

50376
1969
62

50.376
1969
62

N° d'ordre:

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

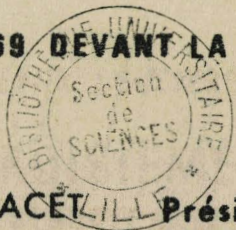
DOCTEUR TROISIÈME CYCLE
(CHIMIE STRUCTURALE)

PAR

Emile PUSKARIC

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES HALOGENESULFATES
ET HALOGENDISULFATES - CHLORESULFATE ET
CHLOREDISULFATE DE SODIUM**

THÈSE SOUTENUE LE 12 Mai 1969 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN



MM.

C. GLACÉT **Président**

J. HEUBEL **Examineurs**
M. DELHAYE

- . UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES . -

- . Doyens Honoraires . -

MM. H. Lefebvre
M. Parreau

- . Professeurs Honoraires . -

MM. Arnoult	MM. Fleury	MM. Pariselle
Beghin	Germain	Pascal
Cau	Kourganoff	Pauthenier
Chapelon	Lamotte	Roig
Chaudron	Lelong	Roseau
Cordonnier	Mme. Lelong	Roubine
Deheuvels	MM. Mazet	Wiemann
Dehorne	Michel	Zamansky
Dolle	Normant	Kampe de Feriet

- . Doyen . -

R. Defretin, Professeur Biologie et Physiologie
Animales

- . Assesseurs . -

MM. Heubel	Professeur de Chimie Minérale
Lebrun	Professeur d'Electronique, Electro- technique et Automatique.

- . Professeurs . -

MM. Bacchus	Astronomie et Calcul Numérique.
Beaufils	Catalyse.
Bonneman	Chimie Analytique Industrielle.
Becart	Spectroscopie Moléculaire.
Bloch	Phychophysiologie
Bonte	Géologie Appliquée.
Boughon	Mathématiques.
Bouisset	Physiologie Générale.
Bouriquet	Physiologie Végétale.
Celet	Géologie Dynamique.
Constant	Hyperfréquences et semi-conducteurs.
Corsin	Palynologie. Paléontologie Végétale.
Decuyper	Mathématiques.
Dedecker	Mathématiques.
Defretin	Biologie Marine.
Dehors	Automatique et Calcul Analogique.
Delattre	Géologie Régionale.
Deleau	Sédimentologie.

MM.	Delhaye	Spectroscopie Raman.
	Descombees	Mathématiques.
	Durchon	Endocrinologie des Invertébrés.
	Fouret	Physique des Solides Rayons X.
	Gabillard	Géopropagation et Résonances Magnétiques.
	Glacet	Chimie Organique I.
	Gontier	Mécanique des Fluides.
	Heim de Balsac	Ecologie des Vertébrés.
	Heubel	Chimie Minérale I.
	Hocquette	Botanique.
	Lebrun	Spectrométrie des Liquides et Mesures Automatiques.
Mle	Lenoble	Optique Atmosphérique.
MM.	Linder	Cytogénétique.
	Lucquin	Chimie de la Combustion.
	Marion	Chimie.
	Martinot-Lagarde	Mécanique des Fluides.
Mle	Marquet	Mathématiques.
MM.	Montariol	Métallurgie.
	Montreuil	Physico-Chimie Biologique.
	Moriamez	Physique des Ultra-Sons.
	Mouvier	Chimie.
	Parreau	Mathématiques.
	Perez	Mécanique des Cristaux.
	Pham Mau Quan	Mathématiques.
	Prouvost	Minéralogie.
	Savard	Catalyse.
	Schiltz	Spectroscopie Générale.
	Schaller	Entomologie
Mme	Schwartz	Mathématiques.

MM. Tillieu	Physique Théorique.
Tridot	Chimie Minérale Appliquée.
Vidal	E.E.A.
Dercourt	Sciences de la Terre.
Vivier	Prostitologie et Microscopie Electronique.
Waterlot	Géologie Stratigraphique.
Wertheimer	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique.
Vaillant	Mathématiques Pures.

- . Maîtres de Conférences . -

MM. Aubin	Mathématiques Pures.
Beghin	Mécanique des Fluides.
Bellet	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique.
Benabou	Mathématiques.
Billard	Stases Anisotropes.
Boillet	Spectroscopie Infra Rouge.
Bui Trong Lieu	Mathématiques.
Caporon	Biologie Animale.
Cherruault	Mathématiques.
Carrez	Calcul Numérique.
Cortois	Physique.
Devrainne	Chimie Minérale II.
Mme Dran	Chimie Organique II.
MM. Goudmand	Photochimie.
Guilbault	Physiologie Comparée.
Guillaume	Microbiologie.
Huard de La Mapre	Calcul Numérique.

Joly	Endocrinologie des Arthropodes.
Lablache-Combiér	Chimie Organique Physique.
Lacoste	Cryptogamie.
Landais	Chimie Organique II.
Laurent	Mathématiques.
Lehmann	Mathématiques.
Mme Lehmann	Mathématiques.
MM. Loucheux	Chimie Macromoléculaire.
Maes	Spectroscopie hertzienne et Electronique quantique.
Monsigny	Chimie Biologique.
Montel	Optique des Rayons X.
Panet	Electrotechnique.
Parsy	Mathématiques.
Ponsolle	Chimie.
Raczy	Hyperfréquences et semi-conducteurs.
Robert	Calcul Numérique.
Saada	Défauts dans les cristaux.
Salmer	Radioélectricité et Electronique.
Mme Zinn-Justin	Mathématiques.

A Mon Maître

Monsieur Joseph HEUBEL

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

CHATELLES

A Mes Parents,

A Ma Femme.

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 conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer malgré ses nombreuses tâches administratives, et pour l'intérêt constant avec lequel il a bien voulu suivre et guider mes recherches.

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

Je remercie les collaborateurs de Monsieur le Professeur Delhaye de m'avoir aidé à mener à bien une partie de ce travail grâce à leur compétence dans le domaine de la Spectroscopie Raman.

Je remercie enfin mes Camarades de Laboratoires, Chercheurs et Techniciens, pour le climat de travail et d'amitié que j'ai rencontré auprès d'eux et plus particulièrement Bernard Vandorpe et Roger De Jaeger qui m'ont fait profiter de leur expérience.

- . INTRODUCTION . -

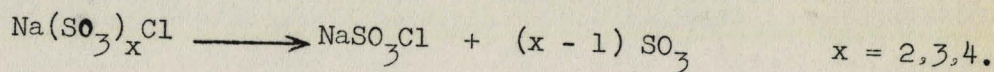
Bien que le chloresulfate de sodium ait été identifié depuis plus de cent ans (1), il est encore très peu connu de nos jours. Une preuve en est que le dernier fascicule de Gmelin's Handbuch, daté de 1966 avec bibliographie intégrale jusqu'en fin 1960, lui consacre à peine une page.

En 1833, Rose (1) obtient NaSO_3Cl par action des vapeurs d'oléum sur le chlorure de sodium et en 1873, Muller (2) le signale à propos de la réaction du chlorure de sodium sur l'acide chloresulfurique. Ces mémoires contiennent très peu de renseignements sur les réactions elles-mêmes.

Parmi les auteurs ayant utilisé l'anhydride sulfurique comme réactif, il convient de citer Schultz-Sellack (3), Traube (4), Hixson et Tenney (5), Hixson et Miller (6), Luchinskii (7), Salley (8), Tauch et Iler (9), Iler (10), Laury (11) ainsi que Weinreich (12). Quatre de ces références concernent des brevets.

La plupart de ces auteurs admettent la formation de chlorepoly-sulfates et parviennent au chloresulfate par décomposition de ces derniers. Aussi avons-nous primitivement choisi cette méthode de préparation du chloresulfate, ce qui explique la structure de ce travail.

Mais s'il est prouvé que l'on peut, à partir de composés supérieurs aboutir à NaSO_3Cl par perte de un ou plusieurs SO_3 d'après :



il n'est pas moins vrai que le chloresulfate ainsi obtenu contient des

quantités de disulfate de sodium en proportions non négligeables : nous l'avons vérifié à propos de la décomposition de $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ et aussi des termes plus condensés.

Ce détail important paraît avoir échappé à la plupart, sinon à tous les auteurs. Il est vrai que pour Lehmann (13), qui est à notre connaissance le dernier en date à avoir préparé NaSO_3Cl , toutes les méthodes antérieures conduisent à des produits impurs* .

Aussi avons nous pensé devoir étudier systématiquement la thermolyse du chloredisulfate après en avoir mis au point un procédé d'obtention facile et sûr. Les recherches qui font l'objet du premier chapitre montrent que la dégradation thermique des chlorepolysulfates ne peut en aucun cas constituer une préparation sûre de NaSO_3Cl .

Par contre dans le chapitre II, nous exposons une méthode qui permet de l'obtenir facilement pur et nous en étudions un certain nombre de réactions nouvelles, dont les résultats ont été partiellement publiés (19).

Le troisième chapitre traite des propriétés du chloredisulfate de sodium qui sont totalement inconnues. Les réactifs sont en gros les mêmes que ceux du chapitre II. Ceci permet une comparaison facile.

La réaction avec SO_3 présente un intérêt particulier puisqu'elle explique la formation de disulfate dans la thermolyse du chloredisulfate.

Ce travail est à envisager comme partie d'un travail d'équipe. Il s'est inspiré de résultats obtenus pour HSO_3Cl (16) ou NOSO_3Cl (17). Il a quant à lui apporté des éléments complémentaires dans les études précédentes et a permis un exposé de synthèse sur les propriétés de SO_3Cl^- (18).

* Vers la fin de notre travail est paru un mémoire traitant de la préparation et de l'étude spectroscopique I.R. des chlorsulfates alcalins et alcalinoterreux : (15).

La partie "résumé et conclusions" tente donc de regrouper toutes les réactions des chloresulfates en un très petit nombre de schémas de base valables aussi pour HSO_3Cl et NOSO_3Cl .

Le même travail de synthèse a été réalisé pour $\text{Na S}_2\text{O}_6\text{Cl}$.

Pour faciliter la lecture du mémoire nous précisons que nous appelons disulfate le composé $\text{M S}_2\text{O}_7$, hydrogène disulfate $\text{M HS}_2\text{O}_7$, halogènesulfate ou disulfate $\text{M SO}_3\text{X}$ ou $\text{M S}_2\text{O}_6\text{X}$.

Chapitre I

- . PREPARATION ET THERMOLYSE DE $\text{Na S}_2\text{O}_6\text{Cl}$. -

I.- PREPARATION . -

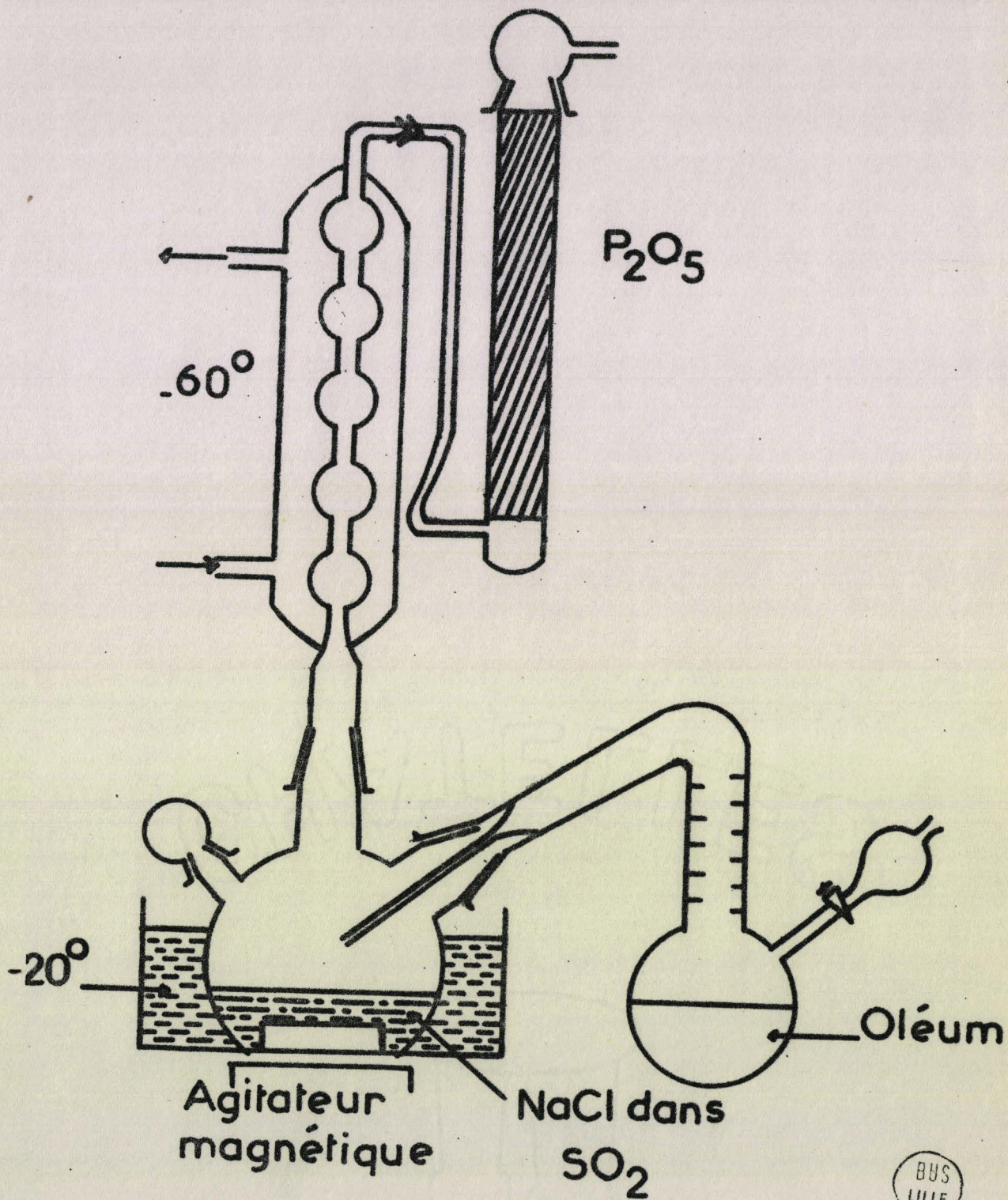
Cette préparation est étroitement inspirée de la méthode préconisée par Weinreich (12), qui est en fait une transposition de celle utilisée par Jonas en 1957. (14)

NaCl fondu, broyé puis tamisé est conservé à l'étuve jusqu'à l'utilisation. A ce moment il est mis en suspension dans l'anhydride sulfuré, maintenu à -20°C dans un ballon. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant à -60° alimenté par un cryostat. SO_3 obtenu par distillation directe d'oléum est introduit goutte à goutte par un ajutage latéral (fig.1).

On maintient une agitation régulière par barreau aimanté. Malgré la basse température du ballon la goutte de SO_3 ne cristallise pas dans l'ajutage latéral. On peut admettre que sa température est supérieure à 16° .

Après de nombreux essais faits en maintenant la masse de NaCl et de solvant constants (50 g et 280 cc respectivement) et en variant la proportion de SO_3 nous avons obtenu les meilleurs résultats pour un volume de ce réactif de l'ordre de 50 cm^3 .

Avec moins de SO_3 l'insoluble contient NaCl et si l'on dépasse cette dose on fait diminuer rapidement la masse de solide en raison de la solubilité des chlorosulfates supérieurs. Une observation de détail facilite la manipulation : lorsque le "volume critique" de SO_3 est atteint le précipité ne se dépose plus que très lentement.



BUS
LILLE

FIG.1

On transvase rapidement le produit de réaction dans le piège A (Fig.2) qui comporte une plaque de verre fritté (porosité 4) au voisinage du fond. Ce piège est refroidi par une jaquette thermostatée à -15° et parcouru par un courant ascendant d'azote sec. Après remplissage le courant d'azote est inversé : on le fait arriver par la tête de piège B. La filtration peut être accélérée par dépression sous la pastille de verre fritté.

On lave plusieurs fois le précipité par SO_2 liquide.

En travaillant dans ces conditions, on recueille :

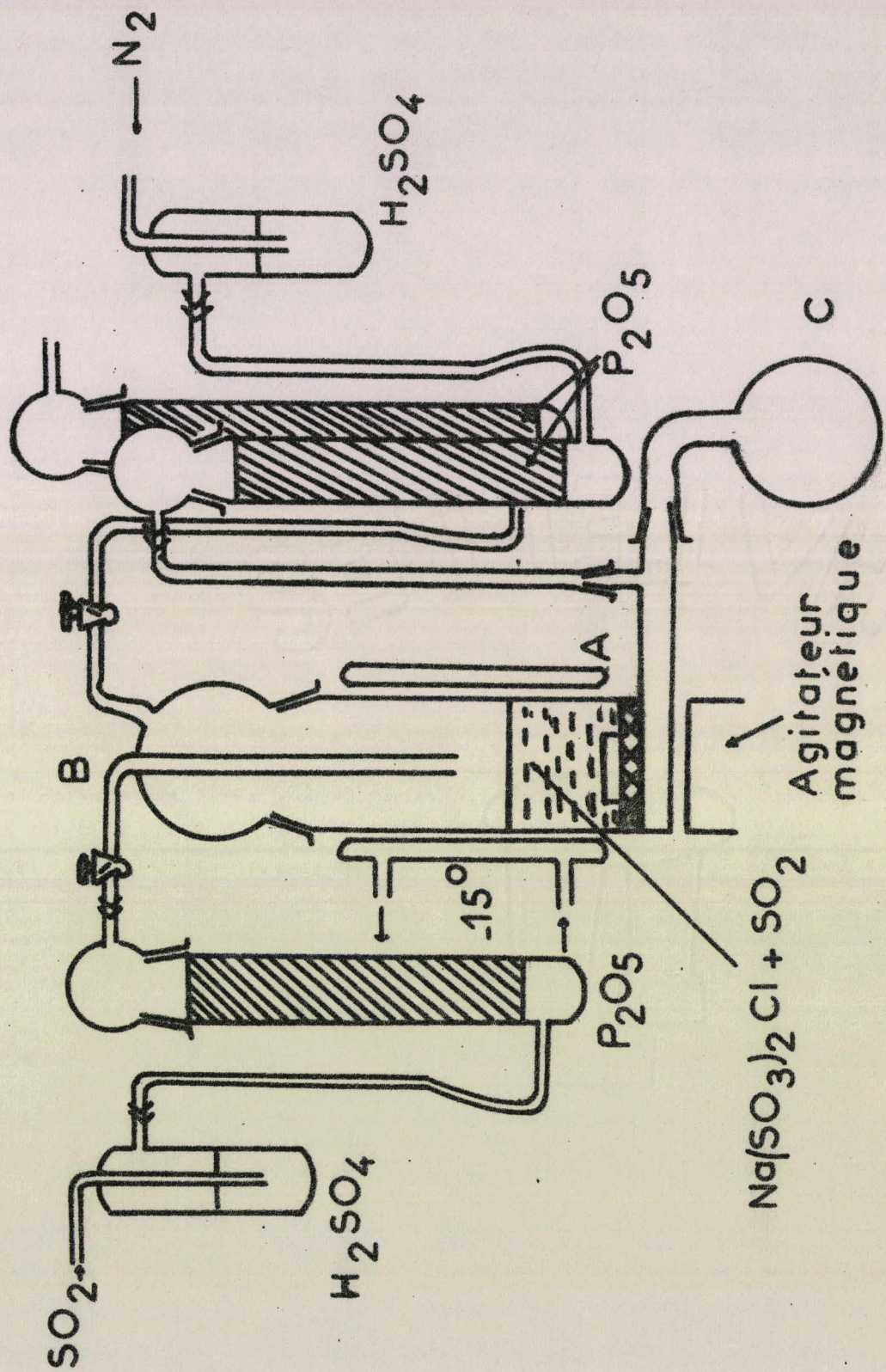
- Une phase solution qui après évaporation de SO_2 terminée sous pression réduite (20 mm) donne un important précipité blanc (100 mg) très hygroscopique dont la formule correspond à $\text{NaCl} \cdot 4 \text{SO}_3$ signalé aussi par (4) et que nous nous réservons d'étudier plus tard.

- Une phase solide qui correspond à $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$ pur comme le montre le tableau suivant :

Prise initiale en mg	$\text{S}^{6+} \times 10^3$		$\text{Cl}^- \times 10^3$		$\text{H}^+ \times 10^3$		$\text{Na}^+ \times 10^3$		S/Cl Trouv.	Bilan pondéral
	Calc.	Trouv.	Calc.	Trouv.	Calc.	Trouv.	Calc.	trouv.		
1 000	9,15	9,20	4,575	4,52	18,30	18,35	4,575	4,51	2,035	1 005
1 000	9,15	9,12	4,575	4,56	18,30	18,18	4,575	4,52	1,99	995
1 000	9,15	9,21	4,575	4,57	18,30	18,16			2,01	1 005

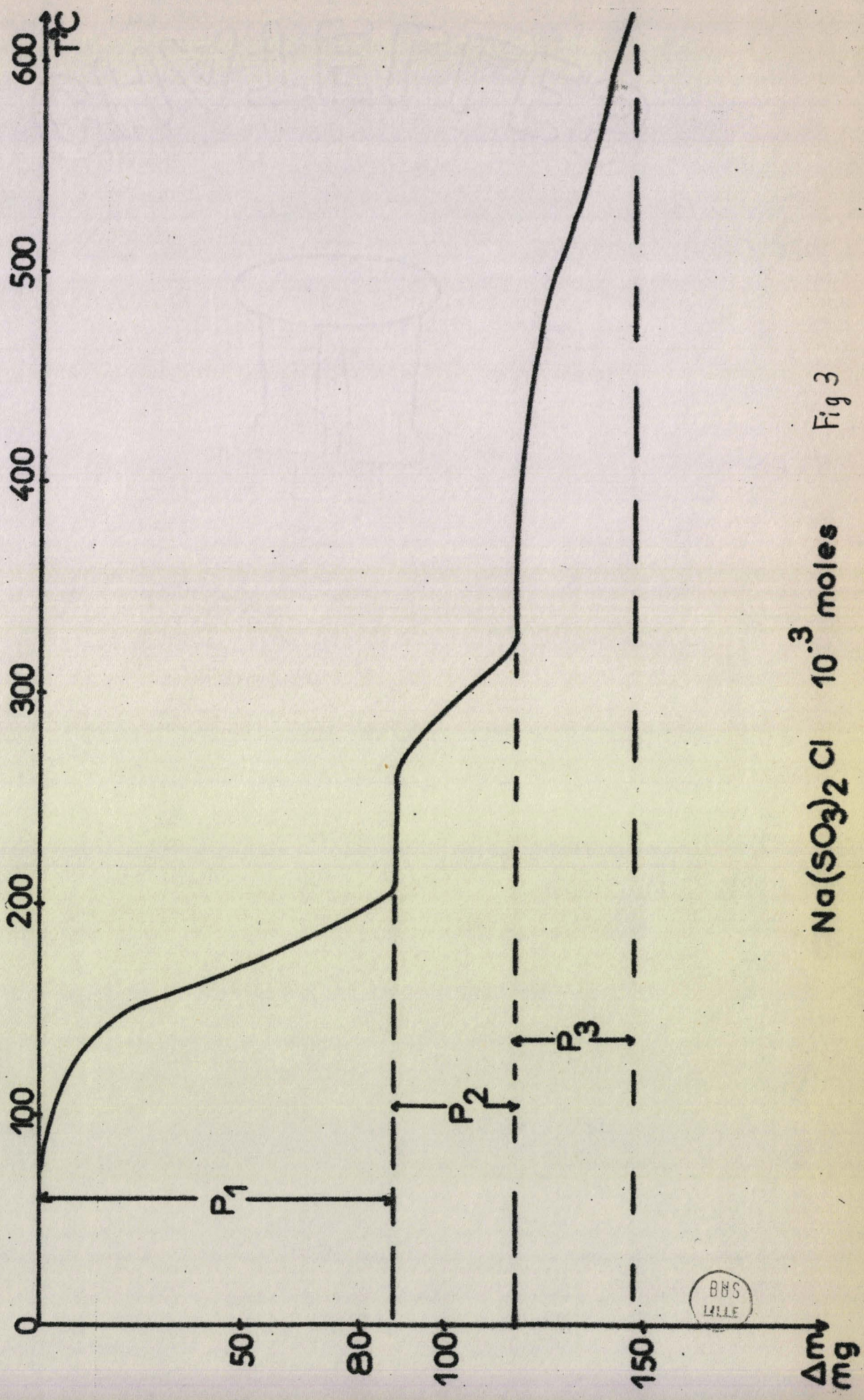
Cette phase est signalée par Traube (4), Hixson et Tenney (5), Weinreich y fait allusion tout en isolant à partir de la solution, $\text{NaCl} \cdot 3 \text{SO}_3$.

C'est un solide blanc cristallisé, très hygroscopique fumant à l'air humide. Il possède un cliché X reproductible qui se caractérise par de très nombreuses raies.



BUS
LILLE

FIG. 2

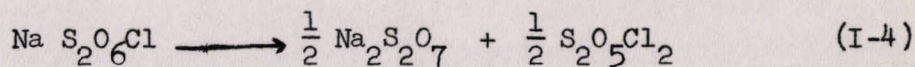


Na(SO₃)₂Cl 10⁻³ moles Fig 3

BBS
LILLE

On trouve dans le cas présent des valeurs P_2/P_3 plutôt voisines de 1, soit un excès de disulfate par rapport à (I-2).

D'ailleurs P_1 est toujours supérieur à 80 mg par millimole et en se basant sur les rapports des différentes pertes on peut calculer approximativement le % de réaction suivant (I-1) et celui suivant le mécanisme concurrentiel (I-4) ; dont il sera question plus loin :



Il convient de remarquer aussi que (I-4) produit du disulfate sans fournir la quantité correspondante de NaCl comme (I-2) et, contrairement au cas de (I-3), où la réaction est terminée entre 550 et 580°, elle se prolonge dans le cas présent jusque vers 850 et parfois au-delà, ce qui est caractéristique de la décomposition du disulfate seul.

B. - Décompositions isothermes sous pression atmosphérique . -

De nombreuses décompositions isothermes ont été réalisées en utilisant soit une thermobalance, soit un montage plus élaboré dans lequel le solide est déposé sur une pastille frittée dans un réacteur vertical, traversé de bas en haut par un courant d'azote sec. Dans ce cas, le tube peut être isolé de la canalisation par deux robinets parfaitement étanches et des pesées successives permettent de suivre l'amancement de la réaction. Ce montage permet d'éviter toute rétrodiffusion d'humidité, de travailler sur des masses importantes de solide et de piéger éventuellement les gaz de façon quantitative.

Les essais ont été conduits à 110° - 120°. Rapide au début, la perte de SO_3 tend vers une limite qu'elle n'atteint qu'après une dizaine d'heures.

L'analyse du résidu montre que dans tous les cas le rapport S/Cl est supérieur à 1, ce qui est en contradiction avec la formation de NaSO_3Cl pur. On peut penser qu'il reste de faibles quantités de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$, ce qui est effectivement le cas, mais le rapport Na/Cl étant > 1 , il faut admettre la présence de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Les résultats quantitatifs bruts du résidu solide sont consignés dans le tableau suivant .

- . Tableau I . -

Décompositions isothermes de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$.

P = 1 Atm. - Θ 110 - 120° - Durée 20 heures .

N° de l'essai	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$ initial		Résidu solide	Perte	Analyse du résidu			
	(2)	(3)			(4)	(5)	(6)	(7)
	g	moles 10^3	g	g	S^{6+}	Cl^-	Na^+	H^+
1	2,185	10	1,423	0,762	11,03	7,90	10	19,52
2	2,185	10	1,380	0,805	10,25	8,77	10	19,31
3	2,185	10	1,364	0,821	10,18	9,35	10	19,69

Les calculs de composition sont faits en admettant l'hypothèse logique d'un mélange NaSO_3Cl , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$ non décomposé.

Pour faire le calcul on utilise les dosages de S^{6+} , Cl^- , Na^+ . A partir du résultat on évalue H^+ et la fraction volatile sur la base des équations (I-1) et (I-4).

On en tire le bilan pondéral solide et gaz et on compare les valeurs calculées des colonnes du tableau II à celles des colonnes (5) (9) du tableau I.

- . Tableau II . -

Composition du résidu moles x 10 ³				Bilan			$\frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7}{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{NaSO}_3\text{Cl}}$
N° de l'essai	NaSO ₃ Cl	Na ₂ S ₂ O ₇	NaS ₂ O ₆ Cl	Résidu g	Perte g	H ⁺ moles x 10 ³	
1	6,86	1,05	1,04	1,411	0,774	19,98	13,25
2	8,5	0,61	0,27	1,372	0,812	19,30	6,72
3	9,2	0,34	0,16	1,385	0,808	19,72	3,53

On voit que les bilans coïncident en général à mieux que 2 % près avec l'expérience ce qui est assez remarquable étant donné le nombre de dosages.

Il ressort de ces résultats que la proportion de disulfate est variable sans jamais être nulle et sans dépasser apparemment 15 % en moles. Les raisons des fluctuations de résultats analytiques nous paraissent imputables plutôt aux variations de débit de gaz vecteur qu'aux variations de températures. En effet si le débit de gaz vecteur augmente on constate qualitativement que la proportion de disulfate diminue (essais 2 et 3). Il en est de même si l'on travaille sous pression réduite. Dans ce type de manipulation aucun bilan quantitatif tenant compte de la phase volatile n'a pu être fait puisque SO₃ se condense en partie dans les tubulures à la sortie du réacteur. Cependant on observe chaque fois dans le condensat un liquide ayant l'aspect de SO₂Cl₂ et donnant Cl⁻ par hydrolyse.

C'est précisément pour avoir un bilan complet que nous avons effectué la décomposition sous pression réduite.

C . - Décomposition sous pression réduite . -

Les premiers essais ont été faits sous vide dynamique de 10^{-2} mm Hg entre 90 et 115° . Pour avoir avec certitude une décomposition totale, ils ont été prolongés pendant douze heures.

Mais, au contact de SO_3 les graisses sont attaquées à la longue, de sorte qu'en fin d'expérience, l'étanchéité n'est pas parfaite, ce qui nous a fait abandonner ce type de manipulation. Elles ont cependant donné un résultat intéressant, qui sera mentionné en fin de chapitre.

Par la suite nous avons opéré sous vide statique avec des appareils entièrement scellés ce qui permettait en même temps de caractériser la phase volatile et de faire des bilans complets exacts. Les essais sont conduits de la façon suivante : (Fig.4). Après avoir séché tout l'appareil sous vide, on introduit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$ par 2. Pendant cette opération, 3 étant bouché, on fait passer de l'azote sec en 1. Deux pesées permettent de déterminer exactement la quantité introduite. On scelle en 1 et 2, puis on raccorde 3 à une pompe à vide pendant qu'on immerge A dans l'azote liquide. Après quelques minutes on scelle en 3, puis on porte A à la température désirée et met le piège dans l'azote liquide.

On constate que même si A est à température ambiante, il y a élimination de SO_3 . Deux essais ont été faits dans ces conditions, le premier à 50° pendant 3 jours, le deuxième à 70° pendant 10 jours.

Dans le premier cas, on constate qu'il reste environ 7 % en moles de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$, dans le deuxième cas ce pourcentage est inférieur à 1.

Les résultats analytiques figurent dans le tableau III. La première ligne correspond pour chaque expérience à la masse et à la composition du solide initial.

La deuxième donne l'analyse du résidu solide, la troisième celle de la phase volatile et dans la quatrième nous retrouvons le bilan global

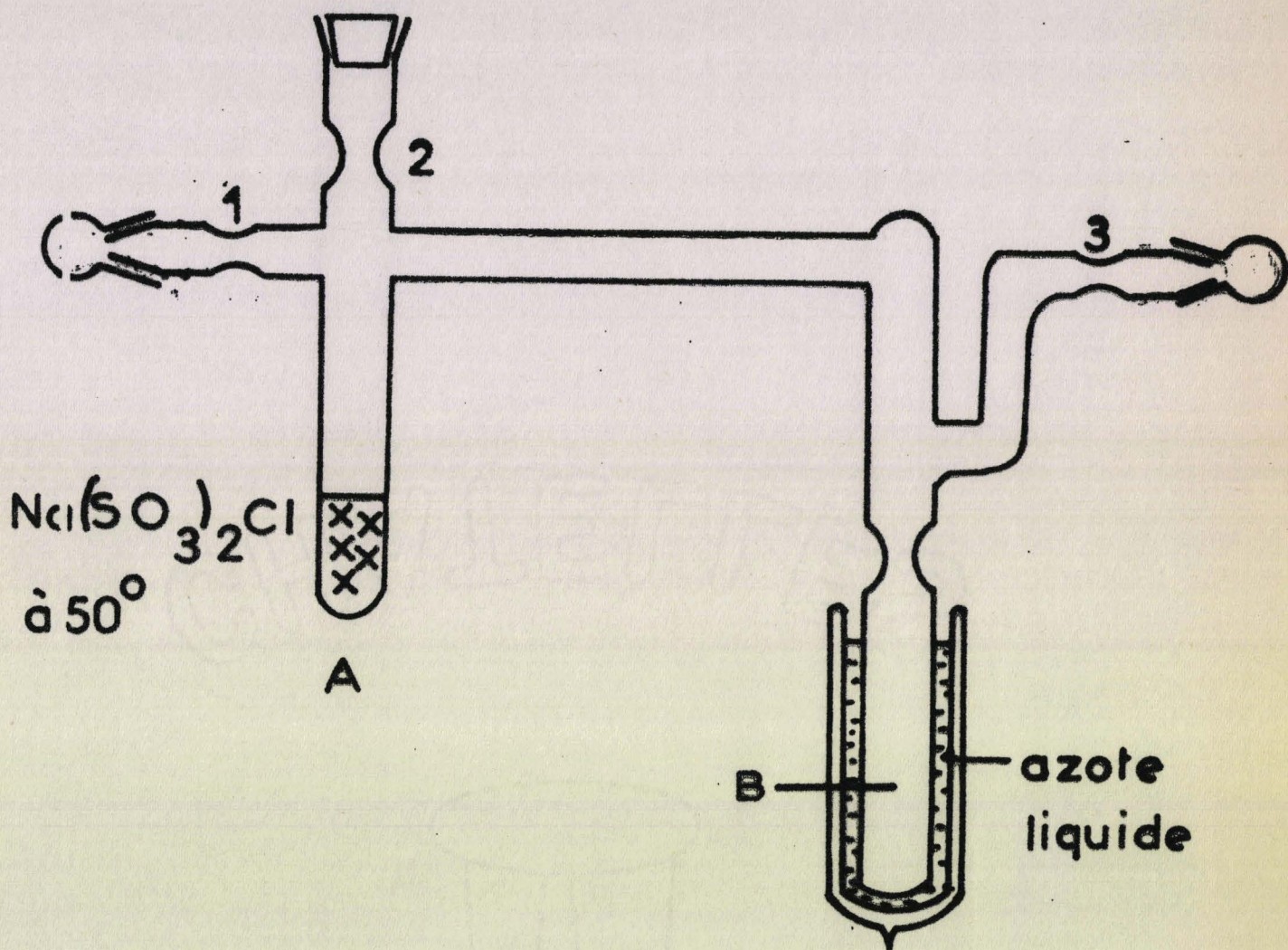


FIG. 4

BUS
LILLE

en moles de chaque espèce dosée. Celui-ci est directement comparable aux chiffres de la première ligne.

- . Tableau III . -

Essai n°	Température		Masse g	S ⁶⁺ moles x 10 ³	Cl ⁻ moles x 10 ³	Na ⁺ moles x 10 ³	H ⁺ moles x 10 ³
(4)	50°	Initial	2,185	20	10	10	40
		Résidu solide	1,402	10,70	8,82	10	20,18
		Volatil	0,783	9,24	1,13	0	19,42
		Bilan		19,94	9,95	10	39,60

(5)	70°	Initial	2,185	20	10	10	40
		Résidu solide	1,346	10,06	8,37	10	18,95
		Volatil	0,839	9,88	1,61	0	21,16
		Bilan		19,94	9,98	10	40,11

A partir de ces données nous calculons la composition des deux phases comme précédemment mais ici toutes les deux sont déterminées d'après les dosages. Il est intéressant d'observer la concordance des résultats des colonnes 3 et 6, puis 2 et 7 respectivement, (équation I-4).

- . Tableau IV . -

(1)	Composition du Résidu				Composition de la phase volatile		
	Na(SO ₃ Cl) moles 10 ³ (2)	Na ₂ S ₂ O ₇ moles 10 ³ (3)	Na S ₂ O ₆ Cl moles 10 ³ (4)	Bilan g (5)	S ₂ O ₅ Cl ₂ moles 10 ³ (6)	SO ₃ moles 10 ³ (7)	Bilan (8)
4	8,11	0,58	0,71	1,406	0,57	8,10	0,770
5	8,29	0,80	0,07	1,340	0,86	8,27	0,845

BBS

et de remarquer la rigueur des bilans exacts à mieux que 1 % (Tableaux III et IV). Ces bilans sont en parfait accord avec les deux équations (I-1) et (I-4).

Restait à prouver que (I-4) produisait $S_2O_5Cl_2$ et non un mélange $SO_2Cl_2 + SO_3$.

Pour ce faire nous éliminons SO_3 des gaz de réaction en le fixant sur une colonne de P_2O_5 . Le reste est condensé à température ambiante dans un capillaire Pyrex et soumis à un faisceau Laser. On en enregistre le spectre Raman (20).

Le tableau V compare les raies de $S_2O_5Cl_2$, SO_2Cl_2 de la bibliographie (21) avec celles que nous observons.

- . Tableau V . -

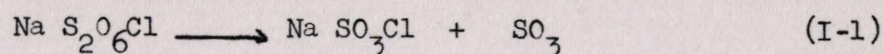
$S_2O_5Cl_2$	Nos résultats	SO_2Cl_2
----- cm ⁻¹	----- cm ⁻¹	----- cm ⁻¹
143	150	
202	202	
234	234	215
264		
293	297	283
350	350	363
412	414	390
434	430	411
486		
545	575	558
592	595	565
716	715	
773		
1221	1214	1186
1446	1437	1418



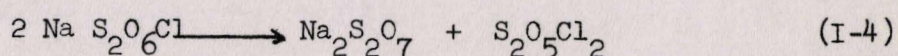
Le résultat ainsi obtenu est à rapprocher des observations que font Hayek, Czaloun et Krismer à propos des fluorsulfates (22).

A la fin de ce chapitre on peut donc dire que $\text{Na S}_2\text{O}_6\text{Cl}$ se décompose de deux manières différentes :

soit suivant :



qui représente le mécanisme principal, soit suivant :



Il est possible que cette dernière équation recouvre en réalité un mécanisme plus complexe en faisant intervenir une réaction de $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ ou NaSO_3Cl sur SO_3 .

Cette hypothèse est supportée par le fait que la teneur en disulfate diminue si le débit de gaz vecteur augmente ou si l'on travaille sous vide dynamique. Dans ce cas le % de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ qui oscille entre 6 et 14 % tombe à 2 %. Il correspond à une évacuation rapide de SO_3 ce qui n'est pas le cas si le vide est statique.

Pour étudier cette réaction plus en détail nous avons donc été amenés à préparer NaSO_3Cl pur et comme ses réactions minérales sont peu connues, nous en avons entrepris une étude systématique.

Chapitre II

- . PREPARATION ET REACTIONS MINERALES DE $\text{Na SO}_3 \text{Cl}$. -

I. - PREPARATION . -

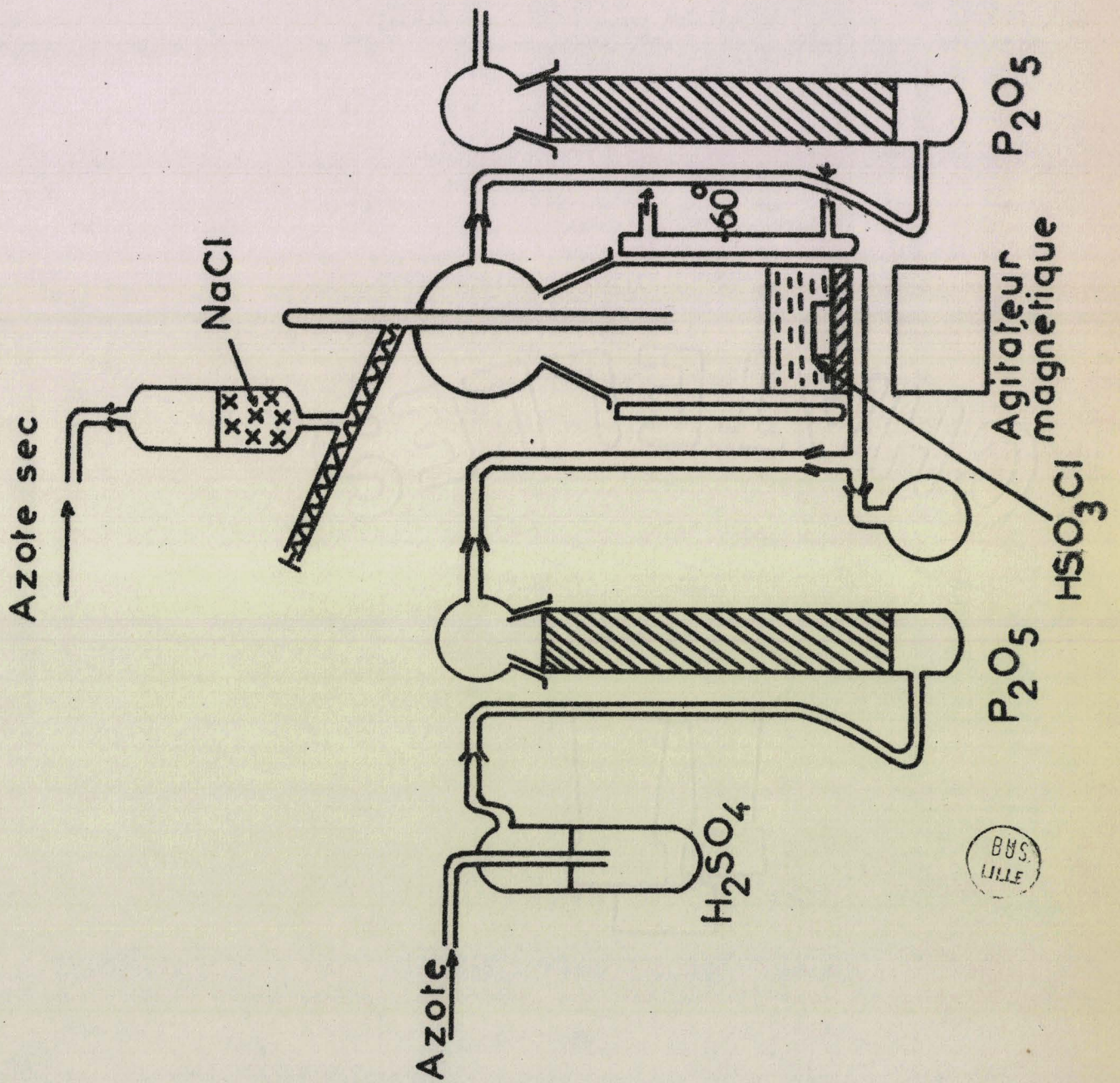
Puisque le chloredisulfate ne donne jamais - par décomposition thermique NaSO_3Cl pur - il est préférable d'utiliser une autre méthode de préparation que celle consistant à décomposer les chlorepolysulfates issus de la réaction $\text{NaCl} + \text{SO}_3$.

L'action de HSO_3Cl sur NaCl , préconisée par (2) nous a paru plus appropriée puisque évitant les termes supérieurs. Cependant nous avons dû nous rendre à l'évidence que là encore le produit brut était souillé soit par NaCl , soit de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. C'est pourquoi une purification est nécessaire, qui nous a été suggérée par le travail de Lehmann (13). Cette purification porte directement sur le produit brut.

Voici donc en quelques mots notre mode opératoire (fig.5) avec quelques analyses type de produits finis.

La réaction étant très exothermique NaCl très sec et finement pulvérisé est ajouté par petites fractions à HSO_3Cl maintenu à -60° et agité par un courant gazeux ascendant (verre fritté). NaCl commence par se dissoudre en même temps que HCl se dégage. Lorsqu'il y a refus de dissolution on arrête l'addition de NaCl et on élève progressivement la température pour arriver à l'ambiante après 5 ou 6 heures. Tout est alors dissous, On refroidit à nouveau à -60° , ajoute NaCl jusqu'à refus de dissolution et remonte la température. On répète ce cycle 3 ou 4 fois jusqu'à ce qu'il reste un léger excès de NaCl à température ambiante. En agitant plusieurs heures une précipitation massive intervient alors.

FIG.5



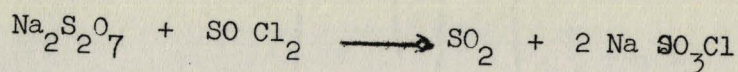
On filtre et lave avec SO_2 liquide. Ce dernier est éliminé du solide résiduel par balayage d'azote sec.

Le dosage à ce stade indique que le produit obtenu n'est pas pur. Pour extraire le chloresulfate, on lave plusieurs fois à l'acétonitrile anhydre. On obtient une suspension très fine du solvate de NaSO_3Cl qui passe à travers le filtre. On élimine le solvant, puis on traite le solvate en chauffant à 80° sous 10^{-2} mm; On recueille NaSO_3Cl pur, produit cristallisé blanc, légèrement hygroscopique dont le dosage coïncide à mieux que 1 % avec la théorie comme le montrent les exemples ci-dessous :

Prise en g	$\text{Cl}^- \times 10^3$		$\text{S}^{+6} \times 10^3$		$\text{H}^+ \times 10^3$		$\text{Na}^+ \times 10^3$		Bilan pondéral d'après S^{6+}
	calc.	trouv.	calc.	trouv.	calc.	trouv.	calc.	trouv.	
1,000	7,22	7,27	7,22	7,20	14,45	14,65	7,22	7,13	0,997
1,000	7,22	7,22	7,22	7,24	14,45	14,35	7,22	7,10	1,002
1,000	7,22	7,14	7,22	7,28	14,45	14,23			1,008

Signalons que Ciruna et Robinson (15) qui semblent ignorer (2), ont mis au point très récemment une préparation basée sur la même réaction, mais ils saturent à ébullition et précipitent en ajoutant SOCl_2 à froid.

Il ne s'agit pas d'une simple précipitation comme le pensent les auteurs et si leur produit est pur, malgré la température élevée atteinte, c'est que le disulfate formé réagit très facilement avec SOCl_2 (23) suivant:



NaSO_3Cl a un cliché X caractéristique parfaitement reproductible. Il lui correspond les distances réticulaires suivantes (qui n'ont jamais été déterminées à notre connaissance).

- . Tableau V . -

$100 \times \frac{I}{I_0}$	θ	$100 \times \frac{I}{I_0}$	θ
100	14,02	25	19,00
95	13,31	25	23,45
90	9,63	25	24,68
90	10,42	20	17,52
90	13,09	20	18,06
80	9,41	20	20,42
80	10,03	20	22,98
80	15,16	15	4,90
75	11,00	15	16,78
75	14,16	15	20,12
75	14,27	15	21,08
75	16,27	15	27,01
65	9,83	15	27,56
65	10,55	15	28,22
60	15,00	10	5,77
55	13,65	10	6,55
45	14,82	10	19,37
40	4,68	10	23,83
35	12,12	10	24,08
30	12,72	10	25,13
30	16,06	10	26,43
30	19,91	5	25,72
25	15,30		

BUS
LILLE

II. - CARACTERES CHIMIQUES DE NaSO_3Cl . -

Il convient de ne pas perdre de vue le contexte de ces recherches. Le choix des réactifs, qui peut paraître arbitraire à priori, est guidé, en fait par les études entreprises simultanément sur HSO_3Cl (16) et NOSO_3Cl (17). L'avantage du chloresulfate de sodium est que la liaison S-O Na est solide et que les réactions propres à SO_3Cl^- ne sont pas perturbées par la

formation de composés volatils dus à des échanges de cations. Les investigations ont porté ici encore sur les réactifs donneurs ou accepteurs de O^{2-} .

Les réactions gaz solide sont effectuées dans des réacteurs tubulaires verticaux. Le solide est déposé en lit fixe sur un verre fritté, soudé à la base. Des robinets à vide permettent d'isoler le réacteur dont le poids total est tel qu'il puisse être pesé sur une balance de précision (Fig.6).

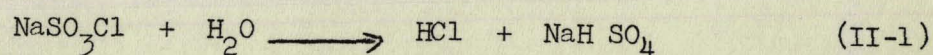
Ces mêmes réacteurs peuvent servir à étudier l'évolution thermopondérale des mélanges solides.

Les réactions solide-liquide sont la plupart du temps effectuées dans un appareillage du type Fig.2.

A. - REACTIONS FAISANT INTERVENIR DES DONNEURS DE O^{2-} OU DES SUBSTITUANTS NUCLEOPHILES . -

1) Eau : hydrolyse :

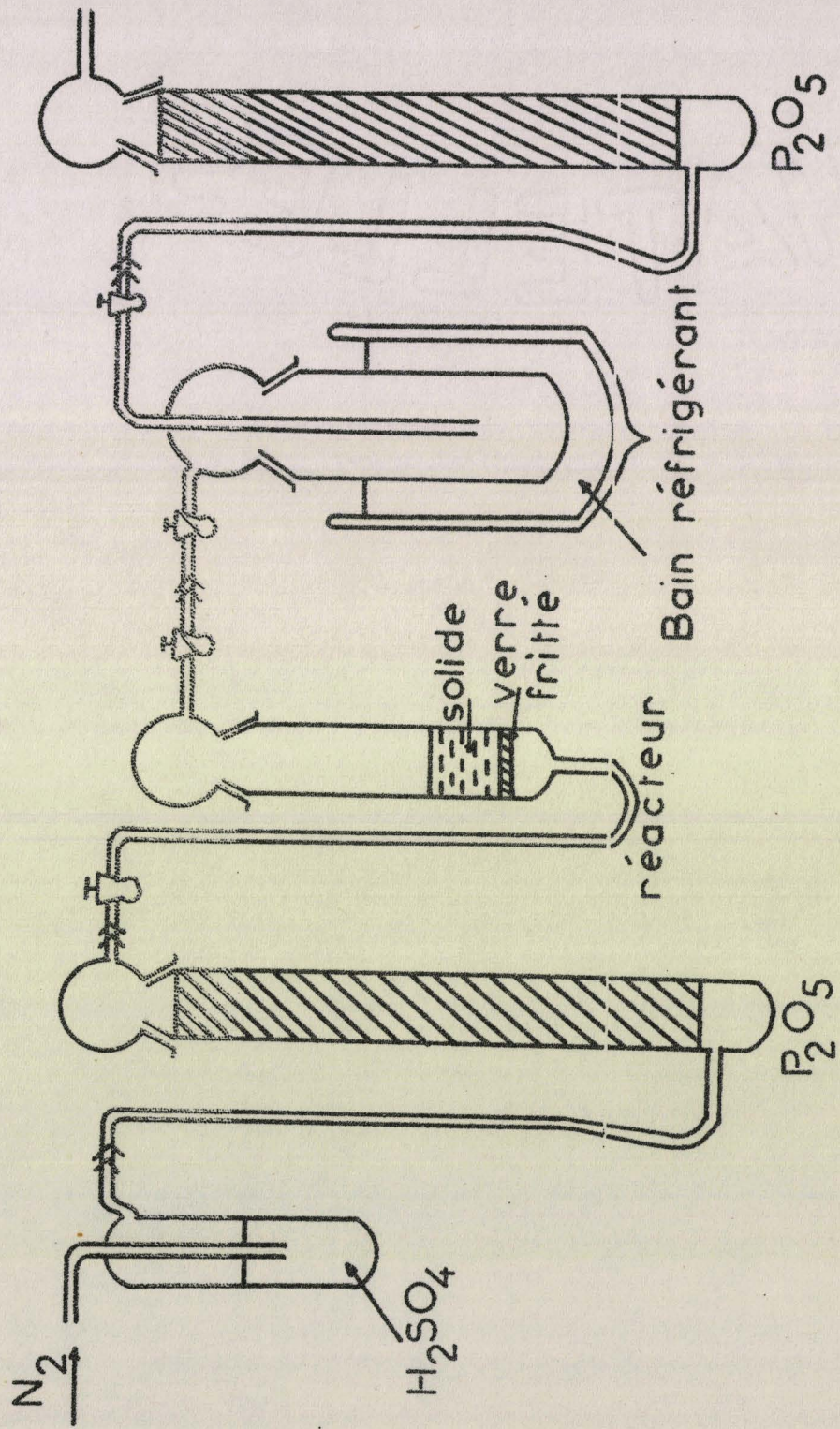
Conformément à ce qui se passe pour HSO_3Cl on pouvait prévoir :



L'essai est réalisé par passage d'eau vapeur à température ambiante à travers une masse de $NaSO_3Cl$.

Avec une pression partielle d'équilibre de 1 mm, (saturateur avec solution d'acide sulfurique), la variation de masse après 5 heures est négligeable. En portant cette tension à 7,2 mm, on observe une diminution de masse appréciable après 1 heure déjà. Cette perte est suivie d'une augmentation et on aboutit à un poids final sensiblement égal au poids de départ.

A ce moment le solide est totalement exempt de chlore et après déshydratation, sous vide à 60° , le dosage indique la formule $NaHSO_4$



BUS
LILLE

FIG. 6

(tableau VI. p. 28 ligne 1) vérifié par cliché X. La déshydratation élimine exactement 1 mole d'eau par mole de NaHSO_4 . Durant l'hydrolyse, le spectre I.R. des gaz de sortie ne caractérise que HCl .

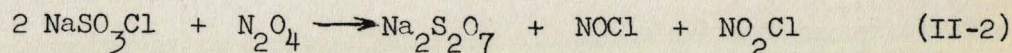
Nous avons donc formé dans la réaction le monohydrate suivant :

$\text{NaSO}_3\text{Cl} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCl} + \text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ce qui revient pondéralement à remplacer 35,5 mg par 35 pour 1 millimole.

Il semble donc possible en choisissant bien la tension de vapeur d'obtenir l'hydrogènesulfate anhydre, hydraté et éventuellement même une solution.

2) Dioxyde d'azote :

Par analogie avec les résultats obtenus pour NOSO_3Cl (17) on peut penser que la réaction se fait suivant :

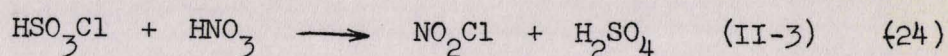


Elle est effectuée à température ordinaire. L'absorption de N_2O_4 légèrement exothermique, est visible d'après la différence de coloration. Cependant pour que la réaction arrive à son terme il est nécessaire de chauffer jusque vers 70° . L'opération complète dure quelques heures. Pondéralement la perte correspond à $\text{NOCl} + \text{NO}_2\text{Cl}$ que l'on peut caractériser qualitativement par spectroscopie I.R. Le résidu est du disulfate pur à 1 % près (tableau VI. p. 28 ligne 2). Nous interprétons la réaction globale (II-2) en admettant une première étape qui forme Na NOSO_4 instable. Ce dernier réagit avec NaSO_3Cl formant du disulfate avec libération de NOCl . Ce schéma, vérifié pour HSO_3Cl , n'a pu être confirmé expérimentalement ici en raison de l'instabilité de NaNO SO_4 .

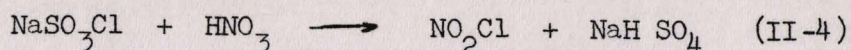
La réaction a lieu partiellement avec NO_2 liquide vers -10° mais elle est très lente.

3) Acide nitrique :

La préparation classique de NO_2Cl étant basée sur la réaction :



il semblait logique d'admettre :

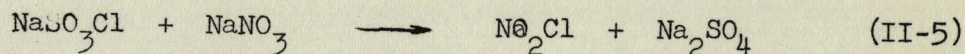


Pour vérifier ce dernier schéma on ajoute NaSO_3Cl à HNO_3 dégazé et amené à un titre de 100 %. Un agitateur magnétique assure le brassage du liquide. Il se produit un dégagement gazeux intense caractérisé par spectroscopie I.R. comme étant NO_2Cl . En même temps NaSO_3Cl se dissout. Ce n'est qu'après un certain temps, qu'apparaît un précipité, celui-ci filtré et maintenu 1 heure à 45° est caractérisé comme étant NaHSO_4 pur (tableau VI. p. 28 ligne 3.) et cliché X.

L'hydrogènesulfate étant soluble dans HNO_3 (25) il est logique qu'il ne précipite qu'après un certain temps de manipulation.

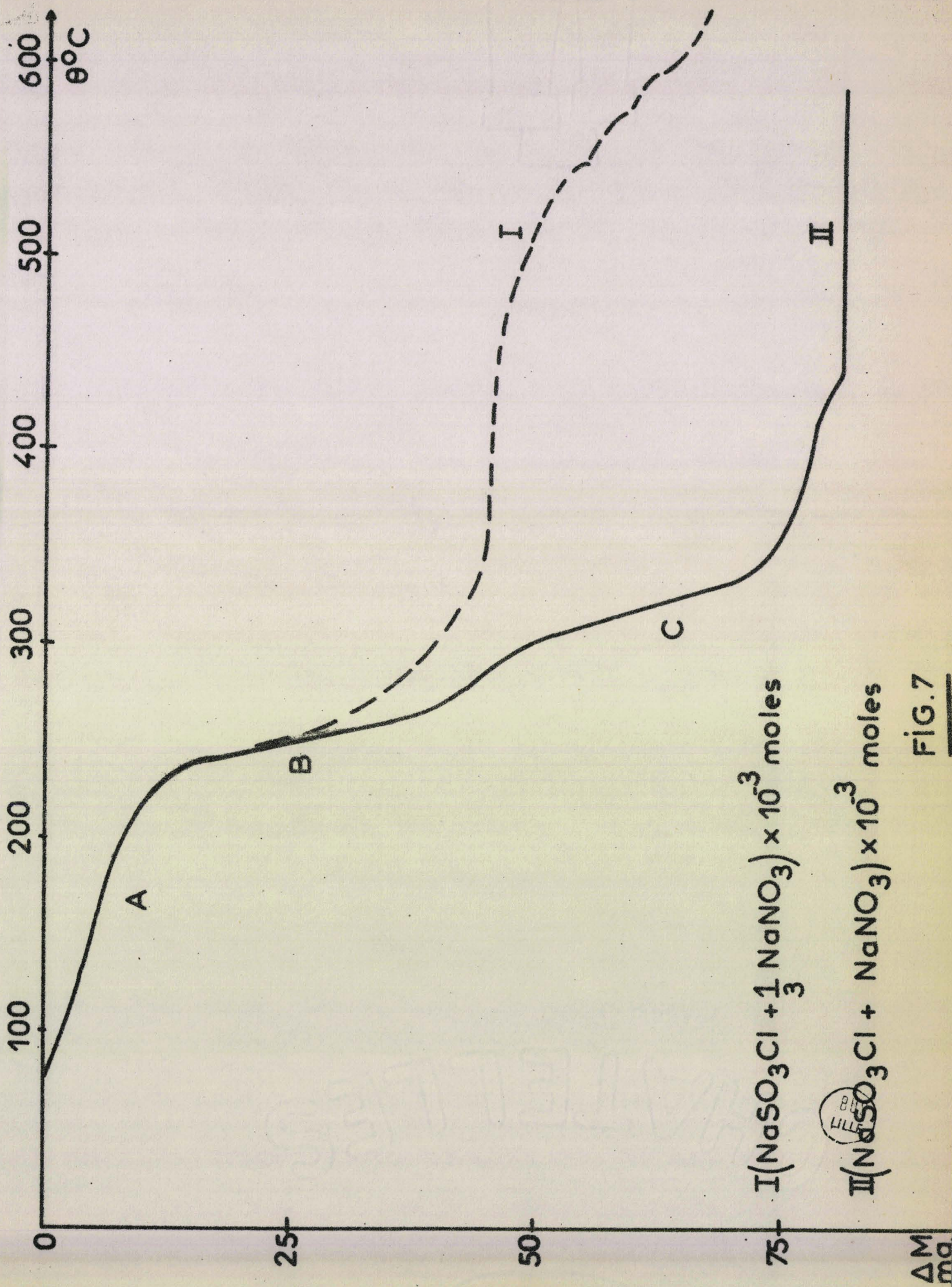
4) Nitrate de sodium :

Dans la mesure où la réaction précédente (II-4) est transposable au cas nitrate plus chloresulfate, où le mélange est hétérogène, on peut prévoir :



mais les phénomènes ne revêtent pas la même simplicité ici qu'en 3. En effet un mélange stoechiométrique de chloresulfate et de nitrate de sodium commence à perdre du poids vers 70° si le régime de chauffe est de $150^\circ/\text{heure}$ (Fig.7-II).

La diminution de poids est lente, jusque vers 230° , avec une pente variable suivant les échantillons (région A). Elle devient rapide au-dessus (région B), se ralentit aux alentours de 280° pour s'accroître



I $(\text{NaSO}_3\text{Cl} + \frac{1}{3} \text{NaNO}_3) \times 10^{-3}$ moles

II $(\text{NaSO}_3\text{Cl} + \text{NaNO}_3) \times 10^{-3}$ moles

FIG. 7

ensuite (région C). Elle est terminée aux alentours de 400°. Le résidu est du sulfate de sodium pur.

L'allure de la courbe thermogravimétrique suggère l'intervention d'au moins deux mécanismes successifs.

Pour tenter de les éclaircir nous avons porté le mélange stœchiométrique placé dans un réacteur solide - gaz (Fig.6) à 130° dans un courant d'hélium.

La phase volatile est piégée globalement à -196°.

On observe nettement un condensat solide rouge en haut du piège, **jaune en bas**. On sépare ensuite, à -60° sous courant d'hélium une fraction volatile qui se condense dans l'azote liquide en un solide jaune. Après dissolution dans CCl_4 , on en fait le spectre Raman dans lequel on observe la raie caractéristique du chlore à 543 cm^{-1} .

Dans le reste du premier condensat on caractérise NOCl (I.R.). En vue de pouvoir réaliser un dosage correct du résidu, on élève la température à 210°, et l'on suit l'évolution de la réaction par pesées successives jusqu'à poids sensiblement constant.

La durée de l'essai est de 4 heures. On trouvera dans le tableau VI, p. 28, ligne 5, le dosage fait après expérience. En examinant soigneusement ce dosage on peut en tirer trois conclusions.

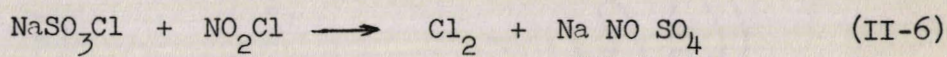
- a) - La teneur en azote N^{5+} est élevée par rapport à celle de Cl^- ce que ne peut expliquer le schéma (II-5). Etant donnée la température atteinte il ne peut s'agir que de NO_3^- . Donc la réaction globale consomme plus de SO_3Cl^- que de NO_3^- .

- b) - Le soufre se retrouve en totalité dans le résidu. Il ne passe à aucun moment dans la phase gaz comme ce sera le cas dans la réaction $\text{SO}_3\text{Cl}^- + \text{NO}_2^-$.

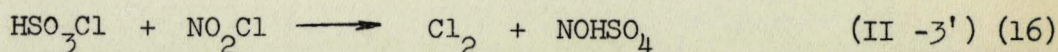
c) - La réaction n'est pas totale. En admettant qu'il ne s'est pas formé de NaCl on peut attribuer la présence de cet élément à SO_3Cl^- non transformé.

Le fait que la réaction n'est pas totale, peut être imputé à son caractère hétérogène. A aucun moment, dans les conditions ci-dessus on n'observe de fusion.

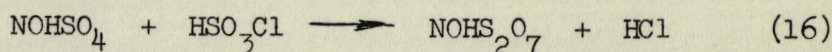
Si le nitrate reste en excès, on ne peut envisager (II-5) comme réaction unique. Elle pourrait d'ailleurs être mise en doute par le fait que seul Cl_2 et NOCl ont été caractérisés dans la phase gaz.



Cependant, compte tenu de (II-3) qui donne comme sous produit du chlore en raison de :

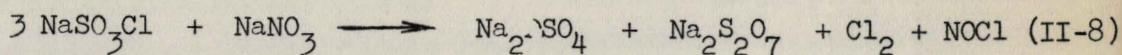


on est en droit de penser qu'ici en core NO_2Cl formé par (II-5) se comporte comme $\text{NO}_2^- \text{Cl}^+$ de sorte que :



Pour corroborer (II-6) et (II-7) nous avons fait réagir NO_2Cl sur NaSO_3Cl . Si la réaction a une vitesse apparemment nulle à température ordinaire, ce qui explique qu'elle n'intervient pas en (II-4) elle est immédiate à 150° donnant Cl_2 , NOCl et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

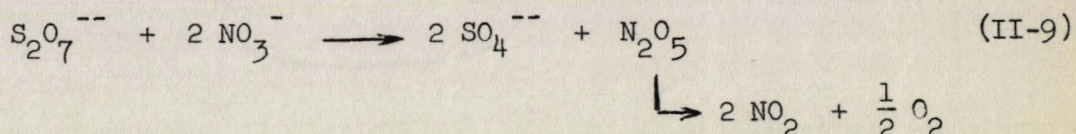
Un schéma faisant intervenir (II-5) (II-6) (II-7) donne en fin de compte la réaction globale :



qui explique la composition qualitative de la phase gaz et qui peut rendre compte de l'analyse du résidu.

En faisant intervenir dans le résidu, les espèces NaSO_3Cl n'ayant pas réagi, NaNO_3 en excès, Na_2SO_4 et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ formés, on justifie la perte de masse à mieux que 1 % et l'excès de nitrate est en accord à 1 % aussi avec le schéma (II-8). Les résultats portés dans le tableau VI ligne 5, permettent d'évaluer que 2 NaNO_3 ont réagi avec 6 NaSO_3Cl pour donner 2 Na_2SO_4 + 2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, en accord avec (II-8).

La deuxième phase de la réaction qui couvre parfois en partie B, mais est la seule en C, est alors facile à interpréter. Elle correspond au passage classique de $\text{S}_2\text{O}_7^{--}$ à SO_4^{--} par fixation d'un ion O^{2-} .

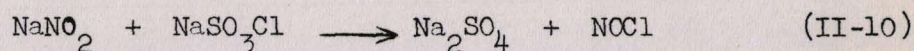


d'autant plus qu'elle se fait dans le domaine de température où elle a lieu habituellement.

En fait, il est difficile d'isoler, analytiquement de façon rigoureuse la première phase, en raison de la proximité des domaines de température où elles se déroulent. Mais en utilisant les proportions stoechiométriques de (II-8) on arrive à un mélange équimoléculaire finale de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et Na_2SO_4 (tableau VI. p. 28 ligne 4). La Fig. 7, courbe I, montre que la fraction disulfate de ce mélange se transforme en sulfate dans le domaine habituel de température.

5) Nitrite de sodium :

En se référant à la réaction initiale (II-5) du paragraphe précédent et en admettant que NO_2^- est un donneur de O^{2-} on peut prévoir :

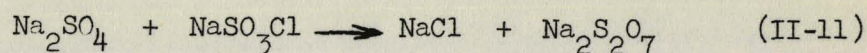


Mais là encore, l'A.T.G. est loin de correspondre à un schéma aussi simple (Fig.8 -B). En effet, si le mélange équimoléculaire subit une faible perte de masse dès 70° on peut dire que la première réaction importante intervient vers 250° mais que la diminution de masse est loin de correspondre à l'équation (II-10). La perte globale se fait en 3 étapes successives d'inégale longueur dans l'échelle des températures et l'on atteint le palier final qu'à 540°. Le résidu est constitué de Na_2SO_4 et de NaCl. En augmentant la proportion initiale de nitrite, la teneur en chlorure du résidu augmente aussi.

Le mécanisme de réaction est donc nettement plus compliqué. Pour tenter de l'éclaircir nous avons examiné aussi les phases volatiles.

Si une décomposition isotherme à 200° nous donne sans ambiguïté NOCl caractérisé par sa couleur et son spectre infrarouge, on obtient en élevant la température à 300° un condensat bleu caractéristique de N_2O_3 et qui donne le spectre I.R. de NO_2 . A partir de ces données nous avons essayé de comprendre le déroulement de la réaction en nous basant sur notre expérience antérieure.

Le dégagement de NOCl et le pouvoir accepteur de O^{2-} de SO_3Cl^- maintes fois mis en évidence (16) (17) permet d'affirmer que (II-10) constitue la première étape. D'autre part, nous verrons ci-dessous que la réaction de condensation :



a lieu à la fusion du mélange vers 250-260°, ce qui fait qu'elle n'intervient pas dans le cas 4), mais ici où il y a début de fusion et où la température atteint 270°. Mais $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ fonctionne encore comme accepteur vis-à-vis de NO_2^- et dans la mesure où tout le NO_2^- n'a pas été consommé

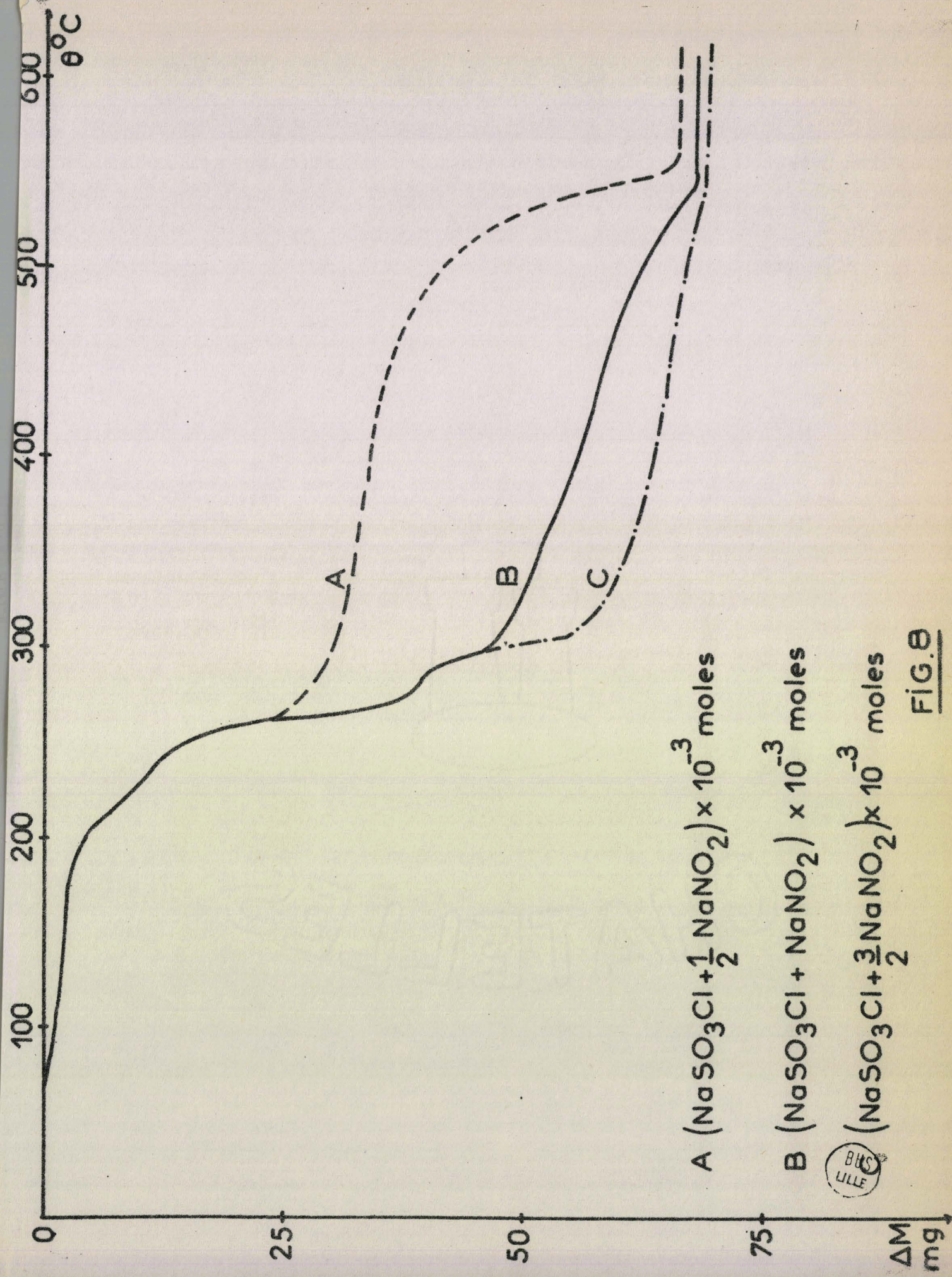
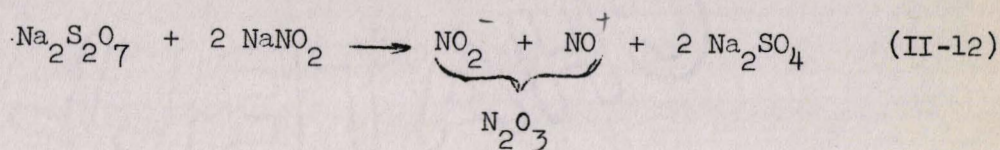


FIG. 8

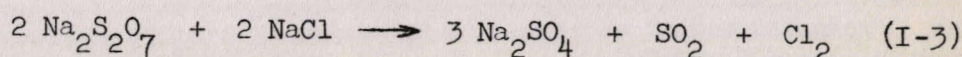


dans (II-10), c'est-à-dire dans la mesure où NaSO_3Cl a réagi suivant (II-11), on a :



qui justifie la présence de N_2O_3 (cette réaction se fait en effet vers 270°).

Le disulfate qui a échappé à la réaction (II-12) réagit avec NaCl suivant la réaction (Hixson et Tenney) : (5)



On conçoit dès lors qu'en augmentant la quantité de nitrite on favorise (II-12) et NaCl formé par (II-11) resté en excès. Corrélativement la perte en soufre (réaction I-3) est beaucoup plus faible. Ce résultat est concrétisé par les analyses 7 et 8 du tableau VI p. 28 .

Elles correspondent à des dosages effectués en fin de thermolyse, c'est-à-dire au palier final de chacun des thermogrammes B et C de la Fig. 8.

L'acidité est nulle dans les deux cas et le résidu est un mélange de NaCl et Na_2SO_4 . On voit que le chlorure du résidu est plus élevé dans le cas 8 de même d'ailleurs que S^{6+} ; cela traduit le fait que (I-3) est presque absente (en accord avec la forme de C, fig. 8).

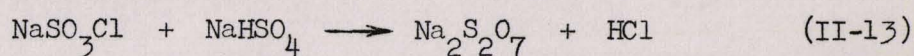
Donc l'augmentation de la teneur en nitrite favorise (II-12) au détriment de (I-3).

Au contraire l'analyse 6 du tableau VI correspond à un essai avec défaut de nitrite, mais se rapporte à une expérience isotherme à 250° , donc dans une zone où, (I-3) est impossible. Comme le nitrite est en défaut, il est logique que l'on n'observe que le résultat de (II-10) et (II-11), c'est

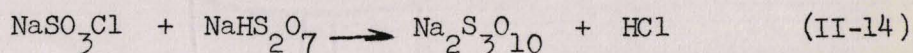
à-dire du disulfate et du chlorure.

6) Hydrogènesulfate de sodium et hydrogènedisulfate de sodium :

Par comparaison avec la réaction de l'acide chloresulfurique (16) le chloresulfate devait conduire logiquement au résultat simple suivant : condensation avec élimination de HCl.



Une telle prévision devait pouvoir être étendue aux hydrogènedisulfates suivant :

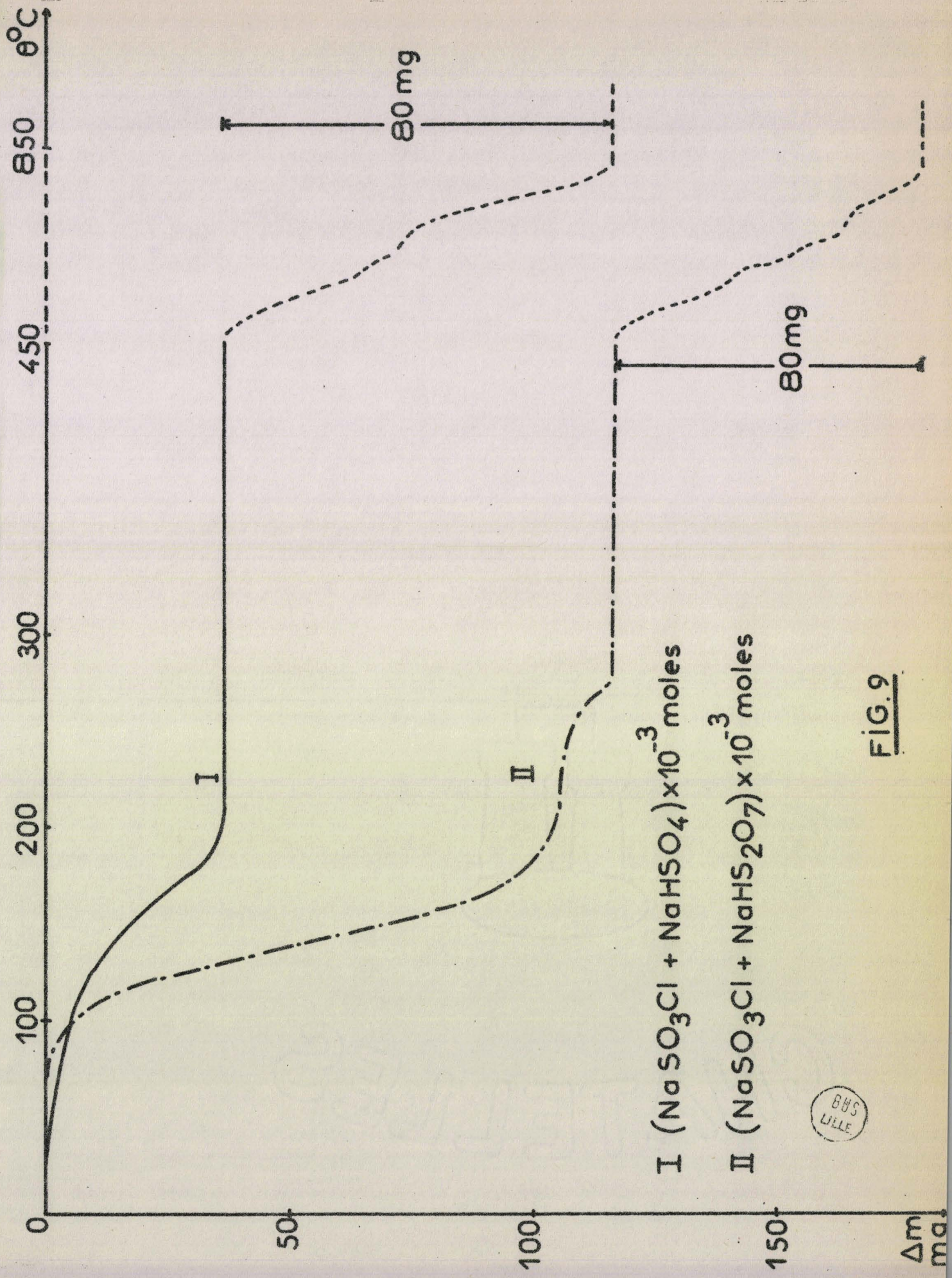


En fait le mélange des solides NaSO_3Cl et NaHSO_4 donne lieu dès 40° à un dégagement de HCl caractérisé par son spectre I.R. Ce dégagement s'accroît lorsque la température croît et la réaction est terminée à 200° sans liquéfaction (courbe I -fig.9). A ce moment il ne reste que du disulfate pur qui bien entendu se transforme en sulfate à partir de 450° . Le dosage du résidu et le bilan matière (tableau VI, ligne 9) est en très bonne concordance avec (II-13) qui est la réaction unique.

Pour l'hydrogène disulfate une complication intervient dans la vérification de (II-14) car le trisulfate a un domaine de stabilité plus faible que le disulfate.

L'hydrogènedisulfate est préparé soit selon la méthode classique (action de SO_3 sur NaHSO_4) soit par la réaction $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ qui sera évoquée plus loin.

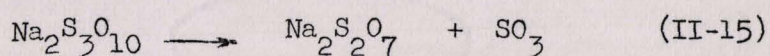
Le mélange stoechiométrique $\text{NaSO}_3\text{Cl} + \text{NaHS}_2\text{O}_7$ commence à perdre du poids vers 70° en régime dynamique et cette première perte se termine vers 270° . Elle correspond à la précision du thermogramme près au départ



BBS
SRB
LILLE

FIG. 9

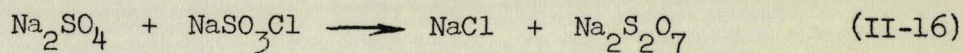
de $\text{HCl} + \text{SO}_3$. On peut donc imaginer soit une perte de HSO_3Cl , soit une perte de HCl , et dans un deuxième temps de SO_3 . Le premier cas correspondrait à un déplacement et NaHS_2O_7 serait plus fort que HSO_3Cl . Le deuxième cas correspondrait à (II-14), suivi de décomposition de $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ suivant :



C'est cette deuxième hypothèse qui est la plus compatible avec les observations. En effet au départ on caractérise HCl par spectroscopie I.R., d'autre part lorsque le degré d'avancement de cette réaction est de l'ordre de 80 % la phase résiduelle ne contient plus de chlore : c'est un mélange de di et de trisulfate. Au palier il ne reste en effet que du disulfate pur (fig.9 -II).

7) Sulfate de sodium :

Si l'on conçoit facilement les réactions (II-13 et II-14), condensations favorisées par élimination d'un gaz, on peut se demander si une condensation analogue soit :



a lieu dans le cas présent.

Si c'est le cas, elle se fait sans variation de masse et le dosage ne peut distinguer le premier membre du deuxième.

Mais le fait que le mélange stoechiométrique $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaSO}_3\text{Cl}$ a un thermogramme rigoureusement superposable à celui de $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ constitue une preuve en faveur de la réaction (II-16). Une autre est apportée par l'A.T.D.

L'enregistrement correspondant réalisé entre la température



- a). NaCl
- b). $\text{NaSO}_3\text{Cl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ à } 260^\circ$
- c). $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$

FIG. 10



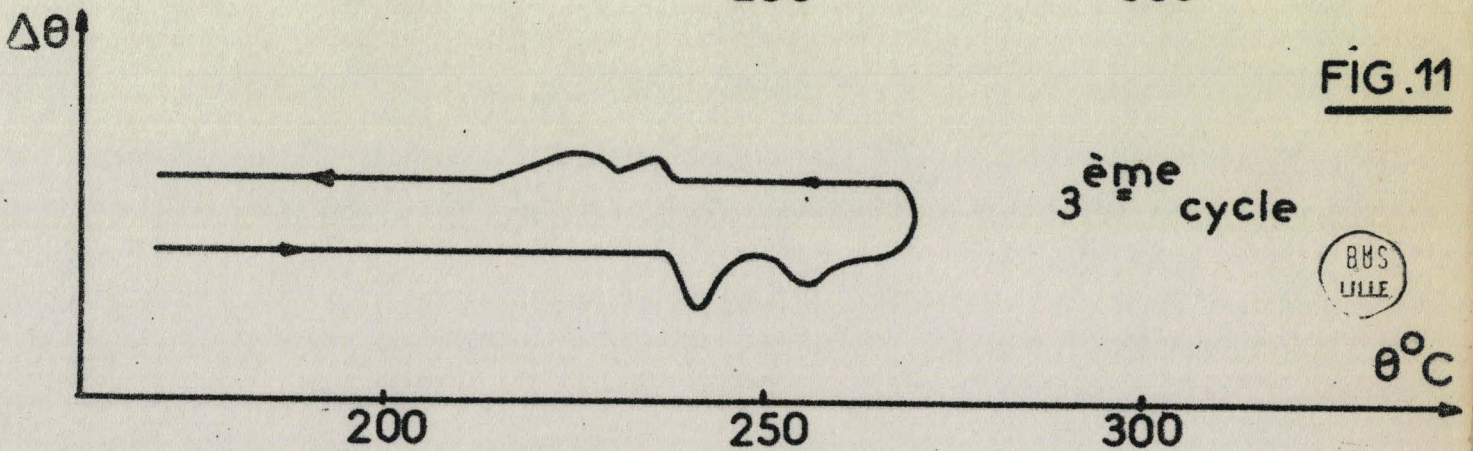
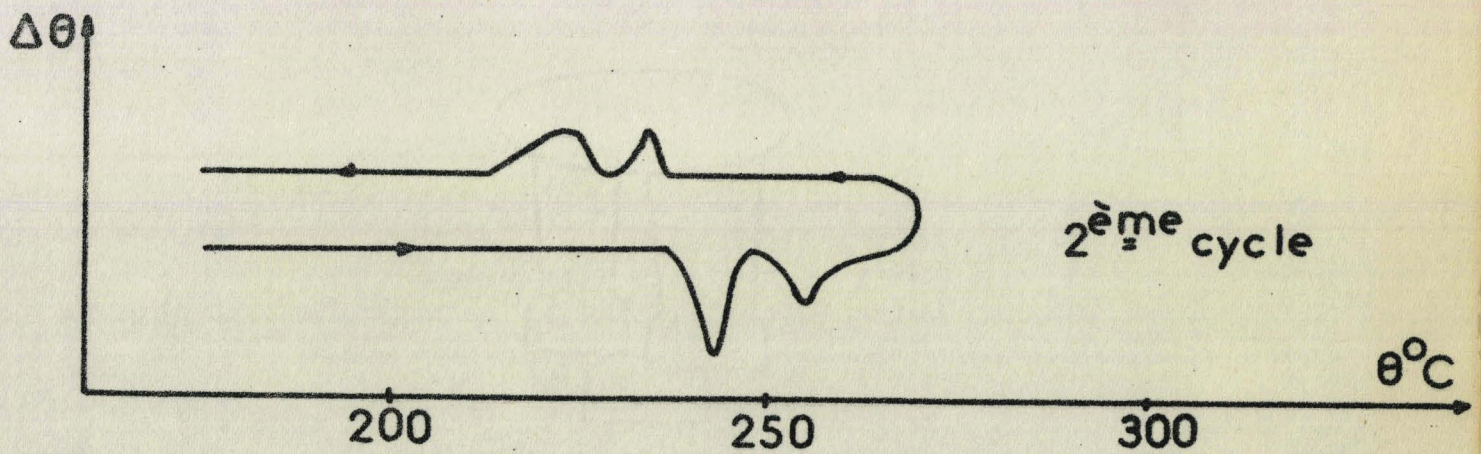
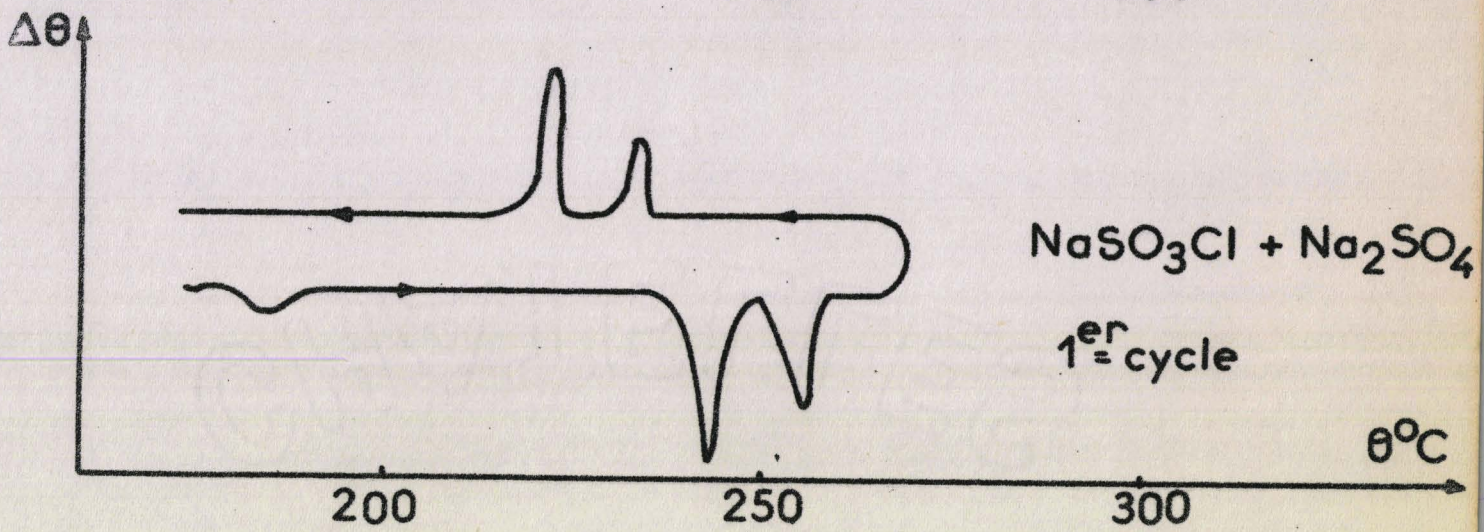
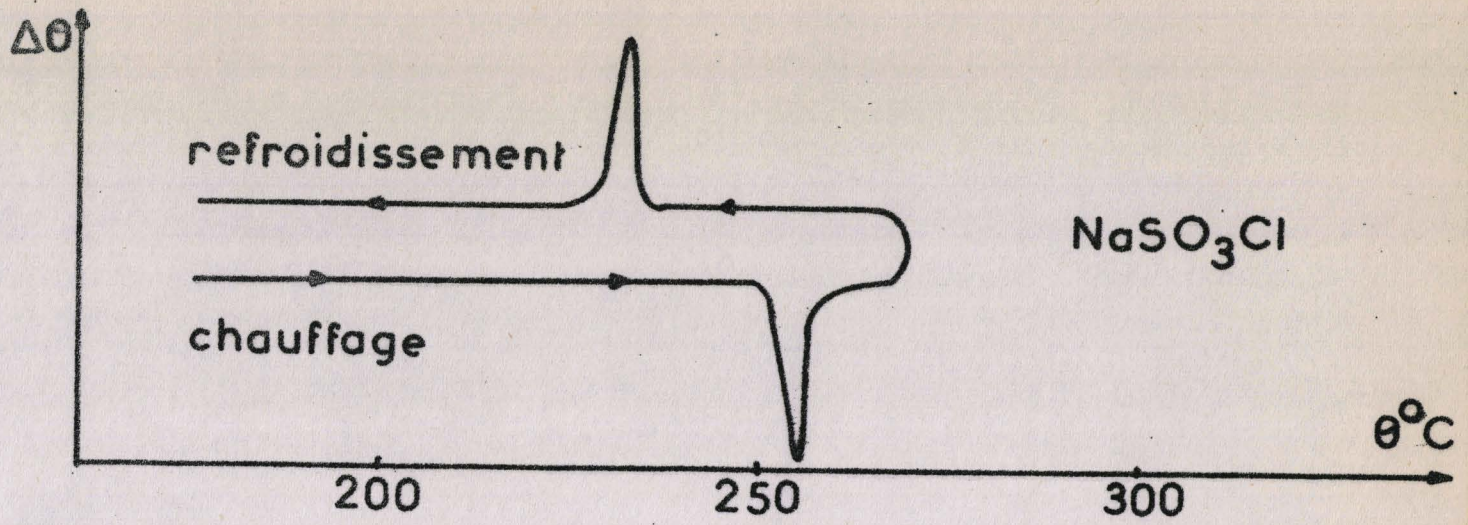
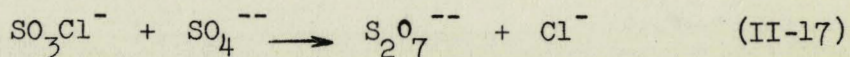


FIG. 11

BBS
LILLE

ambiante et 270° montre trois pics endothermiques au chauffage. Nous les avons attribué respectivement aux deux transformations endothermiques de Na₂SO₄ (180 au lieu de 177° et 239 au lieu de 241°) et à la fusion de NaSO₃Cl (250°) que nous avons déterminée sur un échantillon de chloresulfaté pur. Au refroidissement la cristallisation apparaît à 243° et la deuxième transformation de Na₂SO₄ à 225°. La première disparaît. En recommençant le cycle on voit que le pic de la deuxième transformation de Na₂SO₄ diminue jusqu'à disparaître (Fig.11), au bout de 20 à 30 minutes.

Enfin on a vérifié qu'après traitement isotherme à 260° pendant 15 heures, le cliché X ne comportait plus que les raies de NaCl et Na₂S₂O₇ (Fig.10). L'identité des thermogrammes signalée plus haut, montre que la vitesse de réaction croît rapidement au-dessus de 250°. La vérification de (II-16) est un résultat assez remarquable et confirme la généralité de la substitution nucléophile.



dont il faut tenir compte dans les interprétations (voir. § 6).

B. - REACTIONS FAISANT INTERVENIR UN ACCEPTEUR DE O²⁻ . -

Après avoir envisagé le comportement d'un certain nombre de donneurs de O²⁻ vis-à-vis de SO₃Cl⁻ il nous a paru intéressant d'examiner au contraire celui d'un accepteur et nous avons choisi SO₃ espérant du même coup élucider le mécanisme qui lors de la décomposition des poly-chloresulfates et du chloresulfate conduit toujours au disulfate.

Le chloresulfate est placé sur une pastille de verre fritté soudée dans un tube vertical protégé de l'humidité extérieure et porté à 140°, (Fig.12)

- Réaction NaSO_3Cl (10^{-2} moles) avec :

	Masse initiale en g	T° max. atteinte	Phase volatile	Résidu						Bilan	
				Masse g	S ⁶⁺ x 10 ³	Cl ⁻ x 10 ³	Na ⁺ x 10 ³	N x 10 ³	H ⁺ x 10 ³		composition
1 H ₂ O gaz	1,385	20°	HCl	1,200	9,97	0	10	0	9,98	NaHSO ₄	1,197
2 NO ₂ gaz	1,385	70°	NOCl + NO ₂ Cl	1,115	9,93	0	10	0	9,90	Na ₂ S ₂ O ₇	1,100
	1,385			1,125	9,96	0	10	0	9,93	Na ₂ S ₂ O ₇	1,106
3 HNO ₃ liq.	1,385	20°	NO ₂ Cl	1,204	9,95	0	10	0	9,92	NaHSO ₄	1,192
4 $\frac{1}{3}$ NaNO ₃	1,668	250°	NOCl+Cl ₂	1,213	9,98	0	13,33	0	6,63	Na ₂ SO ₄ + Na ₂ S ₂ O ₇	1,211
5 NaNO ₃	2,235	210°	NOCl + Cl ₂ + (N ₂ O ₄ + $\frac{1}{2}$ O ₂)	1,961	9,94	4	20	8	10	Na ₂ SO ₄ + Na ₂ SO ₃ Cl + Na ₂ S ₂ O ₇ + NaNO ₃	1,962
6 $\frac{1}{2}$ NaNO ₂	1,730	250°	NOCl	1,400	9,94	5	15	0	9,96	NaCl + Na ₂ S ₂ O ₇	1,390
7 NaNO ₂	2,075	550°	NOCl + SO ₂ Cl ₂ + (NO + NO ₂) ₂	1,407	8,47	3,07	20	0	0	NaCl + Na ₂ SO ₄	1,382
8 $\frac{3}{2}$ NaNO ₂	2,420	550°	NOCl + SO ₂ Cl ₂ + (NO + NO ₂)	1,709	9,90	5,10	25	0	0	NaCl + Na ₂ SO ₄	1,703
9 NaHSO ₄	2,585	250°	HCl	2,225	19,97	0	20	0	19,98	Na ₂ S ₂ O ₇	2,212
10 NaHSO ₃ 7	3,385	300°	HCl + SO ₃	2,222	19,96	0	20	0	19,96	Na ₂ S ₂ O ₇	2,210

385
EBS
E

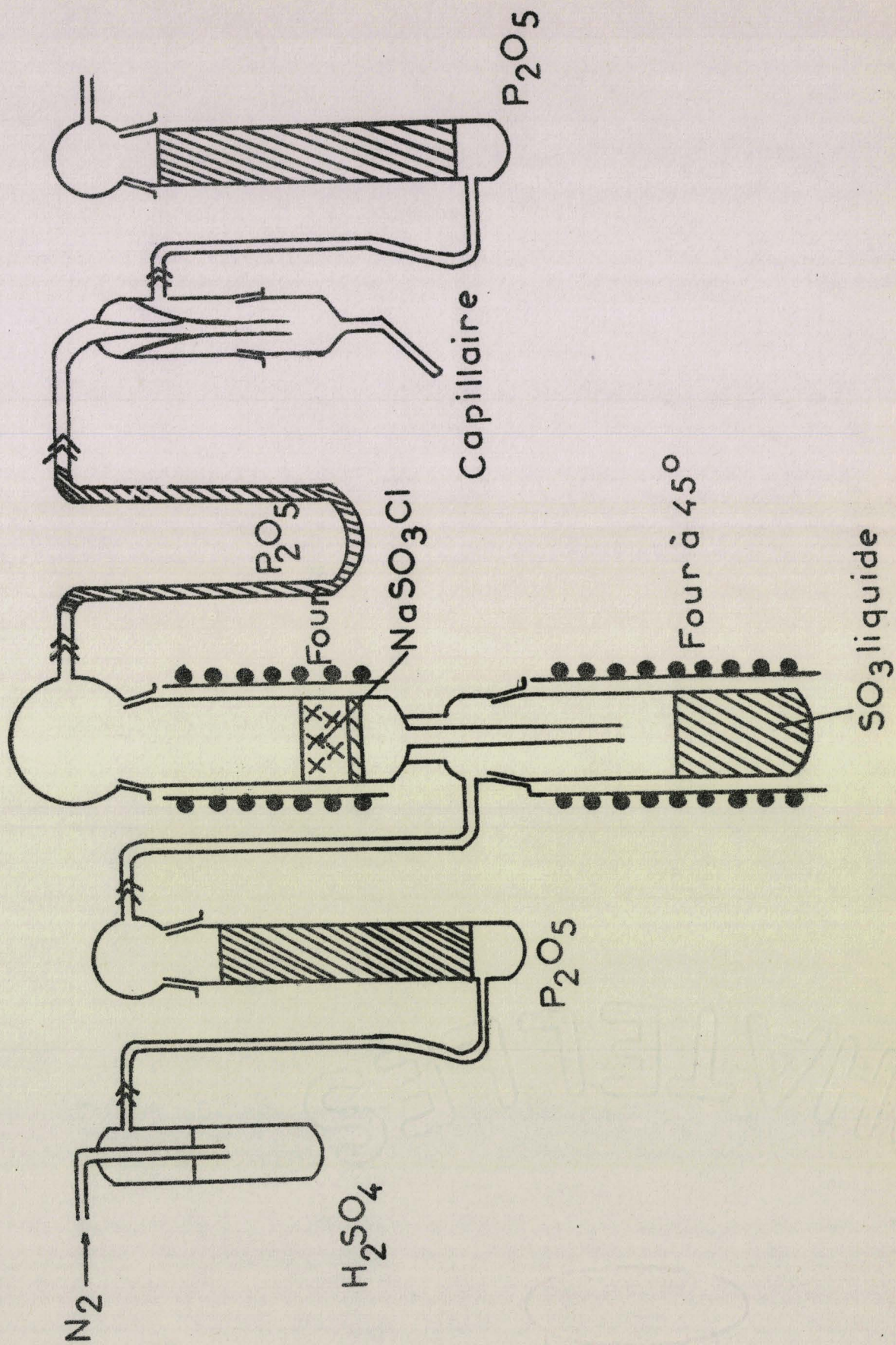


FIG.12

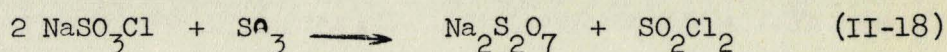
BUS
LILLE

En-dessous du réacteur un tube relié par rodage contient SO_3 liquide, maintenu à 45° , ce qui correspond à une tension importante de SO_3 . Un ajutage latéral permet le passage du gaz vecteur azote. A la sortie on adapte un piège contenant une solution de Ag^+ . Ce piège sert à déterminer la fin de la réaction que l'on peut considérer comme totale après 4 jours.

A la fin de l'essai le résidu solide est du disulfate pur, caractérisé par son cliché X et son thermogramme. Le dosage montre qu'il ne reste plus de trace de chlore et le bilan coïncide à mieux que 1 %.

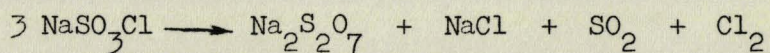
La phase gaz issue du réacteur et entraînée par le vecteur passe dans un tube U rempli de P_2O_5 qui arrête l'excès de SO_3 . La partie non retenue de la phase gazeuse est condensée directement dans un capillaire et soumis à un faisceau laser dans un spectromètre Raman (Fig.12).

Le spectre obtenu est sans conteste possible celui de SO_2Cl_2 , la réaction s'écrit donc :

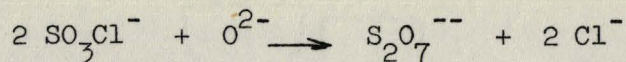
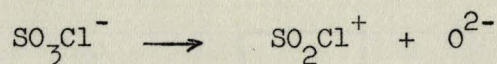


L'existence de cette réaction suggère deux remarques.

a) La première phase de la décomposition de NaSO_3Cl peut s'écrire (5)

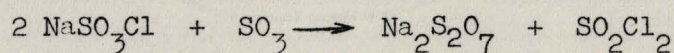
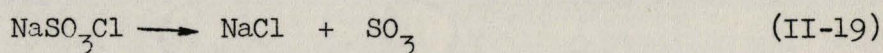


Elle peut s'interpréter en écrivant :



donc en l'envisageant comme un échange de O^{2-} entre des particules SO_3Cl^- .

Mais la réaction (II-18) suggère une autre interprétation qui serait :



qui conduirait au même résultat global.

(II-19) serait à rapprocher de la décomposition possible de HSO_3Cl en HCl et SO_3 .

Nous avons essayé de la mettre en évidence. Des essais sous pression réduite n'ont donné aucun résultat probant. (II-16), pourrait constituer une preuve en admettant que SO_3 libéré réagit aussitôt avec Na_2SO_4 , mais, faute d'avoir pu mettre SO_3 libre en évidence, nous avons conservé la première interprétation.

b) (II-18) donnant du disulfate on peut se demander si le disulfate obtenu à partir du chloredisulfate résulte de la réaction (I-4) ou d'une transposition de (II-18) qui viendrait après (I-1) donc d'une action de SO_3 sur le chloredisulfate ou même sur le chloresulfate - d'autant plus que la formation de disulfate diminue si le temps de contact avec SO_3 diminue aussi. C'est pourquoi nous avons examiné aussi la réaction $\text{SO}_3 + \text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$. Il en sera question dans le chapitre suivant.

Chapitre III

- . CARACTERES CHIMIQUES DE $\text{Na S}_2\text{O}_6\text{Cl}$. -

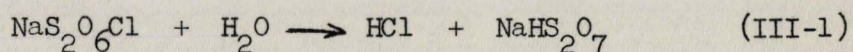
Malgré la complication apparente de certaines d'entre-elles, les réactions des chloresulfates peuvent s'expliquer toutes en utilisant un très petit nombre de schémas simples, qu'il semble possible, à priori de transposer au chloredisulfate. Cependant une complication intervient ici, du fait de l'existence d'un pont oxygène entre deux soufre. En plus de la réaction d'échange de cation ou des réactions d'échange de particules négatives, des réactions de coupures du pont S-O-S peuvent conduire à la formation - souvent transitoire- de formes monomères.

Pour garder un équilibre à la présentation de nos résultats, nous avons envisagé ici encore deux rubriques : réactions de donneurs, puis des accepteurs de O^{2-} .

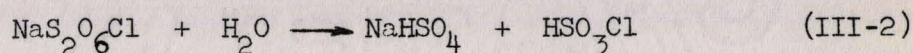
I. - REACTIONS DES DONNEURS DE O^{2-} OU DES SUBSTITUANTS NUCLEOPHILES . -

A) H_2O

L'hypothèse la plus simple concernant cette réaction consiste à admettre comme première étape :



ou éventuellement :



Mais une série d'observations préliminaires nous a rapidement montré que la réaction était beaucoup plus complexe. En effet, en faisant passer de la vapeur d'eau, entraînée par un vecteur inerte sous une pression partielle d'équilibre de 7 mm, on observe d'abord une augmentation de poids suivie d'une diminution et HCl n'est caractérisé nettement que dans la deuxième phase. Ce qui rend plus vraisemblable une étape initiale suivant (III-2).

Par ailleurs le solide "se mouille" et l'on assiste à la formation de deux phases que l'on peut séparer par filtration.

Voici à titre d'exemple les résultats de deux essais d'hydrolyse avec une pression partielle d'équilibre de 7 mm. Le premier essai a duré 4 heures, le deuxième 12 heures.

Ces résultats ont été ramenés à 10^{-2} moles de $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ initial. Le tableau ci-dessous donne la répartition des éléments dans les deux phases.

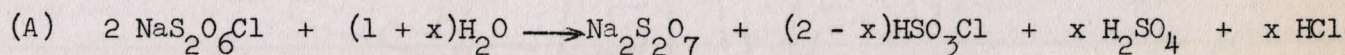
- . Tableau VII . -

	Expérience N° 1 - 4 heures				Expérience N° 2 - 12 heures		
	Initial	Liquide	Solide	Global	Liquide	Solide	Global
Cl ⁻	10	6,10	0	6,10	0,21	0	0,21
S ₆ ⁺	20	10,28	9,68	19,96	2,56	17,38	19,94
H ⁺	40	26,24	9,67	35,91	5,38	24,77	30,15
Na ⁺	10	0,36	9,64	10	0	10	10

L'essai n° 1 présente un intérêt particulier. En effet, le solide facilement identifiable par cliché X est du disulfate de sodium pratiquement pur, ce que confirme le dosage.

D'autre part la phase solution contient très peu de Na^+ et nous ne commettons pas une grosse erreur en le comptant comme disulfate. Le reste peut alors être interprété comme un mélange de HSO_3Cl et H_2SO_4 .

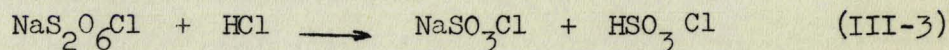
Le bilan réactionnel fait à partir de ces données, montre que le disulfate formé représente environ la moitié, en moles du chlore-disulfate de départ, donc la moitié du soufre initialement présent. L'autre moitié étant sous forme de $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ mais avec une nette prépondérance de HSO_3Cl . Ceci peut se traduire par l'équation globale :



Les mécanismes invoqués devront donc expliquer :

- . La fixation ou la rétention provisoire de HCl.
- . La formation du disulfate dans les proportions de la réaction.
- . La répartition du soufre restant entre HSO_3Cl et H_2SO_4 .

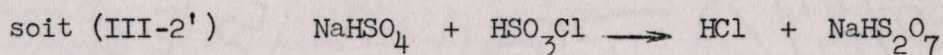
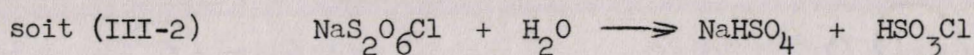
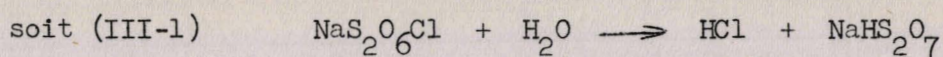
Si (III-2) explique la rétention de HCl cette réaction n'est pas la seule ; en effet, nous avons vérifié que, HCl réagit avec $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ en donnant rapidement deux phases et il y a tout lieu de penser que :



Ces réactions n'ont pas été étudiées dans le détail. Les quelques essais faits, montrent que si (III-4) est possible, (III-3) est certainement prépondérante.

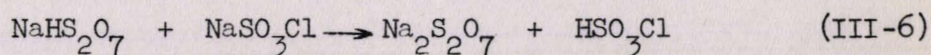
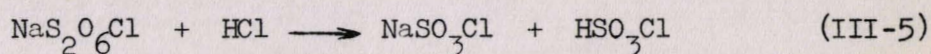
Par ailleurs nous savons (26) que :

$\text{NaHSO}_4 + \text{HSO}_3\text{Cl}$, donnent du disulfate et de l'hydrogènedisulfate en même temps que HCl et H_2SO_4 au moins, si l'on opère dans HSO_3Cl solvant. On a donc :

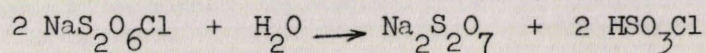


qui sont donc finalement indistinguables si l'on n'étudie pas la cinétique.

On a ensuite :

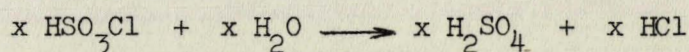


La somme (III-1) ou (III 2 - 2') + (III-5) et (III-6) donne :



En admettant ensuite l'hydrolyse progressive de HSO_3Cl

on a :



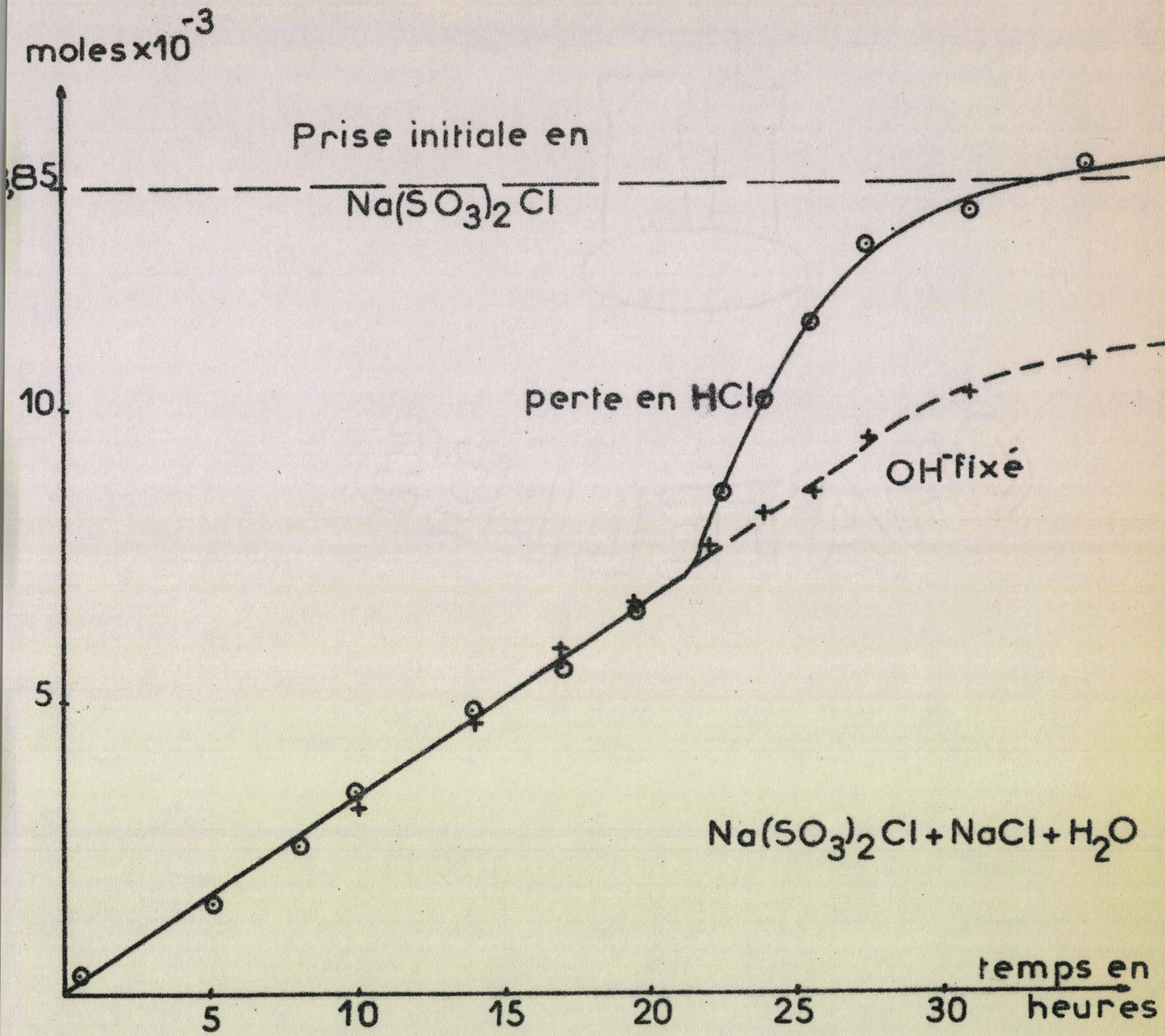
ce qui finalement explique le résultat (A).

Remarquons que (III-6) est une réaction qui ne débute que vers 70°, si l'on utilise les réactifs solides. Mais il s'agit ici d'une réaction dans le solvant HSO_3Cl ou NaHS_2O_7 est probablement acide faible.

Pour éviter la formation de liquide nous avons réalisé la même hydrolyse en présence d'un excès de NaCl destiné à neutraliser les acides qui se forment dans les réactions intermédiaires.

Dans cet essai, le réacteur est suivi d'absorbants à soude qui recueillent HCl formé, ce qui permet d'évaluer HCl dégagé et par différence H_2O fixé.

La Fig.13 représente les masses de HCl et de H_2O mis en jeu par l'hydrolyse de $13,85 \cdot 10^{-3} \text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ en présence de $18,32 \times 10^{-3} \text{NaCl}$.



BUS
LILLE

FIG.13

On y remarque que dans une première phase, on libère 1 HCl pour un OH fixé et ceci jusqu'à un gain de 1/2 OH pour 1 $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$.

A partir de ce moment, on observe une cassure brusque sur la courbe de libération de HCl qui correspond au départ de 2 HCl pour 1 OH fixé. Il y a donc deux périodes dans la réaction.

Dans la première phase, le cliché X d'un prélèvement montre surtout la présence de NaSO_3Cl .

A la fin de la deuxième étape, on peut séparer en partie les solides en utilisant l'acétonitrile anhydre comme "solvant". Le cliché X de la phase soluble indique qu'elle est constituée de NaSO_3Cl et NaHSO_4 ce qui confirme le bilan du dosage. La phase insoluble est constituée de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, NaHSO_4 et NaCl . Les seules phases identifiées au total sont NaCl , NaHSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et NaSO_3Cl .

L'essai d'hydrolyse à partir du mélange de $13,85 \cdot 10^{-3}$ $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ et $18,32 \cdot 10^{-3}$ NaCl , conduit à la fixation de $11,3 \cdot 10^{-3}$ moles H_2O et à la libération de $14,4 \cdot 10^{-3}$ HCl.

L'interprétation du dosage du résidu nous donne pour 3,7358 g masse totale, la répartition :

NaCl	4,47	soit	0,2615 g
NaSO_3Cl	12,33		1,710
NaHSO_4	4,57		0,549
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	5,40		1,200
			<hr/>
			3,7205

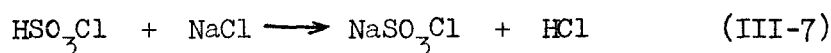
- . Discussion . -

Nous allons à la place de (III-2) et (2') dont nous ne rejetons pas la possibilité d'existence, (III-1) qui a le mérite d'être plus simple.

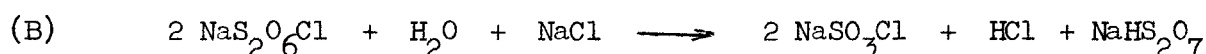
Donc : $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaHS}_2\text{O}_7 + \text{HCl}$ (III-1) accompagnée

de $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl} + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaSO}_3\text{Cl} + \text{HSO}_3\text{Cl}$ (III-5) mais

HSO_3Cl en présence de NaCl donne :

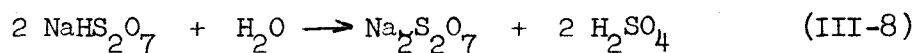


D'autre part, en l'absence de HSO_3Cl liquide, consommé par (III-7), (III-6) ne se fait plus, la température étant trop basse. La somme de (III-1), (III-5), (III-7) donne la réaction (B) :



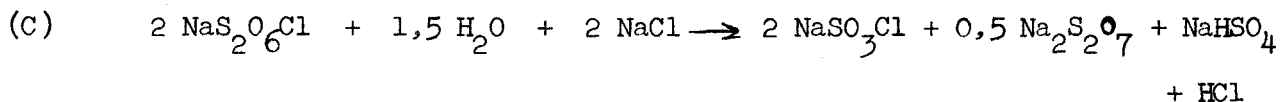
qui justifie la première étape avec remplacement môle à môle de HCl par H_2O et la fixation de $1/2 \text{H}_2\text{O}$ par $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$.

Lorsque (B) est achevé on peut admettre que NaHS_2O_7 plus hygroscopique que NaSO_3Cl s'hydrolyse. Cette hydrolyse donne de l'acide sulfurique et du disulfate suivant :



avec $2 \text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NaCl} \longrightarrow 2 \text{NaHSO}_4 + 2 \text{HCl}$ (III-9)

ce qui justifie :



qui en est bon accord avec le bilan analytique ci-dessus.

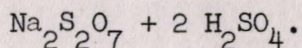
On voit en effet que NaCl ayant réagi $18,32 - 4,47 = 13,85$ correspond exactement à $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$.

HCl éliminé correspond aux erreurs d'expérience près à ce chiffre et l'eau fixée est de 11,35 au lieu de 10,4 théorique qu'exige l'équation (C).

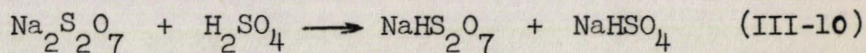
La concordance est moins bonne pour les résultats concernant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et NaHSO_4 . Mais il faut remarquer que leur distinction analytique se fait à partir d'un bilan pondéral seulement.

Lorsque l'hydrolyse - sans NaCl - est prolongée - la deuxième expérience du tableau VII, montre une disparition quasi-totale du chlore avec formation d'un mélange de disulfate et d'hydrogénédisulfate que l'on obtient d'ailleurs presque pur, si l'on agite une suspension de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ dans H_2SO_4 , 100 %.

Or si l'on fait $x = 2$ dans (A) on a au deuxième membre :



La dernière étape dans nos essais est donc vraisemblablement :



résultat assez surprenant qui s'expliquerait si H_2SO_4 était un acide plus fort que HS_2O_7^- , ou encore si NaHS_2O_7 était moins soluble que $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ dans H_2SO_4 .

Les essais complémentaires n'ont pas été faits et (III-10) mérite d'être examinée de plus près par la suite.

B) Dioxyde d'azote . -

N_2O_4 gaz dilué par de l'azote sec réagit dès la température ambiante sur $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$.

L'absorption est légèrement exothermique et elle semble quantitative en ce sens qu'au début au moins, la phase gazeuse en aval du réacteur est incolore.

L'augmentation de poids est rapide au début mais l'opération totale dure une quinzaine d'heures. La courbe, Fig.14, montre la variation de masse de l'échantillon et l'augmentation totale correspond

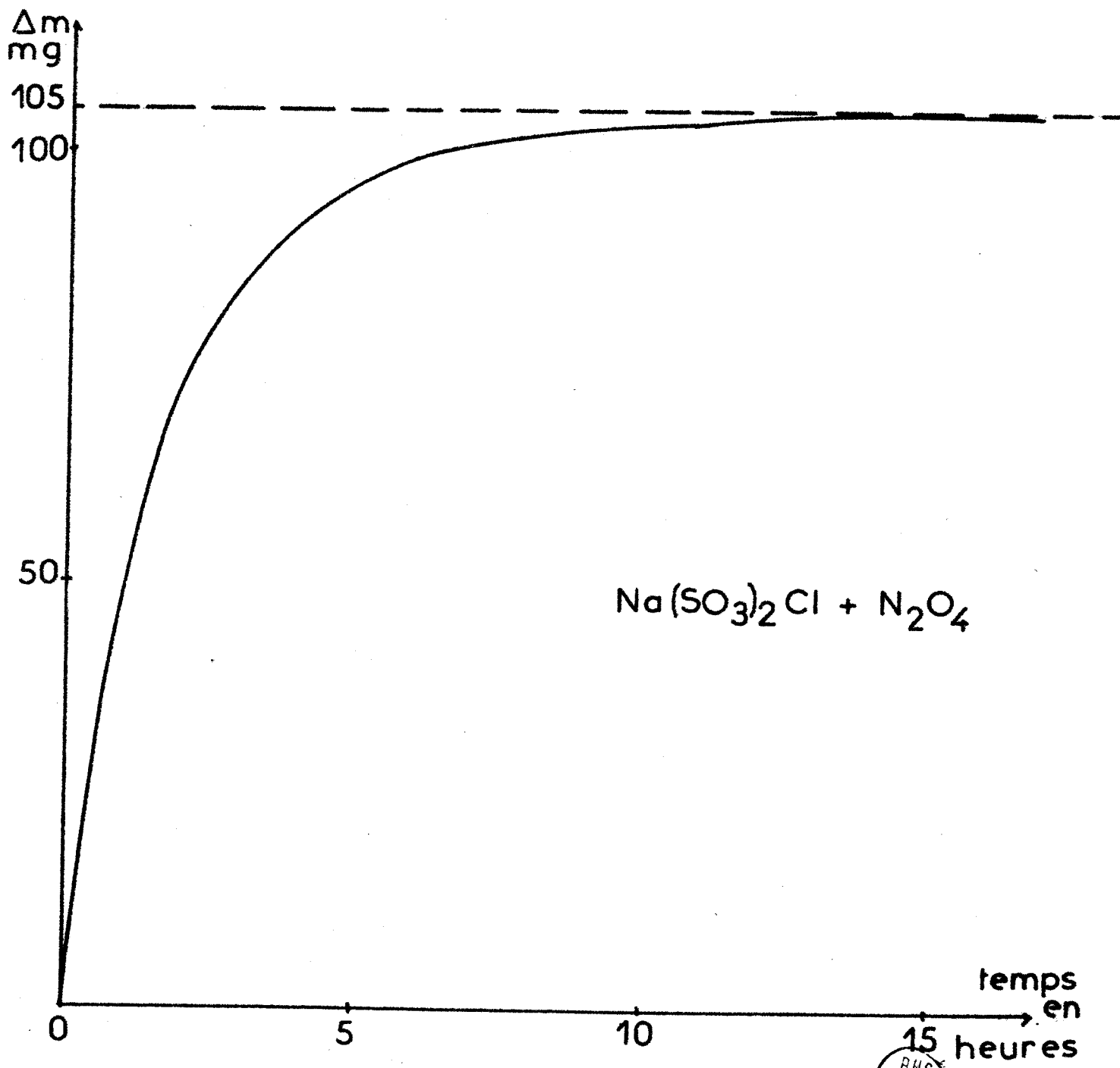


FIG.14

BUS
LILLE

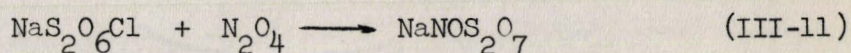
exactement à 105 mg par mole 10^{-2} de $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ ce qui correspond à la différence $\text{NO}_2 - \text{Cl}$, soit 460 - 355 .

La phase volatile condensée donne un liquide très peu coloré. Vaporisé il donne le spectre I.R. de NO_2Cl .

Le dosage de la phase solide s'interprète bien en admettant qu'il s'est formé NaNOS_2O_7 . Le défaut d'azote est dû à la méthode d'hydrolyse qui ne permet pas d'éviter la formation de vapeurs nitreuses dont une partie doit échapper à la dissolution. Un exemple d'analyse est donné dans le tableau VIII, ligne 1. p.41.

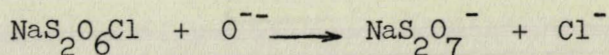
Le spectre X du solide, ainsi que l'A.T.G. du résidu correspondent exactement à ceux du même produit issu d'une autre réaction (26).

On a donc :

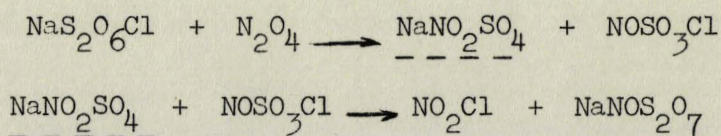


Le mécanisme le plus simple consiste à admettre que N_2O_4 réagissant comme nitrate de nitrosyle fonctionne comme donneur de O^{2-} .

$\text{NO}_3^- \longrightarrow \text{NO}_2^+ + \text{O}^{2-}$ et que O^{2-} substitue Cl^- suivant :



Il a le mérite de la simplicité, mais ne nous permet pas, faute de preuve, d'exclure :



qui reviendrait à une coupure du pont S-O-S.

C) NaNO_3

Partant du mélange stoechiométrique $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl} + \text{NaNO}_3$, on observe une perte de poids dès la température ambiante puis un palier entre 240 et 380°. Une nouvelle perte conduit au sulfate neutre à 850°.

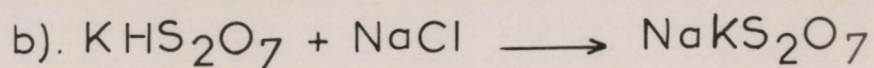
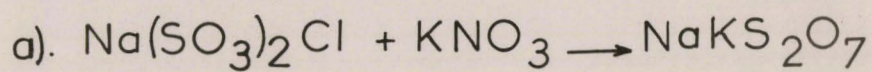
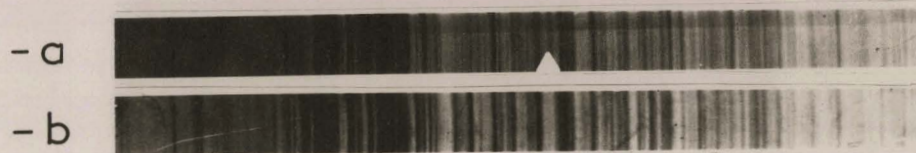


FIG. 15

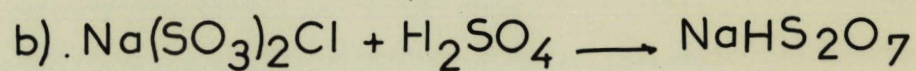
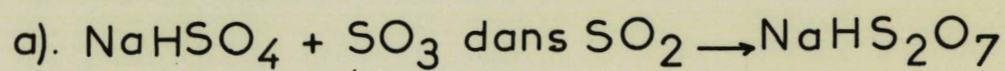
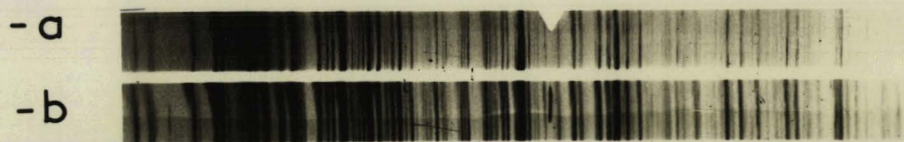
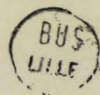
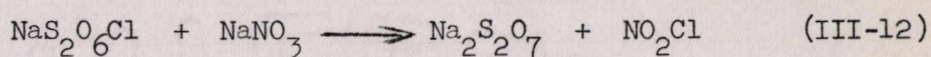


FIG. 16



Le palier intermédiaire correspond à du disulfate pur, (cliché X), que l'on peut atteindre en régime isotherme à 100° en homogénéisant. Le tableau VIII p.41 ligne 2, caractérise le disulfate. Avec un excès de nitrate, on passe au sulfate (ligne 3).

Le spectre I.R. de la phase gaz caractérise NO_2Cl seul à l'exclusion de NOCl ou NO_2 . Globalement on a donc :

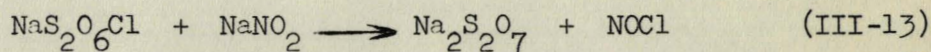


Contrairement au cas du chloresulfate NO_2Cl ne réagit pas sur $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$. En effet, si c'était le cas, on devrait obtenir Cl_2 - invisible en I.R. - mais aussi NaNO_3 qui réagit avec $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ dès 80° pour donner du disulfate, NOCl et SO_3 .

Or le soufre se conserve intégralement et nous pensons simplement que le seuil de température pour $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl} + \text{NO}_2\text{Cl}$ n'est pas atteint. En utilisant KNO_3 on aboutit à un disulfate mixte de sodium et potassium identique à celui obtenu par la réaction $\text{KHS}_2\text{O}_7 + \text{NaCl}$ (26) (Fig.15).

D) NaNO_2

Là encore la réaction est beaucoup plus simple que dans le cas du chloresulfate car elle débute à température ordinaire, de sorte qu'elle se résume à :

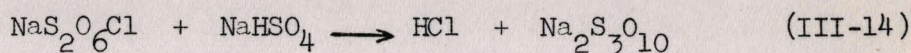


On aboutit à du disulfate pur sans perte de soufre et la phase volatile est NOCl .

On remarquera d'ailleurs que les réactions qui perturbent le schéma simple (II-10) et en particulier (II-12) n'interviennent qu'à des températures supérieures à celles de (III-13). Dosage du résidu : tableau VIII p. 41 ligne 4, avec un excès de nitrite on passe au sulfate (ligne 5).

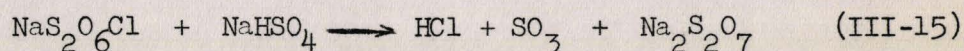
E) Hydrogènesulfate et hydrogènedisulfate de sodium

En transposant (II-13) au chlore disulfate on aboutit au schéma simple suivant :



En fait on peut caractériser à partir d'un mélange des deux solides un dégagement de HCl, dès 80°, mais la perte de masse correspond en réalité à mieux que 1 %, au départ simultané d'HCl et de SO₃.

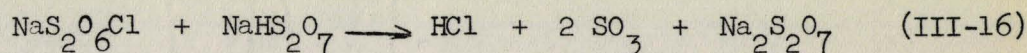
On a donc globalement :



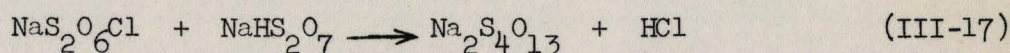
En fait au palier de masse à 260°, on caractérise sans ambiguïté Na₂S₂O₇. Le palier intermédiaire fig.17, courbe II, partie B, indique un mécanisme plus complexe. On peut penser qu'en fait on a superposition de (III-14) et de la décomposition du trisulfate puisque les zones de température se recouvrent.

En effet, le trisulfate de sodium commence à se décomposer vers 100°, en disulfate, avec un palier intermédiaire (Fig.17).

Avec l'hydrogènedisulfate, les phénomènes sont sensiblement les mêmes. La réaction débute vers 80° avec dégagement de HCl, puis de SO₃. Là encore la perte globale correspond à une transformation en disulfate et on peut écrire :



L'hypothèse d'une condensation, suivie d'une dégradation thermique ne nous semble pas déraisonnable de sorte que la réaction primaire serait ici :



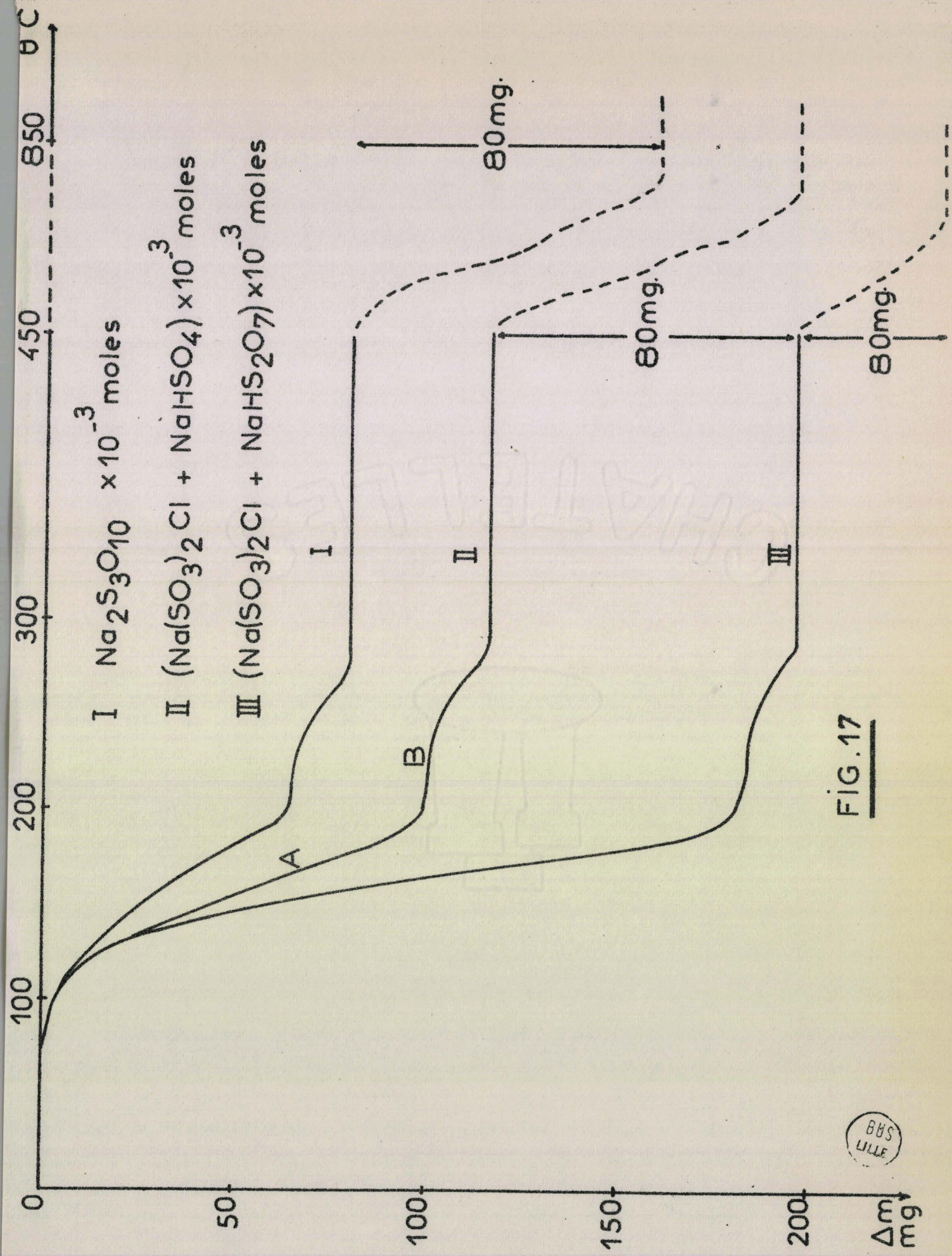


FIG. 17

SRB
1177

- • Tableau VIII • -

Action de $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ (10^{-2} moles) avec :

	Masse initiale en g.	T° max. atteinte	Phase Volatile	Masse en g	Résidu					Composition	Bilan
					$\text{S}^{+6} \times 10^3$	$\text{Cl}^- \times 10^3$	$\text{Na}^+ \times 10^3$	$\text{N} \times 10^3$	$\text{H}^+ \times 10^3$		
1 N_2O_4	2,185 2,185	20°	NO_2Cl	2,288 2,293	19,97 19,94	0 0	10 10	9,91 9,95	39,87 39,91	NaNOS_2O_7 NaNOS_2O_7	2,284 2,280
2 NaNO_3	3,035	110°	NO_2Cl	2,220	19,94	0	20	0	19,92	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	2,213
3 3NaNO_3	4,735	420°	$\text{NO}_2\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ($\text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$)	2,840	19,91	0	40	0	c	Na_2SO_4	2,827
4 NaNO_2	2,875	150°	NOCl	2,220	19,92	0	20	0	19,96	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	2,210
5 3NaNO_2	4,255	420°	$\text{NOCl} + (\text{NO} + \text{NO}_2)$	2,840	19,93	0	40	0	c	Na_2SO_4	2,825
6 NaHSO_4	3,385	300°	$\text{HCl} + \text{SO}_3$	2,220	19,92	0	20	0	19,93	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	2,211
7 NaHS_2O_7	4,185	300°	$\text{HCl} + 2\text{SO}_3$	2,220	19,96	0	20	0	19,91	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$	2,215

BUS
LILLE

F) H₂SO₄

On ajoute progressivement à 5 cm³ de H₂SO₄, 100 %, maintenu sous agitation au-dessus d'une plaque frittée par un gaz vecteur, du chloredisulfate. Celui-ci dissout d'abord en donnant une solution visqueuse sursaturée qui précipite au bout d'un temps plus ou moins long.

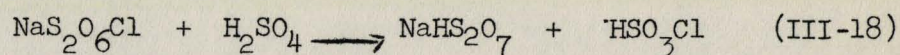
Pendant tout l'essai une cellule I.R. branchée à la sortie du réacteur est destinée à détecter HCl.

Aucun des enregistrements, faits à intervalles de temps égaux n'ont indiqué sa présence.

Après précipitation la filtration suivie de plusieurs lavages avec SO₂ liquide laisse un résidu qui est NaHS₂O₇ pur. Le spectre X en est reproductible. La Fig.16 montre la comparaison de 2 préparations à partir de réactions différentes (26). L'analyse figure dans le tableau ci-dessous :

Prise initiale g	S ⁶⁺ x 10 ³		N ⁺ x 10 ³		Na ⁺ x 10 ³		H ⁺ /S ⁶⁺	Bilan pondéral d'après S ⁶⁺
	calc.	trouv.	calc.	trouv.	calc.	trouv.		
1,000	10	9,96	15	14,96	5	4,97	1,5	0,996
1,000	10	9,95	15	14,92	5	4,96	1,5	0,995
1,000	10	9,96	15	14,92	5	4,96	1,5	0,996

La phase liquide s'interprète comme un mélange de H₂SO₄ résiduel HSO₃Cl et NaHS₂O₇ dissous. Le bilan établi d'après cette hypothèse est exact à 1 % près. On peut donc écrire :



L'interprétation de ce résultat nous semble complexe et le matériel expérimental disponible n'est pas suffisant pour le préciser pour

le moment

Quoi qu'il en soit cette réaction est la seule à donner de l'hydrogènesulfate absolument exempt de disulfate neutre. Elle est à préconiser comme méthode de préparation.

II. - REACTIONS FAISANT INTERVENIR UN ACCEPTEUR DE O^{2-} : SO_3 . -

NaS_2O_6Cl est traité avec le même appareillage que $NaSO_3Cl$ (Fig.12). Mais étant beaucoup plus fragile, il est maintenu aux alentours de 40° , ce qui évite en plus la polymérisation de SO_3 . Le réservoir contenant SO_3 liquide est à 45° , les vapeurs étant entraînées à travers le réacteur par un courant de gaz vecteur. On laisse la réaction se poursuivre pendant trois jours. La phase gaz issue du réacteur est entraînée à travers un tube en U rempli de P_2O_5 pour arrêter SO_3 (fig.12).

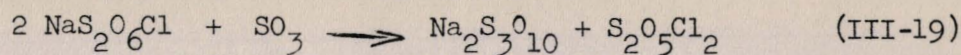
S'il est indiscutable que l'on recueille un oxychlorure de soufre à la sortie nous n'avons pas réussi dans ce cas à l'identifier par spectroscopie Raman . En effet, le rapport SO_3 /oxychlorure étant très élevé dans les gaz de sortie, les tubes à P_2O_5 sont rapidement saturés et l'on ne peut éviter dans le tube Raman la fluorescence due à SO_3 .

Le solide résiduel est totalement exempt de chlore. Il se décompose vers 100° en perdant 80 mg par millimole et donne du disulfate.

L'analyse permet de le considérer comme un trisulfate de sodium, ainsi que le montre le tableau ci-dessous :

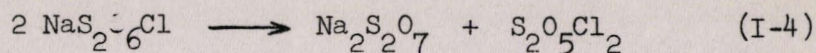
Prise initiale g	S^{6+}		$H^+ \times 10^3$		$Na^+ \times 10^3$		$\frac{H^+}{S^{6+}}$	Bilan d'après S^{6+}
	Calc.	Trouv.	Calc.	Trouv.	Calc.	Trouv.		
1,000	9,94	9,90	13,25	13,10	6,62	6,58	1,32	0,996
1,000	9,94	9,91	13,25	13,05	6,62	6,60	1,32	0,998
1,000	9,94	9,98	13,25	13,10	6,62	6,58	1,32	0,995

On a donc :

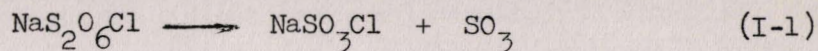


Si l'oxychlorure formé est bien $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ on peut justifier (I-4)

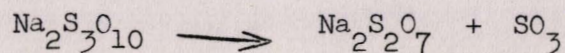
soit :



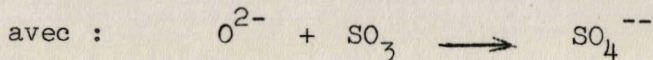
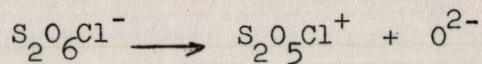
A partir de (III-19) en remarquant que :



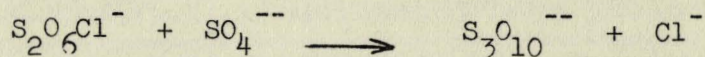
libère SO_3 , que SO_3 réagit partiellement suivant (III-19) et que le trisulfate formé se décompose vers 100° suivant :



Pour interpréter (III-19) on peut admettre que $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$ peut, en présence d'un accepteur fort, être donneur de O^{2-} suivant :



accompagnée de la substitution :



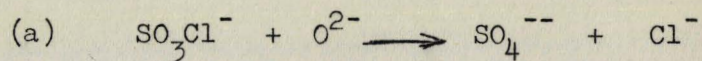
- . RESUME ET CONCLUSIONS . -

La thermolyse du chloredisulfate de sodium, dont nous indiquons une préparation originale, conduit toujours à la formation partielle de ~~pyro~~^{di}sulfate et constitue contrairement aux indications bibliographiques, une mauvaise préparation du chloresulfate. Les essais faits dans des conditions variables montrent l'influence du contact de SO_3 formé avec le chloredisulfate et le chloresulfate.

Ce dernier est obtenu à partir de la réaction classique de HSO_3Cl sur NaCl suivant une technique originale qui permet d'obtenir un produit très pur avec un bon rendement. Nous en donnons pour la première fois le cliché X.

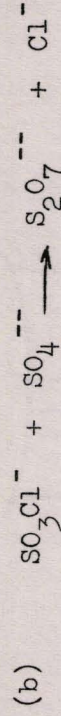
Parmi les caractères chimiques - très peu connus en ce qui concerne les réactions purement minérales - nous avons distingué celles avec les donneurs de O^{2-} ou des substituants nucléophiles, de celles avec des accepteurs de O^{2-} .

Vis-à-vis des donneurs de O^{2-} , H_2O , NO_2 , HNO_3 , NO_3^- , NO_2^- , la réaction fondamentale est un échange de la particule Cl^- contre O^{2-} ce que l'on peut représenter par :



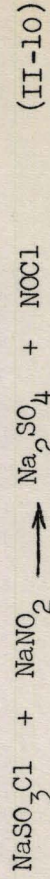
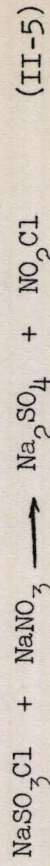
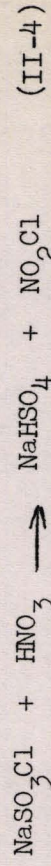
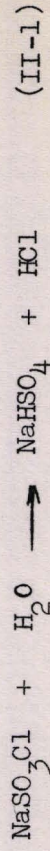
Dans la mesure où le sulfate formé est stable, soit qu'il précipite à partir d'une solution, soit qu'à l'état solide il ne réagit pas avec SO_3Cl^- on peut l'isoler.

Cette première réaction peut être accompagnée d'une substitution nucléophile de Cl^- en particulier par SO_4^{--} de sorte que l'on a :

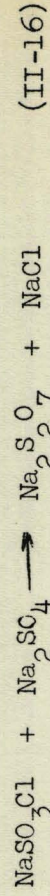
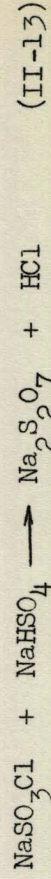


Avec les seuls schémas (a) et (b) on couvre les réactions suivantes évoquées dans le chapitre II.

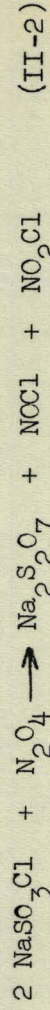
Mécanisme (a) :



Mécanisme (b) :

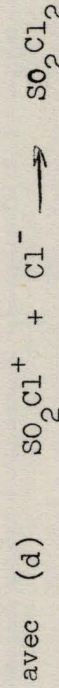


Mécanisme (a + b)

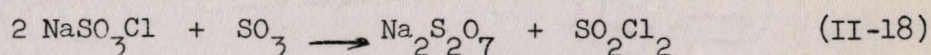


Bien entendu en raison de la réactivité élevée des produits formés ces schémas simples qui ne représentent souvent que l'étape initiale sont perturbés par des réactions parasites variables avec la température et qui sont discutées à propos de chaque cas.

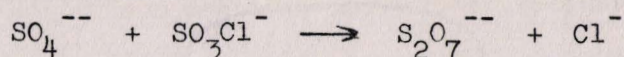
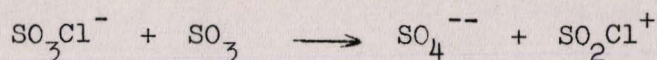
Vis-à-vis des accepteurs forts de O^{2-} SO_3Cl^- se comporte comme un donneur suivant :



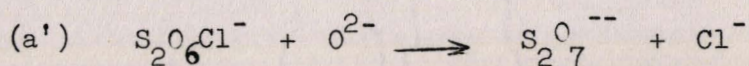
On a ainsi avec SO_3 , seul accepteur envisagé ici :



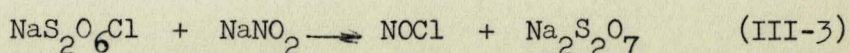
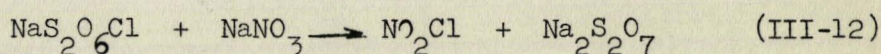
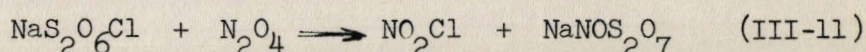
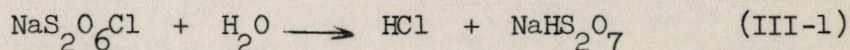
qui peut s'interpréter comme :



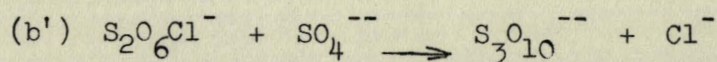
Les caractères chimiques du chloredisulfate de sodium peuvent être ~~schématisés~~ schématisés de même. On peut écrire :



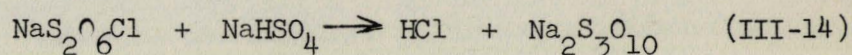
Les réactions qui satisfont à ce schéma sont :



Il semble que là encore on peut invoquer des réactions de condensations analogues à (b) soit :

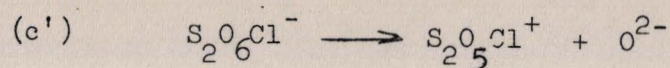


La mise en évidence de cette réaction présente quelque difficulté puisque $\text{S}_3\text{O}_{10}^{--}$ est formé dans un domaine de température où il commence à se décomposer de sorte que la réaction :

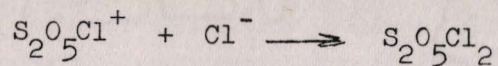


n'a pu être établie formellement.

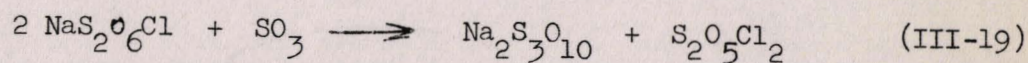
Avec un accepteur de O^{2-} , en l'occurrence SO_3 , $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$ peut fonctionner comme donneur suivant (c').



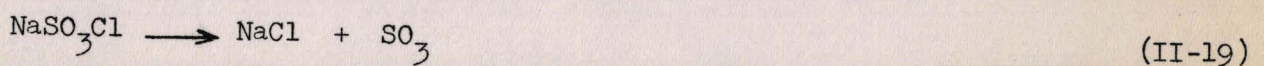
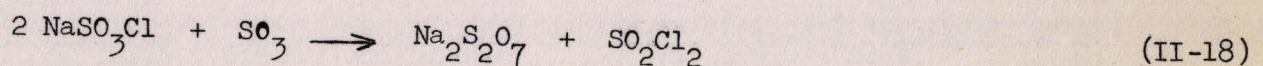
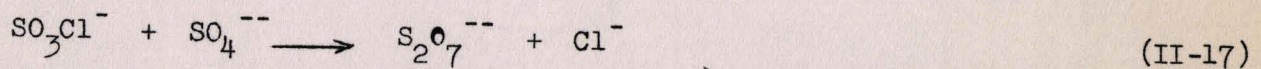
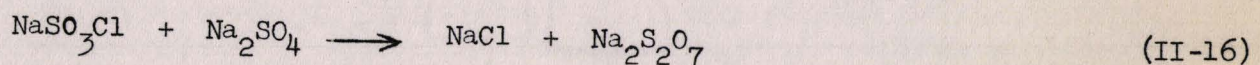
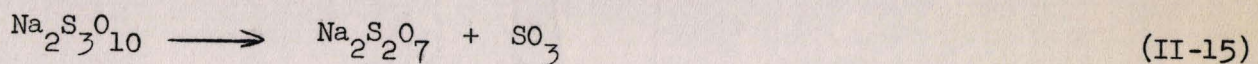
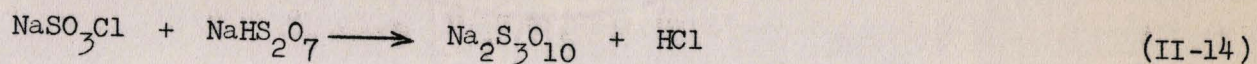
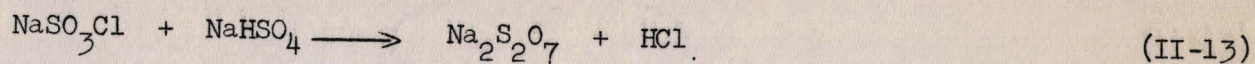
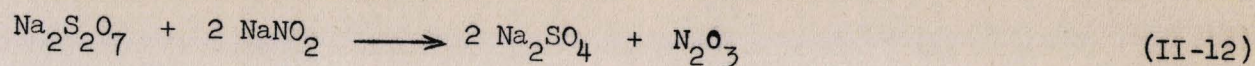
Cette réaction combinée à (b') permet avec (d') :



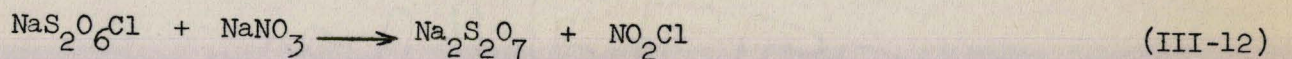
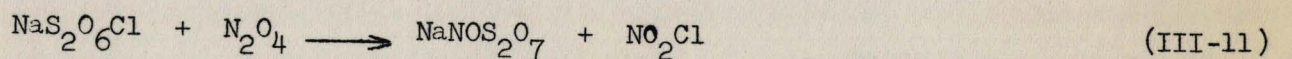
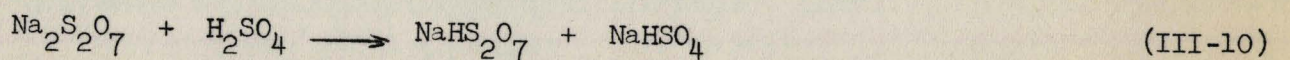
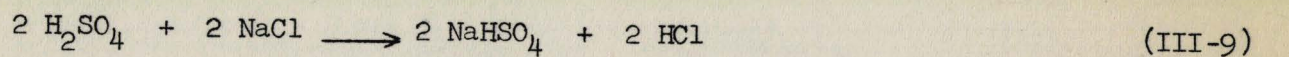
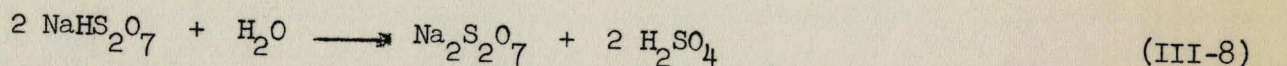
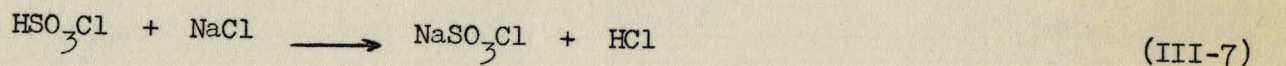
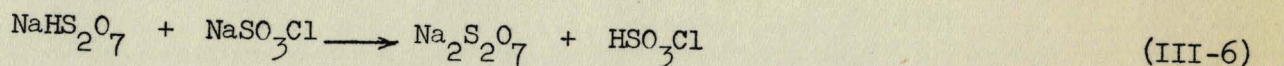
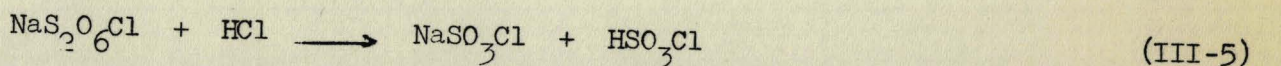
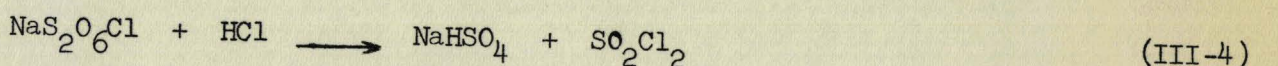
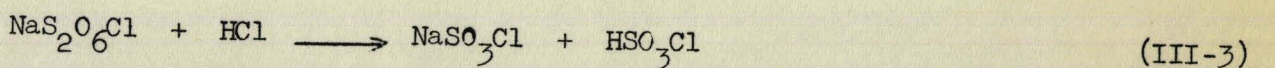
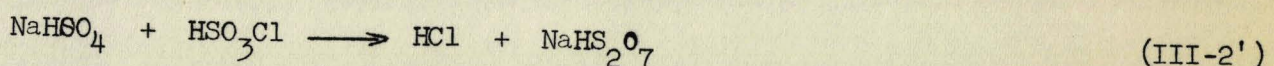
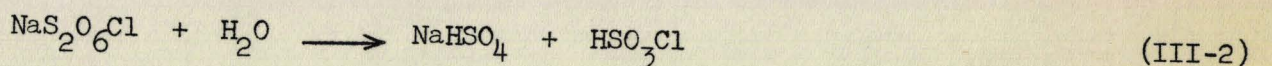
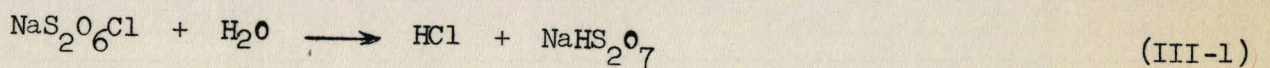
d'expliquer :

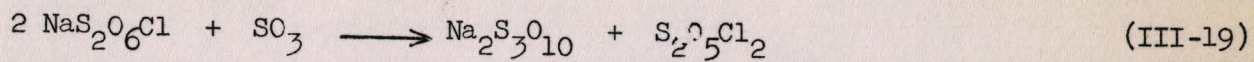
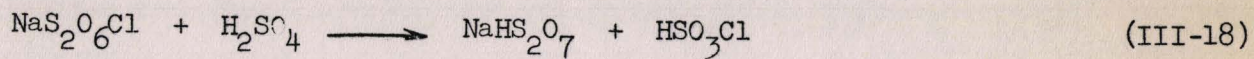
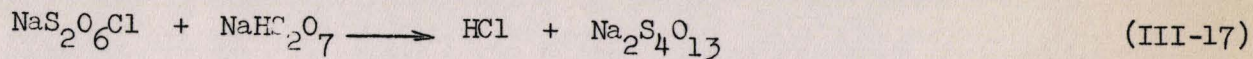
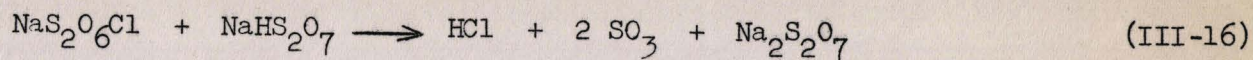
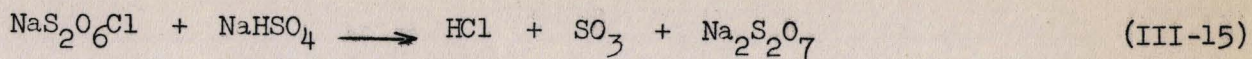
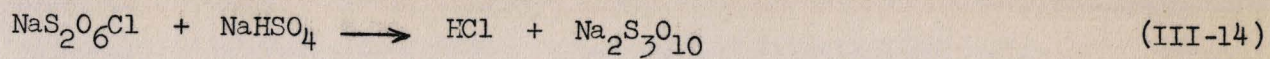
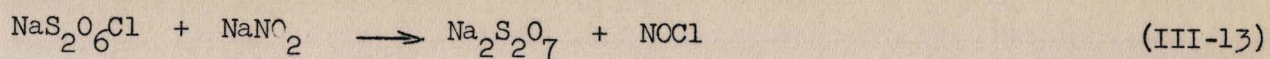


qui se déroulant dans un domaine de température où $Na_2S_3O_{10}$ est stable peut être considérée comme preuve indirecte de (b'). On peut considérer que (III-19) compte tenu de (I-1) est la véritable responsable de la formation de disulfate dans la décomposition du chloredisulfate.



Chapitre III





- . BIBLIOGRAPHIE . -

- (1) Rose. Ann.Physik. 28.120.1833.
Ann.Ch.Physique. (2).63. 1836. 80-86.
- (2) Muller. Ber. 6. 227. 1873.
- (3) Schultz-Sellack. Ber. 4. 1871. 112.
- (4) W.Traube. Ber.46. (1913). 2517.
- (5) A.W.Hixson et Tenney. Ind.Eng.Chem. 33. 1472. 1484. (1941).
- (6) A.W.Hixson et R.Miller. U.S. 2441.550. May. 11, 1948 .
- (7) G.P.Luchinskii. J.Gen.Chem. (USSR). 8. 1864-9. 1938.
- (8) D.J.Salley. J.Am.Soc. 61. 1939. 834-8.
- (9) E.J.Tauch et R.K.Iler. U.S. 2. 218,729. Oct.22. 1940.
- (10) R.K.Iler. U.S. 2. 445. 117. 13. 7. 1948.
- (11) M.A.Laury. U.S. 2.254. 014. Aug.26. 1941.
U.S. 2.415. 358. Feb.4. 1947.
- (12) G.H.Weinreich. Bull.Soc.Chim. Décembre 1963. p.2820.
- (13) H.A.Lehmann. Z.Chem. 5(8).313. (1965).
- (14) H.Jonas. Ger.P. 1010503. 19 Juin 1957.
- (15) J.A.Ciruna et E.A.Robinson. Can.J.Chem. 1968-46 (10).1715-18.
- (16) M.Wartel, S.Noël et J.Heubel. Rev.Chim.Min. t.4. (1967). p.181.
- (17) R. De Jaeger. Thèse 3^e Cycle , Lille 1967.
- (18) J.Heubel et M.Wartel. Bull.Soc.Chim. 1968. n°11. p.4357..
- (19) E.Puskaric et J.Heubel. C.R.Acad.Sc.Paris. t.267. p.965-967.
- (20) M.Migeon. Thèses soutenues à Lille , le 5 Nov.1968
Emplois des Lasers à Rubis dans la Spectroscopie Raman.
- (21) Gmelins Handbubh. 9-B-3. p.1826.
- (22) Hayek, Czaloun, Krismer, Mh.Chem. 87. (1956).p.741-8.
- (23) Y Auger, M.Wartel, S.Noël, J.Heubel. C.R.Acad.Sc.Paris. t.265. p.997-1000.
Y.Auger. Recherches inédites.

- (24) Handbook of preparative inorganic chemistry : Brauer. p.513.
- (25) S.Tellier-Pollon et J.Heubel. Rev.Chim.Min. t.4. 1967. p.413-423.
(p.415)
- (26) P.Legrand, M.Wartel et J.Heubel. Rev.Chim.Min. t.5. 1968. p.1155.

-oOo-

