

50376  
1967  
25

50376  
1967  
25

# THÈSE

PRÉSENTÉE

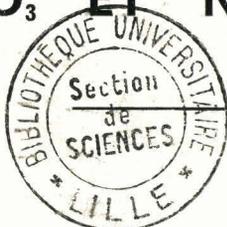
A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE  
DOCTEUR TROISIÈME CYCLE  
(CHIMIE STRUCTURALE)

PAR

*Roger De Jaeger*

SUR QUELQUES CARACTÈRES CHIMIQUES  
DE  
NOCL, SO<sub>3</sub> ET NO<sub>2</sub>CL, 2 SO<sub>3</sub>



THÈSE SOUTENUE LE 26 OCTOBRE 1967 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. HEUBEL . . . . .	Président
J.-P. BEAUFILS . . . . .	} Examineurs
M. DELHAYE . . . . .	

UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES

-----

DOYENS HONORAIRES

MM. P R U V O S T  
L E F E B V R E  
P A R R E A U

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT	MM. FLEURY	MM. PARISELLE
BEGHIN	GERMAIN	PASCAL
CAU	KOURGANOFF	PAUTHENIER
CHAPELON	LAMOTTE	RUIG
CHAUDRON	LELONG	ROSEAU
CORDONNIER	Mme LELONG	ROUBINE
DE HEUVELS	MM. MAZET	WIEMANN
DEHORNE	MICHEL	ZAMANSKY
DOLLE	NORMANT	KAMPE DE FERIET

D O Y E N

M. TILLIEU, Professeur de PHYSIQUE

ASSESSEURS

MM. D U R C H O N	Professeur de ZOOLOGIE
H E U B E L	Professeur de CHIMIE MINERALE

PROFESSEURS

MM. BACCHUS	ASTRONOMIE, CALCUL NUMERIQUE
BECART	PHYSIQUE
BERKER	MECANIQUE DES FLUIDES
BLOCH	PSYCHOPHYSIOLOGIE
BONNEMAN BEMIA	CHIMIE ET PHYSICO-CHIMIE INDUST.
BONTE	GEOLOGIE APPLIQUEE
BOUGHON	MATHEMATIQUES
BOUISSET	PHYSIOLOGIE ANIMALE
BOURIQUET	BOTANIQUE
CELET	GEOLOGIE
CORSIN	PALEOBOTANIQUE
DECUYPER	MATHEMATIQUES
DEDEKER	PROFESSEUR ASSOCIE DE MATHEMATIQUES
DEFRETIN	BIOLOGIE MARINE
DEHORS	PHYSIQUE INDUSTRIELLE
DELATRE	GEOLOGIE
DELEAU	GEOLOGIE
DELHAYE	CHIMIE MINERALE
DESCOMBES	CALCUL DIFFERENTIEL & INTEGRAL
FOURET	PHYSIQUE
GABILLARD	RADIOELECTRICITE & ELECTRONIQUE
GLACET	CHIMIE
GONTIER	MECANIQUE DES FLUIDES
HEIM DE BALZAC	ZOOLOGIE
HOCQUETTE	BOTANIQUE GENERALE & APPLIQUEE
LEBEGUE	BOTANIQUE
Mme LEBEGUE	PHYSIQUE

M.	LEBRUN	RADIOELECTRICITE & ELECTRONIQUE
Melle	LENOBLE	PHYSIQUE
MM.	LIEBAERT	RADIOELECTRICITE
	LINDER	BOTANIQUE
	LUCQUIN	CHIMIE MINERALE
	MARION	CHIMIE
Melle	MARQUET	MATHEMATIQUES
MM.	MARTINOT-LAGARDE	MECANIQUE DES FLUIDES
	MENESSIER	GEOLOGIE
	MONTARIOL	CHIMIE MINERALE APPLIQUEE
	MONTREUIL	CHIMIE BIOLOGIQUE
	MORIAMEZ	PHYSIQUE
	PARREAU	MATHEMATIQUES
	PEREZ	PHYSIQUE EXPERIMENTALE
	PHAM MAU QUAN	MECANIQUE RATIONNELLE & EXP.
	POUZET	CALCUL NUMERIQUE
	PROUVOST	GEOLOGIE
	SAVARD	CHIMIE GENERALE
	SCHALLER	ZOOLOGIE
	SCHILTZ	PHYSIQUE
Mme	SCHWARTZ	ANALYSE SUPERIEURE
MM.	TRIDOT	CHIMIE
	VIVIER	BIOLOGIE ANIMALE
	WATERLOT	GEOLOGIE ET MINERALOGIE
	WERTHEIMER	PHYSIQUE

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	ATTEIA	MATHEMATIQUES
	BEAUFILS	CHIMIE GENERALE
	BELLET	PHYSIQUE

MM.	BLANCHARD	CHIMIE ORGANIQUE
	BOILLET	PHYSIQUE
	BUI TRONG LIEU	MATHEMATIQUES
	CHASTRETTE	CHIMIE GENERALE AMIENS
	CHERRUAULT	MATHEMATIQUES
	COMBET	MATHEMATIQUES
	CONSTANT	RADIOELECTRICITE ET ELECTRONIQUE
	DERCOURT	GEOLOGIE ET MINERALOGIE
	DEVRAINNE	CHIMIE MINERALE
Mme	DRAN	CHIMIE APPLIQUEE
MM.	GOUDMAND	CHIMIE PHYSIQUE
	GUILLAUME	BOTANIQUE
	HENRY	PHYSIQUE AMIENS
	HERZ	CALCUL NUMERIQUE
	HUARD DE LA MARRE	CALCUL NUMERIQUE
	JOLY	ZOOLOGIE AMIENS
	LACOSTE	BOTANIQUE
	LAMBERT	PHYSIQUE SAINT QUENTIN
	MAES	PHYSIQUE
	METTETAL	ZOOLOGIE AMIENS
	MOUVIER	CHIMIE SAINT QUENTIN
	NGUYEN PHONG CHAU	MATHEMATIQUES SAINT QUENTIN
	PANET	ELECTROMECHANIQUE
	PARSY	MATHEMATIQUES AMIENS
	RAUZY	MATHEMATIQUES
	SAADA	PHYSIQUE
	SÉGARD	CHIMIE BIOLOGIE
	TUDO	CHIMIE AMIENS
	VAILLANT	MATHEMATIQUES
	VAZART	BOTANIQUE AMIENS
	VIDAL	PHYSIQUE INDUSTRIELLE

SECRETAIRE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL : M. LEGROS

A Mon Maître

Monsieur Joseph HEUBEL

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

A La Mémoire DE MON PERE

A MA MERE

A MA FEMME

A Monsieur et Madame BAILLY

Témoignage de reconnaissance

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

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon Maître mes sentiments de profonde gratitude pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour l'intérêt constant avec lequel il a bien voulu suivre et guider ces recherches.

Je tiens également à remercier Monsieur VANDORPE, Chargé de Recherches du C.N.R.S. qui m'a fait profiter largement de son expérience ainsi que Messieurs PUSKARIC et LEGRAND dont les résultats inédits ont souvent été indispensables pour mener à bien une partie de ce travail.

Messieurs les Professeurs BEAUFILS et DELHAYE ont bien voulu accepter de juger ce mémoire. Je les prie de trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

Les Chercheurs et Techniciens du Laboratoire trouveront ici mention du plaisir que l'on éprouve à travailler parmi eux.

- INTRODUCTION -

Ce travail fait partie d'une étude d'ensemble des dérivés de  $\text{SO}_3$  et de l'azote tri, tétra et pentavalent. Il concerne plus particulièrement les produits de synthèse entre  $\text{NO}_2\text{Cl}$  et  $\text{NOCl}$  d'une part,  $\text{SO}_3$  de l'autre.

La bibliographie de ce sujet est assez pauvre. Si BATEY et SISLER (1) ont réalisé la synthèse directe de  $\text{NO}_2\text{Cl}$ , 2  $\text{SO}_3$  en 1952 et si cette synthèse a été reprise en 1963 par WEINREICH (2) en utilisant  $\text{SO}_2$  liquide comme solvant, il semble que dans les deux cas le produit obtenu est en partie souillé par la réaction secondaire de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  sur  $\text{NO}_2\text{Cl}$ , 2  $\text{SO}_3$ , réaction qui libère du chlore (2'). VANDORPE et HEUBEL (3) obtiennent un produit nettement plus pur en opérant dans un excès de  $\text{SO}_3$ .

Pour ce qui est de la réaction de  $\text{NOCl}$  avec  $\text{SO}_3$ , SEEL (4) signale en 1956 le composé  $\text{NOCl}$ , 2  $\text{SO}_3$  que WEINREICH (5) synthétise en 1963, en utilisant  $\text{SO}_2$  liquide comme solvant. Par contre WEBER (6) en 1864 affirme l'existence d'un dérivé qui, tout en étant formulé 2  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}_2\text{Cl}$  semble correspondre d'après les dosages à  $\text{NOCl SO}_3$  impur. En 1956 SEEL (4) le met en doute. Il est obtenu à l'état pur en 1965 par VANDORPE et HEUBEL (3). La publication

(2') S.NOEL - recherches inédites.

\* Cela étant dû vraisemblablement à un système de nombres proportionnels différents.

de GERDING, HÖHLE et VAN SCHAİK (7) qui correspond à un travail de la même époque, bien que paru seulement en 1966 le confirme par la courbe d'analyse thermique du système  $\text{NOCl} - \text{SO}_3$ , en même temps d'ailleurs que  $\text{NOCl} , 2 \text{SO}_3$  également préparé par APPEL (8) en 1955, par WEINREICH (5) en 1963, par VANDORPE et HEUBEL (3) en 1965.

Si donc il n'y a plus de doute sur l'existence des composés signalés, peu de choses nous sont connues sur leurs propriétés.

Si GERDING et ses Collaborateurs se sont attachés à préciser les propriétés physicochimiques dont peu sont publiées, nous nous sommes d'avantage tournés vers l'étude des caractères chimiques, en particulier de ceux concernant  $\text{NOCl} , \text{SO}_3$  puisque ceux-ci étaient, dans le cas présent, totalement inconnus.

L'intérêt d'une telle étude est accru par le fait que l'on connaît beaucoup moins de dérivés monomères du type  $\text{X SO}_2 \text{ Y}$  que de dérivés polymères  $\text{X SO}_2 (\text{SO}_3)_n \text{ Y}$  et qu'il était intéressant de trouver des transformations permettant de relier  $\text{NOCl} , \text{SO}_3$  à des dérivés monomères tels que  $\text{H SO}_3 \text{ Cl}$ ,  $\text{H SO}_3 \text{ NH}_2$ ,  $\text{NOHSO}_4$  et partant, de jeter les bases d'une systématique de ces dérivés.

Si notre travail atteint partiellement le premier objectif, il ne peut évidemment être considéré pour le moment, que comme une étape vers le deuxième.

L'ensemble de nos recherches apparaîtra donc essentiellement comme une étude de réactions de  $\text{NOCl}$ ,  $\text{SO}_3$  ; mais nous avons essayé de l'étendre à d'autres termes, en particulier au chlorodisulfate de nitryle.

Le plan de l'exposé va donc être le suivant :

Le premier chapitre traite des réactions de synthèses proprement dites et des modes opératoires généraux.

le chapitre deux est consacré aux propriétés de  $\text{NOCl}$ ,  $\text{SO}_3$  :

Nous y envisageons successivement :

- le cliché de R.X.
- la réaction d'hydrolyse sous faible tension de vapeur,
- la réaction avec  $\text{HCl}$  et  $\text{NaCl}$ ,
- l'action des sulfates acides de potassium et de sodium,
- la réaction avec  $\text{N}_2\text{O}_3$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

En raison de l'importance du paragraphe correspondant l'ammonolyse fera l'objet d'un chapitre particulier , le chapitre III.

Dans le chapitre quatre nous amorçons l'étude de  $\text{NO}_2\text{Cl}$ ,  $2 \text{SO}_3$  par sa réaction de pyrolyse.

Tous les résultats sont ensuite résumés et examinés sous l'angle d'une systématique dans la dernière partie intitulée Résumé et conclusions.

## Chapitre I

## - LES REACTIONS DE SYNTHÈSE -

En fait, ce travail s'est greffé sur celui de B.VANDORPE. Les synthèses décrites dans (3) et auxquelles nous avons participé, nous ont servi d'initiation. Il ne sera donc pas question ici de revenir sur ces préparations, sinon pour en signaler l'essentiel.

- Préparation de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  -

La méthode classique est modifiée suivant les indications de VILLE (9) qui amène le titre de l'acide nitrique à 100 % en ajoutant de l'oléum en quantité calculée. On obtient un dégagement régulier et on évite le chlore et  $\text{NOCl}$ , qui se forment avec  $\text{HNO}_3$  fumant en raison de l'hydrolyse partielle de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ .

- Préparation de  $\text{NOCl}$  -

Au lieu de réaliser la synthèse directe à  $-60^\circ$  puis de chauffer à  $150^\circ$ , nous utilisons un mélangeur dans lequel le débit de  $\text{NO}$  est double de celui du chlore. Les gaz passent par un double serpentín correspondant à 3,5 m de tube et chauffé à  $150^\circ$ . On condense dans deux pièges successifs



à  $-20^{\circ}$  ; l'excès de NO barbotant dans le liquide. On obtient directement un produit pur ( $1 < Cl/N \leq 1,02$ ).

- Préparation de  $SO_3$  -

Nous utilisons la méthode de J. BERNARD (10) légèrement modifiée, qui permet de produire dans le réacteur lui même  $SO_3$  totalement exempt d'eau. Pour les détails de cette préparation on se reportera à (11).

- Synthèse de  $NO_2Cl$ ,  $2 SO_3$  et  $NOClSO_3$  - Conduite d'une opération.

Dans les deux cas, le mode opératoire est le même,  $SO_3$  est condensé dans l'ampoule (A) fig.1, après séparation de la fraction de tête qui sert à rincer les parois, éliminant ainsi les dernières traces d'eau absorbées. Cette fraction de tête est recueillie dans l'ampoule (a) que l'on détache en scellant l'étranglement (e).

Pendant ces opérations préliminaires un courant d'azote ou d'argon sec balaye le réacteur par  $r_1$ ,  $r_2$  et  $r_3$  étant fermés, puis on ferme  $r_1$  en ouvrant  $r_3$ , ce qui permet un balayage de la ligne d'alimentation en  $NOCl$  ou  $NO_2Cl$  préalablement condensé dans le piège P, et d'éliminer la fraction de tête.

Enfin, après avoir fermé  $r_3$  et ouvert  $r_2$ , on envoie un courant d'azote sec par l'extrémité de la ligne d'alimentation en chlorure de nitryle

ou chlorure de nitrosyle en maintenant P à une température convenable pour avoir une tension de vapeur faible. Ceci évite les échauffements préjudiciables à la bonne marche de la réaction.

Le gaz vecteur  $N_2$  entraînant l'oxychlorure d'azote arrive par la tubulure T évasée en son extrémité et arrivant presque au contact des parois du réacteur.

On observe dans le réacteur la formation d'un trouble, puis d'une démixion dans laquelle la couche inférieure augmente de volume jusqu'à se transformer en couche unique. La viscosité augmente et il apparaît peu à peu un solide qui envahit tout le réacteur. A la fin, il est nécessaire de chauffer très légèrement l'orifice de la tubulure centrale et le fait qu'elle est presque appliquée au fond du réacteur permet précisément de liquéfier à cet endroit le produit formé avec une source de chaleur très modérée (pointe de veilleuse). La manipulation dure une dizaine d'heures et avec une certaine habitude, on arrive à faire passer  $NO_2Cl$  ou  $NOCl$  en excès à travers le solide.

Le produit brut est purifié par passage d'azote sec pendant 24 heures. Le réacteur est alors scellé et ouvert en boîte sèche pour récupérer le produit final. Les dosages nous ont donné les résultats suivants :

Tableau 1

Rapport  $\frac{S}{N}$  dans les échantillons de  $NO_2Cl$ ,  $2 SO_3$ 

H.H.BATEY - H.H.SISLER	WEINREICH	Nos résultats
$\frac{S}{N} = 2,16$	$\frac{S}{N} = 2,16$	$\frac{S}{N} = 2,01 \pm 0,02$
$\frac{S}{Cl} = 2,32$	$\frac{S}{Cl} = 2,28$	$\frac{S}{Cl} = 1,97 \pm 0,02$
$\frac{N}{Cl} = 1,07$	$\frac{N}{Cl} = 1,05$	$\frac{N}{Cl} = 0,97 \pm 0,02$

Tableau II

Dosage de  $NOCl$   $SO_3$ 

Masse mg	$Cl^-$ ( $AgCl$ ) $\times 10^3$ moles	$S^{6+}$ ( $BaSO_4$ ) $\times 10^3$ moles	N(Dewarda) $\times 10^3$ moles	$H^+$ $\times 10^3$ moles	$H^+$ théor. $\times 10^3$ moles	Bilan pondéral avec N calculé en $NO$ , S en $SO_3$ mg
489,6	3,225	3,45	3,187	13,4	13,31	490,01
469	3,07	3,26	3,11	12,75	12,70	463,10
565,3	3,90	3,895	3,91	15,59	15,55	567,21

Dans ce dernier cas le produit brut est balayé par de l'azote sec pendant 24 à 48 heures à  $50^\circ$ .

On voit que dans le cas le plus défavorable le rapport  $S/N = 1,08$ ,  $S/Cl = 1,07$ ,  $Cl/N = 1,01$ . Dans le dernier cas ces trois rapports sont égaux à l'unité. Signalons que les essais sont reportés dans leur ordre chronologique, et que par la suite les résultats des dosages se rapprochent toujours de ceux du troisième cas.

Remarques :

Nous avons préparé aussi  $NO_2Cl, 2 SO_3$  suivant la méthode de BATEY et SISLER par action de  $SO_3$  liquide (donc à température voisine de l'ambiante) sur  $NO_2Cl$  liquide, maintenu à  $-80^\circ$ . La réaction est très violente et se fait mal par suite de la formation d'une croûte solide à la surface de  $NO_2Cl$ . Après purification les dosages donnent des résultats sensiblement identiques à ceux de ces auteurs, puisque le rapport  $S/N = 2,16$ ,  $S/Cl = 2,30$  et  $N/Cl = 1,065$ . Ils s'expliquent partiellement par une réaction parasite de  $NO_2Cl$  sur  $NO_2Cl, 2 SO_3$  avec libération de chlore, ainsi que cela a été vérifié au Laboratoire.

Signalons enfin qu'en faisant réagir  $SO_3$  en excès sur  $NOCl$  maintenu à  $-50^\circ$  par une réaction analogue à celle décrite ci-dessus, on obtient quantitativement  $NOCl, 2 SO_3$  pur. La réaction parasite d'élimination de chlore n'a pas lieu dans ce cas.

## Chapitre II

- CARACTERES ET REACTIONS DE  $\text{NOCl SO}_3$  -

Si certains caractères physiques ont déjà été étudiés en détail et doivent être publiés dans un avenir prochain (GERDING et collaborateurs (7)), les caractères chimiques de  $\text{NOCl SO}_3$  sont inconnus.

L'étude de ces caractères présente donc un intérêt certain, d'autant plus que ce dérivé ne contient qu'un atome de soufre et qu'on ne connaît pas à l'heure actuelle, si toutefois leur existence est possible, de composés du type  $\text{NO}_2\text{Cl SO}_3$ ,  $(\text{NO})_2\text{SO}_4$  ou  $(\text{NO}_2)_2\text{SO}_4$ . Cette particularité permet d'entrevoir une possibilité de le relier à d'autres monomères connus :  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{NOHSO}_4$  etc...

A) . Cliché de rayons X : (fig.2)

Dès l'obtention du produit nous avons essayé de le caractériser par son spectre de rayons X. Le cliché a été réalisé soit en capillaire de Lindemann rempli en boîte sèche en utilisant une chambre Debye, soit sur plaquette sous cache d'aluminium avec une chambre Nonius et les résultats ont été publiés (12). Depuis le dépôt de ce manuscrit GERDING et ses collaborateurs (7) ont donné la structure de la maille.

RX  $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{Cl}$

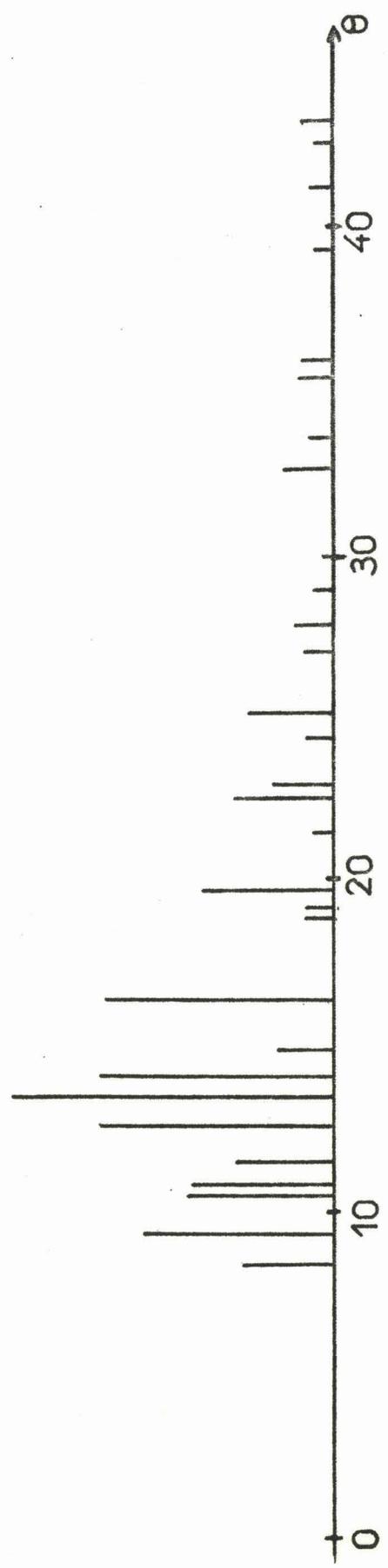


FIG. 2



Le tableau III donne une comparaison entre les distances réticulaires que nous avons effectivement trouvées et celles calculées à partir des données de GERDING.

Tableau III

Diagramme Debye-Scherrer de  $\text{NOClSO}_3$

$I/I_0$	$D_{\text{obs.}}$	$D_{\text{calc.}}$	$I/I_0$	$D_{\text{obs.}}$	$D_{\text{calc.}}$
100	3,32	3,32	31	1,81	1,78
81	2,70	2,69	25	3,01	3,01
79	3,17	3,17	24	2,25	2,25
76	4,85	4,85	20	1,95	1,97
63	3,55	3,55	13	1,42	1,43
59	3,89	3,89	11	8,42	8,47
59	4,21	4,23	8	2,09	2,07
40	2,00	1,97	6	2,53	2,50
34	3,73	3,76	5	1,30	1,29
32	5,44	5,44	3	2,59	2,58

B). Hydrolyse :

Si l'hydrolyse totale doit indubitablement conduire au terme acide sulfurique avec formation de HCl et des produits de décomposition de  $\text{HNO}_2$ , il nous a paru intéressant de chercher à mettre en évidence des termes intermédiaires en particulier  $\text{NOHSO}_4$  ou éventuellement  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ .

Un premier essai qualitatif avec une pression de vapeur d'eau approchant de la tension saturante a été effectué. On observe d'abord une perte de poids suivie d'une augmentation et le solide résiduel devient rapidement déliquescent.

Par la suite l'hydrolyse a été conduite avec une très faible tension de vapeur d'eau. Pour ceci on utilise comme saturateur un laveur contenant une solution d'acide sulfurique dont la tension d'équilibre est de 1,2 mm à  $20^\circ$ , le gaz vecteur étant l'azote.

$\text{NOCl}$  est déposé sur une fritte, traversée de bas en haut par le gaz vecteur issu du saturateur. Un rodage cylindrique étanche permet de broyer et d'homogénéiser le solide en cours de réaction. Cette homogénéisation manuelle a lieu toutes les 10 minutes. Le réacteur peut d'ailleurs être isolé du milieu extérieur par deux robinets à vide, ce qui permet de suivre l'avancement de la réaction par pesées successives à la balance de précision.

La figure 3 représente la perte de poids d'un échantillon de 6,76 g en fonction du temps, avec un débit constant en gaz vecteur ( $40 \text{ cm}^3/\text{mn}$ ).

Le saturateur était à température ambiante. Le trait horizontal en pointillé correspond à un prélèvement de 30 % en poids du produit d'hydrolyse en cours de manipulation. Après celui-ci la pente de la droite reste la même, ce qui prouve que la réaction est rapide et que l'eau est fixée dès l'entrée dans le réacteur.

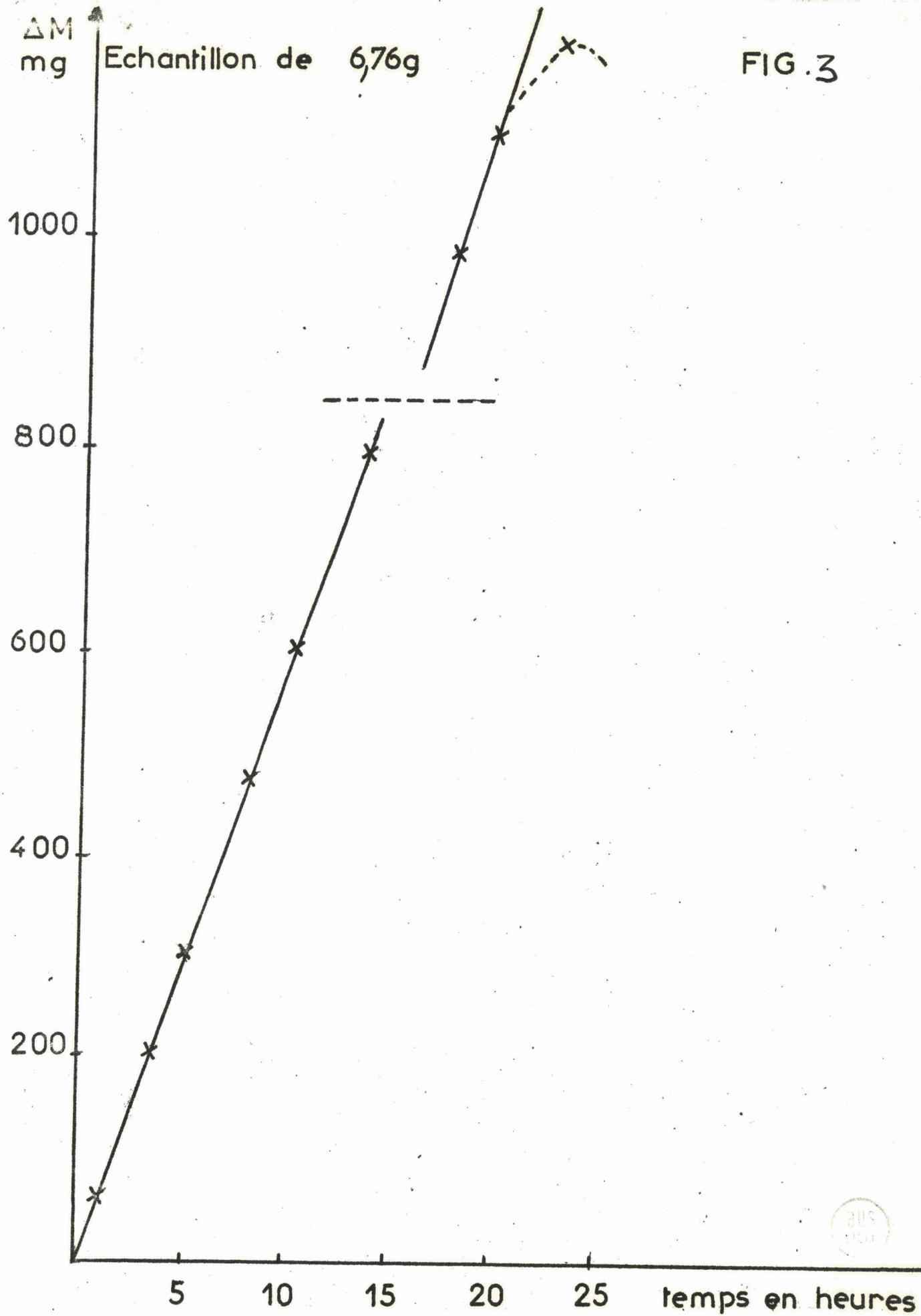
Si on interrompt l'agitation pendant quelques heures on constate effectivement que le solide devient déliquescent juste au-dessus de la fritte.

Nous avons poursuivi l'hydrolyse jusqu'au maximum de la perte de poids. L'opération dure une vingtaine d'heures.

A la sortie nous avons condensé à  $-110^\circ\text{C}$  la phase volatile et caractérisé ainsi HCl et NOCl par spectroscopie infrarouge.

Le dosage du solide résiduel montre que lorsque l'hydrolyse est conduite jusqu'au maximum de perte, celui-ci est exempt de chlore. Dans tous les cas, le rapport moléculaire S/N est supérieur à 1, en général voisin de 1,6. Ce résultat peut s'interpréter en supposant que l'on aboutit à un mélange dont l'une des phases est  $\text{NOHS}_2\text{O}_7$ .

Celle-ci peut être identifiée par son cliché de diffraction X caractéristique. En effet même si l'hygroscopicité de  $\text{NOHS}_2\text{O}_7$  pur interdit un broyage poussé et que son cliché est constitué de raies ponctuées, celui-ci est suffisamment net pour une détermination qualitative dans le résidu.



L'autre phase est plus difficile à caractériser par suite de sa faible concentration.

Dans  $\text{NOHS}_2\text{O}_7$  le rapport S/N étant égal à 2, il s'agira pour la deuxième phase d'un composé dans lequel le rapport S/N sera égal à 1, soit  $\text{NOHSO}_4$  ou  $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

Le tableau IV groupe les résultats de quelques dosages en admettant la formation de  $\text{NOHSO}_4$  (a) et de  $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$  (b).

Dans les deux cas le bilan acidité est le même et la concordance entre l'acidité trouvée et l'acidité calculée est excellente. Dans l'hypothèse (a) le bilan pondéral est meilleur que dans le cas (b).

Nous pensons néanmoins que c'est la deuxième hypothèse qu'il faut retenir pour les raisons suivantes :

1°) - La courbe thermogravimétrique du résidu d'hydrolyse montre que celui-ci est stable en régime dynamique ( $150^\circ/\text{h}$ ) jusque vers  $200^\circ\text{C}$ , alors que  $\text{NOHSO}_4$  se décompose vers  $70 - 80^\circ\text{C}$ .

2°) - Si l'on réalise un mélange synthétique  $\text{NOHSO}_4$  et  $\text{NOHS}_2\text{O}_7$  dans les proportions indiquées par l'analyse, celui-ci commence à perdre du poids vers  $90^\circ\text{C}$ .

Par contre si on réalise le mélange  $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{NOHS}_2\text{O}_7$  celui-ci commence à perdre vers  $200^\circ\text{C}$  et dans ce cas le thermogramme est superposable à celui du résidu d'hydrolyse (fig.4).

3°) - Le cliché de diffraction X de  $\text{NOHSO}_4$  a été impossible à obtenir étant trop hygroscopique alors que la détermination a été possible dans tous les autres cas.

Tableau IV

Prise mg	N x 10 <sup>3</sup> moles	S x 10 <sup>3</sup> moles	Cl x 10 <sup>3</sup> moles	H <sup>+</sup> x 10 <sup>3</sup>	a) NOHSO <sub>4</sub> b) (NO) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	NOHS <sub>2</sub> O <sub>7</sub> x 10 <sup>3</sup> moles	NOClSO <sub>3</sub> x 10 <sup>3</sup> moles	H <sup>+</sup> x 10 <sup>3</sup> calculé	Bilan pondéral
1) 100	0,57	0,87(2)	0,089	2,42	a) 0,179 b) 0,089	a) 0,302 b) 0,302	0,089	2,49	a) 98,1 b) 96,5
2) 100	0,55(6)	0,90(4)	0	2,35	a) 0,208 b) 0,104	a) 0,348 b) 0,348	0	2,36	a) 98,4 b) 96,6
3) 100	0,56	0,90(9)	0	2,34	a) 0,211 b) 0,105	a) 0,349 b) 0,349	0	2,37(8)	a) 99,0 b) 97,1
4) 100	0,55(9)	0,90(3)	0,016	2,38	a) 0,199 b) 0,099	a) 0,344 b) 0,344	0,016	2,38	a) 98,8 b) 96,9
5) 100	0,54	0,93(6)	0	2,41	b) 0,072	0,396	0	2,41	99

BUS  
FILE

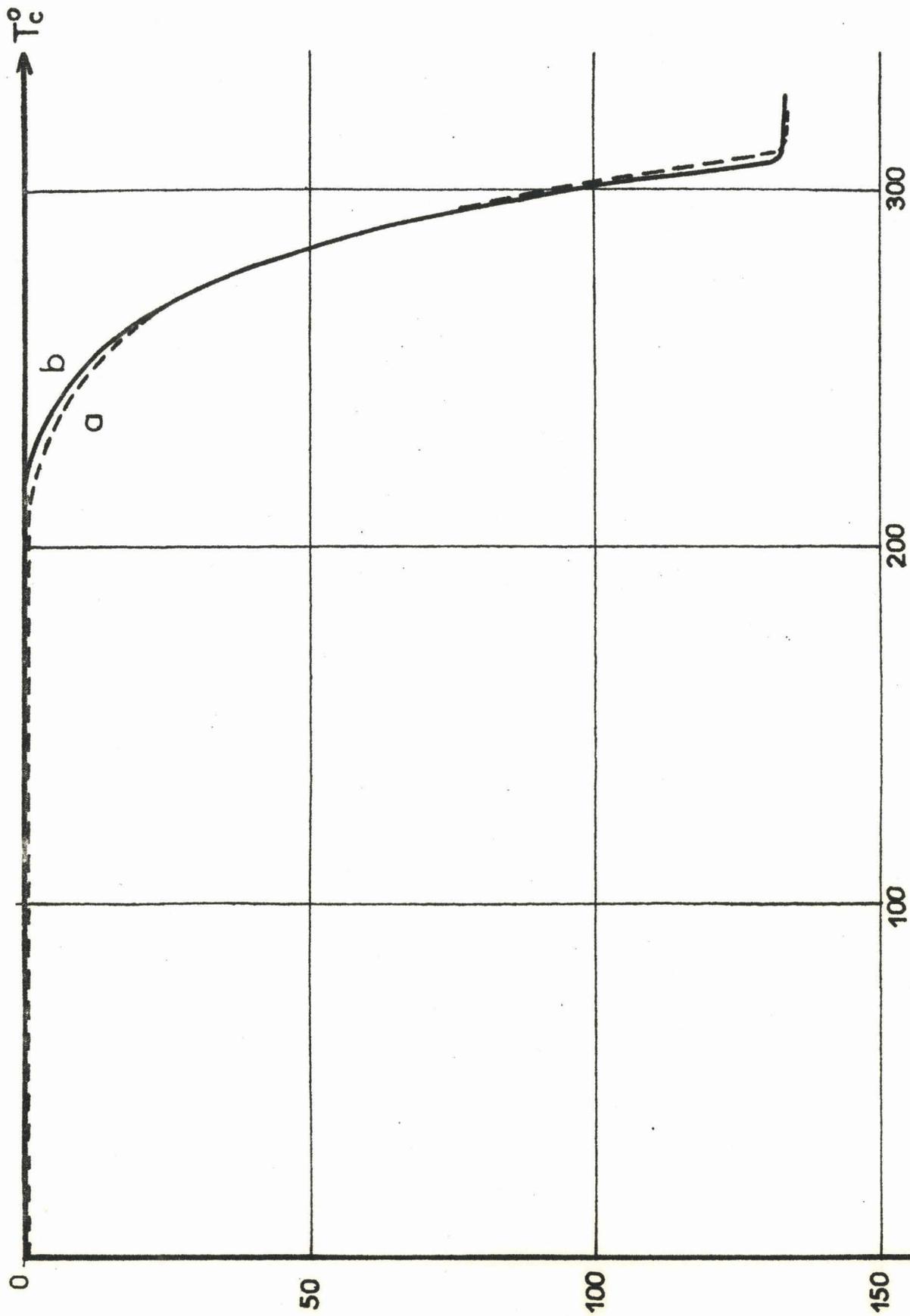


FIG. 4 a) - Résidu de l'hydrolyse  
 b) - Mélange synthétique  $(NO)_2S_2O_7 + NOHS_2O_7$

BUS  
 LIT  
 ΔM  
 mg

4°) - Une analyse de gaz faite en cours d'hydrolyse permet, connaissant la variation de masse de l'échantillon du solide, de déterminer la quantité de OH fixés.

Le résultat vérifie à 5 % près l'hypothèse de la formation de  $(NO)_2S_2O_7$  alors que si l'on suppose qu'il se forme  $NOHSO_4$  l'écart avoisine 13 %.

5°) - Par ailleurs on vérifie que  $NOClSO_3$  réagit dès la température ambiante avec  $NOHSO_4$ , avec élimination quantitative du chlore sous forme de HCl et de NOCl caractérisés par spectroscopie infrarouge et dans ce cas le solide résiduel est un mélange de  $NOHS_2O_7$  et  $(NO)_2S_2O_7$ , le premier étant en net excès.

Dans ce cas le bilan pondéral est très acceptable (ligne 5, tableau IV) et la perte de masse entre l'état initial et l'état final coïncide avec ce dosage à la précision du thermogramme près.

Il apparaît donc que  $NOHSO_4$  n'est pas stable lorsqu'il est en présence de  $NOClSO_3$ , donc qu'il faut admettre que le résidu d'hydrolyse contient  $(NO)_2S_2O_7$ . L'analogie avec d'autres réactions du même type décrites plus loin apportent une preuve de plus de l'exactitude de cette interprétation.

Il paraît donc bien établi que l'hydrolyse partielle laisse un résidu qui est un mélange de  $NOHS_2O_7$  et  $(NO)_2S_2O_7$ .

La réaction globale peut s'écrire :

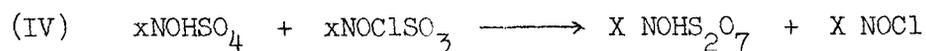
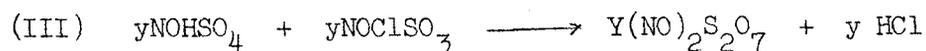
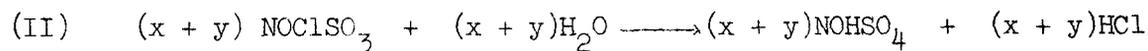


- . Discussion . -

Cette réaction fait apparaître deux processus de condensation puisque l'on recueille deux dérivés de l'acide disulfurique en partant d'un dérivé de l'acide sulfurique.

Le fait que le chlore en soit totalement absent montre que c'est cet élément qui s'élimine le plus facilement. L'hypothèse d'une première étape formant  $\text{NOHSO}_4$  nous paraît d'autant plus justifiée que l'hydrogénosulfate de nitrosyle donne précisément avec  $\text{NOClSO}_3$  une réaction de condensation qui donne les mêmes produits finaux dans des rapports analogues.

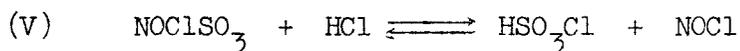
Les étapes successives de l'hydrolyse pourront donc être représentées comme suit :



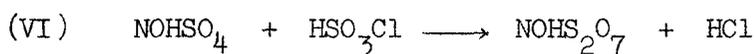
Si la réaction (II) paraît logique on peut se demander pourquoi on n'a pas un schéma de condensation unique suivant (III) ou suivant (IV).

On peut en réalité ramener ces deux schémas à une deuxième étape identique qui serait l'étape (III), car si  $\text{NOCl}$  est sans action sur  $\text{NOClSO}_3$  et  $\text{NOHSO}_4$ , il n'en est pas de même de  $\text{HCl}$ . En effet la suite de ce travail

montre que HCl réagit sur  $\text{NOClSO}_3$  suivant :

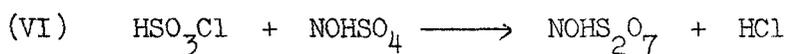
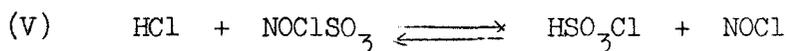
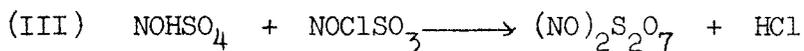


Par ailleurs (13) montre que  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  réagit sur  $\text{NOHSO}_4$  pour donner quantitativement  $\text{NOHS}_2\text{O}_7$  suivant :



(II) et (III) produisant HCl peuvent donc déclencher (V) puis (VI). L'ensemble de ces réactions, en particulier (II) permet d'envisager  $\text{NOClSO}_3$  comme le chlorosulfate de nitrosyle.

On a donc vraisemblablement :



et comme (II), (III) et (VI) produisent HCl, (V) est déplacé vers la droite favorisant (VI).

### C). Réaction avec HCl.

Nous avons étudié l'action de l'acide chlorhydrique gaz entraîné ou non par l'azote sec sur  $\text{NOClSO}_3$ . L'appareillage utilisé était du même type que pour la réaction d'hydrolyse,  $\text{NOClSO}_3$  étant déposé sur une fritte que les gaz traversent de bas en haut.

Le solide fait place assez rapidement à une phase liquide avec élimination de NOCl caractérisé par spectroscopie infrarouge. Le dosage de cette phase liquide est toujours fait après balayage à l'azote sec pendant au minimum une heure.

Après quelques heures de passage de HCl, la teneur en azote diminue fortement mais ne devient pas nulle. Les résultats de dosage concernant cette phase (tableau V) le montrent bien puisque le rapport S/N initialement égal à 1 dépasse la valeur 3. La valeur du rapport S/Cl est elle un peu supérieure à 1. Ceci est probablement dû à une décomposition partielle lors du balayage à l'azote de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  formé.

Si l'on distille sous pression réduite on arrive à obtenir une phase liquide exempte d'azote correspondant sensiblement à la formule  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , mais là aussi avec un excès de S.

Dans le cas le plus défavorable, les bilans, pondéral et acidité, coïncident à mieux que 2 %. On peut donc écrire :



Il n'est pas surprenant que la réaction ne soit pas totale dans le sens de la formation de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  puisque (14) montre que la réaction inverse est possible.

Le sens  $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{NOCl} \longrightarrow \text{NOClSO}_3 + \text{HCl}$  est d'ailleurs favorisé par la solubilité beaucoup plus importante de NOCl que HCl dans l'acide chlorosulfurique.

Tableau V

Prise mg	N x 10 <sup>3</sup> moles	S x 10 <sup>3</sup> moles	Cl x 10 <sup>3</sup> moles	H <sup>+</sup> x 10 <sup>3</sup>	H <sup>+</sup> x 10 <sup>3</sup> calculée	Bilan Pondéral	N/S/Cl
1) 100	0,22(3)	0,83(2)	0,76	2,61	2,64	100,8	0,27/1/0,91
2) 100	0,25(8)	0,79(3)	0,75	2,62	2,59	98,2	0,32/1/0,94
3) 100	0,24(3)	0,81(7)	0,77	2,60	2,64	100,5	0,3/1/0,94
4) 100	0,25(4)	0,82(1)	0,78(4)	2,64	2,68	100,6	0,31/1/0,95
5) liquide extrait	0	5,7	5,17	17,0	16,55	-	S/Cl 1,1



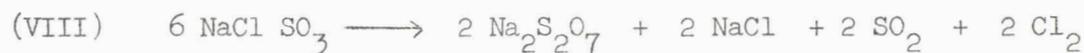
D). Réaction avec NaCl.

Par analogie avec la réaction précédente il était logique de penser qu'en faisant réagir NaCl à la place de HCl, on obtiendrait NaClSO<sub>3</sub>. La formation de NaClSO<sub>3</sub>, ainsi que celle de NOCl caractérisé par spectroscopie infrarouge est en effet certaine, mais un schéma réactionnel du type V est insuffisant pour rendre compte des résultats expérimentaux, car on passe au moins partiellement par l'intermédiaire de NaCl, 2 SO<sub>3</sub>.

Les premiers essais ont été faits un peu au-dessous de 65°C qui est la température de début de réaction en régime dynamique, alors que NOClSO<sub>3</sub> commence à perdre du poids vers 75°C.

On laisse le mélange de composition 2 NOClSO<sub>3</sub> + 1 NaCl en régime isotherme jusqu'à poids constant. Ensuite on met le programme de chauffe linéaire en route et l'on étudie la décomposition thermique du résidu (fig.5).

On constate alors que le thermogramme correspond à celui de la décomposition de NaCl, 2 SO<sub>3</sub> mais que les seules réactions de décomposition généralement admises à savoir :



ne suffisent pas pour interpréter les pertes successives.

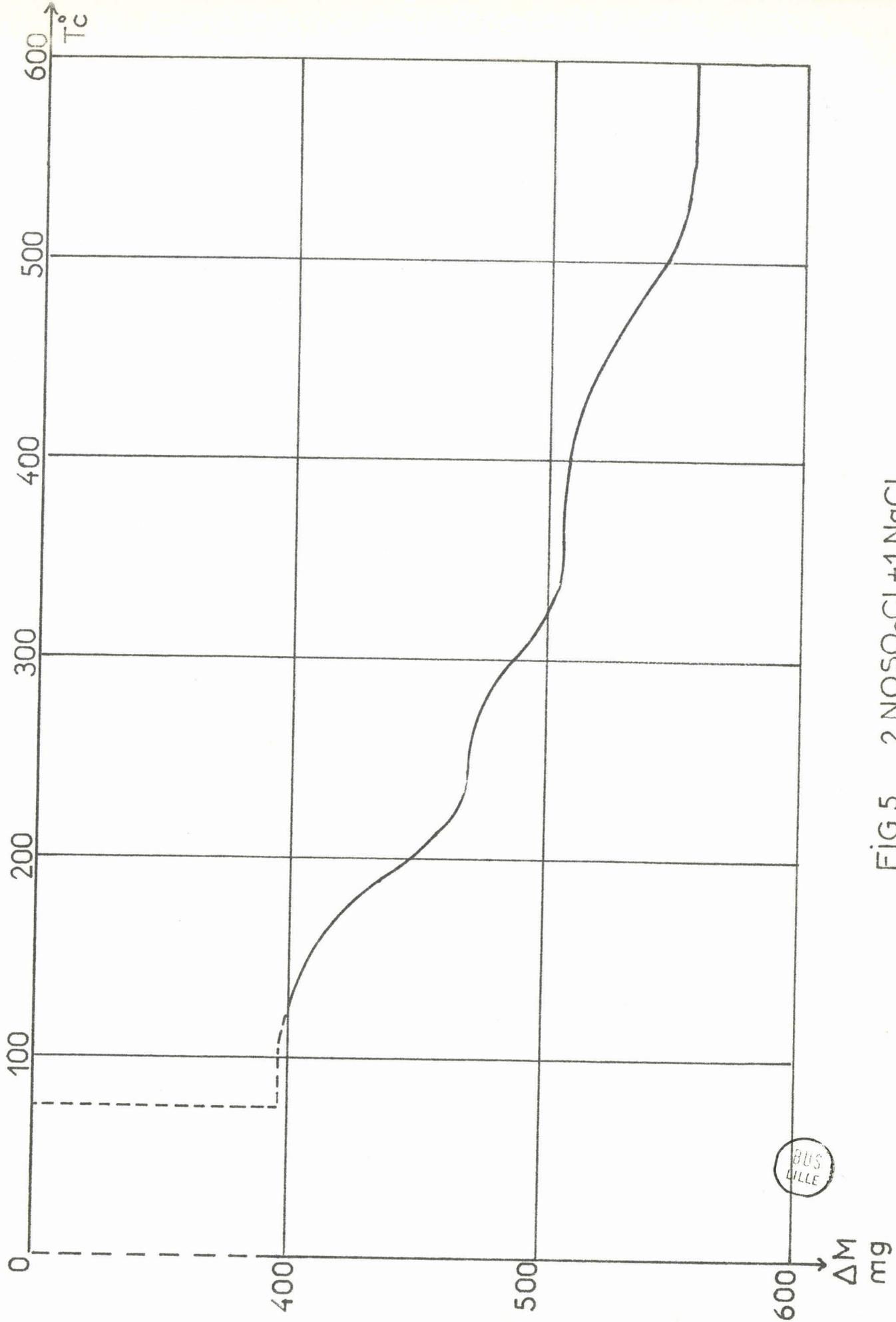
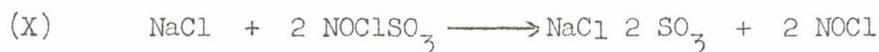


FIG 5  $2 \text{NO}_2\text{SO}_3\text{Cl} + 1 \text{NaCl}$

Par contre cela devient possible si l'on admet que le passage de  $\text{NaCl } 2 \text{ SO}_3$  à  $\text{NaClSO}_3$  s'accompagne de la formation de disulfate  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  celle-ci ayant déjà lieu au moment de la formation de  $\text{NaCl } 2 \text{ SO}_3$  (partie en pointillé).

Il a d'ailleurs été vérifié par des essais faits avec  $\text{NaCl}, 2 \text{ SO}_3^*$  pur, qu'au premier palier de la décomposition de celui-ci, correspondant théoriquement à  $\text{NaClSO}_3$  pur, on a en réalité des quantités notables de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Le rapport S/Cl qui devrait être égal à 1 a en effet des valeurs de l'ordre de 1,3.

Il semble donc qu'on puisse écrire :



En fait il doit s'agir d'une réaction plus complexe ; on a vérifié en effet que  $\text{NaClSO}_3$  réagissait avec  $\text{NOClSO}_3$  dès la température ambiante pour former  $\text{NaCl } 2 \text{ SO}_3$ . On peut donc admettre que (X) est la superposition d'une réaction du type (V) et de :



On peut donc conclure qu'à température constante comprise entre 65 et 75°C on obtient essentiellement  $\text{NaCl } 2 \text{ SO}_3$  et du disulfate  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . La quantité de ce dernier étant en général supérieure à celle du premier et variant avec la température et avec la durée de l'isotherme.

Si on diminue cette durée, en faisant des essais isothermes, à une température nettement supérieure (de l'ordre de 190°), et en utilisant un excès de  $\text{NOClSO}_3$  pour compenser les pertes ; on constate que la proportion

\* E. Puskarić : recherches inédites.

de disulfate dans le résidu diminue sans toutefois s'annuler. A cette température il ne faut pas s'attendre à trouver  $\text{NaCl}, 2 \text{SO}_3$  dont la limite de stabilité est bien inférieure.

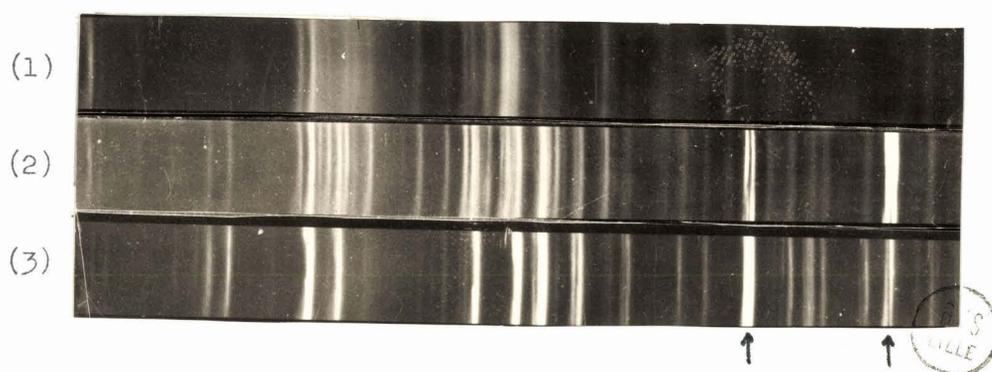
Les résultats analytiques sont consignés dans le tableau VI. Ceux-ci ne peuvent s'interpréter compte tenu de la température atteinte qu'en admettant la présence de  $\text{NaClSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  et  $\text{NaCl}$  n'ayant pas réagi. Dans ce cas on constate en effet que le bilan pondéral ainsi que le bilan acidité coïncident à mieux que 2 %. Un spectre de R.X.\* atteste d'ailleurs bien la présence de ces différents constituants, (fig. 6).

On remarque aussi en faisant le rapport  $\text{S}/\text{Na}^+$  ayant réagi, qu'il est égal à 1, dans tous les cas, ce qui justifierait une réaction de type (VI) s'il n'y avait pas de disulfate.

La présence de disulfate qui ne peut provenir à cette température de la décomposition de  $\text{NaCl}, \text{SO}_3$  ne peut être attribuée, à notre avis, qu'à la formation transitoire de  $\text{NaCl}, 2 \text{SO}_3$  se décomposant partiellement en disulfate.

Si cette hypothèse est exacte, on peut montrer par un calcul de récurrence, et en admettant que 1  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  provient de 2  $\text{NaCl}, 2 \text{SO}_3$ , que tout le  $\text{NaClSO}_3$  réagit dans un premier temps suivant (X), ce qui signifierait qu'à la température de l'essai, cette réaction est très rapide, plus rapide que l'élimination de  $\text{NaClSO}_3$ .

\* Les spectres de produits hygroscopiques ont été réalisés sur plaquettes, sous cache d'aluminium, avec une chambre Nonius.



(1)  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$

(2)  $\text{NOClSO}_3 + \text{NaCl}$

(3)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$



↑ Raies de l'Aluminium

FIG. 6

En conclusion, il apparaît que la réaction de  $\text{NOClSO}_3$  avec  $\text{NaCl}$  se fait par une première étape du type (V), suivie de condensation suivant (XI) et de la dégradation en  $\text{NaClSO}_3$  (VII), si la température s'élève.

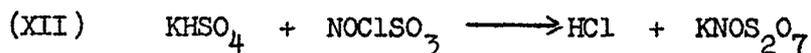
Dans tous les cas on observe toutefois la présence de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  qui est un produit de décomposition de  $\text{NaCl}_2\text{SO}_3$ . L'étude de cette dernière réaction est en cours au laboratoire.

#### E). Réaction avec $\text{KHSO}_4$ .

La réaction de  $\text{KHSO}_4$  sur  $\text{NOClSO}_3$  évoquée au paragraphe B nous a incités à utiliser un autre sulfate acide, celui de potassium. En effet, on connaît à la fois le disulfate acide de potassium (15) et le disulfate de potassium et de nitrosyle (16), c'est-à-dire les produits de substitution d'un  $\text{NO}$  par 1  $\text{K}$  dans les sels de nitrosyle caractérisés, dans la réaction (I). Nous avons donc à notre disposition un moyen de tester les réactions (III) et (IV).

Nous avons utilisé le sulfate acide de potassium Merck séché sous vide. Le dosage révèle une teneur de 99 % de produit pur.

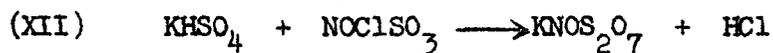
Les premiers essais ont été faits par thermogravimétrie en régime isotherme vers  $50^\circ$  pour rester en-dessous de la limite de décomposition de  $\text{NOClSO}_3$ . La perte observée est supérieure à celle que produirait la réaction :



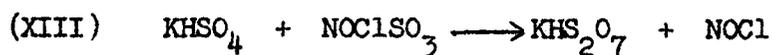
que nous attendions primitivement et le dosage du résidu solide peut s'interpréter en admettant la présence simultanée de  $\text{KHS}_2\text{O}_7$  et  $\text{KNOS}_2\text{O}_7$  dont on retrouve les principales raies X .

La même expérience faite dans un réacteur type fig. ( 7 A ), traversé par de l'azote, gaz vecteur, permet de condenser la phase volatile à la sortie en même temps que l'on suit l'avancement de la réaction par pesées successives. L'agitateur permet de temps en temps d'homogénéiser le mélange. Le solide final est dosé et donne les résultats suivants : tableau VII, lignes 1 - 2.

Par spectroscopie infrarouge on peut montrer dans la phase volatile la présence simultanée de HCl et NOCl. Nous avons donc les réactions suivantes:



et



analogues à (III) et (IV).

Il est remarquable de constater que la proportion de  $\text{KHS}_2\text{O}_7$  est à peine plus importante que celle de  $\text{KNOS}_2\text{O}_7$  contrairement au cas de  $\text{NOHS}_2\text{O}_7$  et  $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$  dans la réaction  $\text{NOHSO}_4 + \text{NOClSO}_3$ . En effet la valeur moyenne du rapport  $\frac{\text{NOHS}_2\text{O}_7}{(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{NOHS}_2\text{O}_7}$  tirée du tableau IV est 0,8 alors que celle de  $\frac{\text{KHS}_2\text{O}_7}{\text{KNOS}_2\text{O}_7 + \text{KHS}_2\text{O}_7}$  est voisine de 0,54. Il est possible d'en tirer argument pour justifier l'intervention des réactions (V) et (VI).

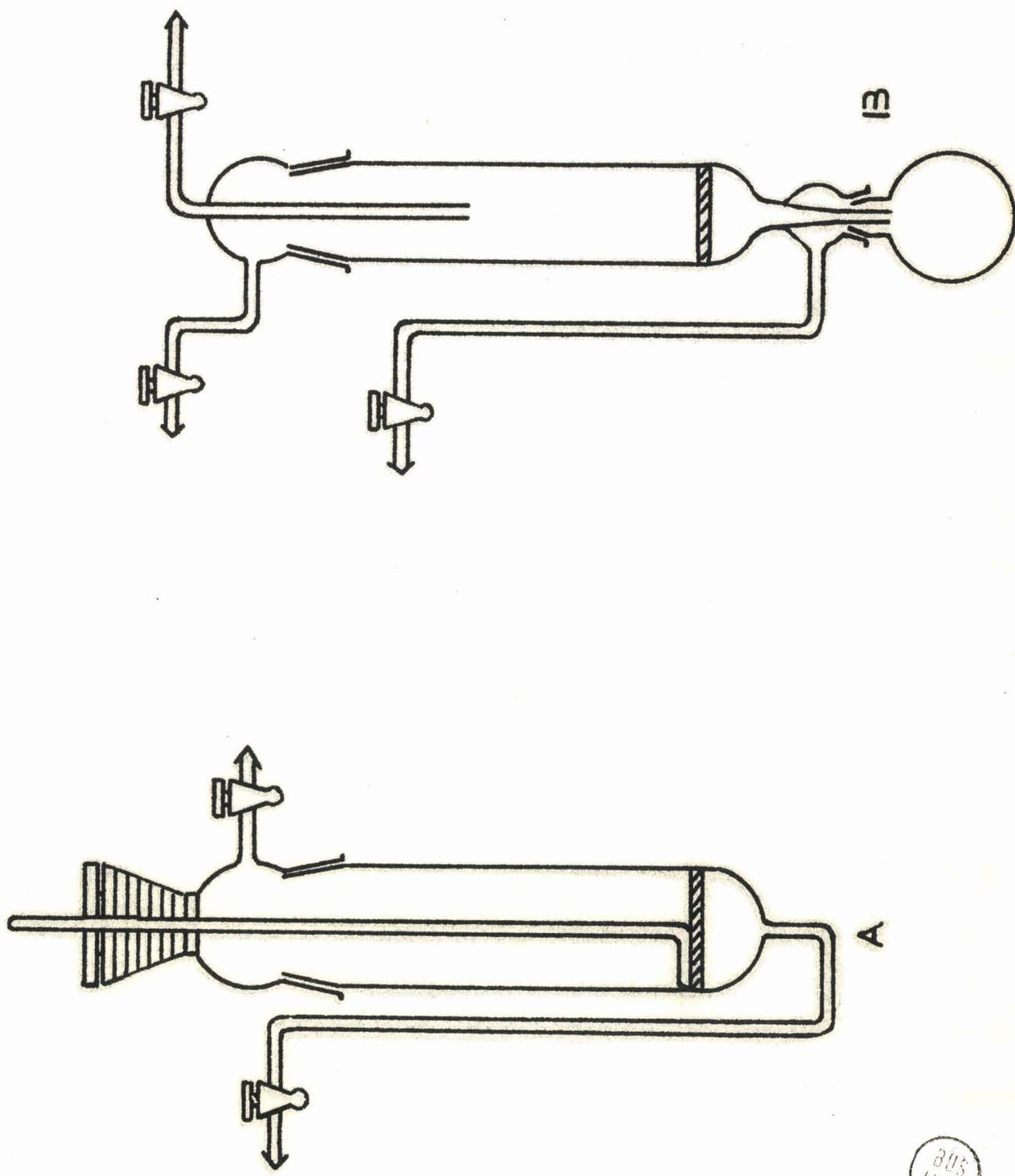


FIG 7

BUS  
LILLE

Tableau VII

Masse mg	N x 10 <sup>3</sup> moles	S x 10 <sup>3</sup> moles	Cl x 10 <sup>3</sup> moles	H <sup>+</sup> x 10 <sup>3</sup>	KHS <sub>2</sub> O <sub>7</sub> x10 <sup>3</sup> moles	KNOS <sub>2</sub> O <sub>7</sub> x10 <sup>3</sup> moles	Bilan pondéral	H <sup>+</sup> x 10 <sup>3</sup> calculé
1) 100	0,19	0,86	0	1,46	0,24	0,19	98,4	1,48
2) 100	0,20	0,86	0	1,47	0,23	0,20	98,6	1,49
3) 100	0,40(5)	0,81(4)	0	1,60	0	0,40(5)	99,2	1,60
4) 100	0	0,91	0	1,38	0,45(5)	0	98,4	1,36

-. Discussion. -

Si dans le cas (A)  $\left[ \text{NOClSO}_3 + \text{NOHSO}_4 \right]$  on peut imaginer deux réactions de condensation, l'une par élimination de HCl, l'autre par élimination de NOCl, il est évident que dans le cas (B)  $\left[ \text{NOClSO}_3 + \text{KHSO}_4 \right]$  la réaction équivalente de cette dernière se solderait par une formation de KCl, ce qui n'a jamais lieu. La formation de NOCl ne peut donc avoir lieu à première vue que par une décomposition de  $\text{NOClSO}_3$  en NOCl et  $\text{SO}_3$ . Cette hypothèse ne nous paraît guère viable car aussi bien la structure que les réactions permettent d'envisager  $\text{NOClSO}_3$  comme un chlorosulfate.

Reste donc l'hypothèse suivante :

La première réaction conduit bien à une élimination de HCl : HCl réagit avec  $\text{NOClSO}_3$  suivant :



puis



analogue à :



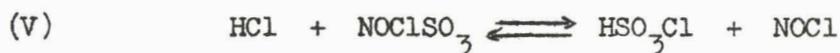
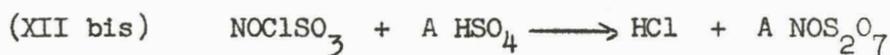
Mais si (VI) est une réaction rapide (15) montre que (XIV) est lente et nécessite plusieurs heures pour être complète.

Donc dans le cas A,  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  est consommé rapidement par (VI) ce qui déplace (V) vers la droite, d'autant plus que (VI) reforme HCl.

Dans le cas B, (XIV) consomme lentement  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{NOClSO}_3$  disparaît moins vite et (XII) prend une part plus importante dans le bilan global que (III).

Ceci permet d'interpréter les cas A et B par le schéma fondamental unique de la réaction primaire qui est une condensation en présence d'une substance à H acide avec élimination de HCl, caractéristique des chlorures d'acide .

On a donc :



Le mélange  $\text{KHS}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K NOS}_2\text{O}_7$  obtenu comme résidu peut être transformé quantitativement en  $\text{KNOS}_2\text{O}_7$  ou en  $\text{KHS}_2\text{O}_7$  par action, soit de NOCl suivant (XV) ou de  $\text{N}_2\text{O}_4$  (16) :



soit de HCl (16) suivant :



On obtient aussi  $\text{KHS}_2\text{O}_7$  pur en effectuant la réaction de  $\text{NOClSO}_3$  sur  $\text{KHSO}_4$  dans un courant de HCl.

Les dosages - tableau VII, lignes 3 et 4 , aussi bien que les clichés de rayons X confirment l'obtention d'une phase unique pure dans les deux cas.

F). Réaction avec  $\text{NaHSO}_4$  .

Les résultats obtenus avec  $\text{KHSO}_4$  nous ont incité à employer la même méthode en vue d'aboutir à  $\text{NaHS}_2\text{O}_7$  et  $\text{NaNOS}_2\text{O}_7$  ; dont la préparation avait été essayée sans succès au laboratoire.

Cette généralisation de la réaction de  $\text{KHSO}_4$  paraissait à priori facile. Cependant nous nous sommes rapidement aperçus que le cas était plus compliqué et que pour aboutir à des résultats absolument sûrs cette étude nécessitait un travail beaucoup plus long.

Nous nous contentons donc de donner ici des résultats partiels qui seront repris ultérieurement. Ces résultats feront ressortir les analogies analytiques avec le cas précédent, puis les incertitudes qui subsistent encore actuellement.

Ici encore nous avons commencé par faire des essais par thermogravimétrie en régime isotherme vers  $50^\circ\text{C}$ .

De même que précédemment, la perte observée est supérieure à celle que pourrait produire la réaction :



Le dosage du résidu solide obtenu, s'interprète encore très bien en le considérant comme un mélange de  $\text{NaHS}_2\text{O}_7$  et  $\text{NaNOS}_2\text{O}_7$ . Tableau VIII, lignes 1 - 2 - 3 - 4.

La réaction faite dans un réacteur sous courant d'azote sec donne les mêmes résultats. Un spectre infrarouge de la phase volatile y décèle la présence simultanée de  $\text{HCl}$  et  $\text{NOCl}$ . On peut donc penser aux mêmes réactions que pour  $\text{KHSO}_4$ , c'est-à-dire :



Les résultats de dosages du résidu, mettent cependant en évidence une différence fondamentale avec l'expérience précédente. Si dans la réaction avec  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{KHS}_2\text{O}_7$  est prédominant ; c'est ici  $\text{NaNOS}_2\text{O}_7$  qui est en plus grande quantité. La même constatation est valable si l'expérience est faite sous pression réduite avec un excès de  $\text{NaHSO}_4$  (tableau VIII, ligne 5).

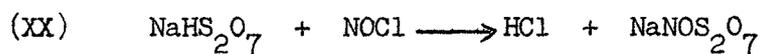
En se basant sur les résultats du paragraphe précédent on peut écrire :



Tableau VIII

Masse mg	N x 10 <sup>3</sup> moles	S x 10 <sup>3</sup> moles	Cl x 10 <sup>3</sup> moles	H <sup>+</sup> x 10 <sup>3</sup> trouvé	NaHS <sub>2</sub> O <sub>7</sub> x 10 <sup>3</sup> moles	NaNOS <sub>2</sub> O <sub>7</sub> x 10 <sup>3</sup> moles	H <sup>+</sup> x 10 <sup>3</sup> calculé	Bilan pondéral mg
1) 100	0,27(2)	0,92	0	1,62(6)	0,188	0,272	1,65	99,8
2) 100	0,26(5)	0,90(1)	0	1,62(1)	0,185	0,265	1,61(5)	97,7
3) 100	0,27(4)	0,90(8)	0	1,64(1)	0,18	0,274	1,63(6)	99,7
4) 100	0,30(3)	0,89(6)	0	1,64(9)	0,145	0,303	1,64(7)	98,4
5) 100	0,25(4)	0,89(1)	0	1,53(7)	NaHSO <sub>4</sub> = 0,11 0,137	0,11 0,254	-	98,7
6) 100	0,43(3)	0,87(7)	0	1,72(1)	0	0,433	1,73(2)	99,1

La forte teneur en azote du résidu conduit à admettre dans cette hypothèse que c'est la réaction (XVII) qui est la plus rapide. En soumettant le résidu solide à l'action de NOCl, celui-ci se transforme quantitativement en  $\text{NaNOS}_2\text{O}_7$  du moins le dosage peut-il s'accorder avec l'obtention d'une phase unique (tableau VIII, ligne 6). Dans ce cas on aurait :



Cette analogie tentante avec les réactions de  $\text{KHSO}_4$  ne supporte cependant pas les mêmes vérifications que précédemment.

En effet si l'on fait réagir HCl sur le solide qui est supposé être  $\text{NaNOS}_2\text{O}_7$  il se produit une liquéfaction partielle et après filtration il reste  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  tout comme si l'on utilisait comme phase solide initiale un mélange stoechiométrique de  $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$  et  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

Il faut en déduire soit que  $\text{NaNOS}_2\text{O}_7$  est un composé défini détruit par HCl, mais à ce moment il faut supposer que (V) est nettement plus rapide que la réaction de HCl sur  $\text{NaNOS}_2\text{O}_7$ , soit que l'on est en présence de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + (\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$  en mélange stoechiométrique. Il faut dire que le cliché X ne décèle les raies principales ni de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , ni de  $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Comme celui-ci est assez complexe et que d'autre part on connaît différentes formes cristallines de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  cette preuve ne nous a pas paru suffisante.

Des essais de réactions menés parallèlement avec le mélange et le "composé défini" ne nous ont pas donné de preuve supplémentaire satisfaisante, d'existence de ce dernier.

Nous comptons reprendre ce travail par la suite en nous appuyant sur des études voisines effectuées au Laboratoire, lorsque celles-ci seront terminées.

G). Réaction avec  $N_2O_3$  et  $N_2O_4$  .

1) -  $N_2O_3$  :

$N_2O_3$  est obtenu en saturant le peroxyde liquide, d'oxyde azotique. L'ensemble de l'appareillage est conçu sur le modèle de ceux que nous utilisons par ailleurs. Le réacteur est un tube d'alliun à rodage avec en-dessous de la fritte un ballon permettant la filtration (fig.7<sub>B</sub>). Il est protégé de part et d'autre par des colonnes à  $P_2O_5$  et peut être isolé par des robinets.

Après avoir placé  $NOClSO_3$  préalablement pesé sur la fritte, on purge l'appareil par de l'azote et on distille  $N_2O_3$  sur le solide maintenu à  $-30^\circ C$ . Puis on élève la température jusque vers  $-10^\circ C$ . Une faible surpression d'azote maintient  $N_2O_3$  liquide sur la fritte.

A la sortie du réacteur un piège à  $-78^\circ C$  permet de condenser la phase volatile. Si l'on veut une réaction totale, l'expérience doit durer au

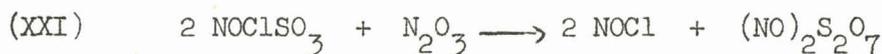
minimum 4 heures pour des quantités de l'ordre de 1,5 g. Si l'on piège les gaz au début de la réaction on arrive à distinguer nettement NOCl par spectroscopie infrarouge. A ce stade des opérations on arrive à peu près à éviter les raies de  $\text{NO}_2$ , ce qui montre que la réaction est rapide et que si on est obligé de la faire durer c'est que le solide formé enrobe  $\text{NOClSO}_3$  restant. Ensuite on filtre et on fait passer de l'azote pendant 2 heures à température ambiante. On prélève le solide à la boîte à gants pour dosage et cliché de rayons X. Ce dernier s'identifie sans ambiguïté avec  $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$  (fig.8).

Le dosage donne les résultats suivants :

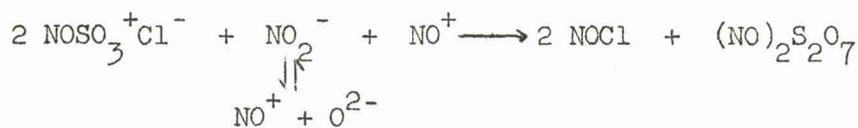
Masse mg	$\text{Cl}^- \times 10^3$ moles	$\text{N}^{3+} \times 10^3$ moles	$\text{S}^{6+} \times 10^3$ moles	$\text{H}^+ \times 10^3$ trouvé	S/N	$\text{H}^+ \times 10^3$ calculé	Bilan pondéral mg
100	0	0,81(6)	0,83(8)	2,49	1,02	2,49	98
100	0	0,82	0,84	2,47	1,02	2,50	98,4

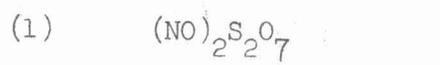
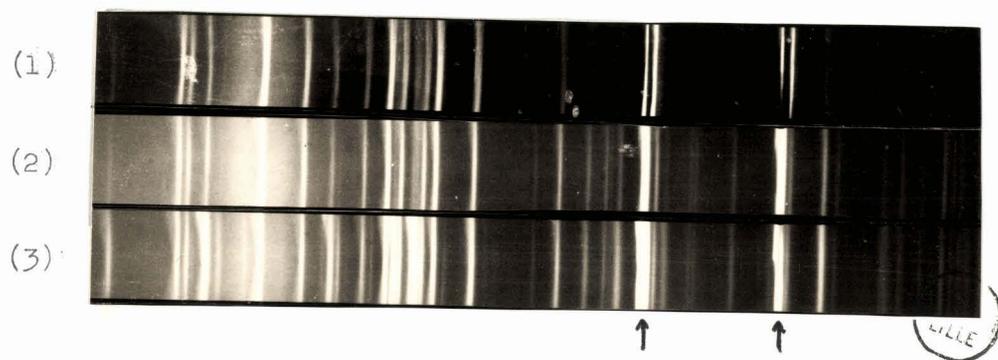
La courbe thermopondérale est rigoureusement superposable à celle de  $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

La réaction peut donc s'écrire :



que l'on peut imaginer comme :





↑ Raies de l'Aluminium

FIG. 8

2)-  $\underline{\underline{N_2O_4}}$  :

Dans ce cas la réaction est faite à température ambiante avec  $N_2O_4$  gaz dilué par de l'azote. Le solide est régulièrement broyé. La réaction est légèrement exothermique et on voit nettement, au début de la réaction une différence de coloration de la phase gazeuse en-dessous et au-dessus de la fritte. Dans le piège de sortie on condense un liquide rouge. Ce liquide vaporisé dans une cellule I.R. donne la superposition des spectres de  $NOCl$  et  $NO_2Cl$ .

La réaction dure plus longtemps que la précédente (1 jour 1/2). L'absence de chlore dans le solide en indique la fin. On purge à l'azote pendant 2 heures et on fait les prélèvements en boîte sèche.

L'analyse donne les résultats suivants :

Masse mg	$Cl^- \times 10^3$ moles	$N^{3+} \times 10^3$ moles	$S^{6+} \times 10^3$ moles	$H^+ \times 10^3$ trouvé	S/N	$H^+ \times 10^3$ calculé	Bilan pondéral mg
100	0	0,80	0,85	2,48	1,06	2,50	98,4
100	0	0,80	0,87	2,57	1,08	2,54	100

Ces résultats peuvent s'accorder avec la formation de  $(NO)_2S_2O_7$  d'autant plus que le thermogramme est superposable avec celui de  $(NO)_2S_2O_7$  pur ainsi que le cliché de rayons X.(fig.8).La formation simultanée de  $NOCl$  et

et  $\text{NO}_2\text{Cl}$  permet donc d'écrire la réaction :



Cette réaction est en effet la réaction principale. Cependant ce schéma ne nous paraît pas suffisant pour expliquer la totalité des phénomènes observés.

En effet, il apparaît d'abord que le rapport S/N est supérieur à 1. On pourrait imputer ceci à un dosage défectueux de l'azote qui est obtenu par hydrolyse en présence d'un excès d'oxygène. On pourrait penser qu'une partie de NO formé échappe à l'oxydation. Si la méthode donne souvent un léger déficit, le déficit est ici supérieur à l'erreur expérimentale. Mais ce qui est plus net, et moins sujet à caution c'est que la perte de masse enregistrée est supérieure à celle que devrait donner la réaction (XXII) et qui correspond à  $(1 \text{ Cl} - 1/2 \text{ O})$  par mole de  $\text{NOClSO}_3$ .

Ainsi par exemple si nous traitons un échantillon de 1415,8 mg de  $\text{NOClSO}_3$  soit  $9,73 \times 10^{-3}$  moles par  $\text{N}_2\text{O}_4$  on observe une perte de 290,9 mg et précision importante, tout le soufre initial se retrouve dans le résidu d'après le tableau suivant qui donne le dosage des éléments.

Prise de départ		Résidu	
1415,8		1124,9	
Perte 290,9			
N	$9,73 \times 10^{-3}$		$9 \times 10^{-3}$
Cl	9,73 "		0 "
S	9,73 "		9,7 "

En admettant qu'il s'est formé  $\frac{9,73}{2} (\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$  le résidu serait de 1147 mg et la perte de 268,8, soit une différence de 22,1 mg avec la réalité, valeur au moins 20 fois plus élevée qu'une erreur de pesée.

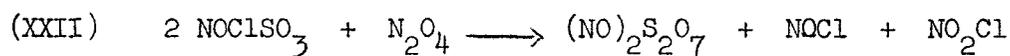
On a donc bien perdu de l'azote. Si on évalue ces 22,1 mg en NO on obtient  $0,74 \times 10^3$  moles NO, ce qui correspond précisément à l'azote perdu.

La valeur du rapport S/N étant supérieure à 1, on peut penser à une réaction secondaire qui formerait un terme plus condensé, soit un trisulfate, soit un tétrasulfate. La formation d'un tétrasulfate étant peu probable en raison de la stabilité thermique plus faible, nous avons supposé la formation d'un trisulfate  $(\text{NO})_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ .

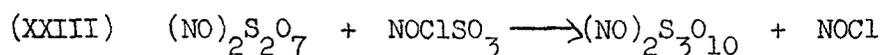
Dans ce cas, nous pouvons dresser le tableau suivant :

Prise de départ		Résidu		Composition du	Bilan pondéral
1415,8 mg		1124,9 mg		résidu	mg
N x 10 <sup>3</sup> moles	9,73	9		$(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ 3,8x10 <sup>3</sup> moles	1118
Cl <sup>-</sup> x 10 <sup>3</sup> moles	9,73	0			
S <sup>6+</sup> x 10 <sup>3</sup> moles	9,73	9,7		$(\text{NO})_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ 0,7x10 <sup>3</sup> moles	

Nous pouvons donc imaginer les réactions suivantes :



et



Si compte tenu de celles-ci et de la composition du résidu, nous évaluons la perte théorique, cela donne le résultat suivant :

Perte NOCl	Perte NO <sub>2</sub> Cl	Gain N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Perte théorique	Perte réelle
5,2 x 10 <sup>3</sup> moles	4,5 x 10 <sup>3</sup> moles	4,5 x 10 <sup>3</sup> moles	293,3 mg	290,9 mg

On voit donc que la concordance avec la perte réellement observée est excellente . (XXIII) est d'autant plus probable, que si l'on effectue un mélange de NOClSO<sub>3</sub> et (NO)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, on constate dès la température ambiante un départ lent de NOCl.

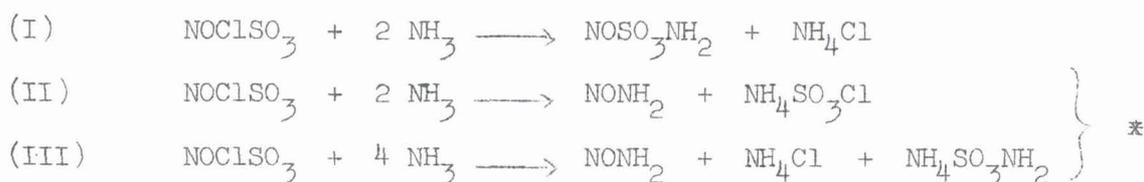
Dans la réaction avec N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on observe aussi des pertes de poids supérieures aux pertes théoriques, mais l'écart est beaucoup moins important, de même le rapport S/N est plus proche de 1.

Cela peut très bien s'expliquer par le fait qu'avec N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nous opérons à température ambiante, alors que l'utilisation de N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oblige à travailler vers - 10°C.

## Chapitre III

- . AMMONOLYSE DE  $\text{NOClSO}_3$  . -I). - Généralités . -

La réaction de  $\text{NOClSO}_3$  avec l'ammoniac pouvait apparaître à priori comme très compliquée. En effet si l'étape initiale ne peut guère être que l'une des trois suivantes :



l'instabilité de  $\text{NONH}_2$  et la réactivité connue de  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$  et  $\text{NOClSO}_3$  ou supposée de  $\text{NOSO}_3\text{NH}_2$  et  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$  laissaient prévoir une succession de réactions secondaires qui ne manqueraient pas d'altérer ces schémas simples.

En liaison avec cette complexité prévisible, l'expérience montre d'ailleurs que les résultats varient avec le mode opératoire.

Ainsi les divers essais successifs ont montré que si l'on ne constatait qu'une augmentation de masse de l'échantillon en utilisant un gaz peu dilué, il devenait possible de mettre en évidence une perte de masse puis une augmentation si l'ammoniac était fortement dilué par un gaz inerte à une température voisine de  $-33^\circ$  ou encore avec l'ammoniac pur, mais dans des conditions quasi-statiques. L'existence d'un minimum sur la courbe masse-temps à débit constant montrait la succession

\* Dans tout ce paragraphe la notation  $\text{NONH}_2$  signifie que l'on suppose la formation transitoire de nitrosamide qui se décompose aussitôt.

de deux périodes distinctes donc permettait une première séparation de mécanisme.

Ceci nous amène après un court aperçu du mode opératoire à exposer d'abord les résultats obtenus en atmosphère diluée ( ce qui correspond somme toute aux essais faits avec  $H_2O$ ) puis, après les avoir discutés de passer aux données en atmosphère concentrée et enfin au cas de l'ammoniac liquide.

## II). - Mode opératoire . -

### Appareillage :

Il faut considérer deux types de manipulations, l'un avec l'ammoniac gaz dilué ou non, l'autre avec l'ammoniac liquide utilisé accessoirement.

a) - Réactions avec l'ammoniac gaz : le réacteur est constitué par un tube d'Allihn de porosité 4. Le tube inférieur recourbé est raccordé à la ligne de gaz au moyen d'un robinet à vide et d'un rodage. La partie supérieure porte un rodage n°3 dont la partie femelle est également raccordée à la ligne par un robinet à vide et un rodage. Le réacteur peut donc être isolé du reste du montage et son poids en charge est tel qu'il puisse être pesé sur une balance de précision.

Dans certaines expériences un dispositif comportant un bouchon en téflon traversé par un agitateur à frottement dur (fig.7.A.) permet

d'agiter et éventuellement de broyer le solide sur la fritte sous courant de gaz sans perte de solide.

Le réacteur est protégé à l'entrée par une colonne de sodium, à la sortie par une colonne de soude.

Cet ensemble est relié à 3 tubulures disposées en  $\Delta$  et portant chacune un robinet. Suivant leurs positions ces trois robinets permettent un passage de gaz pur, individuellement ou en mélange et éventuellement un retour d'azote sec sur l'installation de séchage de l'ammoniac (fig.9).

L'une des branches (A) sert à amener de l'azote ou de l'argon séché successivement par un laveur à  $H_2SO_4$  et 2 colonnes à  $P_2O_5$ .

L'autre (B) est reliée à une bouteille d'ammoniac par l'intermédiaire de deux colonnes à soude. Des débitmètres permettent de contrôler le débit en A et B. Des joints rodés, munis d'ergots et de ressorts relient les différentes parties de l'appareillage, suspendu à une barre horizontale par une suspension souple qui évite les contraintes du verre. Le réacteur est éventuellement refroidi soit par bain, soit par cryostat. La réaction peut facilement être suivie par pesées successives avec ou sans homogénéisation préalable.

Dans le cas où l'on désire piéger d'éventuels gaz de sortie, on intercale entre le réacteur et la colonne de sortie un piège refroidi par l'azote liquide. Le gaz vecteur est alors l'hélium.

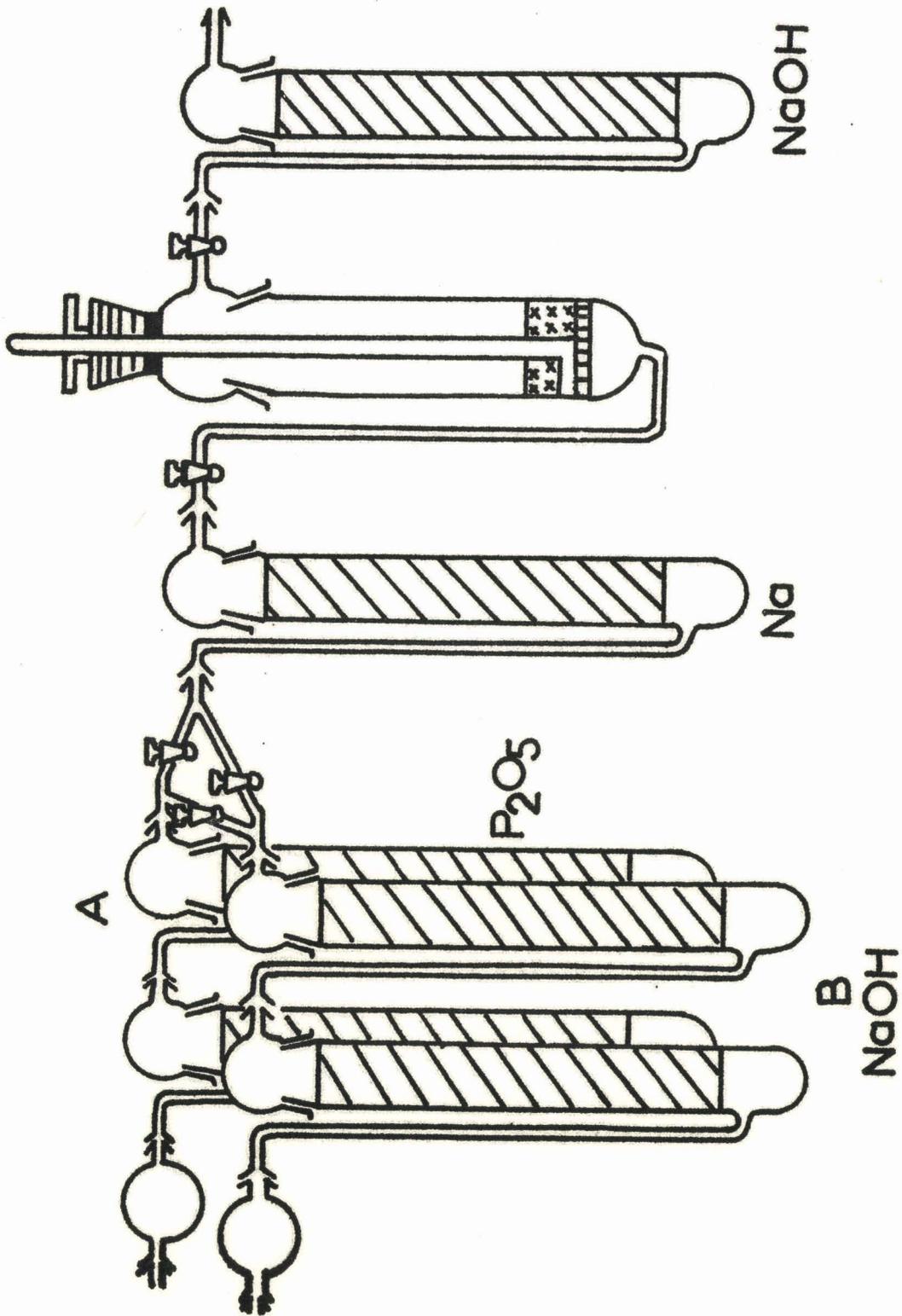


FIG 9



b) - Dans les essais utilisant l'ammoniac liquide, nous avons fait réagir directement  $\text{NOClSO}_3$  solide sur  $\text{NH}_3$  liquide. Pour ce faire nous avons utilisé le dispositif préconisé par VAST et HEUBEL (19) et qui permet, grâce à la basse température des deux réactifs de minimiser l'effet thermique. Pour les détails opératoires on se reportera à l'article correspondant.  $\text{NOClSO}_3$  est ainsi refroidi à  $-196^\circ$  et tombe par petites fractions dans l'ammoniac maintenu aux alentours de la fusion.

### III). - Résultats expérimentaux . -

Il faut distinguer trois cas que nous avons envisagé successivement.

#### A). Ammonolyse partielle .

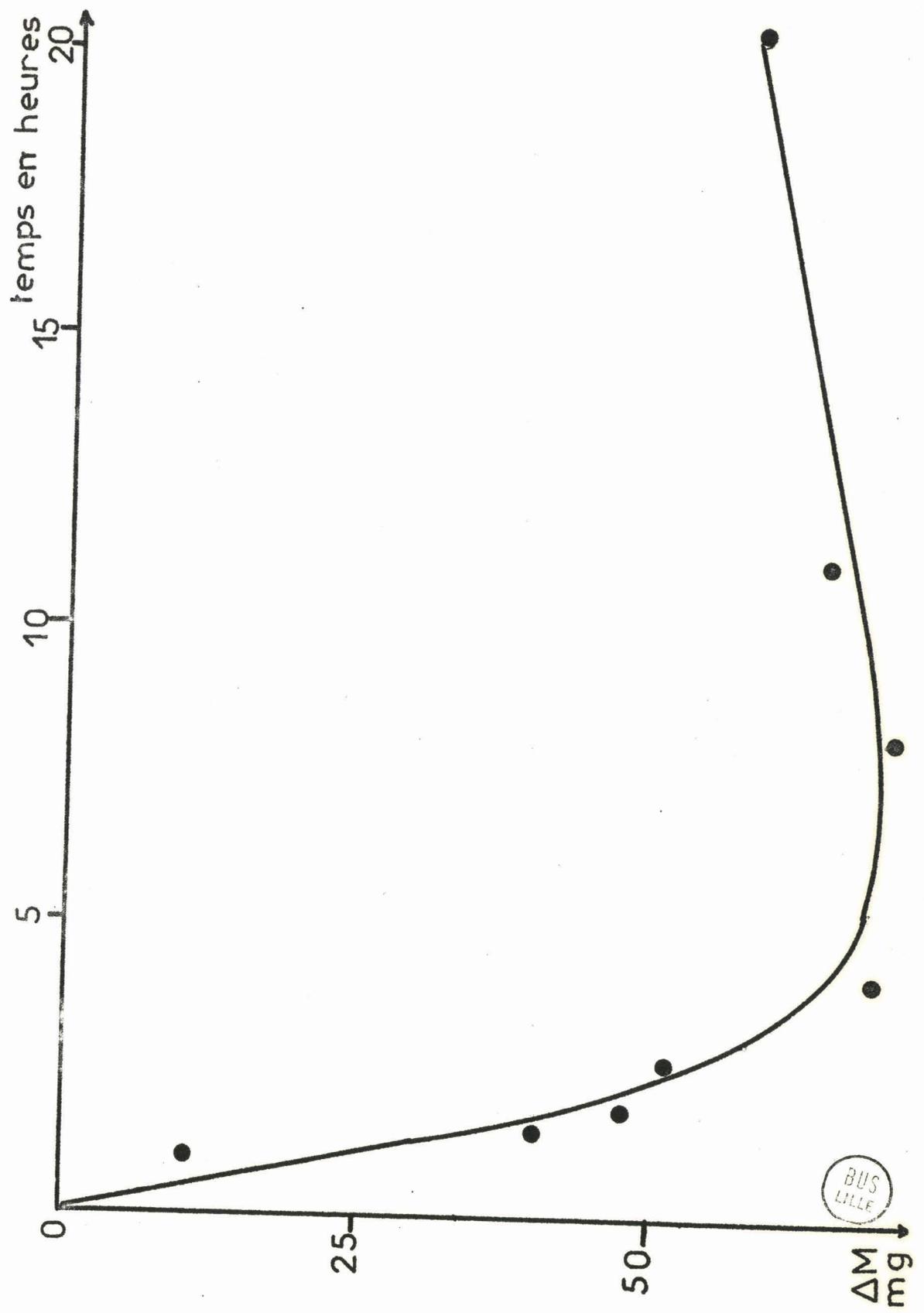
Dans une première série nous avons fait des essais isothermes en maintenant le réacteur à  $-29^\circ$  au moyen d'un cryostat avec un rapport de débits

$$\frac{D_{\text{NH}_3}}{D_{\text{N}_2}} \neq \frac{1}{40}$$

La même expérience a été réalisée avec  $\text{NH}_3$  non dilué, mais dans des conditions quasi-statiques, c'est-à-dire avec un débit d'ammoniac presque nul. La pesée a lieu chaque fois après une purge d'une heure à  $-29^\circ$  par de l'azote sec puis retour à l'ambiante.

Dans tous les cas les essais ont été conduits jusqu'au moment où s'amorce une augmentation de poids (fig.10).

FIG. 10  $\text{NO SO}_3\text{Cl} + \text{NH}_3$  Echantillon de 1293,4 mg



Le solide reste parfaitement pulvérulent et dès le départ il jaunit. Lorsqu'on interrompt l'essai pour faire une pesée le solide redevient blanc et l'atmosphère se colore en jaune-rouge. Le gaz formé, piégé dans une cellule I.R., donne le spectre de NOCl.

D'ailleurs si on refroidit la paroi du réacteur au-dessus du solide on observe la condensation de gouttelettes rouges.

Sa formation, à un certain stade de la réaction, est donc certaine. Le cliché X du solide prélevé au minimum de la courbe masse-temps montre qu'il est constitué principalement de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  et  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (fig.11).

Dans certains échantillons on voit en plus quelques raies faibles non identifiées éventuellement attribuables à  $\text{NOClSO}_3$ .

Voici deux exemples de dosage de la phase solide.

	Masse mg	$\text{S}^{6+} \times 10^3$ moles	$\text{NH}_4^+ \times 10^3$ moles	$\text{Cl}^- \times 10^3$ moles	$\text{NO} \times 10^3$ moles	$\text{H}^+ \times 10^3$
(1)	1000	6,55	10,05	4,43	0,754	8,79
(2)	1000	7,45	6,5	4,16	2,52	14,8

Compte tenu des indications des clichés X le dosage peut s'interpréter de la façon suivante :

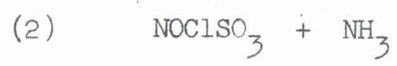
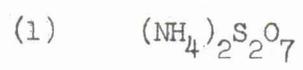
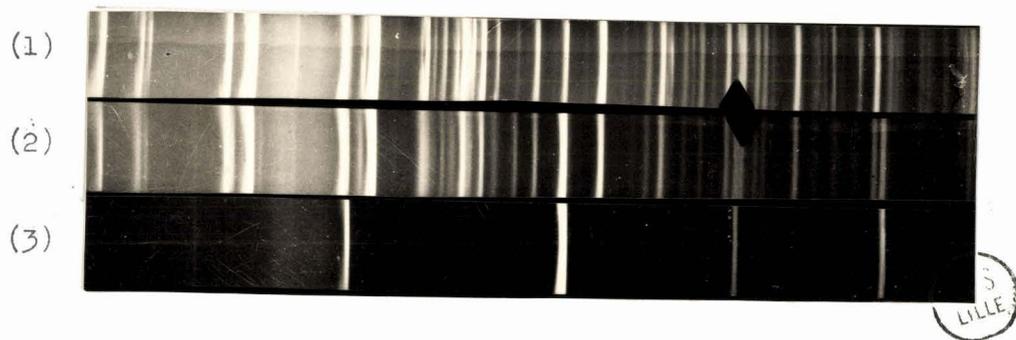


FIG. 11

Masse mg	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ $\times 10^3$ moles	$\text{NH}_4\text{Cl}$ $\times 10^3$ moles	$\text{NOClSO}_3$ $\times 10^3$ moles	Bilan Pondéral mg	Bilan $\text{H}^+$
(1) 1000	3,18	3,68	0,754	981	9,37
(2) 1000	2,47	1,64	2,52	979	15,01

L'un des arguments en faveur de la présence d'un excès de  $\text{NOClSO}_3$  est l'existence d'azote  $\text{N}^{3+}$  dans le résidu. Un autre argument est la formation de  $\text{NOCl}$  lorsqu'on abandonne le réacteur plusieurs jours à température ordinaire ou si l'on chauffe l'échantillon. Ce dégagement est dû à la réaction  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NOClSO}_3$  qui libère  $\text{NOCl}$  dans un premier temps. En étalonnant avec ces deux réactifs à l'état pur, on recoupe le dosage ci-dessus à la précision des thermogrammes prés.

#### Discussion.

Nous en arrivons au schéma réactionnel qui conduit de  $\text{NOClSO}_3 + \text{NH}_3$  à  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et  $\text{NOCl}$ .

Partant d'un monomère dérivé de l'acide chlorosulfurique et arrivant à un dimère qui est un disulfate on a nécessairement au moins une réaction de condensation et une réaction de fixation de  $\text{O}^{2-}$ .

Il est clair qu'avec des produits aussi réactifs le nombre de mécanismes possibles va être très élevé et les composés intermédiaires invoqués ne seront pas forcément isolables. Il s'agira donc

de faire un choix judicieux qui tienne compte autant que possible de tous les résultats expérimentaux.

Pour la clarté de l'exposé il nous paraît utile d'énoncer les mécanismes envisagés, puis de les soumettre à la critique.

Une première attaque suivant (I), quoique formant l'un des produits finaux, nous paraît exclue, en raison de la présence simultanée de NO et NH<sub>2</sub> dans la molécule.

Restent alors les mécanismes II et III.

Ceux-ci conduisent à la nitrosamide donc à ses produits de décomposition.

Les données bibliographiques (18) indiquent qu'à basse température :

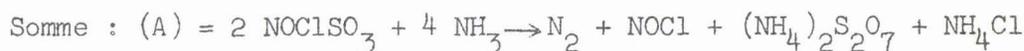
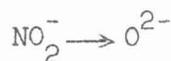
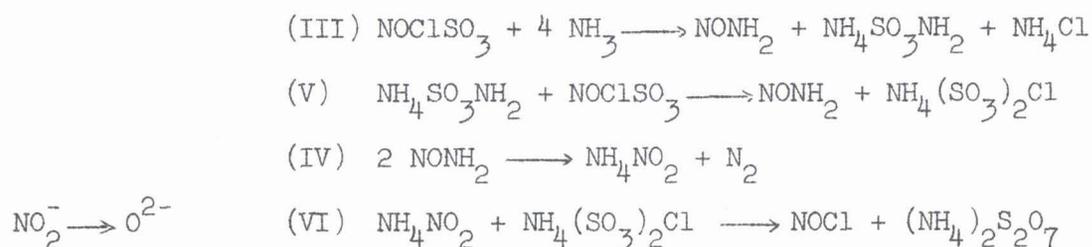


En fait pour peu que la température ne reste pas très basse on a :



Ce qui fait apparaître le donneur de O<sup>2-</sup> comme étant NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ou H<sub>2</sub>O, vraisemblablement les deux à la fois.

si l'on envisage (III) comme étape initiale on peut écrire :

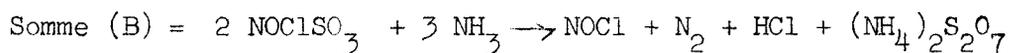
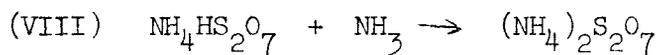
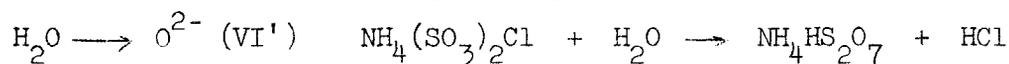
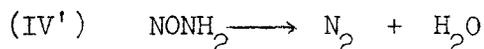
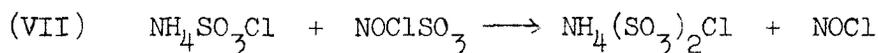
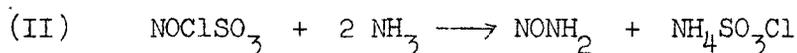


On voit que (A) justifie tous les produits de réaction caractérisés. Il présente en outre l'avantage d'expliquer la perte de masse de l'échantillon qui est d'après le schéma 12,7 mg par millimole de  $\text{NOClSO}_3$  ayant réagi alors que la valeur expérimentale correspondante varie entre 10 et 15 mg environ suivant les essais.

Il présente l'inconvénient d'exiger que le rapport moléculaire  $\frac{\text{NH}_4\text{Cl}}{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7}$  soit égal à 1, alors qu'il peut être supérieur, et le plus souvent nettement inférieur à 1.

Il est donc nécessaire d'invoquer une suite de réactions qui forme moins de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sinon pas du tout. Dans ce dernier cas il ne reste que le schéma (II) pour représenter l'étape initiale. La justification de la formation partielle de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  peut se faire à partir de (II) ou en utilisant simultanément (II) et (III). Examinons d'abord le cas de la seule étape initiale (II).

En faisant intervenir (IV') on a dans ce cas :



Présentée sous cette forme (B) ne produit pas de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Il est clair que ce cas idéal ne se présentera jamais puisque l'ammoniac ne réagit pas ponctuellement suivant (II) et que la quantité plus ou moins importante de chlorure dépendra de la teneur en ammoniac du gaz vecteur à l'endroit où se dégagent HCl ou NOCl.

Il est remarquable qu'en opérant en atmosphère diluée de  $\text{NH}_3$  sous fort courant de gaz vecteur, on forme d'avantage de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  qu'en opérant en régime quasi statique avec l'ammoniac pur. Dans le premier cas l'odeur d'ammoniac est perceptible à la sortie du réacteur ; il n'en est pas de même dans le deuxième cas.

Il est dès lors possible d'imaginer qu'une partie de HCl échappe à la réaction avec  $\text{NH}_3$  de même d'ailleurs que NOCl.

Si l'on compte qu'une molécule de  $\text{NH}_3$  réagit avec HCl on est ramené au schéma (A) et le rapport  $\frac{\text{NH}_4\text{Cl}}{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7}$  peut être supérieur à 1 dans la mesure où NOCl réagit aussi avec  $\text{NH}_3$ .

Donc les réactions globales (A) et (B) permettent de rendre compte qualitativement et quantitativement des phénomènes. Il reste cependant à prouver les étapes individuelles.

C'est ce que nous nous sommes efforcés de faire dans la mesure où les produits intermédiaires étaient accessibles :

1) - Examinons d'abord la réaction (A) en partant des dernières étapes :

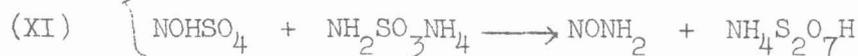
a) Réaction (VI) - Essayée, elle s'est révélée très violente mais peu adaptée à la vérification de ce schéma puisque l'élévation de température décompose le nitrite en eau et azote, c'est pourquoi nous avons préféré utiliser  $\text{NaNO}_2$ .

A condition d'utiliser des quantités de réactifs faibles, inférieures à  $10^{-3}$  moles pour éviter une trop forte élévation de température, la diminution de masse coïncide à 1 % près avec une perte de 1  $\text{NOCl}$  par mole de nitrite alors que le résidu ne contient plus ni  $\text{NO}$ , ni  $\text{Cl}$ . En utilisant des quantités plus fortes, l'élévation de température est telle que  $\text{NH}_4(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$  se décompose. L'interprétation de la réaction est alors plus compliquée tout en confirmant la validité d'une réaction de type (VI).

b) Pour la réaction (IV) nous nous sommes fiés à la bibliographie. Par contre nous avons essayé de réaliser (V). Mélangés grossièrement mole à mole  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$  et  $\text{NOClSO}_3$  déflagrent vers  $60^\circ$ . On peut supposer valablement que la réaction a lieu à température bien plus basse avec des réactifs divisés formés in situ.

Cependant le résidu n'est pas  $\text{NH}_4(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$ , mais un mélange de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  et  $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ . Ceci est compréhensible si, tenant compte de la température atteinte, on admet que la décomposition de la nitrosamide se fait surtout suivant (IV').

La formation d'eau entraîne l'hydrolyse des chlorosulfates ce qui conduit au disulfate acide d'ammonium que l'on imagine :



On voit aisément qu'en présence d'ammoniac, le résultat serait  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ , et il est permis de penser qu'une partie au moins de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  se forme par la succession (III), (V), (IX) ou (III), (X), (XI).

2) - L'examen du schéma (B) a donné les résultats suivants :

a) Réaction (VIII) - Des essais faits au Laboratoire par d'autres chercheurs\* prouvent que cette réaction est la principale, tant que la pression partielle d'ammoniac reste faible.

b) Si l'étude de l'hydrolyse de  $\text{NH}_4(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$  (VI') fait partie d'un autre domaine de recherches\*\* , nous avons néanmoins vérifié que la phase gazeuse produite était HCl.

c) Reste la réaction clé (VII) que nous n'avons pas pu prouver avec certitude à ce jour puisque nous n'avons pas encore pu isoler  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$ . Cependant nous avons vérifié que  $\text{NaSO}_3\text{Cl} + \text{NOClSO}_3$  donnait au moins partiellement  $\text{Na}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$ .

\*P.Legrand

\*\*E.Puskaric

Comme nous l'avons fait remarquer on peut passer du schéma (B) au schéma (A) en admettant que HCl a réagi avec  $\text{NH}_3$ . Mais il serait étonnant que NOCl ne réagisse pas au moins partiellement. D'ailleurs en faisant le bilan d'une opération complète et en se basant sur le schéma (B) on montre que NOCl réagit aussi. On a en effet :

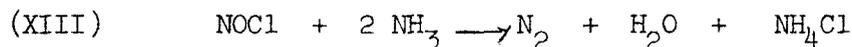
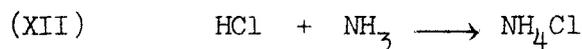
	$\text{Cl}^- \times 10^3$ moles	$\text{NO}^+ \times 10^3$ moles	$\text{S}^{6+} \times 10^3$ moles	$\text{H}^+ \times 10^3$	$\text{NH}_4^+ \times 10^3$ moles
Masse de départ $\text{NOClSO}_3$ 1,1447g	7,86	7,86	7,86	31,44	0
Après réaction masse 1,0635 g	4,43	2,68	7,86	15,78	6,93
Après décompte de 2,68 $\text{NOClSO}_3$	1,75	0	5,18	5,06	6,93
Après décompte de 1,75 $\text{NH}_4\text{Cl}$	0	0	5,18	5,06	5,18

Le dernier résultat coïncide avec  $\frac{5,18}{2} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  avec un léger déficit de  $\text{H}^+$ .

D'après (B)  $\frac{5,18}{2} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  sont issus de 5,18  $\text{NOClSO}_3$  et en faisant abstraction de la formation de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  la perte calculée serait :

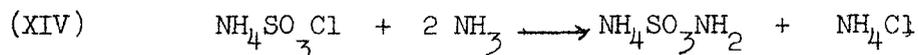
$$\frac{5,18}{2} (\text{NOCl} + \text{N}_2 + \text{HCl}) - \frac{3 \times 5,18}{2} \text{NH}_3 = 204,6 \text{ mg.}$$

$\text{NH}_4\text{Cl}$  a pu se former suivant :



Dans le cas (XII) il faut retrancher à cette perte 1,75  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ce qui donne 111 mg.

Dans le cas (XIII) en admettant que  $\text{H}_2\text{O}$  reste fixé, il faut retrancher 1,75  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et 1,75  $\text{H}_2\text{O}$ , ce qui donne une perte de 78 mg. La perte réelle est 81,2 mg. Il semble donc que des deux réactions qui interviennent c'est surtout la deuxième. On pourrait en fin de compte ne pas faire intervenir (A), c'est-à-dire (III) mais il paraît difficile d'admettre que  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$  ne subisse aucune ammonolyse. Par conséquent on peut écrire :



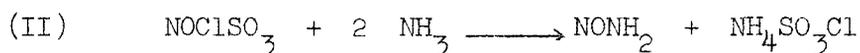
et on voit que (III) peut être considéré comme la succession de (II) et de (XIV).

L'absence de (XIV) ne serait concevable que si (VII) était beaucoup plus rapide.

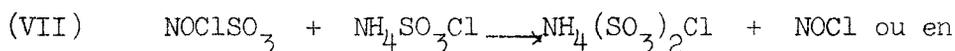
Pour élucider d'avantage cette question il sera nécessaire de réaliser (XIV), ce qui sera possible dès que  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$  aura pu être obtenu à l'état pur. Pour le moment nous admettons que les deux schémas réactionnels (A) et (B) sont valables avec prépondérance du deuxième, ce qui fixe la première étape qui est la réaction(II).

Nous ne voudrions pas prétendre avoir explicité tous les mécanismes de cette action fort complexe - nous avons constaté par exemple que  $\text{NOClSO}_3$  réagissait sur  $\text{NH}_4\text{Cl}$  - mais nous espérons avoir mis en évidence les mécanismes les plus probables dont nous résumons l'essentiel ci-dessous.

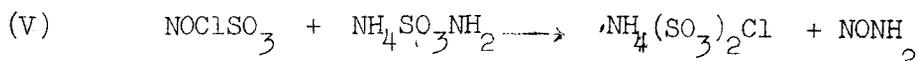
- Il nous semble que la première attaque se fasse suivant :



- L'étape de condensation peut se faire directement (B)



passant par l'amidosulfate (A), (ce qui revient à admettre l'ammonolyse de  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$ ).



De ce fait la formation  $\text{NH}_4(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$  apparaît comme une étape de base.

- Le donneur de  $\text{O}^{2-}$  est essentiellement l'eau (VI') accessoirement  $\text{NO}_2^-$  (VI).

B). - Ammonolyse totale . -

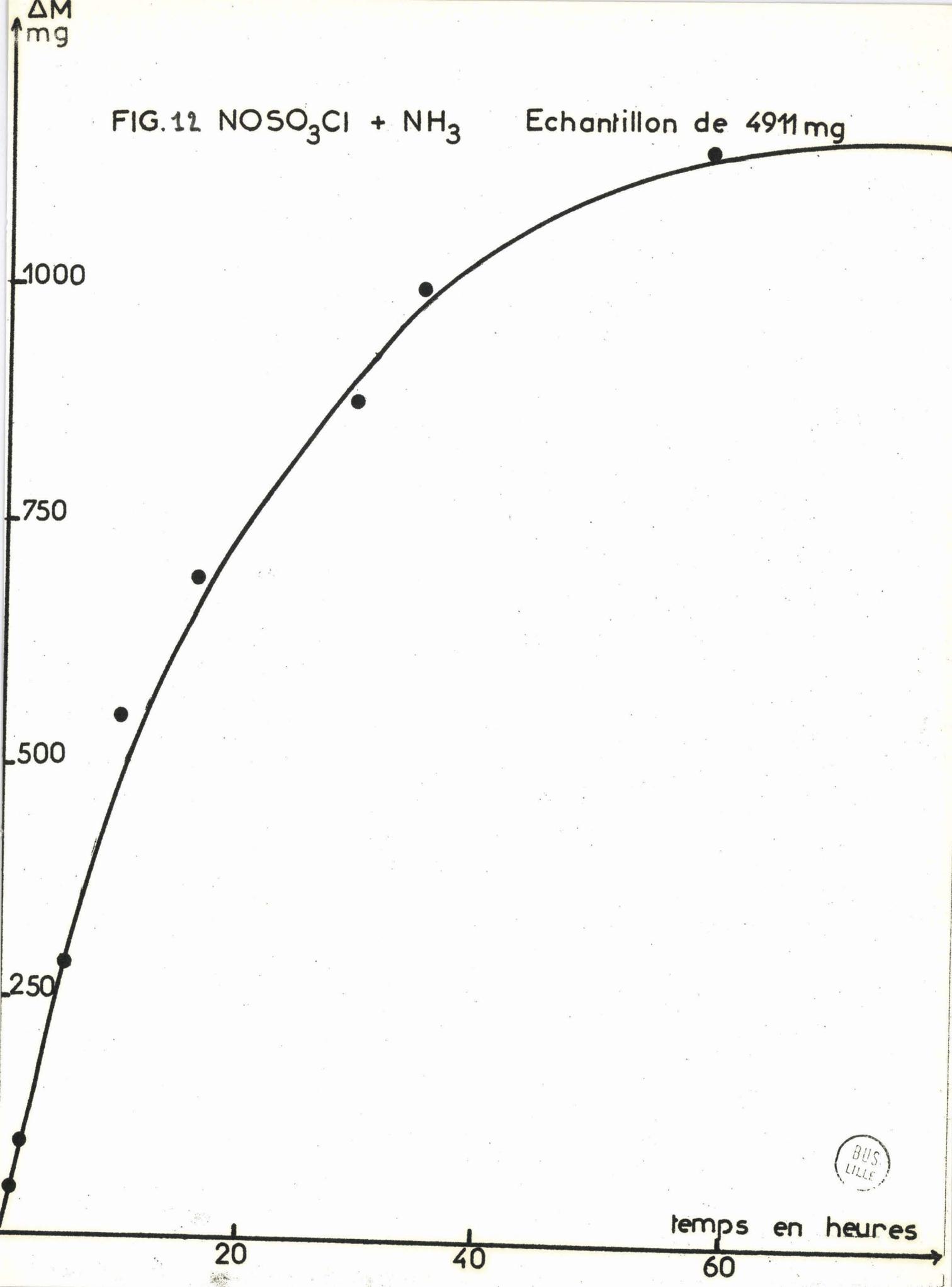
Dans ce cas le rapport  $\frac{\text{débit NH}_3}{\text{débit N}_2}$  a été plus élevé que précédemment : voisin de 1/30 en commençant l'expérience à la même température. Dans certains cas on observe encore une perte de poids dans les premiers instants de l'essai, mais la plupart du temps le minimum passe inaperçu. Cependant on constate qu'en régime isotherme l'augmentation de masse est de plus en plus faible et que par contre en élevant la température la courbe masse-temps se redresse.

Pour pousser l'ammonolyse jusqu'à son terme, nous avons donc élevé la température par paliers pour arriver jusqu'à l'ambiante.

D'autre part vers la fin de l'essai on diminue progressivement le débit d'azote jusqu'à l'annuler. Au palier final on arrête l'expérience qui a duré en moyenne 60 - 80 heures (fig.12).

FIG.12  $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{Cl} + \text{NH}_3$

Echantillon de 4911 mg



BUS  
LILLE

temps en heures

L'augmentation de poids correspond en moyenne à 30 - 35 mg par millimole de  $\text{NOClSO}_3$ . Le dosage du résidu donne des résultats variables qui sont cependant assez voisins. Nous en donnons 3 exemples ci-dessous :

Masse mg	$\text{Cl}^- \times 10^3$ moles	$\text{S}^{6+} \times 10^3$ moles	(*) $\text{S amido} \times 10^3$ moles	$\text{NH}_4^+ \times 10^3$ moles	$\text{NH}_2^- \times 10^3$ moles
1000	4,21	5,53	0,55	14,7	-
1000	3,38	5,75	-	14,3	0,775
1000	4,19	5,43	0,65	14,3	-
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4,98	4,97	4,78	
	$\text{NH}_4\text{Cl}$	4,21	3,38	4,19	
	$(\text{NH}_4)(\text{SO}_3)_2\text{NH}_2$	0,55	0,78	0,65	
	Bilan pondéral mg	991	992	980	

Le spectre X (fig.13) caractérise nettement le chlorure et le sulfate d'ammonium. Parmi les raies restantes certaines coïncident avec celles de l'amidosulfate mais comme d'autres raies intenses manquent on ne peut conclure à l'existence de ce dérivé. Pourtant l'analyse montre l'existence de groupements  $\text{NH}_2$  et de soufre non dosable directement par  $\text{Ba}^{++}$ .

(\*) S amido est le soufre non dosable par  $\text{Ba}^{++}$ .

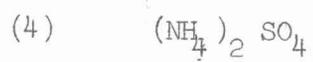
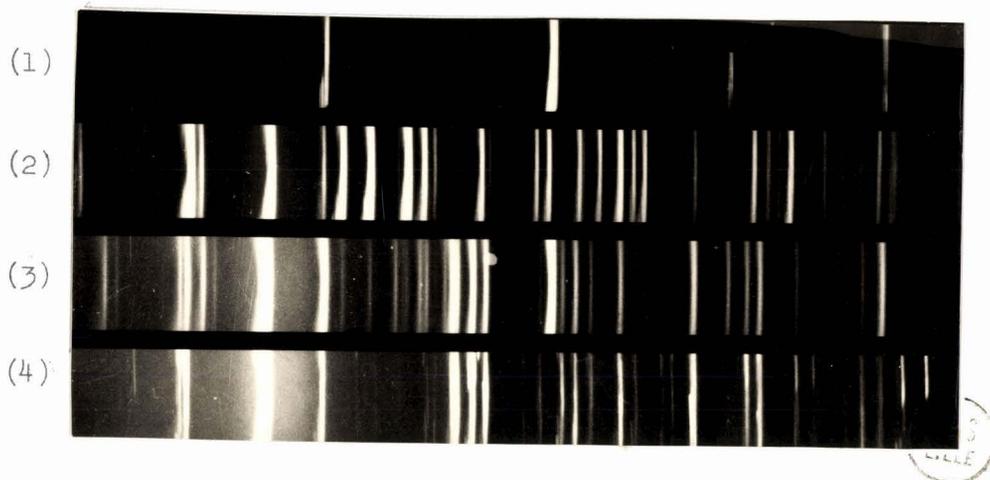


FIG. 13

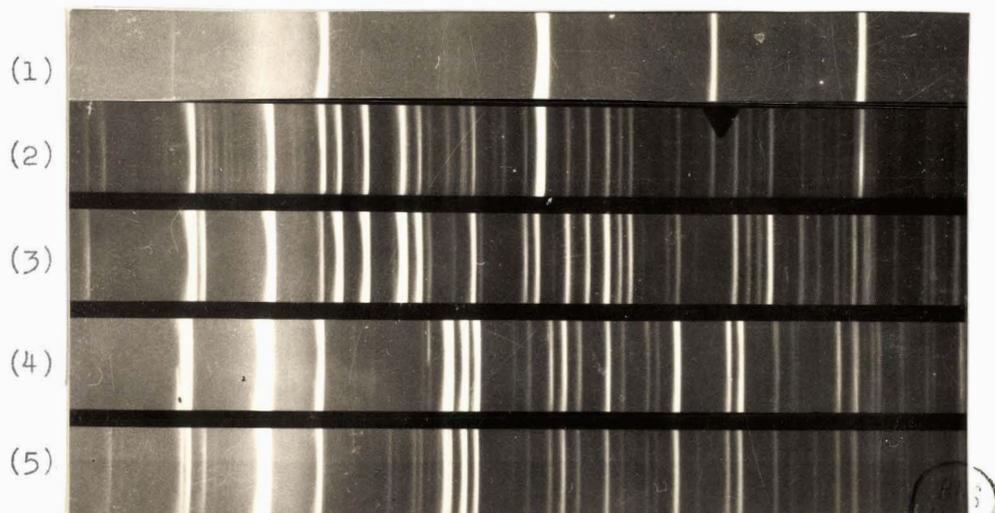
Comme le cliché X indiquait la présence de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  et que c'est là un des rares sels d'ammonium insolubles dans l'ammoniac liquide, nous avons utilisé ce solvant pour fractionner le résidu.

Le produit de réaction brut est transvasé à l'abri de l'humidité dans un appareil d'extraction à fritte (fig.7.B.). Pendant la condensation une surpression d'azote maintient le liquide sur la fritte et produit l'agitation des particules solides. En remettant le ballon à pression ambiante la filtration se fait par gravité. On peut l'accélérer par pression d'azote au-dessus de la fritte. On fait ainsi une dizaine de lavages avec  $40 \text{ cm}^3$  de  $\text{NH}_3$  chaque fois. Le solide passe partiellement en solution. Après évaporation de celle-ci, on recueille une autre phase solide.

La partie insoluble présente toutes les raies du sulfate d'ammonium avec quelques raies supplémentaires peu intenses, les mêmes que celles qui ne sont pas identifiées sur le produit brut. La partie soluble contient tout le chlorure d'ammonium et cette fois-ci de l'amido-sulfate d'ammonium (fig.14).

Le dosage confirme ces résultats, mais étant plus sensible permet de les compléter. Ainsi le dosage de la phase insoluble nous donne :

Masse mg	$\text{Cl}^- \times 10^3$ moles	$\text{S}^{6+} \times 10^3$ moles	S amido $\times 10^3$ moles	$\text{NH}_4^+ \times 10^3$ moles	$\text{NH}_2^- \times 10^3$ moles	Bilan Pondéral mg	Ecart
1000	0	7,02	1,08	14,10	0,98	1024	+2,4%
1000	0	7,15	0,64	14,31	0,433	998,4	-0,2%



- (1)  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- (2) Partie soluble
- (3)  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$
- (4)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- (5) Partie insoluble

FIG. 14

L'analyse de la phase soluble donne les résultats suivants :

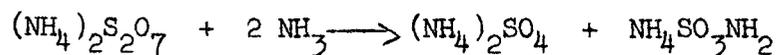
Masse mg	$\text{Cl}^- \times 10^3$ moles	$\text{S}^{6+} \times 10^3$ moles	S amido $\times 10^3$ moles	$\text{NH}_4^+ \times 10^3$ moles	$\text{NH}_2^- \times 10^3$ moles	S amido d'après $\text{Cl}^-$ et $\text{NH}_4^+$	Bilan Pondéral mg	Erreur
1000	12,48	0	2,62	15,24	(1,67)	2,76	981	-1,9%

En principe "S amido" et  $\text{NH}_2^-$  devraient avoir la même valeur mais si la destruction des amidosulfates par le nitrite est facile et rapide, l'hydrolyse des groupements  $\text{NH}_2$  est lente et donne souvent des résultats par défaut. Nous avons donc pris le résultat "S amido" comme étant exact.

#### Discussion.

D'après ces résultats les phases finales prépondérantes sont le chlorure et le sulfate d'ammonium avec, après passage à  $\text{NH}_3$  liquide l'amidosulfate.

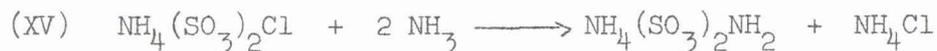
Il n'y a aucune difficulté à expliquer qualitativement, ces résultats à partir du paragraphe A, puisqu'il suffit d'admettre que



Avant passage à l'ammoniac liquide l'interprétation est plus difficile. En effet le cliché X ne permet pas d'affirmer que le solide contient  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ . L'existence de groupements  $\text{NH}_2$  et de soufre non dosable par  $\text{Ba}^{++}$  nous ont amenés à concevoir l'existence d'un amidodisulfate qui en

solution acide et à l'ébullition se couperait en sulfate acide et amidosulfate. Avec une telle hypothèse on peut justifier les résultats des dosages du produit d'attaque brut. Les raies non attribuables ni à  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ni à  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  seraient dues à  $\text{NH}_4(\text{SO}_3)_2\text{NH}_2$ .

Si cette hypothèse est exacte on pourrait admettre que cet amidodisulfate résulte de l'ammonolyse du chlorodisulfate suivant :



Cette réaction concurrencerait l'hydrolyse (VI') d'autant plus que le débit de  $\text{NH}_3$  serait plus fort et la température plus élevée. La vérification de la formation d'un amidodisulfate à partir de chlorodisulfate fait partie d'un autre domaine de recherches et est en cours.\*

Le passage à l'amidosulfate dans  $\text{NH}_3$  liquide serait alors dû simplement à une réaction de coupure suivant :



Signalons néanmoins que si qualitativement les considérations précédentes sont satisfaisantes, elles ne sont pas suffisantes quantitativement car la quantité d'amidosulfate après ammonolyse totale devrait être supérieure à celle du sulfate, ce qui n'est jamais le cas bien au contraire. Cela est dû probablement à une hydrolyse partielle du disulfate pendant la réaction.

\* E. Puskaric.

C). - Réaction avec l'ammoniac liquide . -

La réaction est excessivement violente même avec  $\text{NOClSO}_3$  refroidi à  $-196^\circ$ . Lorsque les grains de  $\text{NOClSO}_3$  tombent dans  $\text{NH}_3$  liquide l'aspect du solide change en même temps qu'on observe des fumées blanches. On n'observe pas de coloration ce qui exclut ici la formation de  $\text{NONH}_2$  donc le mécanisme (II).

Lorsque tout le solide a été introduit il reste un excès important de  $\text{NH}_3$ . Le mixte  $\text{NH}_3$  + précipité est filtré rapidement à  $-40^\circ$ . Il reste un solide sur la fritte qui même à  $-40^\circ$  disparaît en quelques minutes en donnant un liquide qui passe à travers la fritte. Il peut s'agir soit d'une liquéfaction du solide, soit d'une décomposition.

En raison de la difficulté de manipulation nous n'avons pas repris jusqu'à présent ces essais. Mais il nous a semblé intéressant de le signaler puisque dans ce cas l'attaque ne semble pas avoir lieu sur NO.

## Chapître IV

- DECOMPOSITION THERMIQUE DE  $\text{NO}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{SO}_3$  -

A la suite du travail sur  $\text{NOClSO}_3$  nous avons amorcé l'étude de  $\text{NO}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{SO}_3$  en commençant par la décomposition thermique.

En régime dynamique à  $150^\circ/\text{h}$  cette décomposition débute à  $50^\circ\text{C}$ , s'accroît vers  $70^\circ$ , se ralentit vers  $100^\circ$ . Vers  $140^\circ$  la perte de poids devient de nouveau plus importante. Elle se termine vers  $250^\circ$  sans laisser de résidu (fig.15).

Il semble donc à priori que dans une première étape on forme à partir de  $\text{NO}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{SO}_3$  un produit thermiquement plus stable. Si l'on effectue la décomposition, en régime isotherme, à partir de  $100^\circ$ , on constate que le rapport Cl/N diminue fortement alors que le rapport S/N au contraire augmente.

Il y a donc une réaction de condensation avec perte de chlore.

Nous avons alors réalisé une décomposition isotherme à  $85^\circ$ , donc dans un domaine de température où la perte est importante, mais où l'on ne risque pas de décomposer le produit formé en cours de thermolyse. Après 6 ou 7 heures, la masse de l'échantillon reste constante. A ce moment, le chlore est totalement éliminé et le rapport S/N est voisin de 1,5. Le tableau IX donne à titre d'exemple quelques dosages.

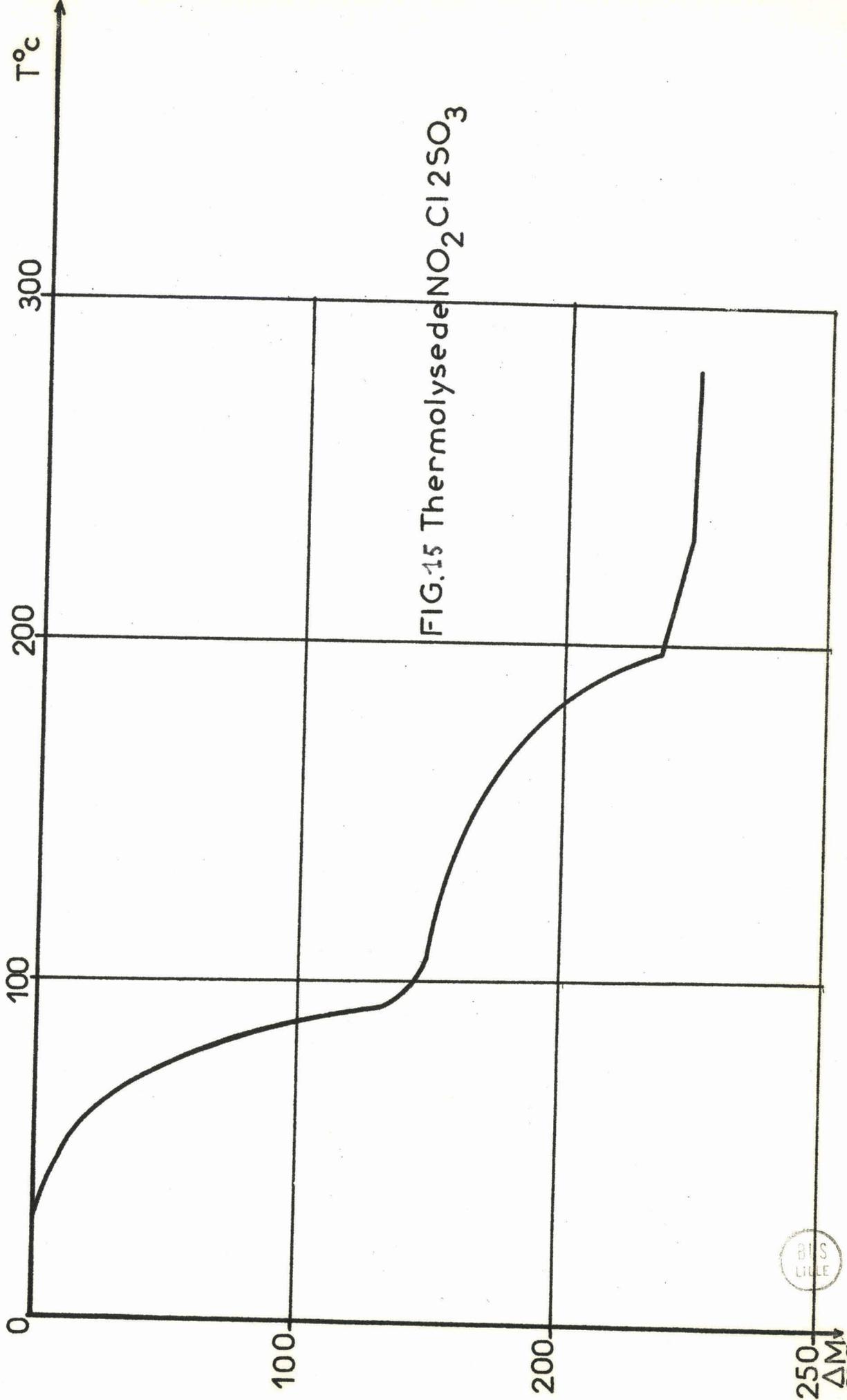


FIG.15 Thermolysede NO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

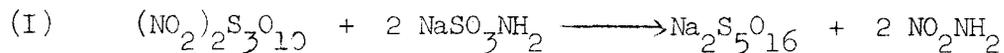
Tableau IX

Masse de départ mg	Nbre moles initiale $\times 10^3$	Masse recueillie mg	Perte mg	$Cl^- \times 10^3$ moles	$N \times 10^3$ moles	$S^{6+} \times 10^3$ moles	$H^+ \times 10^3$	S/N	Masse calculée mg
555,2	2,30	267,8	287,4	0	1,665	2,305	6,41	1,39	275
486,3	2,02	493	270,4	0,03	2,89	4,395	11,78	1,52	506
517,2	2,14	229,5	286,8	0,1	1,285	1,90	5,17	1,48	221,7
985,6	4,08	446,8	538,8	0	2,64	3,98	10,52	1,295	460,9



Le fait que le rapport  $\frac{S}{N}$  est voisin de 1,5 peut s'interpréter en admettant que le résidu est  $N_2O_5 \cdot 3 SO_3$ , bien que le bilan pondéral théorique soit toujours un peu excédentaire. Cela pourrait être dû au fait qu'une partie de l'azote se trouve en réalité au degré 3 sous forme  $N_2O_4 \cdot 3 SO_3$ .

Mais si l'on fait réagir ce résidu avec un amidosulfate on obtient une déflagration qui correspond exactement à une perte de  $2 NO_2NH_2$  pour  $1 N_2O_5 \cdot 3 SO_3$ . Par ailleurs, le résidu de cette déflagration est du penta-sulfate suivant :



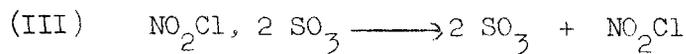
Reste à étudier le mécanisme de cette réaction.

L'interprétation la plus simple consiste à admettre deux types de mécanismes :

1) - Un mécanisme de condensation :



2) - Un mécanisme de décomposition ou de sublimation :



Celui-ci est certain puisque l'on peut caractériser la formation de  $NO_2Cl$  par spectroscopie I.R. D'autre part le dégagement de  $SO_3$  est suffisamment caractéristique pour pouvoir être identifié.

Si la formation de  $N_2O_5$ ,  $3 SO_3$ ,  $NO_2Cl$  et  $SO_3$  n'est pas à mettre en doute, d'autres recherches seront nécessaires, en particulier pour expliquer le bilan pondéral excédentaire.

## - . RESUME ET CONCLUSION . -

Le présent travail se propose d'étudier les caractères chimiques de  $\text{NOClSO}_3$  et  $\text{NO}_2\text{Cl}$ ,  $2 \text{SO}_3$ .  $\text{NOClSO}_3$  ayant été nettement caractérisé pour la première fois au laboratoire et étant étudié dans un autre centre de recherches du point de vue structural, il nous a semblé intéressant d'axer notre travail sur ce dérivé.

Nous en avons donné pour la première fois le spectre X Debye. Puis nous en avons étudié l'hydrolyse qui, si elle conduit à un mélange de  $\text{NOHS}_2\text{O}_7$  et  $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ , permet d'invoquer la formation transitoire de  $\text{NOHSO}_4$ . Ce dernier réagit en effet dès l'ambiante sur  $\text{NOClSO}_3$  pour donner les deux disulfates signalés ci-dessus.

De ce fait  $\text{NOClSO}_3$  peut être envisagé comme le chlorosulfate de nitrosyle.

Par action de  $\text{HCl}$  on passe à  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  avec élimination de  $\text{NOCl}$ . La réaction est équilibrée. La réaction inverse est tout à fait analogue à celle des chlorures métalliques sur l'acide chlorosulfurique avec formation de chlorosulfates métalliques.

Si au lieu d'utiliser  $\text{HCl}$  on fait réagir le chlorure de sodium, on peut passer au chlorosulfate de sodium avec élimination de  $\text{NOCl}$ , mais la réaction est compliquée d'une condensation partielle

avec formation de chlorodisulfate et de disulfate de sodium, envisagé ici comme produit de décomposition <sup>12</sup> du chlorodisulfate .

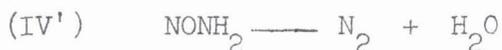
Avec  $\text{KHSO}_4$  on obtient un mélange de  $\text{KHS}_2\text{O}_7$  et  $\text{KNOS}_2\text{O}_7$ . A partir de ce mélange le premier peut être obtenu à l'état pur par passage d'un courant de  $\text{HCl}$ , le deuxième par action de  $\text{NOCl}$ .

On peut penser que la première étape de la réaction est la formation de  $\text{KNOS}_2\text{O}_7$  avec élimination de  $\text{HCl}$ . La réaction avec  $\text{NaHSO}_4$  semble conduire à un mélange de  $\text{NaHS}_2\text{O}_7$  et  $\text{NaNOS}_2\text{O}_7$ , si l'on considère les résultats analytiques, mais les preuves formelles d'existence de ces deux dérivés manquent pour le moment.

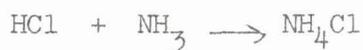
$\text{N}_2\text{O}_3$  et  $\text{N}_2\text{O}_4$  conduisent tous deux à  $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$  avec élimination de  $\text{NOCl}$  dans le premier cas, de  $\text{NOCl}$  et  $\text{NO}_2\text{Cl}$  dans le deuxième. Cependant il semble que dans le dernier cas une réaction parasite intervienne entraînant la formation du terme plus condensé  $(\text{NO})_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ .

Enfin l'ammoniac représente le cas le plus compliqué et il nous paraît certain que plusieurs schémas réactionnels interviennent simultanément. Il est certain que la première étape visible et contrôlable sans ambiguïté est la formation de disulfate et de chlorure d'ammonium.

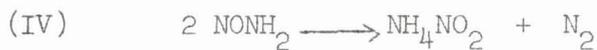
Les mécanismes les plus probables sont :



avec partiellement :



Ce mécanisme n'exclut pas l'intervention partielle de



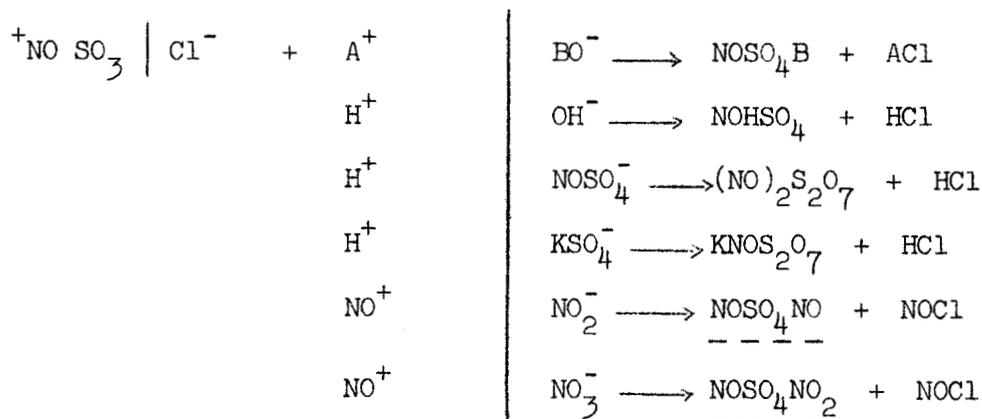
Par ammonolyse poussée le disulfate se transforme en sulfate neutre et amidosulfate qui constituent avec le chlorure d'ammonium les phases ultimes.

Intermédiairement il intervient très probablement un amido-disulfate qui résulterait de l'ammonolyse du chlorodisulfate.

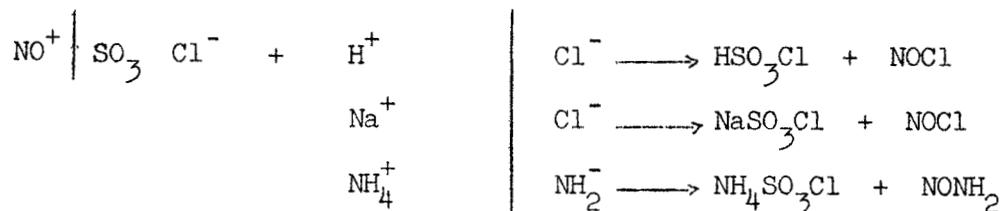
L'ensemble des réactions peut s'interpréter en considérant  $\text{NOClSO}_3$  comme le chlorosulfate de nitrosyle  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$ .

En admettant que  $\text{SO}_4^{--}$  peut être donneur de  $\text{O}^{2-}$  vis-à-vis de  $\text{NOSO}_3^+$ , on peut envisager les deux schémas réactionnels fondamentaux suivants pour ce qui est des réactions primaires.

- Réactifs donneurs de  $\text{O}^{2-}$



- Réactifs non donneurs HCl - NaCl -  $\text{NH}_3$



Nous avons enfin amorcé l'étude de  $\text{NO}_2\text{Cl}, 2 \text{SO}_3$  par sa réaction de pyrolyse.

Si la formation du composé  $\text{N}_2\text{O}_5, 3 \text{SO}_3$  ainsi que la présence de  $\text{NO}_2\text{Cl}$  et  $\text{SO}_3$  dans la phase volatile sont certaines, il reste toutefois à trouver les mécanismes, qui tout en rendant compte de la formation de  $\text{N}_2\text{O}_5, 3 \text{SO}_3$ , donneraient une justification de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus.

## -. BIBLIOGRAPHIE. -

- (1) H.H.BATEY et H.H.SISLER J.Am.Chem.Soc. 1952. t.74.p.3408-10.
- (2) G.H.WEINREICH Bull.Soc.Chim. déc.1963. 2826.
- (3) B.VANDORPE et J.HEUBEL C.R. 1965. t.260. p.619.
- (4) F.SEEL Angew.Chem.1956. t.68. p.272-84.
- (5) G.H.WEINREICH Bull.Soc.Chim. déc.1963. 2826.
- (6) R.WEBER Pogg.Ann.1864. t.123. p.333-46.
- (7) H.GERDING, Th.HOHLE, K.VAN SCHAİK Rev.Chim.Min. t.3.fasc.3. 1966.p.617.
- (8) R. APPEL Angew.Chem.1955. t.67. p.530.
- (9) J.VILLE Mém.Poudres.1955. t.37. p.343-9.
- (10) J.BERNARD Thèse Doctorat ès Sciences Physiques Paris Juin 1957.
- (11) B.VANDORPE Thèse Doctorat ès Sciences Physiques Lille, Novembre 1966. Rev.Chim.Min. (à l'impression).
- (12) R. DE JAEGER, B.VANDORPE et J.HEUBEL Rev.Chim.Min.t.4. fasc.1.1967.p.195.
- (13) M.WARTEL et J.HEUBEL C.R. 1965. t.261. p.5509.
- (14) M.WARTEL, S.NOEL et J.HEUBEL Rev.Chim.Min. t.4. fasc.1.1967.p.181.
- (15) M.WARTEL, S.NOEL et J.HEUBEL Rev.Chim.Min. t.4. fasc.1.1967.p.181.
- (16) P.LEGRAND, M.WARTEL et J.HEUBEL C.R. 1966. t.263. p.1425.
- (17) J.HEUBEL, M.WARTEL C.R. 1963. t.257. p.684-86.
- (18) PASCAL Tome X p.575.
- (19) P.VAST et J.HEUBEL C.R. 1965. t.260. p.5799 - 5801.
- (20) G.H.WEINREICH Bull.Soc.Chim. déc.1963.2824.
- (21) C.CANIS Rev.Chim.Min.t.1.fasc.3.1964.p.526.

