

# THÈSE

PRÉSENTÉE A LA  
**FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE**

POUR OBTENIR LE TITRE DE  
**DOCTEUR - INGÉNIEUR**

PAR

YVES AUGER

INGÉNIEUR E. N. S. C. L.

---

**CHLORURATIONS MINÉRALES PAR  $SOCl_2$   
MÉCANISMES DE RÉACTIONS  
APPLICATION A LA SYNTHÈSE GÉNÉRALE  
DES CHLORESULFATES**



SOUTENUE LE 16 FÉVRIER 1970 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. G. TRIDOT . . . Président  
J. HEUBEL . . . Examineur  
P. GOUDMAND . . . Examineur  
M. WARTEL . . . Examineur

- . UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES . -  
-----

- . DOYENS HONORAIRES . -  
.....

MM. H. LEFEBVRE  
M. PARREAU

- . PROFESSEURS HONORAIRES . -  
.....

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

- . DOYEN . -  
.....

R. DEFRETIN, Professeur Biologie et Physiologie  
Animales

- . ASSESSEURS . -  
.....

MM. J. HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale  
A. LEERUN, Professeur d'Electronique, Electrotechnique  
et Automatique.

- . PROFESSEURS TITULAIRES . -  
 .....

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie Générale
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEFRETIN René (Doyen)	Directeur du Laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
Mme SCHWARTZ Marie Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée E.N.S.C.L.
M. VIDAL	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

- . PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL . -  
.....

M. BENABOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARLEAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique
M. LEERUN André	E.E.A.

- . PROFESSEURS SANS CHAIRE . -  
.....

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie Végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. BUI TRONG LIEU	Mathématiques
M. CILLET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1 <sup>er</sup> Cycle
M. DERCOURT Jean Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

- . PROFESSEUR ASSOCIE . -  
.....

M. DEDECKER Paul	Mathématiques
------------------	---------------

- . MAITRES DE CONFERENCES . -  
 .....

M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécaniques des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématique
M. BOLLLET Pierre	Physique
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	Electrotechnique
Mme DRAN Raymonde	Chimie Organique
M. DRIEUX Baudoin	Calcul Numérique
M. CUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LAPLACHE COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MEES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologie
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PONSOLLE	Chimie
M. PARSY Fernand	Mécaniques des Fluides
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie Animale

M. SAADA Georges

M. RACZY

M. SALMER Georges

M. SMET Pierre

Mme ZINN JUSTIN Nicole

M. ROY Jean Claude

Physique

Radioélectrique

Electronique

Physique

Mathématiques

Psychophysiologie

A Mon Maître Monsieur J. HEUBEL  
Professeur à la Faculté  
des Sciences de Lille

Hommage de respectueuse reconnaissance

A la Mémoire de MA MERE

A MON PERE

Témoignage d'affection et de reconnaissance

A MA FEMME et A MA FILLE

Témoignage de profonde affection

"La grandeur d'un métier est peut-être avant tout d'unir des hommes ; il n'est qu'un luxe véritable et c'est celui des relations humaines".

A. de St Exupéry.

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur HEUBEL.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon Maître ma plus vive reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et permis d'accomplir ce travail parallèlement à mes fonctions de collaborateur technique. Je le remercie plus particulièrement pour les conseils et les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués au cours de ces trois années.

Monsieur le Professeur TRIDOT qui a bien voulu accepter la Présidence de cette thèse et Monsieur le Professeur GOUDMAND m'ont fait l'honneur de juger ce travail. Je les en remercie vivement.

Je suis reconnaissant envers Monsieur le Professeur DELHAYE pour la bienveillance avec laquelle il a bien voulu mettre à ma disposition son appareillage de spectroscopie Raman.

Je tiens aussi à témoigner ma reconnaissance à Monsieur WARTEL, Docteur ès Sciences, pour m'avoir fait profiter largement de sa haute compétence ainsi qu'à Messieurs NOEL, LEGRAND et PUSKARIC pour leur esprit d'équipe de tous les instants et pour les enrichissantes discussions échangées.

Je sais gre à Mademoiselle LHOYEZ d'avoir mené avec soin l'impression de ce mémoire.

L'amicale sympathie de mes Camarades de Laboratoire, Chercheurs et Techniciens, m'a rendu ce travail encore plus agréable.

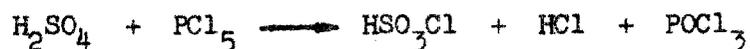
Je remercie le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'il m'a apportée.

## INTRODUCTION

Si de récents travaux effectués au Laboratoire (1) montrent que l'hydrolyse ménagée d'un chloresulfate (en l'occurrence le chloresulfate de sodium) conduit à l'hydrogènesulfate, la réaction inverse - chloruration d'un hydrogènesulfate - n'a été entreprise que par Michaelis et Schumann en 1874 (2). En faisant réagir  $\text{PCl}_5$  sur  $\text{NOHSO}_4$ , ils pensent avoir obtenu l'acide chloresulfurique suivant :



Les travaux de Williams (3) sur l'acide sulfurique donnent parallèlement :



Ces auteurs constatent cependant l'existence de réactions secondaires, dues à notre avis, au caractère donneur de  $\text{Cl}^-$  très marqué du

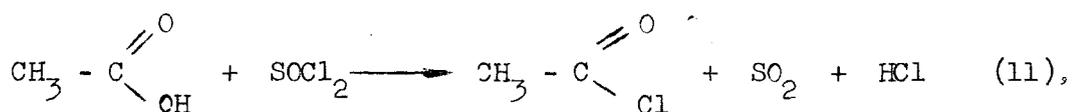
pentachlorure vis-à-vis de  $H_2SO_4$  et même de  $HSO_3Cl$  (4).

Pour isoler la réaction primaire, qui doit correspondre dans le cas général à la formation de chloresulfate, l'emploi de chlorurants moins énergiques s'imposait.

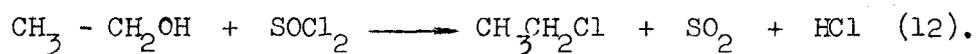
Les essais avec le chlorure de sulfuryle n'ayant pas abouti (5), nous avons songé à utiliser le chlorure de thionyle, dissocié selon :



En fait  $SOCl_2$  joue le rôle d'agent chlorurant en chimie minérale, mais les études ont porté surtout sur la chloruration de certains métaux, d'oxydes métalliques et de sulfures (10). Son emploi est par contre fréquent dans des réactions de chloruration organique notamment pour la préparation de chlorures acylés, à partir d'acides carboxyliques aliphatiques :



ou celle de chlorures d'alkyl : à partir d'alcools selon :



Ces réactions, appliquées aux hydrogènesulfates, tout en apportant notre contribution à une systématique des dérivés  $X SO_2Y$  et  $X S_2O_5Y$  - thème fondamental du laboratoire - pouvaient constituer une préparation générale des chloresulfates, composés peu connus, sauf en ce qui concerne  $NaSO_3Cl$ . En effet,  $NOSO_3Cl$  pur a été obtenu et étudié pour la première fois au laboratoire (13), (14), et il existe peu de données bibliographiques sur

$\text{KSO}_3\text{Cl}$  (15), (16),  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$  (17), (18) et pratiquement aucune sur  $\text{LiSO}_3\text{Cl}$ .

Pour compléter cette revue bibliographique, il faut signaler qu'au cours de notre travail est paru un mémoire traitant de la préparation et de l'étude spectroscopique I.R. des chloresulfates alcalins et alcalinoterreux (19).

Notre exposé sera divisé en cinq chapitres. Le premier rassemble les méthodes de préparation des réactifs - dont plusieurs sont encore peu connus - les données sur l'appareillage et les techniques de dosage. Le chapitre II est consacré plus spécialement à l'étude de la réaction  $\text{M HSO}_4 + \text{SOCl}_2$ , dont nous avons essayé de préciser le mécanisme. Par extension, ces recherches nous ont conduit à réaliser les réactions :  $\text{MM}'\text{S}_2\text{O}_7 + \text{SOCl}_2$  ( $\text{M} = \text{M}'$ , puis  $\text{M} \neq \text{M}' = \text{H}$ ) que nous décrivons dans le chapitre III. L'attaque de  $\text{SOCl}_2$  étant fortement accélérée en présence de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  nous étudions dans le chapitre IV, l'influence de l'acide chloresulfurique comme solvant et réactif, ce qui nous conduit à une préparation commode des chloresulfates  $\text{M SO}_3\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}$ ).

Pour ne pas détruire l'unité de l'exposé, nous avons préféré rassembler dans un chapitre particulier, le cinquième, quelques caractéristiques structurales et des indications sur la décomposition thermique des produits obtenus, ce qui nous permet de faire une brève étude comparative des différents chloresulfates.

## CHAPITRE I

### TECHNIQUES - PRÉPARATION DES RÉACTIFS

Une des principales difficultés de notre travail est la préparation des réactifs. De plus, si quelques uns sont commercialisés, leur qualité est souvent insuffisante et une purification est indispensable. Le contrôle de ces réactifs et l'analyse des produits de réaction sont généralement classiques. Néanmoins, il nous a fallu mettre au point un dosage clé, celui d'un mélange  $S^{IV+}$ ,  $S^{VI+}$ ,  $N^{III+}$ . Enfin, nous décrirons sommairement l'appareillage utilisé pour la plupart des réactions.

A . METHODES ANALYTIQUES . -  
.....

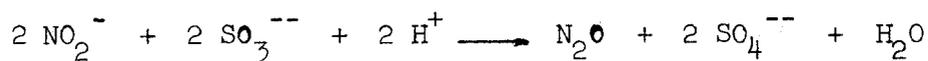
Nous rappelons brièvement ici les dosages les plus fréquemment employés :

- $\text{Cl}^-$  par précipitation du chlorure d'argent suivie potentiométriquement.
- $\text{S}^{\text{VI}+}$  par gravimétrie de  $\text{BaSO}_4$ .
- $\text{N}^{\text{III}+}$  par réduction d'une solution titrée de sels cériques.
- N total par la méthode Dewarda.
- $\text{NH}_4^+$  par la méthode de Kjeldahl.
- $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  par spectroscopie d'absorption atomique.

Dans le cas où l'échantillon analysé est constitué à la fois de  $\text{S}^{\text{VI}+}$ ,  $\text{S}^{\text{IV}+}$  et  $\text{N}^{\text{III}+}$ , les méthodes précitées ne conviennent plus.

Nous n'avons pas trouvé dans la bibliographie d'indication permettant de résoudre ce problème.

En effet les dosages de chacun de ces éléments se faisant en milieu acide, la réaction d'oxydation de  $\text{S}^{\text{IV}+}$  par  $\text{N}^{\text{III}+}$  suivant :



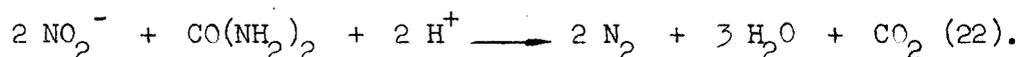
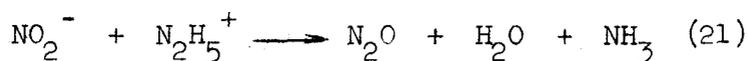
intervient et fausse les résultats analytiques.

Toutefois, après hydrolyse en milieu basique, il est possible de déterminer la quantité de  $\text{N}^{\text{III}+}$  (par méthode de Dewarda) et sur une autre prise, celle de  $\text{S}^{\text{IV}+} + \text{S}^{\text{VI}+}$  (par oxydation de  $\text{S}^{\text{IV}+}$  en  $\text{S}^{\text{VI}+}$  à l'aide de  $\text{H}_2\text{O}_2$

en milieu ammoniacal). Il suffit alors de pouvoir doser  $S^{VI+}$  ou  $S^{IV+}$ . Il faut donc, soit précipiter sélectivement  $S^{VI+}$  et  $S^{IV+}$  en milieu basique, soit détruire l'un des constituants oxydoréducteurs, soit le complexer.

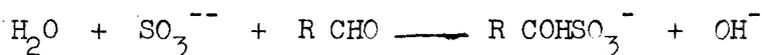
Si Mahoney et Michell (20) ont mis au point la précipitation quantitative de  $BaSO_4$  en milieu basique, cette méthode ne peut convenir en raison de la faible solubilité du sulfite dans les mêmes conditions.

Nous avons alors cherché à éliminer  $NO_2^-$  sous forme de  $N_2O$  ou  $N_2$  par l'urée ou le sulfate d'hydrazine suivant :



Mais ces réactions qui ont lieu en milieu acide ne sont pas assez rapides pour éviter l'oxydation du sulfite dont 15 % environ sont transformés en sulfate.

De même si l'on complexe en milieu neutre  $S^{IV+}$  sous forme de "combinaison bisulfite" suivant :



on constate que là encore on oxyde environ 15 % de sulfite ; les facteurs température et concentration influencent peu ce résultat.

Si maintenant on compare les solubilités du sulfate et du sulfite de baryum à celle du nitrite correspondant (tableau I),

- . Tableau I . -

Pour 100 g H <sub>2</sub> O	BaSO <sub>4</sub>	2.10 <sup>-4</sup> g (18°C)	3.10 <sup>-4</sup> g (50°C)
	BaSO <sub>3</sub>	2.10 <sup>-2</sup> g (20°C)	2.10 <sup>-3</sup> g (80°C)
	Ba(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	63 g (20°C)	110 g (80°C)

On voit qu'il est possible de séparer le dernier des deux premiers. Nous avons vérifié d'ailleurs qu'en milieu pH 9,5 - 10, le sulfite de baryum est analytiquement insoluble.

Dès lors on peut envisager une précipitation simultanée de sulfite et de sulfate en milieu ammoniacal, puis attaque acide du précipité pour éliminer SO<sub>2</sub> et isoler BaSO<sub>4</sub>. Mais dans ce cas encore S<sup>VI+</sup> trouvé est en excès (5 à 10 % de SO<sub>3</sub><sup>---</sup> oxydé), ce que l'on peut expliquer par une adsorption de N<sup>III+</sup> sur le précipité.

De ce fait, il est nécessaire de complexer S<sup>IV+</sup> lors du passage en milieu acide par le formol. Dans ce cas le dosage de S<sup>VI+</sup> est exact à 1 % près.

- . Mode opératoire . -

Le solide est hydrolysé dans une solution ammoniacale de BaCl<sub>2</sub> (100 g/l). Après précipitation de BaSO<sub>4</sub> et BaSO<sub>3</sub>, on agite énergiquement 1 heure environ, puis on porte la solution à ébullition pour faire grossir les grains et favoriser la solubilisation du nitrite. Le précipité, lavé soigneusement à H<sub>2</sub>O bouillant, est entraîné dans 200 cc d'eau, additionnée de 30 cc d'une solution de formol à 40 %. Le passage en milieu acide (pH = 1) dissout le sulfite qui passe à l'état de "combinaison bisulfitique".

Le sulfate est alors déterminé par gravimétrie. La quantité de sulfite est obtenue par différence. L'erreur est environ de 1 % .

- . Tableau II . -

$S^{VI+} \cdot 10^3$		$NO^{+} \cdot 10^3$		$S^{IV+} \cdot 10^3$	
Mis en solution	trouvé (gravimétrie)	Mis en solution	trouvé (Dewarda)	Mis en solution	trouvé (par différence)
1,165	1,15	1,13	1,12	1,24	1,25
2,57	2,58	2,64	2,62	2,71	2,71

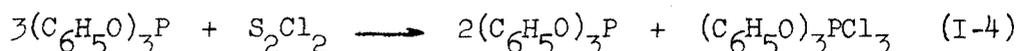
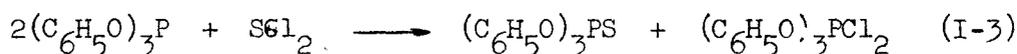
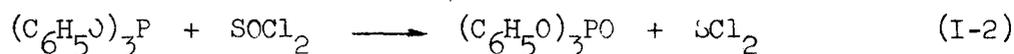
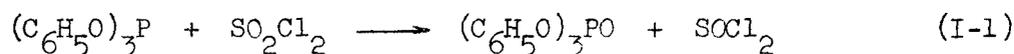
B - . PREPARATION DES REACTIFS . -

Nous décrivons ici succinctement les préparations des réactifs ; disulfates mixtes et symétriques, ainsi que les modes de purification de certains produits ( $SOCl_2$ , disulfates et hydrogènesulfates commerciaux).

1). Le chlorure de thionyle :

De nombreux auteurs se sont intéressés à la purification de  $SOCl_2$ . Les impuretés sont le chlorure de sulfuryle, le dichloromonosulfane et le dichlorodisulfane . Des techniques variées ont été utilisées (23), (24), (25), pour les éliminer, notamment par l'addition de soufre et de composés organiques (styrène, cétone aliphatique) suivie d'une distillation. Ces méthodes se sont avérées peu reproductibles. Aussi avons-nous choisi le procédé

de Friedmann et Wetter (26) proposant l'emploi de triphényl phosphite. Ce composé réagit avec  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$  et  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  et plus lentement avec  $\text{SOCl}_2$ , selon les équations ci-dessous :



Environ 150 cc de triphényl phosphite sont ajoutés à 1000 cc de  $\text{SOCl}_2$ , le tout étant brassé énergiquement durant 15 minutes. Le mélange est ensuite distillé une première fois. Seule la fraction comprise entre  $75^\circ\text{C}$  et  $84^\circ\text{C}$  est recueillie, puis redistillée pour éliminer la triphényl phosphite entraînée. Les deux distillations doivent être conduites avec soin à l'abri de l'humidité atmosphérique. Dans ces conditions, environ 50 % du  $\text{SOCl}_2$  initial est récupéré à  $76^\circ\text{C}$ . Le produit obtenu est légèrement jaune.

Le tableau ci-dessous est relatif aux dosages des produits commerciaux Merck, Carlo-Erba, Merck redistillé deux fois sous pression atmosphérique et Merck purifié selon la technique décrite ci-dessus.

- . Tableau III. -

	$\text{SOCl}_2$			
	Théorique (moles)	$\text{S}^{\text{IV}+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{S}^{\text{VI}+}$
Merck	100	93,40	194,10	3,82
Carlo-Erba	100	-	195,20	2,91
Merck bidistillé	100	95,00	197,10	3,01
Merck purifié	100	99,80	199,75	0,25

On constate que la double distillation apporte peu d'améliorations, le chlorure de sulfuryle ayant un point d'ébullition très voisin de celui de  $\text{SOCl}_2$ . Par contre, l'addition de la triphénylphosphite donne un produit pur.

2). Préparation des hydrogènesulfates, hydrogènedisulfates et disulfates :

Pour éviter toute ambiguïté dans l'exposé de notre travail, nous précisons que nous appelons :

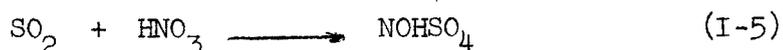
- |                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| - $\text{M HSO}_4$ hydrogènesulfate | - $\text{M HS}_2\text{O}_7$ hydrogènedisulfate                              |
| - $\text{M}_2\text{SO}_4$ sulfate   | - $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$ disulfate ou disulfate neutre symétrique |
|                                     | - $\text{MM}'\text{S}_2\text{O}_7$ disulfate neutre dissymétrique           |

Ceci de préférence à des expressions devenues impropres comme : sulfate acide, disulfate acide, pyrosulfate.

a) - Hydrogènesulfates . -

Nous avons choisi pour leur qualité supérieure les produits commerciaux Merck. Comme nous devons éviter au maximum la contamination de certains de nos produits de réaction par l'humidité atmosphérique, les réactifs utilisés, qui sont pour la plupart déliquescents, doivent être maintenus pendant plusieurs jours sous pression réduite en présence d'anhydride phosphorique, de façon à les obtenir parfaitement pulvérulents. Pour augmenter la finesse des grains, donc la réactivité, leur suspension dans l'anhydride sulfureux est brassée énergiquement pendant plusieurs heures à  $-20^\circ\text{C}$ .  $\text{SO}_2$  est ensuite évaporé par simple réchauffement à température ordinaire. Ce mode de purification est suffisant pour les sels alcalins et d'ammonium.

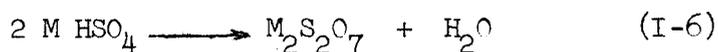
Par contre, il a été nécessaire de préparer l'hydrogènesulfate de nitrosyle. Nous nous sommes inspirés des travaux d'Angus et Leckie (27), basés sur une oxydation de l'anhydride sulfureux par l'acide nitrique fumant à 0°C selon :



L'anhydride sulfureux gazeux préalablement desséché et refroidi à -9°C passe dans un mélange constitué de 2/3 d'acide nitrique fumant et de 1/3 d'acide acétique, où il se dissout en partie. Ce mélange est maintenu à -15°C pour éviter une réaction secondaire formant NO<sub>2</sub>. Au bout de quelques heures, la précipitation d'hydrogènesulfate de nitrosyle est complète et ce produit, isolé après filtration est lavé successivement à l'acide acétique, CCl<sub>4</sub> et le fréon 12 (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

b) - Disulfates neutres symétriques . -

Nous avons préparé les disulfates neutres de sodium et de potassium bien que ces produits soient commerciaux, par chauffage des hydrogènesulfates de sodium et de potassium respectivement à 350°C et 320°C pendant 24 heures, suivant la réaction :



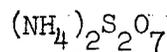
Afin d'obtenir un produit pur, des broyages successifs sont nécessaires en cours de chauffage.

Cette méthode ne peut pas convenir pour l'obtention de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

En effet, ce disulfate se décompose avant la fin de la réaction de type (I-6). D'autre part, les préparations connues par chauffage du persulfate d'ammonium (28) ou par action de l'anhydride sulfurique sur  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$  (29), (30), n'aboutissent pas à des produits purs. Reprenant les travaux de Legrand (30), nous avons obtenu  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  par chauffage de l'hydrogènedisulfate d'ammonium durant 24 heures à 25°C.

Voici à titre indicatif, les résultats de dosage obtenus pour une masse de 500 mg :

- . Tableau IV . -



Essai	$\text{S}^{\text{VI}+} \cdot 10^3$	$\text{NH}_4^+ \cdot 10^3$	$\text{H}^+ \cdot 10^3$
1	4,70	4,66	4,75
2	4,65	4,61	4,71
théorique	4,72	4,72	4,72

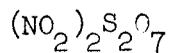
En se basant sur les valeurs trouvées par  $\text{S}^{\text{VI}+}$ , on constate que le dosage du solide obtenu correspond à  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  à 1 %.

Le disulfate de nitrosyle est obtenu selon la méthode proposée par Jones (31) avec un degré de pureté voisin de 99 %, par action de  $\text{SO}_2$  sur  $\text{N}_2\text{O}_4$  à température ambiante en ampoule scellée.

Enfin, par addition de  $\text{SO}_3$  à  $\text{N}_2\text{O}_5$  dissous dans le nitrométhane à -10°C (32), nous obtenons le disulfate de nitryle. Le rapport molaire

$\frac{N_2O_5}{SO_3}$  doit être légèrement supérieur à 2 de façon à éviter la formation de polysulfates. Voici deux exemples de dosage pour une masse de 1 g.

- . Tableau V . -



Essai	S <sup>VI+</sup> . 10 <sup>3</sup>	N <sup>V+</sup> . 10 <sup>3</sup>	H <sup>+</sup> . 10 <sup>3</sup>
1	7,51	7,46	22,56
2	7,58	7,44	22,52
théorique	7,46	7,46	22,38

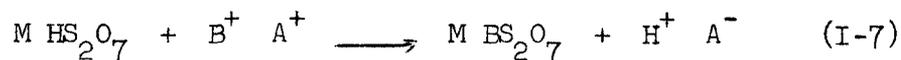
c) - Hydrogènedisulfates . -

Des travaux récents effectués au laboratoire (30) ont permis d'obtenir les hydrogènedisulfates de potassium et d'ammonium à l'état pur par la réaction des hydrogènesulfates correspondants avec l'acide chlorosulfurique. Parmi les différentes méthodes suggérées, nous avons choisi d'opérer sans solvant et d'ajouter par petites fractions le solide au liquide, afin de favoriser l'homogénéisation du milieu, comme les auteurs le signalent. Cette méthode n'a pas permis d'obtenir NaHS<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pur. Nous avons dû utiliser dans ce cas la réaction  $SO_3 + NaHSO_4$ . Mais la teneur du produit en NaHS<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ne dépasse pas 95 %

d) - Disulfates neutres dissymétriques . -

Les disulfates dissymétriques ont été isolés pour la première fois par Legrand, Wartel et Heubel (30). L'étude entreprise sur les propriétés

chimiques des hydrogènedisulfates avait prouvé que  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  était un acide fort et que des réactions de déplacement d'acides plus faibles étaient possibles. En effet, le schéma réactionnel pouvant s'écrire :



L'action des nitrates ( $A^- = \text{NO}_3^-$ ) et des chlorures ( $A^- = \text{Cl}^-$ ) métalliques conduit aux disulfates neutres dissymétriques. Ainsi certains composés  $\text{MM}'\text{S}_2\text{O}_7$  avec  $M \neq M' = \text{NH}_4^+, \text{NO}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$  ont-ils été mis en évidence.

Nous nous sommes limités dans ce travail, à l'étude de  $\text{KMS}_2\text{O}_7$  avec  $M = \text{NO}^+, \text{Na}^+$ . Nous avons choisi pour réactifs, les chlorures : car  $\text{HCl}$  est plus volatil que l'acide nitrique et ce dernier ne donne pas toujours des produits pulvérulents.

$\text{KNOS}_2\text{O}_7$  s'obtient par passage du chlorure de nitrosyle dilué par de l'azote sec sur un lit fixe d'hydrogènedisulfate de potassium pendant 24 heures à  $60^\circ\text{C}$ . On suit par pesée l'avancement de la réaction.

- . Tableau VI . -

Essai	<u><math>\text{KNOS}_2\text{O}_7</math></u>			
	$\text{S}^{\text{VI}+} \cdot 10^3$	$\text{NO}^+ \cdot 10^3$	$\text{K} \cdot 10^3$	$\text{H}^+ \cdot 10^3$
1	8,08	4,01	4,02	16,40
2	8,10	4,05	4,00	16,42
théorique	8,16	4,08	4,08	16,32

$\text{KNaS}_2\text{O}_7$  s'obtient en faisant réagir NaCl intimement broyé avec  $\text{KHS}_2\text{O}_7$  à  $125^\circ\text{C}$ . La perte de poids est alors suivie par thermogravimétrie.

- . Tableau VII . -

Essai	$\text{KNaS}_2\text{O}_7$			
	$\text{S}^{\text{VI}+} \cdot 10^3$	$\text{Na} \cdot 10^3$	$\text{K} \cdot 10^3$	$\text{H}^+ \cdot 10^3$
1	8,46	4,25	4,18	8,37
2	8,48	4,20	4,16	8,39
théorique	8,42	4,21	4,21	8,42

C. - APPAREILLAGE . -

Les techniques utilisées étant devenues classiques au laboratoire, nous ne décrivons ici qu'un appareil employé pour des réactions solide-liquide et liquide-liquide (Fig.1).

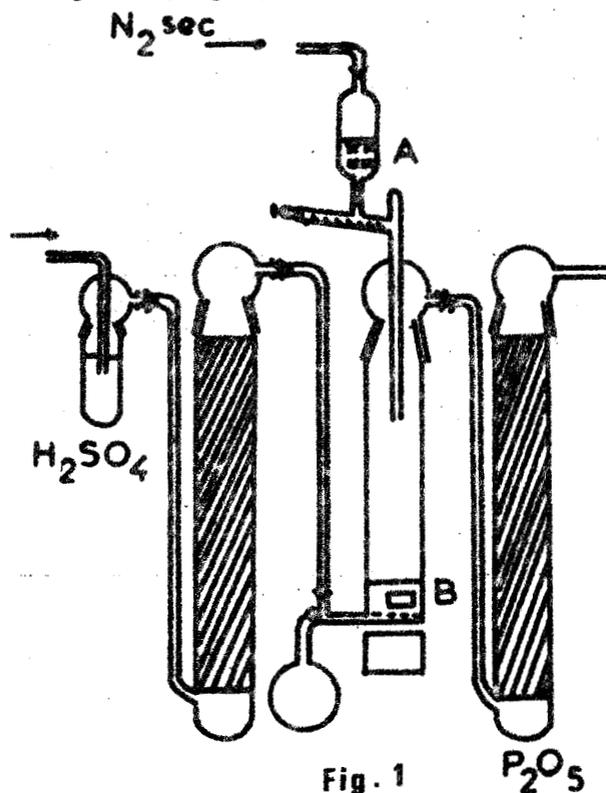


Fig. 1

Cet appareil est constitué d'une pastille frittée soudée dans un réacteur vertical. Grâce au fond plat situé à 1,5 cm sous la pastille, l'agitation magnétique est possible. Une pression d'azote sec empêche l'écoulement du liquide (B). L'arrêt du gaz vecteur permet une filtration aisée dans le ballon latéral.

Une jaquette thermostatée par une circulation de méthanol d'un cryostat permet de maintenir à  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  près la température dans le réacteur.

L'appareil peut-être surmonté soit d'une vis hélicoïdale en Pyrex pour l'introduction progressive du solide (A), soit d'une burette graduée thermostatée pour l'addition du liquide.

## CHAPITRE II

### ACTION DU CHLORURE DE THIONYLE SUR LES HYDROGÈNESULFATES

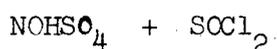
Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés chlorurantes de  $\text{SOCl}_2$  vis-à-vis des hydrogènesulfates de nitrosyle, de sodium, de potassium et d'ammonium, pour essayer d'en dégager les mécanismes de réaction.

#### A. - REACTIONS $\text{NOHSO}_4 + \text{SOCl}_2$ . -

Pour avoir une meilleure homogénéisation nous préférons introduire le solide dans le liquide. Nous ajoutons à du chlorure de thionyle maintenu à température ordinaire dans le réacteur décrit précédemment,  $\text{NOHSO}_4$  par petites fractions -  $\text{SOCl}_2$  est en excès (environ 100 %).

Dès les premiers instants de la réaction, on note une coloration rouge très prononcée de la phase liquide et la dissolution partielle du solide. Cette coloration s'estompe progressivement ; nous observons ensuite une lente précipitation qui semble terminée après quelques heures. Néanmoins pour être sur d'avoir une transformation quantitative nous laissons les réactifs en contact pendant 24 heures. Le solide est isolé par filtration et lavé à l'anhydride sulfureux liquide, bon solvant de  $\text{SOCl}_2$ . Après réchauffement, un courant d'azote sec élimine les dernières traces de  $\text{SO}_2$ . Le résidu blanc et pulvérulent est hydrolysé selon la technique décrite dans le chapitre I. Le tableau rassemble ici les résultats du dosage pour 1,000 g de solide.

- . Tableau VIII . -



Essai	$\text{H}^+ \cdot 10^3$	$\text{NO}^+ \cdot 10^3$	$\text{Cl}^- \cdot 10^3$	$\text{S}^{\text{VI}+} \cdot 10^3$	$\text{S}^{\text{IV}+} \cdot 10^3$
1	27,95	6,82	6,81	7,02	0,08
2	27,30	6,90	6,86	6,82	-
Théor.	27,48	6,87	6,87	6,87	0

Les rapports S/N et S/Cl voisins de 1 et le bilan pondéral correspondent au chloresulfate de nitrosyle. Le spectre de diffraction X est superposable à celui de  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$  préparé par synthèse directe (13).

D'autre part, la phase volatile est piégée à la sortie du réacteur à  $-196^\circ\text{C}$ . Son spectre I.R. ( $5000 - 700 \text{ cm}^{-1}$ ) décèle la

présence de HCl, SO<sub>2</sub> et NOCl. Une étude semi-quantitative montre, d'après les travaux de (33), que SO<sub>2</sub> et HCl existent en forte concentration et NOCl en quantités beaucoup plus faibles.

Dans d'autres essais similaires, les gaz sont absorbés dans deux laveurs à soude pour être dosés. Pour une augmentation de poids de 3,17 g par exemple, nous trouvons :

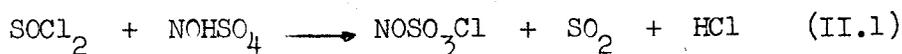
NO <sup>+</sup> . 10 <sup>3</sup>	Cl <sup>-</sup> . 10 <sup>3</sup>	S <sup>IV+</sup> .10 <sup>3</sup>
1,06	37,3	30,1

Théoriquement, si la réaction libère SO<sub>2</sub> et HCl en quantités équivalentes, le rapport Cl<sup>-</sup>/S<sup>IV+</sup> doit être égal à 1. On peut justifier la valeur supérieure à 1 de ce rapport par la présence de SOCl<sub>2</sub> entraîné par le gaz vecteur (tension de vapeur à 25°C  $\neq$  120 Torr) et de NOCl (E<sub>B</sub> = - 5,°5). Effectivement, à partir du poids des gaz absorbés par la soude et des données analytiques, la composition de la phase volatile peut s'interpréter de la façon suivante :

Moles x 10 <sup>3</sup> :	22,88 HCl	6,68 SOCl <sub>2</sub>	23,42 SO <sub>2</sub>	1,06 NOCl
Masse g :	0,835	0,792	1,495	0,069

soit au total : 3,19 g au lieu de 3,17.

Le rapport HCl/SO<sub>2</sub> est très voisin de 1. La réaction principale de SOCl<sub>2</sub> sur NOHSO<sub>4</sub> peut alors s'écrire :



La présence dans les gaz de NOCl n'est pas justifiée par (II.1). Il faut donc admettre que (II.1) n'est pas unique, d'autant plus qu'une partie du soufre  $S^{VI+}$  se retrouve dans le filtrat comme le montre l'analyse. Les résultats du dosage rapportés à 1 g de filtrat sont :

$S^{VI+} \cdot 10^3$	$S^{IV+} \cdot 10^3$	$Cl^- \cdot 10^3$	$NO^+ \cdot 10^3$
2,36	6,21	15,54	0,46

Ils peuvent s'interpréter en admettant que l'on a un mélange de  $SO_3HCl$ ,  $SOCl_2$  et en plus faible quantité de  $NOSO_3Cl$  entraîné lors de la filtration. Ce résultat sera discuté en fin de chapitre.

Notons enfin que la cinétique de cette réaction dépend de la température. En effet, si la réaction est réalisée à  $-40^\circ C$ , le solide obtenu après 48 heures est un mélange de  $NOHSO_4$  et  $NOSO_3Cl$  alors qu'à température ambiante on obtient  $NOSO_3Cl$  seul après 5 heures de contact.

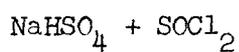
B. - REACTION (K)  $NaHSO_4 + SOCl_2$  . -  
 .....

Il paraissait intéressant d'étendre la réaction précédente à d'autres hydrogènesulfates, notamment aux sels alcalins pour obtenir de façon simple les chloresulfates correspondants. Une étude entreprise au laboratoire sur la préparation et les propriétés de  $NaSO_3Cl$  pur (34) nous a incités à étudier plus particulièrement le sel de sodium.

Dans des conditions analogues à celles de la réaction  $NOHSO_4 + SOCl_2$ , le chlorure de thionyle semble inerte vis-à-vis de  $NaHSO_4$ .

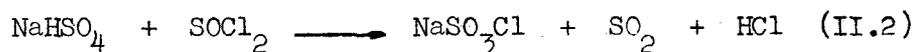
Plusieurs essais ont été réalisés en variant la durée de réaction et la température. Les tableaux ci-dessous sont relatifs aux dosages des produits obtenus dans des expériences isothermes différentes, après un temps de contact de 48 heures. En vue de comparer plus facilement les résultats, ils sont rapportés à  $8,33 \times 10^{-3} \text{ S}^{\text{VI}+}$ , quantité présente dans 1 g de  $\text{NaHSO}_4$ .

- Tableau IX . -



Essai	T°C	$\text{S}^{\text{VI}+} \cdot 10^3$	$\text{Cl}^- \cdot 10^3$	$\text{H}^+ \cdot 10^3$
1	20	8,33	0,09	8,41
2	35-40	8,33	3,53	11,81
3	45	8,33	4,19	12,29
4	55	8,33	6,68	15,21
Théorique	-	8,33	8,33	16,66

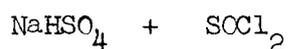
Les teneurs en  $\text{Cl}^-$  et l'identification de  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  par diffraction X semblent confirmer une réaction de type(II.1), soit :



A partir des résultats bruts du tableau IX, nous avons calculé la quantité de  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  en admettant que tout le  $\text{Cl}^-$  pouvait lui être attribué. Le reste a été évalué à partir de l'acidité et du

poids en  $\text{NaHSO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  qui sera justifié par la suite. Ce mode de calcul nous donne les résultats suivants,  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  étant déduit :

- . Tableau X . -



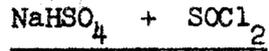
Essai	T°C	$\text{S}^{\text{VI}^+} \cdot 10^3$	$\text{H}^+ \cdot 10^3$	Poids (mg)	$\frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7}{\text{NaHSO}_4}$ moles
1	20	8,22	8,23	994,5	0
2	35-40	4,80	4,75	580	0
3	45	4,14	3,91	458	0,20
4	55	1,65	1,85	208	1,94

En réalité pour les essais 1 et 2, on trouve pour la quantité de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  un chiffre légèrement négatif. Mais comme il y a très peu de différence pondérale entre  $2 \text{NaHSO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , les chiffres de la dernière colonne sont à considérer comme approchés.

L'essentiel est de remarquer que le disulfate n'apparaît qu'au-delà d'une certaine température, voisine de 40°C.

Si l'on étudie maintenant la composition du solide en régime isotherme, mais avec des durées de contact variables, on obtient les résultats suivants (tableau XI).

- . Tableau XI . -



Essai	T°C	Durée	S <sup>VI</sup> . 10 <sup>3</sup>	Cl <sup>-</sup> . 10 <sup>3</sup>	H <sup>+</sup> . 10 <sup>3</sup>
5	35-40	18 h	-	3,02	-
6	35-40	30 h	-	3,13	-
2	35-40	48 h	7,81	3,31	11,08
7	60 ampoule scellée	60 h	8,22	3,26	11,27
8	60	130 h	8,66	0,85	9,50
théor.	-	-	7,23	7,23	14,46

L'absence de dosage du S<sup>VI+</sup> dans les deux premiers essais ne nous permet pas d'évaluer la quantité de NaHSO<sub>4</sub> restant. On peut supposer à partir de l'essai 2, que la masse de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est nulle dans les trois

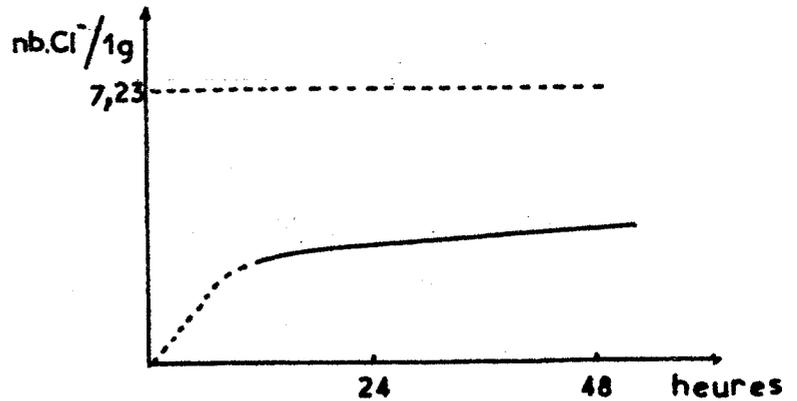
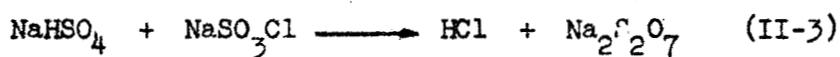


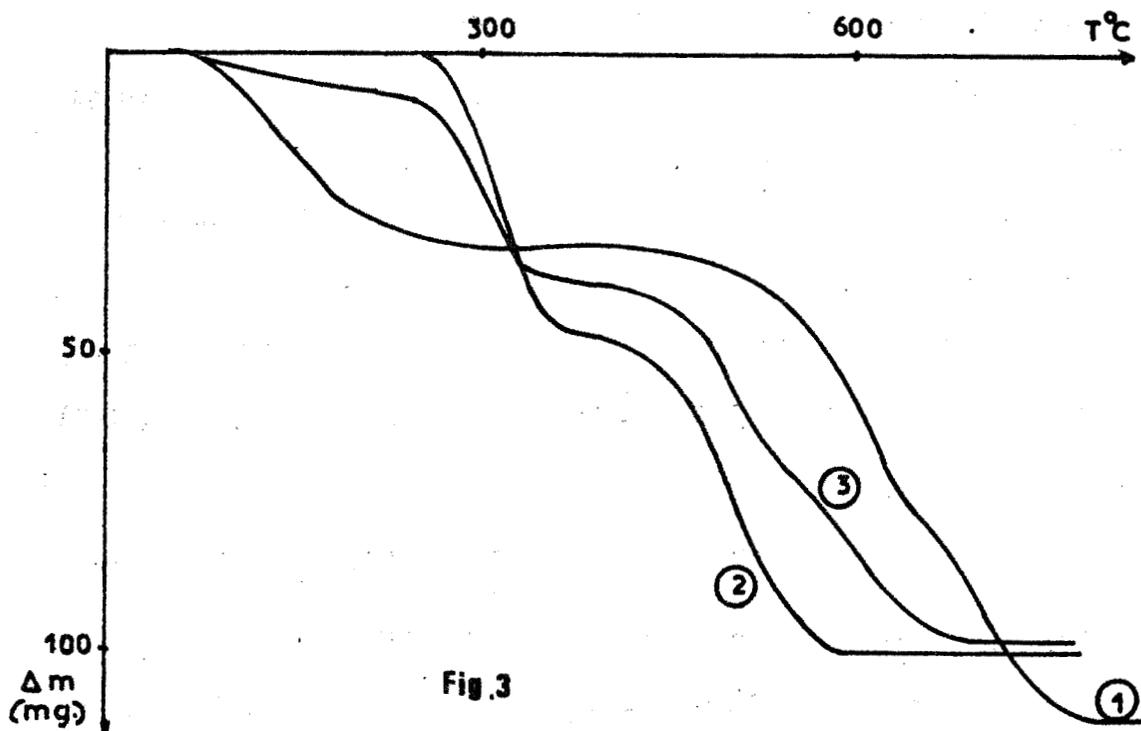
Fig.2

essais. Il est alors étonnant que la formation de NaSO<sub>3</sub>Cl semble tendre vers une limite qui est loin de la transformation totale (Fig.2).

Nous interprétons ce phénomène en admettant que la réaction étant hétérogène, il se forme en surface des grains une couche de  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  protectrice (les 3 essais sont faits avec le même produit). L'hypothèse est confirmée par l'A.T.G. du résidu qui perd du poids à partir de  $50^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ . La courbe 1, fig.3 se rapporte à 0,234 g de résidu et la première perte correspond à la réaction connue (1) :



On observe ensuite une deuxième perte due à un faible excès de  $\text{NaHSO}_4$ , puis la décomposition caractéristique du disulfate, identifié par son cliché X.

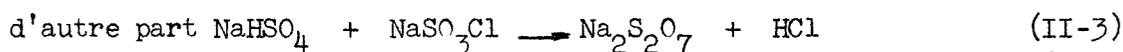


Le thermogramme 2 (fig.3) se rapporte à un essai à 55°C. Le début de décomposition se situant vers 250°C, on peut affirmer qu'il n'y a plus d'hydrogènesulfate. Par contre, le disulfate représente environ 20 % en moles du total. Le dosage et les calculs faits à partir de l'A.T.G. sont en bon accord. Le disulfate provient dans ce cas de la réaction (II-3) qui étant donnée la température de travail (60°), a lieu simultanément avec (II-2). Les produits de (II-3) ne doivent plus évoluer en fonction du temps et le résultat après 130 h (essai 8) ne peut s'expliquer que par une différence de granulation dans l'échantillon initial. (Les essais 7 et 8 sont faits à partir d'échantillons différents). Ces deux essais indiquent que la cinétique de (II-3) est plus lente que celle de (II-2) à 60°C. Il n'en est plus de même à 80°C où, après 72 heures de contact, on obtient le disulfate pur.

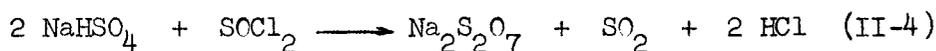
Un essai unique (n°3) fait à 45°C pendant 72 heures (courbe 3, fig.3) montre que dans ce cas, l'hydrogènesulfate n'est pas totalement éliminé.

Enfin, la réaction faite à 80°C pendant 72 heures montre qu'il ne reste que du disulfate.

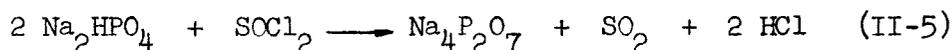
Ainsi ces résultats montrent nettement que l'on a deux réactions distinctes.



dont la somme s'écrit :



(II-4) est à rapprocher du résultat de Balarew (35) soit :



Nous avons alors pensé par analogie avec (II-4), que (II-5) réalisée à 150°C devait mettre en jeu deux étapes. Quelques essais rapides nous ont montré en effet qu'à température ambiante, l'hydrogène-phosphate fixait l'élément Cl.

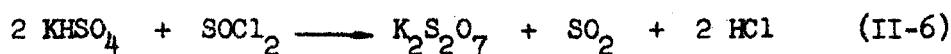
En résumé nos résultats montrent donc que la vitesse de (II-3) est pratiquement nulle à basse température. Celle de (II-2) se ralentit cependant rapidement puisque la diffusion de  $\text{SOCl}_2$  dans  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  intervient.

Lorsque, au-dessus de 40°C (II-3) acquiert une vitesse finie, le dégagement de HCl à l'interface  $\text{NaSO}_3\text{Cl} - \text{NaHSO}_4$  disloque la couche protectrice. (II-2) garde une cinétique supérieure à celle de (II-3) dans l'intervalle 55 - 80°C. Au-delà de cette température, le rapport des vitesses s'inverse. Ceci a les conséquences suivantes sur la composition de la phase solide :

$T < 25^\circ\text{C}$	$\text{NaHSO}_4$
$25^\circ\text{C} < T < 40^\circ\text{C}$	$\text{NaHSO}_4 + \text{NaSO}_3\text{Cl}$
$40^\circ\text{C} < T < 55^\circ\text{C}$	$\text{NaHSO}_4 + \text{NaSO}_3\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$
$55^\circ\text{C} < T < 80^\circ\text{C}$	$\text{NaSO}_3\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$
$80^\circ\text{C} < T$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$

Notons que, si la réaction de  $\text{SOCl}_2$  sur  $\text{NaHSO}_4$  ne permet pas d'obtenir directement  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  pur, il est néanmoins possible d'isoler le chloresulfate par l'utilisation d'un solvant sélectif. En effet, dans le cas du mélange  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  et  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$ , seul ce dernier est soluble dans l'acétonitrile (36).

Enfin, la réaction (II-2) étudiée avec l'hydrogènesulfate de potassium n'est pas totale et en élevant la température (II-3) intervient. On a alors globalement :



L'existence de trois formes cristallines de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  ayant été établie par (37), (II-6) permet l'obtention de disulfate "basse température", contrairement aux préparations usuelles.

C. - REACTION  $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{SOCl}_2$  . -  
.....

L'action de  $\text{SOCl}_2$ , bien que très lente, est plus complète sur le sel d'ammonium que sur le sel de sodium. En effet, à température ordinaire, la proportion de chloresulfate formé (négligeable quand  $M = \text{Na}, \text{K}$ ) croît avec le temps de réaction suivant la fig. 4.

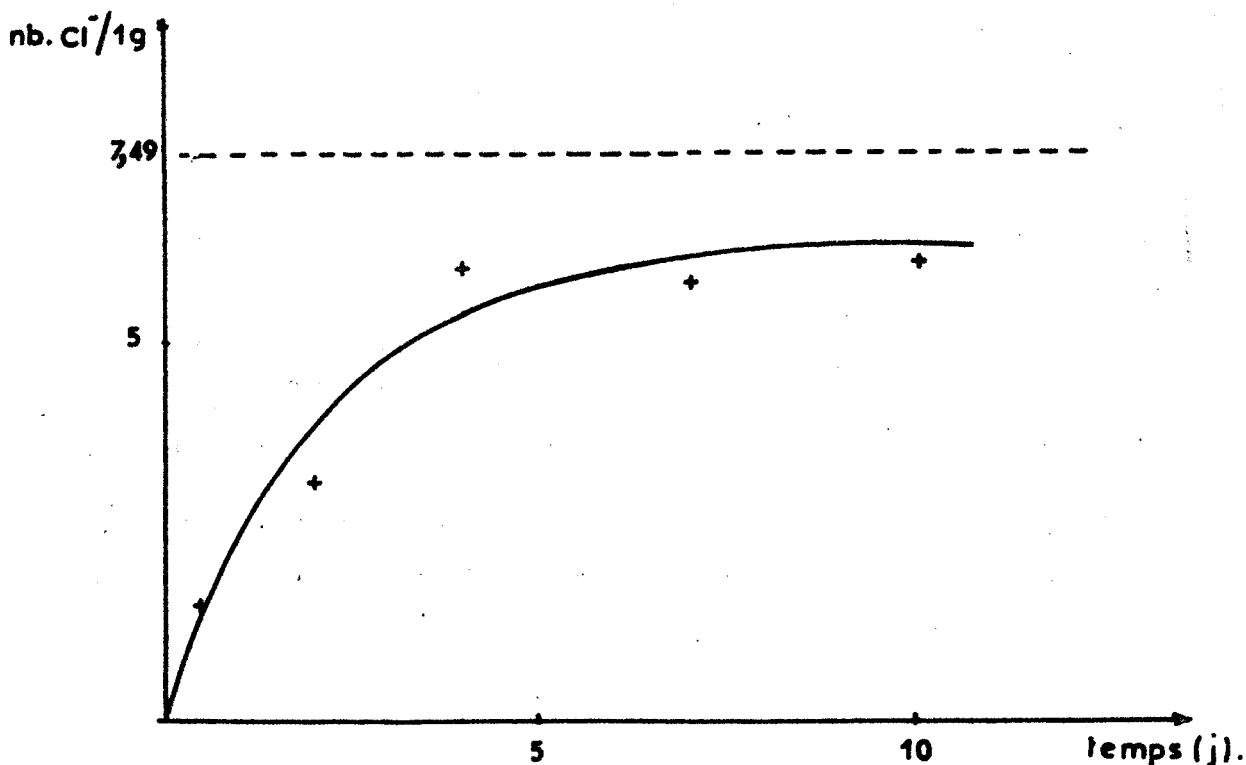


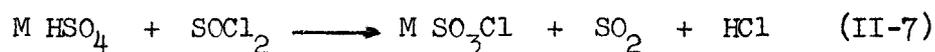
Fig. 4

Cette courbe ne peut être utilisée pour une étude cinétique de la réaction dont l'évolution doit dépendre de plusieurs facteurs, notamment l'hétérogénéité du milieu et la granulométrie du solide. Elle montre cependant que la chloruration est très lente et plus complète que pour  $\text{NaHSO}_4$ .

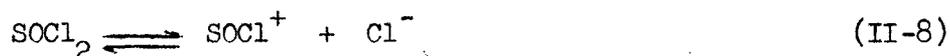
En élevant la température à  $30^\circ\text{C}$ , nous avons pu isoler  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$  pur après un temps de contact de 10 jours. Mais la longue durée de ces réactions rend les résultats peu reproductibles.

D. - ETUDE DU MECANISME DE LA CHLORURATION . -  
.....

L'action de  $\text{SOCl}_2$  sur les hydrogènesulfates conduit à la formation de chloresulfates identifiés par dosage, spectrométrie I.R., et de plus pour  $\text{M} = \text{Na}$ , NO par diffraction X et A.T.G. Cette chloruration, dont la cinétique dépend du cation, peut s'écrire de façon générale selon :

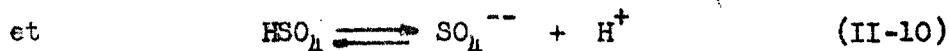
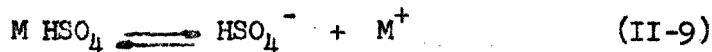


La dissociation du chlorure de thionyle suivant le schéma :

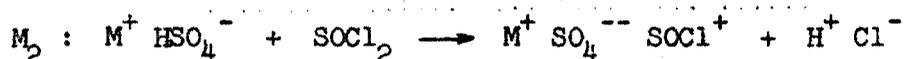
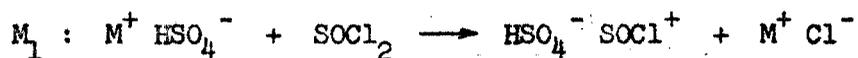


fait apparaître globalement (II-7) comme une substitution nucléophile de  $\text{OH}^-$  par  $\text{Cl}^-$ .

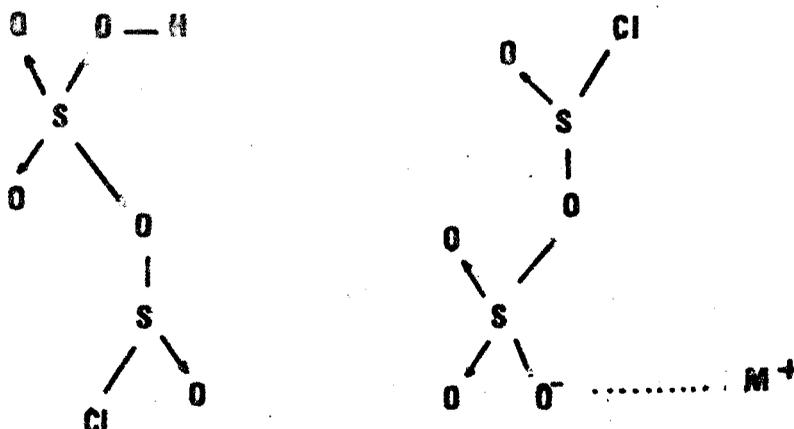
La plupart des réactions connues des hydrogènesulfates éliminent l'hypothèse d'une coupure directe de la liaison S-OH. Par contre, on admet plus généralement deux modes de dissociation :



Le premier montre le caractère ionique du sel et le second ses propriétés acides qui sont fonctions du solvant. Deux mécanismes sont alors possibles dans la réaction  $M \text{HSO}_4 + \text{SOCl}_2$ . La première étape serait, soit un échange de cation (mécanisme  $M_1$ ), soit une réaction de type acide-base (mécanisme  $M_2$ ):

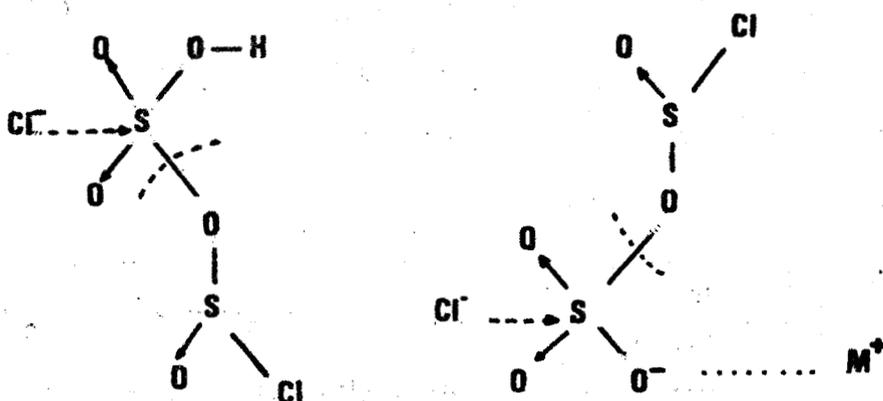


Les formules développées des composés intermédiaires formés peuvent s'écrire :



Les deux liaisons donneur-accepteur du  $S^{VI+}$  lui confèrent un caractère positif partiel accentué par le substituant  $\text{SOCl}$ , et favorisent

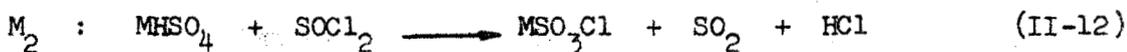
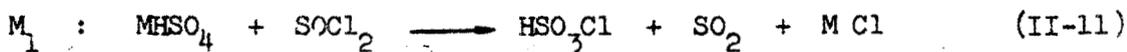
ainsi l'attaque par  $\text{Cl}^-$ . La charge de  $\text{Cl}^-$  est transmise par effet inductif au chlore de  $\text{SOCl}$  fortement électronégatif pour le libérer. Simultanément la couche de valence du  $\text{S}^{\text{VI}+}$  étant supérieure à l'octet, la liaison  $\text{S-OSOCl}$  se coupe :



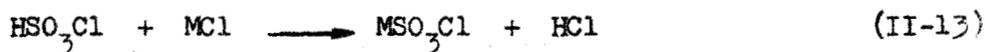
La seconde étape s'écrit alors :



Globalement, les mécanismes  $M_1$  et  $M_2$  sont :



$M_2$  justifie directement la formation de chloresulfate. Avec le mécanisme  $M_1$  il faut admettre en plus :



Ainsi la recherche d'une formation éventuelle d'acide chloresulfurique doit éliminer l'un des mécanismes.

Nous avons d'abord pensé ajouter au milieu réactionnel de la poudre de sélénium qui, d'après (38), donne en présence de faibles quantités de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  une coloration rouge orangée. Mais  $\text{SOCl}_2$  réagit avec Se pour former  $\text{SeOCl}_2$  de même couleur.

Ne pouvant ainsi mettre en évidence l'acide chloresulfurique, nous avons étudié la réaction acide-base (II-13) dans  $\text{SOCl}_2$ . Cette réaction est très exothermique dans  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$  ou  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  solvant et aboutit à la formation de chloresulfate souillé de disulfate. Au contraire, dans le chlorure de thionyle, la réaction se fait sans échauffement. Si  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{NaCl}$  sont en quantités stoechiométriques, le solide obtenu est un mélange de  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  (environ 85 %) et  $\text{NaCl}$ . D'après ces résultats, nous devrions donc, dans l'hypothèse du mécanisme  $M_1$  (+ II-13), déceler le chlorure dans le produit de la réaction (II-7). Si, pour  $M = \text{Na}$ , nous n'avons jamais trouvé les raies de  $\text{NaCl}$  dans le diffractogramme X du produit de réaction, par contre, pour  $M = \text{NO}$ , la présence de  $\text{NOCl}$  dans la phase volatile a été caractérisée par I.R. De plus, le rapport des quantités de  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$  produit sur  $\text{NOHSO}_4$  utilisé est de 85 %, ce qui peut se justifier par le mécanisme  $M_1$  formant  $\text{NOCl}$ , volatil à température ordinaire. Mais ce rendement est très peu affecté quand la même réaction  $\text{NOHSO}_4 + \text{SOCl}_2$  est réalisée à  $-40^\circ\text{C}$  ou à température ambiante sous pression réduite (45 mmHg).

Il paraît alors plus vraisemblable d'expliquer l'existence de  $\text{NOCl}$  par la réaction parasite de  $\text{HCl}$  formé sur  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$  ou  $\text{NOHSO}_4$  suivant :



(41) justifie de façon analogue la présence en faibles quantités de  $\text{NOCl}$  quand il fait agir  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  sur  $\text{NOHSO}_4$ .

Il semble donc que ces expériences infirment la substitution de  $M^+$  par  $SOCl^+$ . Par contre, plusieurs observations expérimentales sont en faveur de la réaction acide-base ( $M_2$ ).

Dans un solvant peu ionisant comme  $SOCl_2$  ( $\epsilon = 9,25$  à  $20^\circ C$ ), on peut admettre que le  $pK_D$  de l'hydrogènesulfate est grand, c'est-à-dire que ce sel est principalement sous forme de paire d'ions. Dans ces conditions, l'acidité de  $MHSO_4$  doit être fonction du cation  $M^+$ , c'est-à-dire que la mobilité du  $H^+$  dépend, par un transfert de charges, du caractère électronégatif de  $M^+$ . L'acidité du sel doit donc augmenter avec l'électronégativité du cation.

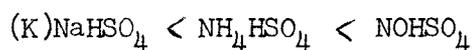
Sanderson et Reinhold (42) donnent, pour les différents cations envisagés, les électronégativités suivantes :

$NO^+$	$NH_4^+$	$Na^+$	$K^+$
7,12	4,52	2,44	2,12

ce qui permet de classer les hydrogènesulfates par acidité croissante .



Nous observons effectivement une facilité de réaction plus grande, selon l'ordre :



ce qui milite en faveur du mécanisme  $M_2$  mettant en jeu le rôle acide du sel.

D'autre part, l'élévation de température augmentant l'acidité, ce mécanisme justifie également l'accroissement du chlorosulfate de sodium formé avec la température.

Enfin, le rôle joué par l'hydrogène acide est plus net encore en remarquant que  $H_2SO_4$  réagit avec  $SOCl_2$  (43) selon :



alors que nous avons vérifié l'inertie du chlorure de thionyle vis-à-vis des sulfates alcalins  $M_2SO_4$ , même à  $100^\circ C$ .

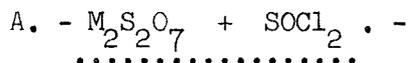
En résumé, si aucun fait positif n'a pu être retenu pour le mécanisme  $M_1$ , plusieurs conclusions expérimentales confirment l'existence d'une réaction acide-base étape intermédiaire du mécanisme  $M_2$ .

## CHAPITRE III

### ACTION DU CHLORURE DE THIONYLE SUR LES DISULFATES

Nous avons montré, dans le chapitre précédent, que l'hydrogène-sulfate réagissait avec  $\text{SOCl}_2$  par une réaction acide-base suivie d'une substitution nucléophile. Nous nous devons de confirmer ce mécanisme en étudiant le comportement, dans les mêmes conditions, des disulfates  $\text{MA S}_2\text{O}_7$  (A = M, M' ou H). Nous pensions alors obtenir des chloredisulfates  $\text{M}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$  (si A = H). Une coupure du pont S-O-S était également possible et devait conduire au chloresulfate  $\text{MSO}_3\text{Cl}$ .

Nous diviserons ce chapitre en trois parties en faisant réagir  $\text{SOCl}_2$  successivement sur les disulfates neutres  $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , les disulfates mixtes  $\text{MM}'\text{S}_2\text{O}_7$  et les hydrogènedisulfates  $\text{MHS}_2\text{O}_7$ .



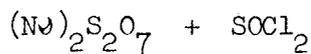
La non-réactivité de  $SOCl_2$  vis-à-vis de  $M_2SO_4$  avait écarté l'hypothèse d'une substitution de  $M^+$  par  $SOCl^+$ . Les disulfates neutres, ne peuvent donc réagir que par rupture des liaisons S-O-S. Nous envisageons les cas où  $M = NO, NH_4, Na, K$  et  $NO_2$ .

1). M = NO :

On ajoute le disulfate de nitrosyle à  $SOCl_2$  en excès à température ordinaire. Le solide se dissout difficilement et la phase liquide est jaune orangé. Une distillation fractionnée de la phase volatile condensée et une étude infrarouge révèlent la présence de  $SO_2$ . Par contre, nous ne trouvons pas le doublet caractéristique de  $NOCl$  vers  $1815\text{ cm}^{-1}$ .

Des analyses successives montrent que la réaction n'est totale qu'après 3 jours. Le produit est alors lavé à l'anhydride sulfureux liquide.

- . Tableau XIII . -

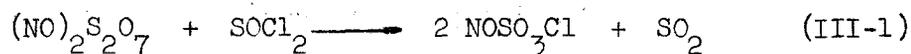


Masse = 1,000 g	$H^+ \cdot 10^3$	$Cl^- \cdot 10^3$	$S^{VI+} \cdot 10^3$	$NO^+ \cdot 10^3$
1	27,30	6,84	7,12	6,90
2	27,30	6,74	6,91	6,76
Théorique $NOSO_3Cl$	27,52	6,88	6,88	6,88

Les rapports S/N/Cl (tableau XIII) voisin de 1 et le cliché de diffraction X sont en accord avec le chloresulfate de nitrosyle.

Toutefois, le léger excès de  $S^{VI+}$  (S/Cl  $\neq$  1,03) laisse supposer l'existence d'une impureté dont la concentration trop faible ne permet pas une identification certaine, aussi bien par les méthodes analytiques que par A.T.G. ou diffraction X. Néanmoins, les dosages s'interprètent bien en considérant un mélange soit de  $NOSO_3Cl + NO(SO_3)_2Cl$  (chloredisulfate), soit de  $NOSO_3Cl$  et  $(NO)_2S_3O_{10}$  (trisulfate). Cette dernière hypothèse est peu probable, car le trisulfate doit réagir avec  $SOCl_2$  par analogie avec le disulfate.

La réaction globale s'écrit :



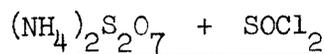
Elle semble impliquer une coupure du pont S-O-S du disulfate par  $SOCl_2$ . Nous en discuterons à la fin de ce paragraphe.

2.) M = Na, K,  $NH_4$  :

Comme le laissait prévoir l'action de  $SOCl_2$  sur  $MHSO_4$  (si M = Na, K), on ne note pas de réaction entre le chlorure de thionyle et les disulfates de sodium ou de potassium, après 15 jours de contact à température ordinaire. Il en est de même à  $100^\circ C$  en ampoule scellée.

Par contre,  $SOCl_2$  réagit sur  $(NH_4)_2S_2O_7$ . Le tableau (XIII) rassemble les résultats des dosages des produits obtenus après des durées de réactions de 2 et 4 jours (essais 1 - 2) à température ordinaire et de 4 jours à  $30^\circ C$  (essai 3).

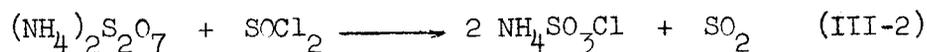
- . Tableau XIII . -



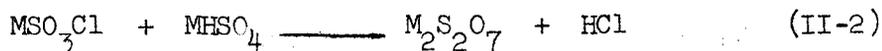
Essais	S <sup>VI+</sup> . 10 <sup>3</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> . 10 <sup>3</sup>	Cl <sup>-</sup> . 10 <sup>3</sup>	H <sup>+</sup> . 10 <sup>3</sup>
1	8,06	7,98	5,39	13,33
2	7,88	7,71	5,57	13,58
3	7,91	7,86	6,41	14,32
4	7,53	7,45	7,47	14,85

Ces dosages s'interprètent en admettant qu'il s'agit d'un mélange de SO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>Cl (identifié par son cliché X) et de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

La réaction devient totale à 70°C (essai 4). On a alors :



Nous avons pensé l'utiliser comme préparation du chloresulfate d'ammonium. Cependant, l'obtention du disulfate pur étant délicate, contrairement à celle de l'hydrogènesulfate, il était plus intéressant d'utiliser ce dernier à une température plus élevée que celle envisagée dans le chapitre II. En effet, la réaction parasite produisant du disulfate :



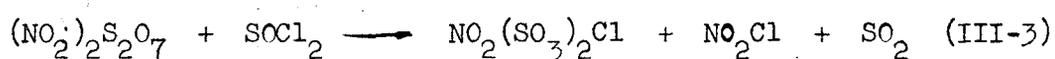
gênante si M = Na, puisque Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est inerte vis-à-vis de SOCl<sub>2</sub>, ne l'est plus si M = NH<sub>4</sub>.

3.) M = NO<sub>2</sub> :

Cette réaction devrait nous donner, par analogie, le chloresulfate de nitryle, composé non isolé.

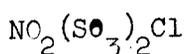
Or le produit obtenu après réaction à température ordinaire est identifié par dosage et diffraction X, comme le chloredisulfate de nitryle. La phase volatile est constituée de NO<sub>2</sub>Cl et SO<sub>2</sub>.

Nous pensons donc avoir la réaction :



Si son rendement est faible, elle permet la préparation d'un produit très pur, contrairement à la plupart des méthodes.

- . Tableau XIV . -



	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> . 10 <sup>3</sup>	S <sup>VI+</sup> . 10 <sup>3</sup>	Cl <sup>-</sup> . 10 <sup>3</sup>	H <sup>+</sup> . 10 <sup>3</sup>	S/Cl
Batey-Sisler(45)	3,93	8,32	3,64	-	2,29
Weinreich (46)	3,93	8,18	3,52	23,82	2,32
Vandorpe (47)	4,02	8,05	4,14	24,46	2,01
Vast (48)	4,10	8,25	3,98	24,32	2,08
I	4,07	8,32	4,15	24,72	2,00
Nos résultats II	4,09	8,36	4,09	24,83	2,02
Théorique	4,14	8,28	4,14	24,84	2,00

En effet, le solide obtenu par différents auteurs, présente généralement un défaut de Cl<sup>-</sup> dû à la présence de polysulfates prouvée

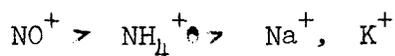
par Noël dans la réaction  $\text{NO}_2\text{Cl} + \text{NO}_2(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$  (44). Dans notre travail, les impuretés éventuellement formées sont chlorurées par  $\text{SOCl}_2$ . Il serait donc possible d'améliorer la qualité des produits obtenus par (45), (46), (48) par une simple addition de chlorure de thionyle.

#### 4.) Etude du mécanisme de la chloruration :

A l'exception de  $(\text{NO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$ , les disulfates réagissent avec  $\text{SOCl}_2$  selon :



pour  $\text{M} = \text{NO}, \text{NH}_4$ , alors que les sels alcalins sont inertes à  $100^\circ\text{C}$ . Ces réactions sont plus lentes que celles observées avec les hydrogènesulfates, mais leur cinétique évolue suivant le même ordre des cations :



qui est celui des électronégativités décroissantes.

D'autre part, nous n'avons jamais mis en évidence  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aux cotés du chloresulfate d'ammonium formé par (III-4) quand  $\text{M} = \text{NH}_4$ , ni détecté  $\text{NOCl}$ , même à l'état de traces, quand  $\text{M} = \text{NO}$ . Nous pouvons donc rejeter l'échange du cation  $\text{M}^+$  par  $\text{SOCl}^+$  envisagé dans le mécanisme  $\text{M}_1$  du chapitre II et confirmer que la présence de  $\text{NOCl}$  lors de l'action de  $\text{SOCl}_2$  sur  $\text{NOHSO}_4$  est bien due à une réaction parasite de  $\text{HCl}$ .

Le passage du disulfate au chloresulfate implique une coupure du pont S-O-S qui n'est possible que si ces liaisons sont les plus fragiles.

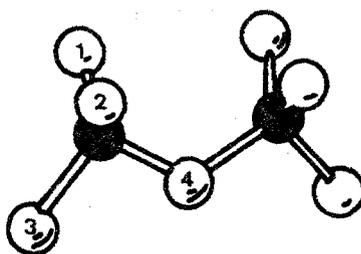
Dans une étude structurale du disulfate de potassium (49), Lynton et Truter déterminent les longueurs de chaque liaison :

$$S - O_1 = 1,438 \text{ \AA}$$

$$S - O_2 = 1,428 \text{ \AA}$$

$$S - O_3 = 1,447 \text{ \AA}$$

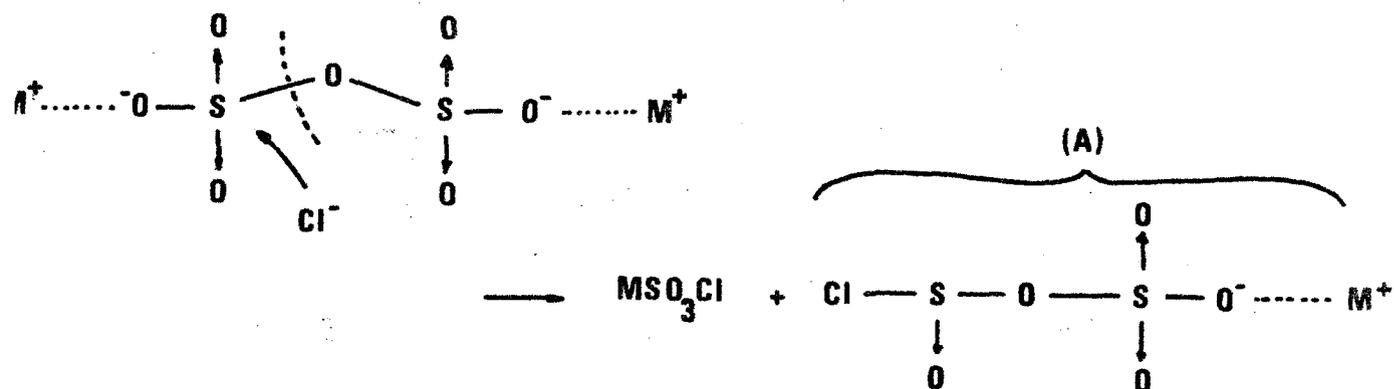
$$S - O_4 = 1,645 \text{ \AA}$$



De plus, la méthode des orbitales moléculaires, appliquées aux liaisons soufre-oxygène (50) a montré que l'ordre peut-être évalué à partir des longueurs 1,425 Å pour S=O et 1,60 Å pour S-O. Si ces valeurs sont contreversées (S=O : 1,405 Å dans  $SO_2F_2$ ), les longueurs trouvées dans  $K_2S_2O_7$  mettent en évidence la fragilité de  $S_1 - O_4$  du pont S-O-S.

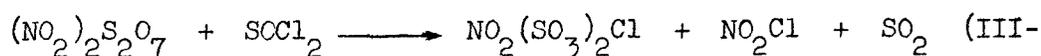
Cependant la coupure de cette liaison ne peut s'envisager qu'après l'attaque du réactif nucléophile  $Cl^-$ , suscitée par le caractère positif des atomes de soufre. En effet, les deux liaisons donneur-accepteur  $S \rightarrow O$  et le pouvoir attracteur d'électrons du cation leur donnent une charge partielle positive. Notons d'ailleurs que l'ordre des cinétiques des réactions  $SOCl_2 + M_2S_2O_7$  montre que l'électronégativité du cation est le facteur essentiel de l'attaque.

On a donc le mécanisme  $M_3$  suivant :

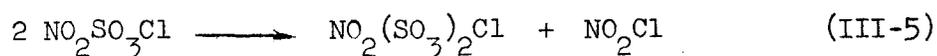


Nous sommes alors ramenés au mécanisme  $M_2$  du chapitre II où (A) est le résultant de la réaction acide-base avec  $MHSO_4$ . Sous l'action de  $Cl^-$ , (A) forme le chloresulfate et libère  $SO_2$ .

Il semble que la réaction :



n'obéisse pas à ce mécanisme. Néanmoins, le chloresulfate de nitryle n'a jamais été isolé, ni mis en évidence en solution et on peut imaginer par analogie avec la réaction  $M_2S_2O_7 + SOCl_2$ , qu'il se forme transitoirement et que le chloredisulfate et le chlorure de nitryle sont ses produits de décomposition :



Pour retenir cette hypothèse, il fallait que l'électronégativité de  $NO_2^+$  soit au moins supérieure à celle de  $NH_4^+$ . N'ayant pas trouvé traces de sa valeur dans la bibliographie, nous l'avons calculée par la méthode de Sanderson et Reinhold (42) dans différents sels de nitryle. Nous trouvons S.R. ( $NO_2^+$ ) compris entre 6,35 et 6,45, intermédiaire entre S.R. ( $NH_4^+$ ) et S.R. ( $NO^+$ ).

En conclusion, cette étude, comparée à celle des sulfates, montre que la condition nécessaire pour que  $SOCl_2$  soit chlorurant est que le partenaire possède un cation électronégatif augmentant la charge partielle du soufre et une liaison fragile. Ceci est observé avec les disulfates neutres et prouve que l'hydrogènesulfate dont les longueurs de liaisons sont très voisines (Loopstra et Mac Gillavry (51) donnent

pour les quatre liaisons S-O de  $\text{KHSO}_4$  : 1,52 Å ; 1,51 Å ; 1,51 Å ; 1,52 Å) ne peut réagir qu'après une réaction acide-base produisant une dissymétrie.

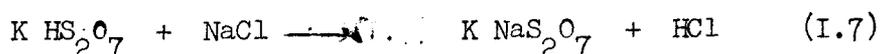
B. -  $\text{MM}'\text{S}_2\text{O}_7 + \text{SOCl}_2$  . -  
 .....

Nous avons vu que les disulfates alcalins ne réagissent pas avec  $\text{SOCl}_2$  en raison de la faible électronégativité des cations qui ne polarisent pas suffisamment les atomes de soufre. On pouvait espérer compenser ce défaut de charge dans les disulfates alcalins en créant une dissymétrie par le remplacement d'un des cations, différenciant ainsi les deux soufres.

Deux disulfates dissymétriques ont été utilisés :  $\text{K NaS}_2\text{O}_7$  et  $\text{K NOS}_2\text{O}_7$ .

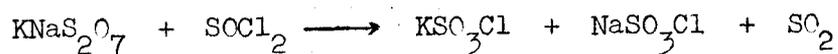
1).  $\text{K NaS}_2\text{O}_7$  :

Le disulfate mixte obtenu par la réaction :

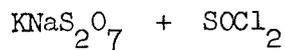


réagit avec  $\text{SOCl}_2$  en ampoule scellée vers 110°C. On obtient un mélange de  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{KSO}_3\text{Cl}$ . L'abondance des raies dans le spectre de diffracteur X permet difficilement l'identification des chloresulfates ; toutefois l'absence de chlorure est certaine.

Le tableau (XV) donne l'analyse des produits obtenus. Les rapports  $\text{S}^{\text{VI}+}/\text{Cl}^-$  et  $\text{H}^+/\text{Cl}^-$  qui sont respectivement voisins de 1 et 2 confirment l'existence des chloresulfates, formés par :



- . Tableau XV . -



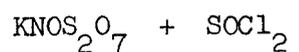
1,000 g	S <sup>VI+</sup> . 10 <sup>3</sup>	Na . 10 <sup>3</sup>	K . 10 <sup>3</sup>	Cl <sup>-</sup> . 10 <sup>3</sup>	H <sup>+</sup> . 10 <sup>3</sup>
1	6,88	3,41	3,50	6,94	13,62
2	6,79	3,38	3,45	6,89	13,50

L'absence de réaction dans les mêmes conditions entre  $\text{SOCl}_2$  et un mélange stoechiométrique de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  et  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  prouve par voie chimique d'une part que  $\text{NaKS}_2\text{O}_7$  est un composé défini, de l'autre qu'il existe une dissymétrie de charge sur les deux atomes de soufre.

2).  $\underline{\text{KNOS}_2\text{O}_7}$  :

On trouve une réaction de même type avec le disulfate de potassium nitrosyle. Cependant, elle est plus rapide et se fait dès la température ordinaire.

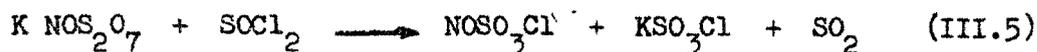
- . Tableau XVI . -



1,000 g	S <sup>VI+</sup> . 10 <sup>3</sup>	Cl <sup>-</sup> . 10 <sup>3</sup>	H <sup>+</sup> . 10 <sup>3</sup>	NO <sup>+</sup> . 10 <sup>3</sup>	K . 10 <sup>3</sup>
1	6,78	6,38	18,32	2,47	3,82
2	6,90	6,27	18,75	2,57	3,58
3	7,04	6,11	18,25	2,10	3,93

Le tableau XVI (lignes 1 et 2) montre que le solide obtenu est composé de  $\text{KSO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{NCSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{K}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$ .

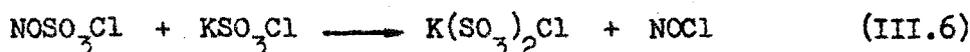
La réaction principale s'écrit :



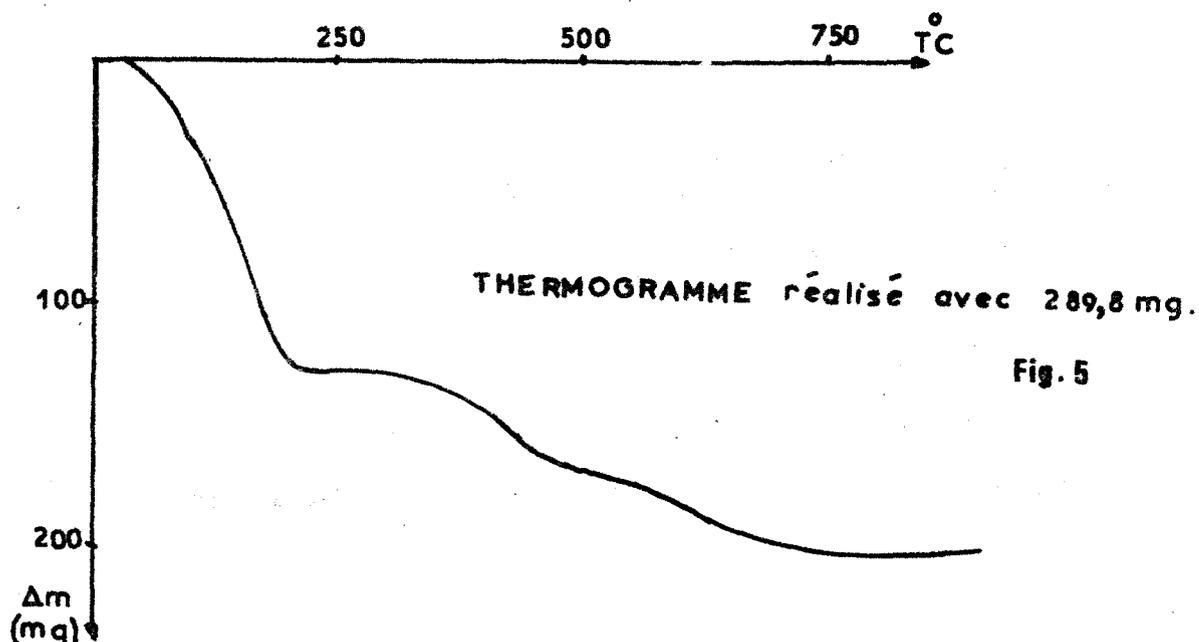
Le rapport  $\text{KSO}_3\text{Cl}/\text{NOSO}_3\text{Cl}$ , supérieur à 1, s'explique par une solubilité plus grande du sel de nitrosyle dans  $\text{SOCl}_2$ .

La présence de chloredisulfate de potassium en faibles quantités peut s'interpréter par une coupure de la liaison O-NO, en contradiction avec l'étude précédente, ou par une réaction parasite entre les chloresulfates formés.

En effet, l'analyse (tableau XVI, ligne 3) d'un mélange stoechiométrique de  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{KSO}_3\text{Cl}$  après brassage dans  $\text{SOCl}_2$  à température ordinaire pendant 48 heures met en évidence une faible quantité de chloredisulfate de potassium (15 %). Le rapport des quantités de chloresulfate n'ayant pas réagi montre, comme précédemment, qu'une partie de  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$  s'est dissoute. La réaction parasite s'écrirait :



(III.6) apparaît nettement dans l'A.T.G. du produit de la réaction  $\text{KNOS}_2\text{O}_7 + \text{SOCl}_2$ . (fig.5).

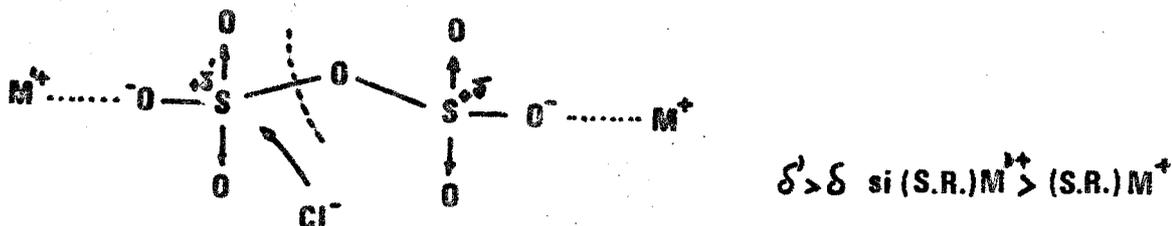


3). Résumé :

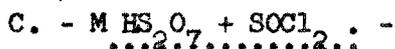
L'utilisation de disulfates mixtes montre que la dissymétrie polarise davantage au moins l'un des atomes de soufre. En effet, outre l'exemple du disulfate potassium-sodium, on remarque que, malgré le remplacement de  $\text{NO}^+$  par un cation  $\text{K}^+$  bien moins électronégatif, la chloruration de  $\text{KNOS}_2\text{O}_7$  est plus rapide que celle de  $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

Les produits de réaction ne nous permettent pas de localiser la coupure dans le pont S-O-S du disulfate. Mais il paraît évident que l'attaque de  $\text{Cl}^-$  se fait sur le soufre le plus positif (c'est-à-dire celui le plus proche du cation le plus électronégatif) et que la coupure se fait entre ce soufre et l'oxygène du pont.

En conclusion, un disulfate dissymétrique  $\text{MM}'\text{S}_2\text{O}_7$  ou  $\text{M}'^+$  est plus électronégatif que  $\text{M}^+$ , réagira donc de préférence selon (Mécanisme  $\text{M}_3$ ):



L'ammonolyse du disulfate potassium-ammonium, réalisée par Legrand (52), est en accord avec cette hypothèse, l'attaque nucléophile étant due dans ce cas à  $\text{NH}_2^-$ .



Ce paragraphe est une extension du précédent dans le cas où l'on considère les hydrogènedisulfates comme des disulfates mixtes. On peut

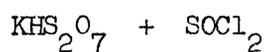
s'attendre à deux types de réaction pour  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  qui mettent en jeu l'un son rôle acide donnant un mécanisme analogue à celui évoqué pour  $\text{HSO}_4^-$ , l'autre sa dissymétrie favorisant une coupure semblable à celle décrite dans le paragraphe précédent.

Nous avons étudié plus particulièrement les sels de potassium, sodium et ammonium.

1). M = K :

La réaction ne se fait pas à  $-30^\circ\text{C}$ . A température ordinaire, elle est totale après environ 10 heures de contact entre les réactifs. Nous rassemblons dans le tableau (XVII), les résultats d'analyse sur 1,000 g de la phase solide obtenu après différents temps de réaction .

- . Tableau XVII . -

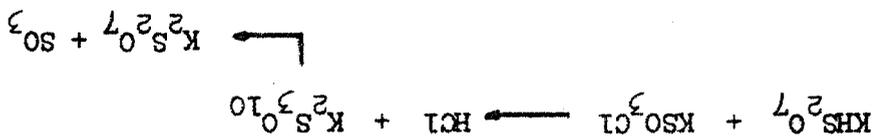


Durée	$\text{S}^{\text{VI}+} \cdot 10^3$	$\text{Cl}^- \cdot 10^3$	$\text{K} \cdot 10^3$	$\text{H}^+ \cdot 10^3$	$\text{KHS}_2\text{O}_7$	$\text{KSO}_3\text{Cl}$	$\text{K}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$	$\text{HSO}_3\text{Cl}$
A' 1 h $\frac{1}{2}$	8,24	1,29	5,08	12,90	3,58	1,29	0	0
B' 6 h.	7,30	4,71	5,76	13,68	1,05	2,12	1,54	0
C' 12 h.	7,02	5,98	5,92	14,00	0	4,96	1,02	0
D' 24 h.	6,70	5,83	5,71	13,78	0	4,84	0,87	0,13

Les diffractogrammes X mettent en évidence les raies de  $\text{KHS}_2\text{O}_7$  pour (A') et de  $\text{KSO}_3\text{Cl}$  pour (B'), (C') et (D'). Les données analytiques s'interprètent en admettant qu'il s'agit d'un mélange  $\text{KSO}_3\text{Cl} + \text{KHS}_2\text{O}_7$  pour le produit (A'). Elles s'accordent mieux avec l'interprétation  $\text{KSO}_3\text{Cl} + \text{K}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$  pour (C') et (D').

Les thermogrammes confirment ces interprétations. On note pour (A') (FIG.6) une perte à 210°C due à la décomposition de  $\text{KHSO}_7$  et à la

réaction :



(III.7)

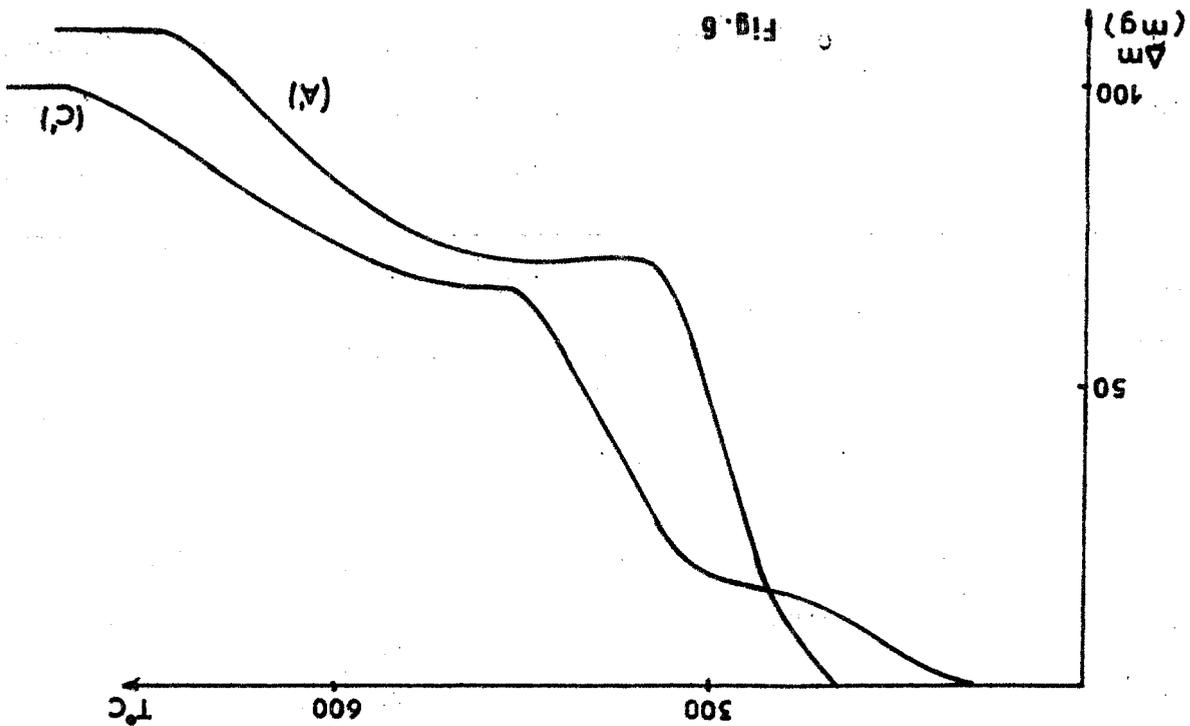
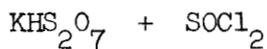


FIG. 6

Pour (C'), la première perte est attribuable à  $\text{K(SO}_3)_2\text{Cl}$  comme nous l'avons vérifié après synthèse de ce produit selon la méthode proposée par Weinreich (46). On observe ensuite la décomposition de  $\text{KSO}_3\text{Cl}$ .

La quantité de solide recueillie étant faible (40 %), nous avons analysé le filtrat des expériences (A') et (D'). Les résultats sont consignés dans le tableau (XVIII) .

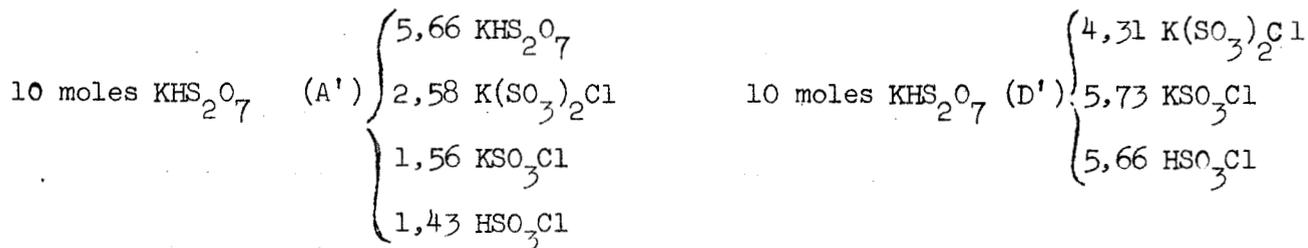
- . Tableau XVIII . -



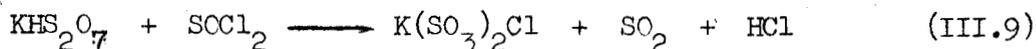
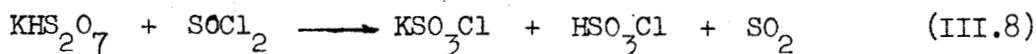
1,000 g	$\text{Cl}^- \cdot 10^3$	$\text{S}^{\text{VI}+} \cdot 10^3$	$\text{H}^+ \cdot 10^3$	$\text{K} \cdot 10^3$
A'	3,11	8,18	15,25	3,27
D'	5,57	8,53	19,69	2,95

Ils s'accordent avec la présence de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{K}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$  aux côtés de  $\text{SOCl}_2$  résiduel et de  $\text{KHS}_2\text{O}_7$  pour (A'). Mais une interprétation quantitative est délicate et sujette à caution, car une légère erreur sur le dosage de  $\text{S}^{\text{VI}+}$  fait varier considérablement les proportions calculées des constituants. La présence de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  est cependant certaine . L'addition de solvant (fréon,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) permettant d'introduire hydrogènesulfate et chlorure de thionyle en quantités voisines de la stoechiométrie n'a pu améliorer la précision analytique.

Les deux bilans généraux pour les réactions (A') et (D') :



ainsi que l'étude de la phase volatile ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ) impliquent l'existence donc de deux réactions :



2). M = NH<sub>4</sub>, Na, NO :

Les résultats obtenus avec les hydrogènedisulfates de sodium et d'ammonium sont analogues. Les produits de réaction sont constitués des chloresulfates et chloredisulfates correspondants. L'acide chloresulfurique reste dans la phase liquide.

Quand M = NO, le solide se dissout entièrement et la solution se colore en rouge, permettant de supposer l'existence de NOCl. Aucune analyse n'a pu être faite, la fragilité de NOSO<sub>3</sub>Cl et NO(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl ne permettant pas de les séparer par évaporation sous vide de SOCl<sub>2</sub> et de HSO<sub>3</sub>Cl où ils sont très solubles.

3). Etude du mécanisme :

Les résultats trouvés confirment les deux modes de réaction présumés au début de ce paragraphe, c'est-à-dire coupure après une réaction acide-base, par analogie avec les hydrogènesulfates (mécanisme M<sub>2</sub>), ou coupure directe du pont S-O-S comme avec les disulfates mixtes (mécanisme M<sub>3</sub>).

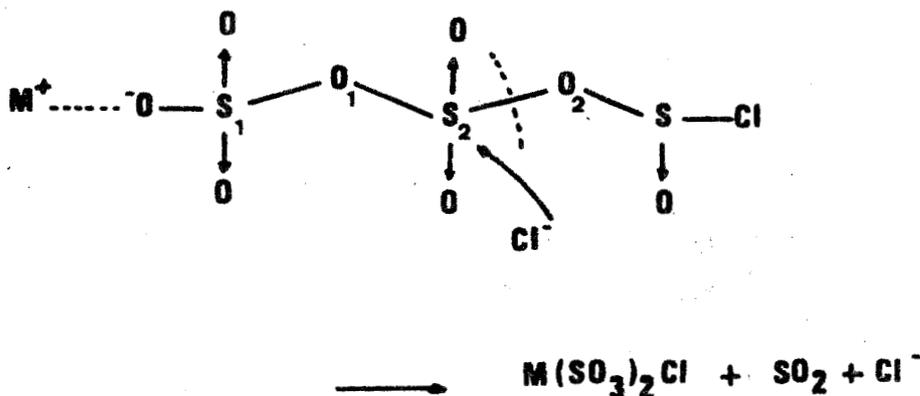
a) - Mécanisme M<sub>2</sub> . -

Il se fait en deux étapes : la première est une réaction acide-base, qui est plus rapide (KHS<sub>2</sub>O<sub>7</sub> réagit à température ambiante) que celle envisagée dans le chapitre II (KHSO<sub>4</sub> réagit faiblement à partir de 35°C), ce qui confirme les propriétés plus acides des hydrogènedisulfates.



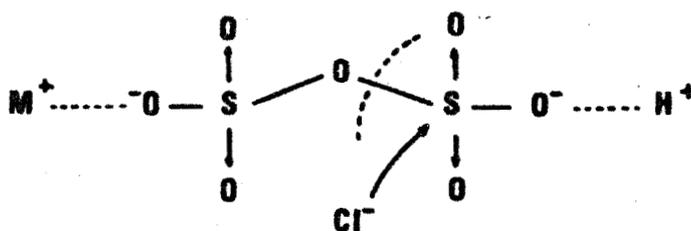
La seconde étape est une attaque de Cl<sup>-</sup> sur K(SOCl)S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> possédant un double pont S-O-S, suivie d'une coupure de ce pont, suivant S<sub>2</sub>-O<sub>1</sub> ou S<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (fig.7). Ne connaissant pas l'électronégativité de SOCl<sup>+</sup>, on peut

cependant imaginer que la liaison  $S_2-O_2$  est plus fragile. En effet, sa coupure explique la présence du chloredisulfate dans les produits de réaction alors qu'une coupure  $S_2-O_1$  entraînerait la formation de  $SO_2Cl_2$  que nous n'avons pas caractérisé.



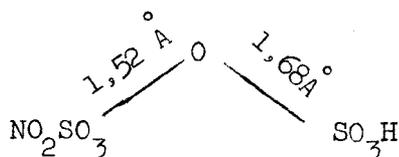
b). - Mécanisme  $M_3$  . -

La coupure directe du pont S-O-S peut se faire concurremment à la réaction acide-base par suite de la dissymétrie d'électronégativité des cations. Conformément aux conclusions de (III.B), le soufre le plus positif, voisin de l'hydrogène, est attaqué par  $Cl^-$ .



La liaison  $S_2-O_1$  est donc coupée pour donner  $HSO_3Cl$  et  $M SO_3Cl$ .

Une étude cristallographique (53) faite sur  $NO_2HSO_3$  donne les longueurs de liaisons suivantes :



On remarque effectivement que la liaison  $S_2-O_1$  est la plus longue, donc la plus fragile, confirmant ainsi nos résultats.

## CHAPITRE IV

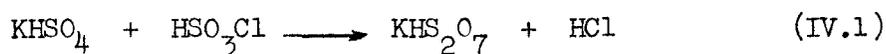
### RÉACTIONS DANS $\text{HSO}_3\text{Cl}$ SOLVANT

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié le comportement de composés du type  $\text{X SO}_2\text{Y}$  ( $\text{X} = \text{OM}$ ,  $\text{Y} = \text{OM}'$  ou  $\text{OH}$ ) et  $\text{XS}_2\text{O}_5\text{Y}$  ( $\text{X} = \text{OM}$ ,  $\text{Y} = \text{OM}$ ,  $\text{OM}'$  ou  $\text{OH}$ ) vis-à-vis de  $\text{SOCl}_2$  et déduit de l'ensemble de ces réactions deux mécanismes. Néanmoins, excepté pour  $\text{M} = \text{NO}$ ,  $\text{NH}_4$ , nous ne sommes pas parvenus à préparer de façon générale les chloresulfates à l'état pur.

En effet, quand  $\text{M} = \text{Na}$ ,  $\text{K}$ , les réactions sont très lentes et incomplètes. L'utilisation d'un solvant devrait, en supprimant l'hétérogénéité, accroître leur cinétique. Mais son choix est rendu difficile par la faible solubilité ou la réactivité des composés dans la plupart des solvants organiques ou minéraux. Nous avons finalement choisi l'acide chloresulfurique pour son pouvoir de dissociation ( $\epsilon = 60$ ) et pour son caractère très acide ( $\text{H}_0 = -13,0$ ) que nous verrons être indispensable en vue de l'obtention des chloresulfates. Dans ce chapitre, nous envisageons successivement les réactions de  $\text{SOCl}_2$  dans  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  avec les hydrogène-disulfates et -sulfates, puis avec les disulfates et sulfates.

1) .  $\underline{\text{MHSO}_4 - \text{MHS}_2\text{O}_7} . -$

L'acide chloresulfurique se comporte vis-à-vis des hydrogènesulfates non seulement comme solvant, mais aussi comme réactif. Legrand, Wartel et Heubel (30) ont mis en évidence une réaction de type substitution nucléophile (excepté pour  $\text{M} = \text{Na}$ )



Il était donc logique d'étudier en premier, l'action de  $\text{SOCl}_2$  sur  $\text{KHS}_2\text{O}_7$  dans  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ .

On se rappelle que l'action directe de  $\text{SOCl}_2$  sur  $\text{MHS}_2\text{O}_7$  aboutissait à la formation d'un mélange de chloresulfate et de chloredisulfate, le premier étant dû à la coupure du pont S-O-S (mécanisme  $\text{M}_3$ ), le second à une réaction acide-base suivie d'une coupure (mécanisme  $\text{M}_2$ ). Afin de préparer le chloresulfate pur, il fallait éliminer le mécanisme  $\text{M}_2$  en utilisant un solvant très peu basique comme  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  qui atténuerait le caractère acide fort que possède  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  dans  $\text{SOCl}_2$  solvant.

De plus,  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , par sa constante diélectrique élevée, dissocie la paire d'ions  $\text{HS}_2\text{O}_7^- - \text{M}^+$ .  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  fortement dissymétrique sera alors très sensible à l'attaque d'un  $\text{Cl}^-$ .

En ajoutant  $\text{SOCl}_2$  à une solution de  $\text{KHS}_2\text{O}_7$  dans  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , on n'observe aucune précipitation.  $\text{SO}_2$  est détecté par I.R. dans la phase volatile. La réaction pourrait s'écrire - avec les résultats en notre possession :



La quantité d'acide chloresulfurique (introduit initialement et formé par IV.2) est trop importante pour permettre la précipitation du chloresulfate.

Afin de confirmer l'écriture de (IV.2), il fallait diminuer la quantité de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  pour isoler le soluté. Ceci était possible en utilisant  $\text{MHSO}_4$  qui doit consommer une partie du solvant selon (IV.1) pour former  $\text{MHSO}_7$ .

Les réactions ont été faites avec les cations  $M = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$ . L'hydrogène-sulfate est introduit dans  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  en excès jusqu'à saturation.  $\text{SOCl}_2$  est ensuite ajouté lentement en excès par rapport à  $\text{MHSO}_4$ . On observe après quelques instants un début de précipitation et un important dégagement gazeux. Après 24 heures le solide est isolé, lavé à  $\text{SO}_2$  et soumis au dosage. Les résultats analytiques (tableau XIX) sont ramenés à la masse d'une millimole théorique soit : 138,5 mg pour  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$ , 154,5mg pour  $\text{KSO}_3\text{Cl}$ , 133,5 mg pour  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$ .

- . Tableau XIX . -

	$\text{H}^+ \cdot 10^3$	$\text{Cl}^- \cdot 10^3$	$\text{S}^{\text{VI}+} \cdot 10^3$	Bilan masse d'après $\text{Cl}^-$
Théorique	2	1	1	-
$\text{NaSO}_3\text{Cl}$	1,99	0,99	0,99	137
	2,00	0,99	0,99	137,1
$\text{KSO}_3\text{Cl}$	2,00	0,99	1,00	153,0
	1,99	0,99	1,00	153,0
$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$	1,98	0,98	1,00	130,8
	1,98	0,99	1,00	132,2

Les rapports  $\text{S}/\text{Cl}$  et  $\text{H}^+/\text{Cl}$  voisins de 1 et 2 respectivement et les spectres de diffraction X sont en accord avec la formation de chloresulfates.

D'autre part, on détecte par spectroscopie I.R.  $\text{HCl}$  et  $\text{SO}_2$  dans la phase volatile.

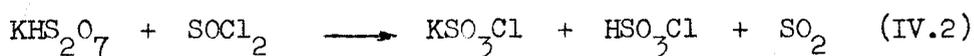
Globalement la réaction s'écrit :



Le rendement de chloresulfate par rapport à l'hydrogènesulfate introduit est environ de 75 % pour M = Na, K et de 60 % pour M = NH<sub>4</sub>, en raison de la solubilité de MSO<sub>3</sub>Cl dans HSO<sub>3</sub>Cl.

Ainsi cette étude, par comparaison avec l'action directe de SOCl<sub>2</sub> sur MHSO<sub>4</sub> montre que HSO<sub>3</sub>Cl favorise la réaction et permet la préparation simple des chloresulfates.

Il est important cependant de confirmer que (IV.3) était la somme de :



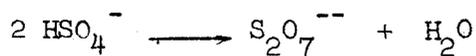
En effet, (30) a constaté que la précipitation de KHS<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dans (IV.1) était lente, alors qu'après addition de SOCl<sub>2</sub> et KHSO<sub>4</sub> dans HSO<sub>3</sub>Cl, on observe un dégagement de SO<sub>2</sub> rapidement.

En collaboration avec Legrand (54), une brève étude cinétique (IV.1) a été entreprise, l'ion HS<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup> pouvant exister en solution bien avant la précipitation de l'hydrogènesulfate. Pour déceler l'apparition de cet ion, aucune méthode chimique n'était possible. Nous avons utilisé la spectrométrie infrarouge.

Les spectres de KHSO<sub>4</sub> en solution dans HSO<sub>3</sub>Cl sont effectués à partir de prélèvements à différents instants. On prend soin d'utiliser des échantillons parfaitement limpides, afin de ne pas amener de cause d'erreur dans l'interprétation des spectres. Ces échantillons sont préparés en boîte sèche et introduits entre deux faces en AgCl.

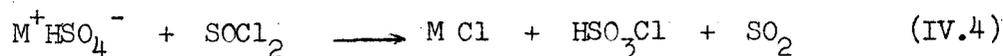
Nous nous sommes intéressés plus particulièrement au domaine 1000 - 1100 cm<sup>-1</sup>. En effet, d'une part HSO<sub>3</sub>Cl n'absorbe que faiblement dans cette zone, d'autre part on note une raie caractéristique de HS<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup> (55) (56) vers 1080 cm<sup>-1</sup> et une de HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> en solution dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vers 1040 cm<sup>-1</sup> (57) qui apparaît dans l'eau vers 1050 cm<sup>-1</sup> (58).

Le spectre réalisé immédiatement après la dissolution de l'hydrogènesulfate ne présente dans cette zone qu'une raie intense vers  $1042 \text{ cm}^{-1}$ . Après 1 heure, on note l'apparition d'un épaulement à  $1072 \text{ cm}^{-1}$  qui devient une raie très nette au bout de 5 heures. Mais, même après 9 heures, la raie située à  $1042 \text{ cm}^{-1}$  subsiste. Enfin le spectre de  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  seul dans  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  confirme l'existence d'une raie unique à  $1072 \text{ cm}^{-1}$  en accord avec (55) et (56) et dont (59) note l'apparition dans la décomposition de l'hydrogènesulfate selon :



Cette étude met donc en évidence l'existence de  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  dans  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  bien avant la précipitation de l'hydrogènedisulfate. Elle montre aussi que la substitution nucléophile est lente, puisque la raie à  $1040 \text{ cm}^{-1}$  est encore présente après 9 heures.

Il faut donc imaginer soit que  $\text{SOCl}_2$  consommant  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  accélère la formation de ce dernier, soit que  $\text{SOCl}_2$  réagisse aussi sur  $\text{MHSO}_4$ . Celui-ci se comportant comme une base dans  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SOCl}_2$  donne avec le cation métallique un chlorure selon :



le chloresulfate résultant alors de l'action de l'acide chloresulfurique sur  $\text{MCl}$ .

Ainsi, si la première interprétation paraît certaine avec les résultats acquis, la deuxième n'a pu être encore confirmée.

Remarquons enfin que dans l'action directe de  $\text{SOCl}_2$  sur  $\text{MHS}_2\text{O}_7$ , le rapport des quantités chloredisulfate sur chloresulfate est supérieur à 1 en début de réaction, c'est-à-dire que le mécanisme  $\text{M}_2$  intervient plus

rapidement que  $M_3$ . Ce dernier formant de l'acide chloresulfurique atténue le caractère acide de  $HS_2O_7^-$  et tend à éliminer la réaction acide-base, c'est-à-dire que la proportion de chlorésulfate dans le mélange doit augmenter. Nous vérifions qu'effectivement la valeur du rapport est inférieure à 1 en fin de réaction (bilans A' et D').

2)  $M_2S_2O_7$ .

L'étude par (30) de la réaction  $MHSO_4 + HSO_3Cl$  montre que si  $M = Na$ , le solide obtenu est principalement du disulfate neutre. Cependant nous avons vu précédemment que  $SOCl_2$  donnait avec une "solution" de  $NaHSO_4$  dans  $HSO_3Cl$  du chloresulfate de sodium. Il fallait donc admettre que  $Na_2S_2O_7$  réagissait lui-même avec  $SOCl_2$  en présence d'acide chloresulfurique.

Nous avons donc étudié la réaction  $M_2S_2O_7 + SOCl_2$  dans  $HSO_3Cl$  quand  $M = Na, K$ . Quelques résultats sont donnés ci-dessous ; ils sont ramenés à 1 millimole de chloresulfate.

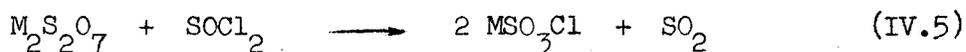
- . Tableau XX . -

	$Cl^- \cdot 10^3$	$S^{VI+} \cdot 10^3$	$H^+ \cdot 10^3$	$M \cdot 10^3$	Bilan d'après $Cl^- - (mg) -$
Théorique	1	1	2	1	-
$NaSO_3Cl$	0,98	1,01	2,00	0,99	135,7
	0,99	1,00	1,99	1,00	137
$KSO_3Cl$	0,99	1,00	2,00	0,99	153,0
	0,99	1,00	2,00	0,99	153,0

Les chloresulfates obtenus sont purs, à condition de bien dissoudre les disulfates dans  $HSO_3Cl$  avant l'addition de  $SOCl_2$ .

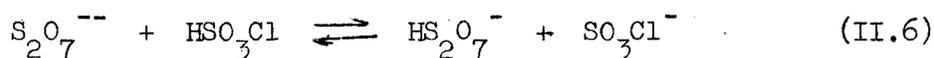
Dans l'analyse de la phase volatile, on identifie  $SO_2$ .

La réaction s'écrit :



D'après les résultats du chapitre III, la coupure du pont S-O-S d'un disulfate devient plus facile si la dissymétrie est plus marquée ou si les atomes de soufre ont un caractère nettement positif. Il faut donc admettre que  $M_2S_2O_7$  n'est pas totalement dissocié en  $S_2O_7^{--}$  dans  $HSO_3Cl$  et qu'il existe des ions  $MS_2O_7^-$ .

On peut aussi imaginer que  $HS_2O_7^-$  est amphotère dans  $HSO_3Cl$ , c'est-à-dire que la base  $S_2O_7^{--}$  et le solvant conduisent à l'équilibre :



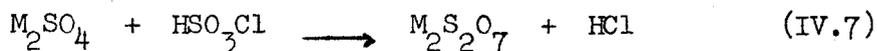
Nous n'avons pu vérifier ces hypothèses ; cependant la formation rapide de chloresulfate milite en leur faveur.

Cette étude, de plus, explique pourquoi Ciruna et Robinson (19) obtiennent le chloresulfate pur par l'action de  $NaCl$  sur  $HSO_3Cl$  à l'ébullition. Ils ajoutent  $SOCl_2$  à la solution refroidie pour précipiter  $MSO_3Cl$ . Une étude de la réaction  $NaCl + HSO_3Cl$  au laboratoire (34) a montré que même à température ordinaire, le chloresulfate est souillé de disulfate. La proportion de ce dernier croît avec la température et devient considérable à  $160^\circ C$ . Dans ces conditions, la pureté du produit obtenu par Ciruna (19) ne peut se justifier que par le pouvoir chlorurant de  $SOCl_2$ .

### 3) $M_2SO_4$ :

Les expériences précédentes ont mis en évidence le rôle ionisant et réactif de  $HSO_3Cl$ . Dès lors pour tout produit initial X sur lequel  $HSO_3Cl$  réagit pour former soit l'hydrogènesulfate, soit le disulfate, l'action de  $SOCl_2$  doit conduire au chloresulfate.

Nous avons donc songé à utiliser  $M_2SO_4$  comme produit de départ. Les données bibliographiques (60) signalent en effet que :



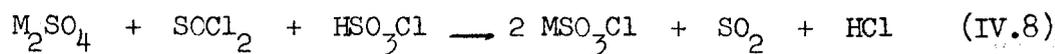
Les conditions opératoires restent les mêmes. Nous donnons (tableau XXI) les résultats obtenus à partir des sulfates de sodium et de lithium :

- . Tableau XXI . -

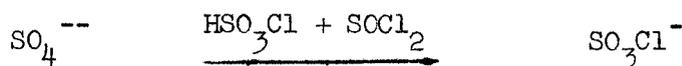
	$Cl^- \cdot 10^3$	$H^+ \cdot 10^3$	$S^{VI+} \cdot 10^3$	$M \cdot 10^3$	Bilan masse d'après $Cl^-$ (mg)
Théorique	1	2	1	1	-
$NaSO_3Cl$	0,99	2,00	1,00	0,99	137,1
	0,99	2,00	1,00	0,99	137,1
$LiSO_3Cl$	0,98	2,00	1,01	1,01	123,7
	1,00	2,00	1,00	1,00	122,5

Dans la phase volatile, on caractérise par I.R.,  $SO_2$  et  $HCl$ .

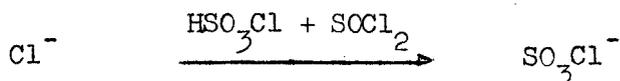
Globalement, la réaction peut s'écrire :



Ainsi, cette préparation de chloresulfate, schématisée par :



est équivalente à celle de Ciruna et Robinson (19) parue en cours de notre travail :



et dont nous avons déjà expliqué les résultats (p.53).

De toutes les préparations de chloresulfates envisagées précédemment, celle-ci est la plus avantageuse. En effet les sulfates sont des produits commerciaux, plus purs que les hydrogènesulfates et les disulfates. De plus, pour la préparation de  $\text{LiSO}_3\text{Cl}$ , il était intéressant d'utiliser comme réactif  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . En effet, l'existence de  $\text{LiHSO}_4$  n'est pas confirmée (61) et la préparation de  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (62) est délicate.

A partir de la systématique des réactions de l'acide chloresulfurique (63) il nous a semblé que l'obtention de  $\text{S}_2\text{O}_7^{--}$  à partir de  $\text{SO}_4^{--} + \text{SO}_3\text{HCl}$  devait faire intervenir plusieurs étapes intermédiaires que n'aurait pas vues (60), en effectuant la réaction à  $150^\circ\text{C}$ . Nous avons repris rapidement cette étude.

Les résultats sont fonctions du cation M. En effet, pour  $M = \text{K}$ , l'action de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  aboutit à  $\text{KHS}_2\text{O}_7$  pur, ce qui pouvait constituer une seconde méthode de préparation de l'hydrogènedisulfate. Par contre, pour  $M = \text{Na}$ , on obtient un mélange constitué de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  et  $\text{NaHS}_2\text{O}_7$ . Pour  $M = \text{Li}$ , la proportion de  $\text{LiHS}_2\text{O}_7$ , composé non isolé à ce jour est très faible.

Les hydrogènedisulfates de sodium et de potassium se décomposent à  $150^\circ\text{C}$  en  $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$  et  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , justifiant ainsi les résultats de (60).

Ces produits, identiques à ceux obtenus dans la réaction  $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{MHSO}_4$  ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ) semblent montrer que l'hydrogènesulfate est un intermédiaire produit par la réaction primaire :



Les composés formés dans cette étape et dans les suivantes réagissent tous avec  $\text{SOCl}_2$  pour donner le chloresulfate.

La réaction (IV.9) présente l'avantage de consommer une partie de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  tout en produisant elle-même  $\text{MSO}_3\text{Cl}$ . De plus, (IV.9), du type acide-base,

s'explique par le rôle acide de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et non par une dissociation de ce dernier en  $\text{SO}_3 + \text{HCl}$ , comme les données bibliographiques le laissent supposer.

## CHAPITRE V

### ÉTUDE COMPARÉE DES DIFFÉRENTS CHLORESULFATES

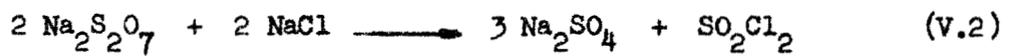
Nous avons rassemblé dans ce dernier chapitre, pour la clarté du texte, les différentes méthodes physiques de caractérisation des chloresulfates. Les analyses thermogravimétrique et spectroscopique, que nous nous proposons d'approfondir par la suite, permettent cependant une rapide étude comparative.

#### A. - THERMOGRAVIMÉTRIE . - .....

Les chloresulfates de nitrosyle et de sodium ont déjà été étudiés au laboratoire (39), (1). Ce dernier a fait aussi l'objet d'un travail de Hixson et Tenney (64) pour  $M = Na$ .

La courbe thermogravimétrique (fig.7, courbe 2) de  $NaSO_3Cl$

présente deux paliers qui correspondent à l'élimination de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  dans les réactions :



Le rapport des pertes, théoriquement égal à 2 d'après (V.1) et (V.2) est cependant voisin de 1,70 conformément aux résultats de Puskaric (65) qui a préparé  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  pur.

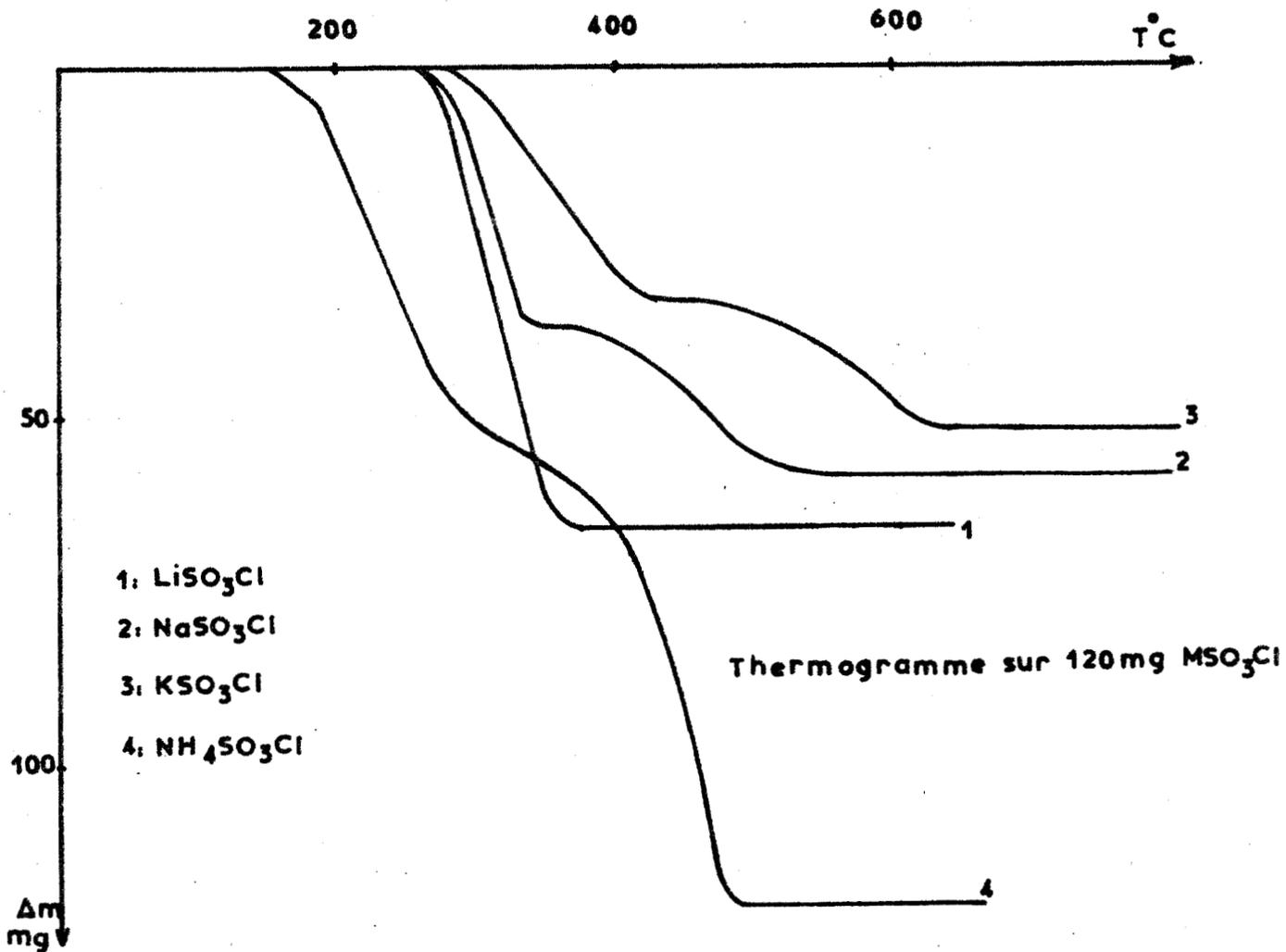
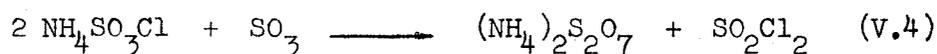


fig.7

Le thermogramme du sel de potassium (fig.7, courbe 3) obtenu sur une thermobalance Adamel avec un programme de chauffe de 150°C/h est comparable à celui de  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$ . Le rapport des pertes est ici 1,73.

Quand  $M = \text{NH}_4$  (fig.7, courbe 4) le rapport 1<sup>ère</sup> perte sur 2<sup>ème</sup> perte est voisin de 0,83. En admettant que les réactions de types (V.1) et (V.3) sont applicables à  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$ , et en remarquant que  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est entièrement sublimé en fin de 1<sup>ère</sup> perte et  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  totalement décomposé à 440°C, ce rapport serait 0,88.

Contrairement au mécanisme proposé par Puskaric dans la décomposition de  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  (65), on peut imaginer que le passage de  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$  à  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  se fait aussi selon :



Ce mécanisme, comme nous le justifierons dans l'étude infrarouge des chloresulfates doit être équivalent dans la thermolyse de  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$ . Notons que De Jaeger (66) a caractérisé la présence de  $\text{SO}_3$  dans la décomposition de  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$ .

Le thermogramme de  $\text{LiSO}_3\text{Cl}$  (courbe 1, fig.7), non signalé dans la bibliographie, fait apparaître une perte unique. Palavit et Noël (68) notent le même phénomène avec  $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$ . Ayant remarqué que  $\text{MnS}_2\text{O}_7$  est moins stable que le chloresulfate, ils supposent sa décomposition dès sa formation par une réaction de type (V.1) et justifient ainsi la présence de  $\text{MnCl}_2$  en fin de thermolyse.

Cependant ce mécanisme nous paraît difficilement transposable à  $\text{LiSO}_3\text{Cl}$ . Nous avons remarqué que  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , composé que nous avons synthétisé

par une nouvelle méthode (fig.8, courbe 1) est plus stable (300°C-440°C) que le chloresulfate (265 - 360°C) et que la réaction  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{LiCl}$  (fig.8, courbe 3) est terminée à 410°C. De plus, il subsiste du chlorure à cette température ce qui s'explique par une décomposition simultanée du disulfate.

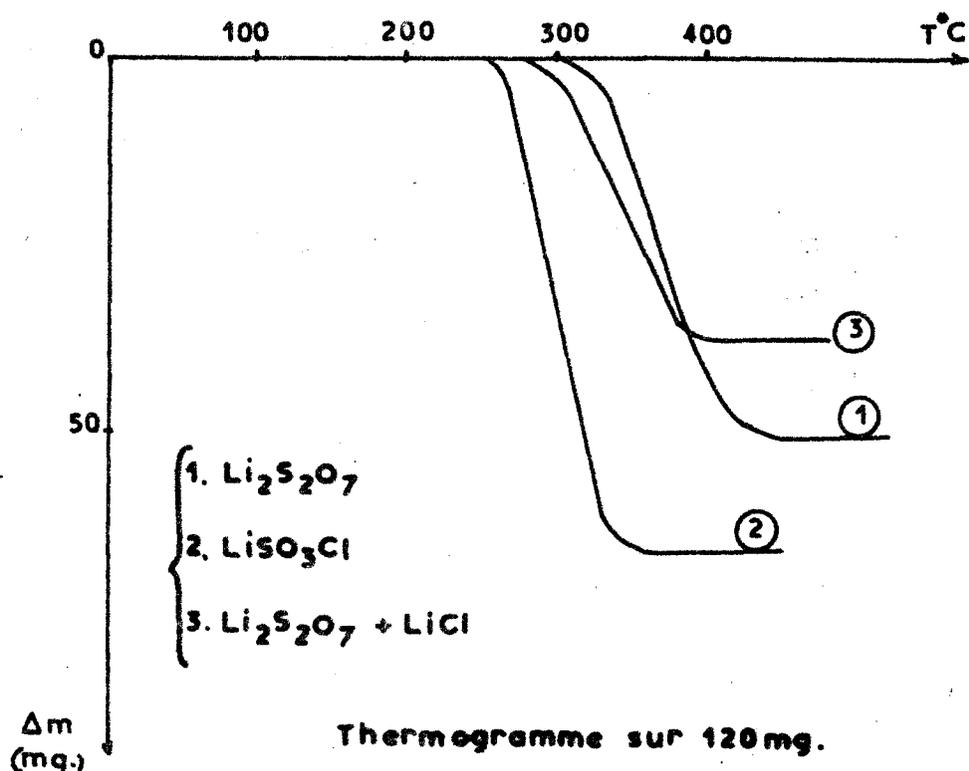
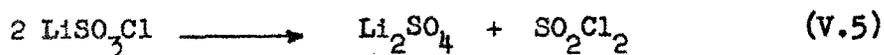


fig.8

Or la perte de poids unique observée avec  $\text{LiSO}_3\text{Cl}$  se termine à 360°C dans les mêmes conditions. Le solide résiduel est  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  pur. L'absence de  $\text{LiCl}$  montre donc que si (V.1) intervient, elle est immédiatement suivie de (V.2). Or cette dernière n'est pas totale et on peut imaginer, à l'appui de ces résultats que le chloresulfate est directement transformé en sulfate suivant :



Ainsi, il est intéressant de remarquer que la stabilité thermique des chloresulfates évolue, comme les fluorsulfates, selon le même ordre des cations. Leur fragilité semble d'autant plus grande que le cation est électronégatif, comme l'illustre la figure 9.

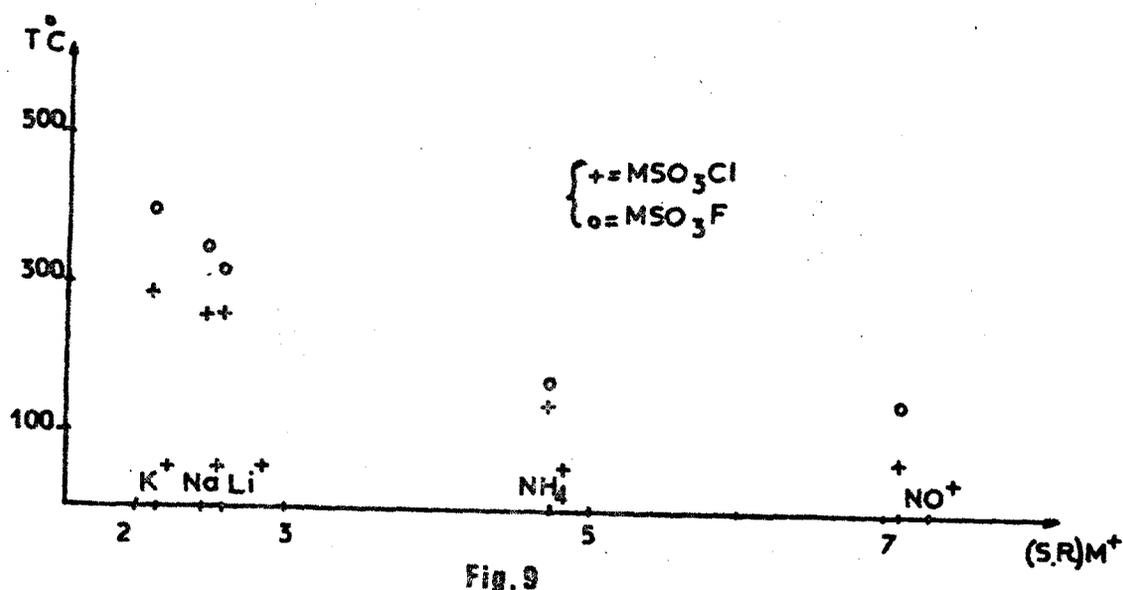
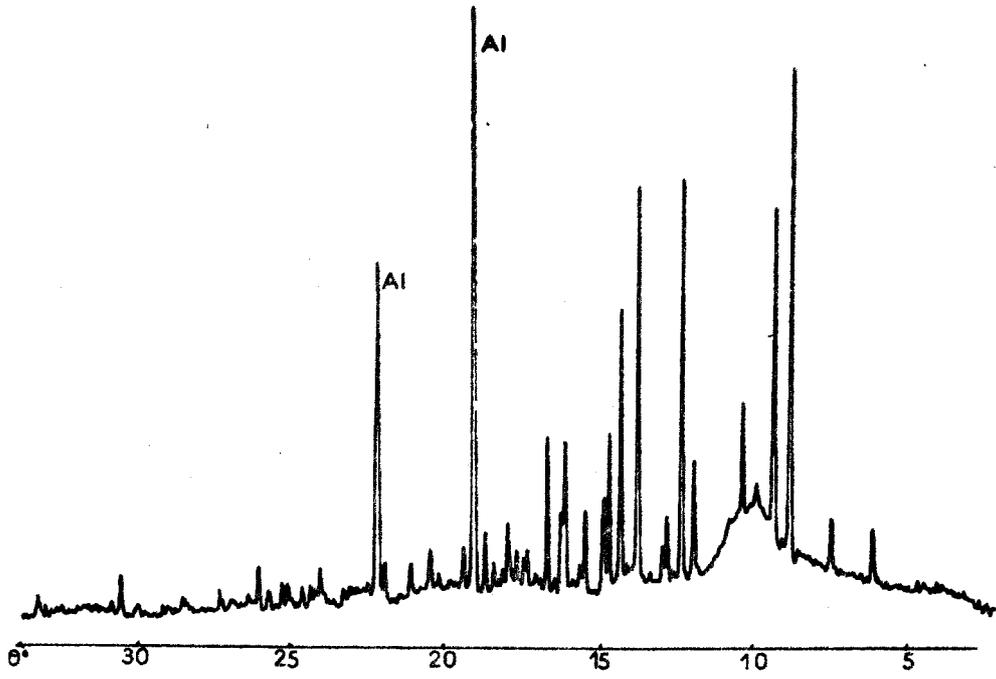


Fig. 9

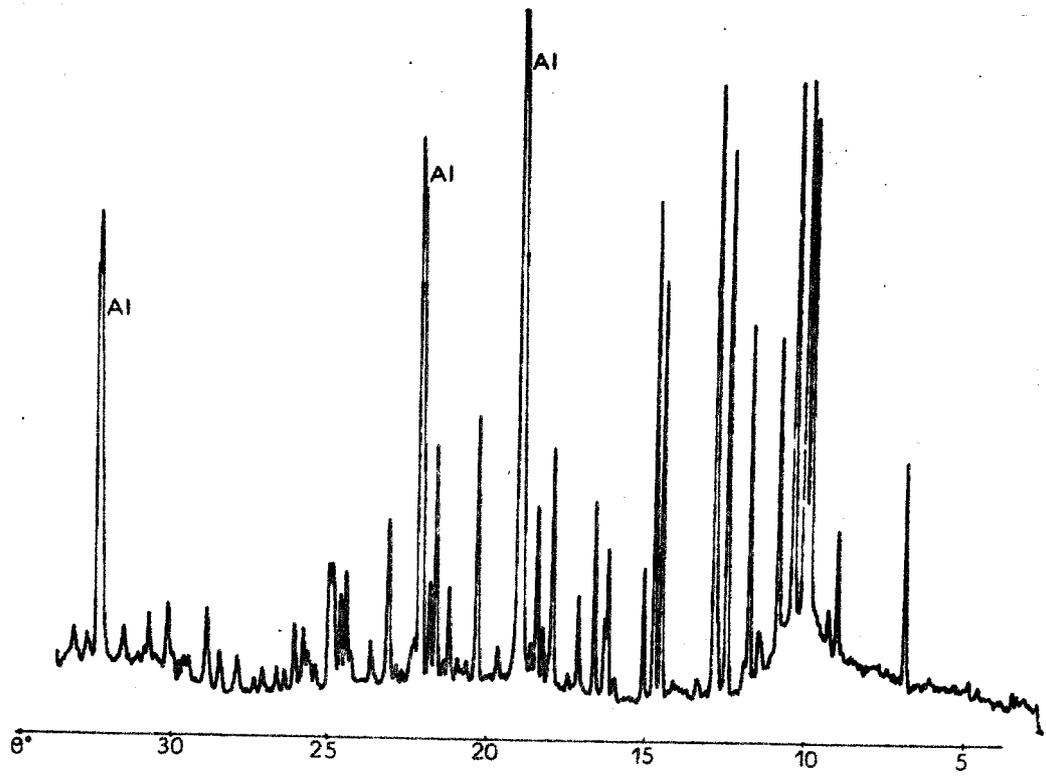
Nous pensons dans l'avenir être en mesure de justifier ces différences de stabilité par une étude plus approfondie des thermogrammes et par une exploitation plus complète des structures des chloresulfates.

#### B. - DIFFRACTION X . -

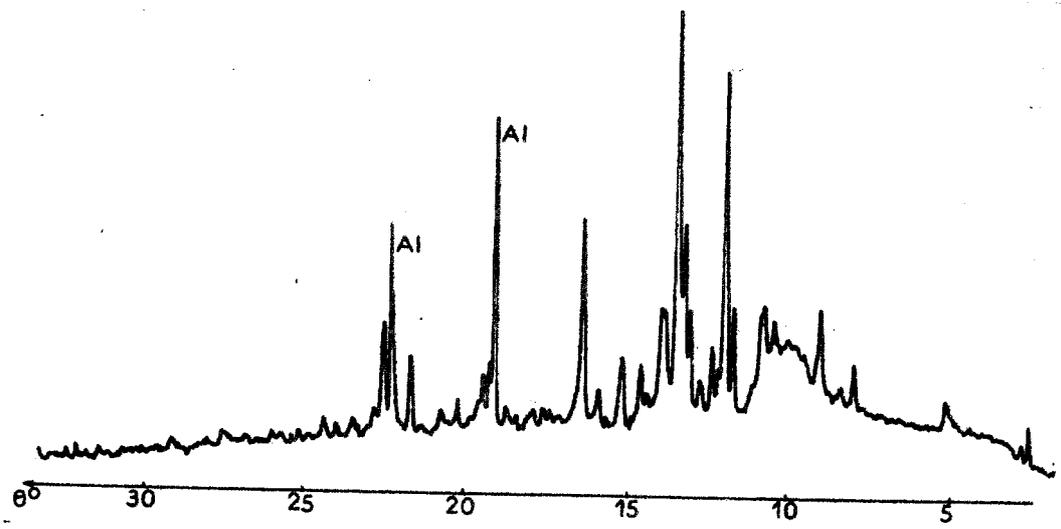
Le lavage à l'anhydride sulfureux des produits de réaction a permis la réalisation de clichés de diffraction X parfaitement nets. Nous avons utilisé une chambre Nonius, le produit étant alors placé dans un sachet d'aluminium. Les chloresulfates étant fortement hygroscopiques, nous avons également utilisé une chambre Debye-Scherrer, le solide étant introduit en



$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$



$\text{LiSO}_3\text{Cl}$



$\text{KSO}_3\text{Cl}$



fig. 10

boîte sèche dans des capillaires en verre de Lindemann.

Les spectres de  $\text{LiSO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$  et  $\text{KSO}_3\text{Cl}$  n'ont pas été signalés à notre connaissance dans la bibliographie. Nous donnons ainsi (fig.10) le dépouillement au microdensitomètre des clichés obtenus. Pour un même produit, les angles  $\theta$  sont rigoureusement reproductibles d'un spectre à l'autre.

Signalons enfin que HÖhle et Mijlhoff (67) ont effectué une étude cristalline complète de  $\text{NOSO}_3\text{Cl}$ , monoclinique et dont la maille élémentaire ( $a : 8,997 \text{ \AA}$  ;  $b : 7,101 \text{ \AA}$  ;  $c : 7,557 \text{ \AA}$ ) contient 4 molécules. Ces résultats seront utilisés pour l'étude infrarouge et Raman.

#### C. - ETUDE PAR SPECTROMETRIE MOLECULAIRE . -

A partir de quelques données bibliographiques (69), (57), cette étude nous a semblé indispensable en tant que moyen d'identification des chloresulfates. Bien que deux travaux plus importants soient parus au cours de notre travail (70), (19), le spectre infrarouge de  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$  est encore inédit. De plus, seuls Gillespie et Robinson (57) font état d'une étude par diffusion Raman de ces sels ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ) uniquement en solution dans la diméthylsulfoxyde. Il importait de compléter ces résultats par une étude à l'état solide au moyen d'un spectromètre Raman-Laser.

##### 1). - Infra-rouge :

La technique expérimentale consiste à préparer, en boîte sèche, une suspension du solide dans le nujol que l'on introduit entre deux fenêtres en  $\text{AgCl}$ . L'appareil utilisé est un spectromètre P.E. 457. Le domaine étudié est  $450 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ . Nous donnons (fig.11) un des spectres obtenus ( $\text{KSO}_3\text{Cl}$ ) et nous consignons dans le tableau XXII les fréquences reportées pour les différents cations en regard de celles observées par Ciruna (19) pour  $\text{KSO}_3\text{Cl}$ .

TABLEAU XXII

INFRAROUGE  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$

Li	Na	K	$\text{NH}_4$	Attribution	Attribution (a)	K (a)
543	{537 540}	533	536	} $\nu_5$ (E)	$\nu_3$ (A)	{ 529 554
	{558 560}	550	552			
—	605	592	608	$(\nu_4 + \nu_2)$	$\nu_5$ (E)	598
642	643	630	625	$\nu_2$ ( $A_{1g}$ )	$(\nu_2 + \nu_6)$	645
718	720	715	719	$(\nu_6 + \nu_3)$	—	—
—	732	729	735	$(\nu_1 - \nu_6)$	—	—
813	—	762	—	$2\nu_3$	—	—
—	—	—	—	—	$(\nu_2 + \nu_5)$	962
—	—	1041	—	$(\nu_2 + \nu_3)$	—	—
1068	1062	1055	1035	$\nu_1$ ( $A_{1g}$ )	$\nu_1$ (A)	1047
—	—	1088	—	$2\nu_5$	—	—
—	—	—	—	—	$(\nu_3 + \nu_5)$	1165
{1235 1245}	{1246 1271}	{1248 1263}	{1212 1238}	} $\nu_4$ (E)	$\nu_4$ (E)	1250
1305	1309	1268	1272			
2148	2110	2092	2066	$2\nu_1$	—	—
2306	2300	2287	2275	$(\nu_1 + \nu_4)$	—	—

(a): spectre de  $\text{KSO}_3\text{Cl}$  à l'état solide (Ciruna, Robinson)



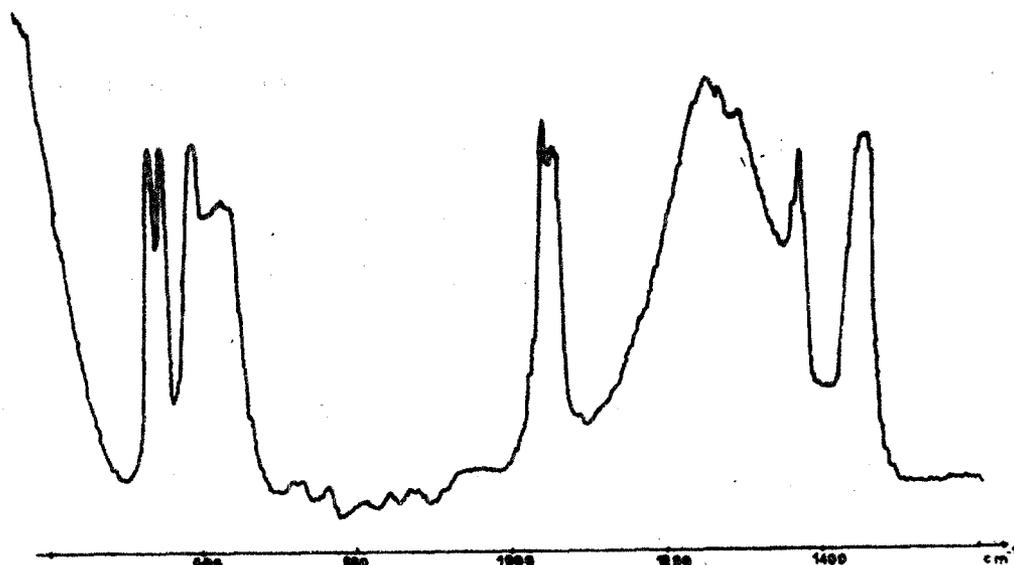


fig. 11 I.R. KSO<sub>3</sub>Cl

Notons que les sels de Na et NO synthétisés par d'autres méthodes au laboratoire (1), (34), ont des spectres comparables aux nôtres, ce qui confirme l'obtention de chlorosulfates dans nos réactions.

Si nos résultats sont dans leur ensemble voisins de ceux de Ciruna et Robinson, nous sommes néanmoins en désaccord avec certaines de leurs données. En effet, ces derniers trouvent dans les intervalles 842 - 1047 cm<sup>-1</sup> et 1163 - 1208 cm<sup>-1</sup> (M = Na, K, Li) différentes fréquences qu'ils attribuent à des combinaisons  $\nu_5 + \nu_6$ ,  $\nu_2 + \nu_3$ ,  $\nu_3 + \nu_5$  et  $2\nu_5$ . Nous avons vérifié qu'il s'agit de bandes d'absorption dues à l'hydrolyse, dont l'intensité croît avec le temps d'exposition des échantillons à l'humidité atmosphérique. De plus, nous ne pouvons retenir ces combinaisons faisant intervenir  $\nu_6$ ,  $\nu_3$  et  $\nu_5$  étant donné que nous n'attribuons pas les mêmes valeurs à ces fréquences comme nous le verrons plus loin.

Remarquons également que le domaine exploré plus étendu nous permet de déceler la présence d'harmoniques et de combinaisons entre 2000 et 2400 cm<sup>-1</sup> pouvant être attribuées selon les cas à  $2\nu_1$  ou  $\nu_1 + \nu_4$ .

D'autre part, en raison de la bonne résolution de notre spectromètre nous avons pu, dans le cas où  $M = \text{Na}, \text{K}$ , dédoubler certaines raies ce qui, à l'état solide, peut s'interpréter comme une levée de dégénérescence d'une vibration d'espèce E. Ainsi, sur ce seul fait, nous pouvons déjà présumer d'une interversion entre  $\nu_3(\text{A})$  et  $\nu_5(\text{E})$  dans l'attribution proposée par (19).

Enfin, dans le cas du chloresulfate d'ammonium, on peut atteindre les vibrations de  $\text{NH}_4^+$  (71). Deux seulement sont actives en infrarouge ( $\nu_3, \nu_4$ ) et si  $\nu_4$  est masquée par le nujol, on observe une large bande entre 3050 et 3250  $\text{cm}^{-1}$  pouvant être attribuée à  $\nu_3$ .

Si les données de l'infra-rouge permettent déjà de caractériser les vibrations du groupement  $\text{SO}_3$  des chloresulfates, il restait à atteindre directement celles de la liaison S-Cl, accessibles en diffusion Raman.

## 2). - Raman :

L'appareil utilisé est un spectromètre Raman-Laser Coderg PH.1, équipé d'un monochromateur double à réseaux couplés de 1800 traits/mm et d'un laser O.I.P. 181 He-Ne de 180 mW et de longueur d'onde 632,8 nm.

Les échantillons introduits dans des tubes de verre scellés de 8 mm de diamètre sont placés dans une platine Coderg P.2.

Excepté pour le spectre de  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  où, en raison d'une forte bande de fluorescence, le pointé des raies est rendu difficile, les autres sels ont des spectres très nets et parfaitement reproductibles. Nous donnons (fig.12) le spectre de  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$ .

Le sel de nitrosyle ayant fait l'objet d'une étude cristalline complète, le tableau (XXIII) fait apparaître que les distances S-O sont pratiquement équivalentes, ainsi que les angles O-S-O, ce qui permet d'envisager la symétrie  $C_{3v}$  pour les chloresulfates.

- . Tableau XXIII . -

Liaison	Distance (Å)	$\sigma$ (1)	Angle $\alpha$ (°)	$\sigma(\alpha)$
S-Cl	2,05 (3)	.006	Cl-S-O(1) : 102	1.0
S-O (1)	1,43 (0)	.014	Cl-S-O(2) : 103	1.0
S-O (2)	1,41 (7)	.013	Cl-S-O(3) : 102	1.0
S-O (3)	1,44 (3)	.013	O(1)-S-O(2) : 114	1.5
			O(1)-S-O(3) : 117	1.5
			O(2)-S-O(3) : 114	1.5

Dans ce cas, on peut s'attendre à 9 modes normaux de vibration à l'état solide, répartis en 3  $A_1$  et 3 E doublement dégénérées. Le tableau (XXIV) semble confirmer ces prévisions.

3) . - Discussion et attributions proposées :

Signalons tout d'abord que ce travail récent se doit d'être complété par une étude de polarisation qui ne peut être effectuée qu'à l'état fondu, ou en présence de solvant. Dans ce dernier cas, Gillepsie et Robinson (57) ont réalisé les spectres des sels de Na et K dans la DMSO. Les nombreuses bandes d'absorption dues à ce solvant rendent très aléatoire l'attribution de vibrations fondamentales. Aussi avons-nous choisi de travailler à l'état fondu. Cependant, nos essais n'ont pas encore abouti, en raison du faible écart de température entre la fusion et la décomposition.

Cependant, nos données actuelles permettent déjà une attribution différente de celles déjà proposées (57), (19). Elle figure dans les tableaux (XXIV) et (XXII).

RAMAN  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ 

Li	Na	K	NO	NH <sub>4</sub>	Attribution	Na (a)	Attribution (a)
—	—	—	—	—	—	220	$\nu_6(\text{E})$ S-Cl wag.
306	314	—	311	290	$\nu_6(\text{E})$ S-Cl wag.	—	—
<u>320</u>	<u>331</u>	<u>325</u>	<u>322</u>	<u>320</u>		—	—
429	411	393	390	381	$\nu_3(\text{A})$ S-Cl stretch.	395	$\nu_2(\text{A})$ S-Cl stretch.
<u>561</u>	<u>542</u>	<u>547</u>	<u>541</u>	<u>542</u>	$\nu_5(\text{E})$ Asym. $\text{SO}_3$ déf.	535	$\nu_3(\text{A})$ Sym. $\text{SO}_3$ déform.
<u>567</u>	<u>563</u>	<u>560</u>	<u>555</u>	<u>561</u>		—	—
639	650	641	639	627	$\nu_2(\text{A})$ Sym. $\text{SO}_3$ déf.	—	—
1094	1080	1067	1057	1057	$\nu_1(\text{A})$ Sym. $\text{SO}_3$ stretch.	1050	$\nu_1(\text{A})$ Sym. $\text{SO}_3$ stretch.
—	—	—	—	—	—	1195	$\nu_4(\text{E})$ Asym. $\text{SO}_3$ stretch.
<u>1240</u>	Fluores.	<u>1277</u>	<u>1252-1265</u>	<u>1244</u>	$\nu_4(\text{E})$ Asym. $\text{SO}_3$ stretch.	—	—
1260	—	1292	1275	1288, 1266		—	—

légende : — Les raies dues au même mode de vibration sont réunies par une accolade . La plus intense est soulignée .

— (a) : spectre de  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  dissous dans la D.M.S.O. (57)

a). Domaine des vibrations S-Cl .

Deux groupes de raies sont mis en évidence. Le premier compris entre  $298 \text{ cm}^{-1}$  et  $325 \text{ cm}^{-1}$  est dédoublé pour  $M = \text{NO}, \text{Li}, \text{NH}_4$ , ce qui nous permet de l'attribuer à une espèce E, soit  $\nu_6(\text{E})$ . Notons que cette vibration est signalée par (57) à  $220 \text{ cm}^{-1}$  résultat, qui semble n'avoir encore jamais été mis en doute. Pourtant nos investigations n'ont pas décelé l'existence d'une raie dans cette zone. Par contre, la présence de raies à  $311$  et  $337 \text{ cm}^{-1}$  du solvant DMSO explique que Gillespie et Robinson n'aient pu observer à cet endroit la  $\nu_6(\text{E})$  d'intensité moyenne.

Le deuxième groupe, compris entre  $381 \text{ cm}^{-1}$  et  $429 \text{ cm}^{-1}$ , correspond toujours à une raie unique qui est la plus intense du spectre. Nous l'attribuons sans ambiguïté à une espèce  $A_1$  soit  $\nu_3(A_1)$  en accord avec les travaux antérieurs. Il semble que cette fréquence soit affectée par le cation. Nous notons un glissement de  $48 \text{ cm}^{-1}$  entre les  $\nu_3$  de  $\text{LiSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$ , ce qui laisse supposer une plus forte ionicité de la liaison S-Cl dans le sel d'ammonium.

Dans le tableau (XXV), on remarque que les rayons ioniques varient en sens inverse des fréquences de vibration de  $\nu_3(A_1)$ , ce qui peut s'expliquer par une interaction  $M^+ - \text{SO}_3\text{Cl}^-$  d'autant plus forte que la distance entre ces ions est faible.

- . Tableau XXV . -

	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{NO}^+$	$\text{NH}_4^+$
$\nu_3(A_1) (\text{cm}^{-1})$	429	411	393	390	381
$\nu_1(A_1) (\text{cm}^{-1})$	1094	1080	1067	1057	1057
$r \text{ \AA}$	0,60	0,95	1,33	-	1,48
(S.R.)	2,53	2,44	2,12	7,11	4,52

Il nous a semblé plus logique de considérer les électronégativités des cations. En effet, plus  $M^+$  est électronégatif, plus la liaison S-Cl est rendue forte par une polarisation induite. Ceci est vérifié pour les cations simples  $Li^+$ ,  $Na^+$  et  $K^+$ .

Au contraire pour  $NO^+$  et  $NH_4^+$ , cette règle ne se vérifie plus. Mais pour ces chloresulfates, les valeurs (S.R.) de  $NO^+$  et  $NH_4^+$  deviennent supérieures à celle que nous avons calculée pour  $SO_3Cl^-$  (environ 3,95) et à celle de Cl légèrement polarisé. En conséquence, les interactions  $SO_3Cl^- \dots M^+$  et  $Cl \dots M^+$  deviennent compétitives comme le montrent les distances proches de Cl-NO et ON... O dans  $NOSO_3Cl$ . La stabilité de S-Cl dans  $NOSO_3Cl$  et  $NH_4SO_3Cl$  sera alors fonction de la différence entre ces interactions. Les basses fréquences de  $\nu_3(A_1)$  trouvées pour ces cations semblent montrer que l'influence de  $M^+$  sur Cl est prépondérante.

Ceci justifie la formation de NOCl dans la décomposition de  $NOSO_3Cl$  (66) et présume de celle de  $NH_4Cl$  selon (V.3), contrairement aux chloresulfates alcalins. Nous nous proposons de vérifier ces hypothèses par comparaison avec d'autres composés  $MSO_3X$ .

b). Domaine des vibrations du groupement  $SO_3$  :

Les fréquences les plus basses (entre 500 et 650  $cm^{-1}$ ) sont relatives aux vibrations de déformation de  $SO_3$ . Ainsi nous attribuons la  $\nu_5(E)$  aux bandes situées vers 550  $cm^{-1}$  qui sont dédoublées à l'état solide, peu intenses et à une fréquence inférieure à celle située vers 640  $cm^{-1}$  d'intensité moyenne, unique et qui est par conséquent la  $\nu_2(A_1)$ .

Il reste à indiquer les vibrations de valence de  $SO_3$ . Parmi celles-ci, la vibration symétrique devait être d'une part intense, d'autre part affectée par le cation puisque nous pouvions concevoir que l'accroissement de l'ionicité de la liaison S-Cl est lié à une diminution du caractère  $\pi$  des liaisons S-O.

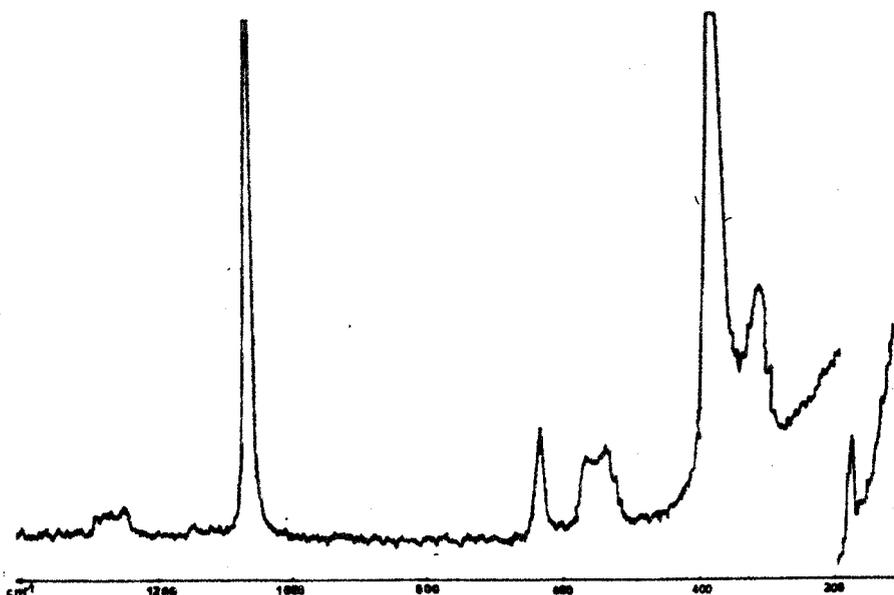


fig. 12 Raman  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$

Nous attribuons en conséquence  $\nu_1(A_1)$  à la fréquence située vers  $1050 \text{ cm}^{-1}$ , les bandes situées vers  $1260 \text{ cm}^{-1}$  dédoublées et faibles correspondant alors à  $\nu_4(E)$ .

Notons enfin que si dans son étude infrarouge Ciruna (19) observe cette dernière fréquence vers  $1250 \text{ cm}^{-1}$ , Gillepsie(57) la signale à  $1195 \text{ cm}^{-1}$  ce déplacement de  $65 \text{ cm}^{-1}$  pouvant paraître excessif pour un passage solution-état solide.

c). Conclusion :

Si pour confirmer notre attribution, nous nous employons actuellement à résoudre certaines difficultés purement techniques qui permettront vraisemblablement de réaliser l'étude de la polarisation, nous pouvons néanmoins avancer une attribution complète. Nous constatons de nettes différences avec les résultats de (57) et (19) basés essentiellement sur une étude délicate de polarisation en solution ; nous montrons ainsi les graves inconvénients de

cette méthode qui a priori semble pourtant plus sûre qu'une étude à l'état solide.

D'autre part, notre attribution confirme l'appartenance du chloresulfate au groupe de symétrie  $C_{3v}$ , justifiant ainsi une structure principalement ionique ( $M^+ SO_3Cl^-$ ) influencée par  $M^+$ . Néanmoins la généralisation à d'autres cations de notre mode de préparation de chloresulfates, jointe aux résultats déjà acquis au laboratoire (68) doivent permettre une meilleure compréhension de la structure des chloresulfates.

## RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Dans le cadre d'une systématique des dérivés  $XSO_2Y$  et  $XS_2O_5Y$ , la chloruration par  $SOCl_2$  de l'hydrogènesulfate en chlorosulfate - à l'inverse de l'hydrolyse de ce dernier - permettait de mettre en évidence une relation supplémentaire entre les deux types d'espèces chimiques. De plus cette réaction pouvait constituer une méthode générale de préparation des chlorosulfates, composés encore peu connus.

Après avoir brièvement décrit la préparation des réactifs et la mise au point d'un dosage clé  $S^{VI+} + S^{IV+} + N^{III+}$ , nous constatons dans les chapitres II et III que l'action de  $SOCl_2$  successivement sur  $MHSO_4$ ,  $M_2S_2O_7$ ,  $MM'S_2O_7$  ne permet pas d'isoler à l'état pur les chlorosulfates, excepté dans quelques cas favorables ( $M = NO, NH_4$ ). Toutefois, l'étude approfondie du mécanisme de ces réactions conduit aux déductions suivantes :

- Dans  $\text{SOCl}_2$  solvant peu dissociant, la réaction  $\text{M HSO}_4 + \text{SOCl}_2$ , totale ou partielle suivant le cation, s'explique par un mécanisme qui met en jeu l'acidité de l'hydrogènesulfate, fonction de l'électronégativité du cation (nous avons appelé ce mécanisme  $\text{M}_2$ ). La réaction acide-base crée une liaison S-O dissymétrique qui accentue la charge partielle positive sur l'atome de soufre et rend possible une substitution par  $\text{Cl}^-$ .

- Dans les disulfates  $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$  les liaisons S-O du pont S-O-S sont plus fragiles. La condition nécessaire et suffisante pour que  $\text{SOCl}_2$  soit chlorurant est que le partenaire possède un cation fortement électronégatif ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), ce qui augmente la charge partielle sur les atomes de soufre.

- Dans le cas où  $\text{M}^+$  est peu électronégatif ( $\text{M}^+ = \text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), on peut créer une polarité sur l'un des atomes de soufre par une dissymétrie de cations. La rupture de la liaison S-O du pont S-O-S est alors facilitée par une grande différence entre les valeurs d'électronégativité selon Sanderson : (S.R.) de  $\text{M}^+$  et  $\text{M}'^+$ .

On en déduit une règle générale de coupure du pont dans  $\text{MM}'\text{S}_2\text{O}_7$  par l'action d'un groupement nucléophile. Nous avons désigné ce mécanisme par  $\text{M}_3$ .

Ces conclusions ont été confirmées par l'étude des réactions  $\text{MHS}_2\text{O}_7 + \text{SOCl}_2$  où sont mis en évidence un mécanisme de type  $\text{M}_2$  ( $\text{M HS}_2\text{O}_7$  est un acide fort), formant le chloredisulfate et un mécanisme de type  $\text{M}_3$ : (S.R.  $\text{K}^+ = 2,11$  ; S.R.  $\text{H}^+ = 7,50$ ) donnant  $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{M SO}_3\text{Cl}$ .

En vue d'isoler les chloresulfates purs à partir de cette dernière réaction, il fallait supprimer  $M_2$  en utilisant un solvant très acide, et faciliter  $M_3$  en employant un solvant dissociant. Ces deux caractéristiques sont réunies pour  $HSO_3Cl$ . Pour des raisons de solubilité des chloresulfates dans l'acide chloresulfurique, nous avons préféré utiliser comme réactif  $M_1 HSO_4$  ou  $M_2 SO_4$ , faisant alors jouer à  $HSO_3Cl$  le rôle supplémentaire de réactif.

Dans ces conditions, nous avons pu préparer à l'état pur différents chloresulfates et justifier les travaux de Ciruna et Robinson.

Enfin, dans le dernier chapitre, sont rassemblées différentes méthodes physiques de caractérisation des chloresulfates. Cette étude, encore à l'état d'ébauche, semble montrer un comportement thermique pour  $LiSO_3Cl$  différent de celui admis par (64) pour  $NaSO_3Cl$ . De plus, l'étude par spectrométrie moléculaire montre l'ionicité des chloresulfates et nous conduit à une attribution des fréquences de vibration de  $SO_3Cl^-$ .

L'élargissement de notre technique de préparation à de nouveaux chloresulfates ou à des composés de types  $AO_3X^-$  par l'emploi d'autres solvants devrait nous permettre d'acquérir, en s'appuyant sur des méthodes physiques, une meilleure connaissance de leur structure et de prévoir ainsi leur comportement chimique.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) PUSKARIC, HEUBEL. C.R.Acad.Sc.Paris. 267. 1968. 965.
- (2) MICHAELIS, SCHUMANN. Ber. 7, 1874, 1075.
- (3) WILLIAMS. J.Chem.Soc.22. 1869. 304.
- (4) GMELIN. Handbuch der Anorganischen Chemie. Schnefel. 8° Edition. Verlag. Chemie. Weinheim/Bergstr., 9B, 1963. 1834-42.
- (5) AUGER. D.E.A. Lille 1967.
- (6) BATEMAN, HUGHES, INGOLD. J.Chem.Soc. 1944. 243.
- (7) SPANDAU, PRUNNECK. Z.Anorg.allg.Chem. 270. 1952. 201.
- (8) MASTERS, POTTER, ASHER, NORRIS. J.Am.Chem.Soc. 78. 1956. 4252.
- (9) NORRIS. J.Phys.Chem. 63. 1959. 383 .
- (10) GMELIN. Handbuch der Anorganischen Chemie. Schnefel. 8° Edition. Verlag.Chemie. Weinheim/Bergstr. 9B, 1963. 1798-1801.
- (11) MASTER, AHMANN. J.Am.Soc. 50. 1928. 145.
- (12) LIHERMANN. Nature 160-903. 1963. 1798-1800.
- (13) VANDORPE, HEUBEL. C.R.Acad.Sc.Paris. 260. 1965. 619.
- (14) WARTEL, NOEL, HEUBEL. Rev.Chim.Min. 4. 1967. 181.
- (15) LAURY. U.S. 2. 415.358 4 février 1947.
- (16) LUCHINSKII. J.Gen.Chem.(USSR). 8. 1938. 1864.
- (17) HER, TAUCH. U.S. n°2.218.729. 22 Octobre 1941.
- (18) THOMPSON. U.S. n°2.805.124. 3 Septembre 1957.
- (19) CIRUNA, ROBINSON. Can.J.Chem. 46. 1968. 1715.
- (20) MAHONEY, MICHELL. Ind.Eng.Chem.Anal. Ed.14. 1942. 97.

- (21) OLIVERI, MANDALA. Gazz.Chim.Ital. 55. I. 1925. 271.
- (22) PASCAL. Tome X. 424. 1956.
- (23) COTTLE. J.Am.Chem.Soc. 68. 1946. 1380.
- (24) ROSENBERG, FLASCHMAN. U.S.P. 3. 156. 1964. 529.
- (25) PRATT. B.P. 528.028. 1941.
- (26) FRIEDMANN, WETTER. J.Chem.Soc.(A).1. 1967. 36.
- (27) ANGUS, LOCKIE. Pr.Roy.Soc.A. 149. 1935. 328.
- (28) LORANT. Seifen Ole Fett.Wachs.20. 1966. 92 Jg.
- (29) SCHULZE. Ber.17. 1884. 2707.
- (30) LEGRAND, WARTEL, HEUBEL. Rev.Chim.Min. 5. 1968. 1155.
- (31) JONES, PRICE, WEBB. J.Chem.Soc. 312. 1929.
- (32) GODDARD, HUGHES, INGOLD. J.Chem.Soc.2559. 1950.
- (33) PIERSON, FLETCHER, St CLAIR GANTZ. Anal.Chem. 28. 1956. 1218.
- (34) PUSKARIC. Thèse 3° Cycle. Lille 1969.
- (35) BALAREW. Z.Anorg.Chem. 97. 1916. 147.
- (36) LEHMANN. Z.Chem.5(8).1965. 313.
- (37) CAMBI, BOZZA. Ann.Chem.Appl. 12. 1923. 221.
- (38) DONOVAN. Kirk.Otherm.Encycl.Chem.Technol.2°Edition 5. 1964. 347.
- (39) DE JAEGER, VANDORPE, HEUBEL. Rev.Chim.Min. 4. 1967. 195.
- (40) GRIGORYAN, GAZARYAN, MOVSISYAN AZUTYUNYAN Izv.Akad.Nauk.Arm.SSSR. Khim. Nauki.18 (4) .1965. 408, d'après C.A.64. 277c.
- (41) WARTEL, HEUBEL. C.R.Acad.Sc.261. 1965. 5509.
- (42) CHEMICAL PERIODICITY. Reinhold Physical and inorganic chemistry textbook series R.T.Sanderson. 1960.
- (43) MOUREU. C.R.Acad.Sc. 119. 1894. 337.
- (44) NOEL. Thèse, Lille 19
- (45) BATEY, SISLER. J.Am.Chem.Soc. 74. 1952. 3408.
- (46) WEINREICH. Bull.Soc.Chim.F. 1963. 2820.
- (47) VANDORPE. Thèse, Lille 1966.
- (48) VAST. Thèse, Lille 1969.
- (49) LYNTON, TRUTER. J.Chem.Soc. 1960. 5112.
- (50) MOFFITT. Proc.Roy.Soc.A. 200. 1950. 409.
- (51) LOOPSTRA, MacGILLAVRY. Acta. Cryst. 11. 1958. 349.
- (52) LEGRAND, WARTEL, HEUBEL. Rev.Chim.Min. 6. 1969. 543.
- (53) STEEMAN, MacGILLAVRY. Acta.Cryst. 7. 1954. 402.
- (54) AUGER, LEGRAND, HEUBEL. C.R.Acad.Sc. 269. 1969. 493.
- (55) MILLEN. J.Chem.Soc. 1950. 2589.
- (56) GILLESPIE, ROBINSON. Can.J.Chem. 40. 1962. 658.

- (57) GILLESPIE, ROBINSON. Can.J.Chem. 40. 1962. 644.  
(58) SIEBERT. Z.anorg.u.allgem.Chem. 289. 1957. 15.  
(59) WALRAFEN, IRISH, YOUNG. J.Chem.Phys. 37. N°3. 1962. 662.  
(60) SCHIFF. Lieb.Ann.126. 1863. 167.  
(61) ARNOLD, LEHMANN. Z.Anorg.Allg.Chem. 354. 1967. 56.  
(62) FLOOD, FORLAND. Acta.Chem.Scand. 1. 1947. 781.  
(63) HEUBEL, WARTEL. Bull.Soc.Chim. F. 11. 1968. 4357.  
(64) HIXSON, TENNEY. Ind.Eng.Chem. 33. 1941. 1472.  
(65) PUSKARIC. Communication personnelle.  
(66) DE JAEGER. Communication personnelle;  
(67) HOHLE, MIJLHOFF. Rec.Trav.Chim. Pays-Bas. 11. 1967. 1153.  
(68) PALAVIT. D.E.A. 1969.  
(69) WADDINGTON, KLANBERG. J.Chem.Soc. 1960. 2339.  
(70) SEEGER, CIUREA, FADINI. Z.anorg.Allg.Chem. 350. 1967. 255.  
(71) NAKAMOTO. Infrared Spectra of Inorganic Compound.

