

50376

1968

14

50.376
1968
14

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR TROISIÈME CYCLE
(CHIMIE STRUCTURALE)

PAR

Pierre Legrand

HYDROGÉNODISULFATES ALCALINS
PRÉPARATIONS - CARACTÈRES CHIMIQUES



THÈSE SOUTENUE LE 2 AVRIL 1968 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. G. TRIDOT	Président
J. HEUEEL	} Examineurs
M. DELHAYE	

UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. L E F E B V R E
M. P A R R E A U

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT	MM. FLEURY	MM. PARISELLE
BEGHIN	GERMAIN	PASCAL
EROCHARD	KAMPE DE FERIET	PAUTHENIER
CAU	KOURGANOFF	ROIG
CHAPPELON	LAMOTTE	ROSEAU
CHAUDRON	LELONG	ROUBINE
CORDONNIER	Mme. LELONG	ROUELLE
DEHEUVELS	MM. MAZET	WIEMAN
DEHORNE	MICHEL	ZAMANSKY
DOLLE	NORMANT	

DOYEN

M. D E F R E T I N Professeur de Biologie Marine

ASSESEURS

MM. HEUBEL Professeur de Chimie Minérale
LEHRUN Professeur de Spectrométrie des Liquides et
Mesures Automatiques.

PROFESSEURS

MM. BACCHUS	ASTRONOMIE ET CALCUL NUMERIQUE
BEAUFILS	CATALYSE
BONNEMAN	CHIMIE ANALYTIQUE INDUSTRIELLE
BECART	SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE
BLOCH	PSYCHOPHYSIOLOGIE
BONTE	GEOLOGIE APPLIQUEE
BOUGHON	MATHEMATIQUES
BOUISSET	PHYSIOLOGIE GENERALE
BOURIQUET	PHYSIOLOGIE VEGETALE
CELET	GEOLOGIE DYNAMIQUE
CONSTANT	HYPERFREQUENCES ET SEMI CONDUCTEURS
CORSIN	PALYNOLOGIE
DECUYPER	MATHEMATIQUES
DEDECKER	MATHEMATIQUES
DEHORS	AUTOMATIQUE ET CALCUL ANALOGIQUE
DELATTRE	GEOLOGIE REGIONALE
DELEAU	SEDIMENTOLOGIE
DELHAYE	SPECTROSCOPIE RAMAN
DESCOMBES	MATHEMATIQUES
DURCHON	ENDOCRINOLOGIE DES INVERTEBRES
FOURET	PHYSIQUE DES SOLIDES RAYONS X
GABILLARD	GEOPROPAGATION ET RESONANCES MAGNETIQUES
GLACET	CHIMIE ORGANIQUE I
GONTIER	MECANIQUE DES FLUIDES
HEIM DE BALSAC	ECOLOGIE DES VERTEBRES
HOCQUETTE	BOTANIQUE
LEBEGUE	BOTANIQUE
Mme LEBEGUE	PHYSIQUE
Mle LENOBLE	OPTIQUE ATMOSPHERIQUE
MM. LIEBAERT	SPECTROMETRIE DES SOLIDES ET MESURES AUTOMATIQUES
LINDER	CYTOGENETIQUE

MM. LUCQUIN	CHIMIE DE LA COMBUSTION
MARION	CHIMIE
MARTINOT-LAGARDE	MECANIQUE DES FLUIDES
M ^l e MARQUET	MATHEMATIQUES
MM. MENNESSIER	MATHEMATIQUES
MONTARIOL	METALLURGIE
MONTREUIL	PHYSICO CHIMIE BIOLOGIQUE
MORIAMEZ	PHYSIQUE DES ULTRA-SONS
MOUVIER	CHIMIE
PARREAU	MATHEMATIQUES
PEREZ	MECANIQUE DES CRISTAUX
PHAM MAU QUAN	MATHEMATIQUES
POUZET	CALCUL NUMERIQUE
PROUVOST	MINERALOGIE
SAVARD	CATALYSE
SCHILTZ	SPECTROSCOPIE GENERALE
SCHALLER	ENTOMOLOGIE
M ^{me} SCHWARTZ	MATHEMATIQUES
MM. TILLIEU	PHYSIQUE THEORIQUE
TRIDOT	CHIMIE MINERALE APPLIQUEE
VAZART	BOTANIQUE
VIVIER	PROSTITOLOGIE ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUE
WATERLOT	GEOLOGIE STRATIGRAPHIQUE
WERTHEIMER	ELECTRONIQUE QUANTIQUE

MAITRES DE CONFERENCES

MM. BELLET	SPECTROSCOPIE HEITZIANNE ET ELECTRONIQUE QUANTIQUE
BENABOU	MATHEMATIQUES
BILLARD	STASES AMISOTROPES
BOILLET	SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE
BUI TRONG LIEU	MATHEMATIQUES

MM. CHERVAULT	MATHEMATIQUES
CHEVALIER	MATHEMATIQUES
DERCOURT	GEOLOGIE STRUCTURALE
DEVRAINNE	CHIMIE MINERALE II
Mme DIXMIER	MATHEMATIQUES
Mme DRAN	CHIMIE ORGANIQUE II
MM. DUQUESNOY	CHIMIE
GOUDMAND	PHOTOCHIMIE
GUILBAULT	PHYSIOLOGIE COMPAREE
GUILLAUME	MICROBIOLOGIE
HENRY	PHYSIQUE
HERZ	CAULCU NUMERIQUE
HEYMAN	PHYSIQUE
HUARD DE LA MARRE	CALCUL NUMERIQUE
JOLY	ENDOCRINOLOGIE DES ARTHROPODES
LABLACHE-COMBIER	CHIMIE ORGANIQUE PHYSIQUE
LACOSTE	CRYPTOGAMIE
LAMBERT	PHYSIQUE
LANDAIS	CHIMIE ORGAGNIQUE III
LEHMANN	MATHEMATIQUES
Mme LEHMANN	MATHEMATIQUES
MM. LOUCHEUX	CHIMIE MACROMOLECULAIRE
MAES	SPECTROSCOPIE HERTZIENNE ET ELECTRO - NIQUE QUANTIQUE
METTETAL	ZOOLOGIE
MONTEL	OPTIQUE DES RAYONS X
NGUYEN PHONG CHAU	MATHEMATIQUES
PANET	ELECTROTECHNIQUE
PARSY	MATHEMATIQUES
RACZY	HYPERFREQUENCES ET SEMI CONDUCTEURS
SAADA	DEFAUT DANS LES CRISTAUX
SEGARD	BIOCHIMIE CELLULAIRE
TUDO	CHIMIE MINERALE APPLIQUEE
WAILLANT	MATHEMATIQUES

MM. VIDAL
Mme ZINN-JUSTIN

AUTOMATIQUE THEORIQUE ET APPLIQUEE
MATHEMATIQUES

A Mon Maître

Monsieur Joseph HEUBEL

Professeur à La Faculté des Sciences de Lille

A Mes Parents ,

A Ma Femme ,

A Mes Enfants

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

Je suis heureux d'exprimer à mon Maître, ma respectueuse et très vive reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire et plus particulièrement pour les précieux conseils et les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués au cours de cette recherche.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur Tridot, d'avoir accepté la Présidence de cette thèse et à Monsieur le Professeur Delhaye d'avoir bien voulu faire partie du Jury.

Je remercie enfin mes Camarades de Laboratoire, Chercheurs et Techniciens, pour le climat de travail et d'amitié, que j'ai rencontré auprès d'eux et plus particulièrement Michel Wartel qui m'a fait profiter pleinement de son expérience.

- . I N T R O D U C T I O N . -

Si les hydrogénodisulfates alcalins MHS_2O_7 ($M = K, Na, NH_4$) sont signalés dans la bibliographie, peu de détails nous sont connus, concernant leur préparation et pratiquement rien sur leurs caractères chimiques. La première préparation de MHS_2O_7 remonte à 1871. En effet, Schultz-Sellack l'obtient par action de l'anhydride sulfurique sur l'hydrogénosulfate de potassium (1). Il ne lui consacre que quelques lignes dans un travail d'ensemble et signale de plus, qu'il n'a pu parvenir par la même méthode à $NaHS_2O_7$ pur.

Plus tard, en 1913, d'Ans signale KHS_2O_7 , $NaHS_2O_7$ et $NH_4HS_2O_7$ comme phases solides apparaissant à $25^\circ C$ dans des diagrammes ternaires de type M_2SO_4 , SO_3 , H_2O . D'Ans pense avoir été le premier à préparer $NH_4HS_2O_7$.

Enfin, en 1950 et 1953, Gillespie retrouve KHS_2O_7 et $NH_4HS_2O_7$ en solution dans l'acide sulfurique (3) (4). Profitant des travaux

effectués au laboratoire sur l'acide chlorosulfurique et plus particulièrement nous inspirant de la réaction :



Il nous a semblé pouvoir atteindre plus généralement les hydrogénodisulfates par la réaction :



L'expérience a confirmé cette prévision, au moins en ce qui concerne les sels de potassium et d'ammonium.

Cette méthode de préparation étant mise au point, nous avons entrepris l'étude des propriétés des hydrogénodisulfates, puisque celles-ci étaient totalement inconnues.

L'acide disulfurique étant un acide très fort dont la deuxième acidité est supérieure à la première de H_2SO_4 (puisque $\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} \text{HS}_2\text{O}_7^- = -8$ contre $-4,0$ pour $\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{SO}_4$), on pouvait s'attendre à une substitution facile de H, donc à une série de réactions de type :



qui devraient constituer le caractère chimique fondamental des hydrogénodisulfates.

Ceci nous conduit tout naturellement, pour l'exposé, au plan suivant :

- Méthode générale de préparation des hydrogénodisulfates (Ch.I).
- Caractères chimiques (Ch.II).

Stabilité thermique et décomposition.

Les réactions de type (III) en particulier:

- . Action des nitrates ($M^+ NO_3^-$, $NO^+ NO_3^-$, $NO_2^+ NO_3^-$)
- . Action des chlorures ($M^+ Cl^-$, $NO^+ Cl^-$).

On aurait pu faire figurer dans ce chapitre la réaction d'ammolyse. Cependant en raison de sa complexation apparente, nous avons préféré lui consacrer un chapitre particulier, le troisième.

Enfin dans la dernière partie intitulée "Résumé et Conclusion", nous rassemblerons les résultats obtenus et envisagerons la continuation de cette étude.

Chapitre I

- . P R E P A R A T I O N D E $\text{MHS}_{27}^{\text{O}}$. -

En fait, ce travail représente la suite d'une étude de MM. Wartel, Noël et Heubel. La préparation de $\text{KHS}_{27}^{\text{O}}$ suivant (II), à laquelle nous avons participé, est décrite succinctement dans (6). Nous revenons ici sur cette préparation, en insistant sur les modifications du mode opératoire qui sont intervenues depuis et qui ont permis de généraliser (II).

I. P R E P A R A T I O N D E $\text{KHS}_{27}^{\text{O}}$.

A). R é a c t i f s :

Les réactifs de départ sont des produits commerciaux pour analyses, Carlo Erba pour HSO_3Cl et Merck pour KHSO_4 .

S'il suffit d'éviter au maximum la contamination de HSO_3Cl par l'humidité atmosphérique, l'hydrogénosulfate de potassium, déliquescent, doit être maintenu pendant plusieurs jours sous pression réduite en présence d'anhydride phosphorique de manière à obtenir un produit parfaitement pulvérulent (7).

Il faut veiller à la pureté de l'hydrogénosulfate initial. En effet certains échantillons étiquetés pour analyses, présentent un défaut en S_{VI} , défaut qui se retrouve dans le produit final.

B). P r é p a r a t i o n s a n s s o l v a n t :

Les premiers essais ont été conduits sans précautions spéciales. Le temps de réaction était de une heure et l'hydrogénosulfate n'était pas broyé. Dans ces conditions la réaction n'était pas totale et le produit final contenait des quantités non négligeables de $KHSO_4$.

Par la suite le temps de contact a été augmenté jusqu'à huit heures, l'hydrogénosulfate finement pulvérisé à la boîte à gants et l'acide chlorosulfurique utilisé en excès. Nous avons finalement abouti à un produit pur de la manière suivante :

- l'hydrogénosulfate broyé est déposé dans un tube d'alliim dans la boîte à gants. A la partie inférieure de ce réacteur (fig.1) est adapté un ballon qui permet de recueillir l'excès de liquide en fin de réaction. A la partie supérieure, il est coiffé d'un rodage portant un agitateur monté sur rodage cylindrique étanche et une ampoule à brome qui sert à l'introduction de HSO_3Cl .

Un courant d'azote sec parcourt le réacteur de bas en haut évitant l'écoulement du liquide par la fritte. A la sortie un piège maintenu à $-100^{\circ}C$ permet de condenser les gaz de réaction.

L'acide chlorosulfurique est introduit goutte à goutte à température ordinaire en agitant le mélange pour éviter une prise en masse. Dans ces conditions le dégagement de chaleur est peu important.

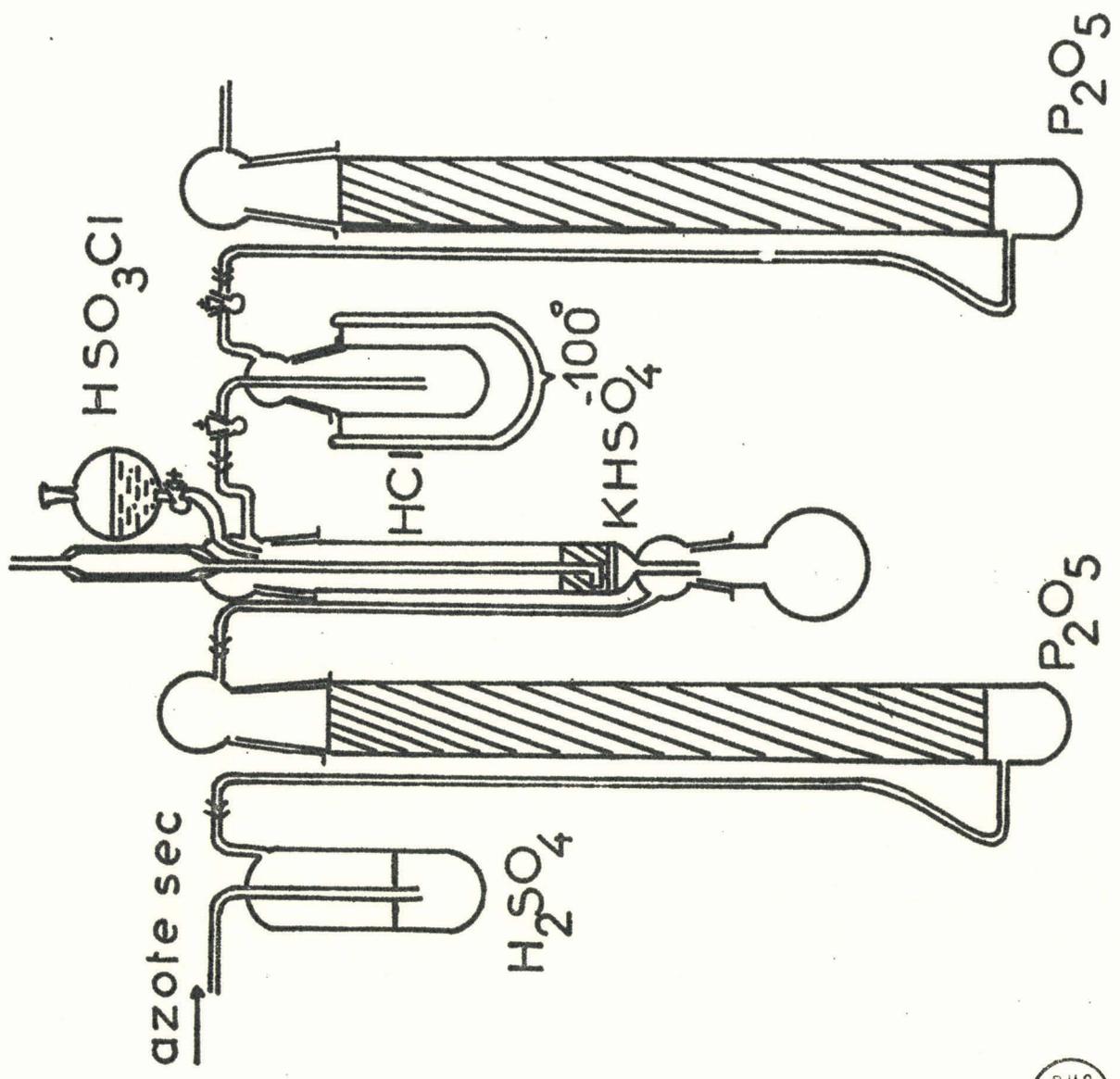


FIG.1

BUS
LILLE

Le mélange devient peu à peu visqueux et on arrête l'addition de HSO_3Cl quand l'excès d'acide est environ 100 % par rapport à la réaction (II).

Pendant tout le déroulement de la réaction, on observe un dégagement gazeux. Après condensation la phase volatile est à nouveau vaporisée et on l'identifie par spectroscopie I.R. comme étant HCl .

L'expérience montre qu'au bout de 8 heures, on peut considérer que la réaction est quantitative par rapport à KHSO_4 .

Le gros inconvénient à signaler est que la plupart du temps la filtration est rendue impossible en raison de l'obturation du verre fritté. Il est alors nécessaire d'éliminer l'excès de HSO_3Cl par distillation sous pression réduite vers 40° . Cette opération est relativement longue. Dans le cas où la filtration est possible, on réduit considérablement la durée de la préparation en lavant le produit brut, après filtration, avec SO_2 liquide.

Un autre inconvénient est dû au fait que l'on ajoute un liquide à un solide et que dans ce cas on obtient rapidement une suspension très visqueuse, ce qui rend difficile l'homogénéisation par agitation manuelle.

Par contre, si au lieu d'ajouter le liquide au solide, on fait l'inverse, on peut utiliser une agitation magnétique. Le schéma du montage est représenté par la figure 2.

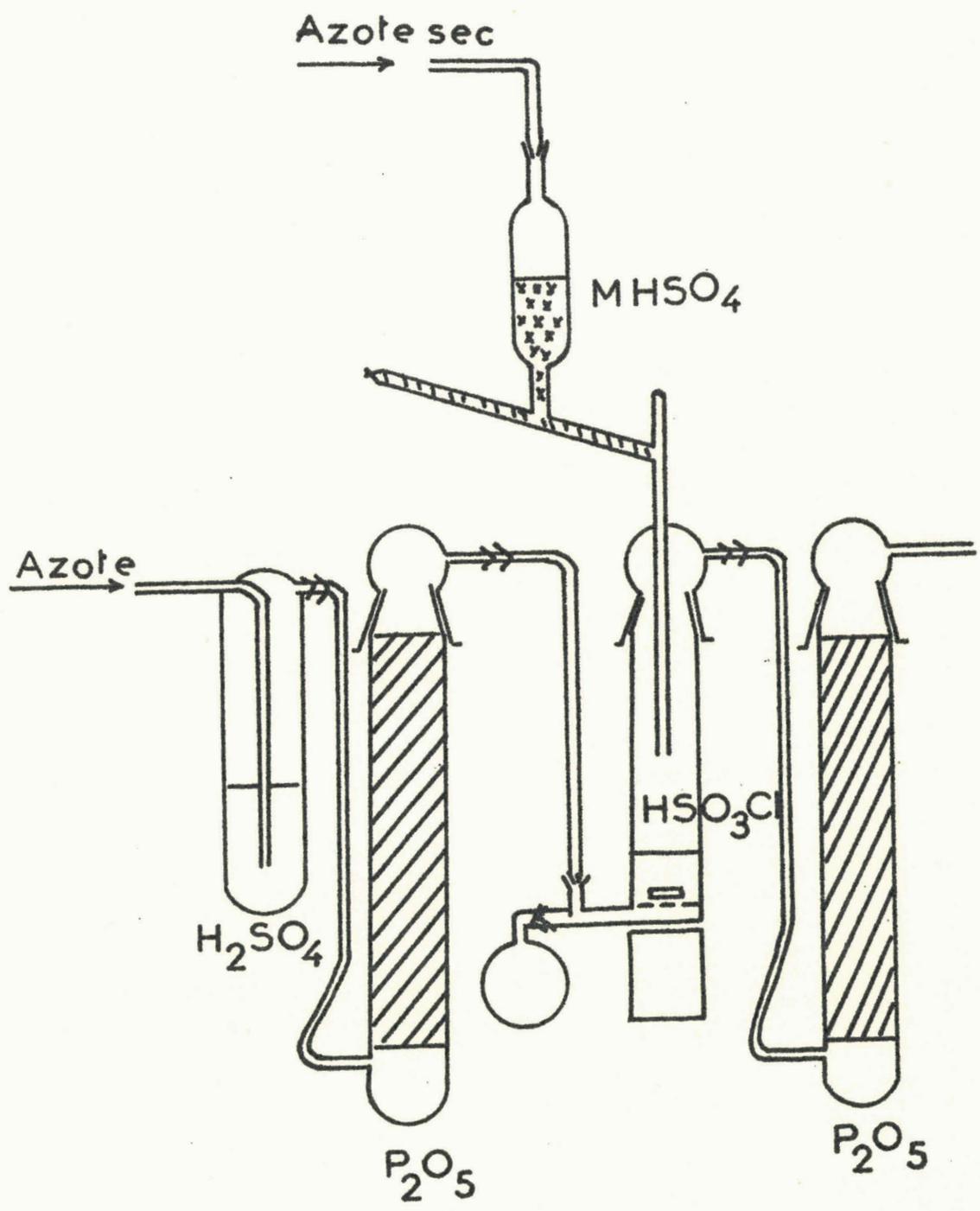


FIG. 2



On utilise un réacteur à fond plat permettant une agitation magnétique à l'aide d'un barreau aimanté. On introduit dans ce réacteur un volume connu de HSO_3Cl , puis on remplit le réservoir de KHSO_4 . Celui-ci est préservé de l'humidité et une tige de verre hélicoïdale, type vis sans fin, amène le solide par petites fractions dans le réacteur. La quantité de KHSO_4 introduite dans la réserve est calculée de telle manière que HSO_3Cl soit en excès de 100 % comme précédemment.

Au début KHSO_4 se dissout instantanément dans HSO_3Cl , puis plus difficilement à mesure que la viscosité augmente. On observe tout au long de la réaction un abondant dégagement de HCl caractérisé par spectroscopie I.R. 1 heure environ après la dernière addition de KHSO_4 on observe la précipitation d'une phase solide. Après filtration pour éliminer l'excès de HSO_3Cl on lave une ou deux fois à l'anhydride sulfureux, bon solvant de HSO_3Cl . Les dernières traces sont éliminées par distillation sous pression réduite.

De ces deux préparations nous retiendrons la deuxième version qui est beaucoup plus commode à conduire.

C). Préparation en présence de solvant :

La réaction faite sans solvant, si elle donne incontestablement un produit très pur, ne nous a pas donné tout de suite ce résultat et c'est la raison pour laquelle nous avons entrepris simultanément des essais avec solvant.

L'anhydride sulfureux, utilisé en premier, ne nous a pas permis d'obtenir une réaction totale en raison de la nécessité de travailler à basse température.

Nous avons par la suite préféré le nitrométhane. Ce dernier est distillé sur P_2O_5 (8). Comme précédemment $KHSO_4$ est déposé sur la fritte d'un tube d'Allihn (fig.2) et additionné de nitrométhane. Dans ce cas, en raison de la faible viscosité de la suspension on peut utiliser un agitateur magnétique.

HSO_3Cl pur est ajouté goutte à goutte et l'on observe dans une première étape une dissolution du solide. Puis, après un temps variable allant de 30 à 90 minutes, suivant l'agitation, on observe la précipitation d'un solide blanc. On filtre et on lave une ou deux fois avec le solvant. Les dernières traces de celui-ci sont éliminées par passage d'un courant d'azote sec, le réacteur étant maintenu à 35° . Ce mode de préparation est également commode et très rapide, mais il a l'inconvénient d'avoir un très mauvais rendement du fait que KHS_2O_7 formé est partiellement soluble dans le nitrométhane. Ainsi, lors de la filtration on entraîne une quantité non négligeable de produit, difficilement récupérable, puisque accompagné de l'excès de HSO_3Cl .

Néanmoins, nous avons pu tirer de ces essais une conclusion intéressante. La solubilité de KHS_2O_7 dans le nitrométhane permet d'envisager des possibilités de réactions dans ce solvant.

Quel que soit le mode opératoire, le dosage du solide obtenu correspond avec une précision de l'ordre de 1 % à KHS_2O_7 . Ce dosage porte

sur SO_4^{--} , H^+ et K^+ , ce dernier étant déterminé au spectrophotomètre de flamme grâce à un étalonnage préalable avec K_2SO_4 , dans les mêmes conditions de dilution.

La présente méthode conduit à un hydrogénodisulfate pur. Cependant, à la suite de tous ces essais, nous pensons que la préparation sans solvant, par addition d'hydrogénosulfate à l'acide chlorosulfurique est de loin la meilleure, puisque évitant la préparation du solvant, elle donne des résultats qui sont dans l'ensemble meilleurs.

	Masse mg	S x 10 ³ moles trouv. théor.	H ⁺ x 10 ³ moles trouv. théor.	K ⁺ x 10 ³ moles trouv. théor.	Bilan	Ecart
Sans solvant	HSO ₃ Cl dans KHSO ₄	9,15 9,25	13,87 13,87	4,6 4,62	988	-1,2%
		9,13 9,25	13,85 13,87	4,65 4,62	986	-1,4%
	KHSO ₄ dans HSO ₃ Cl agité	9,13 9,25	13,80 13,87	4,58 4,62	986	-1,4%
		9,28 9,25	13,97 13,87	non dosé 4,62	1002	+0,2%
Avec solvant	1000	9,10 9,25	14,10 13,87	4,52 4,62	982	-1,8%

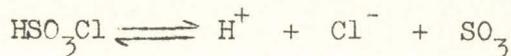
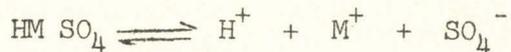
Il correspond à KHS_2O_7 un spectre R.X. caractéristique représenté sur la figure 3a.

II. - PREPARATION DE $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$.

Nous avons utilisé comme précédemment la réaction (II). Le dispositif expérimental employé est le même que celui décrit en I. B) et schématisé figure 2.

L'hydrogénosulfate d'ammonium est nettement plus hygroscopique que KHSO_4 . Au contact de l'air il devient aussi déliquescent. Aussi il convient de prendre de grandes précautions pour éviter au maximum l'humidité atmosphérique.

On introduit sur la fritte 10 cm^3 de HSO_3Cl , puis à l'aide de la vis sans fin on fait tomber NH_4HSO_4 par petites fractions. L'hydrogénosulfate d'ammonium est très soluble dans HSO_3Cl . Ainsi, dans 10 cc de HSO_3Cl soit $17,6 \text{ g}$, on arrive à dissoudre 14 g environ de NH_4HSO_4 à température ambiante, alors que la quantité stoechiométrique suivant (II) est de $17,2 \text{ g}$. L'excès d'acide chlorosulfurique est donc ici peu important. A ce stade, on observe un liquide très visqueux et le barreau aimanté finit par s'arrêter. Il arrive qu'un solide blanc précipite après un certain temps mais, plus souvent, en particulier avec les solutions visqueuses, aucun précipité n'apparaît. Ce n'est que lorsque l'on abaisse la pression qu'un solide se dépose, en même temps qu'on observe un abondant dégagement de HCl . On peut donc penser que la solution contient les ions suivant :



et que l'abaissement de pression déplace l'équilibre $\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HCl}$ favorisant la formation d'hydrogénodisulfate.

Après 30 minutes environ, un solide blanc précipite. On lave alors une ou deux fois à l'anhydride sulfureux pour entraîner le léger excès de HSO_3Cl . Le produit obtenu est blanc, très hygroscopique. Au

FIG. 3



- a. KHS_2O_7
- b. $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$
- c. NaHS_2O_7

contact de l'air, il se liquéfie très rapidement. Le dosage correspond sensiblement à la formule $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$.

Masse en mg	$\text{S} \times 10^3$ moles		$\text{H}^+ \times 10^3$ moles		$\text{NH}_4^+ \times 10^3$ moles		bilan, d'après S	Ecart
	trouv.	théor.	trouv.	théor.	trouv.	théor.		
1000	10,10	10,25	15,07	15,38	5,04	5,13	985	-1,5 %
1000	10,16	10,25	15,26	15,38	5,11	5,13	990	-1 %
1000	10,21	10,25	15,30	15,38	5,09	5,13	996	-0,4 %

En raison de la fragilité de $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ nous obtenons difficilement un spectre R.X. sur chambre Nionus. Il est néanmoins représenté sur la figure 3b.

III. - PREPARATION DE NaHS_2O_7 . -

La méthode de préparation précédente ne donne pas les résultats escomptés. Les nombreux essais effectués, aussi bien par voie directe :

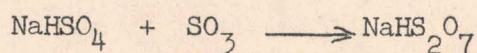
- addition de HSO_3Cl pur à NaHSO_4
- addition de NaHSO_4 à HSO_3Cl pur

qu'en présence d'un solvant (nitrométhane, anhydride sulfureux) n'ont jamais permis d'obtenir NaHS_2O_7 . Bien que l'on observe un dégagement de HCl , le résidu est toujours constitué principalement de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, accompagné d'un peu de NaHS_2O_7 .

Cet échec peut s'interpréter en se basant sur des données de solubilité. Un premier essai qualitatif montre que si le disulfate neutre est moins soluble que l'hydrogénodisulfate dans l'acide chlorosulfurique

la différence est surtout nette dans le cas de NaHS_2O_7 et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Nous avons donc été obligés pour obtenir NaHS_2O_7 d'utiliser et d'améliorer une ancienne préparation due à Schultz-Sellack suivant :



Pour éviter tout échauffement, nous avons utilisé une solution de SO_3 dans SO_2 . La figure 4 représente le montage utilisé.

NaHSO_4 , H_2O du commerce est préalablement desséché pendant plusieurs jours sous pression réduite en présence de P_2O_5 .

La suspension de NaHSO_4 anhydre dans SO_2 est maintenue au-dessus de la fritte par une légère surpression d'azote. Elle est vigoureusement brassée par agitation magnétique. Celle-ci est possible grâce au fond plat du réacteur B. La solution de SO_3 dans SO_2 est stockée en A. A et B sont maintenus à -30° à l'aide de deux jacquettes thermostatées (cryostat). On introduit alors la solution de SO_3 par petites fractions sous agitation constante.

Après la dernière addition, on laisse réagir 1 heure environ, puis on filtre et lave une ou deux fois avec le solvant. On élimine les dernières traces de SO_2 par évaporation sous pression réduite à température ambiante. Le solide obtenu est blanc parfaitement pulvérulent.

Le dosage donne les résultats suivants :

Masse en mg	$\text{S} \times 10^3$ moles		$\text{H}^+ \times 10^3$ moles		Bilan
	trouv.	théor. pour NaHS_2O_7	trouv.	théor.	
1000	9,86	10	14,65	15	992
1000	9,83	10	14,67	15	986

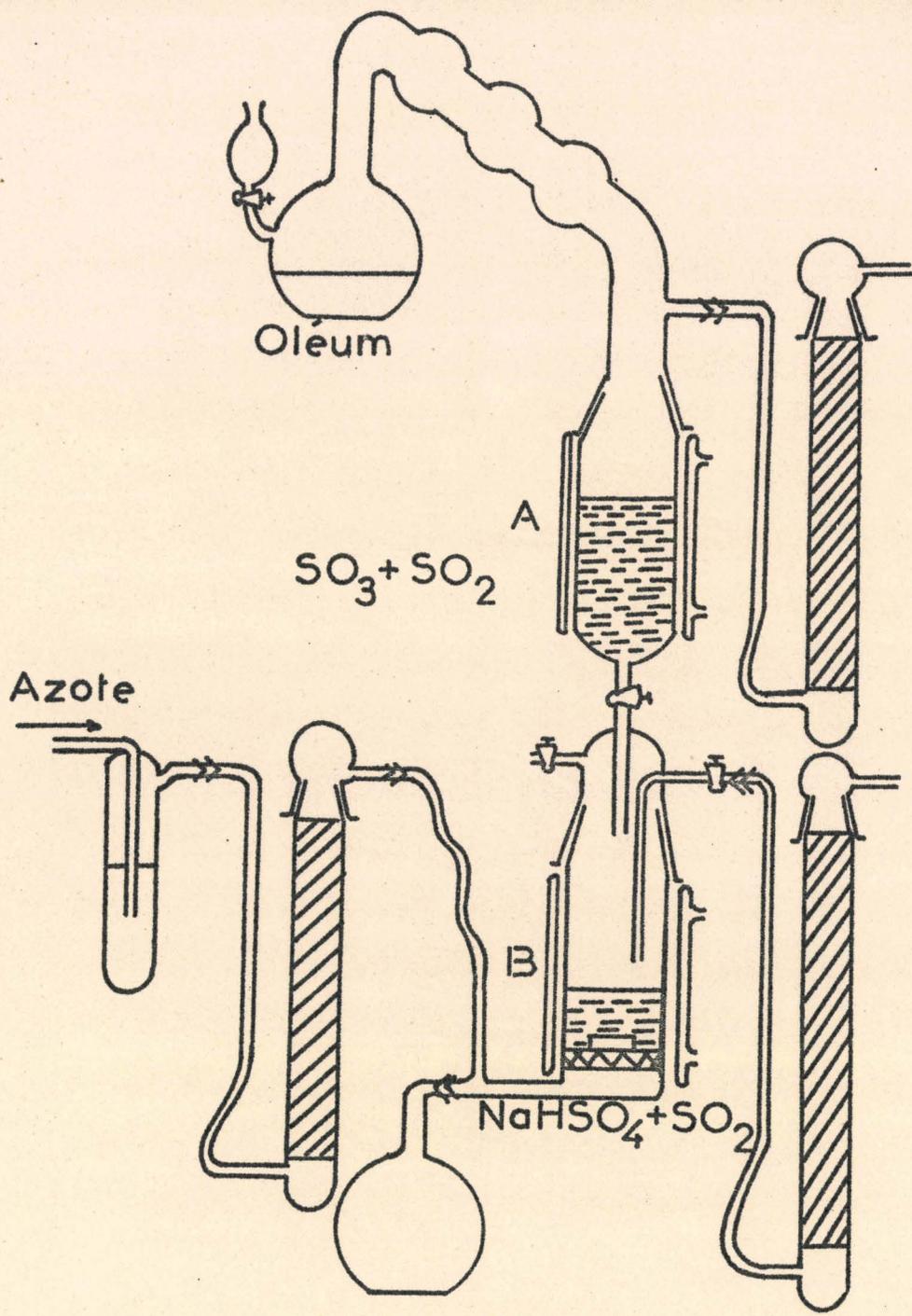


FIG.4



Le dosage et en particulier le défaut d'acidité s'interprète bien, si l'on suppose la présence d'un peu d'hydrogénosulfate n'ayant pas réagi. La proportion moléculaire est d'environ 3 % de NaHSO_4 dans le meilleur cas. Le bilan pondéral est calculé avec cette hypothèse. Il correspond à ce produit un spectre R.X. représenté fig. 3c.

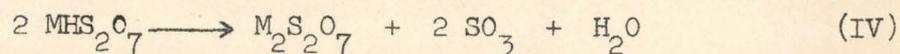
Chapitre II

- . CARACTERES CHIMIQUES DE MHS_2O_7 . -

A). THERMOLYSE .

Celle-ci a été effectuée avec une thermobalance Adamel à miroir, complétée par une graphispot SEFRAM à double piste, avec enregistrement simultané de la température et de la variation de masse. Le programme de chauffe est en général de 150° heure et le débit du gaz de balayage de 100 cc minute.

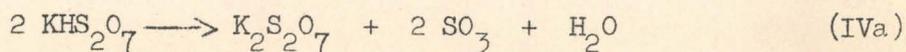
Un point est commun aux trois hydrogénodisulfates. En effet, dans le premier stade de la thermolyse on passe par l'intermédiaire du disulfate neutre suivant :



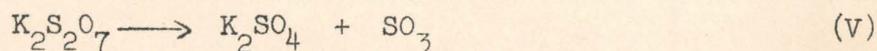
Cependant nous envisageons successivement les trois décompositions car des différences sont à signaler surtout dans le cas de l'hydrogénodisulfate d'ammonium.

1. $\underline{\underline{KHS_2O_7}}$

En régime dynamique à 150°/h la décomposition débute vers 140° et nous observons un palier vers 310 - 320° (fig. 5a). Cette première perte est accompagnée d'un départ de fumées blanches caractéristique des décompositions libérant SO₃. La courbe ne présente aucun signe permettant d'imaginer une étape intermédiaire et la perte qui est de 89 ± 2 mg pour 10⁻³ moles correspond à un départ de SO₃ + $\frac{1}{2}$ H₂O. La réaction peut donc s'écrire :



K₂S₂O₇ a été caractérisé par dosage, ainsi que par sa décomposition ultérieure en K₂SO₄ suivant :



A titre d'exemple, voici quelques résultats :

. Sur un échantillon de 903,9 mg de KHS₂O₇, soit 4,18 x 10⁻³ moles, introduit à la thermobalance, nous avons :

Perte enregistrée	376 mg
Perte déduite par pesée du résidu	378,6 mg
Perte théorique 4,18 x 89 = 372 mg	

Analyse du résidu soit : 2,06 x 10⁻³ moles de K₂S₂O₇

S x 10 ³ moles		H ⁺ x 10 ³ moles	
trouv.	théor.	trouv.	théor.
3,95	4,12	4,08	4,12

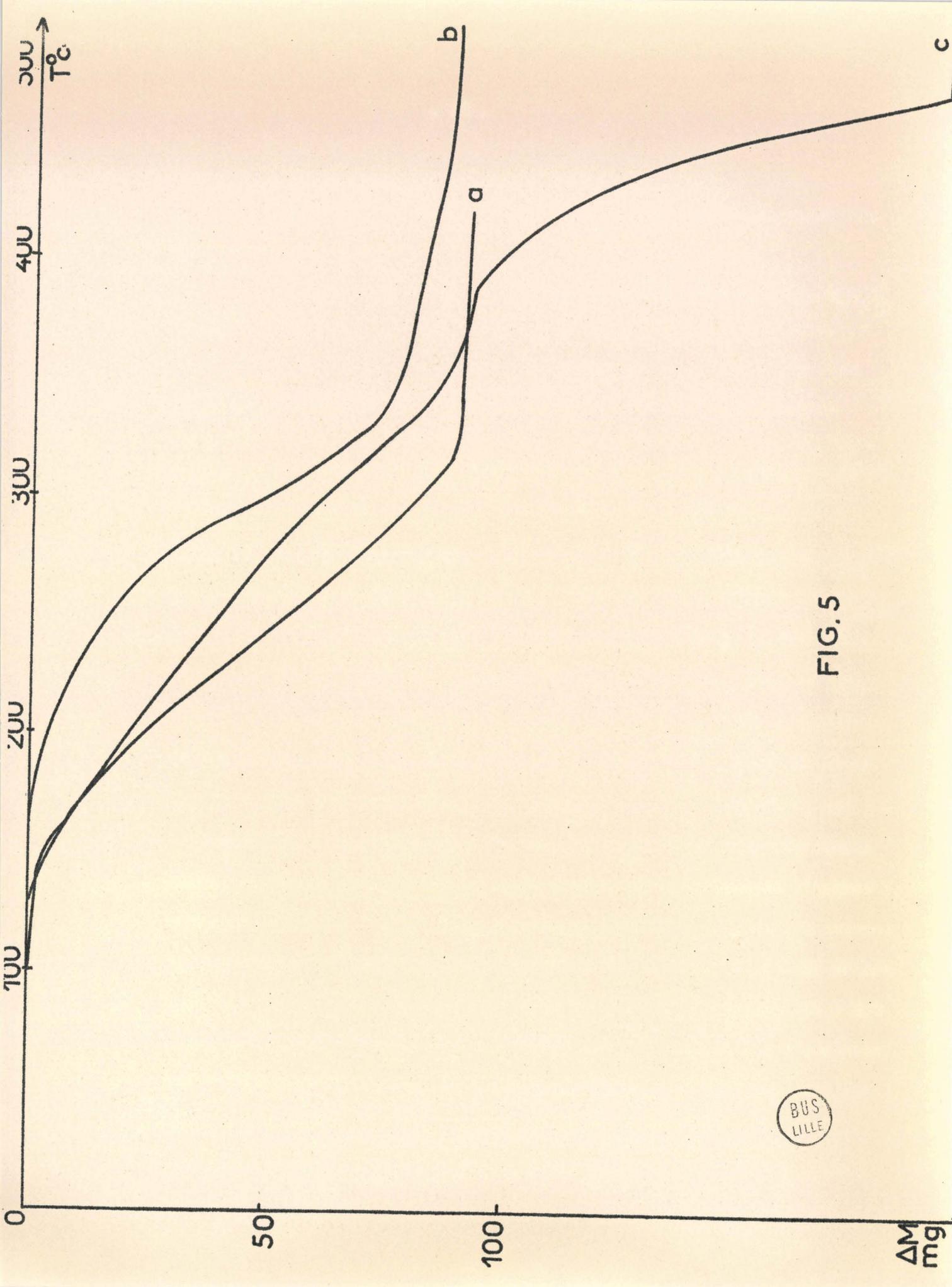


FIG. 5



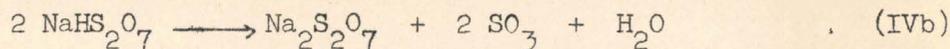
ΔM
mg

Le déficit en soufre s'explique par une légère décomposition de disulfate en sulfate.

Le spectre X de ce produit est superposable à celui de $K_2S_2O_7$ obtenu par pyrolyse de $KHSO_4$ (fig. 6a et b respectivement).

2. $NaHS_2O_7$

On observe le même phénomène, la décomposition débutant cette fois vers 170° (fig. 5b) et la réaction s'écrivant alors :

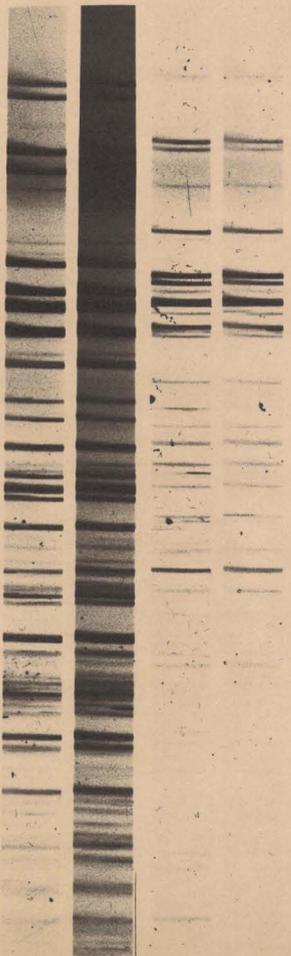


Le solide obtenu a été caractérisé par sa décomposition ultérieure en Na_2SO_4 et par son spectre R.X. qui s'identifie à celui de $Na_2S_2O_7$ (fig. 6c et d).

3. $NH_4HS_2O_7$

L'étape (IV) permet dans ce cas d'aboutir à $(NH_4)_2S_2O_7$ qui contrairement aux disulfates alcalins est peu connu et en tous cas semble difficile à obtenir à l'état pur. En effet, par chauffage de l'hydrogénosulfate d'ammonium on ne peut caractériser $(NH_4)_2S_2O_7$ sur le thermogramme quoique un brevet de 1887 ait préconiser une telle méthode de préparation (9). S'il a été identifié dans le ternaire $(NH_4)_2SO_4, SO_3, H_2O$ (10) (11), on le prépare soit par chauffage du perdisulfate d'ammonium (12) (13), soit par action de l'anhydride sulfurique sur $(NH_4)_2SO_4$ (14), (15).

FIG. 6



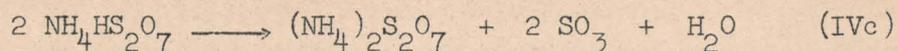
a. $K_2S_2O_7$: Décomposition thermique de KHS_2O_7

b. $K_2S_2O_7$

c. $NaHS_2O_7$: Décomposition thermique de $NaHS_2O_7$

d. $Na_2S_2O_7$

En régime dynamique à 150°/h, la décomposition de $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ débute vers 130°C, se ralentit vers 300°C, puis devient plus importante. Elle se termine vers 470°C sans laisser de résidu (fig.5c). La légère inflexion observée vers 300°C nous permettant d'envisager une étape intermédiaire dans la décomposition, nous avons effectué des essais en régime isotherme vers 250 - 260°C. On obtient alors un palier après 24 heures environ. A cette température le produit obtenu est liquide, mais après refroidissement on recristallise un produit blanc. La littérature nous donne comme point de fusion de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$, 251°C (16). Nous retrouvons approximativement cette valeur. De plus, la perte enregistrée correspond sensiblement à 89 mg par millimole de $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ et l'analogie constatée avec KHS_2O_7 et NaHS_2O_7 permet d'envisager la réaction :



D'autre part le dosage du solide résiduel correspond à $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ à mieux que 3 %.

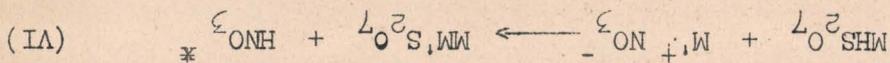
Masse en mg	S x 10 ³ moles		H ⁺ x 10 ³ moles		NH ₄ ⁺ x 10 ³ moles	
	trouv.	théor.	trouv.	théor.	trouv.	théor.
382,8	3,50	3,60	3,50	3,60	3,56	3,60

Enfin, le diffractogramme du produit obtenu (fig.15a) s'identifie à celui de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ obtenu par d'autres méthodes que nous examinons plus loin. Ce résultat est en contradiction avec (13) qui affirme obtenir $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ par décomposition thermique de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$.

B) . - ACTION DES NITRATES . -

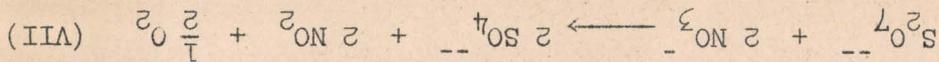
Compte tenu des résultats obtenus antérieurement au Laboratoire

(5) on pouvait s'attendre à une réaction de type (III) qui s'écrit ici :



suivie à température plus élevée de la réaction caractéristique des disul-

rates (17) :



a.) Action des nitrates avec KHS_{2O_7} :

Les premiers essais ont été faits par thermogravimétrie. En

fait, si l'on utilise un mélange dans les proportions $3NO_3$ pour $1KHS_{2O_7}$,

on obtient une courbe analogue à celle reproduite sur la figure 7. Dans

ce cas nous avons utilisé l'eutectique des nitrates de K et Na. La pre-

mière perte de poids s'amorce à 70°C. En opérant en régime dynamique, la

deuxième perte débute à un moment où la première n'est pas terminée. Nous

avons donc opéré en régime isotherme, à une température légèrement supé-

rieure à 100°C, jusqu'au moment où la courbe atteint un palier (1 heure

environ). La perte correspond alors, à la précision de l'enregistrement

près, à 63 ± 1 mg par millimole de KHS_{2O_7} , masse correspondant à 10^{-3}

HNO_3 . Ensuite le programme est remis en marche et la deuxième perte ter-

minée vers 250°C est de 108 ± 2 mg par millimole de KHS_{2O_7} , ce qui corres-

pond à $10^{-3} N_{2O_5}$.

* La notation $MM'S_{2O_7}$ ne constitue pas une prise de position quant à la

constitution de ce disulfate, qui peut aussi bien être un mélange

$1/2 M'S_{2O_7} + 1/2 M'S_{2O_7}$. Nous réservons une telle identification

pour plus tard.

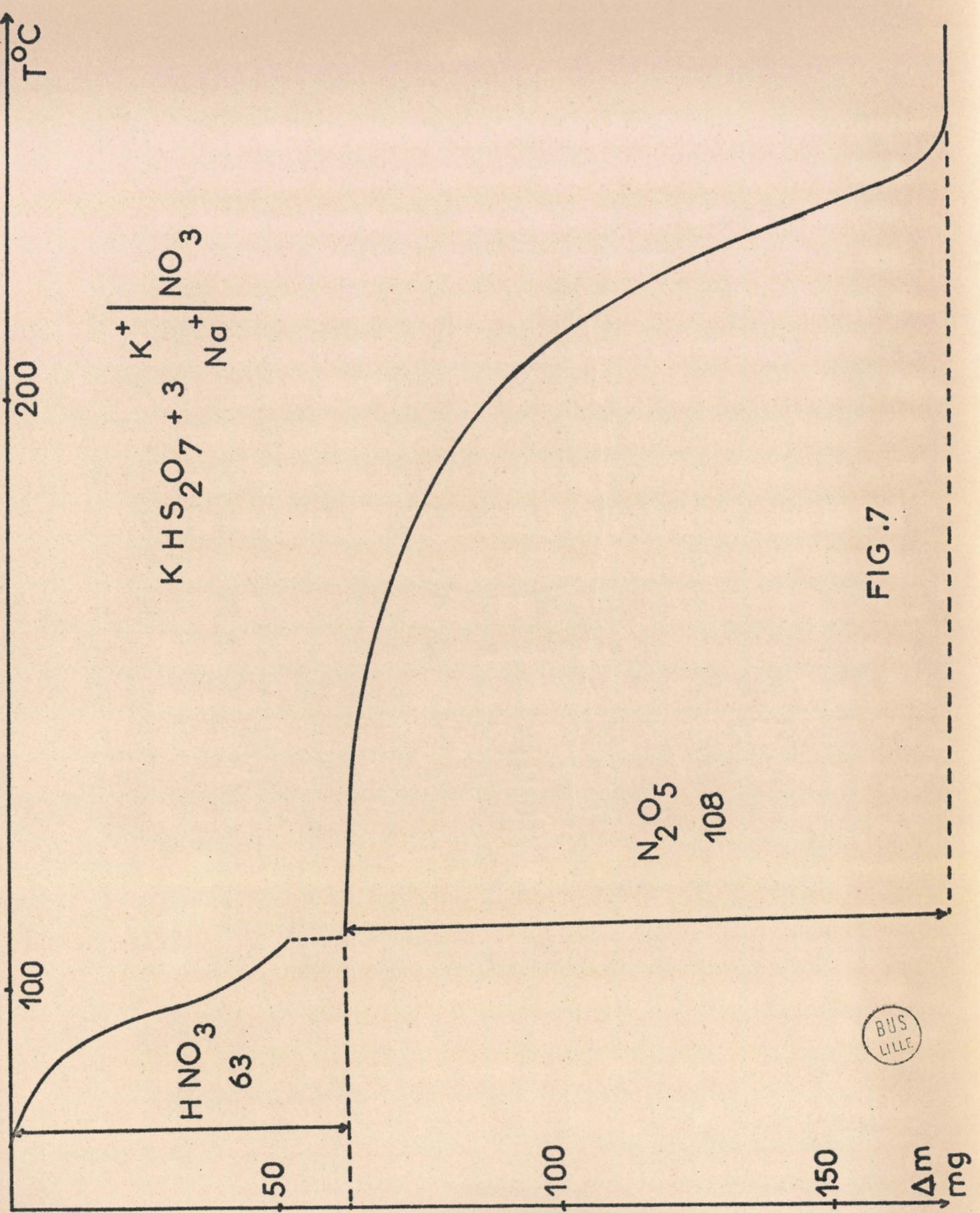


FIG. 7



Afin de pouvoir identifier plus facilement la nature du solide au premier palier, nous avons utilisé un mélange mole à mole de KHS_2O_7 et KNO_3 en le soumettant à une décomposition isotherme à 110°C . Comme il s'agit dans ce cas d'une réaction solide-solide sans excès de nitrate, il est nécessaire d'homogénéiser le mélange à plusieurs reprises. Dans ce cas la perte correspond à la théorie. Le diffractogramme du résidu obtenu (fig.8a) est pourtant différent de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ obtenu par chauffage de KHSO_4 en régime isotherme à 350°C (fig.8b). Nous avons alors envisagé la possibilité d'avoir deux variétés cristallographiques de disulfate de potassium. Cette hypothèse s'est avérée plausible du fait que si l'on chauffe à 350°C le résidu obtenu par l'action de KNO_3 , il n'y a aucune variation de poids. Dans ce cas, le spectre R.X. (fig.8c) s'identifie sans ambiguïté à $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (fig.8b).

Si l'on fait réagir le nitrate de potassium sur KHS_2O_7 à 80°C dans un tube à verre fritté, sous courant d'azote sec, on observe une condensation de gouttelettes jaunes dans les parties froides du réacteur. Sous pression réduite, on élimine un produit liquide à température ordinaire, caractérisé comme étant HNO_3 faiblement décomposé.

b.) ----- N_2O_4 -----

Etant donné la réaction précédente, on pouvait imaginer que N_2O_4 considéré généralement comme un nitrate de nitrosyle, donnerait lieu à la transformation :

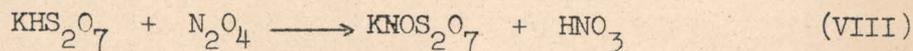
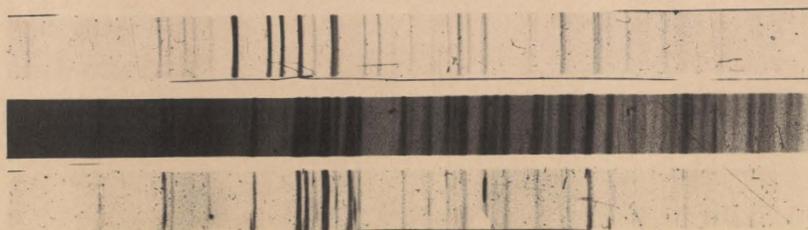


FIG. 8



- a. $K_2S_2O_7$: Réaction $KHS_2O_7 + KNO_3$
- b. $K_2S_2O_7$
- c. $K_2S_2O_7$: Réaction $KHS_2O_7 + KNO_3$ après recuit à 350° .



Le dioxyde d'azote sec, gazeux, dilué par de l'azote, traverse une couche d'hydrogénodisulfate de potassium déposé sur un verre fritté soudé dans un réacteur tubulaire (fig.9) , qui peut être isolé de la ligne de gaz par deux robinets à vide ; on suit par pesée l'avancement de la réaction.

Dans certains expériences un dispositif comportant un bouchon en téflon traversé par un agitateur à frottement dur, permet d'agiter et éventuellement de broyer le solide sur la fritte sous courant de gaz, sans perte de solide. (fig. 9a).

Un piège, placé immédiatement après le réacteur, permet de recueillir éventuellement la phase volatile. Des colonnes à P_2O_5 à l'entrée et à la sortie protègent de l'humidité atmosphérique. Le dioxyde d'azote est maintenu vers $-10^{\circ}C$ et il est entraîné par de l'azote sec. Dans ces conditions l'effet thermique est imperceptible. La réaction est néanmoins rapide ; en effet, au début au moins, le dioxyde est absorbé en totalité par KHS_2O_7 : l'atmosphère est totalement incolore au-dessus du solide. On remarque également assez rapidement, la formation de fines gouttelettes jaunâtres. Les pesées successives ne sont faites qu'après passage d'un courant d'azote sec à $40^{\circ}C$, pendant au moins une heure, ce qui élimine totalement le liquide.

La figure 10 montre la variation de poids en fonction du temps d'un échantillon de $7,2 \times 10^{-3}$ moles de KHS_2O_7 . L'augmentation correspond à mieux que 1 % au remplacement de 1 H par 1 NO conformément à (VIII).

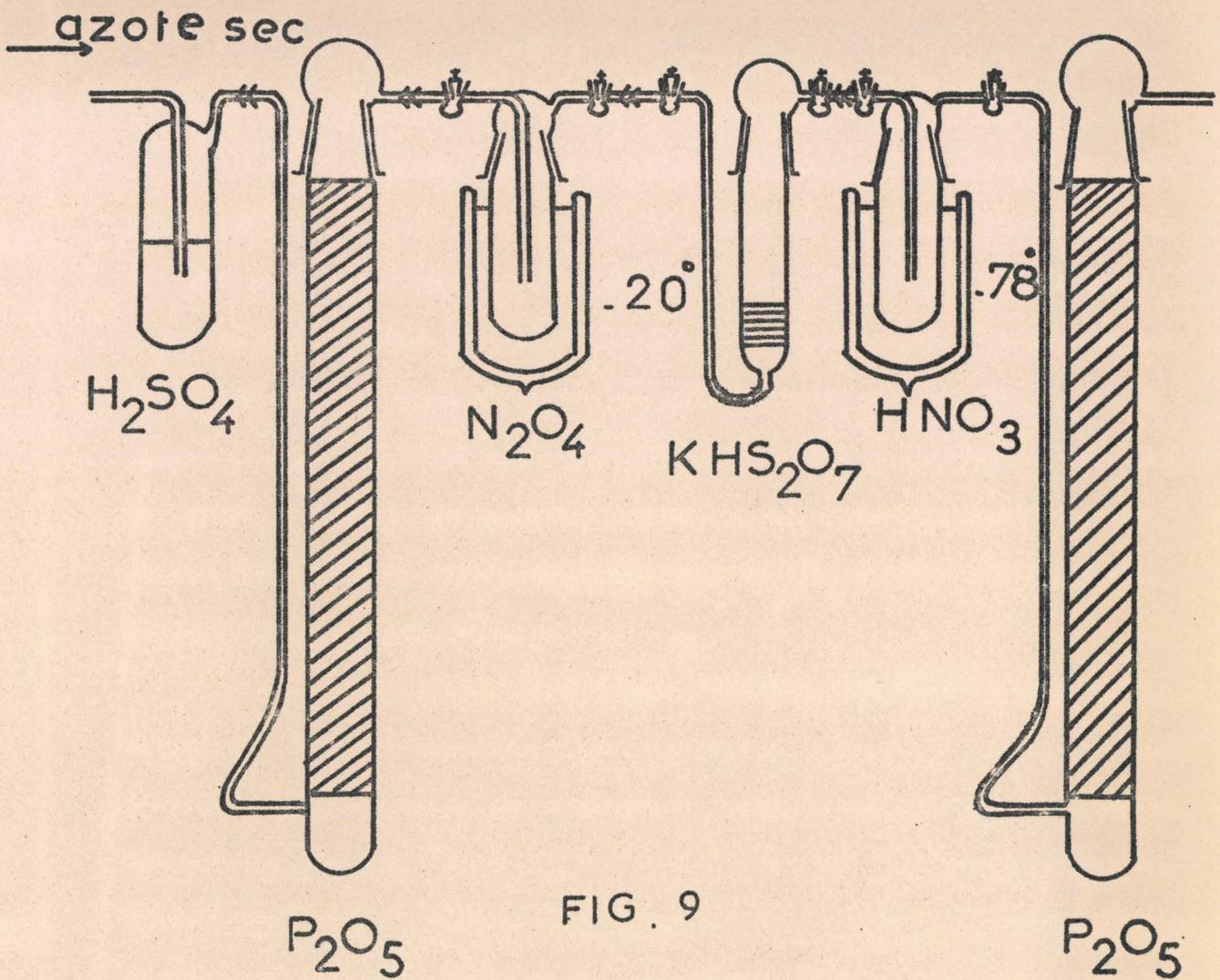


FIG. 9

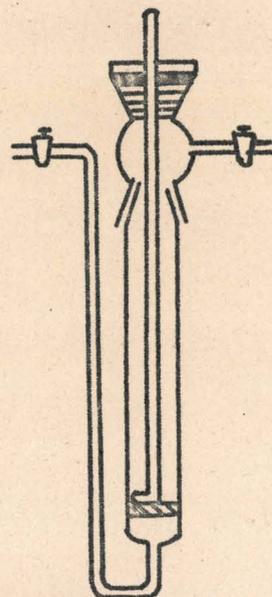
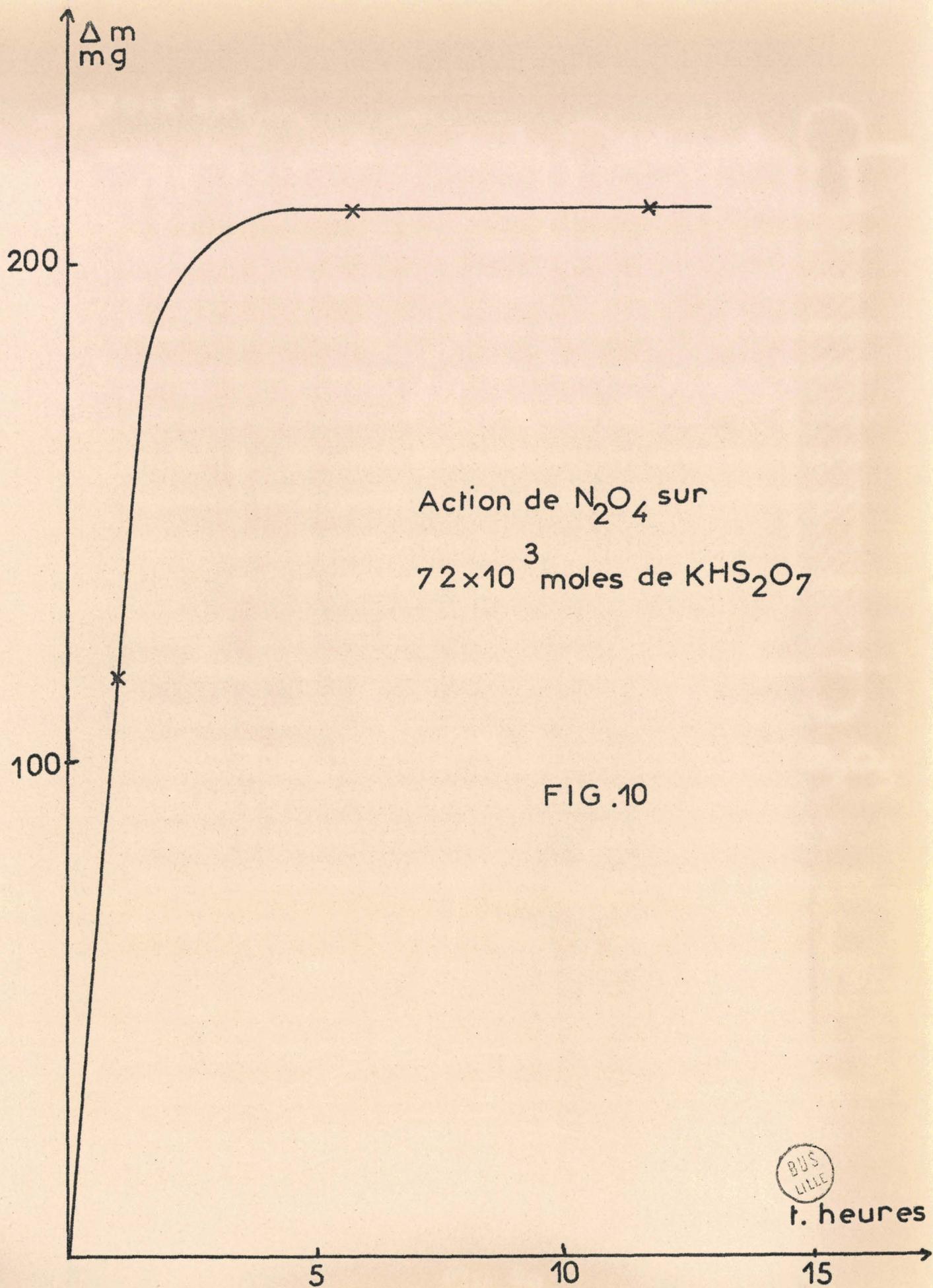


FIG. 9a

BUS
LILLE



Action de N_2O_4 sur
 72×10^3 moles de KHS_2O_7

FIG. 10



t. heures

Dans le piège de sortie, on condense la phase vapeur soit : l'acide nitrique et le dioxyde d'azote en excès. Un bilan pondéral exact est par conséquent impossible. Toutefois, si l'on prend soin d'écartier le piège avant la fin de réaction pour éviter au maximum N_2O_4 excédentaire, le dosage de l'azote total et de l'azote réducteur permet de déceler la présence d'acide nitrique. A cet effet, on ajoute à la fraction volatile condensée à $-196^\circ C$, de la soude concentrée par petites fractions. Dès que la réaction se manifeste par son effet thermique, on refroidit de façon à ne pas perdre de gaz.

Après neutralisation complète le dosage nous donne les résultats suivants :

Fraction volatile	N total $\times 10^3$	N réd. $\times 10^3$	HNO_3 $\times 10^3$	N_2O_4 $\times 10^3$	Bilan Pondéral
331,2 mg	6,21	1,69	2,83	1,69	333,7 mg

Par ailleurs, le dosage du solide résiduel correspond à $KNOS_{2,7}$ ainsi que le montrent les résultats ci-dessous :

Masse en mg	$S \times 10^3$ moles		$N \times 10^3$ moles		$N \text{ réd} \times 10^3$ moles		$H^+ \times 10^3$ moles		$K^+ \times 10^3$ moles		Bilan
	trouv.	théor.	trouv.	théor.	trouv.	théor.	trouv.	théor.	trouv.	théor.	
1000	7,98	8,16	4,02	4,08	3,82*	4,08	16,1	16,32	4,00	4,08	980
1000	8,05	8,16	4,02	4,08	3,85*	4,08	16,1	16,32	4,02	4,08	985

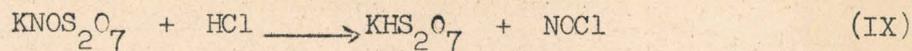
* Le défaut en azote réducteur est dû à la méthode de dosage qui donne souvent un résultat par défaut.

Il restait à vérifier que le solide obtenu était bien un composé défini et non un mélange de même composition soit $\frac{1}{2} (\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7 + \frac{1}{2} \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. En effet, KNOS_2O_7 n'a jamais été signalé à notre connaissance. Il convenait donc d'apporter les preuves de son existence comme composé défini. Les points essentiels de cette argumentation ont été développés dans une note (18).

Un premier argument en faveur d'un composé défini est le diffractogramme obtenu qui se distingue à la fois de $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ et de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (fig.11b, a, c, respectivement).

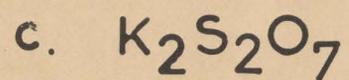
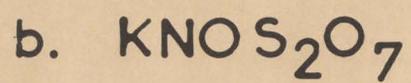
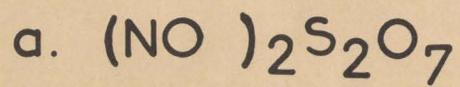
Un autre argument en faveur de KNOS_2O_7 est apporté par l'action du chlorure d'hydrogène anhydre.

A cet effet, on fait réagir HCl sec, obtenu à partir de NaCl + acides phosphoriques, sur le solide obtenu selon (VIII) déposé sur un verre fritté soudé à un réacteur tubulaire. Celui-ci est suivi d'un piège et des protections classiques, contre l'humidité atmosphérique. On constate que la prise d'essai subit une perte de poids assez rapide qui, à la fin, correspond approximativement à 29 mg par millimole de KNOS_2O_7 soit au remplacement de NO par H suivant :



NOCl est caractérisé par spectroscopie infrarouge et le dosage du résidu montre qu'il s'agit de KHS_2O_7 avec des traces d'azote. Par ailleurs, le thermogramme présente les mêmes caractéristiques que celui de KHS_2O_7 et le spectre R.X. est identique à ce dernier.

FIG. 11



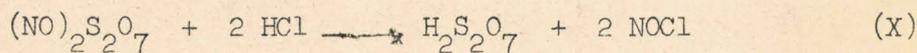
Voici un exemple de dosage :

Masse en mg	Trouvé		Calculé		Bilan
	S x 10 ³ moles	N x 10 ³ moles	H ⁺ x 10 ³ moles	H ⁺ x 10 ³ moles	
1 000	9,08	0,25	13,87	13,7	989,3

Bilan acidité et bilan pondéral sont faits, en admettant que l'azote résiduel est dû à KNOS_2O_7 restant, ce qui correspond à 5,5 % en moles non transformées. Ils coïncident dans ce cas à 1 % près avec la théorie.

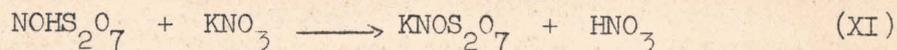
Si analytiquement, on pouvait attendre un résultat analogue en faisant réagir HCl sur le mélange stoechiométrique $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et que l'action de HCl sur un tel mélange synthétique libre effectivement NOCl, le solide jaunit rapidement dans ce cas et devient très vite pâteux puis partiellement liquide.

Ayant vérifié préalablement que $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ne réagissait pas dans ces conditions avec HCl on ne peut guère imaginer ici que la réaction :

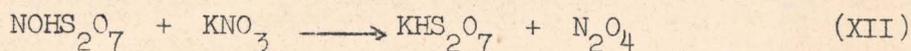


c'est-à-dire un processus qui met en évidence l'existence préalable dans les conditions présentes, d'un mélange.

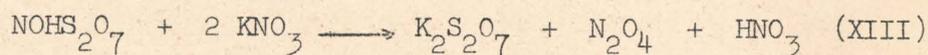
Un autre essai a été fait en vue d'obtenir KNOS_2O_7 . Il s'agit de la réaction de l'hydrogénodisulfate de nitrosyle sur le nitrate de potassium. D'autres travaux effectués au Laboratoire (5) nous ayant montré que les nitrates réagissaient facilement avec les H acide, nous espérons obtenir du moins partiellement :



Après mélange stoechiométrique les réactifs sont portés à 40°C pendant 24 heures sous un courant d'azote sec qui entraîne la phase volatile piégée à -78°. Celle-ci contient certainement HNO₃, mais aussi N₂O₄, ce qui laisse supposer une réaction parasite de type :



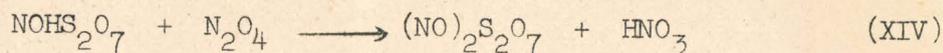
ou



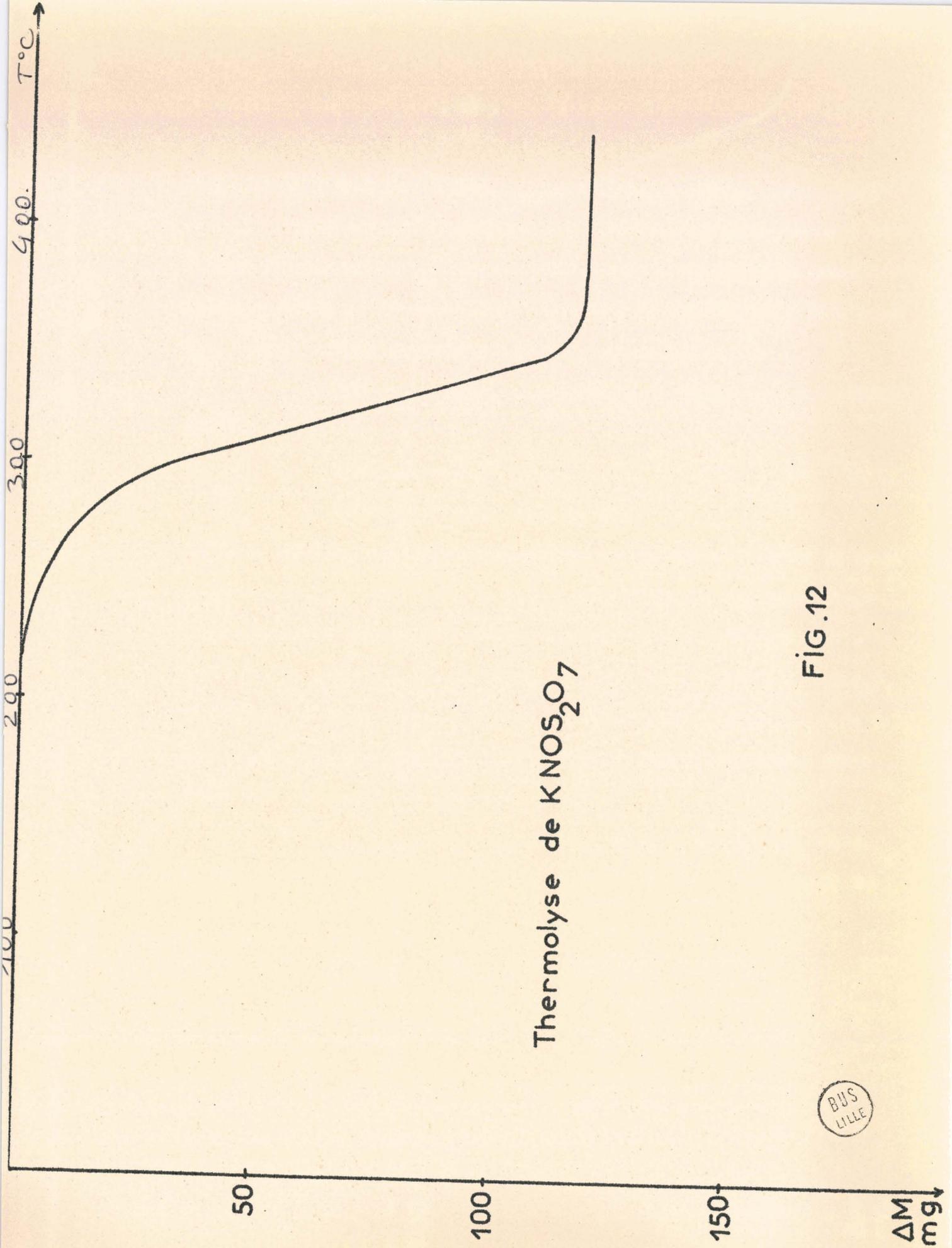
(superposition de (XI) et (XVI))

En fait, le diffractogramme du solide résiduel permet de caractériser NOHS₂O₇ et une forme de K₂S₂O₇ identifiée par ailleurs (fig.8a). Ceci justifie l'intervention de la réaction (XIII). Le dosage peut s'interpréter en admettant que le solide est constitué de KNO₃.S₂O₇, K₂S₂O₇ et NOHS₂O₇ en excès dans les rapports moléculaires voisins de 1/0,3- 0,3. Le fait que les deux derniers chiffres soient approximativement égaux s'explique facilement en admettant (XIII).

Si l'on fait passer le dioxyde d'azote à 40°C sur le résidu solide, on constate une augmentation de poids et une libération de HNO₃ qui s'interprète alors (5) par la réaction :



Enfin une autre méthode permet d'aboutir à KNOS₂O₇. Il s'agit de l'action du chlorosulfate de nitrosyle sur le sulfate acide de potassium (19). A ce jour, nous n'avons étudié KNOS₂O₇ que superficiellement. Sa décomposition thermique sous régime dynamique à 150°/h débute aux



Thermolyse de KNO_3

FIG.12



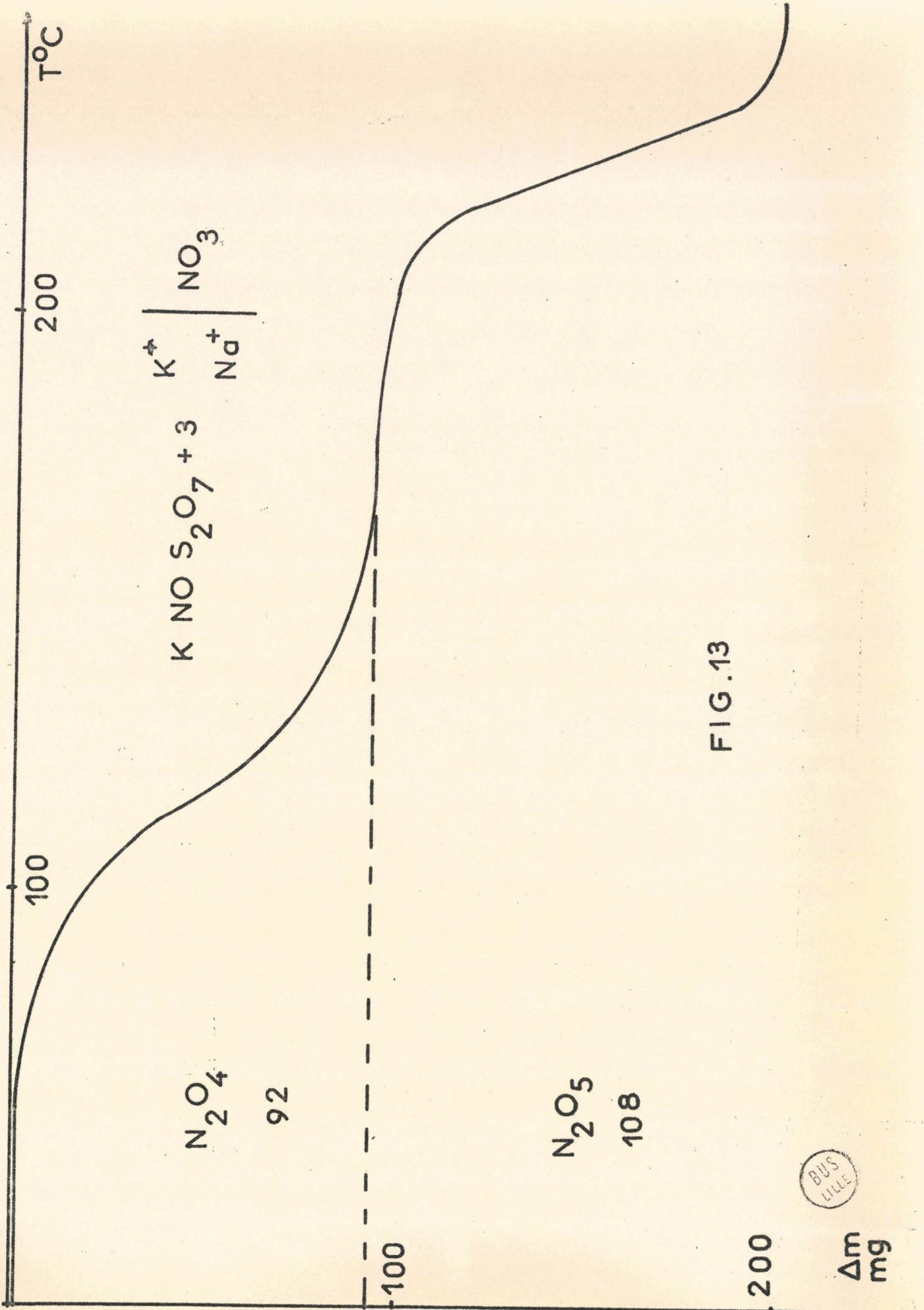


FIG. 13

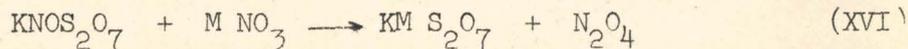


Δm
mg

alentours de 200°. La courbe (fig.12) ne présente aucun signe permettant d'imaginer une étape intermédiaire et la perte de poids correspond sensiblement à $\frac{1}{2} (\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$. Le résidu obtenu s'identifie sans ambiguïté au disulfate de potassium, ce qui nous donne la réaction :



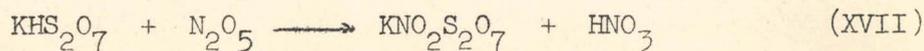
L'action des nitrates, caractéristique des disulfates, libère dans un premier temps entre 60 et 170° 1 mole de N_2O_4 par mole de KNOS_2O_7 (fig.13) suivant :



suiwi à température plus élevée de (VII).

c.) Action de N_2O_5 :

L'anhydride nitrique étant considéré comme un nitrate de nitryle, il était logique d'examiner ensuite son comportement en présence de KHS_2O_7 . On pouvait s'attendre en effet à la réaction :

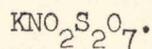


Nous avons d'abord conduit la réaction dans les mêmes conditions opératoires que (VIII) (fig.9).

On fait donc passer N_2O_5 gaz, préparé suivant (20), dilué par de l'azote sec sur KHS_2O_7 . La réaction se fait à température ordinaire. Comme précédemment on constate la formation de fines gouttelettes d'acide nitrique que l'on élimine avant chaque pesée par passage d'azote sec, le réacteur étant maintenu à 40°C. En fin de réaction, l'augmentation

de poids est très voisine de 45 mg par millimole de KHS_2O_7 , c'est-à-dire correspond au remplacement de H par NO_2 suivant (XVII).

Le dosage du solide résiduel correspond sensiblement à

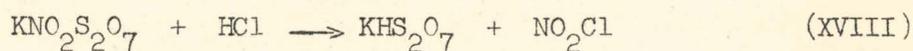


Masse en mg	S x 10 ³ moles	N x 10 ³ moles	N red. x 10 ³ moles	H ⁺ x 10 ³ moles	K ⁺ x 10 ³ moles	Bilan d'après S _{VI}
	théor. 7,66	Théor. 3,83	Théor. 0	Théor. 15,32	Théor. 3,83	théor. 1000
1000	trouv. { 7,73	trouv. { 3,74	trouv. { 0	trouv. { 15,10	trouv. { 3,79	trouv. { 1007,5
1000						

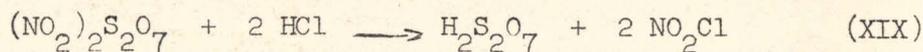
Comme dans le cas précédent avec KNOS_2O_7 , il restait à vérifier que le solide obtenu était bien un composé défini et non un mélange de $(\text{NO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$ et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ en quantités stoechiométriques.

Nous avons procédé exactement de la même manière que précédemment : tout d'abord le spectre R.X. du solide obtenu par (XVII) se différencie à la fois de $(\text{NO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$ et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Par ailleurs, nous avons fait passer HCl gaz, à température ordinaire, sur le composé obtenu. On remarque rapidement un dégagement de NO_2Cl que l'on caractérise aisément par spectroscopie infrarouge après avoir éliminé HCl en excès par distillation sous pression réduite à -100° . De plus, le spectre R.X. du solide résiduel coïncide avec celui de KHS_2O_7 , ce qui permet de conclure à la réaction :



Par contre, dans le cas d'un mélange $K_2S_2O_7$ ne réagissant pas avec HCl, on ne peut guère imaginer que la réaction :



$KNO_2S_2O_7$ est un produit cristallisé blanc, très pulvérulent, très hygroscopique, et fumant à l'air humide.

Dans le but de rendre la réaction plus commode, nous avons essayé de la réaliser en utilisant un solvant de N_2O_5 : le nitrométhane.

Dans ce cas nous utilisons un appareillage analogue à celui représenté figure 2, ce qui permet une agitation magnétique. Pour éviter une sublimation trop rapide de N_2O_5 nous travaillons à 0° . Après 12 heures de contact, on filtre et on lave une ou deux fois avec le solvant.

Les dernières traces de ce dernier sont éliminées par passage d'un courant d'azote sec pendant 24 heures, le réacteur étant maintenu à $35^\circ C$. Son spectre R.X. s'identifie avec celui obtenu précédemment.

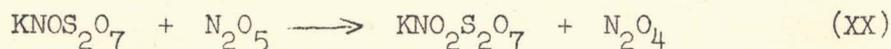
Voici un exemple de dosage :

Masse en mg	$S \times 10^3$ moles		$H^+ \times 10^3$ moles		$N \times 10^3$ moles		Bilan pondéral d'après S_{VI}
	Trouv.	Théor.	Trouv.	Théor.	Trouv.	Théor.	
1000	7,56	7,66	14,90	15,32	3,70	3,83	986,6

Il convient de signaler que l'acidité et l'azote sont nettement en défaut dans cette préparation alors qu'en l'absence de solvant les dosages concordent beaucoup mieux avec la théorie. Il est probable qu'il se produise une réaction parasite avec le solvant, qui est responsable du déficit d'acidité, d'autant plus que HSO_3Cl par exemple réagit à la

longue avec le nitrométhane, pour donner un dépôt solide contenant S_{VI} . Cette constatation rend très aléatoire ce mode de préparation qui par ailleurs se prêtait mieux à l'obtention de grosses quantités.

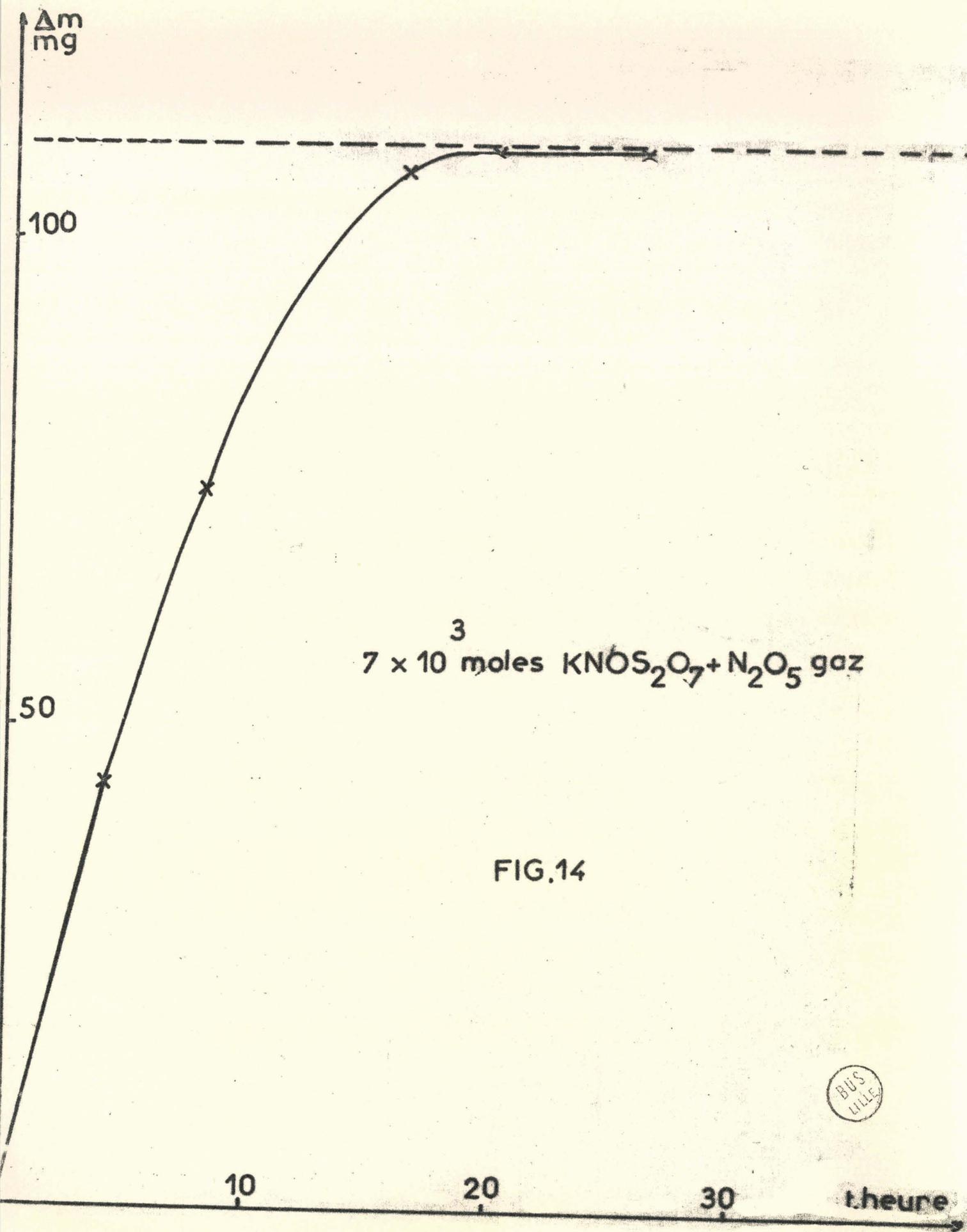
Un autre essai en vue d'obtenir $KNO_2S_2O_7$ a été effectué. Il s'agit de l'action de N_2O_5 sur le disulfate de potassium et de nitrosyle. En effet, on pouvait s'attendre à :



L'appareillage, devenu classique dans ces réactions solide-gaz, est identique à celui de la figure 9. N_2O_5 employé ici doit être rigoureusement exempt de N_2O_4 dont la caractérisation dans les gaz de sortie peut alors être considéré comme preuve de (XX). Pour cela on le purifie 2 fois en l'entraînant sous courant d'ozone.

Comme précédemment, on fait passer N_2O_5 gaz, à température ordinaire sur le solide déposé sur fritte. On remarque immédiatement la formation de dioxyde d'azote. En effet la phase gaz incolore ayant traversée du solide est très nettement colorée à la sortie.

Le réacteur est suivi d'un piège à $-78^\circ C$ qui condense N_2O_4 formé, mais aussi N_2O_5 excédentaire. Si l'on prend soin d'écartier ce piège avant la fin de la réaction, c'est-à-dire avant que l'excès de N_2O_5 ne soit trop important, on caractérise aisément N_2O_4 par spectroscopie infrarouge. L'augmentation de poids correspond sensiblement en fin de réaction à 16 mg par millimole de $KNOS_2O_7$, c'est-à-dire au remplacement de NO par NO_2 conformément à (XX) comme le montre la figure 14 représentant la fixation de poids en fonction du temps pour un échantillon



7×10^3 moles $\text{KNOS}_2\text{O}_7 + \text{N}_2\text{O}_5$ gaz

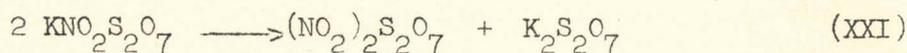
FIG.14



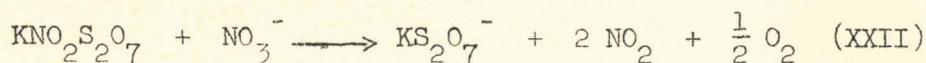
de 7×10^{-3} moles de KNOS_2O_7 . D'autre part le diffractogramme s'identifie à celui obtenu précédemment ; le dosage du solide résiduel s'interprète bien avec la formation de $\text{KNO}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Mass en mg	S x 10 ³ moles	N x 10 ³ moles	N red x 10 ³ moles	H ⁺ x 10 ³ moles	K ⁺ x 10 ³ moles	Bilan d'après S _{VI}
	théor. 7,66	théor. 3,83	théor. 0	théor. 15,32	théor. 3,83	théor. 1000
1 000	trouv. { 7,65 7,75 7,62	trouv. { 3,71 3,79 3,69	trouv. { 0 0 0	trouv. { 15,42 15,05 15,42	trouv. { 3,86 3,92 non dosé	trouv. { 998,3 1011,3 994,5
1 000						
1 000						

$\text{KNO}_2\text{S}_2\text{O}_7$ n'a jamais été signalé. Nous en avons simplement indiqué la préparation (21) et il n'a pas encore été étudié en détail. Il est thermiquement stable jusque vers 100°. Sa décomposition thermique sous régime dynamique (150°/h) conduit au disulfate de potassium et peut s'interpréter par la réaction globale :



Par réaction avec les nitrates, on libère dans un premier temps une mole de N_2O_5 suivant :



suit dans un deuxième temps à température plus élevée de (VII).

Signalons enfin, que ce produit a été confié aux soins de Monsieur le Professeur Gerding (Anorganisch - Chemisch. Laboratorium der Universiteit Amsterdam) afin d'en étudier la structure au moyen de la spectroscopie Raman et Infrarouge. Les premières investigations ont

montré l'existence des raies caractéristiques de NO_2^+ et $\text{S}_2\text{O}_7^{=}$.

2). NaHS₂O₇

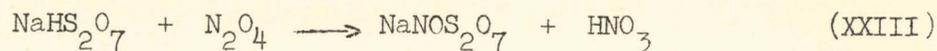
a. M⁺ NO₃⁻

Aucune différence n'est à signaler par rapport à KHS_2O_7 , la réaction se faisant suivant (VI) puis (VII) .

b. Action de N₂O₄ :

Les résultats obtenus avec KHS_2O_7 nous ont incité à employer la même méthode en vue d'obtenir NaNOS_2O_7 . Nous allons voir que cette généralisation, qui paraissait à priori facile, n'a pas donné entièrement satisfaction. Nous donnons néanmoins ici les résultats partiels acquis jusqu'à présent.

Ici encore nous avons utilisé l'appareillage classique (fig.9). Le dioxyde d'azote sec, dilué par de l'azote, traverse NaHS_2O_7 déposé sur fritte. On remarque encore que la totalité du gaz est absorbée en début de réaction et qu'il apparaît de fines gouttelettes jaunâtres caractéristiques de HNO_3 . Après élimination de ce dernier par passage d'un courant d'azote sec à 40° , on constate que l'augmentation de poids correspond approximativement à 29 mg par millimole de NaHS_2O_7 c'est-à-dire, au remplacement de H par NO suivant :



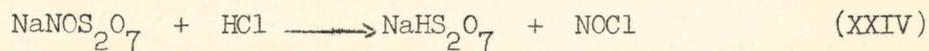
Le dosage du solide résiduel donne les résultats suivants :

Masse en mg	S x 10 ³ moles		H ⁺ x 10 ³ moles		N x 10 ³ moles		H ⁺ x 10 ³ moles	N x 10 ³ moles
	trouv.	théor.	trouv.	théor.	trouv.	théor.	calculé	
1 000	8,70	8,72	17,0	17,44	4,20	4,36	17,23	4,24
1 000	8,73	8,72	17,17	17,44	4,23	4,36		

Le défaut en acidité et en azote par rapport au soufre, s'explique du fait que lors de la préparation de NaHS₂O₇ il reste un peu d'hydrogénosulfate non transformé. Si l'on en tient compte les résultats coïncident à 1 % près avec la théorie (Les deux dernières colonnes correspondent à ces calculs).

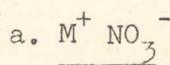
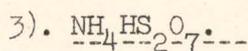
Le spectre R.X. du solide obtenu se différencie de celui de Na₂S₂O₇ et (NO)₂S₂O₇.

Poursuivant l'analogie avec KNOS₂O₇ nous avons essayé l'action de HCl anhydre, espérant réobtenir NaHS₂O₇ suivant :

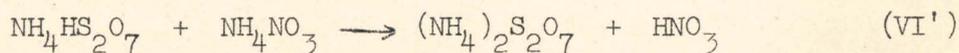


En fait, si l'on réalise une telle expérience, il se produit une liquéfaction partielle et, après filtration, il reste Na₂S₂O₇ tout comme si l'on utilisait comme phase solide initiale un mélange stoechiométrique de (NO)₂S₂O₇ et Na₂S₂O₇. La preuve chimique que nous avons apportée pour l'existence de KNOS₂O₇ n'est donc plus valable. Cependant nous ne pouvons affirmer réciproquement que NaNOS₂O₇ obtenu est un mélange.

Des essais de réactions menés parallèlement avec le mélange et le "composé défini" obtenu au laboratoire par d'autres chercheurs n'ont pas encore permis à ce jour de lever cette indétermination.



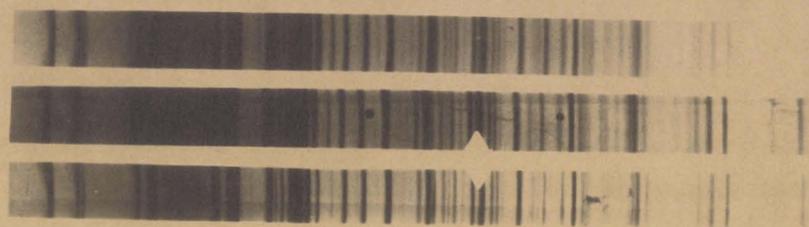
Là encore, par analogie avec les autres hydrogénodisulfates, on peut s'attendre à une réaction de type (VI). Nous nous sommes principalement intéressés au cas du nitrate d'ammonium, espérant obtenir le disulfate d'ammonium (déjà signalé dans IVc) suivant :



Les essais ont été conduits par thermogravimétrie. En fait, si l'on réalise un mélange équimoléculaire de $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ et de NH_4NO_3 , on constate une perte de poids qui en régime dynamique n'est pas terminée lorsque l'on atteint la température de début de décomposition de $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ (130°C). Nous avons donc bloqué le four à une température légèrement supérieure à 100° , jusqu'au moment où la courbe atteint un palier. Là encore, puisqu'il s'agit d'une réaction mole à mole entre solides, il est nécessaire de broyer à plusieurs reprises le mélange. En fin de réaction, la perte enregistrée correspond aux erreurs près à 63 mg par millimole de $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$, ce qui correspond pondéralement à 1 HNO_3 .

Le diffractogramme du résidu s'identifie à celui déjà obtenu suivant (IVc) (fig.15 b et a respectivement).

FIG.15



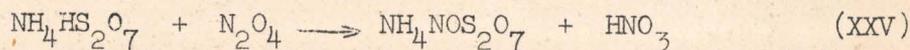
a. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$: Décomposition thermique de $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ en régime isotherme à 250° .

b. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$: Réaction $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7 + \text{NH}_4\text{NO}_3$

c. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$: Réaction $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7 + \text{NH}_4\text{Cl}$

b. Action de N_2O_4 :

Poursuivant le parallèle avec KHS_2O_7 , nous avons fait réagir N_2O_4 , espérant obtenir le disulfate d'ammonium et de nitrosyle suivant :



L'appareillage est toujours le même (fig.9).

Là encore, on constate qu'en début de réaction, le dioxyde est absorbé en totalité par $NH_4HS_2O_7$ et qu'il apparaît de fines gouttelettes dues à la formation de HNO_3 . Il est à noter néanmoins que la réaction n'est pas totale dans ces conditions. Nous avons alors porté continuellement le réacteur à $40^\circ C$, HNO_3 s'éliminant au fur et à mesure de sa formation. Même dans ce cas la fixation n'est pas totale. Le produit obtenu a été ensuite soumis à l'action de NO_2 liquide à sa température d'ébullition (système à reflux). La suspension est brassée constamment par agitation magnétique. Après filtration, on recueille un solide blanc, pulvérulent, peu hygroscopique par rapport au produit de départ.

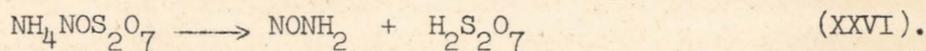
Voici un exemple de dosage :

Masse en mg	S x 10^3 moles	H ⁺ x 10^3 moles	N x 10^3 moles	NH ₄ ⁺ x 10^3 moles	S/N	bilan d'après S. VI
	théor. 8,92	théor. 17,84	théor. 8,92	théor. 4,46		
1 000	trouv. 8,70	trouv. 17,12	trouv. 8,71	trouv. 4,40	0,998	0,975

Depuis, il a été préparé au laboratoire par deux autres méthodes inédites. $NH_4NOS_2O_7$ n'a jamais été signalé; Il a un spectre X caractéristique reproductible.

Sous l'action de HCl il se comporte de la même manière que NaNOS_2O_7 . Nous ne pouvons donc là encore affirmer à ce jour l'existence d'un composé défini.

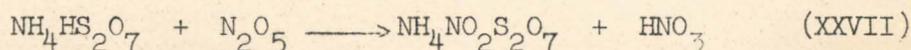
$\text{NH}_4\text{NOS}_2\text{O}_7$ est stable jusque vers 90° . Il déflagre à 100° et la perte enregistrée correspond sensiblement à 1 NONH_2 par mole de $\text{NH}_4\text{NOS}_2\text{O}_7$, ce qui permet d'envisager une décomposition suivant :



Cette hypothèse n'est pas encore vérifiée avec certitude. Elle sera reprise ultérieurement en même temps que les autres propriétés.

c). Action de N_2O_5

Nous avons amorcé l'étude de cette réaction qui devrait nous conduire à $\text{NH}_4\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_7$ suivant :



Les premiers essais ont été conduits directement en utilisant le nitrométhane, solvant de N_2O_5 . L'appareillage identique à celui de la figure 2, utilise une fritte à fond plat permettant l'agitation magnétique. La température est maintenue entre -10° et -15°C .

Dans ces conditions la réaction n'est pas totale, même en laissant les produits en contact pendant 24 heures. Cependant, le dosage s'interprète bien si l'on considère qu'il s'est formé effectivement $\text{NH}_4\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et qu'il reste $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ n'ayant pas réagi. Voici un exemple

de dosage du produit obtenu :

Masse en mg	S x 10 ³ moles	H ⁺ x 10 ³ moles	NH ₄ ⁺ x 10 ³ moles	N total x 10 ³ moles
532,3	4,55	8,52	2,34	4,87

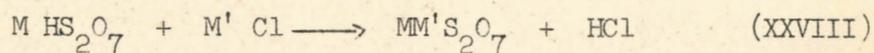
soit :

NH ₄ NO ₂ S ₂ O ₇ x 10 ³ moles	NH ₄ HS ₂ O ₇ x 10 ³ moles
1,69	0,58

ce qui représente environ 75 % de NH₄NO₂S₂O₇. Les essais faits à température ambiante ont à peine amélioré le rendement. D'autre part en travaillant sans solvant par broyage à la boîte à gants du mélange solide avec N₂O₅ en excès on ne dépasse pas 80 %.

C. - ACTION DES CHLORURES . -

Il s'agit toujours d'une réaction de type (III) qui s'écrit ici :



Notons que là encore cette réaction permet d'atteindre les disulfates bimétalliques dissymétriques. Nous n'envisageons pas dans ce travail cette possibilité pour des raisons déjà invoquées et nous considérons uniquement le cas M = M' où M' = NO ou NO₂.

1. - KHS_2O_7 . -

a) $\text{M}^+ \text{Cl}^-$:

Les essais ont été faits par thermogravimétrie. Si l'on réalise un mélange équimoléculaire de KHS_2O_7 et de KCl par exemple, on constate une perte de poids vers 60°C qui, sous régime dynamique, n'est pas terminée lorsque l'on atteint la température de début de décomposition de KHS_2O_7 . On réalise donc un régime isotherme vers 120°C . La perte observée correspond alors à 1 HCl par mole de KHS_2O_7 . Comme il y a un dégagement gazeux en (XXVIII) les broyages sont à peine nécessaires. Le diffractogramme du résidu s'identifie à celui de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

b) $\text{NO}^+ \text{Cl}^-$:

Comme (VIII) se fait sans difficulté avec le nitrate de nitrosyle, nous avons essayé de faire réagir le chlorure de nitrosyle, c'est-à-dire tenté la réaction inverse de (IX).

En faisant réagir NOCl gaz à température ambiante, sur KHS_2O_7 déposé sur une fritte, on constate qu'après 24 heures de passage du gaz, 20 % en moles seulement sont transformés en KNOS_2O_7 . Ce pourcentage augmente avec la température et la réaction devient quantitative par rapport à KHS_2O_7 en travaillant vers 60°C .

Nous avons également essayé l'action de NOCl liquide à sa température d'ébullition (système à reflux). Les dosages montrent qu'après 3 heures, 46 % de KHS_2O_7 sont transformés. Après 11 heures, ce pourcentage atteint 80 et après 49 heures, 93 %.

Le spectre R.X. obtenu dans ce dernier cas, coïncide avec celui de KNOS_2O_7 .

c). $\text{NO}_2^+ \text{Cl}^-$:

Nous espérons obtenir $\text{KNO}_2\text{S}_2\text{O}_7$ par la réaction inverse de (XVIII). Les essais effectués jusqu'à présent montrent que cette réaction, si elle est possible, ne se fait que très lentement et ne peut en aucun cas être quantitative, aussi bien avec NO_2Cl , gaz, que l'on ne peut faire réagir qu'à température ambiante, qu'avec NO_2Cl liquide, que nous avons fait réagir pendant 8 jours consécutifs.

2. - NaHS_2O_7 . -

Nous n'avons pour l'instant examiné que le cas des chlorures métalliques qui se comportent de la même manière qu'avec KHS_2O_7 suivant (XXVIII).

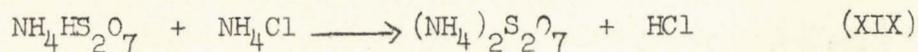
D'autre part, il est très vraisemblable que l'action de NOCl sur NaHS_2O_7 conduit au moins analytiquement à NaNOS_2O_7 (22).

3. - $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$. -

L'intérêt était ici accru du fait que l'action de NH_4Cl devait nous permettre d'atteindre à nouveau le disulfate d'ammonium. Là encore les premiers essais ont été faits par thermogravimétrie sous régime isotherme vers 110° .

On réalise un mélange équimoléculaire de $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ et NH_4Cl intimement broyé à la boîte à gants. On renouvelle cette opération plusieurs fois au cours de l'essai, pour aboutir après 12 heures environ

à un palier, la perte enregistrée correspondant alors à un départ de HCl suivant :



Le cliché R.X. du solide obtenu s'identifie à ceux du disulfate d'ammonium obtenus précédemment (fig.15c).

Nous avons refait la manipulation dans un tube d'Allihn, sous courant d'azote sec, suivi d'un piège refroidi à -100°C . Le degré d'avancement de la réaction est déterminé par pesées successives du réacteur. La réaction est terminée après 48 heures environ. On caractérise aisément HCl par spectroscopie I.R.

Voici un exemple de dosage du solide résiduel :

Masse en mg	S x 10 ³ moles	H ⁺ x 10 ³ moles	NH ₄ ⁺ x 10 ³ moles	Cl ⁻ x 10 ³ moles
1 000	9,16	9,23	9,53	0,34

soit :

NH ₄ Cl x 10 ³ moles	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₇ x 10 ³ moles	Bilan
0,34	4,6	993

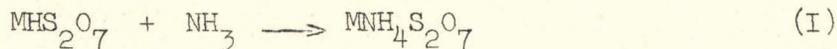
Le dosage s'interprète bien si l'on suppose que la réaction étant relativement longue, une partie de NH₄HS₂O₇ a pu se décomposer directement en (NH₄)₂S₂O₇ suivant (IVc) et échapper ainsi à l'action de NH₄Cl, ce qui explique la présence de 0,34 Cl⁻. Le bilan calculé ainsi coïncide alors à 1 % près avec la théorie.

Chapitre III

- . AMMONOLYSE DE MHS_2O_7 . -

A. - GENERALITES . -

Les premiers essais de fixation d'ammoniac gaz ont été effectués avec $NH_4HS_2O_7$ et KHS_2O_7 dans le but d'atteindre une réaction de type :

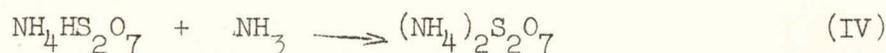


La littérature nous révèle que beaucoup de sels acides fixent NH_3 en solution aqueuse. On sait, d'autre part, que $KHSO_4$ solide fixe NH_3 gaz pour donner KNH_4SO_4 (23).

La réaction de MHS_2O_7 avec NH_3 , à température ordinaire, est très exothermique même si l'on opère avec l'ammoniac fortement dilué par un gaz inerte. En fin de réaction, l'augmentation de poids correspond approximativement à $3 NH_3$ pour 1 MHS_2O_7 , ce qui ne peut s'interpréter qu'en supposant une coupure de la chaîne S-O-S du disulfate suivant les schémas :

B. - AMMONOLYSE DE $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$. -

Nous espérons obtenir la réaction (I) qui s'écrit ici plus simplement :



Les divers essais successifs ont montré que les résultats obtenus varient avec le mode opératoire qui dépend essentiellement de deux facteurs : température et dilution de l'ammoniac par un gaz vecteur.

La température est limitée à -33°C ; l'expérience montre en effet, qu'il n'est pas possible de travailler en-dessous de cette température car malgré les très grandes dilutions, on ne peut éviter la liquéfaction partielle de NH_3 . Finalement les essais ont été conduits à -30°C avec un rapport de débit

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

L'hydrogénodisulfate d'ammonium est placé dans un réacteur du même type que celui représenté fig.9 ou 9a. Il est protégé à l'entrée par une colonne à sodium, à la sortie par une colonne à soude ou à potasse (fig.16). Un manchon à circulation d'alcool branché sur un cryostat permet une thermostatisation entre 20 et -80°C à $\pm 1^\circ$ près. Cet ensemble est relié à 3 tubulures disposés en Δ et portant chacune un robinet. Suivant leurs positions ces trois robinets permettent un passage de gaz pur, ou un mélange et éventuellement un retour d'azote sec sur l'installation de séchage de l'ammoniac.

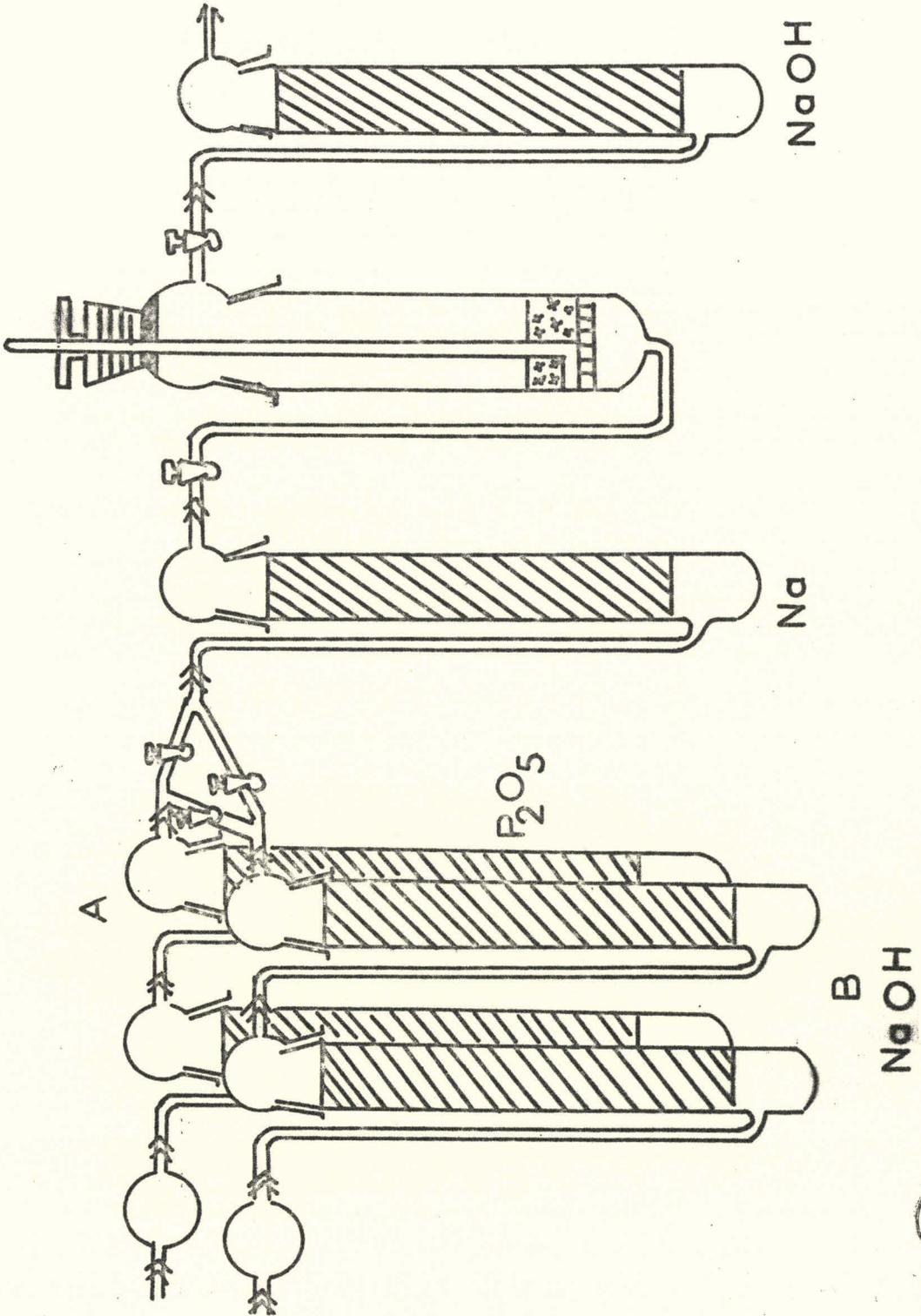
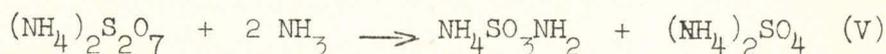


FIG.16



L'une des branches (A) sert à amener de l'azote séché par deux colonnes à P_2O_5 . L'autre (B) est reliée à une bouteille d'ammoniac par l'intermédiaire de deux colonnes à soude ou à potasse. Le degré d'avancement de la réaction est déterminé par pesées successives. La pesée a lieu après une purge de plusieurs heures à $30^\circ C$ par de l'azote sec, puis retour à l'ambiante.

Les premiers essais nous ont montré que, contrairement aux prévisions, la coupure de la chaîne S-O-S du disulfate d'ammonium se fait partiellement dans les conditions de travail utilisées ($T^\circ = -30^\circ C$ $\frac{D_{NH_3}}{D_{N_2}} \neq \frac{1}{40}$) et devient prépondérante dès que l'on s'éloigne de ces conditions. La réaction faisant intervenir cette coupure ne peut-être ici que :



La fixation de l'ammoniac est très lente. Ainsi par exemple pour un échantillon de $11,69 \times 10^{-3}$ moles de $NH_4HS_2O_7$, où l'augmentation de poids théorique suivant (IV) est de 198,7 mg, on ne fixe que 14 mg après 8 heures de passage. Il est donc nécessaire de prolonger les temps de passage (24 heures environ) pour avoir des augmentations de poids sensibles, d'autant plus que la fixation est plus lente au fur et à mesure que le rapport molaire $\frac{NH_3}{NH_4HS_2O_7}$ se rapproche de 1. Dans ces conditions il n'est pas possible d'éviter complètement (V). Pourtant le rapport $\frac{NH_3}{NH_4HS_2O_7}$ tend difficilement vers 1. L'élévation de température favorise la coupure S-O-S, et la diminution au-delà de $-33^\circ C$, conduit à la

liquéfaction partielle de NH_3 . Le choix de ce paramètre se trouve donc très limité si l'on veut isoler une réaction de type (IV). Si maintenant la température est fixée à -30°C il reste le choix du débit.

Si le rapport des débits $\frac{D_{\text{NH}_3}}{D_{\text{N}_2}}$ diminue, la réaction (IV) devient extrêmement lente et les longs temps de passage nécessaires entraînent également partiellement (V). Si l'on augmente la pression partielle d'ammoniac (V) s'accroît et le rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_4\text{HS}_{2,07}}$ devient supérieur à 1 sans tendre préalablement vers cette valeur.

- Résultats expérimentaux -

Tableau 1

Masse en mg	* $S \times 10^3$ benz. moles	$S_{\text{tot}} \times 10^3$ moles	$\text{H}^+ \times 10^3$ moles	$\text{NH}_4^+ \times 10^3$ moles	$\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_4\text{HS}_{2,07}}$	$\frac{D_{\text{NH}_3}}{D_{\text{N}_2}}$
1198,4	10,30	10,60	8,04	12,93	1,65	1/15
679	6,10	6,20	4,35	7,85	1,11	1/20
550,4	5	5,15	4,81	5,30	0,95	1/40

Pour ces trois essais, la température était de -30°C . Nous constatons l'influence de la dilution traduit par le rapport $\frac{D_{\text{NH}_3}}{D_{\text{N}_2}}$. Tant que celui-ci est supérieur à 1/40 le rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_4\text{HS}_{2,07}}$ dépasse la valeur 1. Dans le deuxième essai où $\frac{D_{\text{NH}_3}}{D_{\text{N}_2}} = \frac{1}{40}$ $\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_4\text{HS}_{2,07}}$ tend vers 1.

(*) $S_{\text{benz.}}$ est le soufre dosé par la benzydine, donc attribué au sulfate.

Des essais effectués avec des valeurs de $\frac{D_{\text{NH}_3}}{D_{\text{N}_2}}$ inférieures à 1/40 montrent que la fixation d'ammoniac devient très lente et ne peut être menée à son terme.

- Interprétation -

Dans le cas des deux premiers essais, où le rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7}$ est supérieur à 1, les dosages s'interprètent logiquement en faisant intervenir les produits des réactions (IV) et (V) soit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$.

Masse en mg	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7 \times 10^3$ moles	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times 10^3$ moles	$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2 \times 10^3$ moles	Bilan en mg	Erreur en %
1198,4	3,98	2,33	0,30	1185,5	- 1,0
679	2,22	1,65	0,10	699,8	+ 3,0

Nous constatons que cette interprétation n'est satisfaisante que qualitativement, puisque les produits sont justifiés. Mais nous remarquons que pour des rapports $\frac{D_{\text{NH}_3}}{D_{\text{N}_2}}$ sensiblement voisins, les produits de la réaction (V) ne sont pas en quantités égales et leurs proportions varient d'un essai à l'autre.

Le fait que ces proportions varient, peut-être attribué à deux raisons :

- D'une part, le rapport $\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7}$ a dépassé 1 et n'est pas le même dans les deux essais, donc le degré d'avancement de la réaction est différent dans les deux cas.

- D'autre part et surtout l'influence de l'humidité résiduelle n'est pas négligeable sur des essais durant plusieurs jours, voire plusieurs semaines. Or, dans les premiers temps, nous nous contentions de dessécher les gaz sur plusieurs colonnes de potasse. $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ étant extrêmement hygroscopique une tension de vapeur d'eau, même très faible, peut être suffisante pour l'hydrolyser en H_2SO_4 et NH_4HSO_4 qui en présence d'ammoniac conduisent tous deux à $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Cette hydrolyse a été prouvée négativement, en incluant dans le circuit de purification des gaz, deux colonnes à rubans de sodium. Dans ce cas, l'interprétation du troisième résultat expérimental du tableau 1, page 43, donne :

Masse en mg	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7 \times 10^3$ moles	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times 10^3$ moles	$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2 \times 10^3$ moles	Bilan en mg	Erreur
550,4	2,42	0,15	0,15	549,9	0

Ici, comme le veut la réaction théorique, les quantités de sulfate et d'amidosulfate sont égales. Cependant nous sommes obligés de constater, que malgré des pressions partielles de NH_3 très faibles, il est impossible d'isoler la réaction (IV) que nous n'avons pu réaliser dans le meilleur cas, qu'à 95 %. Il serait sans doute possible d'améliorer ce résultat, mais certainement seulement de façon asymptotique, puisque si l'on diminue encore le rapport $\frac{D_{\text{NH}_3}}{D_{\text{N}_2}}$ les temps de réaction deviennent prohibitifs. En effet la durée $\frac{D_{\text{NH}_3}}{D_{\text{N}_2}}$ totale du dernier essai décrit a été

voisine de un mois avec, à la fin, des augmentations de masse de l'ordre de 5 mg pour 72 heures de passage continu. On voit donc la fragilité du pont S-O-S dans ce cas.

- Spectres R.X. du disulfate d'ammonium . -

Ayant obtenu par ailleurs le disulfate d'ammonium suivant les réactions (IVc), (VI') , (XIX), nous avons à notre disposition le spectre R.X., parfaitement reproductible, nous permettant de tester la réaction (IV) en cours de manipulation, sans qu'il soit nécessaire d'entreprendre les dosages. De nombreux essais furent alors considérés comme négatifs, du fait que le spectre R.X. du produit était différent de celui obtenu par (IVc), (VI'), (XIX). Par la suite, nous avons néanmoins effectué les dosages. Ceux-ci ne pouvaient s'interpréter qu'en supposant la présence de disulfate d'ammonium, accompagné de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ en quantités non négligeables (essais 1 et 2). Après avoir réalisé l'essai 3, où les dosages révèlent le disulfate d'ammonium comme principal constituant, le spectre R.X. (fig.17b) identique aux précédents, était toujours différent de celui pris comme référence (fig.17a).

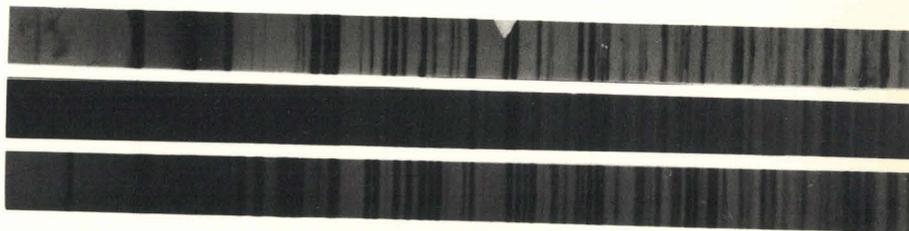
C'est alors que nous avons envisagé la possibilité d'avoir deux variétés cristallographiques différentes de disulfate. En effet, (IVc) se faisant vers 250°C, (VI') et (XIX) vers 110°C, le spectre R.X. correspondrait à une première forme ∞ de haute température. Par contre, (IV) est réalisé à -30°C et le disulfate d'ammonium ainsi obtenu appartiendrait

FIG. 17



- a. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ forme α
- b. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ forme β

FIG. 18



- a. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- b. Produit de l'ammonolyse totale de $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$
- c. $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$



à une deuxième forme β de basse température.

Nous avons pu vérifier cette hypothèse de la manière suivante : Le disulfate d'ammonium fond sans décomposition à 251°C. Son thermogramme indique un début de perte vers 280°C. Le disulfate d'ammonium, provenant de l'ammonolyse à -30°C (forme β), introduit dans une thermobalance, a été porté à l'aide d'un programme de 150°/h jusque vers 260°C, c'est-à-dire au-delà de son point de fusion, et ceci sans perte de masse. Après retour à l'ambiante, le produit recristallisé a été soumis aux rayons X. Le diffractogramme obtenu est parfaitement identique à celui de la forme α . Il en est de même si le cristal β est chauffé à 220°C.

Nous avons alors effectué des essais sur le composé de forme β en A.T.D. On note un pic, qui est dédoublé aux températures de 203 et 207°C. Cet essai demeure pour l'instant purement qualitatif, et il ne faut attribuer qu'une importance relative à ces températures qui ont été déterminées avec un produit contenant des quantités non négligeables de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, de sorte que le pic attribuable à la fusion, apparaît à 242 au lieu de 251°C, signalé dans la littérature. Toutefois, l'essai ci-dessus confirme que la température de 220°C se trouve dans le domaine où α est stable.

- Ammonolyse totale . -

Le produit obtenu précédemment, a été soumis dans un deuxième temps à une ammonolyse totale. Pour cela, nous avons élevé la température par paliers pour arriver jusqu'à l'ambiante. D'autre part, on diminue

progressivement le débit d'azote jusqu'à l'annuler.

On peut s'attendre ainsi à une réaction totale suivant (V). La manipulation est conduite jusqu'au moment où le réacteur garde un poids constant, le dernier temps de passage d'ammoniac gaz, non dilué, à température ordinaire, étant de l'ordre de 24 heures. Compte tenu des quantités de sulfate et d'amidosulfate déjà formées au cours de la première étape, on constate que l'augmentation de poids est de l'ordre de 90 % de la valeur théorique calculée suivant (V). Néanmoins, le diffractogramme du produit obtenu (fig. 18b) permet de retrouver à la fois les raies de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ (fig. 18a et c).

Nous avons pensé rendre la réaction totale, en faisant ensuite réagir NH_3 liquide. D'autre part, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ étant un des rares sels d'ammonium insoluble dans l'ammoniac liquide, nous pouvions utiliser ce solvant pour séparer les deux produits de réaction.

L'appareil d'extraction utilisé est représenté sur la figure 19 . Il est basé sur le principe de l'extracteur Soxhlet. Après avoir condensé suffisamment l'ammoniac sur le produit situé sur fritte dans la partie A, celle-ci étant coiffée d'un réfrigérant C, la filtration s'amorce, entraînant la partie soluble recueillie dans le ballon B. Ce dernier, étant laissé à température ambiante, NH_3 s'évapore, abondonnant la partie soluble et retourne par reflux en A, car A et C sont maintenus à -80°C par une jaquette thermostatée à l'aide d'un cryostat. Pour accélérer la circulation de l'ammoniac, il est nécessaire, au bout de quelques heures de

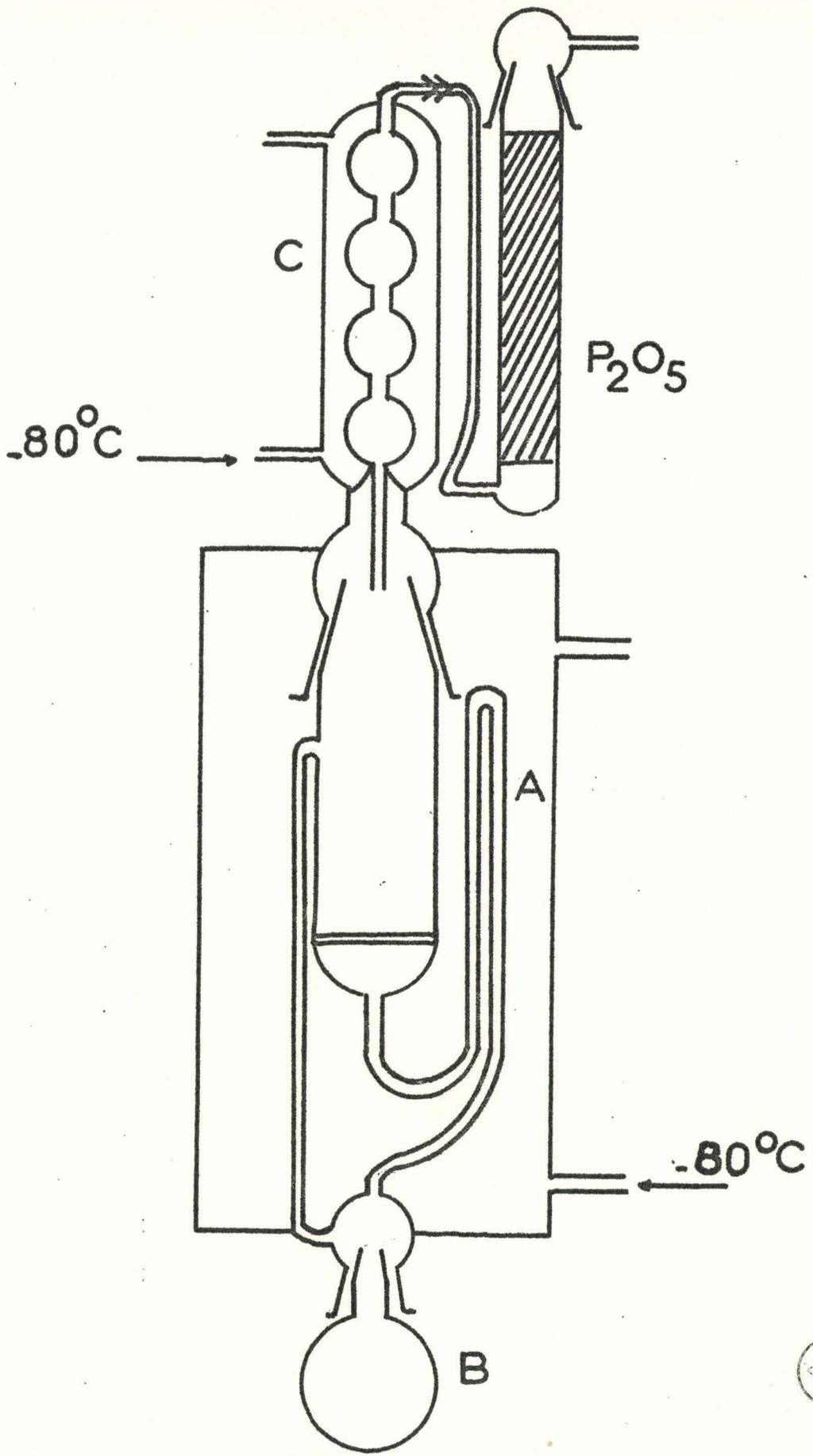


FIG. 19



fonctionnement, de maintenir B dans l'eau (environ 15°) ceci afin d'éviter une grosse couche de givre sur les parois de B qui ralentit considérablement l'évaporation. Après 24 heures environ l'ensemble est ramené à l'ambiante. La phase insoluble, recueillie en A, est facilement identifiable au sulfate d'ammonium par son spectre R.X. et son thermogramme caractéristiques. De même la phase soluble recueillie en B n'est autre que l'amidosulfate d'ammonium.

Les produits de réactions étant caractérisés et confirmant (V), du moins qualitativement, nous avons fait d'autres essais sans fractionnement de manière à pouvoir doser le produit final et voir si le rapport

$$\frac{\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2}{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = 1, \text{ c'est-à-dire si (V) se vérifie quantitativement.}$$

Voici deux exemples de dosage :

Tableau 2



Masse en mg	S _{benz} x 10 ³ moles	S _{total} x 10 ³ moles	NH ₄ ⁺ x 10 ³ moles	Bilan en mg	Erreur en %
623,9	3,39	5	8,35	626,5	- 1,0
681,4	2,97	5,55	8,48	681,6	0

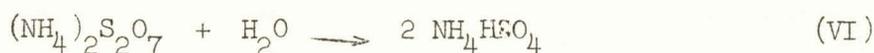
soit :

(NH ₄) ₂ SO ₄ x 10 ³ moles	NH ₄ SO ₃ NH ₂ x 10 ³ moles	$\frac{\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2}{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$
3,39	1,57	0,46
2,97	2,54	0,85

La seule différence entre ces deux essais est que nous avons utilisé dans le deuxième des colonnes à sodium au lieu de potasse uniquement.

Nous voyons que dans ce cas le rapport $\frac{\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2}{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$ se rapproche de 1. L'humidité doit donc là encore jouer un grand rôle. De plus, pour condenser de l'ammoniac dans le réacteur et le maintenir par une légère surpression sur le verre fritté, il est nécessaire de faire passer des très gros débits d'ammoniac. Le desséchage peut donc être incomplet.

Ayant vérifié que l'amidosulfate ne peut s'hydrolyser en sulfate en milieu ammoniacal, cela ne peut donc être dû qu'à une hydrolyse du disulfate d'ammonium suivant :



Nous allons voir qu'une telle hypothèse n'est pas à exclure d'après le bilan d'une opération complète.

Masse de $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$	2279,8 mg
Après la lère étape on a fixé	188,9
soit dans le réacteur	2468,7
après dosage, spectres, on a retiré	879,6
il reste	1589,1

Le dosage a donné les résultats suivant après avoir rapporté à 1589,1 mg :

Masse en mg	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7 \times 10^3$ moles	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times 10^3$ moles	$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2 \times 10^3$ moles
550,4	2,42	0,15	0,15
1589,1	6,99	0,43	0,43

Il reste donc à fixer suivant (V) : $6,99 \times \underbrace{34}_{2 \text{ NH}_3} = 237,8 \text{ mg}$

L'action prolongée de NH_3 gaz, à température ordinaire, conduit à une fixation de 217,5 mg.

Il reste donc à fixer 20,3 mg, soit 1,19 NH_3

Il y a donc $\frac{1,19}{2} = 0,59$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ n'ayant pas réagi.

Faisant ensuite réagir NH_3 liquide nécessitant de gros débits d'ammoniac, supposons que $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ restant, soit hydrolysé suivant (VIII), préférentiellement à l'ammonolyse suivant (V) :

0,59 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ donne : 1,18 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Nous avons finalement :

	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7 \times 10^3$ moles	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times 10^3$ moles	$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2 \times 10^3$ moles
Avant NH_3 liquide	0,59	6,40 + 0,43=6,83	6,40 + 0,43 =6,83
Après NH_3 liquide	0	6,83 + 1,18=8,01	6,83

Ce qui entraîne, au cours de la deuxième étape, une fixation d'ammoniac de :

$$\underbrace{6,40 \times 34}_{\text{suivant (II)}} + \underbrace{0,59 (18 + 14)}_{\text{suivant (VIII)}} = 248,2 \text{ mg}$$

Le dosage du produit final a donné les résultats suivants :

Masse en mg	S _{benz} x 10 ³ moles	S _{total} x 10 ³ moles	NH ₄ ⁺ x 10 ³ moles
681,4	2,97	5,55	8,48

soit :

	(NH ₄) ₂ SO ₄ x 10 ³ moles		NH ₄ SO ₃ NH ₂ x 10 ³ moles	
	trouv.	théor.	trouv.	théor.
en rapportant à 1589,1 + 248,2 soit: 1837,3 mg	2,97	8,0	2,54	6,83
	8,0	8,01	6,84	6,83

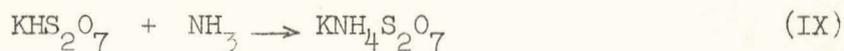
En résumé l'ammonolyse ménagée de l'hydrogénodisulfate d'ammonium. conduit principalement dans une première étape au disulfate d'ammonium. L'ammonolyse totale entraîne la formation de sulfate et d'amidosulfate d'ammonium. Le rapport $\frac{\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2}{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$ varie suivant les précautions plus ou moins grandes, prises contre l'humidité. Nous pensons qu'en l'absence rigoureuse d'eau, ce rapport est égal à 1.

C. - AMMONOLYSE DE KHS₂O₇ . -

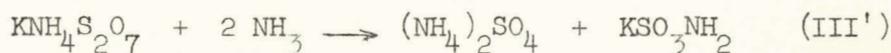
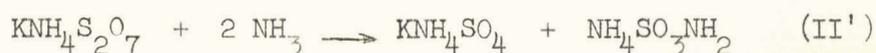
. Généralités :

Compte tenu des résultats précédents, nous avons repris l'action de KHS₂O₇ avec l'ammoniac qui pouvait apparaître à priori plus complexe.

En effet si l'étape initiale peut encore être de type (I), soit ici :



il n'y a guère de doute que ce schéma simple soit altéré même en cas d'ammonolyse ménagée, par les réactions de types (II) et (III) qui s'écrivent ici :



Dans la mesure où les deux réactions vont avoir tendance à se faire, on peut supposer - K étant plus électropositif que NH_4 - que la coupure du pont S-O-S aura lieu suivant KSO_4^- et NH_4SO_3^+ .

- Ammonolyse partielle -

Le mode opératoire ainsi que l'appareillage sont identiques à ceux décrits précédemment (fig.16). Dans ces conditions ($T = -30^\circ\text{C}$ et $\frac{D_{\text{NH}_3}}{D_{\text{N}_2}} \neq \frac{1}{40}$), la fixation d'ammoniac est extrêmement lente, l'augmentation de poids étant de quelques milligrammes après 24 heures. Nous avons finalement travaillé à -20°C avec $\frac{D_{\text{NH}_3}}{D_{\text{N}_2}} \neq \frac{1}{20}$. Les temps de passage sont encore très longs, mais on arrive néanmoins à une augmentation de poids tel que $\frac{\text{NH}_3}{\text{KHS}_2\text{O}_7}$ tend vers 1, donc vers une réaction suivant (IX).

Voici un exemple de dosage alors effectué :

Masse en mg	$\text{S}_{\text{benz}} \times 10^3$ moles	$\text{S}_{\text{total}} \times 10^3$ moles	$\text{H}^+ \times 10^3$ moles	$\text{NH}_4^+ \times 10^3$ moles	$\text{K}^+ \times 10^3$ moles
625,1	4,21	5,10	3,71	3,12	2,16

Le dosage ne s'interprète ni par la réaction (IX), ni par l'un des couples (IX) + (II') ou (IX) + (III'). Force est donc d'admettre qu'elles interviennent simultanément toutes les trois, même pour une ammonolyse partielle. La détermination quantitative des 5 ou 6 constituants en présence devient alors très difficile, sinon impossible. Cependant, il est certain que le constituant prépondérant est $\text{KNH}_4\text{S}_2\text{O}_7$, composé défini ou mélange de deux disulfates - (nous pensons en fait que c'est un composé défini). En effet, la réaction de KHS_2O_7 et de $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ avec les nitrates ou chlorures d'ammonium et de potassium respectivement conduisent au même produit final dont le spectre X original, est parfaitement superposable à celui donné par le résidu solide d'ammonolyse partielle (fig.20a et b).

D'autre part dans la mesure où tout KHS_2O_7 est consommé, le seul dérivé acide est $\text{KNH}_4\text{S}_2\text{O}_7$. En attribuant l'acidité trouvée à ce disulfate mixte la masse correspondante est 432 mg sur 625 soit 70 %.

En essayant de répartir le reste des éléments avec la réaction (II') ou (III') seulement, il est impossible de faire un bilan correct. En utilisant (II') et (III') simultanément, on aboutit à un système de quatre équations à quatre inconnues, qu'il est impossible de résoudre, puisque les équations ne sont pas indépendantes. Ayant établi sans ambiguïté que l'étape (IX) était dépassée, nous avons préféré chercher les mécanismes des étapes suivantes dans l'expérience d'ammonolyse totale.

- Ammonolyse totale -

Le produit obtenu a été soumis à une ammonolyse totale. Pour cela nous ramenons progressivement la température jusqu'à l'ambiante et nous diminuons le débit d'azote jusqu'à l'annuler.

FIG.20



a. $\text{KNH}_4\text{S}_2\text{O}_7$: réaction $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7 + \text{KCl}$

b. $\text{KNH}_4\text{S}_2\text{O}_7$: ammonolyse partielle de KHS_2O_7



On peut s'attendre alors à une réaction suivant (II') accompagnée vraisemblablement de (III'). La manipulation est conduite jusqu'au moment où le réacteur garde un poids constant.

Compte tenu des résultats obtenus précédemment en B), nous avons fait réagir ensuite NH_3 liquide en vue d'éliminer totalement : $\text{KNH}_4\text{S}_2\text{O}_7$. De plus, l'intérêt de pouvoir utiliser ce solvant pour fractionner le mélange est ici accru.

En effet, si l'on est bien en présence des produits de réactions de (II') et (III') on obtiendra dans la partie insoluble KNH_4SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KSO_3NH_2 et dans la partie soluble $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$.

L'appareil d'extraction utilisé est le même que précédemment (fig.19). En fin de réaction, la phase soluble correspond d'après son cliché X et son thermogramme caractéristique à $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$.

La phase insoluble a été soumise au dosage. Celui-ci s'interprète bien avec la présence de KNH_4SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, et KSO_3NH_2

Masse en mg	$S_{\text{benz}} \times 10^3$ moles	$S_{\text{total}} \times 10^3$ moles	$\text{NH}_4^+ \times 10^3$ moles	$\text{K}^+ \times 10^3$ moles
487,7	2,89	3,40	3,60	2,72

soit :

KNH_4SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	KSO_3NH_2	Bilan en mg
2,18	0,71	0,51	496

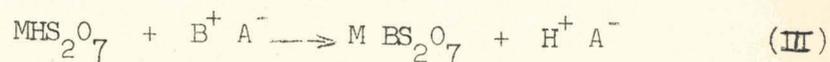
Il en résulte que si (II') est prépondérante, (III') se fait néanmoins, l'excès de sulfate par rapport à l'amidosulfate pouvant être expliqué de la même façon que précédemment.

. . R E S U M E E T C O N C L U S I O N . .

Nous avons mis au point une méthode de préparation originale de KHS_2O_7 et $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ et amélioré celle de NaHS_2O_7 . Les caractères chimiques de ces hydrogénodisulfates étant inconnus, il nous a semblé intéressant d'étudier quelques unes de leurs réactions.

Ces dernières sont principalement liées à la forte acidité de HS_2O_7^- supérieure, non seulement à celle de HSO_4^- , mais même de H_2SO_4 . Elles ont permis d'ouvrir une voie jusqu'alors inconnue, celle des disulfates doubles principalement par des réactions de déplacement d'acides (HNO_3 , HCl) de leurs sels.

En effet, la plupart des réactions étudiées dans ce travail peuvent s'écrire suivant le même schéma réactionnel que nous rappelons ici :



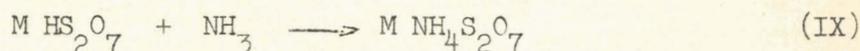
L'action des nitrates et des chlorures métalliques conduit aux disulfates neutres dissymétriques.

L'action des nitrates et chlorures de nitrosyle conduit à $M \cdot NOS_2O_7$ type de composé obtenu pour la première fois. On peut le considérer comme sel de l'hydrogénodisulfate de nitrosyle, envisagé comme un acide. Si $KNOS_2O_7$ a été caractérisé avec certitude, l'existence de $NH_4NOS_2O_7$ est presque certaine, celle de $NaNOS_2O_7$ très probable.

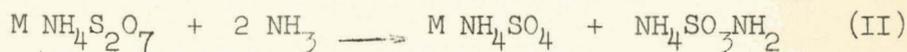
L'action de N_2O_5 considéré comme un nitrate de nitryle conduit à $M NO_2S_2O_7$, type de composé également obtenu pour la première fois. Là encore, seul $KNO_2S_2O_7$ a été caractérisé sans ambiguïté comme composé défini mais l'existence des autres et en particulier de $NH_4NO_2S_2O_7$ est à peu près certaine.

- L'action de N_2O_5 permet également de passer de $M NOS_2O_7$ à $M NO_2S_2O_7$.

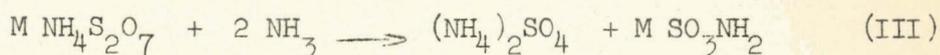
- Enfin l'ammonolyse représente le cas le plus compliqué. La première étape conduit principalement à la réaction :



Elle est prépondérante si la pression partielle de NH_3 est très faible. Mais on ne peut éviter totalement les deux suivantes :



et



qui prédominent dans une deuxième étape, lorsque la pression partielle d'ammoniac croît.

Avec $NH_4HS_2O_7$ on obtient une forme basse température inconnue du disulfate d'ammonium puis suivant (II) uniquement $(NH_4)_2SO_4$ et $NH_4SO_3NH_2$.

Dans le cas de KHS_2O_7 on obtient certainement $\text{KNH}_4\text{S}_2\text{O}_7$ puis les produits de (II) et (III), soit KNH_4SO_4 , $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KSO_3NH_2 avec prépondérance de (II).

KHS_2O_7 , ayant été préparé le premier, a fait l'objet d'une étude plus détaillée. Le travail n'est pas terminé en ce qui concerne NaHS_2O_7 et $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$. D'autre part nous comptons entreprendre l'étude des propriétés des disulfates métalliques dissymétriques préparés dans ce travail.

- . BIBLIOGRAPHIE . -

- (1) SCHULTZ-SELLACK Ber.1871.t.4.p.111.
- (2) J. D'ANS Z.Anorg.Chem.1913. t.80. p.235.
- (3) R.J.GILLESPIE J.Chem.Soc.1950.2516. 31.
- (4) R.J.GILLESPIE et S.WASIF J.Chem.Soc.1953. 96+. 70.
- (5) M.WARTEL et J.HEUBEL C.R.Acad.Sc.1965. t.261. p.5509.
- (6) M.WARTEL S.NOEL et J.HEUBEL Rev.Chim.Min.1967. t.4. p.181.
- (7) C.AVINENS Rev.Chim.Min.1964. t.1. p.197.
- (8) M.J.COLLIS, F.P.GINTZ, D.R.CODDARD et E.HERDON J.Chem.Soc.1958. p.442.
- (9) H.BAUM. D.P. 40696. 1887.
- (10) J. D'ANS Z.Anorg.Chem.1913. t.80. p.243.
- (11) G.GOROSCHENKO. Zhur.Neorg.Khim.1957. 2. 1401. 7.
- (12) W.TRAUBE. H.HOERENZ et F.WUNDERLICH. Ber.1919. t.52. p.1284.
- (13) BELA LORANT. Seifen Ole Fette Wachse 1966. N°20. 92.Jg.
- (14) H.ROSE. Pogg.Ann.1836. t.38. p.124.
- (15) SCHULZE. Ber. 1884. t.17. p.2707.
- (16) PASCAL. Tome X. p.200.
- (17) G.DELARUE. Communication à la Section de Chimie Analytique de la Société Chimique de France. 15 Juin 1962.

- (18) P.LEGRAND M.WARTEL et J.HEUBEL. C.R.Acad.Sc.1966. t.263. p.1425.
- (19) R. DE JAEGER P.LEGRAND et J.HEUBEL C.R.Acad.Sc.1967. t.265. p.1117.
- (20) HACKSPILL et BESSON . Bull.Soc.Chim. 1949. t.16. p.479.
- (21) P.LEGRAND M.WARTEL et J.HEUBEL. Communication à la Section de
Lille de la Société Chimique de
France. 26 Avril 1967.
- (22) R. DE JAEGER. Thèse Doctorat 3° Cycle. Lille 26
Octobre 1967.
- (23) I.G.FARBEN. A.G. .EP. 300402. 1927.
- (24) R. DE JAEGER P.LEGRAND E.PUSKARIC Rev.Chim.Min. (à l'impression).
et J.HEUBEL.

