions particulières pour éliminer totalement l'eau. L'ensemble de l'appareillage, représenté par le schéma II.1 est soudé par son extrémité supérieure sur l'installation classique de production de SO_3 . Après séchage très soigné, on distille une première fraction de SO_3 sous courant de gaz sec arrivant par R. Cette fraction sert à laver $\alpha \beta B_1$ et est éliminée en A_1 que l'on détache.

On condense SO_3 en B_1 , puis on scelle en α refroidit B_1 à -196° et fait le vide dans tout l'appareil. (L'anse I protège le ballon B des éventuels produits d'attaque de la graisse). On chauffe G B_2 et les tubulures, puis on scelle en β . Deux distillations successives de B_1 en G suivies d'évacuation en B_2 assurent un rinçage suffisant. On scelle en γ et une dernière distillation assure le remplissage de G qui est séparé en ϵ . SO_3 est encore liquide trois ans après les essais.

* en collaboration, avec M. MIGEON.

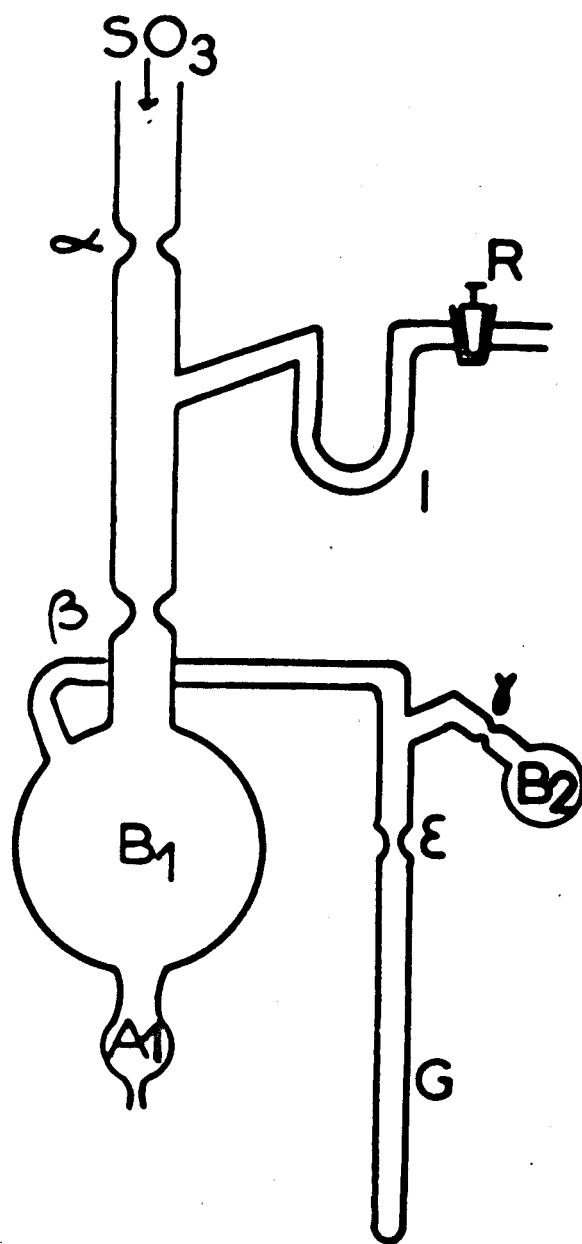


Schéma II. 1.
Préparation du tube Raman

- Matériel spectroscopique -

Les premiers essais ont été faits avec un spectrographe Huet à trois prismes (ouverture $f/5,6$ dispersion réciproque $58 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ dans la région 4358 Å). Il nous a donné un enregistrement analogue à ceux de nos prédécesseurs. Pour les déterminations plus fines, nous avons utilisé un spectrographe à réseau (2160 t/mm ; $65 \times 76 \text{ mm}$; objectif $F = 470 \text{ mm}$; dispersion réciproque, $20 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ dans la région 5460 Å). Les mesures d'intensité ont été faites avec un spectromètre à réseau (1200 t/mm ; dispersion réciproque, $27 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ dans la région 4358 Å), du type Ebert-Fastie à enregistrement photoélectrique. Le signal est reçu sur un potentiomètre enregistreur couplé à un intégrateur Sargent.

- Résultats à 18° -

Dans le tableau II.1 nous comparons nos résultats à ceux précédemment obtenus par Gerding, résultats complétés par des mesures en infrarouge (18 à 22) d'une part, Gillespie (23) de l'autre.

Grâce à la meilleure dispersion des appareils utilisés, nous avons observé le dédoublement de deux raies à 290 et 368 cm^{-1} ($289 - 293 \text{ cm}^{-1}$ et $365 - 373 \text{ cm}^{-1}$), de même que celle à 664 cm^{-1} (665 cm^{-1} et 676 cm^{-1}) prévue par Gerding. Chacune des composantes est une raie intense qu'il faut attribuer à une espèce chimique abondante dans le mélange.

La figure II.1 montre l'enregistrement des deux groupes de deux raies $289 - 293 \text{ cm}^{-1}$ et $365 - 373 \text{ cm}^{-1}$ obtenu avec le spectrographe à réseau, alors que la figure II.2. représente le spectre complet obtenu avec le spectrographe Huet analogue à ceux de nos prédécesseurs.

TABLEAU II.1

Spectre Raman de l'anhydride sulfurique (fréquence en cm^{-1})

A	B	C	A	B	C
	147		697	698	697
255	(243)		775	(773)	773
		{ 289	840	844	836
289	290	{ 293	866	860	860
319	322	318			961
	(337)	336		(1018)	
		{ 365			1047
369	368	{ 373	1068	1073	1069
408	407	410		(1162)	(1162)
483	480	484	1231	1231	1228
531	534	532	1271	1270	1271
	560	547	1390	1390	1389
597	(600)	595	1487	1489	1487
651	657	650	1515	1515	1515
		{ 665			
664	665	{ 676			

A. GERDING et COLL.

B. GILLESPIE et ROBINSON.

C. NOS RESULTATS.

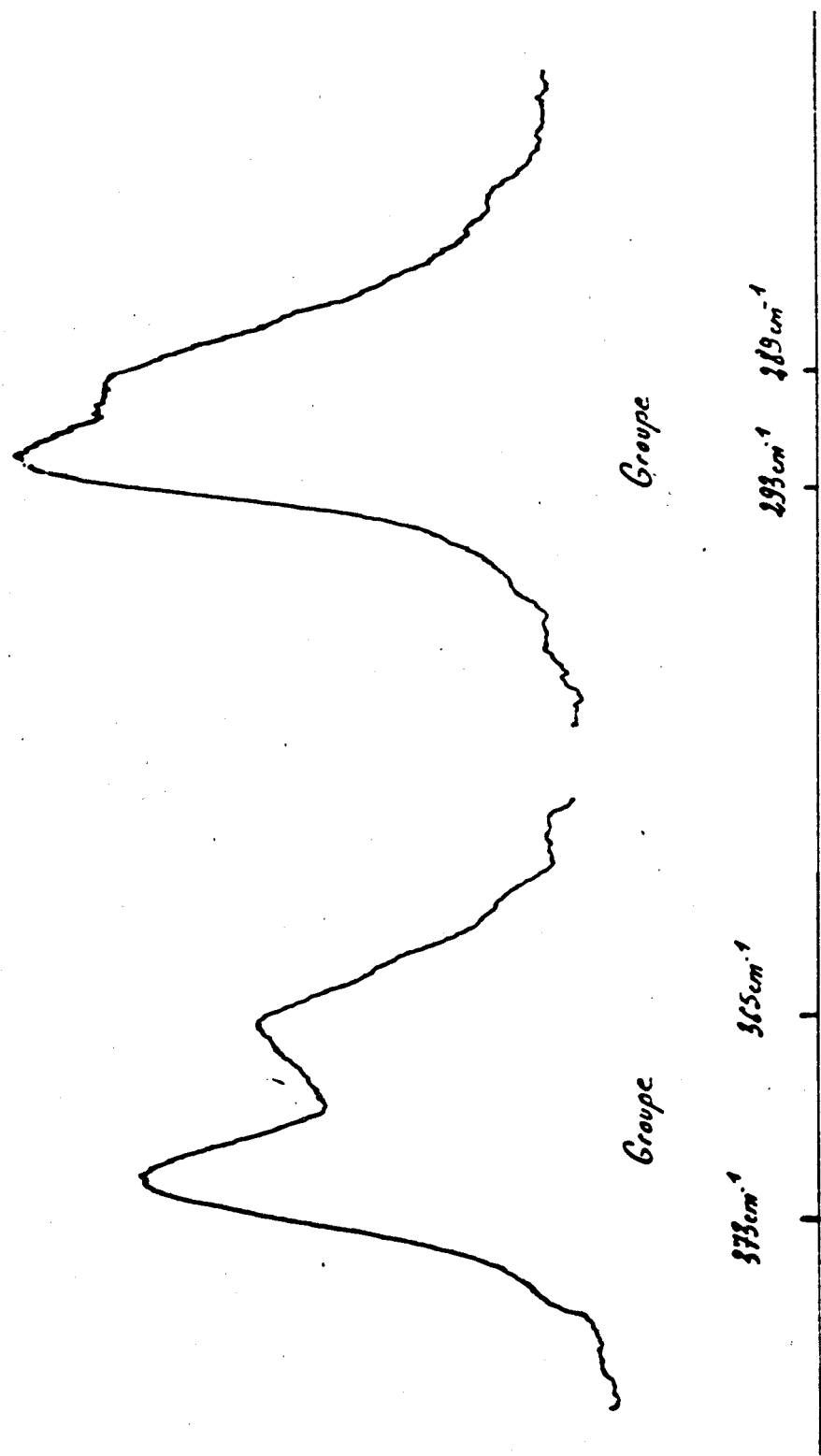


Fig. II.1 Spectre Raman de l'anhydride sulfurique (détail)

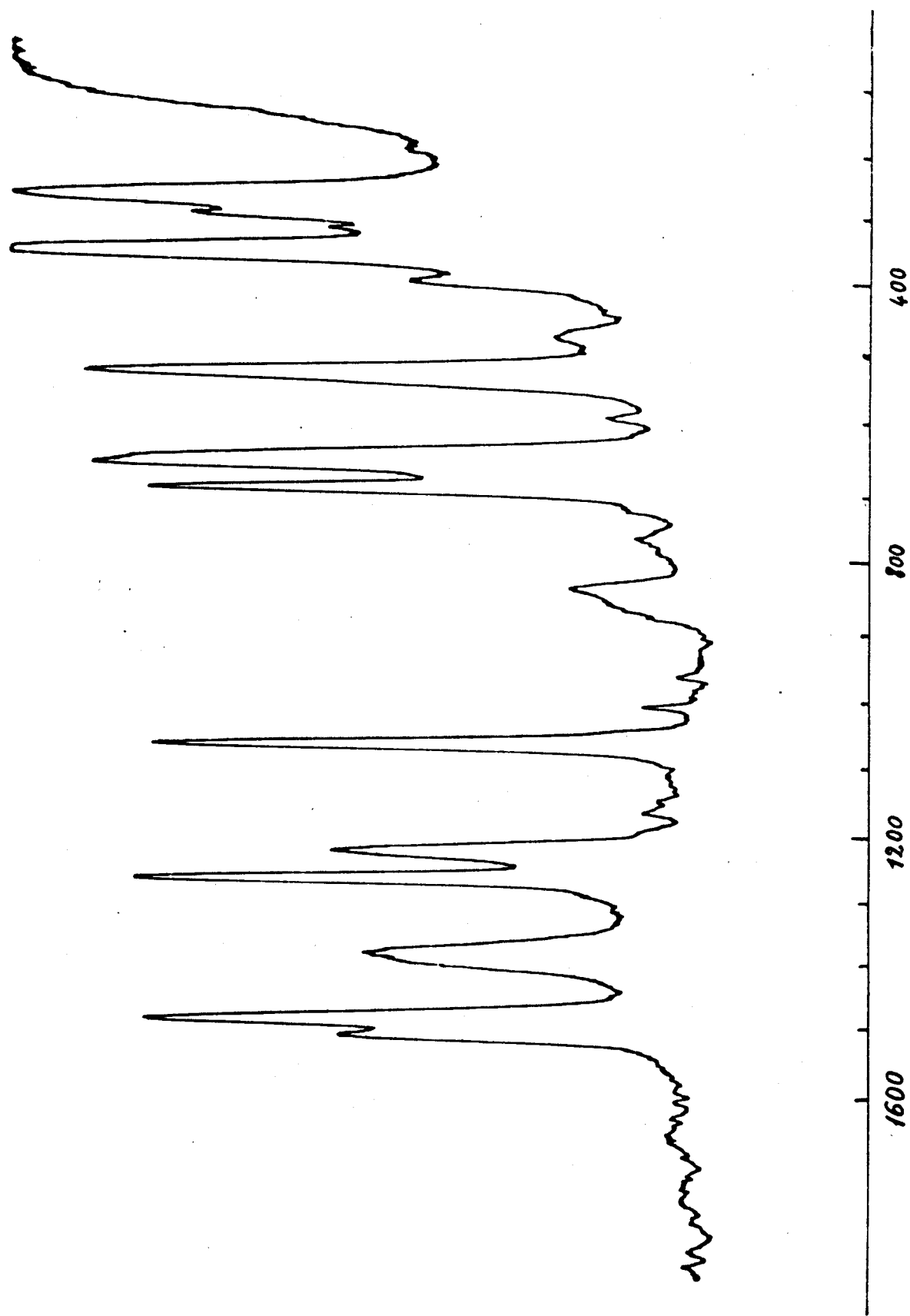


Fig. II.2 Spectre Raman de l'anhydride sulfurique (complet)

Le nombre des raies observées indique que le liquide contient non seulement le monomère mais aussi un ou plusieurs polymères. Le plus couramment admis est le trimère cyclique forme chaise.

Il est curieux de constater d'ailleurs que les auteurs utilisant des mesures expérimentales en bon accord, arrivent à des conclusions identiques en attribuant différemment les raies (Tableau II.2).

Pour attribuer avec certitude les fréquences Raman aux espèces moléculaires, il faudrait de toute évidence pouvoir les préparer à l'état pur, ce qui, dans le cas de SO_3 , se révèle impossible.

Une méthode approchée consiste donc à faire varier la température, avec l'hypothèse justifiée, que l'élévation de température déplace l'équilibre dans le sens d'une dépolymérisation.

Pour cela, les mesures ont été faites sur le spectromètre à enregistrement photoélectrique. Le tube Raman scellé était placé au centre d'une enceinte en verre, thermostatée par une circulation d'eau. Le récepteur permettait d'obtenir simultanément sur un même graphique le spectre et sa courbe intégrale. Nous avons opéré à différentes températures comprises entre 18 et 85°C, en gardant constants les paramètres optiques, électriques et électroniques de l'installation. Ceci devait nous permettre d'établir une comparaison des intensités de différentes raies en évolution avec la température. Par suite d'un dérèglement fortuit entre les essais faits à 35, 65 et 85° d'une part, 18° de l'autre, les intensités à cette dernière température ont dû être normalisées.

TABLEAU II.2.

Attribution des fréquences fondamentales du trimère cyclique
(forme chaise)

Note : (a) GILLESPIE et ROBINSON. (b) GERDING et COLL.
(*) coïncidence avec la vibration analogue du monomère

Espèces	Vibration	Attribution cm^{-1}		
		a	b	
A_1	1	1270	1271	polarisée
	2	534(*)	657	"
	3	368	664	"
	4	665 - 657	698	"
	5	1515	1489	"
	6	698	775	"
	7	665 - 657	369	"
A_2	8	-	597	interdite
	9	-	319	"
	10	-	1515	"
E	11	1231	1271	-
	12	480	657	-
	13	560	319	-
	14	407	408	-
	15	860	1231	-
	16	840	840	-
	17	1489	1489	-
	18	680	775	-
	19	322	597	-
	20	290	289	-

Cette normalisation a été faite sur les raies 532, 547 puis sur 1487/1515 cm^{-1} .

Le tableau (II.3) donne les valeurs relatives des intensités intégrées aux quatre températures.

Ces valeurs appellent les commentaires suivants :

- 1) L'équilibre suit presque instantanément les variations de températures, de sorte que lorsque le réglage des températures est fait, le spectre est parfaitement reproductible dans le temps.
- 2) Quelle que soit la température - dans les limites annoncées - aucune raie nouvelle n'apparaît et aucune raie existante ne disparaît totalement. On peut en déduire que les mêmes espèces chimiques restent en présence, seules leurs proportions varient.
- 3) Deux raies - 1069 cm^{-1} et 1389 cm^{-1} - augmentent d'intensité lorsque la température croît.
- 4) La raie 532 cm^{-1} et son épaulement à 547 cm^{-1} restent constants.
- 5) Toutes les autres diminuent lorsque la température augmente.

Comme l'élévation de température doit logiquement favoriser la dépolymérisation, les raies correspondant aux formes polymérisées doivent diminuer d'intensité. Ce sont effectivement celles qui sont attribuées au polymère $(\text{SO}_3)_3$

TABLEAU II.3.

(cm ⁻¹)	Température (°C).			
	18	35	65	85
289 } 293 } 318 }	285	234	150	90
365 } 373 }	367	282	150	91
532 } 547 }	144	142	149	148
650 } 665 } 676 } 697 }	283	225	147,5	100
1069	132	192	306	365
1228 } 1271 }	340	303	160	90
1389	78,5	89	157,5	190
1487 } 1515 }	139	113	69,5	39

par Gillespie ou par Gerding, dans la mesure où ces auteurs les ont signalées. Nous pensons qu'il s'agit de raies correspondant à des formes polymérisées, en général, quelles que soient leurs structures.

Par ailleurs, deux des trois raies généralement attribuées au monomère soit 1069 et 1389 cm^{-1} augmentent d'intensité si la température croît.

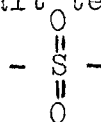
Restent les deux raies 532 et 547 cm^{-1} .

Gillespie et Robinson interprètent la raie 534 cm^{-1} comme une coïncidence de $\nu_4 \text{SO}_3$ et $\nu_2(\text{SO}_3)_3$. Gerding attribue 532 cm^{-1} au monomère et nous avons été tentés de considérer 532 cm^{-1} comme $\nu_4 \text{SO}_3$ et 547 cm^{-1} comme $\nu_2(\text{SO}_3)_3$. (Schéma II.2).

Mais, non seulement l'intensité globale pour le groupe des deux raies ne varie pas, mais encore le profil reste constant, ce qui nous paraît revêtir une importance particulière.

En effet, ceci n'est compatible ni avec une coïncidence de $\nu_4 \text{SO}_3$ et $\nu_2(\text{SO}_3)_3$ comme le voudrait Gillespie, ni avec l'hypothèse de Gerding, puisque la raie 532 cm^{-1} devrait augmenter avec la température, ni enfin avec l'hypothèse que l'une est due au monomère, l'autre au polymère, car dans ce cas leur intensité devrait varier en sens inverse par variation de température et le profil changerait.

Le groupe de raies 532 cm^{-1} et 547 cm^{-1} doit donc être attribué à la vibration d'un motif qui n'est pas modifié par la polymérisation ou la dépolymérisation. On serait tenté de penser que ce motif pourrait être un groupement



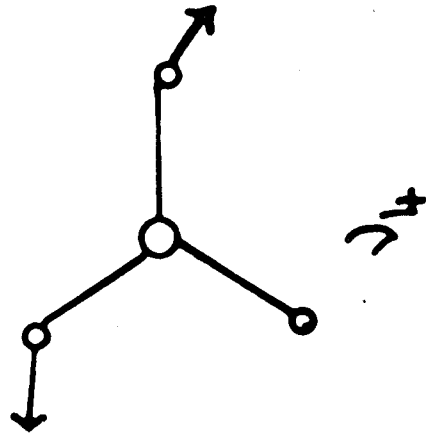
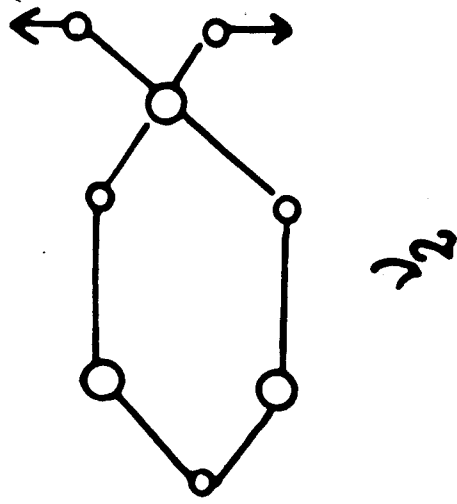


Schéma II. 2 Vibrations : ν_2 du trimère forme chaise

ν_4 du monomère plan

inclus dans un polymère que l'on pourrait envisager comme linéaire, aussi bien sinon mieux que comme cyclique. La raie 961 cm^{-1} pourrait en effet être attribuée au point S - O - S d'un polymère non cyclique.

La vibration du groupement ne serait que peu affectée par la longueur de la chaîne qui se tronçonnerait par élévation de température.

Il est clair que dans ce cas les molécules doivent avoir un moment dipolaire ce qui n'est pas le cas ni pour le monomère, ni pour le trimère cyclique. Des mesures de permittivité apportent, à ce point de vue, un complément d'information dans le chapitre suivant.

- Remarque - En portant les intensités intégrées, pour chaque groupe de raies, en fonction de la température, on constate une variation sensiblement linéaire avec trois types d'évolution : croissance, constance, décroissance.

Il est assez curieux de constater que ces intensités tendent vers zéro pour les raies attribuées aux formes polymérisées pour une température comprise entre 110 et 130° . (fig.II.3).

Etant donné la corrosivité de SO_3 et les quantités utilisées de l'ordre de 50 ml , nous avons hésité à prendre le risque de chauffer le tube à cette température.

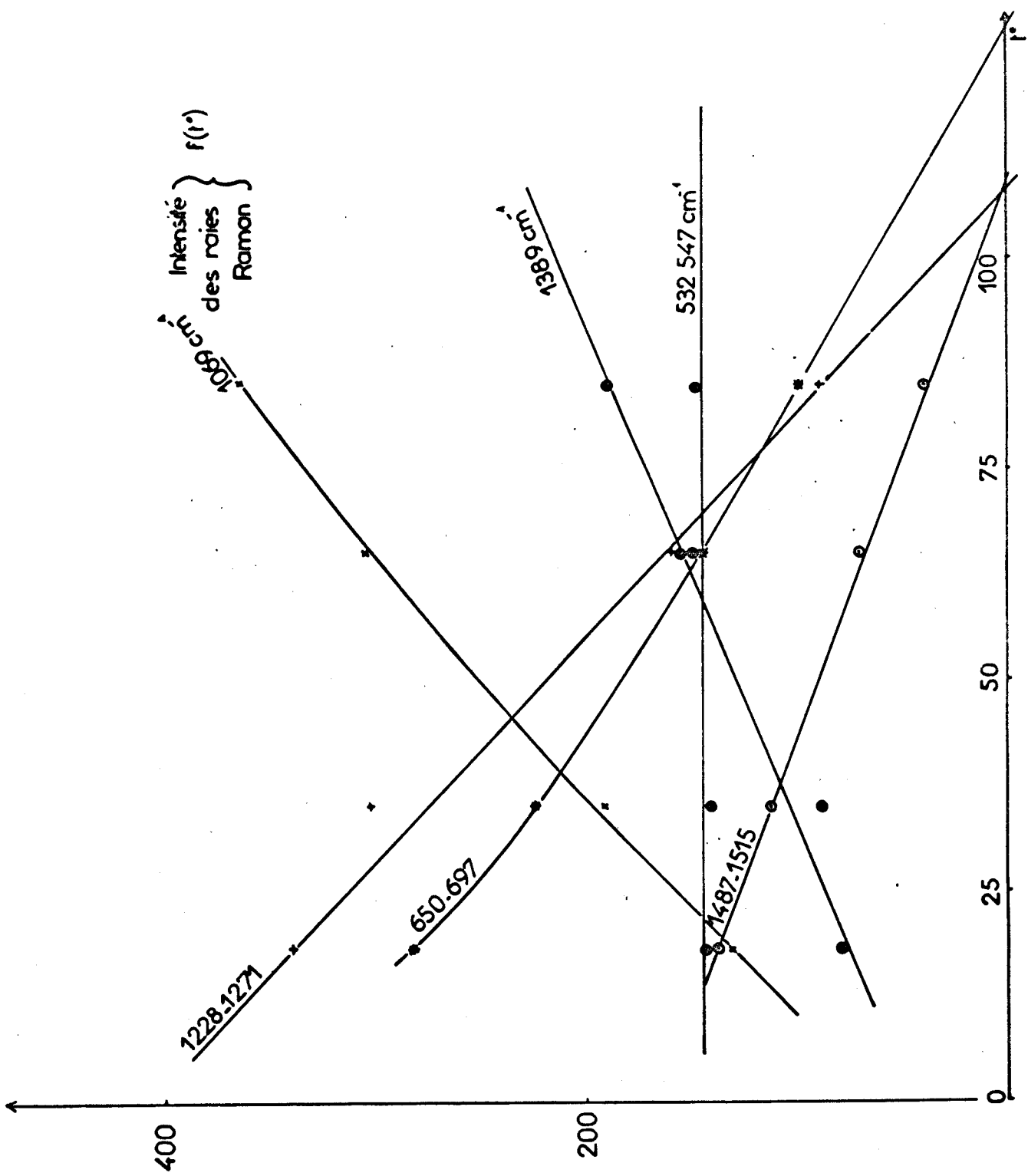


Fig II 3 Intensité des raies Raman

Chapitre III

DETERMINATION DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE ET DE LA CONDUCTIVITE DE L'ANHYDRIDE SULFURIQUE.

Les caractéristiques du produit à étudier ne permettent pas d'utiliser les techniques classiques (122 - 123) de détermination directe de la permittivité complexe. Il est, en effet, indispensable de travailler sur des échantillons placés dans des tubes scellés. La technique utilisée, mise au point au Laboratoire de Radio Electricité et Electronique de la Faculté des Sciences de Lille, permet de maintenir les échantillons à l'abri de l'air. Ce travail a été fait en collaboration avec M. Brayer et Wacrenier (24).

Les mesures ont été effectuées aux fréquences de 1 kHz - 10 MHz et 3 GHz - 7 GHz. L'anhydride sulfurique contenu dans les cellules reste liquide dans le temps et la constance des propriétés électriques a été vérifiée sur un intervalle de quelques mois. D'autres essais, en présence d'humidité, ont été effectués pour étudier l'influence des traces d'eau sur la permittivité complexe.

- MESURES AUX FREQUENCES COMPRISES ENTRE 1 kHz ET 10 MHz -

Le produit dont on désire étudier la conductivité ou la permittivité complexe est habituellement placé entre les armatures d'un condensateur. Pour les raisons expérimentales exposées précédemment nous avons dû laisser le produit à étudier dans des ampoules en pyrex scellées. Les armatures métalliques de mesure doivent être appliquées sur la paroi extérieure de l'ampoule. Il faut effectuer la mesure de

l'impédance équivalente à l'ensemble à différentes fréquences et déduire des résultats expérimentaux les valeurs des grandeurs physiques cherchées ϵ' et σ .

Après plusieurs essais, nous avons retenu le type de cellule indiqué par le schéma III.1. (diamètre extérieur : 60 mm, diamètre intérieur : 46 mm, longueur utile des électrodes : 70 mm). Le ringage par SO_3 est possible dans ce modèle et les caractéristiques électriques conviennent aux mesures.

Dans le cas présent, nous avons utilisé à ces fréquences, soit le pont de type Schering 716 C Général Radio, soit des comparateurs d'admittance réalisés au laboratoire de Radio Electricité.

La valeur de la conductivité est déduite de la valeur de la fréquence critique (25) (26). On appelle fréquence critique la fréquence pour laquelle, à température constante, ϵ'' passe par un maximum ; pour cette même fréquence, le graphe $\epsilon' = f(\log f)$ présente un point d'inflexion.

- PRINCIPE DE LA MESURE -

Nous sommes en présence de deux capacités placées en série :

- L'une que l'on peut considérer comme sans perte dans la gamme de fréquences utilisées est constituée par les parois en pyrex de l'ampoule.
- L'autre, capacité avec pertes, est constituée par le produit à étudier.

Nous avons donc le schéma III.2.

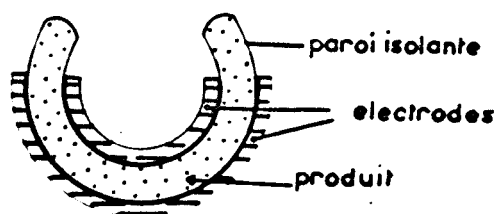


Schéma III 1 Section droite de la cellule

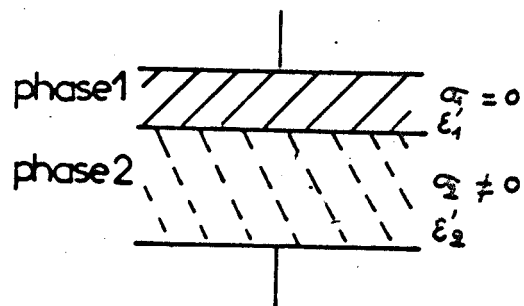


Schéma III 2

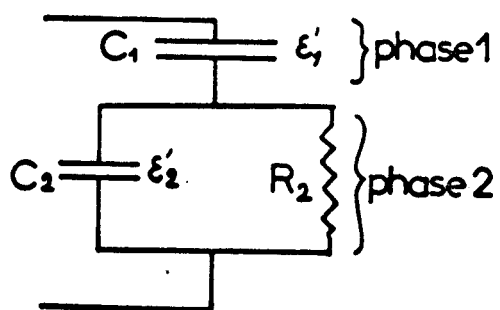


Schéma III 3

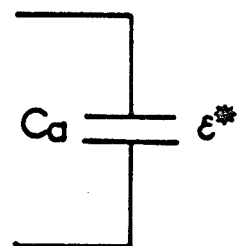


Schéma III 4

- Phase 1 : constituée par la paroi en pyrex de conductivité $\sigma_1 = 0$ et de permittivité ϵ'_1 , constante, indépendante de la fréquence.

- Phase 2 : constituée par le diélectrique à étudier de conductivité σ_2 et de permittivité ϵ'_2 . On admet pour cette étude σ_2 et ϵ'_2 constants dans toute la gamme des fréquences utilisées.

Le schéma équivalent est alors donné en III.3. où ϵ'_1 , ϵ'_2 , R_2 sont des constantes, C_1 la capacité des parois et C_2 la capacité présentée par le diélectrique étudié seul.

L'admittance y_1 de ce circuit est :

$$y_1 = \frac{j C_1 \omega (1 + j \tau_2 \omega)}{1 + j \omega \tau} \quad \text{avec} \quad \tau_2 = R_2 C_2$$

$$\tau = R_2 (C_1 + C_2)$$

L'ensemble, vu par le pont de mesure, se comporte comme une capacité apparente unique C_a (schéma III.4.) contenant un diélectrique homogène fictif de permittivité $\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon''$

L'admittance de cette capacité est : $y_2 = j \epsilon^* \omega C_a$ soit :

$$y_2 = j (\epsilon' - j \epsilon'') \omega C_a = \epsilon'' C_a \omega + j \omega \epsilon' C_a$$

En identifiant les éléments réels et imaginaires de y_1 et y_2 on obtient :

$$\epsilon' = \frac{C_1}{C_a} \times \frac{1 + \tau \tau_2 \omega^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

et

$$\varepsilon'' = \frac{C_1}{C_a} \times \frac{\omega (\tau - \tau_2)}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

soit ε'_s la valeur de ε' correspondant à $\omega = 0$.

$$\varepsilon'_s = \frac{C_1}{C_a}$$

et ε'_∞ la valeur de ε' correspondant à $\omega = \infty$.

$$\varepsilon'_\infty = \frac{C_1}{C_a} \times \frac{\tau_2}{\tau}$$

En faisant apparaître dans les formules précédentes ε'_s et ε'_∞ on obtient les relations classiques de Debye (123) :

$$(I) \quad \varepsilon' = \varepsilon'_\infty + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$(II) \quad \varepsilon'' = (\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty) \times \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Différentes formes de représentations graphiques permettent d'obtenir les grandeurs caractéristiques du phénomène de "relaxation apparente" (amplitude et fréquence critique f_c).

- a) Diagramme de dispersion $\epsilon' = f(\log f)$ fig.III.1.
- b) Diagramme d'absorption $\epsilon'' = f(\log f)$ fig.III.2.
- c) Diagramme circulaire en éliminant $\omega \tau$ dans les équations I et II (diagramme Cole et Cole) fig.III.3.

Le tracé expérimental permet de déterminer ϵ_∞ et ϵ_s .

En posant $C_2 = \epsilon'_2 C$ où ϵ'_2 est la permittivité du diélectrique étudié et C la capacité active de la cellule, la conductivité réelle et la fréquence critique apparente sont liées par la relation (26) :

$$(III) \quad f_C = \frac{1}{2 \pi \epsilon_0} \frac{C \sigma}{C_1 + \epsilon'_2 C} \rightarrow$$

$$(IV) \quad \sigma = 2 \pi \epsilon_0 f_C \frac{(C_1 + \epsilon'_2 C)}{C}$$

En pratique, on détermine les différentes constantes relatives à la cellule C_1 et C , en utilisant divers liquides de permittivité connue : eau, benzène, chlorobenzène....

- RESULTATS EXPERIMENTAUX AUX FREQUENCES INFERIEURES A 10 MHz -

Pour des raisons de clarté de l'exposé, nous appelons ici anhydride sulfurique SO_3 (A) celui qui, rigoureusement anhydride, reste indéfiniment liquide à température ambiante,

Fig III. 1

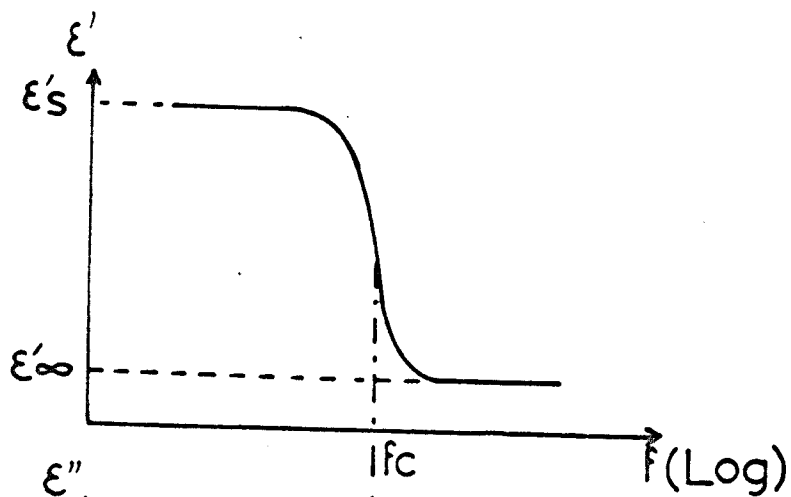


Fig III. 2

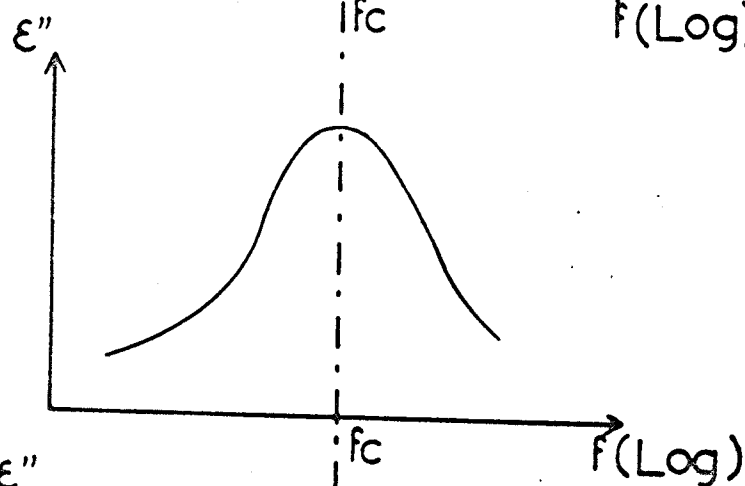
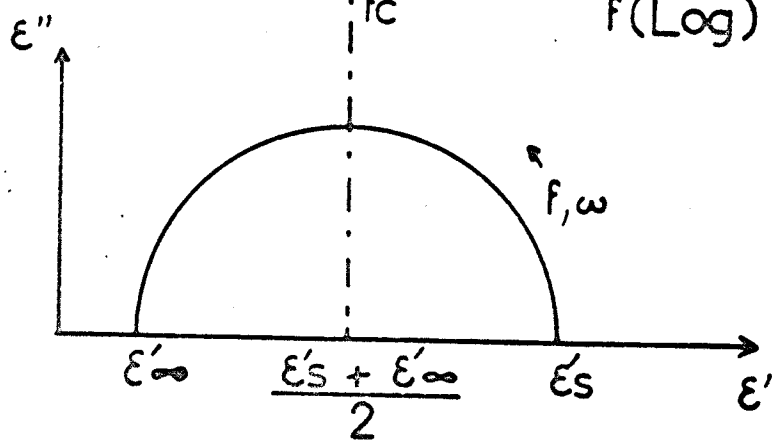


Fig III. 3



SO₃ (B) celui qui a été en contact avec des traces d'eau.

A température constante, pour SO₃ (A) solide ou liquide, la valeur de ϵ' est sensiblement indépendante de la fréquence utilisée. Pour SO₃ (A) cristallisé ϵ' reste constant si la température croît.

A la fusion du cristal on observe une forte augmentation de ϵ' . Cette augmentation est progressive et dépend du rapport massique solide/liquide. La permittivité ϵ' de SO₃ (A) liquide décroît si la température croît (fig.III.4.). Les valeurs trouvées sont en accord avec celles données en 27. La conductivité et les pertes de SO₃ (A) liquide ou cristallisé sont très faibles : σ est inférieur à $0,05.10^{-8}$ U.m.⁻¹ et les pertes ne sont pas détectables.

Pour le produit SO₃ (B), l'influence des traces d'eau et de la température tant à l'état solide (20°) qu'à l'état liquide, est mise en évidence dans le tableau III.1.

La figure III.5. montre le tracé du diagramme Cole et Cole (échantillon B₃ solide). Notons que seul l'échantillon B₃ (le plus riche en eau) présente à l'état solide les aiguilles caractéristiques de SO₃ β , les deux autres ayant l'aspect de SO₃ γ (forme glace).

La conductivité de SO₃ (B) que l'on peut envisager comme constitué de molécules d'acides polysulfuriques de degré de condensation variable est liée au nombre de radicaux OH introduits. Les variations ci-dessus ne donnent qu'une information qualitative.

Pour SO₃ (B) solide, les fortes valeurs de ϵ' et σ semblent indiquer un état hétérogène avec polarisation du type Maxwell-Wagner.

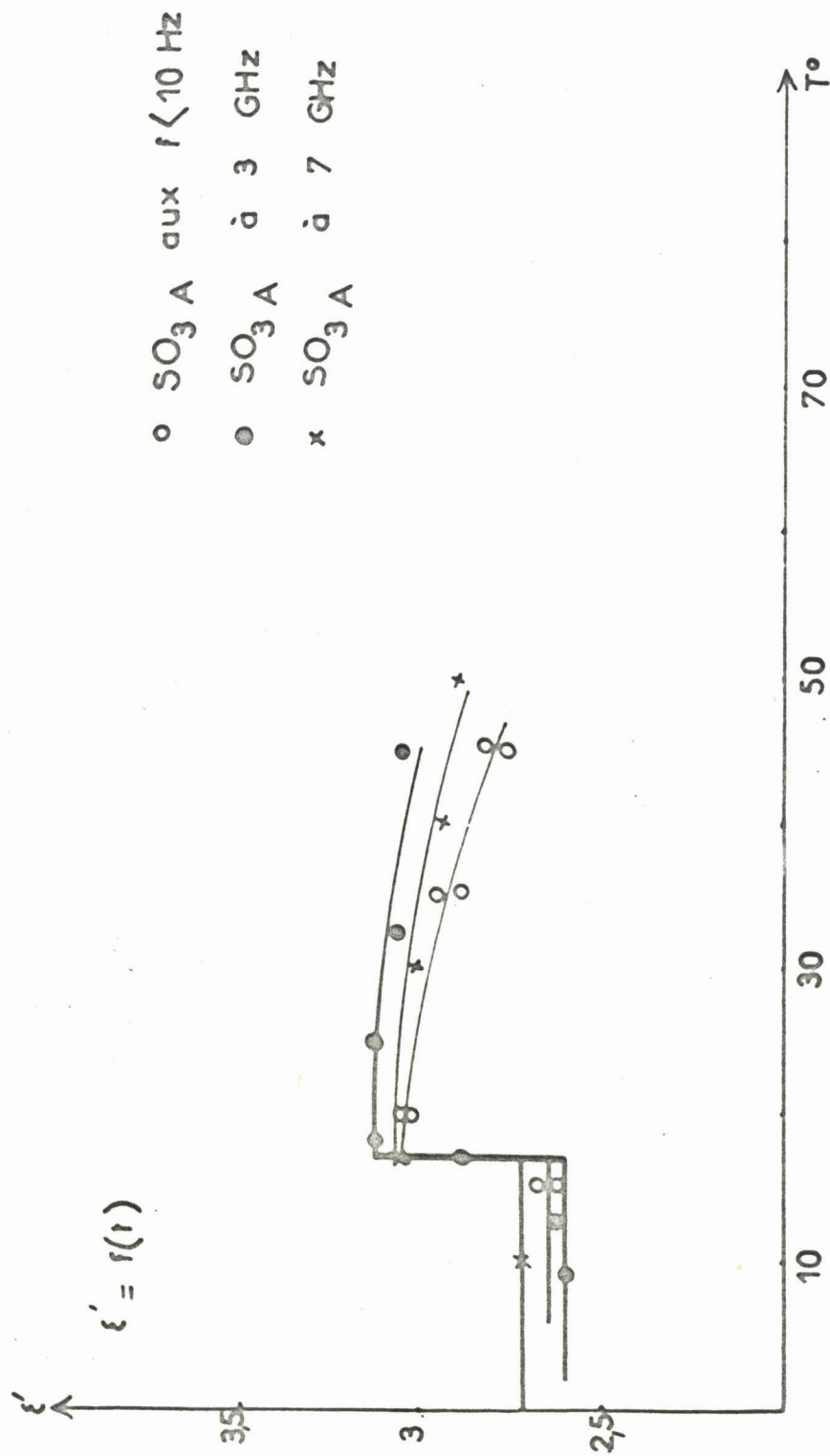


Fig III.4 Variations de ϵ' en fonction de la température

TABLEAU III. 1.

		B ₁	B ₂	B ₃
Solide 20°	ϵ'	3,17	3,62	4,96
	σ	7,6	13,6	238
Liquide 35°	ϵ'	3,00	3,08	3,13
	σ	0,2	0,4	1,9
Liquide 45°	ϵ'	2,83	2,91	3,0
	σ	0,2	0,3	1,6

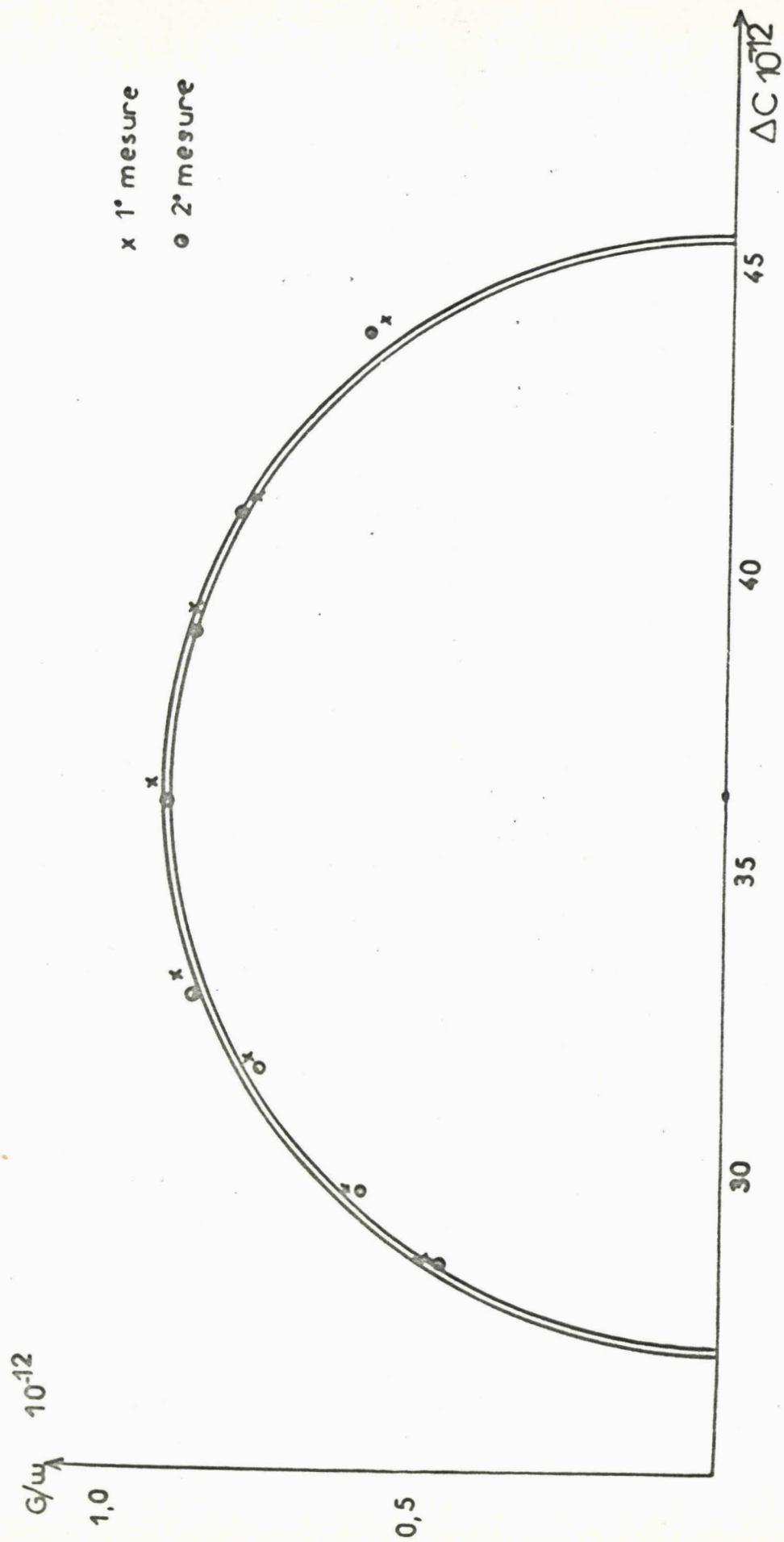
σ en $\text{U.m}^{-1} \times 10^8$

Echantillon B₁ 1 goutte H₂SO₄ 98 % dans 150 cm³ SO₃

Echantillon B₂ 2 gouttes H₂SO₄ 98 % dans 150 cm³ SO₃

Echantillon B₃ 4 gouttes H₂SO₄ 98 % dans 150 cm³ SO₃

soit en considérant que 100 g H₂SO₄ à 98 % contiennent 80 g SO₃ et 20 g H₂O , ces quantités correspondent approximativement à 18, 36, 72 mg H₂O pour les différents échantillons.



SO_3 polymérisé $t_c = 5 \text{ kHz}$ à 20°

Fig III.5 Diagramme Cole et Cole de SO_3 polymérisé

La conductivité σ du produit SO_3 (B) liquide diminue lorsque la température augmente, la rupture de chaînes par effet thermique correspondant à un abaissement de la concentration en polymères.

- MESURES AUX FREQUENCES ELEVEES 3 ET 7 GHz -

Les résultats de la spectroscopie Raman permettent de soupçonner l'existence de molécules d'un autre type que celles généralement admises. L'hypothèse d'une polymérisation linéaire ou ramifiée n'étant pas à exclure à priori, il est intéressant de savoir si SO_3 (A) possède ou non un moment dipolaire.

Nous avons effectué des séries de mesures dans la bande 3 - 7 GHz où les molécules liquides polaires présentent habituellement un domaine de dispersion. Les méthodes classiques avec échantillon à l'air libre ne pouvant plus s'appliquer, nous avons choisi la méthode du bâtonnet (28) avec des lignes de propagation standard S(2,6 à 3,95 GHz) et X N (5,85 à 8,2 GHz) en guide et en cavité. Cette technique particulière peut être utilisée pour la mesure de $\epsilon^{\text{X}} = \epsilon' - j\epsilon''$ de toute substance, solide ou liquide, sous atmosphère contrôlée. La mesure s'effectue à fréquence fixe et à température variable.

- PRINCIPE DE LA MESURE -

L'échantillon de permittivité $\epsilon^{\text{X}} = \epsilon' - j\epsilon''$ est placé au centre d'un guide rectangulaire, perpendiculairement à l'axe et de propagation d'un mode TE. (schéma III.5.). Le

circuit équivalent à l'interaction onde-bâtonnet est donné par le schéma III.6 avec :

$$Z_a - \frac{1}{2} Z_b = Z_c \frac{a}{2\lambda_g} \left[\frac{J_0(\beta)}{J_0(\alpha)} \cdot \frac{1}{\beta J_0(\alpha) J_1(\beta) - \alpha J_0(\beta) J_1(\alpha)} - S_0 + \frac{\alpha^2}{4} \right]$$

$$Z_b = Z_c \frac{2a}{\lambda_g} \left(\frac{\pi D}{a} \right)^2 \frac{1}{\alpha^2 J_1(\beta)} \cdot \frac{1}{\frac{J_1(\alpha)}{J_1(\alpha)} \cdot \frac{1}{\alpha J_0(\alpha) J_1(\beta) - \beta J_0(\beta) J_1(\alpha)} - 2}$$

$$\text{où } \alpha = \frac{\pi D}{\lambda}, \beta = \sqrt{\epsilon^*} \alpha$$

$$S_0 = \log \frac{4a}{\pi D} - 2 + 2 \sum_{n=2}^{n=\infty} \sin^2 n \frac{\pi}{2} \left(\frac{1}{(n^2 - (\frac{2a}{\lambda})^2)^{1/2}} - \frac{1}{n} \right)$$

Ces formules sont compliquées, mais si $\sqrt{\epsilon^*} < 4$ et si $\frac{D}{\lambda} < 0,15$ comme c'est le cas dans le problème qui nous intéresse, des simplifications importantes s'introduisent.

Le bâtonnet se réduit à une admittance $y = g + jb$ en shunt dans le guide et on montre (28) que l'on obtient finalement :

$$(V) \quad \epsilon^* - 1 = \frac{Ay + B}{Cy + D} \quad \text{où } A, B, C \text{ et } D \text{ sont des coefficients numériques.}$$

Schéma III 5

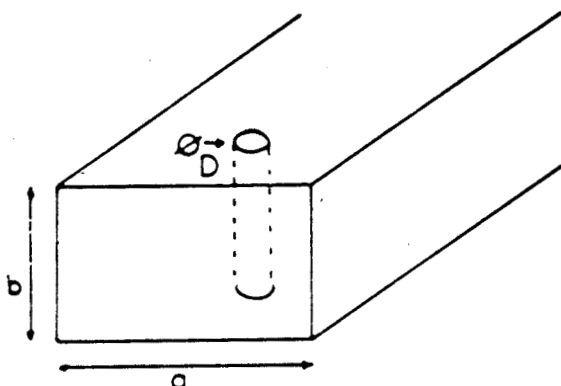


Schéma III 6

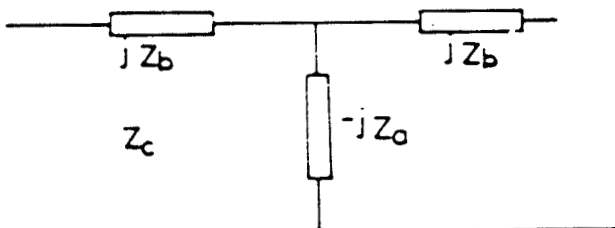


Schéma III 7

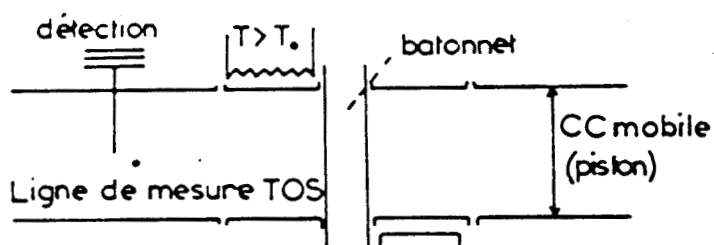
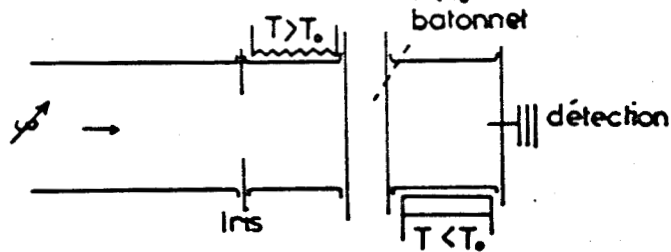


Schéma III 8



Les mesures hyperfréquences étant très sensibles à l'action des pertes d'énergie (réflexion, absorption) nous avons choisi, pour profiter au maximum de la sensibilité des appareils, deux techniques. Pour les pertes faibles et moyennes, une méthode directe de mesure d'ondes stationnaires ; pour les pertes faibles, une méthode de **résonance**.

- DETERMINATION DE ϵ^* PAR MESURE DIRECTE DU TAUX D'ONDES STATIONNAIRES (TOS).

Le schéma III.7 montre le système utilisé à 3 et 7 GHz pour le même bâtonnet. La méthode consiste à annuler par déplacement d'un piston mobile de court-circuit (C.C.) la susceptance apparente du bâtonnet. Le contrôle est effectué à l'aide de la sonde du mesureur d'ondes stationnaires. Le relevé du TOS en ligne donne alors g et le déplacement du piston donne b .

Ces deux valeurs g et b permettent de trouver ϵ^* après un étalonnage préalable qui fixe les valeurs exactes de A , B , C et D .

La mesure s'effectuant dans un bâtonnet en pyrex, on a mesuré l'admittance y_v du tube vide et on introduit dans le calcul ϵ^* la valeur corrigée ($y - y_v$). On montre (28) que cette compensation est suffisante pour le produit étudié.

Dans la pratique, on place le bâtonnet dans un maximum de champ électrique, de façon à ce qu'il apporte une perturbation maximale. La sonde est alors placée à $(2p + 1) \frac{\lambda}{4}$ du bâtonnet.

Les mesures s'effectuent comme suit :

- A vide (sans bâtonnet) : sonde fixe, piston en position h_0 .
- Bâtonnet vide : sonde fixe, piston en position h' →

$$\Delta h' = h_0 - h'$$

On mesure alors les pertes du verre ($2\Delta l'$) en déplaçant la sonde.

- Bâtonnet rempli du produit : sonde fixe, piston en position h'' →

$$\Delta h'' = h_0 - h''$$

On mesure les pertes globales de l'ensemble ($2\Delta l''$). Les paramètres g et b sont donnés par :

$$b = \operatorname{tg} \beta_g \Delta h'' - \operatorname{tg} \beta_g \Delta h'$$

$$g = \beta_g \frac{2\Delta l'' - 2\Delta l'}{2}$$

avec $\beta_g = \frac{2\pi}{\lambda_g}$ constante de propagation

λ_g = longueur d'onde dans le guide.

On reporte les valeurs de $y = g + jb$ dans l'expression (V) . On obtient après calcul ϵ' et ϵ'' .

- DETERMINATION DE ϵ^x PAR UNE METHODE DE RESONANCE -

Pour la mesure des pertes faibles, à 3 GHz nous avons utilisé une cavité résonante (T.E.103). Le volume de l'échantillon étant faible devant celui de la cavité résonante, on peut appliquer la méthode classique des perturbations (29).

Elle consiste à déterminer les variations de fréquence d'accord et d'amortissement de la cavité lorsque l'échantillon y est introduit.

Le schéma III.8 donne le montage utilisé . Les paramètres de ϵ^* sont donnés par :

$$\frac{\Delta f}{f'} = (\epsilon' - 1) k_1 \text{ et } \Delta\left(\frac{1}{Q}\right) = \epsilon'' k_2$$

k_1 et k_2 ne dépendent que des facteurs géométriques.

f = fréquence d'accord de la cavité avec bâtonnet vide.

f' = fréquence d'accord de la cavité avec bâtonnet plein.

$\frac{\Delta f}{f'}$ = mesure relative des variations de fréquences.

Q facteur de qualité = $2\pi \frac{W_1}{W_2}$

W_1 = énergie électromagnétique emmagasinée.

W_2 = énergie moyenne dépensée.

Pour mesurer $\frac{\Delta f}{f'}$ on utilise un ondemètre de précision (10^{-4}). Les valeurs de ϵ' se recoupent parfaitement avec celles obtenues par la méthode directe.

- RESULTATS EXPERIMENTAUX AUX FREQUENCES 3 ET 7 GHz -

Pour le produit SO_3 (A) aux très hautes fréquences (3 et 7 GHz) ϵ' reste sensiblement constant pour le solide.

ϵ'' est très faible comme aux basses fréquences. Ceci est en accord avec l'hypothèse d'un réseau cristallin non polaire pouvant être constitué de SO_3 monomère ou de trimère $(SO_3)_3$.

Le changement de phase solide-liquide de SO_3 (A) s'accompagne d'une brusque variation de ϵ' et de ϵ'' (fig.III.4 et III.6.). Ces variations montrent que dans le liquide provenant de la fusion du cristal des groupements dipolaires sont détectables au moins dans cette bande de fréquence 3 - 7 GHz où les molécules liquides dipolaires présentent habituellement un domaine de dispersion.

Par ailleurs les variations de ϵ' et ϵ'' (SO_3 (A) liquide) (fig.III.4 et III.6), en fonction de la température à fréquence constante confirment l'existence de l'effet dipolaire. Celui-ci décroît si la température augmente, ce qui serait en accord avec la transformation de molécules associées polaires en molécules monomères non polaires. Il convient de noter que seul SO_3 (A) liquide présente des pertes décroissantes de 3 GHz à 7 GHz, ce qui laisse supposer une fréquence critique voisine de la première valeur. Des mesures complémentaires effectuées à 24 GHz ont en effet montré que ϵ'' est alors négligeable.

Pour SO_3 (B), à 3 et 7 GHz, on observe en fonction de la température un passage par un maximum de perte (fig.III.7) dont la valeur et la position dépendent de la concentration en eau introduite. La valeur du maximum augmente avec la concentration en eau et il se déplace dans le sens des températures croissantes, avec inversion en passant de 3 à 7GHz.

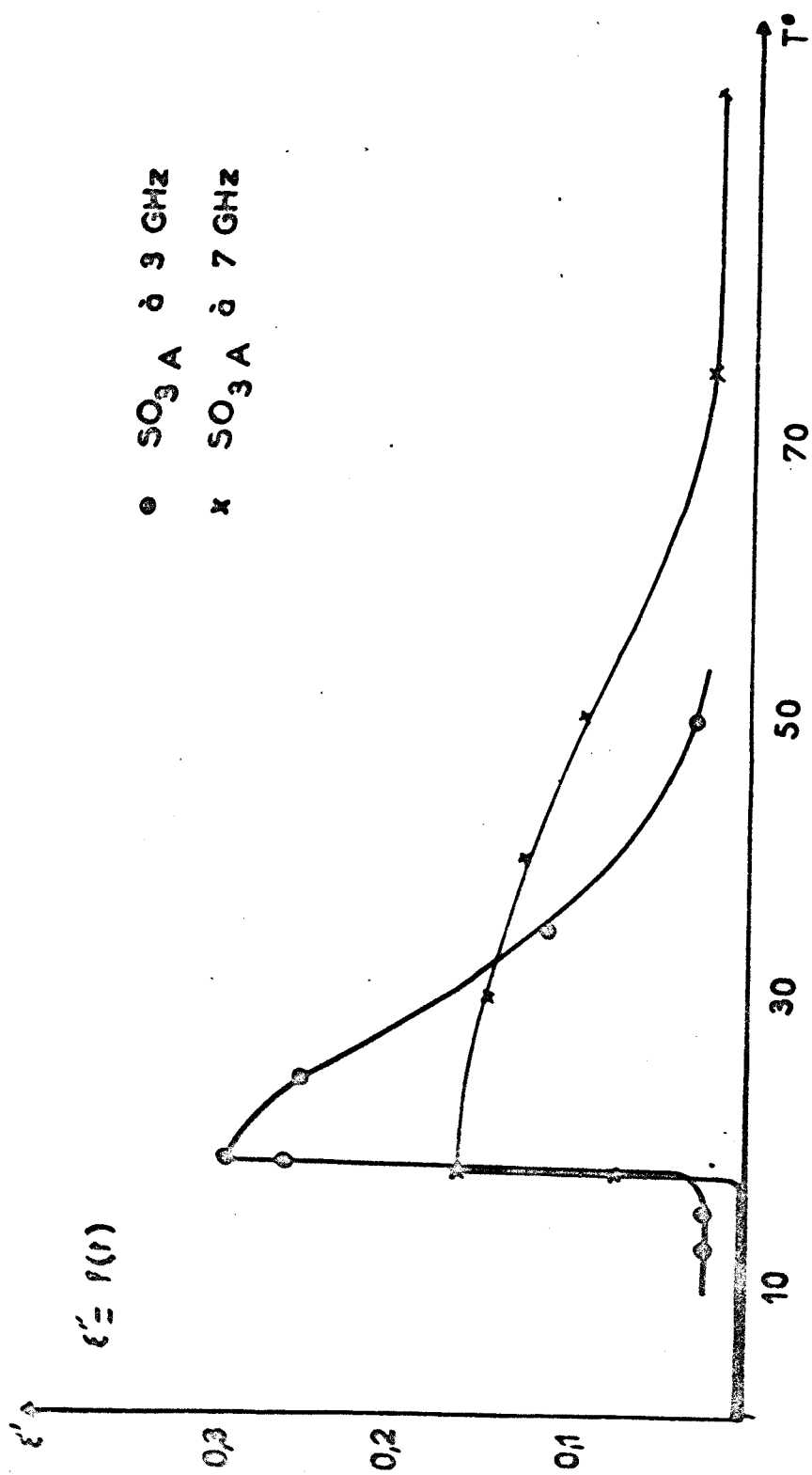


Fig III 6 Variations de ϵ'' en fonction de la température ($\text{SO}_3 \text{ A}$)

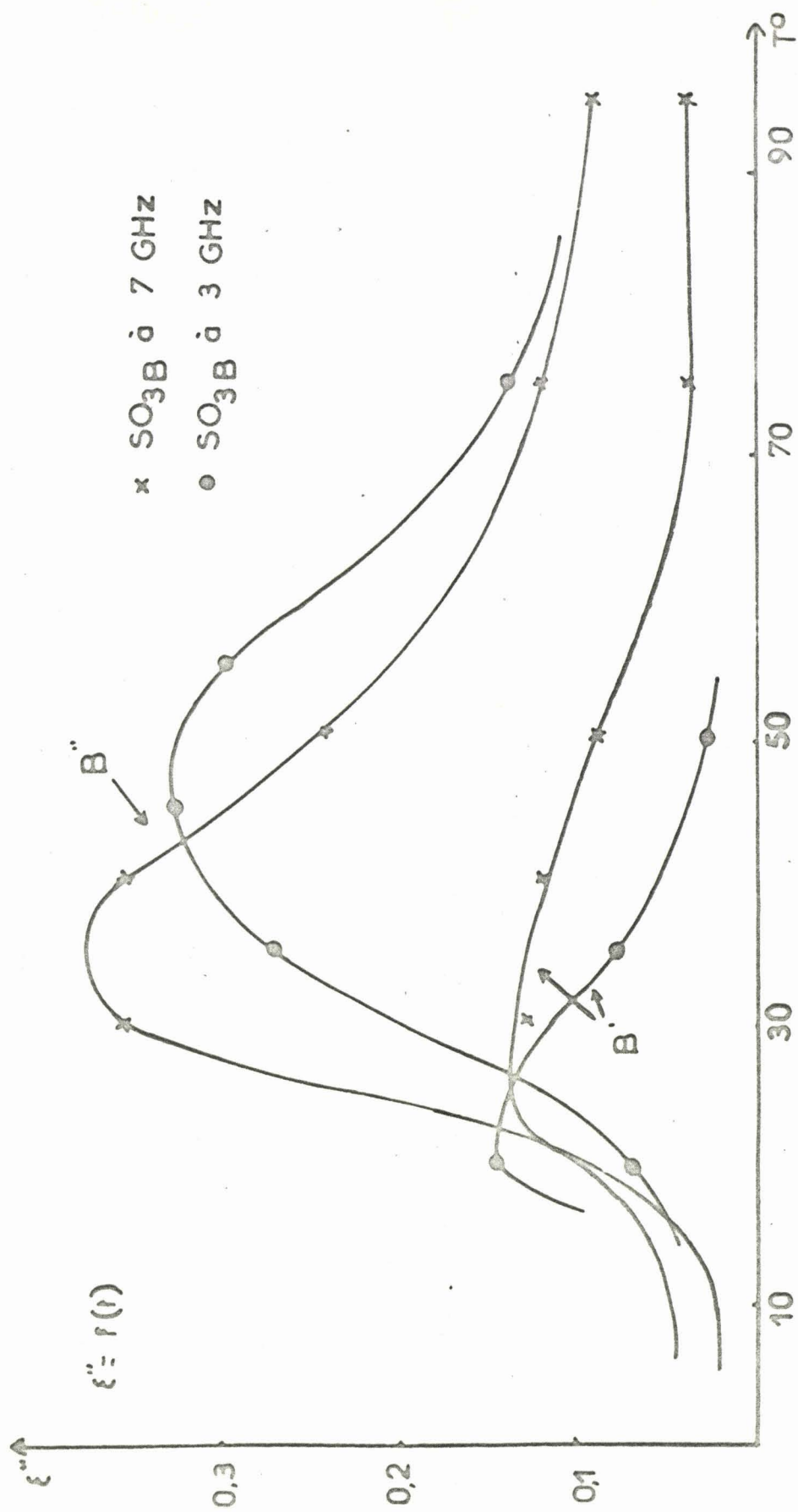


Fig III.7 Variations de ϵ'' en fonction de la température (SO_3B)

- CONCLUSION -

L'étude de la permittivité et de la conductivité de l'anhydride sulfurique montre que dans SO_3 pur ($\text{SO}_3(\text{A})$), principalement à la température de fusion du cristal, on observe la présence de groupements dipolaires, dont le nombre diminue lorsque la température croît. Cet effet dipolaire laisse supposer l'existence dans l'anhydride sulfurique liquide d'associations moléculaires autres que celles généralement admises (monomère plan et trimère cyclique). Ceci est en accord avec les conclusions tirées de l'étude du spectre Raman.

L'état moléculaire de SO_3 est modifié de façon profonde, surtout à l'état solide, par les traces d'eau. Il ne nous est pas possible, à l'heure actuelle, de préciser la nature des modifications.

Chapitre IV

REACTION ENTRE SO_3 ET N_2O_5 - POLYSULFATES DE NITRYLE

I. - GENERALITES - BIBLIOGRAPHIE -

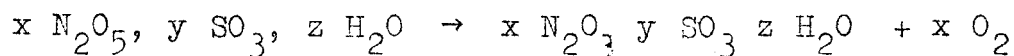
Nous désignons par ce terme les composés N_2O_5 , y SO_3 que l'on trouve sous ce nom dans la bibliographie à côté de la dénomination "sulfonate" (30).

Sous cette formule dualistique ils peuvent apparaître comme des termes particuliers d'une famille plus vaste dont les termes correspondant à la formule générale $x\text{N}_2\text{O}_5$, y SO_3 z H_2O . Même si ces deux séries de composés diffèrent par leur structure, de nombreux auteurs les ont étudiées simultanément ce qui nous amène à donner un aperçu bibliographique de l'ensemble de cette famille (30 à 67). Il convient d'ajouter que dans cet aperçu nous avons utilisé dans tous les cas des formules dualistiques, ceci pour des raisons d'homogénéité. Ainsi par exemple nous signalerons le composé écrit soit HNO_3 H_2SO_4 SO_3 soit N_2O_5 4 SO_3 3 H_2O par cette dernière formule.

La détermination du nombre z de moles H_2O , se fait généralement par différence de poids. Ainsi que le fait remarquer Pascard (44), son poids moléculaire étant faible par rapport à ceux de N_2O_5 et SO_3 , les taux moléculaires en eau sont imprécis. Ceci permet d'expliquer certaines divergences entre les résultats d'auteurs différents et justifie le caractère aléatoire de certains composés.

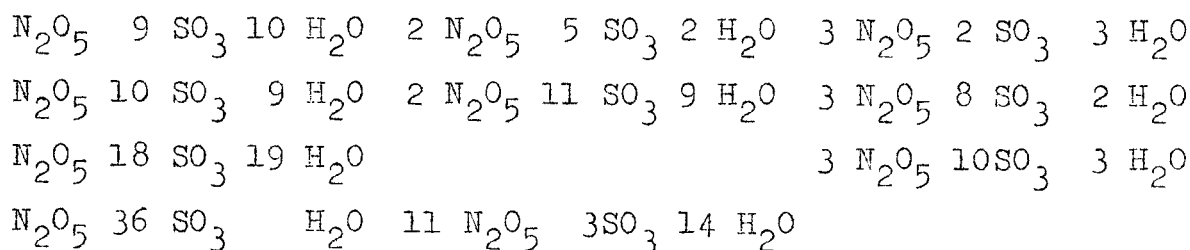
Pascard (44) signale que ces combinaisons n'ont en général pas de tension de vapeur notable à température ordinaire. Il indique pour les composés de la série, au moins ceux dont la teneur en SO_3 est élevée, le schéma de

décomposition :



Le dégagement d'oxygène est alors rigoureusement quantitatif. Si x , y et z correspondent dans le premier membre à un corps pur, ils peuvent correspondre à un composé défini dans le second, sans cependant que cela soit toujours le cas. La décomposition des termes de la famille $x \text{ N}_2\text{O}_5, y \text{ SO}_3, z \text{ H}_2\text{O}$ permet donc parfois d'obtenir certains membres de la famille voisine $x \text{ N}_2\text{O}_3, y \text{ SO}_3, z \text{ H}_2\text{O}$.

Nous avons relevé dans la bibliographie plus d'une vingtaine de composés $x \text{ N}_2\text{O}_5, y \text{ SO}_3, z \text{ H}_2\text{O}$. Les termes $x = 1$ pour y et z petits ont été classés dans le tableau destiné à mieux les faire ressortir (tableau IV.1). Les autres membres de la famille sont :

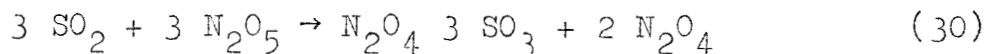
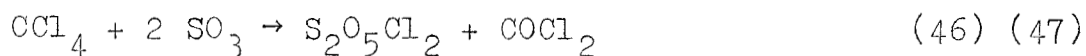


Afin de ne pas nous écarter trop de notre sujet, nous n'avons pas analysé en détail la bibliographie des composés $z \neq 0$ de la famille. La plupart des références sont groupées de (52) à (67), les travaux numérotés de (30) à (51) se rapportent en plus de termes où $z \neq 0$, à au moins un composé où $z = 0$.

Ceux répondant à la formule générale $x \text{ N}_2\text{O}_5, y \text{ SO}_3$ et plus particulièrement à $\text{N}_2\text{O}_5, y \text{ SO}_3$ sont habituellement obtenus à basse température à partir de SO_3 et N_2O_5 en solution dans divers solvants : nitronéthane (31), POCl_3 (34)

à (41) spécialement (39), CCl_4 (46) et (47) ou SO_2 liquide (30).

On peut penser que les auteurs ont fait appel aux solvants en raison de la difficulté d'obtenir SO_3 liquide stable et aussi de l'exothermicité de la réaction. Signalons en passant l'action stabilisatrice de certains de ces solvants (68) à (72) et la possibilité de réaction du solvant avec l'un des réactifs :



L'utilisation d'un solvant introduisant un risque de pollution, nous avons tenté de réaliser la synthèse des polysulfates de nitryle en absence de solvant à partir de SO_3 liquide. A notre connaissance celle-ci n'a jamais été tentée, ou alors dans des conditions telles que la formation des polysulfates était impossible (44). Pascard indique que l'action directe de N_2O_5 et de SO_3 est très faible au-dessous de 0° . Au-dessus de cette température elle devient très violente et exothermique, ce qui entraîne la décomposition de N_2O_5 .

. II - ANHYDRIDE NITRIQUE -

La préparation de l'anhydride nitrique est classique. Plusieurs méthodes permettent de l'obtenir, dont la déshydratation de l'acide nitrique par P_2O_5 . Dans ce cas il est difficile d'allier un rendement horaire élevé à une grande pureté en raison de l'exothermicité de la réaction et de la fragilité de N_2O_5 .

Heubel (11) a proposé de réaliser la déshydratation sur l'acide nitrique vapeur, ce qui permet d'obtenir un produit très pur, parfaitement pulvérulent et friable. La préparation a lieu en deux temps. Si la première étape peut être franchie en quelques heures avec un rendement horaire de l'ordre de 4 à 5 grammes de produit brut, la deuxième est assez longue et le rendement horaire en produit pur reste faible.

Nous avons essayé de combiner les avantages de ce procédé - pureté - avec ceux de la préparation classique selon Hackspill et Besson (76) - rapidité - en éliminant toute cause d'échauffement.

Voici donc les détails essentiels (schéma IV.1).

On remplit la première colonne de P_2O_5 et de granulés de ponce en couches alternées. Au moyen de l'ampoule à brome on introduit par le fond un peu d'acide phosphorique. Lorsque la chaleur dégagée est dissipée on met dans l'ampoule à brome HNO_3 fumant décoloré et on l'introduit avec précaution à raison d'environ 10 cm^3 à l'heure.

L'introduction préalable d'acide phosphorique permet une déshydratation progressive de l'acide nitrique sans échauffement, le liquide rencontrant des régions de plus en plus riches en P_2O_5 . La ponce facilite le passage du liquide et des gaz et l'expérience a montré que les couches alternées permettent une manipulation plus facile et des résultats meilleurs. Il y a intérêt à utiliser des couches de P_2O_5 peu épaisses dans le bas de la colonne et d'augmenter leur épaisseur vers le haut.

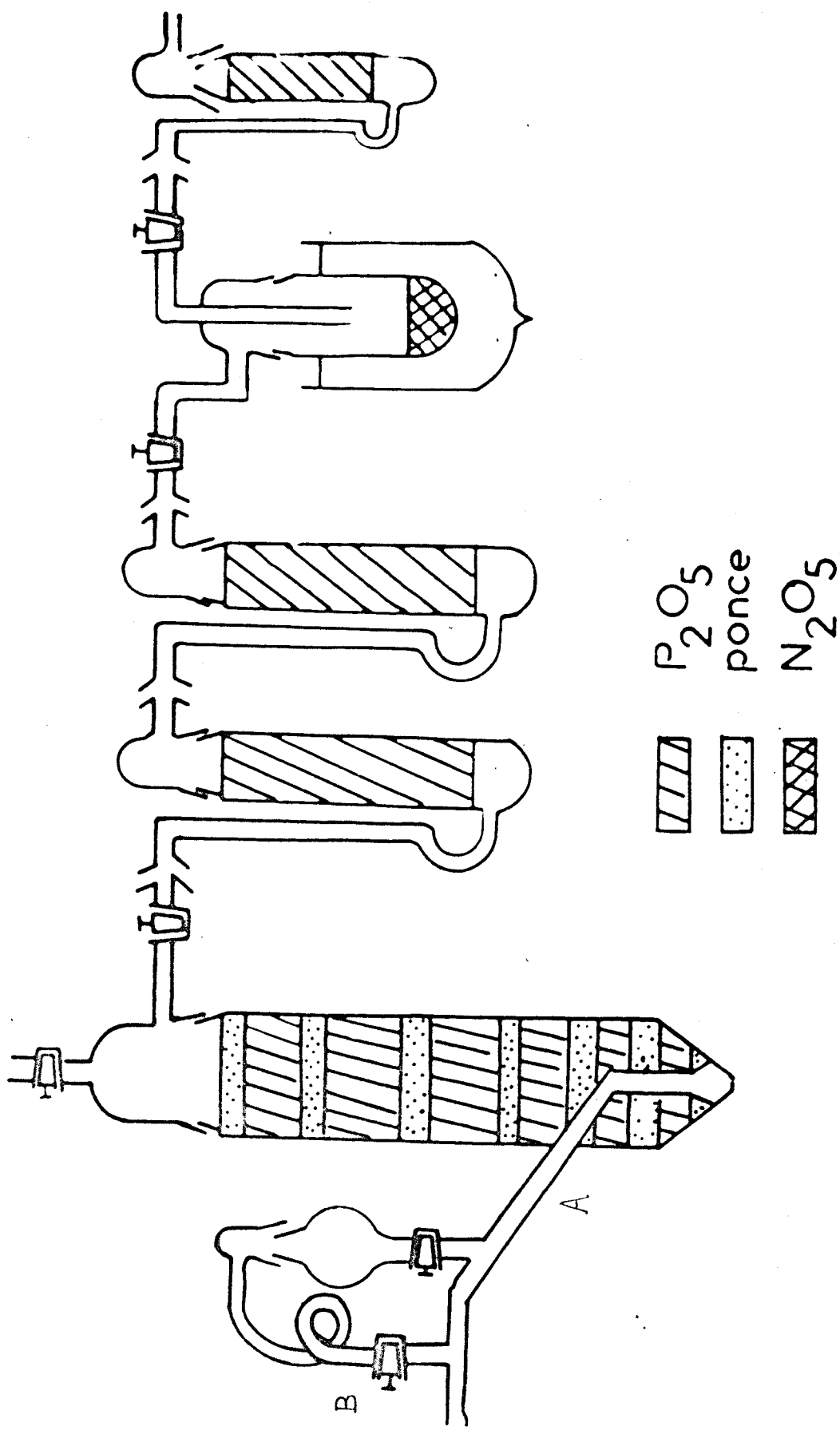


Schéma IV.1 Préparation de l'anhydride nitrique

La phase vapeur est entraînée par un gaz vecteur entrant dans la tubulure A à travers deux grosses colonnes à P_2O_5 pour être condensée dans un piège à -60° . Une prise sur la tubulure d'arrivée du gaz vecteur B permet de maintenir la même pression gazeuse au-dessus de l'acide nitrique que dans le réacteur.

La mise en route de la manipulation est délicate et il arrive que l'on obtienne un peu de N_2O_4 au départ. Un robinet permet de l'évacuer sur l'extérieur. Une fois la mise en route terminée, soit lorsque la hauteur de la couche liquide atteint 5 à 6 cm dans la colonne C, la conduite de la réaction est bien plus aisée.

On obtient dans les conditions normales 20 à 25 g de N_2O_5 pur, blanc pulvérulent à l'heure. Le produit titre, aux erreurs d'analyse près, 100 % N_2O_5 .

Nous avons envisagé et réalisé un refroidissement du tube C par chemise d'eau. Le début de manipulation s'en trouve facilité mais le rendement horaire passe à 6 - 7 g heure.

Dosage de N_2O_5 - Exemple :

La fraction à doser est prélevée et pesée dans un récipient rodé. On le débouche après refroidissement à -80° . On ajoute de l'eau glacée par très petites fractions, en rebouchant, agitant et refroidissant à chaque addition. Des exemples de dosage sont donnés au tableau IV.2.

TABLEAU IV.2.

Prises :	NO_3^- Dewarda :	g. N_2O_5 :	H^+ :	Théorique :
-----	-----	-----	-----	-----
2,341 g :	43,1 :	2,33 :	43,6 :	43,3 :
1,627 g :	30,05 :	1,625 :	30,1 :	30,1 :

III. - ACTION DE N_2O_5 GAZ SUR SO_3 LIQUIDE - (77)

Le déroulement de la réaction étant le même pour tous les oxydes et oxychlorures de l'azote, nous donnons ici davantage de détails opératoires et nous décrirons ensuite plus brièvement les autres réactions.

(A) - Mode opératoire et déroulement de la réaction :

Comme chaque fois que nous faisons réagir un gaz sur SO_3 liquide, nous utilisons le réacteur de type 1 (schéma I.2.). Les précautions à prendre ont été indiquées précédemment. Nous rappellerons le rinçage préalable du réacteur par SO_3 et l'élimination des fractions de tête de N_2O_5 au moyen du système by-pass. L'anhydride nitrique est entraîné à température ambiante par un courant d'azote sec.

Dès le premier contact avec SO_3 , il y a formation de légères fumées blanches alors que le liquide se trouble. Ce trouble est dû à une démixion qui s'accroît petit à petit. La couche limpide inférieure augmente de volume avec le temps, tandis que diminue la couche trouble. (Si l'agitation cesse, on a en présence deux liquides limpides). Lorsque la couche supérieure a entièrement disparu, on constate une augmentation de la viscosité du liquide restant. En effet, les bulles de gaz semblent traverser la phase liquide de plus en plus difficilement.

Au contact du gaz apparaissent de petites particules solides blanches qui, au début, se redissolvent. Elles forment par la suite des cheminées que l'on élimine par variation du débit gazeux. Le solide envahit progressivement tout le réacteur. Grâce à l'ajustage de la tubulure plongeante contre les parois du réacteur, un très léger chauffage ou une variation de la pression permet la redissolution du solide à cet endroit et par conséquent le passage des gaz.

Pendant toute la durée de l'opération on observe une légère élévation de température. On peut compenser ce léger échauffement sans que cela soit indispensable, en immergeant le réacteur dans l'eau froide. Sans refroidissement extérieur, la température se stabilise vers 30°C. La manipulation, qui dure une dizaine d'heures environ, nécessite une certaine dextérité expérimentale et une surveillance constante.

Le produit brut est purifié par passage d'azote sec pendant 24 heures, le réacteur étant maintenu vers 60°C. Celui-ci est ensuite scellé et transporté dans la boîte sèche. Après ouverture du réacteur, le produit est broyé avant d'être recueilli dans un récipient rodé.

On vérifie sur une prise d'essai que le produit ne contient plus de SO_3 "libre". Pour cela on effectue la décomposition thermogravimétrique de la prise. Au cas où on constate une perte de poids pour des températures inférieures à 60°, le produit est placé sur fritte. Celle-ci est maintenue à cette température, parcourue par un courant d'azote sec. On procède ensuite à une nouvelle vérification thermogravimétrique. L'expérience montre que pour une masse de 30 g, 24 heures de balayage par l'azote à 60° suffisent.

(B) Etude des phases liquides de la démixion :

La couche supérieure est très riche en SO_3 et correspond à un rapport $\text{SO}_3/\text{N}_2\text{O}_5 = 26,8$. Pour la couche inférieure au contraire ce rapport est $\text{SO}_3/\text{N}_2\text{O}_5 = 7$ ce qui, à priori, permet de penser qu'il peut s'agir d'un composé défini à bas point de fusion d'autant plus que cette composition est la même, aux erreurs de dosage près, à 20° qu'à -30° .

Les résultats d'analyse figurent au tableau IV.3. Les cinq premiers dosages correspondent à la démixion à 20° , le dernier à celle de -30° (agitation pendant 6 heures).

TABLEAU IV.3.

Prise g	N $\times 10^3$	S $\times 10^3$	Acidité		Bilan pondéral g	S/N
			Trouvée	Calculée		
0,485	1,45	5,12	11,5	11,7	0,488	3,53
1,299	4,0	13,65	30,8	31,3	1,308	3,42
3,512	10,26	36,80	83,9	83,8	3,499	3,58
1,405	4,22	14,80	33,9	33,8	1,411	3,51
1,045	3,19	10,92	25,3	25,03	1,047	3,42
1,390	4,15	14,62	33,25	33,4	1,394	3,52

Cependant des essais de détermination de point de fusion n'ont pas permis de décler des paliers de température.

Les mesures de tension de vapeur faites avec un manomètre à membrane de verre donnent à 0° une pression totale de 38 ± 4 mm. En évaporant sous pression réduite la moitié

d'un échantillon de 3 g on constate que la pression d'équilibre n'a pas varié en dehors du domaine d'erreur et que la phase liquide restante correspond à un rapport $\text{SO}_3/\text{N}_2\text{O}_5 = 6,1$.

La décomposition thermique débute en régime dynamique ($150^\circ/\text{h}$) à 50°C et devient rapide vers 80° , alors que SO_3 et même les oléums perdent du poids dès l'ambiante.

Ces essais ne permettent cependant pas d'affirmer avec certitude l'existence d'un composé $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 7 \text{SO}_3$, mais simplement de le présumer.

(C) - Etude des solides de fin de réaction :

Le solide récupéré est dosé. Les résultats sont exprimés en moles et non en pourcentages pour être plus parlants. (Tableau IV.4.).

Le bilan pondéral est fait en comptant l'azote sous forme N_2O_5 et le soufre en SO_3 .

TABLEAU IV.4.

Prise mg	N total x 10^3	S x 10^3	Acidité trouvée	Acidité calculée	Bilan pondéral mg	S/N
413	2,45	3,56	9,5	9,6	417	1,45
493	2,79	4,30	11,4	11,4	495	1,54
537	2,97	4,64	12,25	12,2	532	1,56
481	2,73	4,225	11,3	11,4	485	1,54
639	3,68	5,49	14,5	14,66	638	1,50
836	4,83	7,225	19,2	19,3	839	1,49
639	3,01	6,0	15,2	15,0	643	1,99
515	2,45	4,84	12,2	12,0	519	1,975
523	2,40	5,0	12,3	12,4	529	2,08
413	1,94	3,92	9,95	9,8	418	2,02
524	2,56	4,98	12,3	12,5	528	1,95

Les dosages font ressortir, suivant les essais, des rapports molaires S/N voisins de 1,5 ou 2, correspondant respectivement à $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{SO}_3$ et $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{SO}_3$. Le solide formé correspond à l'un ou l'autre de ces polysulfates de nitryle, mais jamais à une composition intermédiaire. Cependant nous ne pouvons jamais prévoir lequel sera obtenu en fin de préparation. Ceci s'explique par la viscosité du liquide avant cristallisation, viscosité qui favorise la surfusion de $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{SO}_3$ donc le passage du gaz et l'enrichissement en N_2O_5 . De ce fait, on obtient plus souvent $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{SO}_3$ que $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{SO}_3$. Pour obtenir ce dernier à coup sûr, il faut provoquer la cristallisation par refroidissement ou ensemençer, ce qui nécessite une technique spéciale pour éviter toute trace d'eau.

La méthode ainsi décrite se limite à la préparation des tri et tétra sulfates, mais ne nous a jamais permis d'atteindre directement $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SO}_3$. Nous en donnons cependant ici le spectre R.X. pour comparaison avec ceux de $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{SO}_3$ et $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{SO}_3$ (fig. IV.1). Nous reviendrons par la suite sur l'obtention du disulfate $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SO}_3$. A titre de comparaison nous avons préparé $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{SO}_3$ en solution dans POCl_3 , comme Gerding (34 - 41). Même avec un excès de SO_3 c'est ce composé qui s'est formé ; son spectre est identique à celui de notre composé $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{SO}_3$.

Par ailleurs nous avons effectué la réaction de N_2O_5 solide avec SO_3 liquide. Le réacteur 3 schéma I.2., contenant N_2O_5 sublimé, était refroidi extérieurement à -80° . Cette manière d'opérer nous suggérera quelques remarques à propos de la réaction $\text{NO}_2\text{Cl} - \text{SO}_3$. Elles s'appliquent aussi au

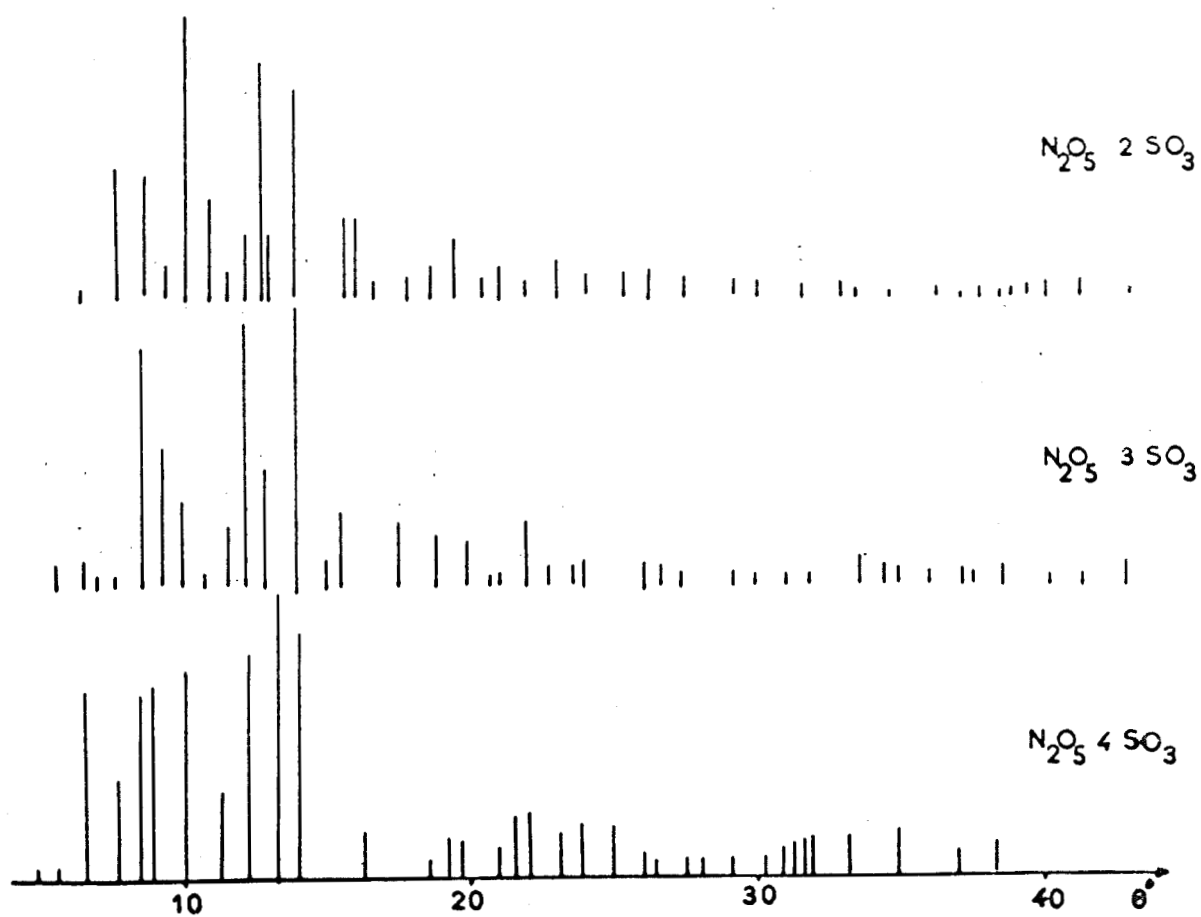


Fig IV.1 Spectres RX des polysulfates de nitryle

cas présent. Si l'on fait tomber SO_3 liquide à $+20^\circ$ sur N_2O_5 refroidi extérieurement à -80° , il se produit de très abondantes fumées blanches ou colorées en jaune, même avec des quantités de l'ordre de quelques gouttes. Ceci indique la décomposition de N_2O_5 par suite de l'échauffement dû à la réaction, malgré le refroidissement extérieur.

Avec ces conditions opératoires, susceptibles d'entraîner la décomposition préalable de N_2O_5 , nous pensons, en accord avec Pascard, que la réaction ne peut conduire aux polysulfates de nitryle, à plus forte raison s'il n'y a pas de refroidissement extérieur.

La courbe de décomposition thermogravimétrique des polysulfates $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{SO}_3$ et $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{SO}_3$ ne permet pas de caractériser les polysulfates moins condensés. Elle débute, en régime dynamique, aux environs de $130 - 140^\circ$ et devient très rapide vers 200° (fig.IV.2.). D'après Lehmann (42,43), nous attendions pour $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{SO}_3$ une perte commençant vers 60° , avec passage à $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{SO}_3$ marqué par un palier ou une inflexion. Nous ne l'avons pas observé en régime dynamique ($150^\circ/\text{h}$).

Critique de la méthode de réaction

La réaction directe de N_2O_5 gaz sur SO_3 liquide, conduite de façon indiquée, est longue et délicate, en particulier les risques de surpression, ne sont pas négligeables, principalement lorsqu'on fait varier le débit de l'azote vecteur. Enfin on ne recueille qu'une quantité assez faible : 30 à 40 g de produit.

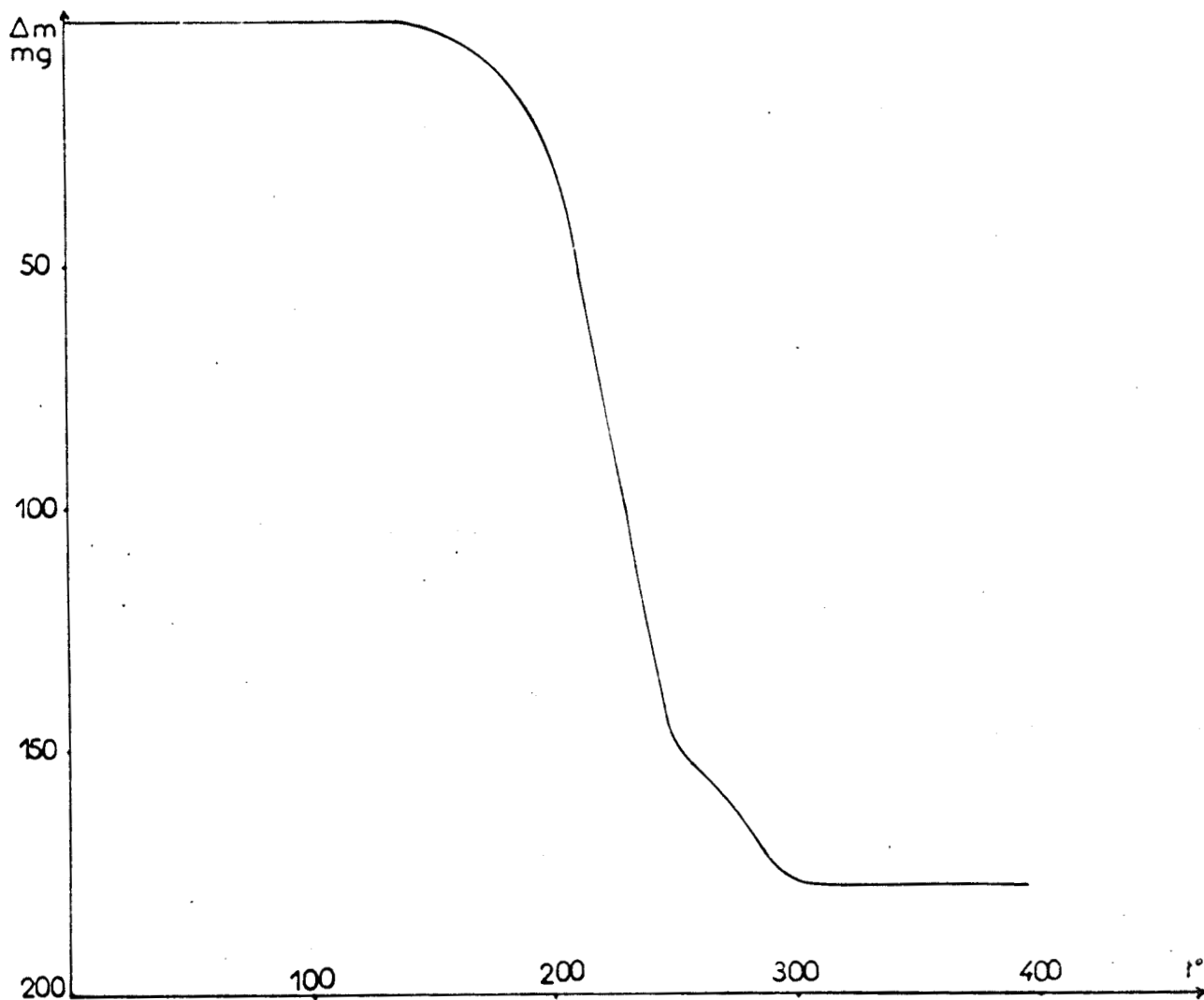


Fig IV.2 Décomposition thermogravimétrique du tétrasulfate de nitryle

Elle a cependant comme intérêt de montrer la possibilité d'action entre N_2O_5 et SO_3 liquide sans utilisation de solvant, donc sans pollution. Elle a attiré notre attention sur l'existence possible d'une combinaison N_2O_5 7 SO_3 ou alors d'une démixion particulière, la couche inférieure gardant une composition sensiblement constante dans un intervalle de 50° . Elle constitue une méthode de préparation des polysulfates de nitryle N_2O_5 3 SO_3 et N_2O_5 4 SO_3 purs.

IV. - RELATIONS ENTRE LES DIVERS POLYSULFATES DE NITRYLE - PREPARATIONS DE N_2O_5 2 SO_3 -

Nous avons essayé de relier entre eux les différents polysulfates obtenus, par passage d'un terme à l'autre, soit en augmentant la teneur en SO_3 , soit en augmentant la proportion de N_2O_5 .

(A) - Action de SO_3 sur N_2O_5 3 SO_3

Nous avons soumis N_2O_5 3 SO_3 , placé dans un piège à température ambiante, à l'action de SO_3 gaz. Il apparaît rapidement un liquide.

L'excès de SO_3 est éliminé à $50^\circ C$ par "léchage" de la surface du liquide par un courant d'azote sec pendant 48 heures. Le dosage donne alors un rapport $S/N=3,54$, valeur comparable à celle précédemment obtenue pour la couche inférieure résultant de l'action directe de N_2O_5 sur SO_3 . Il est vraisemblable que l'on passe par l'intermédiaire de N_2O_5 4 SO_3 même si l'on ne peut caractériser sa formation dans ces essais.

(B) - Action de N_2O_5 sur les polysulfates de nitryle
 $N_2O_5 \cdot 3 SO_3$ et $N_2O_5 \cdot 4 SO_3$:

Nous avons d'abord tenté de faire réagir N_2O_5 gaz. De façon générale les réactions solide-gaz sont toujours effectuées sur des quantités de l'ordre du gramme. La prise d'essai du tétrasulfate $N_2O_5 \cdot 4 SO_3$ est placée en boîte sèche sur une fritte de porosité 3. En amont et en aval deux robinets à vide permettent d'isoler l'échantillon et de faire les pesées sur une balance de précision, après avoir purgé la fritte par l'azote sec. L'anhydride nitrique entraîné par un gaz vecteur sec passe de bas en haut dans la fritte, à température ambiante jusqu'à constance de poids entre plusieurs pesées successives. Ainsi par exemple, pour une prise d'essai de 1,1089 g $N_2O_5 \cdot 4 SO_3$ ($2,59 \cdot 10^{-3}$ N_2O_5 et $10,35 \cdot 10^{-3}$ SO_3), l'augmentation limite de poids, au bout de 8 heures d'expérience, est de 99,2 mg, soit $0,92 \cdot 10^{-3}$ N_2O_5 (fig.IV.3).

Le rapport $\frac{SO_3}{N_2O_5}$ est alors :
$$\frac{10,35}{2,59 + 0,92} = 2,95$$

Celui-ci correspond au composé $N_2O_5 \cdot 3 SO_3$. Le dosage effectué confirme cette composition.

La fixation de N_2O_5 gaz par $N_2O_5 \cdot 4 SO_3$ s'arrête ou du moins devient imperceptible lorsqu'on arrive au composé $N_2O_5 \cdot 3 SO_3$.

Un essai fait dans les mêmes conditions à partir de $N_2O_5 \cdot 3 SO_3$ ne révèle pas de fixation de N_2O_5 vapeur, ce qui confirme la limite précédente.

Par contre, en broyant $N_2O_5 \cdot 3 SO_3$ ou $N_2O_5 \cdot 4 SO_3$ avec N_2O_5 solide à la boîte à gants ou sur fritte sous courant

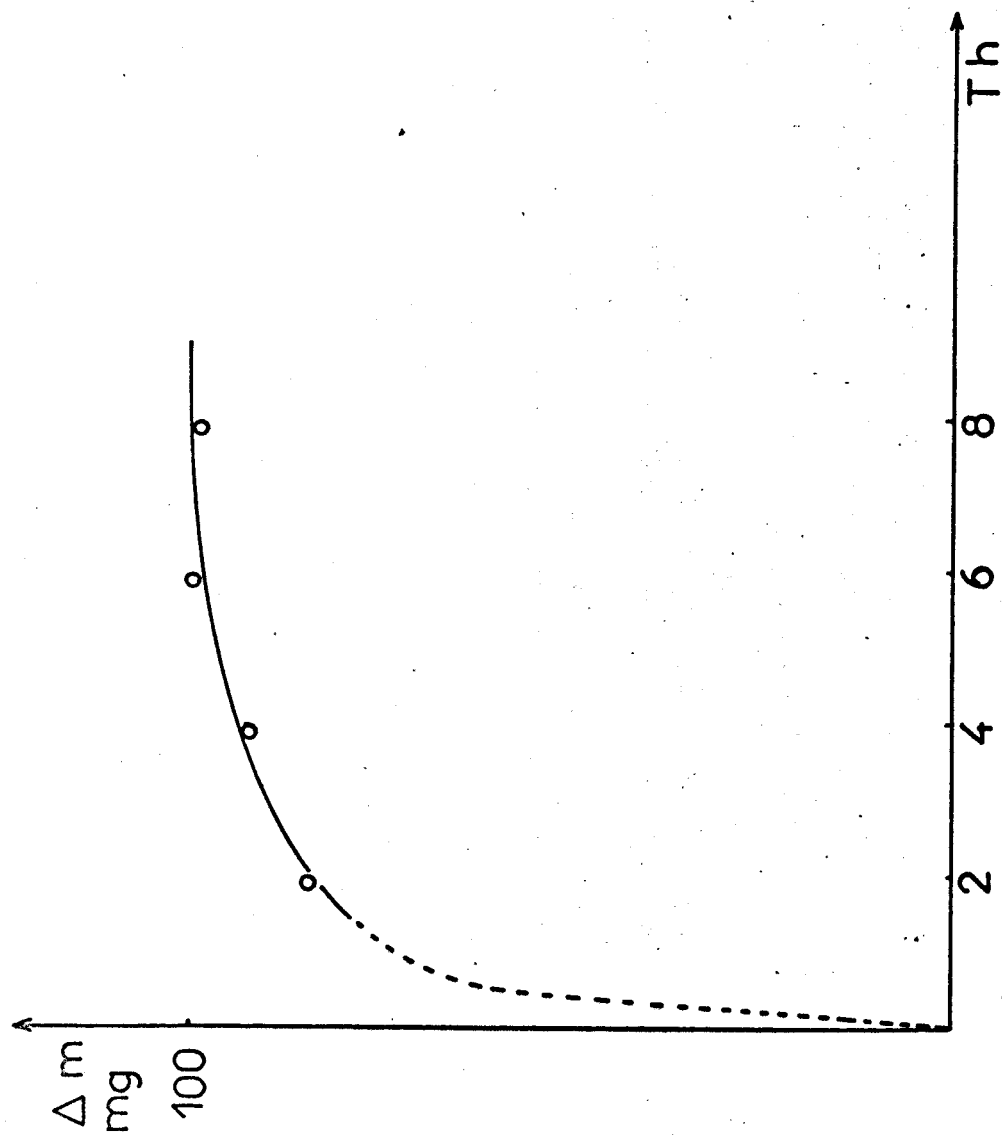


Fig. IV. 3 Réaction $N_2O_5 + 4SO_3$ 9.

d'azote sec, on peut enrichir le produit initial en N_2O_5 . Lorsque l'excès de N_2O_5 est éliminé (balayage d'azote jusqu'à constance de poids), on arrive à la formule limite $N_2O_5 \cdot 2SO_3$ comme le montre le tableau IV.5.

TABEAU IV.5

Prise	N	S	Acidité	Bilan	S/N
mg	$\times 10^3$	$\times 10^3$	trouvée : calculée	pondéral : mg	
565	3,93	4,26	12,5 : 12,65	561	1,12
515	3,60	3,95	11,5 : 11,5	511	1,10
641	4,52	5,02	14,4 : 14,56	646	1,11
526	3,70	4,02	11,6 : 11,74	522	1,08

Ce mélange de polysulfates ($N_2O_5 \cdot 2SO_3 + N_2O_5 \cdot 3SO_3$) est thermiquement stable jusque vers 125° . Il n'est pas étonnant qu'on parvienne à une formule limite sans pouvoir atteindre $N_2O_5 \cdot 2SO_3$, puisqu'il s'agit d'une réaction solide-solide sans dégagement gazeux, qui dépend essentiellement du contact entre grains.

Avec la restriction précédente qui s'explique aisément on montre qu'il est possible de passer directement de $N_2O_5 \cdot 4SO_3$ à $N_2O_5 \cdot 3SO_3$ par une réaction solide-gaz, de $N_2O_5 \cdot 3SO_3$ à $N_2O_5 \cdot 2SO_3$ par une réaction solide-solide, alors que ces termes ne sont pas caractérisés par les thermogrammes en régime dynamique.

Si la réaction N_2O_5 solide sur $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{SO}_3$ ne permet pas d'aboutir au terme $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SO}_3$ pur, celui-ci peut être atteint par action de N_2O_5 sur $\text{NO}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{SO}_3$ et sur NOClSO_3 dans diverses conditions.

(C) Action de N_2O_5 sur $\text{NO}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{SO}_3$:

Le mode opératoire est le même que précédemment : passage de N_2O_5 gaz entraîné par l'azote sec sur une fritte contenant $\text{NO}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{SO}_3$, obtenu par synthèse directe, (voir plus loin). Au début de la réaction on constate un faible échauffement et une légère coloration en jaune des vapeurs au niveau du solide. Les variations de poids indiquent un rendement de 66,6 % pour la transformation $\text{NO}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{SO}_3$ en $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SO}_3$. A la sortie de la fritte nous avons piégé les gaz sortant. Par distillation sous vide à -60° on sépare du N_2O_5 excédentaire un liquide jaune clair, caractérisé comme étant NO_2Cl par spectroscopie I.R.

Le dosage du résidu solide a donné les résultats (tableau IV.6.).

TABLEAU IV.6.

Prise	N	S	Cl	Acidité		Bilan
mg	$\times 10^3$	$\times 10^3$	$\times 10^3$	trouvée	calculée	pondéral
395	2,45	3,1	0,593	9,25	9,2	397

Nous avons fait l'hypothèse que tout Cl restait comme $\text{NO}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{SO}_3$. Entre l'azote et le soufre restant on obtient le rapport :

$$\text{S/N} = \frac{1,914}{1,857} = 1,03 \text{ correspondant à } \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SO}_3$$

Les calculs de l'acidité et du bilan pondéral ont été faits avec cette hypothèse. Le rendement de la transformation $\text{NO}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{SO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SO}_3$ est alors 62 % environ, valeur voisine de 66 % indiquée par les variations pondérales.

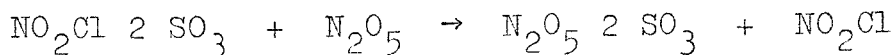
Dans un autre essai le rendement obtenu a été d'environ 80 %. Il est raisonnable de penser que la transformation est incomplète en raison du mauvais contact des réactants : gaz-solide, réaction à la surface des grains.

Pour améliorer le rendement, nous avons broyé comme dans le cas précédent $\text{NO}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{SO}_3$ avec N_2O_5 solide. Dans ce cas nous obtenons $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SO}_3$ pur comme le montre le dosage tableau IV.7.

TABLEAU IV.7.

Prise	N	S	Cl	Acidité		Bilan	S/N
mg	$\times 10^3$	$\times 10^3$	$\times 10^3$	trouvée	calculée	pondéral mg	
495	3,68	3,75	pas de traces	11,05	11,18	498,5	1,02

La réaction entre N_2O_5 et $\text{NO}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{SO}_3$ se fait donc suivant le schéma global :



Inversement nous avons testé la réaction de N_2O_5 3 SO_3 avec NO_2Cl . L'absence de variation de poids des échantillons et les dosages indiquent que dans les conditions de l'expérience N_2O_5 3 SO_3 n'est pas attaqué par NO_2Cl .

(D) - Action de N_2O_5 sur $NOCl$ SO_3 :

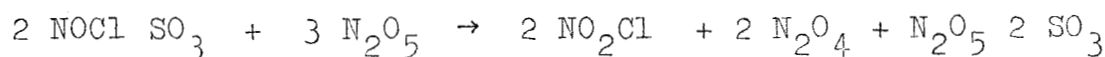
Lorsque des vapeurs de N_2O_5 entraînées par l'azote arrivent au contact de $NOCl$ SO_3 obtenu par synthèse directe (voir plus loin), la réaction est immédiate : effet thermique plus important qu'avec NO_2Cl 2 SO_3 et dégagement de vapeurs nettement colorées (NO_2).

Les gaz sont condensés dans un piège. Après séparation de N_2O_4 et de l'excès de N_2O_5 par distillation sous vide à -60° , on peut recueillir NO_2Cl (rapport du dosage $Cl/N = 1,03$), caractérisé par son spectre infrarouge. Les variations de poids de l'échantillon indiquent la transformation totale de $NOCl$ SO_3 en N_2O_5 2 SO_3 , transformation confirmée par le dosage (tableau IV.8.).

TABLEAU IV.8.

Prise	N	S	Cl	Acidité		Bilan	
mg	$\times 10^3$	$\times 10^3$	$\times 10^3$	trouvée	calculée	pondéral	S/N
478	3,45	3,6	pas de traces	10,6	10,65	474	1,04

Il est possible d'écrire le schéma réactionnel suivant:

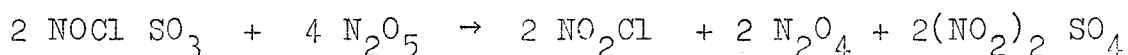


Ce schéma global est valable même lorsque les conditions de contact entre les réactants sont défavorables, comme c'est le cas dans les réactions gaz-solide.

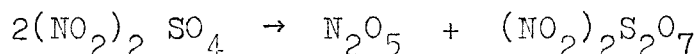
Cette observation nous paraît intéressante car elle permet de faire une hypothèse sur le mécanisme. En effet la réaction $\text{NOCl SO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$ est le seul cas où la réaction solide-gaz nous permet d'aboutir à $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SO}_3$ pur et ceci très facilement.

Comme le produit de départ contient un seul SO_3 une réaction de condensation doit intervenir à un moment ou à un autre.

L'hypothèse la plus simple consiste à admettre comme réaction primaire :



Mais compte tenu de l'instabilité du sulfate de nitryle qui n'a jamais été isolé on peut admettre la réaction de condensation :

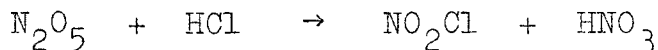


La production de N_2O_5 à l'intérieur des grains pourrait alors expliquer la progression de la réaction.

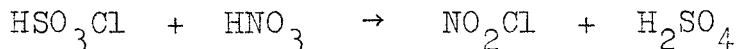
D'autres essais ont aussi été effectués, principalement avec NOCl SO_3 . NOCl SO_3 a été mis au contact de vapeurs de SO_3 . Il en sera question plus loin. Par ailleurs en vue d'obtenir $\text{NO}_2\text{Cl SO}_3$ nous avons essayé d'oxyder NOCl SO_3 par l'ozone ou par NO_2Cl . Ces essais tous deux négatifs ne permettent pas d'affirmer l'existence d'un composé $\text{NO}_2\text{Cl SO}_3$.

- Réaction de NO₂Cl gaz avec SO₃ liquide -

NO₂Cl est préparé soit par la réaction étudiée par J. Heubel (11) :



soit par réaction classique de l'acide chlorosulfonique sur l'acide nitrique (81) (82) :



Cette dernière réaction est violente et peut provoquer des surpressions gênantes. Ceci nous a conduit à essayer de la modérer. Après quelques tâtonnements, nous avons retenu le mode opératoire suivant : au lieu d'utiliser HNO₃, on utilise NaNO₃ que l'on recouvre d'acide sulfurique 98 %. Sur la suspension on fait réagir à 0° HCl SO₃. Le dégagement gazeux est beaucoup plus régulier. Le spectre infra rouge correspond aux données bibliographiques (83) et le dosage est en accord avec la formule NO₂Cl avec cependant un léger excès de Cl (Cl/N = 1,05). En accord avec (82), nous notons l'importance de la pureté de l'acide chlorosulfonique. Comme dans le cas de N₂O₅, les premières fractions de NO₂Cl arrivant au contact de SO₃ provoquent un trouble et puis une démixion avant l'apparition du solide. La couche supérieure est très riche en SO₃.

Les résultats du dosage de la couche inférieure sont consignés dans le tableau IV.9.

La composition de la couche inférieure répond approximativement à la formule NO₂Cl 5 SO₃ et reste constante entre -30° et +20°.

TABLEAU IV.9

Prise mg	N $\times 10^3$	S $\times 10^3$	Cl $\times 10^3$	Acidité		Bilan pondéral mg	N/Cl	S/N
				Trouvée	Calculée			
944	1,95	9,74	1,955	23,5	23,4	939	1	4,98
977	2,025	10,2	2,015	24,0	24,4	981	0,997	5,05

Là encore d'autres essais sont nécessaires pour préciser s'il s'agit d'un composé défini ou d'un mélange. Les résultats du dosage du solide de fin de réaction figurent dans le tableau IV.10, et sont comparés à ceux de Batey et Sisler d'une part, Weinreich de l'autre.

TABLEAU IV.10.

	: Batey et Sisler :	: Weinreich :	: Nos résultats :
S/N	: 2,16	: 2,16	: 2,01 ± 0,02
S/Cl	: 2,32	: 2,28	: 1,97 ± 0,02
N/Cl	: 1,07	: 1,05	: 0,97 ± 0,02

On voit que le produit que nous obtenons est nettement plus pur que ceux de Batey et Sisler ou de Weinreich. Cela est dû probablement au fait que notre mode opératoire évite la réaction parasite de NO_2Cl en excès sur $\text{NO}_2\text{Cl}2\text{SO}_3$. Celle-ci se fait avec dégagement de chlore et semble favorisée par les solvants ionisants. Elle est en cours d'étude au laboratoire.

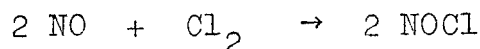
A titre de comparaison, nous avons refait l'expérience de Batey et Sisler, en faisant tomber SO_3 liquide sur NO_2Cl liquide, maintenu à -80° . Nos analyses coïncident avec leurs résultats ($\text{S/N} = 2,16$ - $\text{S/Cl} = 2,30$ - $\text{N/Cl} = 1,065$), mais la réaction, très violente, se fait mal en raison de la formation de solide à la surface de NO_2Cl . Ceci entraîne un arrêt de la réaction et une accumulation de SO_3 au-dessus de la croûte. Dans ce cas, à la température de l'expérience, SO_3

prend en ~~masse~~ Par ailleurs, au moment où la goutte tombe, sa température est voisine de l'ambiante. Comme la réaction est exothermique, la température s'élève localement au-dessus de l'ambiante, ce qui favorise certainement la réaction secondaire.

Par contre avec NOCl la méthode est plus valable.

- Réaction de NOCl gaz avec SO₃ liquide -

Pour la préparation de NOCl nous avons utilisé la réaction classique :



en modifiant légèrement le mode opératoire. NO et Cl₂ sont mélangés avec un débit de NO environ, double de celui du chlore. Le mélange passe dans un serpentín d'une quarantaine de spires environ, correspondant à une longueur de tube de 3,5 à 4 m. Ce serpentín est chauffé à 150°. On condense dans deux pièges successifs à -20° et l'excès de NO barbotte dans le liquide : analyse ($1 \leq \text{Cl/N} \leq 1,02$) et spectre infrarouge (84) confirment la formation de NOCl pur, que l'on peut d'ailleurs distiller sans que cette opération soit indispensable.

La réaction NOCl gaz avec SO₃ liquide se déroule de la manière habituelle. Lors de la démixion la composition de la couche inférieure correspond approximativement à la formule NOCl 5 SO₃. Les résultats des dosages du solide final nous font lui attribuer la formule NOCl SO₃ ainsi que le montrent les chiffres consignés dans le tableau IV.11. L'hydrolyse est faite en milieu basique concentré dans une

solution préalablement enrichie en oxygène dissous, le volume d'oxygène dans la fiole à hydrolyse devant être très important par rapport à celui de la phase liquide. On obtient ainsi l'azote total avec une bonne précision. NO^+ peut être dosé en retour sur échantillon séparé par le sel cérique.

TABEAU IV.11

Prise mg	Cl^- $\times 10^3$	S $\times 10^3$	N $\times 10^3$	Acidité trouvée	Acidité calculée	Bilan pondéral mg
463	3,05	3,15	3,20	12,8	12,6	459
489,6	3,225	3,45	3,187	13,4	13,3	490
469	3,07	3,26	3,11	12,75	12,7	463,1
425,8	2,90	2,93	2,85	11,4	11,6	423,5
565,3	3,90	3,895	3,91	15,6	15,55	567,2

Pour le bilan pondéral l'azote est compté en NO .

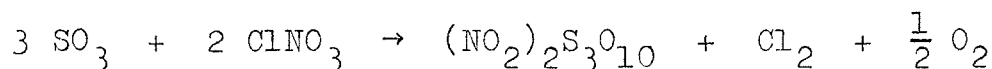
On voit que les trois rapports S/N S/Cl et Cl/N sont très voisins de 1. Dans le dernier cas ils sont égaux à l'unité.

Il est certain que nous avons préparé pour la première fois le composé NOCl SO_3 à l'état pur. Il n'y a guère que Weber (80) qui semble l'avoir obtenu à l'état très impur par une méthode analogue à la nôtre.

Il fait réagir des vapeurs d'eau régale "sur de l'acide sulfurique anhydre" qui semble être en réalité un distillat d'oléum. Bien que formulé par l'auteur $2 \text{SO}_3 \text{NO}_2\text{Cl}$, le mode de préparation et les dosages font conclure à SO_3NOCl , mais le rapport S/Cl est de l'ordre de 1,2. Seel (79) reprenant dans une revue bibliographique les résultats de Weber met en doute cette combinaison. Ce composé est particulièrement intéressant puisque le seul parmi les dérivés précédemment décrits, à correspondre au rapport S/N = 1. Il n'est pas exclu, à priori, qu'il s'agisse d'un chlorure de l'acide nitrosyle sulfurique.

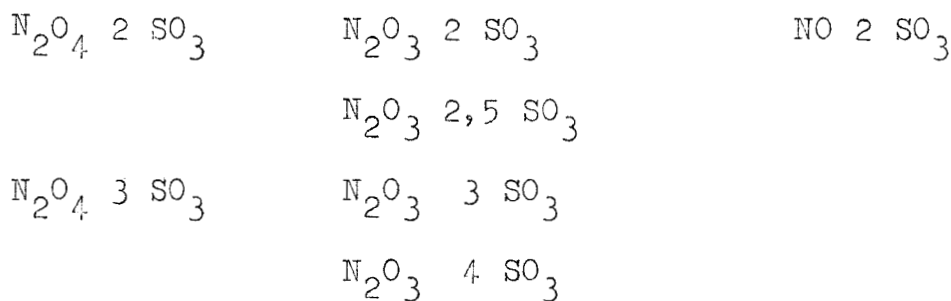
L'action de SO_3 gaz sur NOCl nous a conduit au composé $\text{NOCl} \cdot 2 \text{SO}_3$. En effet, après élimination de SO_3 non fixé par un courant d'azote à 60° , le rapport S/N est égal à 1,95. Pour l'obtenir de façon directe en partant de NOCl et SO_3 , nous avons utilisé la technique adoptée par Batey et Sisler pour NO_2Cl . Nous avons fait tomber SO_3 liquide dans NOCl maintenu à -50° . La réaction est violente, analogue à celle observée pour NO_2Cl . Mais, outre que NOCl est thermiquement stable, il ne semble pas, comme NO_2Cl , donner de réaction secondaire. Après purification la composition du produit correspond à la formule $\text{NOCl} \cdot 2 \text{SO}_3$.

Enfin l'action de ClNO_3 sur SO_3 ayant été étudiée par Schmeisser (85) et ne conduisant pas à un oxychlorure, nous nous contentons de reproduire ici, à titre de comparaison, la réaction observée par cet auteur :



VI. - REACTIONS DES OXYDES NO₂ N₂O₃ NO ET N₂O AVEC SO₃ LIQUIDE.

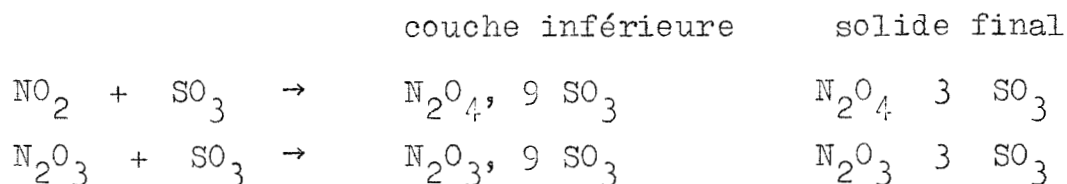
La bibliographie est assez riche en combinaisons oxyde d'azote tri-oxyde de soufre. On a signalé en particulier (37) (42) (43) (47) (80) et (86) à (100) :



En vue de présenter un travail d'ensemble de synthèses sans solvant, nous avons étendu le mode opératoire précédent aux oxydes d'azote : NO₂, N₂O₃, NO et N₂O, sans chercher, pour le moment, à approfondir les réactions, mais simplement dans le but d'en comparer le déroulement.

Dans chacun des cas, sauf pour N₂O qui ne réagit pas, on passe par une démixion avec composition constante stoechiométrique de la couche inférieure, aux erreurs d'analyse près, puis obtention d'un solide.

Pour N₂O₄ et N₂O₃ nous avons déterminé les compositions de la couche inférieure et du solide final.



Par contre avec NO les résultats sont moins faciles à interpréter, le bilan pondéral déficitaire laissant supposer une oxydation partielle de NO par SO_3 .

Pour obtenir un bilan pondéral exact, il faut admettre une formation simultanée de N_2O_3 3 SO_3 et N_2O_3 4 SO_3 et NO, 2 SO_3 . Pour trois essais les résultats ont été les suivants :

	Essai	Essai	Essai
	(1)	(2)	(3)
NO 2 SO_3	1,38	2,86	1,77
N_2O_3 3 SO_3	0,1	0,41	0,55
N_2O_3 4 SO_3	0,46	0,42	0,64

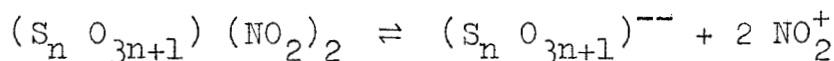
Ces trois composés sont en fait, signalés dans les travaux antérieurs. Nous nous proposons d'approfondir par la suite l'étude amorcée dans ce paragraphe.

Chapitre V

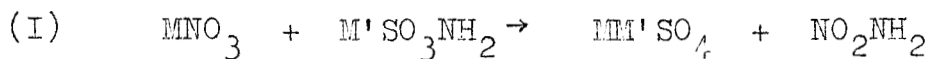
SUR QUELQUES REACTIONS DES POLYSULFATES DE NITRYLE

I. - REACTION DES POLYSULFATES DE NITRYLE AVEC L'AMIDOSULFONATE DE SODIUM -

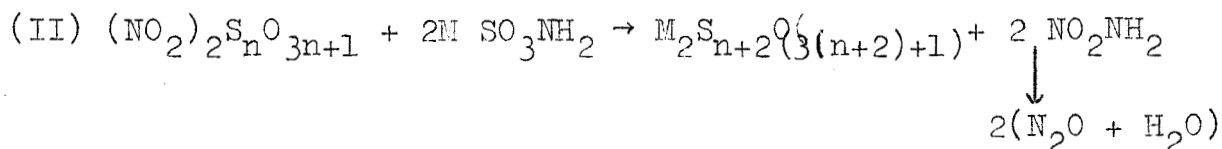
On peut admettre que les polysulfates de nitryle en solution ou en milieu fondu peuvent se dissoudre ^{eux} suivant :



Par analogie avec la réaction (102) :



qui peut être considérée comme étant due à la présence de NO_2^+ dans les nitrates fondus : $NO_3^- \rightleftharpoons NO_2^+ + O^{2-}$ (101), il nous a paru intéressant d'utiliser la réactivité des amidosulfonates vis-à-vis de NO_2^+ pour passer aux polysulfates métalliques suivant le schéma théorique général :



La bibliographie concernant ce type de composés est assez pauvre. Si pour les sels de potassium on a signalé $K_2SO_4 \cdot 7 SO_3$ (103) (104) et $K_2SO_4 \cdot 3 SO_3$ (105), ainsi que le trisulfate $K_2S_3O_{10}$ très connu, pour les sels de sodium au contraire on ne mentionne que $Na_2S_3O_{10}$ (106).

Nous avons fait réagir successivement $(\text{NO}_2)_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ (N_2O_5 4 SO_3) et $(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ (N_2O_5 3 SO_3) en quantités calculées pour la réaction II (107). Le mélange des réactifs est fait à la boîte à gants sous courant d'azote sec, puis on en fait l'étude thermogravimétrique.

A une température voisine de 60° , Fig.V.1 on observe une déflagration comme pour les mélanges nitrates amido-sulfonates. La perte de poids correspond pondéralement à 2 moles NO_2NH_2 ($\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$). L'analyse du résidu montre qu'il ne contient que des traces d'azote ; le dosage donne les résultats du tableau V.1X.

On arrive donc, suivant le polysulfate de nitryle utilisé respectivement aux deux composés Na_2SO_4 5 SO_3 ou Na_2SO_4 4 SO_3 .

Nous avons appelé ces composés des polysulfates et les désignons souvent par leur formule globale : par exemple $\text{Na}_2\text{S}_6\text{O}_{19}$ pour le premier, $\text{Na}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$ pour la deuxième, en abrégé S_6 et S_5 . Ces polysulfates se caractérisent par le fait qu'ils sont thermiquement stables jusque vers 120° (Fig.V.2. - V.3. respectivement). Cette température est nettement supérieure à l'ébullition de SO_3 même polymérisé.

On peut objecter que la réaction (II) forme 2 molécules d'eau par décomposition de la nitramide et que SO_3 pourrait se trouver sous forme d'oléum ou d'acide sulfurique mélangé à un polysulfate inférieur. Mais s'il y avait une fixation d'eau, le bilan pondéral de (II) ne serait plus exact. Il faut dire aussi que l'identité de ces polysulfates avec ceux obtenus en milieu parfaitement anhydre montre que

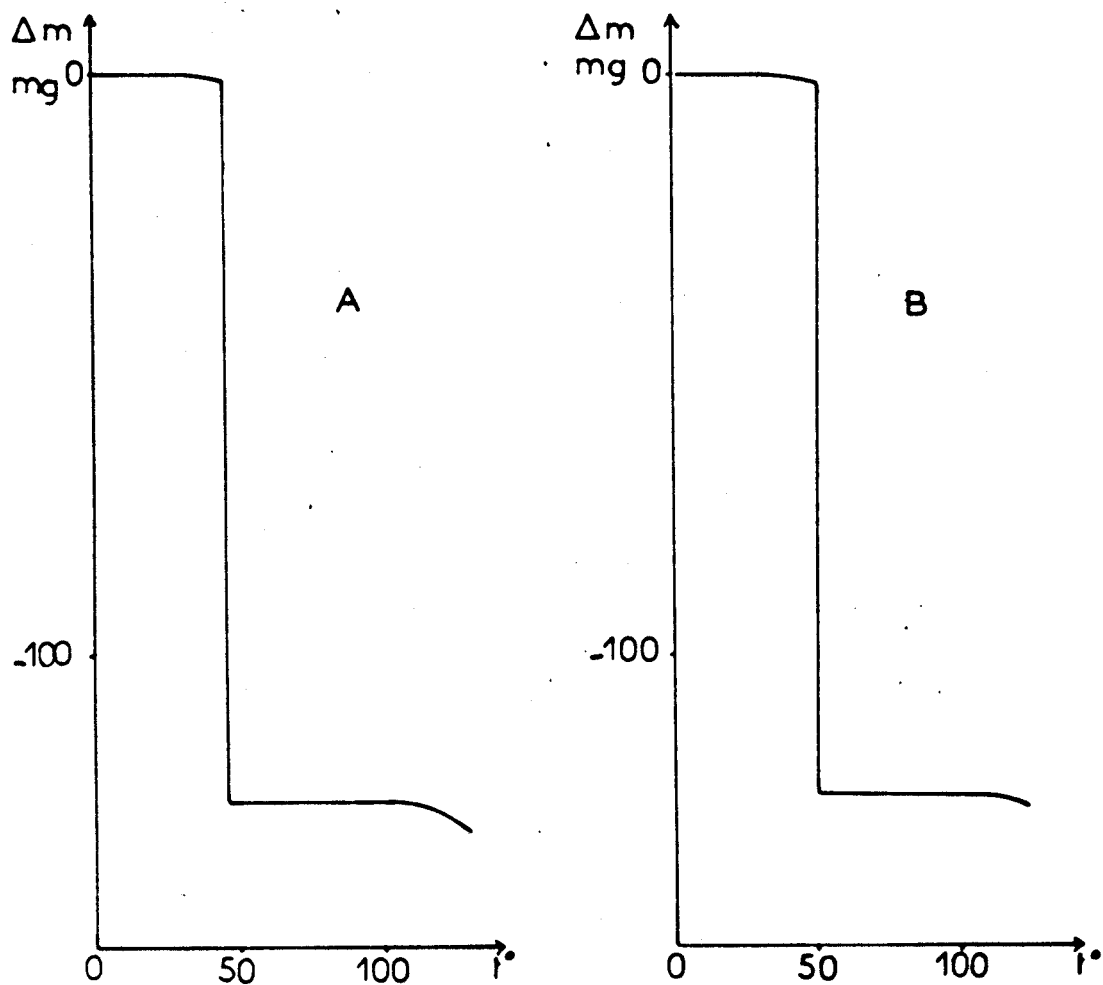


Fig V 1. A, Réaction $(\text{NO}_2)_{22} \text{S}_4 \text{O}_{13} + 2 \text{NaSO}_3 \text{NH}_2$
 B, Réaction $(\text{NO}_2)_{22} \text{S}_3 \text{O}_{10} + 2 \text{NaSO}_3 \text{NH}_2$

TABEAU V.1.

"	Prise	S	Na	Acidité		Bilan	$\frac{S_t}{2 Na^+}$
	mg	x10 ³	x 10 ³	Trouvée	Calculée	pondéral mg	
N ₂ O ₅ 4 SO ₄	545	6,1	1,975	10,05	10,20	549	6,2
	544	6,0	1,975	9,92	10,02	541	6,1
	542,5	6,01	1,975	10,05	10,05	541	6,1
N ₂ O ₅ 3 SO ₃	463	4,96	1,95	7,92	8,02	458	5,08
	469	5,05	2,0	8,02	8,1	466	5,05
	458	4,975	2,0	8,02	7,95	460	4,975

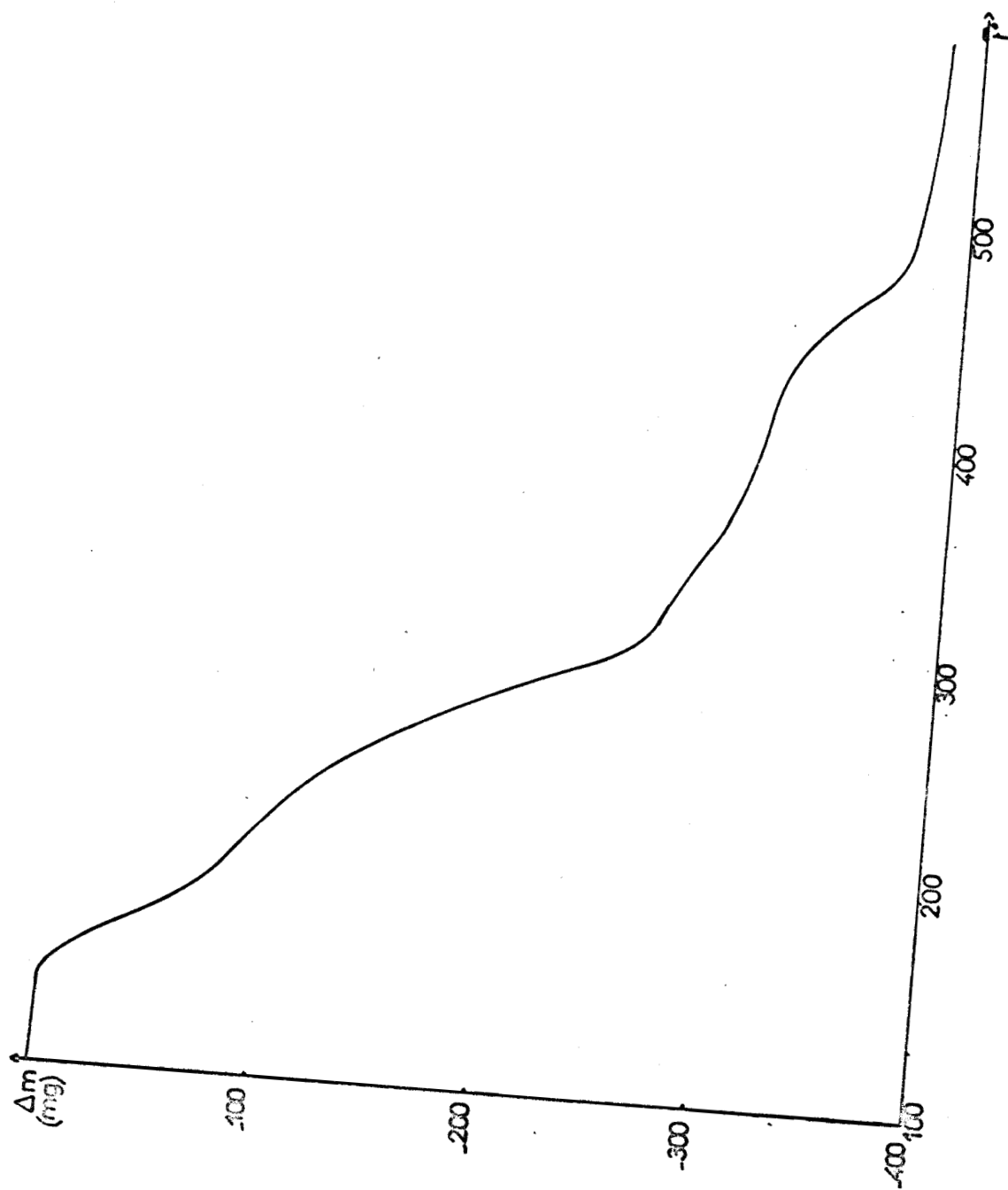


Fig V. 2 Décomposition thermogravimétrique : S_8

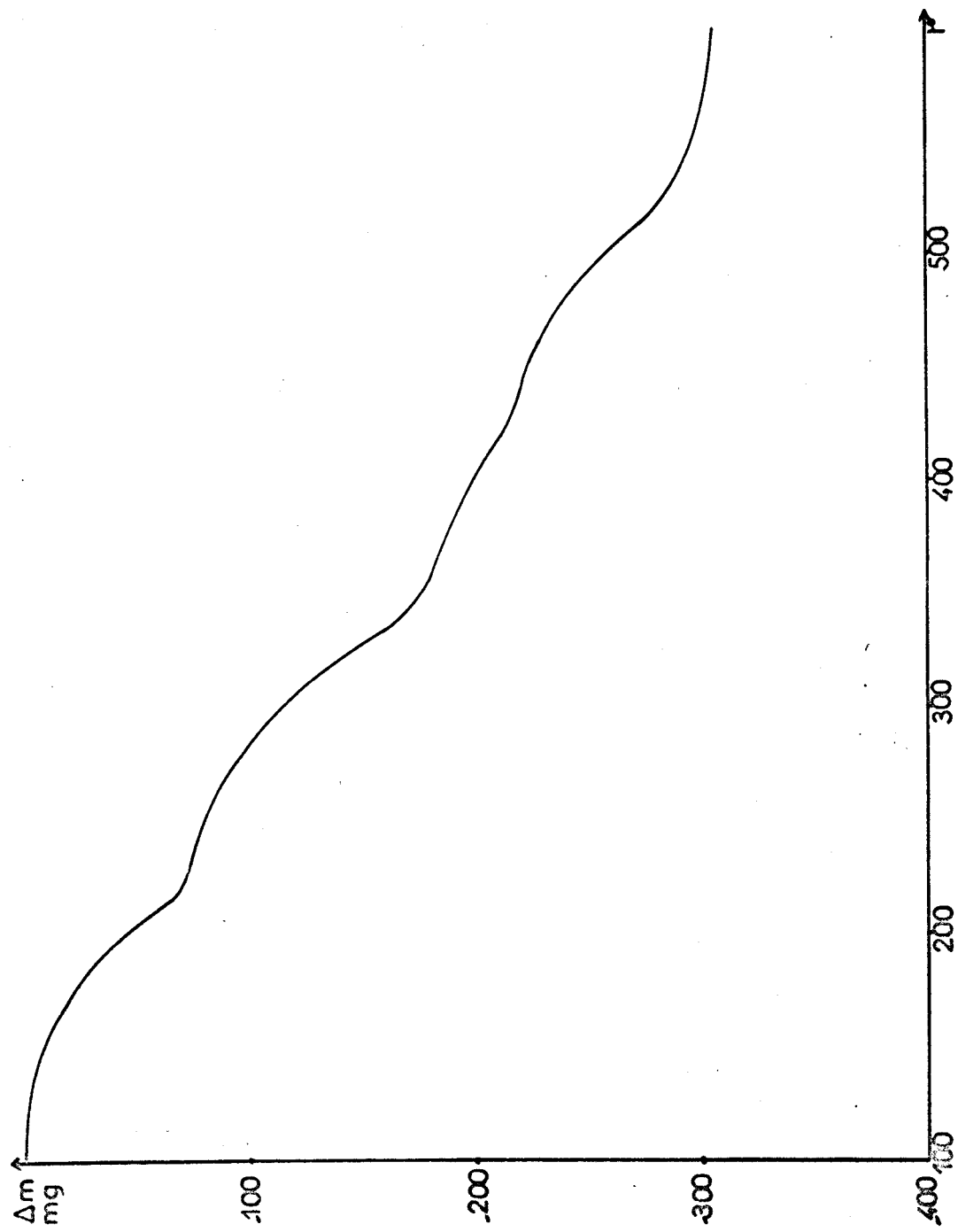


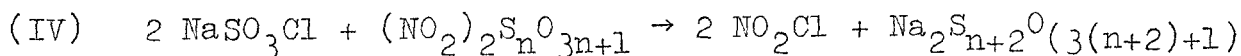
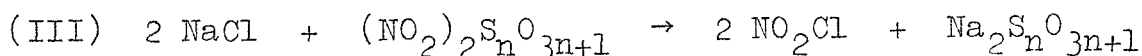
Fig V.3 Décomposition thermogravimétrique : S_3

l'eau pouvant se produire à partir de NO_2NH_2 est effectivement éliminée au cours de la déflagration (réaction II).

Des essais de décomposition sous vide avec piégeage des gaz permettent d'ailleurs de la fixer sur P_2O_5 et de doser N_2O en l'absorbant dans l'alcool absolu. L'augmentation de poids de P_2O_5 exprimée en moles H_2O correspond à N_2O et le bilan pondéral correspond à la formule de $2 \text{H}_2\text{O}$ et $2 \text{N}_2\text{O}$ par mole de polysulfate. Le schéma réactionnel II se trouve donc vérifié, sans que la formation de nitramide ait pu être prouvée formellement. Il nous reste à caractériser les polysulfates comme des composés définis. Comme ils sont cristallisés et quoi qu'ils soient très corrosifs et très hygroscopiques, il nous a été possible d'obtenir leurs clichés de R.X. Par ailleurs, nous avons envisagé de les faire réagir sur toute une gamme de réactifs ou solvants de SO_3 .

Avant de décrire ces essais, il convient d'exposer brièvement les autres méthodes envisagées pour préparer les polysulfates.

Si les réactions :



reçoivent un début de confirmation par la présence de NO_2Cl dans la phase vapeur, il ne nous a pas été possible de caractériser sans ambiguïté les polysulfates. Par contre il nous a été possible d'y parvenir en condensant SO_3 sur le disulfate de sodium.

En prenant les précautions précédemment signalées (chapitre I), nous avons condensé SO_3 liquide sur Na_2SO_4 et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ à température ambiante dans un réacteur de type 4.

Dans ces conditions on peut dire qu'il n'y a pratiquement pas de réaction entre SO_3 et Na_2SO_4 . Ceci est en accord avec les travaux de Wickert (108), Spitsyn et ses Collaborateurs (105), (109) à (111).

Ceux-ci indiquent que la réaction ne débute pas avant 200° , la meilleure température étant d'environ $400 - 500^\circ$.

Nous avons fait réagir ensuite SO_3 liquide sur le disulfate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ sec. Après élimination de l'excès d'anhydride sulfurique sous azote à 60° nous obtenons un produit de composition globale $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5,7 \text{ SO}_3$ comme le montre le tableau V.2.

On détermine analytiquement SO_4^{--} total, Na^+ et l'acidité qui nous sert à calculer SO_3 apparaissant dans la formule dualistique. Une autre manière de faire le dosage consiste à chauffer progressivement jusqu'à 1000° un échantillon de masse connue. Lorsqu'on arrive à la constance de poids, le rapport $\frac{\text{Poids initial}}{\text{Poids restant}}$ donne le rapport $\frac{\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{Na}_2\text{SO}_4}$.

Nous avons trouvé aussi :

$\frac{712,4}{171,7} = 4,15$ $\frac{618,8}{145} = 4,26$ $\frac{597,9}{142} = 4,2$ le rapport théorique étant de 4,2 pour $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5,7 \text{ SO}_3$.

Dans cette méthode de préparation des polysulfates, la possibilité de fixation d'eau, objection principale pour la précédente, se trouve exclue.

La courbe de décomposition thermogravimétrique rapportée à 1 Na_2SO_4 (fig.V.4.) montre que ce produit est

TABEAU V.2.

Prise mg	S _{total} x 10 ³	Acidité	S _{libre} = $\frac{H^+}{2}$ x 10 ³	Na x 10 ³ trouvée : calculée	Bilan pondéral : mg	$\frac{St}{2Na}$
601	6,70	11,4	5,7	1,95 : 2,00	598	6,7
819	9,20	15,6	7,8	2,70 : 2,80	823,5	6,6
346	3,84	6,56	3,28	1,05 : 1,12	341,5	6,8
1686	18,92	32,2	16,1	5,55 : 5,64	1690	6,7
714	7,95	13,50	6,75	2,30 : 2,40	710	6,6

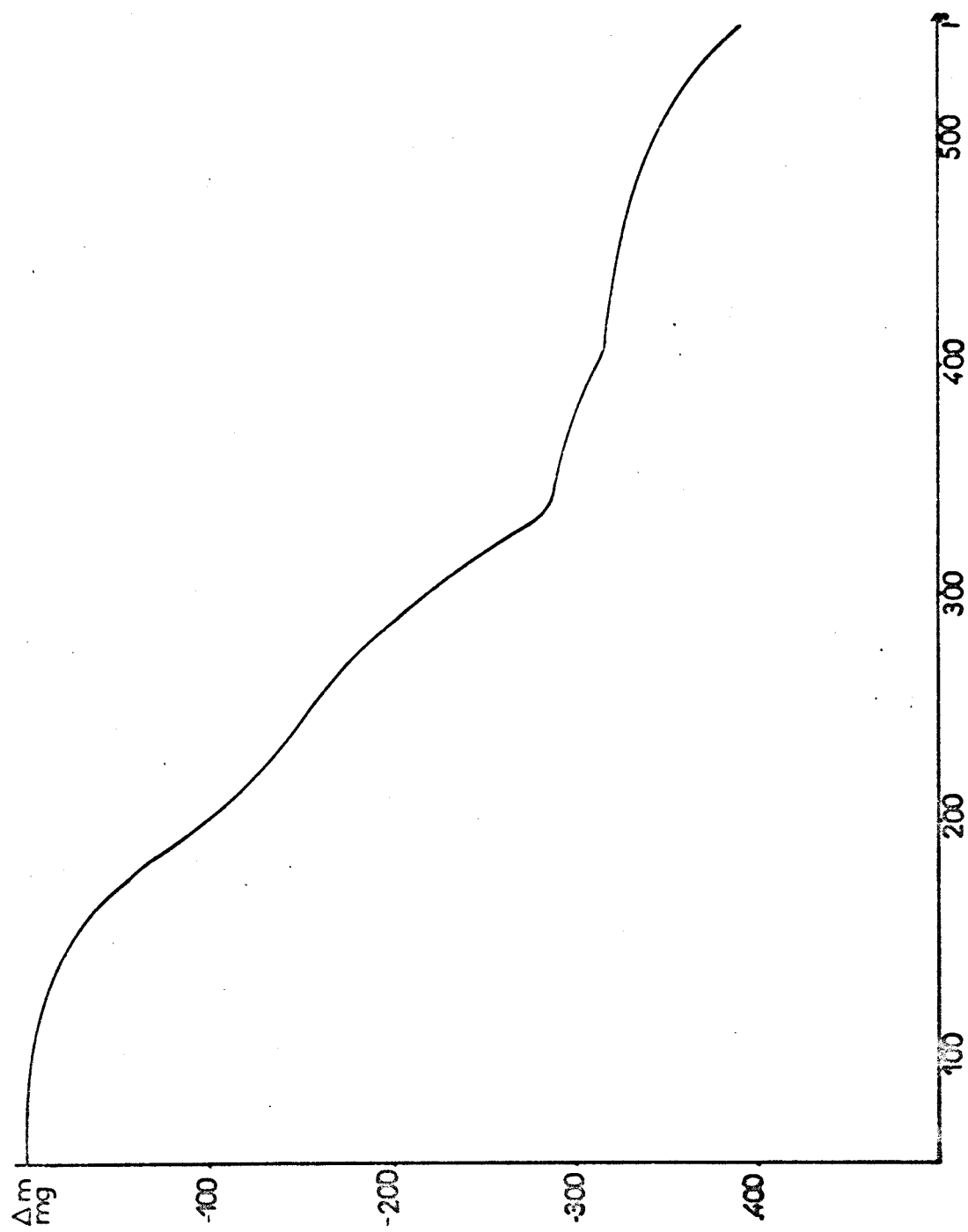


Fig V.4 Décomposition thermogravimétrique : S7

stable jusque vers 100°, où s'amorce la perte de SO_3 . Les inflexions que l'on y trouve toujours ne sont pas reproductibles et ne correspondent pas en régime dynamique à des polysulfates de degré inférieur. Cela est dû à des seuils de décomposition très voisins.

En chauffant Na_2SO_4 5,7 SO_3 à 95° la perte de poids importante au début devient insignifiante après une vingtaine d'heures. La composition du résidu est alors Na_2SO_4 5 SO_3 . En élevant la température jusqu'à 115°, on enregistre une perte rapide qui diminue pour s'annuler presque après départ de 1 SO_3 . Ainsi après 3 heures la courbe indique une perte de 0,5 SO_3 , après 20 heures un départ de 1 SO_3 . 15 heures après on enregistre un départ de 0,035 SO_3 . On n'obtient donc pas un palier rigoureux. Le seuil de décomposition de Na_2SO_4 4 SO_3 doit donc être un peu inférieur à cette température.

En élevant la température à 130°, la perte enregistrée correspond au départ de 2 SO_3 donc à un résidu de formule Na_2SO_4 2 SO_3 . A 125°, la courbe tend vers un palier correspondant approximativement à Na_2SO_4 3 SO_3 . (Fig.V.4.bis)

Les limites approximatives de stabilité en régime isotherme sont donc :

Na_2SO_4 5,7 SO_3	est stable jusqu'à 95°
Na_2SO_4 5 SO_3	est stable jusqu'à 115°
Na_2SO_4 4 SO_3	est stable jusqu'à 120 - 125°
Na_2SO_4 3 SO_3	est stable jusqu'à 130°.

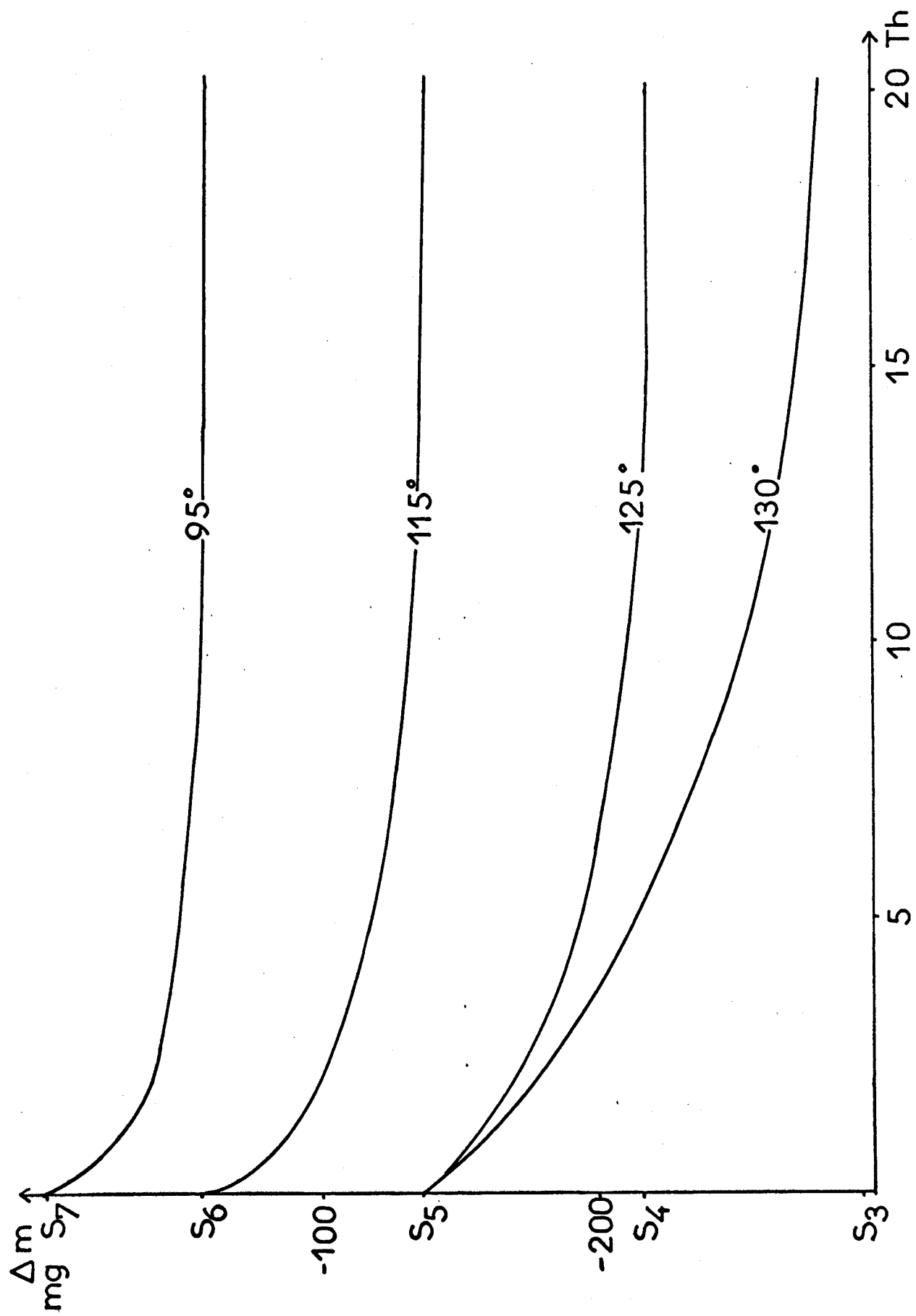


Fig V 4 bis Isothermes de décomposition de S_7, S_6, S_5 (10^{-3} moles)

Ces valeurs montrent que ces composés ne contiennent pas de SO_3 libre, les températures atteintes dépassant nettement l'ébullition de SO_3 .

Ces résultats sont valables pour les polysulfates issus de la réaction (II) aussi bien que pour ceux obtenus par condensation.

Il apparaît donc qu'il faut les considérer comme de véritables combinaisons.

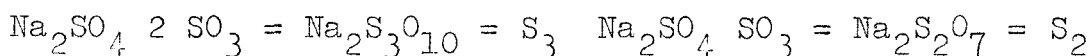
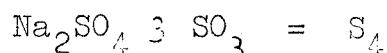
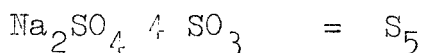
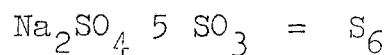
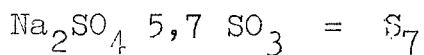
Pour corroborer cette conclusion il nous a paru intéressant de tester le comportement de ces polysulfates vis-à-vis d'un certain nombre de réactifs ou solvants de SO_3 . Notre idée, en effectuant ces essais a été non pas de préciser la nature des produits formés, ce qui peut faire l'objet d'une étude ultérieure, mais bien plutôt de tester la stabilité des polysulfates vis-à-vis de réactifs de SO_3 et de montrer qu'il s'agit bien de composés définis.

- COMPORTEMENT DES POLYSULFATES DE SODIUM VIS A VIS DE CERTAINS REACTIFS. OU SOLVANTS DE SO_3 . -

Les réactifs ou solvants testés ont été successivement HCl , N_2O_5 , NO_2Cl , SO_2 liquide, NH_3 gaz, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, l'orthodichlorobenzène, POCl_3 et BaCO_3 . Comme dans le cas des polysulfates de nitryle, les réactions gaz-solide sont effectuées sur des quantités de l'ordre du ~~gramme~~ avec le même type d'appareillage. L'action des solvants est étudiée soit sur fritte, le mixte étant brassé par l'azote sec, soit dans un appareil Soxhlet.

Les différents termes de la série des polysulfates sont obtenus par pyrolyse à température constante des termes

supérieurs. Un polysulfate donné a toujours été préparé par thermolyse d'un produit de condensation d'une part, d'un produit de réaction (II) de l'autre, sauf en ce qui concerne bien entendu Na_2SO_4 5,7 SO_3 . Les préparations donnent des clichés de R.X. et des réactions identiques. Pour plus de facilité dans l'exposé nous désignerons les différents polysulfates de sodium par les symboles :



Nous nous sommes surtout intéressés aux termes S_6 - S_5 et S_4 , S_3 étant connu. Ce sont des substances cristallines, ayant tendance à s'agglomérer au broyage.

- ACTION DE HCl GAZ -

HCl gaz donne avec SO_3 l'acide chloro-sulfonique HSO_3Cl avec une extrême facilité. Nous l'avons vérifié avec SO_3 liquide et SO_3 polymérisé, à température ordinaire. La réaction $\text{SO}_3 + \text{HCl}$ constitue d'ailleurs une méthode de préparation de l'acide chloro-sulfonique faisant l'objet de plusieurs brevets (112) (113).

Les différents polysulfates de sodium ont donc été soumis à l'action de HCl gaz. A la sortie de la fritte, les gaz sont bloqués dans un piège maintenu à -80° , de façon à ne pas condenser HCl excédentaire.

Pour S_7 seulement, on constate une fixation de HCl à température ambiante. Avec S_6 , S_5 et S_4 dans les mêmes conditions, on n'enregistre aucune variation de poids. Dans le solide résiduel, on ne peut caractériser Cl^- qu'à l'état de traces et aucune condensation n'a lieu dans le piège à -80° , ce qui confirme qu'il n'y a pas de réaction. Par contre, si les échantillons sont portés à 130° , HCl réagit avec tous. Une fraction seulement de la phase volatile formée est entraînée dans le piège de sortie ; l'autre reste fixée sur le solide. On peut l'éliminer sous pression réduite.

Dans cette phase volatile, le rapport S/Cl est voisin de 1 et l'acidité correspond sensiblement à $3 H^+$ pour 1 S. C'est un liquide mobile. Le point de fusion se situe entre -90 et -70 et le point d'ébullition est élevé.

On peut considérer qu'il s'agit de $HCl SO_3$ plus ou moins souillé suivant les essais par ses produits de décomposition. La réaction est loin d'être rapide et l'on peut estimer que, dans les conditions d'expérience, il s'élimine moins de 1 SO_3 pour 1 mole de polysulfate en 3 heures.

- ACTION AVEC N_2O_5 GAZ -

Les polysulfates de sodium S_7 , S_6 , S_5 , S_4 fixent tous N_2O_5 gaz à température ambiante. La fixation est rapide au début, mais tend vers une limite en quelques heures. Cette limite ne correspond pas à un rapport stoechiométrique, elle est due très vraisemblablement à la formation d'une couche solide s'opposant à la diffusion des gaz.

- ACTION AVEC NO₂Cl GAZ. -

NO₂Cl réagit avec SO₃ en donnant, nous l'avons vu, NO₂Cl 2 SO₃. A température ambiante, NO₂Cl gaz ne se fixe pas sur les polysulfates de sodium S₆ S₅ S₄. Ceci est indiqué par la constance de poids des échantillons et les dosages. Par contre, si les échantillons sont portés à 130° sous courant de NO₂Cl, on observe un dépôt solide blanc très ténu dans les parties froides, y compris le haut du réacteur. Sa récupération est très difficile et nous avons renoncé, au moins dans le cadre de ce travail, à en préciser la nature. Il est vraisemblable que l'on obtienne NO₂Cl 2 SO₃ de façon transitoire avec décomposition ultérieure, comme le laissent supposer le dosage du résidu et certains travaux inédits sur NO₂Cl 2 SO₃. L'exploitation quantitative de la réaction nécessite la connaissance du mécanisme de décomposition de NO₂Cl 2 SO₃.

- ACTION AVEC SO₂ LIQUIDE -

Les différents polysulfates S₆ S₅ et S₄ ont été maintenus dans SO₂ liquide à -20° pendant 3 heures sur verre fritté de porosité 4. Le système était agité par passage d'azote. Aucun des polysulfates ne libère de SO₃, ce qui est confirmé par le dosage des phases solides restantes et l'évaporation sans résidu de SO₂ après filtration. SO₂ solvant de SO₃ ne dégrade donc pas les polysulfates.

- ACTION AVEC NH₃ GAZ -

A température ambiante, les vapeurs d'ammoniac réagissent avec formation de fumées blanches avec les polysulfates

S_6 , S_5 et S_4 . Cette réaction est exothermique et très rapide. Ainsi, un échantillon de 2,46 millimoles de S_6 , soit 1,3336 g fixe 2,93 millimoles NH_3 par millimole en 20 minutes. En une heure, un échantillon de 1,78 millimoles de S_4 fixe 1,88 millimoles/millimole.

- ACTION AVEC CH_3CO_2H VAPEUR . -

L'acide acétique d'après Van Peski (114) se combine avec SO_3 pour donner l'acide acétyl sulfurique CH_3COHSO_4 aux basses températures et l'acide sulfo acétique $CH_2SO_3HCO_2H$ aux températures supérieures à 70° . Nous avons fait passer des vapeurs d'acide acétique entraînées par l'azote sec sur les polysulfates à 20° . L'échantillon augmente rapidement de poids et en 15 minutes, on fixe 3 moles CH_3CO_2H par mole S_6 en même temps que l'on voit apparaître du liquide sur la fritte.

- ACTION DE L'ORTHODICHLOROBENZENE -

L'orthodichlorobenzène, réactif de SO_3 est souvent utilisé pour l'absorber ; nous l'avons fait réagir avec les polysulfates de sodium dans un extracteur. La phase liquide résiduelle donne une émulsion avec l'eau, ce qui interdit l'extraction par l'eau même alcaline. Par contre, le dosage des résidus solides montre que tous, de S_7 à S_4 sont attaqués.

- ACTION DE $POCl_3$ -

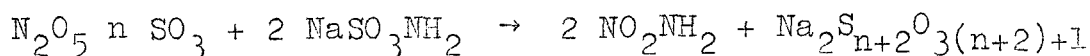
L'extraction de SO_3 par $POCl_3$ est rapide pour tous les polysulfates. Le dosage des solides résiduels et celui de SO_3 entraîné dosé par précipitation montrent qu'elle s'arrête lorsqu'on arrive au stade du disulfate. Celui-ci n'est pratiquement pas attaqué, ainsi que nous l'avons vérifié.

- ACTION AVEC LE CARBONATE DE BARYUM -

Le carbonate de baryum réagissant très facilement avec SO_3 , nous l'avons utilisé pour tester les polysulfates.

Dans la première série d'essais, nous avons incorporé directement BaCO_3 au mélange polysulfate de nitryle + amido-sulfonate, ceci dans le but de diminuer le nombre des manipulations et d'avoir un mélange plus homogène.

Dans tous les essais, nous avons utilisé 10^{-3} moles de $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{ SO}_3$ ou de $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{ SO}_3$ pour 2×10^{-3} moles de NaSO_3NH_2 en vue de la réaction théorique :



Si on utilise un excès de BaCO_3 (8-10 m.moles), on observe une première perte par déflagration entre 40 et 80° de 212 ± 4 mg et 168 ± 4 mg respectivement (fig.V.5. et V.6.), (cas A).

On observe les mêmes pertes en utilisant respectivement 2×10^{-3} BaCO_3 et 10^{-3} BaCO_3 (cas B). Dans ce cas, on vérifie qu'il n'y a plus de carbonate dans le résidu après déflagration (de l'ordre de 1 à 2 mg de fixation sur chaux sodée) alors qu'avec 3×10^{-3} et 2×10^{-3} respectivement on récupère par hydrolyse environ 1 mole de CO_2 (de l'ordre de 40 mg CO_2 fixé sur la chaux sodée) (cas C). En poursuivant la thermolyse après la déflagration, on observe entre 100 et 300°, une perte de 44 mg par mole de polysulfate initial. Cette perte a été caractérisée comme correspondant à un départ de CO_2 . Elle est suivie d'une perte de SO_3 (fig.V.7.). Dans tous les cas, la teneur en azote dosable par Dewarda du résidu

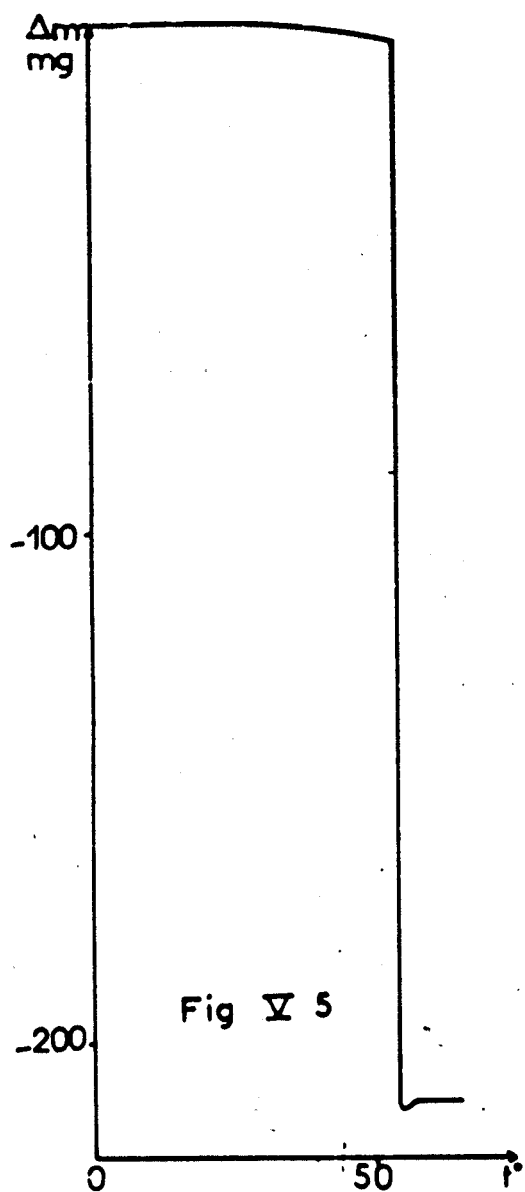


Fig V 5

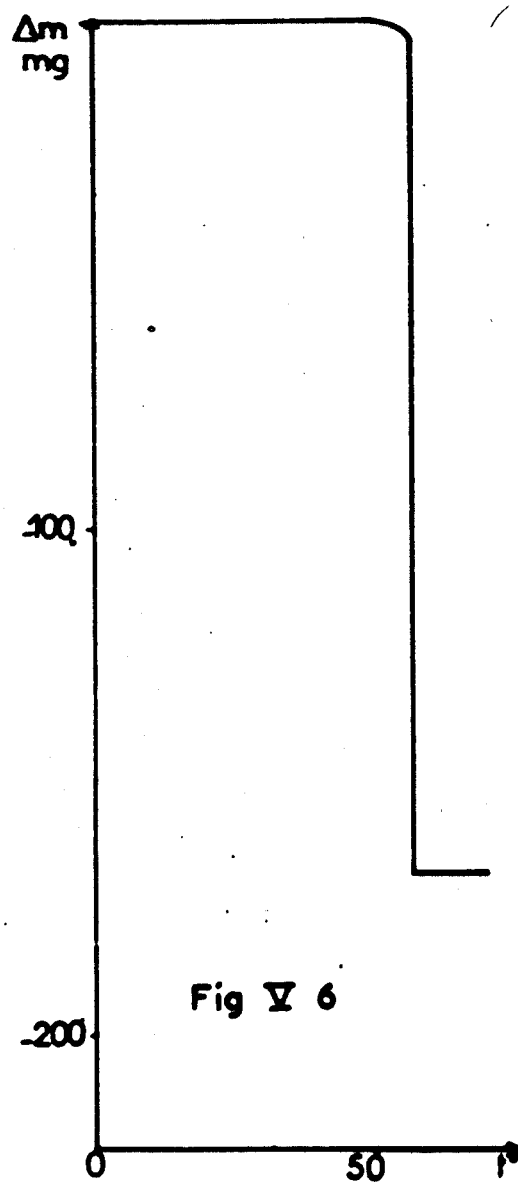


Fig V 6

Fig V.5 Réaction: $(\text{NO}_2)_2 \text{S}_4\text{O}_{13} + 2 \text{NaSO}_3\text{NH}_2$ en présence de BaCO_3

Fig V.6: Réaction: $(\text{NO}_2)_2 \text{S}_3\text{O}_{10} + 2 \text{NaSO}_3\text{NH}_2$ en présence de BaCO_3

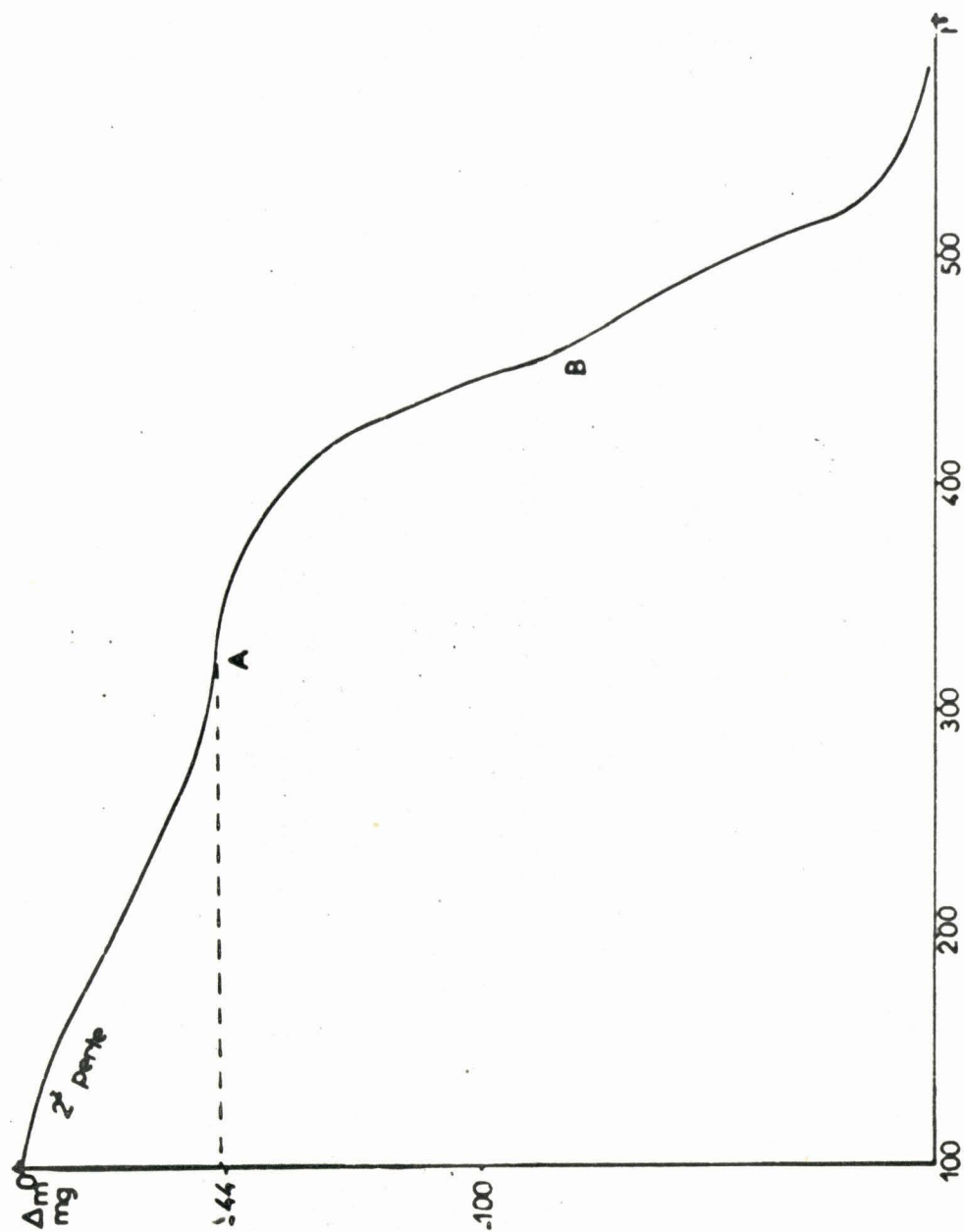
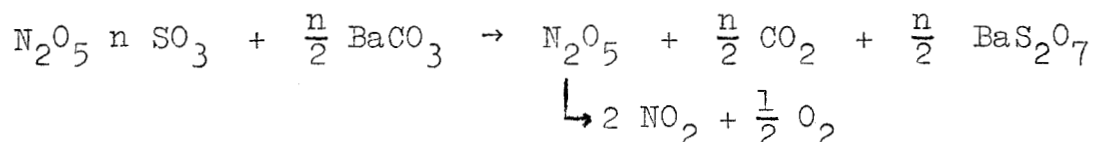


Fig V.7 Décomposition thermogravimétrique au dessus de 100° dans la réaction
 $(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10} + 2 \text{NaSO}_3\text{NH}_2$ en présence de 2BaCO_3

est nulle ou insignifiante après la déflagration et tout le soufre est sous forme SO_4^{--} .

Après ces premiers essais, nous nous sommes aperçus que BaCO_3 était susceptible de réagir dès l'ambiante, avec les polysulfates de nitryle suivant :

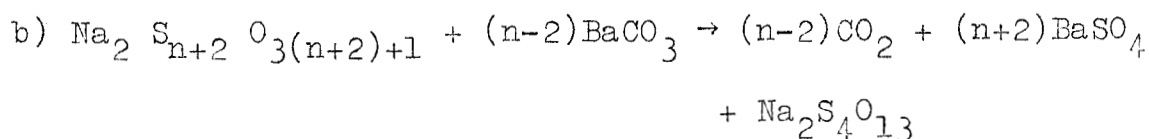
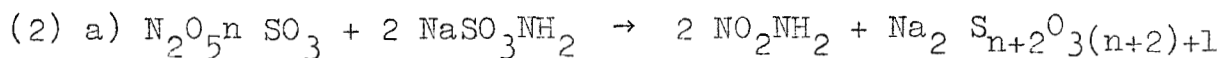
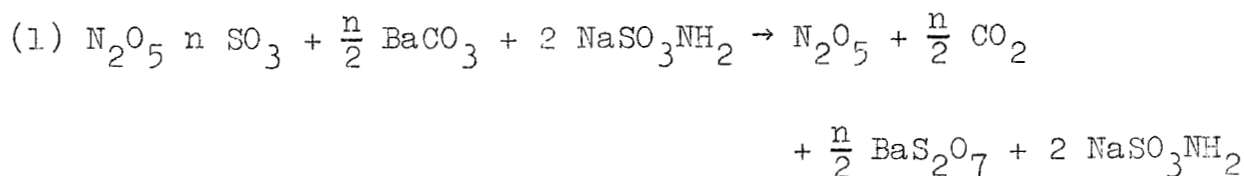


Le disulfate formé se transforme en sulfate par pyrolyse entre 170 et 300° ou avec un excès de carbonate entre 70 et 200°.

Ces réactions seront détaillées au § II. Il est nécessaire de les invoquer dans la discussion.

- DISCUSSION -

L'absence d'azote (Fewarda) après la déflagration est compatible avec les mécanismes suivants.

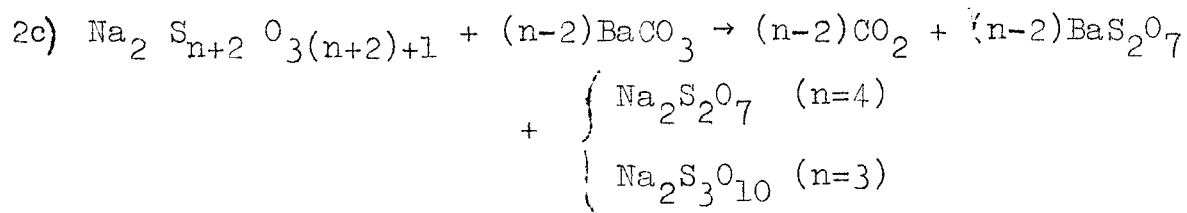


avec $n = 3$ ou $n = 4$

Dans le cas 1 la perte devrait être de $108 + 88 = 196$ ($n=4$) ou $108 + 66 = 172$ ($n=3$) respectivement et le dosage du soufre ne devrait donner que $\frac{n}{2} \text{BaSO}_4 + \frac{n}{2} \text{SO}_4$. De plus on devrait observer la formation de vapeurs nitreuses puis ultérieurement la décomposition de BaS_2O_7 et NaSO_3NH_2 . En outre dans le cas A avec $n=3$ on voit que la quantité de BaCO_3 ajouté est inférieure à $\frac{n}{2}$ et la perte théorique en combinant 1 et 2a serait 157 mg.

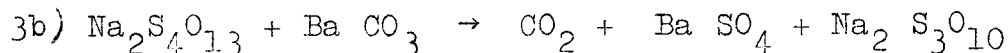
Dans le deuxième cas la perte théorique serait $124 + 88 = 212$ ($n=4$) ou $124 + 44 = 168$ ($n=3$). Le dosage du soufre donnerait $(n-2) \text{BaSO}_4 + 4 \text{SO}_4^{--}$. Ces deux résultats sont en accord complet avec l'expérience et on n'observe jamais de vapeurs nitreuses. Le mécanisme (1) est à éliminer, ce qui est parfaitement logique car par rapport à 2a (1) peut être considéré comme lent.

L'existence de BaS_2O_7 étant certaine il ne faut pas à priori éliminer l'hypothèse de sa formation à la place de BaSO_4 dans 2b, ce qui nous donne :

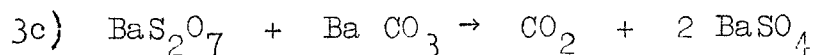


Les pertes observées à la déflagration sont les mêmes avec les hypothèses 2a + 2b et 2a + 2c de même que la teneur en S^{6+} . Ces seuls éléments d'information nous ne permettent pas de choisir entre 2b et 2c. D'autre part sur le cliché de diffraction X des résidus, seules les raies correspondant

au sel de Ba sont nettement visibles et, comme nous le verrons, les spectres de BaSO_4 et BaS_2O_7 sont peu différents. Cette méthode d'investigation ne permet pas non plus le choix. La réponse est, en fin de compte, fournie par le cas C. En effet on doit avoir, à la suite de 2b :



et à la suite de 2c :



ce qui représente une perte de 44 mg compatible avec l'expérience dans les deux cas. Mais la partie A B correspondrait à la décomposition de $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ dans le cas 3b et 3c avec $n=3$. Par contre avec 3c, $n=4$ cette partie correspondrait à la décomposition de BaS_2O_7 qui se fait en réalité à une température inférieure de plus d'une centaine de degrés. Or la courbe de la fig.V.7. est la même pour $n=3$ et $n=4$. En conséquence, nous devons retenir les hypothèses 2 et 3b, ce qui différencie la stabilité de S_6 et S_5 vis-à-vis de BaCO_3 de celle de S_4 .

Pour confirmer nos conclusions précédentes, nous avons repris les essais avec des polysulfates de sodium purs, issus à la fois de réactions de polysulfate de nitryle et de réactions de condensation de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ avec SO_3 .

$\text{Na}_2\text{S}_6\text{O}_{19}$ et $\text{Na}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$ commencent à réagir avec BaCO_3 au voisinage de l'ambiante sans qu'on puisse les différencier (fig.V.8.).

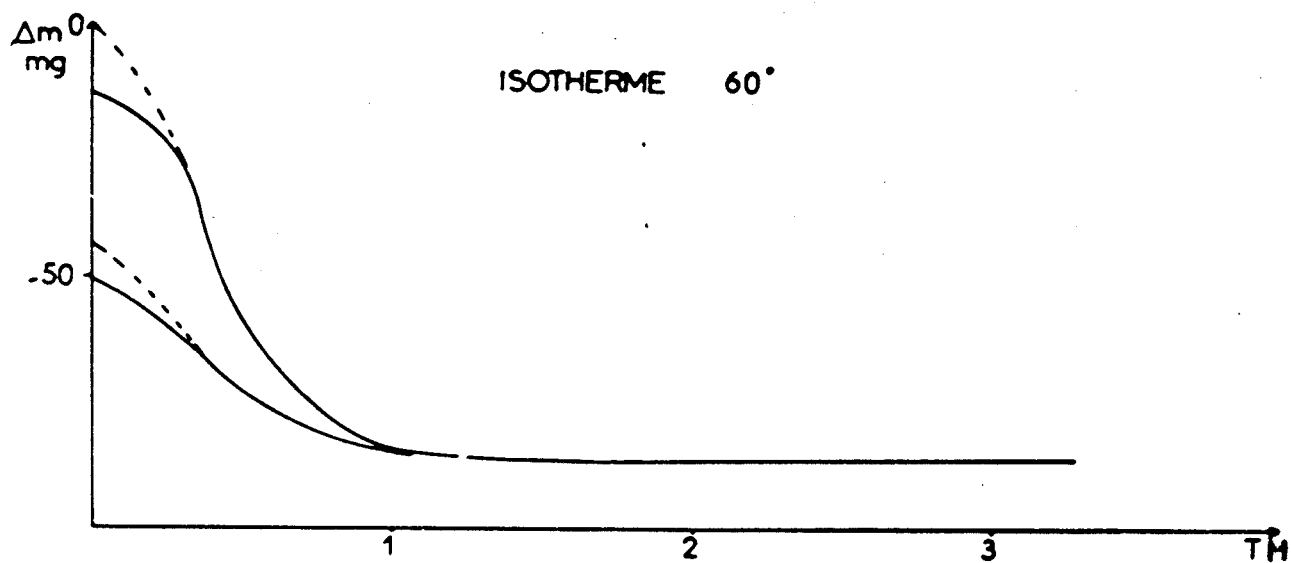


Fig V 8 Réaction des polysulfates de sodium S_2 et S_3 avec $BaCO_3$

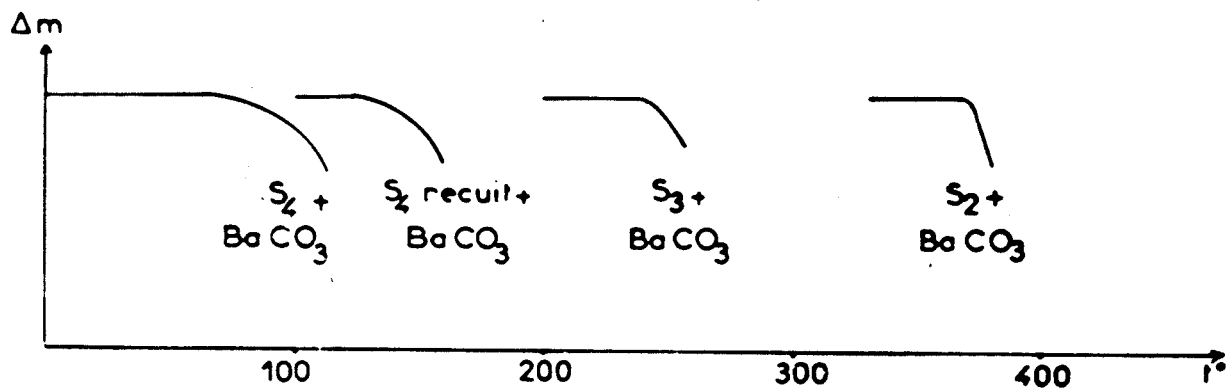


Fig V 9 Stabilité thermique des polysulfates de sodium vis à vis de $BaCO_3$

Par contre, $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ commence à réagir avec BaCO_3 vers $60 - 70^\circ$ s'il résulte d'une décomposition d'un polysulfate supérieur sans précaution spéciale. Si on le soumet à un recuit, on constate que la température du début de réaction s'élève (avec un recuit de plusieurs jours la réaction ne débute que vers 130°) (fig.V.9). Il en est de même lorsque $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ est issu d'une réaction de déflagration, avec par conséquent forte élévation instantanée de température.

Pour compléter ces données, nous avons testé la stabilité de $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ vis-à-vis de BaCO_3 , en d'autres termes déterminé en régime dynamique (150°h) les températures de début de ces deux réactions. Pour $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, ce début de réaction se situe vers 235° et pour $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ vers 370° (fig.V.9).

En résumé, S_4 est insensible à l'action de BaCO_3 jusqu'à $60 - 70^\circ$ alors que S_6 et S_5 réagissent dès 30° . Lorsqu'il a été recuit ou soumis à une élévation de température il résiste jusque vers $120-130^\circ$. Tous les polysulfates résistent à SO_2 liquide à -20° , à NO_2Cl et HCl jusqu'à 130° . Leur attaque par l'orthodichlorobenzène est assez lente. Ils sont dégradés plus rapidement et à température ambiante par N_2O_5 et NH_3 gaz, l'acide acétique vapeur et par POCl_3 .

En fin, à chacun des termes signalés correspond un cliché R.X. reproductible à condition d'opérer en milieu strictement anhydre. Ces clichés ont été obtenus à partir

de polysulfates en tubes scellés. Nous en indiquons ci-dessous les raies avec leur intensité relative. (tableau V.3. et fig.V.10).

TABLEAU V.3.

Tableau comparatif des R.X. des polysulfates de sodium

$\text{Na}_2\text{S}_6\text{O}_{19}$		$\text{Na}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$		$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$		$\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$	
I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$
33	4,56	34	4,66	50	4,49	70	4,66
25	4,30	73	3,96	40	3,86	59	3,81
30	3,29	100	3,50	45	3,67	100	3,39
49	3,09	50	3,13	60	3,44	80	2,99
100	2,95	50	2,93	100	3,22	15	2,77
50	2,84	80	2,81	85	2,90	29	2,47
20	2,71	50	2,70	10	2,79	6	2,34
10	2,47	50	2,44	30	2,74	17	2,19
20	2,31	35	2,32	8	2,63	18	2,06
26	2,18	20	2,17	35	2,46	7	1,97
18	2,05	29	2,02	8	2,34	16	1,85
26	1,88	9	1,94	20	2,25	10	1,78
36	1,77	16	1,91	20	2,09	14	1,70
14	1,69	29	1,79	25	2,06	8	1,60
20	1,66	20	1,67	10	1,96	9	1,44
40	1,58	40	1,55	20	1,83	10	1,39
20	1,50	14	1,47	11	1,77	12	1,30
16	1,44	60	1,42	30	1,70	10	1,28
27	1,30	12	1,40			9	1,21
20	1,10	20	1,34				
		26	1,30				
		14	1,27				
		20	1,21				
		20	1,13				
		26	1,09				
		20	1,05				
		15	0,95				

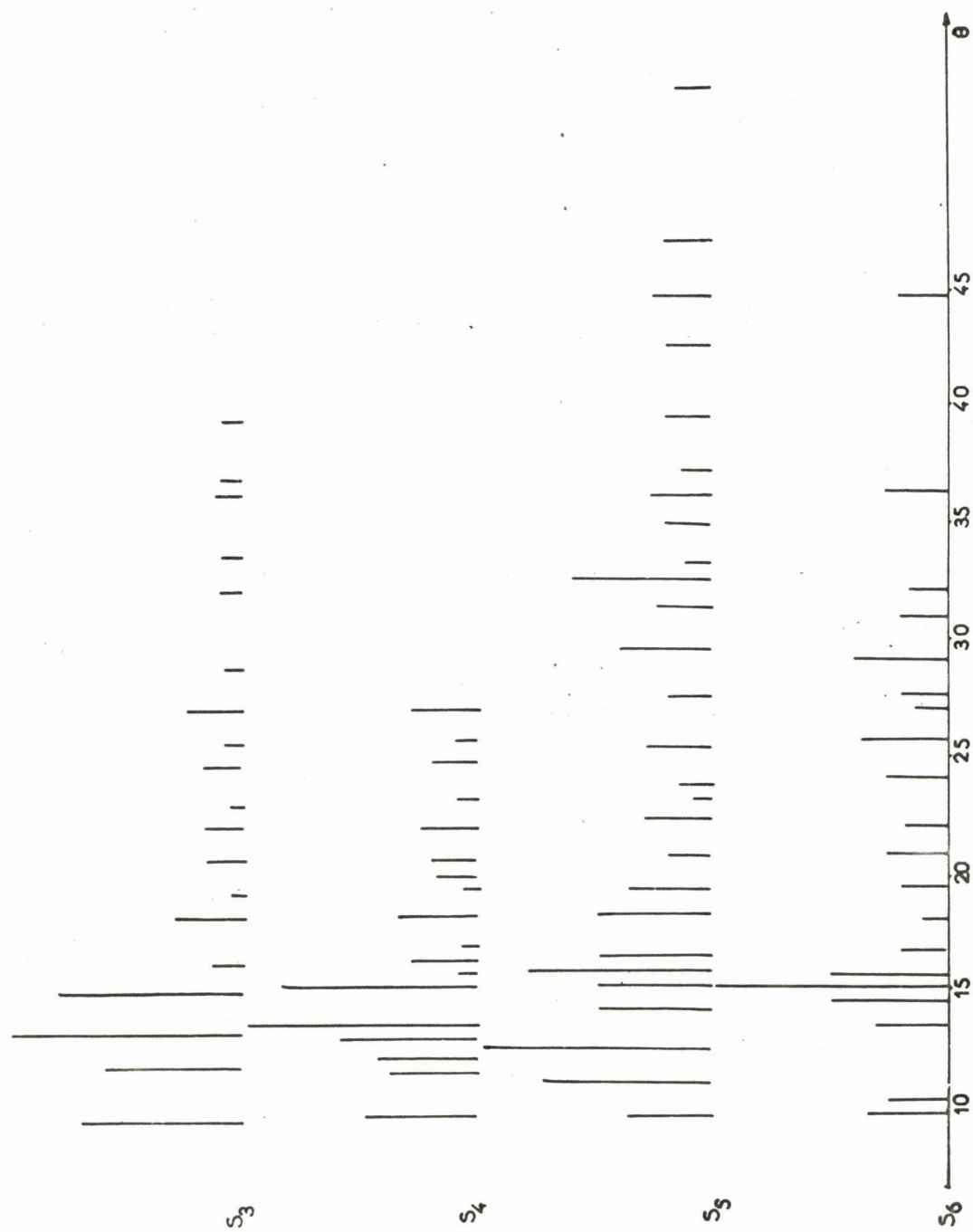


Fig V 10 Spectres RX des polysulfates de sodium

- II . - REACTION DES POLYSULFATES DE NITRYLE AVEC LE CAR-
BONATE DE BARYUM -

- DISULFATE DE BARYUM - (PYROSULFATE) - (115)

Dans l'étude des polysulfates de sodium nous avons fait intervenir le carbonate de baryum qui nous a servi, parmi d'autres, de réactif test.

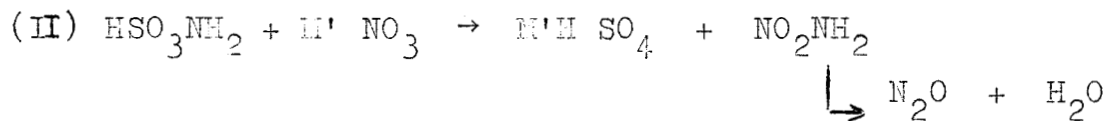
Il nous a paru intéressant de voir si celui-ci réagissait avec le polysulfate de nitryle et dans quelles conditions.

En fait le carbonate de baryum réagit facilement avec les polysulfates de nitryle et les essais nous ont conduit à admettre la formation non pas de sulfate mais de disulfate.

Ce composé est à peu près inconnu, car s'il existe de nombreuses références sur les composés du type $x \text{ SO}_3$, $y \text{ BaO}$, $z \text{ H}_2\text{O}$ il n'existe, à notre connaissance que deux travaux mentionnant le disulfate de baryum. L'un est de Schultz-Sellak (1871) (116), l'autre de Schulze (1884)(117).

Les deux auteurs ne donnent d'ailleurs que fort peu de renseignements sur ce composé et on a l'impression qu'il se trouve signalé pour illustrer une technique de réaction. (En fait, le premier mémoire lui consacre 7 lignes, le second quatre ou cinq).

Par ailleurs Heubel et Canis (102) étudiant la réaction générale :

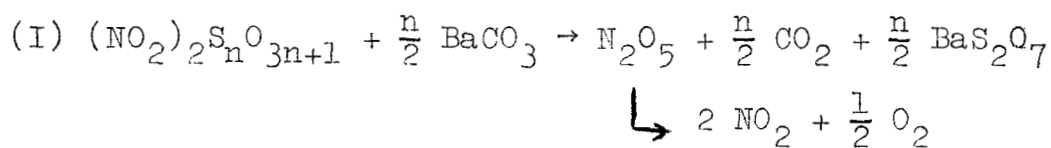


observent pour tous les couples étudiés une perte de poids qui est, aux projections près, de 62 mg par milliéquivalent de nitrate soit 10^{-3} NO_2NH_2 . Dans le cas de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ cette perte atteint, d'après ces auteurs, une valeur voisine de 71 mg, ce qui pourrait correspondre précisément, non pas à des projections plus importantes, mais à la formation de disulfate avec élimination d'une demi-mole d'eau supplémentaire en (II).

La caractérisation du disulfate comme composé défini a été assez décevante au début en raison de la similitude des diagrammes de rayons X des disulfate et sulfate.

Les polysulfates de nitryle $(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ et $(\text{NO}_2)_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ commencent à réagir dès l'ambiante avec le carbonate de baryum. La réaction est rapide aux alentours de 75° . La phase gazeuse qui se forme est colorée en brun.

Avec 1,5 moles de BaCO_3 par $(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ ou 2 moles de BaCO_3 par $(\text{NO}_2)_2\text{S}_4\text{O}_{13}$, la première perte de poids correspond au départ d'une mole N_2O_5 et respectivement 1,5 et 2 moles CO_2 (Fig.V.II.). L'absence, en fin de réaction, de dégagement de CO_2 lors de l'acidification, l'absence aussi d'azote dont il ne reste que des traces dans le résidu montrent, d'une part, que tout le carbonate a réagi et que l'autre, tout l'azote est passé dans la phase volatile, ce qui nous conduit à écrire les réactions sous forme du schéma général :



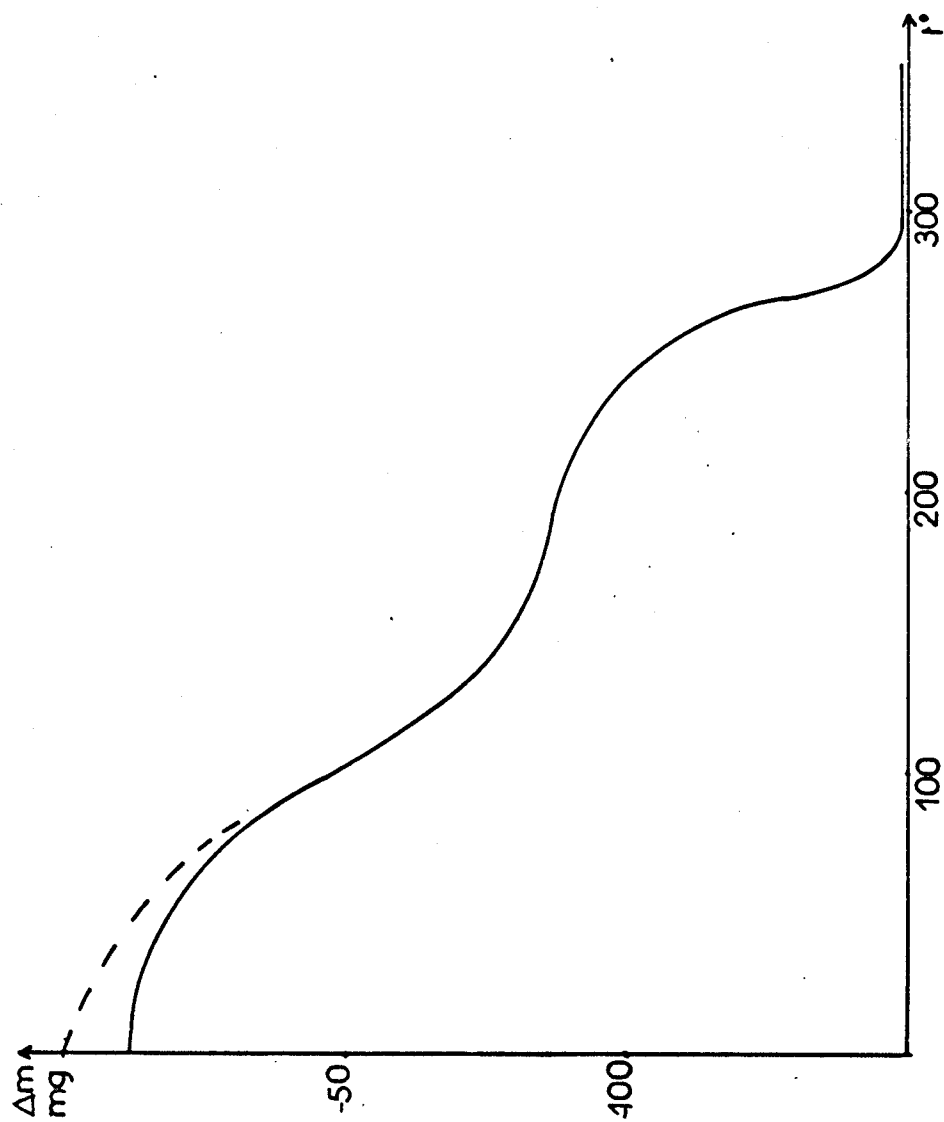
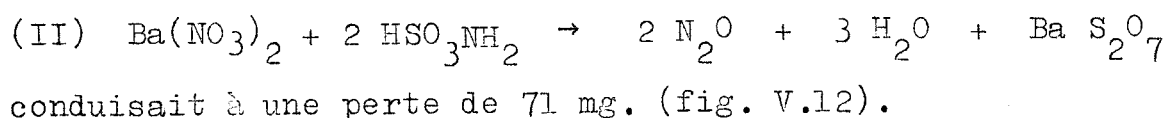


Fig V. 11 Réaction $\frac{1}{2} (\text{NO}_2)_2 \text{S}_3 \text{O}_{10} + \frac{15}{2} \text{BaCO}_3$

Le dosage du résidu, reporté en I dans le tableau V.4 confirme sans ambiguïté la formation de BaS_2O_7 . Nous avons vérifié par ailleurs que N_2O_5 ne réagissait ni avec BaCO_3 , ni avec BaS_2O_7 .

Reprenant systématiquement les essais de Heubel et Canis (102) pour le couple $2 \text{HSO}_3\text{NH}_2 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ nous avons obtenu sur une quinzaine d'essais des pertes de poids variant entre 69,5 et 72 mg par milliéquivalent de nitrate alors que la réaction :



L'analyse du résidu et le bilan pondéral confirment la formation de disulfate dans cette réaction. Des résultats se rapportant à ce type de réaction sont donnés dans le tableau V.4. en II.

On remarquera, dans certains essais, la formation de quantités non négligeables d'azote, représentant de l'azote ammoniacal. Nous n'avons pas cherché à approfondir les mécanismes de réaction responsables de cette formation, nous tenant aux schémas invoqués par Canis (118) dans le cas du couple $\text{NaNO}_3 - \text{HSO}_3\text{NH}_2$.

La présente réaction étant au moins partiellement du type hétérogène, la pureté du produit final dépend des conditions physiques de l'essai : mélange, forme du creuset. La même remarque est valable pour la réaction entre polysulfates de nitryle et carbonate de baryum quoique dans l'ensemble le résidu contienne moins d'impuretés.

TABLEAU V.4.

Prise mg	BaSO ₄ x 10 ³	SO ₃ x10 ³	Acidité trouvée ; calculée	N/BaSO ₂ ⁰⁷	Bilan pondéral mg	SO ₃ /BaSO ₄
I ^a						
305	0,96	0,975	1,90	0,02	302	1,01
310	1,0	0,985	1,80	0,05	312	0,98
314	1,02	1,02	2,05	-	320	1,0
719	2,3	2,26	4,40	0	717	0,98
313				0,03		
544				0,01		
320				0		
I ^b						
629	2,015	2,05	4,0	0,05	634	1,02
306	0,97	0,98	1,95	0,02	304	1,01
428	1,38	1,36	2,60	-	431	0,98
451	1,42	1,44	-	0	446	1,01
443				0,01		
680				0,01		
II						
369	1,2	1,15	2,3	0	372	0,96
959	3,08	3,08	-	-	962	1,0
485	1,55	1,525	-	0,05	483	0,98
316	0,99	0,98	1,96	0,05	310	0,99
315				0,04		
III						
626	1,99	1,995	4,0		622,5	1,0
582	1,86	1,85	2,75		581	1,0
779	2,49	2,45	-		776	0,98
1377	4,42	4,42	-		1376	1,0
670	2,12	2,14	-		665	1,01

I_a = N₂O₅ 4 SO₃ + 2 BaCO₃ I_b = N₂O₅ 3 SO₃ + 1,5 BaCO₃ II = Ba(NO₃)₂ + 2 HSO₃NH₂

III = Ba SO₄ + SO₃

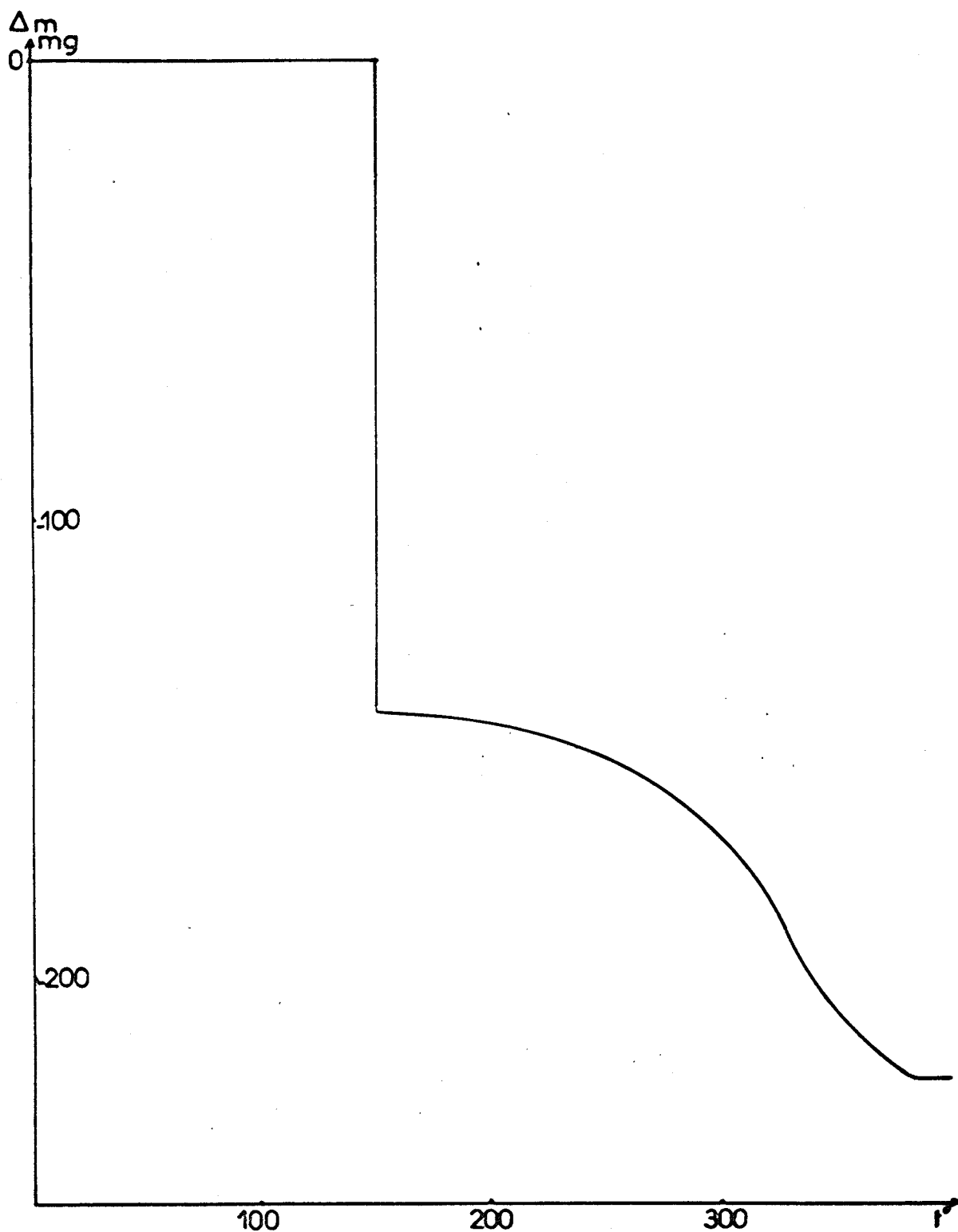
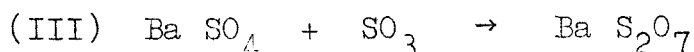


Fig V.12 Réaction $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HSO}_3\text{NH}_2$

Une troisième méthode de préparation est constituée par la condensation de SO_3 anhydre liquide sur BaSO_4 à température ambiante.

Après élimination de l'excès de SO_3 à 60° jusqu'à constance de poids, le résidu correspond à la formule BaS_2O_7 comme le montrent les résultats en III (tableau V.4.).

On a donc :



Pour l'ensemble des résultats portés au tableau V.4. on pèse Ba SO_4 après filtration de la suspension aqueuse. L'acide sulfurique du filtrat est dosé par acidimétrie ou par Ba^{2+} , le plus souvent par les deux. L'azote est dosé par la méthode de Dewarda. Dans le cas de la réaction III, il nous est arrivé aussi de calciner le produit obtenu et de déterminer la formule par le rapport $\frac{\text{masse initiale}}{\text{masse résiduelle}}$, comme le fait Schulze (117). Ainsi le rapport théorique étant 1,343, nous obtenons des rapports compris entre 1,341 et 1,345.

- STABILITE THERMIQUE -

D'après (116), le disulfate de baryum se décompose au "rouge naissant". En fait, en régime dynamique avec une vitesse de chauffe de $150^\circ/\text{h}$, la perte de poids commence vers $160 - 170^\circ$ pour le produit issu de I et III (fig.V.13). Celui issu de II, à la suite d'une réaction exothermique débutant à 140° , est un peu plus stable, puisqu'il commence à se décomposer à $190 - 200^\circ$ (fig.V.14). Il en est de même d'un produit préparé selon III recuit à 90° pendant trois jours (fig.V.14). Il semble donc que la stabilité thermique soit

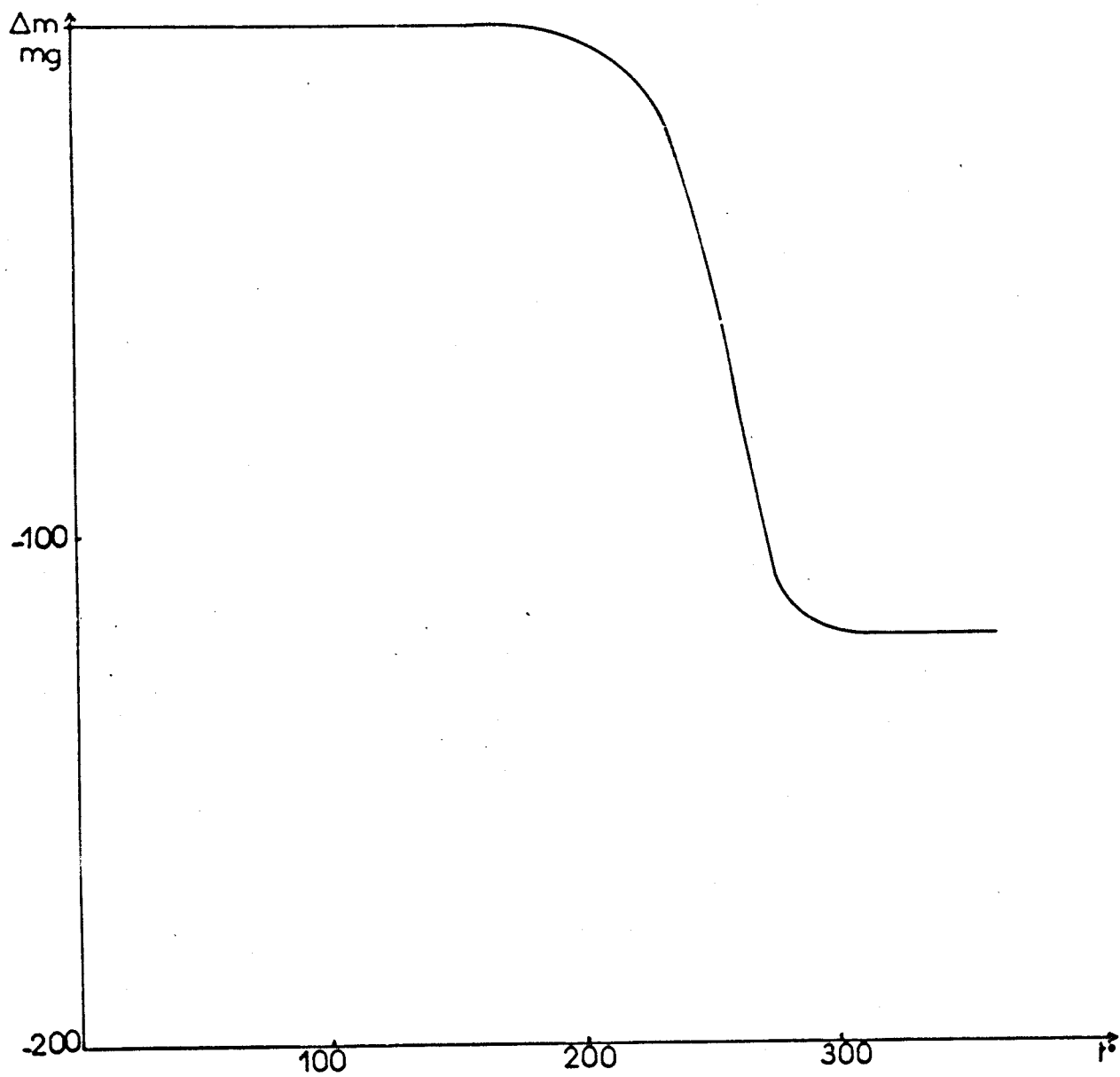


Fig V.13 Décomposition thermogravimétrique du pyrosulfate de baryum

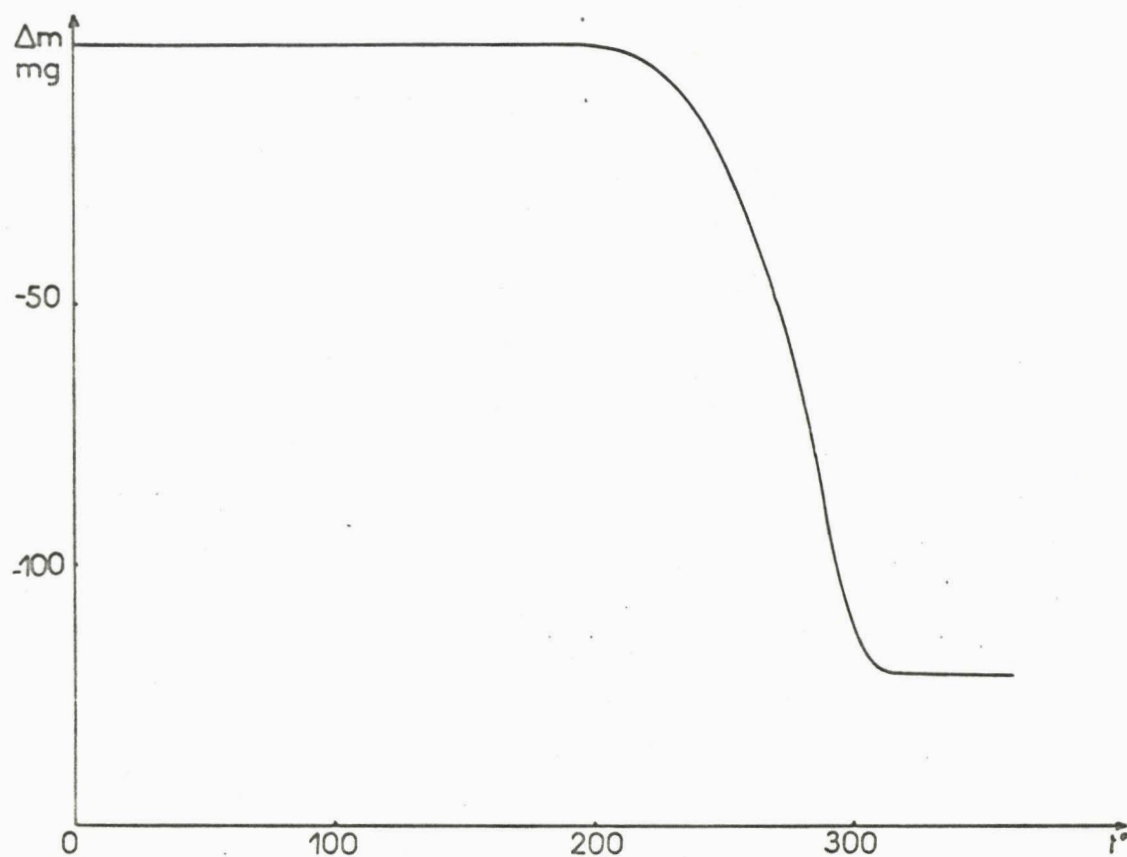


Fig V.14 Décomposition thermogravimétrique du pyrosulfate de baryum après recuit

liée à une structure plus ou moins ordonnée. Les clichés de diffraction sont d'ailleurs plus nets dans ce cas. La décomposition est terminée vers 250 - 300° et correspond à une perte de 80 mg par millimole de Ba S₂O₇, soit 1 SO₃. Le résidu est totalement insoluble, donnant une suspension neutre. On a donc :



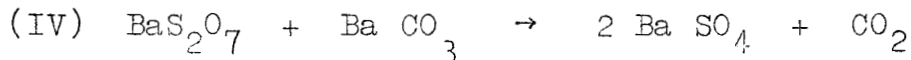
- . COMPORTEMENT DU DISULFATE DE BARYUM VIS A VIS DE CERTAINS REACTIFS OU SOLVANTS DE SO₃. - (119).

HYDRATATION .

Le sel maintenu en atmosphère de vapeur d'eau saturante à température ordinaire augmente régulièrement de poids, la vitesse de fixation dépendant de la surface libre. Dans ces conditions, aucune inflexion ne permet de déceler de composé défini du type xBa SO₄ - y SO₃ - z H₂O.

ACTION AVEC Ba CO₃ :

Si l'on fait réagir BaS₂O₇ sur Ba CO₃ en mélangeant les solides, on constate que la réaction débute vers 70°, pour se terminer aux alentours de 200 - 250° (fig.V.15). En utilisant 1 BaCO₃ par mole de BaS₂O₇ la perte correspond à 1 CO₂. Le dosage de CO₂ et la pesée du résidu (tableau V.5.) en fin d'essai le montent. L'absence de réaction du résidu, totalement insoluble, avec HCl prouve par ailleurs que tout le carbonate a réagi. On a donc :



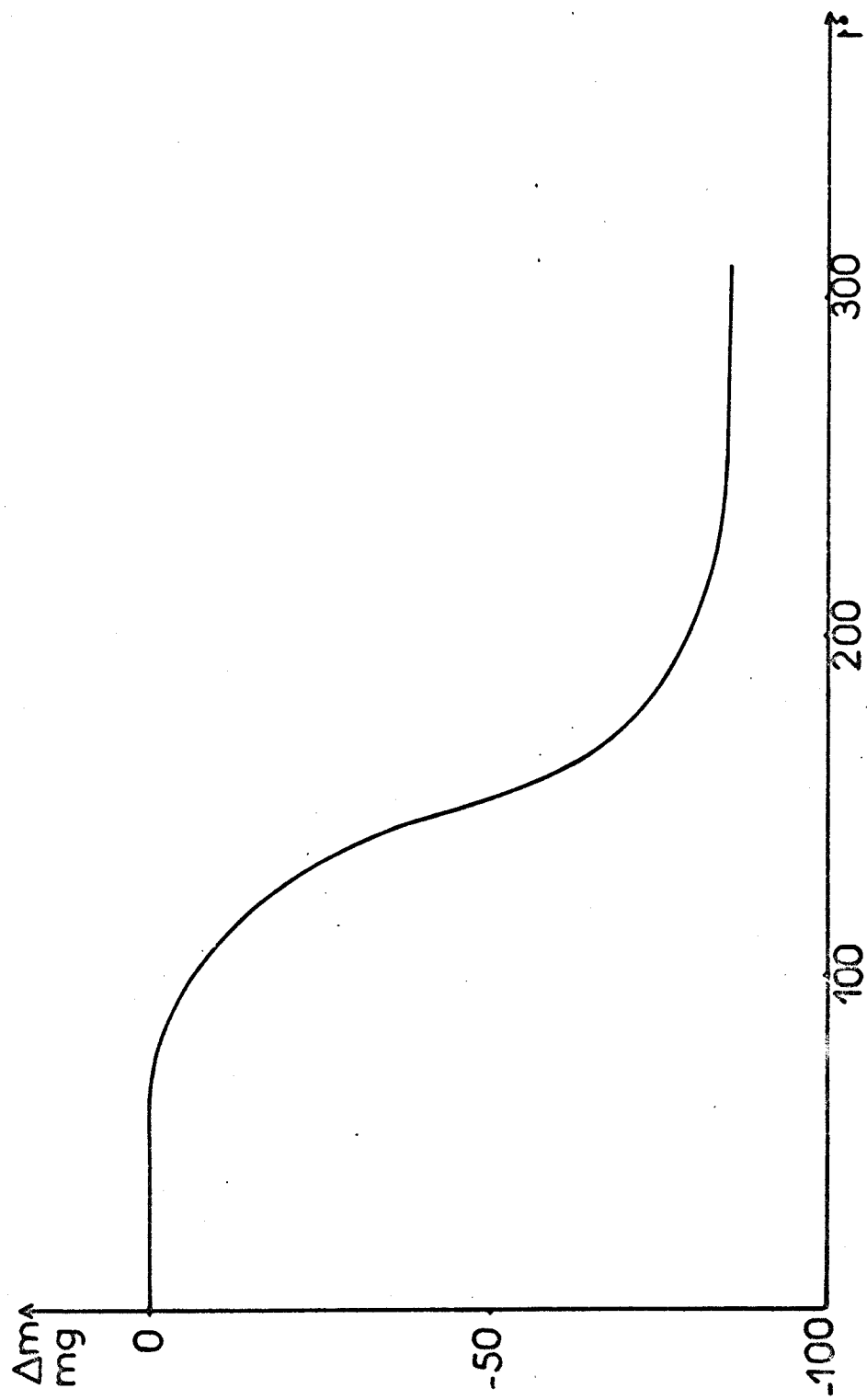


Fig V. 15 Réaction $2 \text{BaS}_2\text{O}_7 + 2 \text{BaCO}_3$

TABEAU V.5.

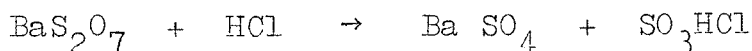
Ba S ₂ O ₇ mg	Ba CO ₃ mg	Perte théo- rique mg	Perte poids observée mg	CO ₂ absorbé mg	Résidu mg	Insoluble retrouvé mg	CO ₂ dégagé à l'hydro- lyse mg
904,6	569,7	127,0	126,2	127,6	1348,1	1,3422	0,0012
938,3	591,7	132,0	132,8	133,4	1497,2	-	-

En effectuant la réaction I avec un excès de Ba CO_3 , on arrive à distinguer I de IV sur les courbes thermopondérales, IV ayant lieu à température plus élevée (fig.V.16).

ACTION AVEC HCl GAZ.

BaS_2O_7 a été soumis à température ambiante à l'action de HCl gaz. On ne constate pratiquement pas de réaction. L'augmentation de poids de l'échantillon est inférieure à 1 %. Par contre, si l'échantillon est porté à 120° , le disulfate est attaqué avec production de HSO_3Cl , comme nous l'avons vérifié. Mais la réaction n'est pas totale dans les conditions de l'expérience : on ne décompose en 3 heures que 70 % environ du produit initial.

La réaction peut s'écrire :



ACTION AVEC N_2O_5 ET NO_2Cl GAZ.

Avec ces réactifs, pris en excès, nous nous attendions, à température ordinaire, à la formation de N_2O_5 3 SO_3 et NO_2Cl 2 SO_3 respectivement. BaS_2O_7 a été soumis, pendant 6 heures à l'action de chacun des gaz. On ne constate aucune augmentation de poids. Les dosages effectués après balayage par l'azote ne révèlent pas de trace d'azote nitrique dans le premier cas, pas de Cl et seulement de légères traces d'azote nitrique dans le second (< 0,3 %). BaS_2O_7 résiste donc bien à ces agents chimiques, à température ambiante. Nous n'avons pas fait d'autres essais à des températures supérieures.

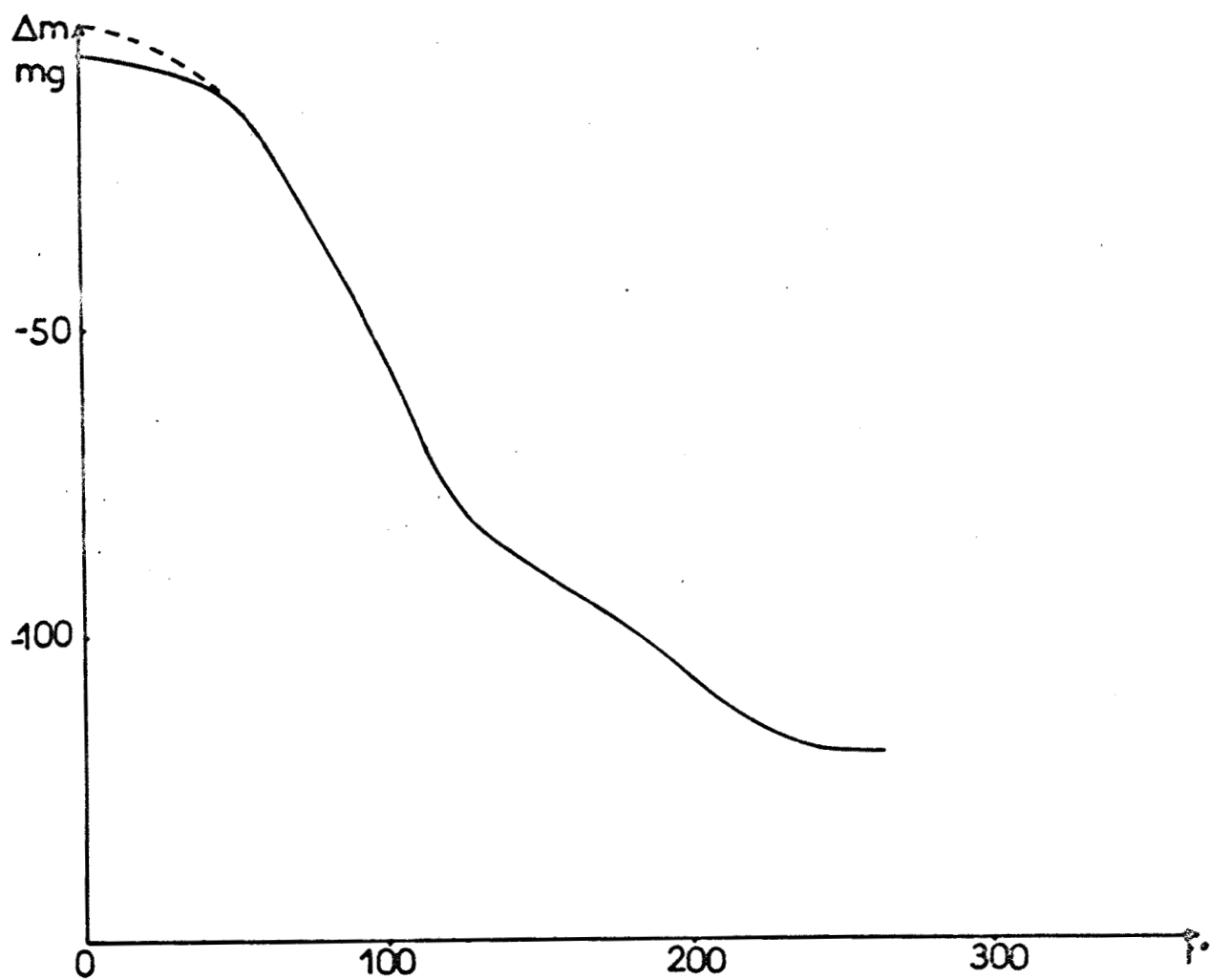


Fig V . 16 Réaction $\frac{1}{2} \text{N}_2 \text{O}_5 \cdot 3\text{SO}_3 + \frac{3}{2} \text{Ba CO}_3$

D'ailleurs, la stabilité thermique de N_2O_5 au moins s'y opposait.

ACTION AVEC SO_2 LIQUIDE.

BaS_2O_7 , maintenu pendant une heure en suspension agitée dans SO_2 liquide à -20° ne libère pas de SO_3 . Ceci est confirmé par le dosage de la phase solide et l'évaporation sans résidu, après filtration, de SO_2 .

ACTION AVEC NH_3 GAZ.

Nous n'avons pas cherché à préciser la nature du produit formé.

Le gaz ammoniac se fixe dès la température ambiante, mais sans donner lieu à une réaction exothermique sensible. Cette réaction n'est certainement pas totale dans les conditions expérimentales : pour un échantillon de l'ordre de 1,5g par exemple, l'augmentation de poids n'est que de 40 mg environ après 3 heures de passage d'ammoniac, ce qui représente un peu plus de 0,5 NH_3 par BaS_2O_7 .

ACTION AVEC CH_3COOH .

Nous avons fait passer des vapeurs d'acide acétique entraînées par de l'azote sec sur BaS_2O_7 . Il y a réaction dès la température ordinaire, mais même après 6 heures de passage, la réaction n'est pas complète. Il se fixe par mole de BaS_2O_7 moins de 1 CH_3CO_2H , quantité que l'on serait en droit d'attendre en admettant la formation de $BaSO_4$ et de CH_3COH SO_4 qui est, selon Van Peski (114) le produit de réaction de SO_3 sur CH_3COOH à température ambiante.

ACTION AVEC L'ORTHODICHLOROBENZENE.

L'attaque par l'orthodichlorobenzène est efficace, mais il n'est pas possible de doser SO_3 entraîné dans la phase liquide, celui-ci ne se laissant pratiquement pas extraire par l'eau. Par contre, le résidu après 2 heures d'extraction au Soxleth correspond à la formule $\text{BaSO}_4 \cdot 0,8 \text{SO}_3$; le rendement d'extraction est alors de 20 % environ.

ACTION AVEC POCl_3 .

L'extraction du SO_3 par POCl_3 est rapide. Après 30 mn de contact entre $2 \cdot 10^{-3}$ BaS_2O_7 et environ 100 cm^3 POCl_3 , on arrive à extraire $0,6 \cdot 10^{-3}$ moles SO_3 dosées par précipitation, ce qui représente un rendement d'extraction de 30 %.

En récapitulant les réactifs et solvants de SO_3 utilisés, on peut dire que le disulfate de baryum est insensible à l'action de BaCO_3 jusque vers $70 - 80^\circ$ ou jusque vers $120 - 130^\circ$, s'il est recuit. Il est insensible aussi à l'action de HCl jusque vers 120° , de NO_2Cl et N_2O_5 à température ambiante et de SO_2 liquide à -20° . Par contre, l'ammoniac, l'acide acétique, l'orthodichlorobenzène et l'oxytrichlorure de phosphore réagissent avec lui, mais la dégradation est incomplète, probablement en raison de la formation d'une couche superficielle de BaSO_4 .

SPECTRE DE R.X.

Le cliché de poudre de $\text{Ba S}_2\text{O}_7$, assez analogue à celui du ~~disulfate~~, s'en distingue cependant par des rapports d'intensité différents et un certain nombre de raies faibles supplémentaires (fig.V.17).

Il peut s'expliquer en admettant que le paramètre $a = 8,85 \text{ \AA}$ de la maille de BaSO_4 est doublé. L'indexation des raies a été possible avec cette hypothèse* (tableau V.6.).

Il peut paraître surprenant que le passage du disulfate au disulfate n'entraîne qu'un doublement de la maille. Mais S^{6+} ayant un rayon très faible ($0,29 \text{ \AA}$), les seuls ions volumineux seront O^{2-} ($1,40 \text{ \AA}$) et Ba^{2+} ($1,43 \text{ \AA}$) de rayons très voisins et plus de quatre fois supérieurs à celui de S^{6+} .

En désignant O^{2-} et Ba^{2+} par X, on aurait, dans la maille de sulfate qui contient, comme on le sait, 4 Ba SO_4 , un arrangement compact de 2 O X. Dans la maille double on aurait 4 O X, soit 35 O^{2-} et 5 Ba^{2+} pour BaS_2O_7 . Il y aurait donc simplement modification de la répartition des O^{2-} et Ba^{2+} .

Cette hypothèse implique entre les densités d_1 de BaSO_4 et d_2 de BaS_2O_7 la relation :

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{M_1/V_1}{M_2/V_2} = \frac{8(233)}{5(313)} = \frac{1864}{1565} = 1,192$$

* Cette interprétation nous a été suggérée par M. le Professeur MARION. Nous le remercions très vivement de s'être intéressé à cette partie de notre travail.

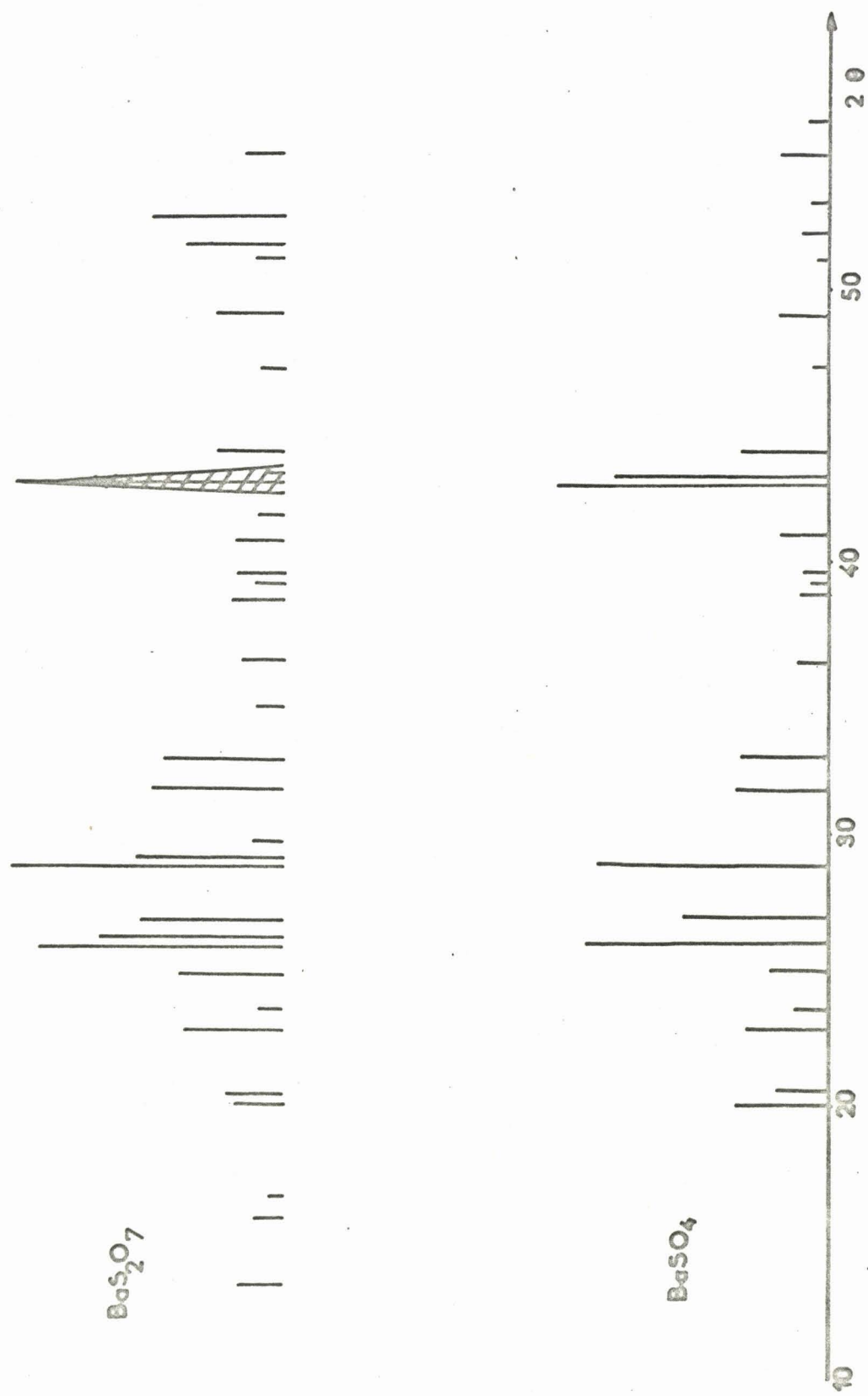
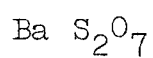


Fig V. 17 Comparaison des spectres RX de BaS_2O_7 et de BaSO_4

TABLEAU V.6.



I/I ₀	d (Å)	h	k	l	I/I ₀	d (Å)	h	k	l
16	6.54	1	0	1	45	2.73	1	2	0
11	5.56	1	1	0	10	2.58	0	2	1
8	5.29	2	1	0	16	2.47	2	2	1
18	4.40	4	0	0	19	2.32	3	2	1
22	4.34	0	1	1	12	2.29	2	0	3
38	3.90	1	1	1	18	2.27	5	1	2
10	3.76	2	1	1	19	2.20	3	0	3
39	3.57	0	0	2	10	2.16	1	1	3
92	3.44	3	1	1	100	2.10	2	2	2
68	3.39	4	1	0	24	2.05	3	2	2
53	3.32	2	0	2	8	1.92	4	1	3
100	3.09	5	0	1	27	1.85	5	2	2
55	3.06	3	0	2	10	1.78	2	3	0
11	2.90	1	1	2	38	1.76	0	3	1
50	2.82	2	1	2	50	1.73	0	1	4
					15	1.72	4	3	1

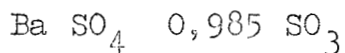
Paramètres : a = 17,70 Å , b = 5,44 Å , c = 7,13 Å

Nous avons mesuré les densités qui sont respectivement $d_1 = 4,45$, valeur en bon accord avec les tables, et $d_2 = 3,75$.

On obtient expérimentalement :

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{4,45}{3,75} = 1,187 \quad \text{au lieu des } 1,192 \text{ théorique suivant l'hypothèse précédente .}$$

L'accord nous paraît satisfaisant, compte tenu du léger trouble qui apparaît dans le benzène utilisé pour la mesure de densité. Il faut ajouter que ce trouble n'introduit pas de variation décelable sur la densité du benzène (inférieure à 0,2 %) et qu'après 24 heures de contact le pyrosulfate répond à la formule :



III. - REMARQUES -

Nous avons pu montrer dans le présent chapitre l'intérêt des polysulfates de nitryle qui permettent des réactions de condensation assez remarquables, grâce à la réactivité de l'ion NO_2^+ . En utilisant des dérivés de Cr^{6+} à la place des amidosulfonates, il doit être possible d'obtenir des dérivés mixtes du type $\text{M}_2 \text{S}_n \text{Cr}_m \text{O}_{3(m+n)+1}$, c'est-à-dire des polychromatosulfates intermédiaires entre la famille des polysulfates et celle des polychromates.

Le seul composé signalé dans la bibliographie est K_2CrSO_7 , obtenu par action de KHSO_4 sur KCl CrO_3 ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (124).

Nous avons essayé un certain nombre de réactions, en particulier $\text{KCl CrO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 + 2 \text{SO}_3$ et $\text{KCl CrO}_3 + \text{SO}_3$. Puis, nous avons étendu ce domaine de recherches à d'autres composés mixtes Cr^{6+} et S^{6+} pour lesquels les références bibliographiques sont aussi très rares (125) (94).

Les résultats obtenus à ce jour sont encore très fragmentaires. On peut retenir actuellement les points suivants :

1) En dehors des difficultés de manipulations de substances corrosives et hygroscopiques, il apparaît que Cr^{6+} se réduit avec une extrême facilité, même en présence de S^{6+} et N^{5+} . Ces réductions donnent le plus souvent des mélanges de produits solubles et insolubles, introduisant une difficulté supplémentaire dans les dosages déjà délicats en présence de Cr.

2) L'action de KCl CrO_3 sur N_2O_5 2 SO_3 donne naissance à une phase gaz contenant NO_2Cl , tout l'azote et le chlore étant éliminés dans la réaction primaire, cependant le Cr^{6+} est partiellement réduit. Elle paraît pouvoir conduire à la préparation d'un chromatosulfate à l'état pur, à condition de travailler à température suffisamment basse et en atmosphère oxydante.

3) Par action de SO_3 gaz sur KCl CrO_3 on obtient un mixte dont tout le chrome est sous forme Cr^{6+} et correspondant sensiblement à $\text{SO}_3\text{CrO}_3 \text{ KCl}$. La décomposition thermique ayant lieu à basse température mais avec réduction, on peut espérer obtenir par pyrolyse en atmosphère oxydante un chromatosulfate bimétallique.

4) Si nous n'arrivons pas, dans la réaction $\text{SO}_3 + \text{CrO}_2\text{Cl}_2$ à un résidu contenant S^{6+} et Cr^{6+} uniquement, il semble possible par réduction avec SO_2 d'obtenir un sulfate de Cr^{3+} anhydre soluble.

5) L'obtention à partir de N_2O_5 CrO_3 et SO_3 de $\text{CrO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ 5 SO_3 , dont la nature de composé défini reste à établir, représente une étape intéressante pour des synthèses futures.

RESUME ET CONCLUSIONS

Après description des techniques opératoires assez délicates permettant d'obtenir et de manipuler SO_3 liquide, strictement anhydre, la première partie de ce travail est consacrée à l'étude de quelques propriétés physiques de l'anhydride sulfurique, en particulier des propriétés optiques et électriques.

L'étude à haute résolution du spectre Raman de l'anhydride sulfurique liquide apporte quelques compléments qui ne confirment pas les conclusions des travaux antérieurs. Nous observons en particulier le dédoublement de trois raies connues en deux composantes intenses dans chaque cas. Par ailleurs, nous avons, pour la première fois, étudié les intensités en fonction de la température et montré qu'un groupe de deux raies à 532 et 547 cm^{-1} respectivement ne variait ni en intensité globale ni en profil et qu'il convient de les attribuer à un motif non affecté par la dépolymérisation.

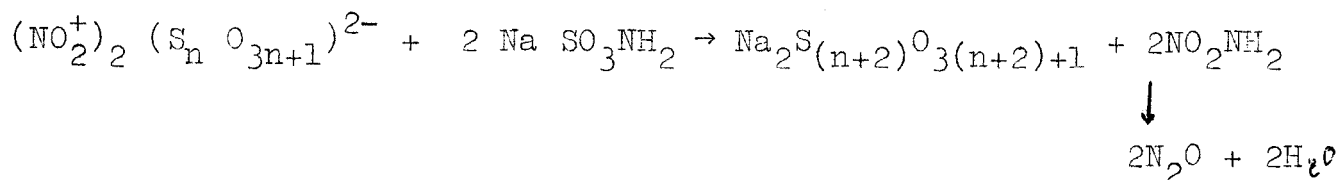
L'étude de la permittivité et de la conductivité montre que cette dernière est très faible. D'autre part, les valeurs prises par la composante imaginaire de la permittivité complexe indiquent de façon sûre l'existence d'un effet dipolaire. Celui-ci laisse supposer dans l'anhydride sulfurique liquide la présence de formes polymères dissymétriques ce qui est contraire à l'opinion généralement admise. Rien ne s'oppose à priori à la présence de chaînes ouvertes assez courtes.

Grâce aux techniques utilisées pour les réactions liquide gaz et solide-gaz en milieu parfaitement anhydre, il nous a été possible d'étudier, pour la première fois semble-t-il, la réaction directe, sans intervention de solvant, entre N_2O_5 gaz et SO_3 liquide à température ambiante. Cette réaction parfaitement contrôlable constitue une préparation originale des polysulfates de nitryle $(NO_2)_2S_nO_{3n+1}$. Dès le premier contact entre SO_3 et l'oxyde d'azote, on observe une démixion en une couche supérieure très riche en SO_3 et une couche inférieure répondant à la formule $N_2O_5 \cdot 7 SO_3$. La constance du rapport N/S en fonction de la température pourrait faire penser à un composé défini, mais aucune preuve certaine en faveur d'un tel composé n'a pu être établie. En continuant de faire passer N_2O_5 on obtient $N_2O_5 \cdot 4 SO_3$ ou $N_2O_5 \cdot 3 SO_3$ suivant le germe qui se forme dans le liquide visqueux. Les réactions de ces polysulfates, en particulier celle avec les amidosulfonates, confirment la structure $(NO_2)_2S_nO_{3n+1}$. Le terme $(NO_2)_2S_2O_7$ n'est obtenu qu'indirectement.

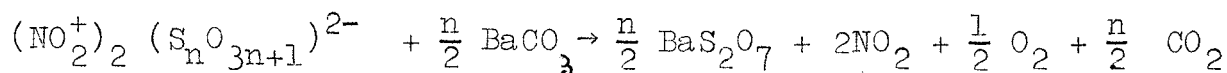
La méthode employée pour N_2O_5 a été généralisée à l'étude de l'action de SO_3 avec les oxydes et oxychlorures d'azote : N_2O_4 , N_2O_3 , NO, N_2O , NO_2Cl et $NOCl$. Tous, sauf N_2O , réagissent. Dans chaque cas, nous retrouvons le phénomène de démixion, suivi de la formation des combinaisons solides : $N_2O_4 \cdot 3 SO_3$; $N_2O_3 \cdot 3 SO_3$; $NO \cdot 2 SO_3(?)$; $NO_2Cl \cdot 2 SO_3$; $NOCl \cdot 1 \text{ et } 2 SO_3$. Parmi celles-ci, la plus intéressante est, à notre avis, $NOCl \cdot SO_3$, puisque dérivé de SO_3 monomère, isolé ou en tout cas préparé à l'état pur pour la première fois.

NO_2Cl 2 SO_3 , NOCl 2 SO_3 et NOCl SO_3 nous ont permis de retrouver facilement les polysulfates de nitryle par action de N_2O_5 . Le chlore est en effet assez mobile. Cette propriété en fait des réactifs de choix. L'étude de leurs caractères chimiques d'ores et déjà amorcée dans un autre travail, constitue une extension de nos recherches centrées volontairement sur les réactions des polysulfates de nitryle.

L'action des polysulfates de nitryle sur l'amidosulfonate de sodium nous a conduit à la famille nouvelle des polysulfates de sodium suivant le schéma :



D'autre part, les tétra et trisulfates de nitryle réagissant avec Ba CO_3 conduisent au disulfate de baryum (pyrosulfate) suivant :



Nous avons essayé de préparer ces composés par d'autres voies. Nous retiendrons surtout l'action directe de SO_3 sur le pyrosulfate de sodium et le sulfate de baryum respectivement. L'étude de ces composés a été amorcée, surtout en ce qui concerne leur stabilité vis-à-vis de divers réactifs ou

solvants de SO_3 . Celle-ci montre qu'on se trouve en présence de composés définis caractérisés d'ailleurs par leurs spectres de rayons X. Il nous semble qu'on peut les envisager comme des polysulfates avec liaisons S-O-S, mais cette structure reste à prouver.

Quelques indications fragmentaires ont été données, concernant des dérivés mixtes S^{6+} et Cr^{6+} .

Si ce travail est une contribution à notre connaissance de SO_3 et des réactions de synthèse directe avec les oxydes et oxychlorures d'azote ; il pivote autour des polysulfates de nitryle qui se sont révélés être des composés très réactifs et d'un grand intérêt. Dans ce sens il ouvre, au-delà de nos résultats actuels, de larges perspectives qui, nous l'espérons, permettront d'établir à plus longue échéance une systématique des dérivés minéraux de SO_3 . C'est dans cet esprit que nous le continuerons.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D.VOIGT et P.DAGNAC-AMAS Bull.Soc.Chim.Mars 1965
p.636-39.
- (2) BERTHOUD. Hevl.Chim.Acta. 1924. t.5.
p.513.
- (3) GRAU et ROTH. Z.anorg.Chem.1930. t.188.
p.173.
- (4) MARGOT BECKE-GOEHRING. Chem.Soc.Spécial.Publication.
n°12. 1958. p.297.
- (5) PALMER. J.Am.Chem.Soc.1938. t.60.
p.2365.
- (6) PASCAL. Nouveau traité de Chimie Miné-
rale XIII p.1257.
- (7) S.M.KONDRAT'EV Khim.Prom.1960. p.383-8.
- (8) C.F.P.BEVINGTON et J.L.PEGLER. Chem.Soc.Spécial.Publica-
tion n°12. 1958. p.283.
- (9) A.T.ROYLE. Chem. and Ind. (London). 1959.
1140-4.
- (10) J.BERNARD. Thèse Doctorat ès Sciences
Physiques. Paris juin 1957.
- (11) J.HEUBEL. C.R. 1961. t.252. p.3268-70.
- (12) BRIT. 744.220. 1 février 1956
- (13) BRIT. 744.722. 15 février 1956.
- (14) U.S. 2716.593. 30 août 1955.
- (15) U.S. 2716.594. 30 août 1955.
- (16) U.S. 2820.695. 21 janvier 1958.
- (17) B.VANDORPE et M.MIGEON. Revue Chimie Minérale, 1965.
t.2. p.303.

- (18) H.GERDING et N.F.MOERMAN. Z.physik.Chem.(B).1937.
t.35. p.216-222.
- (19) H.GERDING, W.J.NIJVELD et G.J.MULLER.
Z.Physik.Chem. (B). 1937.
t.35. p.193-215.
- (20) H.GERDING et J.LECOMTE. Nature, 1938. t.142. p.718.
- (21) H.GERDING et J.LECOMTE. Physica. 1939. p.737-763.
- (22) H.GERDING et W.J.NIJVELD. Rec.Trav.Chim.1940. t.59.
p.1206-1219.
- (23) R.J.GILLESPIE et E.A.ROBINSON. Can.J.Chem.1961. t.39. p.
2189-2200.
- (24) B.VANDORPE et M.BRAYER. C.R.1965. t.261.p.2467-70.
- (25) P.SIMANDOUX. Thèse Ingénieur Docteur.
Lille juin 1963.
- (26) M.DESCARPENTRIES. Thèse Ingénieur Docteur.
Lille 1966.
- (27) SMITS et MOERMAN. Rec.Trav.Chim.1937. t.56.
p.169-173.
- (28) J.LEBOT. Thèse Docteur ès Sciences
Paris 1957.
- (29) E.ARGENCE et T.KAHAN. Théorie des guides et ca-
vités p. 394.
- (30) WEINREICH. Bull.Soc.Chim. déc.1963.
2820.
- (31) GODDARD, HUGHES, INGOLD. J.Chem.Soc.1950. 2559-75.
- (32) MILLEN. J.Chem.Soc.1950.2504 et
paper 506-509.
- (33) WOOLF. Chem. and Ind. 1954. 1320.

- (34) GERDING, STEEMAN et REVALLIER. Rec.Trav.Chim.1950. 69.
944-8.
- (35) GERDING. Chem.Weekblad.1956. 52.
193-7.
- (36) GERDING, STEEMAN. Rec.Trav.Chim.1951.70.
1089-92.
- (37) GERDING, ERIKS... STEEMAN. J.Phys.Radium.1954.15.
406-7.
- (38) ERIKS. Rec.Trav.Chim.1952.70.
773-7.
- (39) ERIKS. Thèse Amsterdam.1952.
- (40) ERIKS et GILLAVRY. Acta.Cryst. (7).1954.
430-4.
- (41) STEEMAN et GILLAVRY. Acta.Cryst.(7).1952. 402.
- (42) LEHMANN et KLUGE. Z.Anorg.Chem.Allgem.Chem.
1951. t.264. 120.
- (43) LEHMANN. Z.Anorg.Chem.Allgem.Chem.
1951. t.265. 255-7.
- (44) PASCARD. Mem.Serv.Chim.Etat.(Paris)
1953. 38(4).305-10.
- (45) PASCARD. C.R.1951. 232. 621-3.
- (46) PICTET et KARL. C.R.1907.145.238.
- (47) PICTET et KARL. Bull.Soc.Chim.(4)3.1908.
1114.
- (48) DODE et PASCARD. C.R. 1949. 229. 1144-6.
- (49) DODE et PASCARD. C.R.1943. 217. 153-5.

- (50) HEERLIES et REVALTIER.
Rec.Trav.Chim.1954. 73.
287-334. 300.
- (51) ZASTAVSKIĬ, KLIMOVA et GUS'KOVA. Z.Obshehet.Khim.1952.
22. 752-8.
- (52) WEBER.
Pogg.Ann.1871. 142. 602-8.
- (53) REVALTIER.
Indus.Chim.Belge. 20.
(n° spéc.) 1955. 564-8.
et Thèse Revaltier.
- (54) GEL'FMAN.
Zhurnal.Priklad.Khim. 1947.
20.762-8.
- (55) GEL'FMAN.
Zhurnal.Priklad.Khim.1948.
21. 1039-1106.
- (56) KUZNETSOV et KUZNETSOV FEETISOV.Zhurnal.Priklad.Khim.1952.
25. 1311-13.
- (57) AMELIN et BORODUSTOVA.
J.applied.Chem.U.S.S.R.
1949. 21. 928. Zhurnal.
Priklad.Khim. 1949.22.
928-37.
- (58) SCHULIZ.
U.S.P. 1576. 1047. 1912
- (59) COSTER et O'CALLAGHAN.
Ind.Eng.Chem.1932. 24.
1146-7.
- (60) HANTZSCH.
Ver. 58. 1925. 941-61.946.
et 60.
- (61) CATHALA et DODE.
Mémor.Poudres. n°32. 1950.
p.467.
- (62) USOL'TSEVA.
Russ.J.Inorg.Chem.(Engl.
Transl.).1961. 6. 365-9.
- (63) CARPENTIER et LEHRMAN.
Trans.Am.Inst.Chem.Eng.
1925. 17. 35-73.

- (64) HOLMES. J.Ind.Eng.Chem.1920.12.
781-3.
- (65) HOLMES, HUTCHISON, ZIEBER. J.Ind.Eng.Chem.1931.23.
1102-4.
- (66) GILLESPIE et MILLER. Quart.Rev.1948. 2. 277-306.
285.
- (67) GOEHRING. Ergebnisse und Probleme der
Chemie de Schwefelstickstoff
Verbindungen.Berlin.1957.
p.103.
- (68) TETSURO, TSHIGURO et TERUZO ASAHARA.
Yukagaku. 1959. t.8. p.27-
30.
- (69) BRIT. 780-627. 7 août 1957.
- (70) ITAL. 536-269. 28 nov. 1955.
- (71) ODDO et SCONZE. Gazz.Chim.Ital.1927.
t.57. p.82-103.
- (72) U.S. 2872-290. 3 février 1959.
- (73) P.BAUMGARTEN. Die Chemie. 1942. t.55.
p.115-18.
- (74) ODDO et CASALINO. Gazz.Chim.Ital. 1927. t.57.
p.47-59.
- (75) ODDO. Gazz.Chim.Ital. 1901. t.31
(2). p.158.
- (76) L.HACKSPILL et J.BESSON. Bull.Soc.Chim.1949. p.479.
- (77) B.VANDORPE et J.HEUBEL. C.R. 1965. t.260. p.6619-
21.
- (78) H.H.BATEY et H.H.SISLER. J.Am.Chem.Soc.1952. t.74.
p.3408-10.

- (79) SEEL. Angew.Chem.1956. t.68. p. 272.84.
- (80) R.WEBER. Pogg.Ann.1864. t.123. p.333-46.
- (81) WILLIAMSON. Proc.Roy.Soc. 1854. t.7. p.11.
- (82) J.VILLE. Mém.Poudres. 1955. t.37. p.343-9.
- (83) R.RYASON et N.K.WILSON. J.Chem.Phys. 1954. t.22. n°12. p.2000-03.
- (84) L.LANDAU et W.H.FLETCHER. J.Moléculaire Spectroscopy 1960. t.4. p.276-83.
- (85) SCHMEISSER et BRANDLE. Angew.Chem.1961. t.73. p.388-93.
- (86) V.WAMAGAT. Z.anorg.Chem. 1952. t.269. p.232-48.
- (87) H.GERDING et K.ERIKS. Rev.Trav.Chim. 1952. 71. p.773-8.
- (88) H.GERDING. Chem.Weekblad. 1956. t.52. p.204-12.
- (89) H.ROSE. Pogg.Ann. 1839. t.47. p.605.
- (90) BERL et JURRISSSEN. Ang.Chem.1910. t.23. p. 2250-3.
- (91) BRUNIG. Lieb.Ann.1856. t.98. p.377.
- (92) W.MANCHOT, J.KONIG et S.REIMLINGER. Ber. 1926. t.59. p.2672.
- (93) W.MANCHOT et SCHMID. Ber.1929. t.62. p.1261-3.

- (94) ODDO et CASALINO. Gaz.Chim.Ital. 1927. t.57.
p.60-75.
- (95) F. de La PROVOSTAYE. J.Ch. 1840. t.21. p.410-9.
- (96) C.W.H.JONES, W.J.PRICE, H.W.WEBB.
J.Chem.Soc.(London) 1929.
p.3,2-5.
- (97) E.BRIMER, G.H.LIMGE, A. VAN DER WIJK.
Helv.Chim.Acta. 1928.
t.11. p.1125-44.
- (98) F.SEEL, A.K.BOCZ, J.NOGRADY. Z.anorg.Chem. 1951. t.264.
p.298-310.
- (99) FERRES et CONSTANTINESCU. Angew.Chem. 1934. t.47.
p.469.
- (100) I.N.KUSMINYCH et E.L.JACHONTOVA.
Zurnal.Chim.Promyslemosti.
1939. 16. n°6. p.25-27.
- (101) G.DELARUE. Communication à la Section
de Chimie Analytique 15
Juin 1962.
- (102) J.HEUBEL et C.CANIS. C.R. 1962. t.255. p.708.
- (103) WEBER. Ber.1884. t.17. p.2498.
- (104) BAUMGARTEN et THILO. Ber.1938. t.71. p.2596-
2604.
- (105) V.I.SPITSYN et T.E.MIKHAILENKO.
Zhur.Neorg.Khim.1957. t.2.
p.2416-22.
- (106) E.ZINTL et H.ROESSLER. Ber.1939. t.72. p.191.
- (107) J.HEUBEL et B.VANDORPE. C.R.1963. t.257. p.3930-1.

- (108) K.WICKERT. Brennstoff.Wärne Kraft.
1959. t.11. p.110-13
- (109) V.I.SPITSYN et T.E.MIKHAILENKO.
Zhur.Neorg.Khim.1958.t.3.
p.526-32.
- (110) V.I.SPITZYN et T.E.MIKHAILENKO.
Zhur.Neorg.Khim. 1958. t.3.
p.1254-60.
- (111) V.I.SPITZYN et E.N.ZEDELASHVILI.
Soobshcheniyav.Akad.Nauk.
Gruzii.S.S.S.R. 1960. t.24.
157-62.
- (112) CZECH. 83911. 1 mai 1965.
- (113) U.S.S.R. 113664. 20 août 1958.
- (114) VAN PESKI. Rec.Trav.Chim.1921. t.40.
103.
- (115) B.VANDORPE et J.HEUBEL. C.R.1964. t.259. p.397-9.
- (116) SCHULTZ-SELLACK. Ber.1871. t.4. p.111.
- (117) SCHULZE. Ber.1884. t.17. p.2707.
- (118) C.CANIS. Thèse Ingénieur Docteur.
Lille juin 1963.
- (119) B.VANDORPE et J.HEUBEL. C.R.1964. t.259. p.587-9.
- (120) R.APPEL. Angew.Chem. 1955. t.67.
p.530.
- (121) A.LEBRUN. Cours Troisième Cycle.
Lille 1961.
- (122) E.CONSTANT. Thèse Docteur ès-Sciences.
Lille 1962.

(123) P.DEBYE.

"Polar molecules" Dover.
Publications.N.Y. 1945.

(124) J.MEYER et U.STATOWZNY.

Z.anorg.Chem.1922. 122.

(125) E.HAYECK et A.ENGLEBRECHT.

Monatsch.1949. 80. 640-7.

INDEX ALPHABETIQUE DES AUTEURS

<u>AUTEURS</u>	<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>
AMANS	1
AMELIN	57
APPEL .R.	120
ARGENCE .E.	29
ASAHARA	68
BATEY .H.H.	78
BAUMGARTEN .P.	73 -104
BECKE-GOEHRING .M.	4
BERL	30
BERNARD	10
BETHOUD	2
BESSON .J.	76
BEVINGTON .C.F.P.	8
BOCZ .A.K.	98
BORODUSTOVA	57
BRANDLE	85
BRAYER .M.	24
BRIMER .E.	97
BRUNIG	91
CANIS .C.	102 - 118.
CARPENTIER	63
CASALINO	74 - 94
CATHALA	61
CONSTANT .E.	122

AUTEURSREFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CONSTANTINESCU	99
COSTER	59
DAGNAC-AMANS.P.	1
DEBYE	123
DELARUE.G.	101
DESCARPENTRIES.M.	26
DODE	48 -49 - 61
ENGELBRECHT	125
ERIKS.K.	37 - 38 - 39 - 40 - 87
FERRES	99
FLETCHER.W.H.	84
GEL'FMAN	54 - 55
GERDING.H.	18 - 19 - 20 - 21 22 - 34 - 35-36-37 - 87 - 88
GILLAVRY	40 - 41
GILLESPIE.R.J.	23 - 66
GODDARD	31
GOEHRING	4 - 67
GRAU	3
GUS'KOVA	51
HACKSPILL.L.	76
HANTZSCH	60
HAYECK.E.	125

AUTEURSREFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

HEERTJES	37 - 50
HEUBEL.J.	11 - 77 - 102 - 107 - 115 - 119.
HOLMES	64 - 65
HOUTGRAAF	37
HUGHES	31
HUTCHISON	65
INGOLD	31
JACHONTOVA.E.L.	100
JONES.C.W.H.	96
JURRISEN	90
KAHAN.T.	29
KARL	46 - 47
KIIMOVA	51
KLUGE	42
KONDRAT'EV.S.M.	7
KONIG .J.	92
KUSMINYCH.I.N.	100
KUZNETSOV	56
KUZNETSOV-FETISOV	56
LANDAU.L.	84
LEBRUN .A.	121
LEBOT. J.	28
LECOMTE.J.	20 - 21
LEHMANN	42 - 43

AUTEURSREFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

LEHRMAN	63
LINGE.G.H.	97
MANCHOT.W.	92 - 93
MEYER.J.	124
MIGEON.M.	17
MIKHAILENKO.T.E.	105 - 109 - 110
MILLEN	32 - 66
MOERMAN.N.F.	18 - 27
MULLER.G.J.	19
NIJVELD.W.J.	19 - 22
NOGRADY	98
O'CALLAGHAN	59
ODDO	71 - 74 - 75 - 94
PALMER	5
PASCAL	6
PASCARD	44 - 45 - 48 - 49
PEGLER	8
PICTET	46 - 47
PRICE.W.J.	96
PROVOSTAYE (F. de la)	95
REIMLINGER.S.	92
REVALLIER	34 - 37 - 50 - 53
ROBINSON.E.A.	23

AUTEURSREFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ROESSLER	106
ROSE.H.	89
ROTH	3
ROYLE.A.T.	9
RYASON.R.	83
SCHMEISSER	85
SCHULTZ	58
SCHULTZ-SELLACK	116
SCHULZE	117
SCHMID	93
SCONZE	71
SEEL.F.	79 - 98
SIMANDOUX.P.	25
SISLER.H.H.	78
SMITS	27
SPITSYN.V.I.	105 - 109 - 110 - 111
STATECZNY	124
STEEMAN	34 - 36 - 37 - 41
TETSURO	68
THILO	104
TSHIGURO	68
USOL'TSEVA	62
VAN DER WIJK	97
VANDORPE.B.	17 - 24 - 77 - 107 -115- 119

AUTEURSREFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

VAN PESKI	114
VILLE.J.	82
VOIGT.D.	1
WAMAGAT.V.	86
WEBB.H.N.	96
WEBER	52 - 80 - 103
WEINREICH	30
WICKERT.K.	108
WILLIAMSON	81
WILSON.H.K.	83
WOOLF	33
ZASLAVSKII	51
ZEDELASHVILI	111
ZIEBER	65
ZINTL.E.	106

INDEX DES BREVETSBREVETSREFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BRIT.	12 - 13 - 69
CZECH.	112
ITAL.	70
U.S.	14 - 15 - 16 - 72
U.S.S.R.	113



2 Thèse :

Contributions Recentes à l'Etude des Milieux Poreux
et particulièrement de l'eau adsorbée.