

50376
1970
53

N° d'ordre 207

50376
1970
53

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

**FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE**

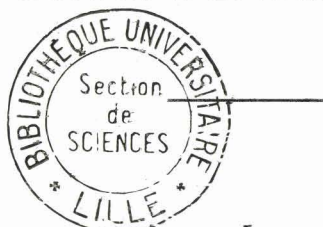
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SERGE NOEL

MAITRE-ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES



**NOUVEAUX TERMES DE LA SÉRIE DES HALOGÈNESULFATES
BROMESULFATE ET THIOCYANESULFATE
PRÉPARATIONS - CARACTÈRES CHIMIQUES - STRUCTURES**

SOUTENUE LE 30 JANVIER 1970 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. M. LUCQUIN . . . Président
J. HEUBEL . . . Examineur
M. DELHAYE . . . Examineur
J. LANG . . . Membre invité

- . 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. DEFREPIN, 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 Maroel	Mathématiques
M. DEFRETTIN 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. PARIIEAU 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 ^{er} 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. BOILLET 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. COUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE 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. MAES 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	Physique
M. RACZY	Radioélectrique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMEF Pierre	Physique
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie

A Mon Maître Monsieur J. HEUBEL

Professeur à la Faculté
des Sciences de Lille

Hommage respectueux et reconnaissant

A mes Parents,

A mon cousin Lucien PELLETIER

Témoignage de reconnaissance

A ma Femme

A mes Enfants

Témoignage d'affection

Il n'est de fertile que la grande collaboration de l'un
à travers l'autre. Et le geste manqué sert le geste qui
réussit.

A. de St Exupéry.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur HEUBEL. Je suis heureux d'assurer mon Maître de mon attachement très sincère et de ma vive gratitude, pour les conseils éclairés et les encouragements constants qu'il m'a prodigués.

Je suis vivement reconnaissant à Monsieur le Professeur LUCQUIN d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse et de m'avoir souvent manifesté de l'intérêt ; que Monsieur le Professeur DELHAYE trouve ici les remerciements que je lui dois pour avoir accepté de faire partie du jury et aussi pour m'avoir fait profiter de sa compétence et autorisé à utiliser ses appareils.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur LANG de la Faculté des Sciences de Rennes d'avoir bien voulu juger ce travail et de m'avoir manifesté de la sympathie en d'autres circonstances.

Je ne voudrais pas oublier l'influence déterminante qu'ont exercé mes maîtres de l'enseignement primaire, M^r et M^{me} MAREST, ainsi que ceux de l'enseignement secondaire, et en particulier M^r VANNOYE, professeur de Mathématiques au Lycée de Beauvais sur le déroulement de ma carrière. Je leur exprime ma profonde gratitude.

Les Chercheurs et Techniciens du Laboratoire trouveront mention du plaisir que j'éprouve à travailler parmi eux, et plus particulièrement MM. WARTEL, LEGRAND et AUGER avec qui je collabore activement depuis de nombreuses années et qui sont devenus mes amis.

Mademoiselle LHOYEZ a effectué l'impression de ce mémoire avec beaucoup de sérieux, je l'en remercie.

Je ne terminerai pas cette page sans rendre hommage à la mémoire de Mademoiselle le Professeur M.L.DELWAULLE qui a dirigé mon Diplôme d'Etudes Supérieures avec une si bienveillante attention.

INTRODUCTION

Dans le cadre d'une étude systématique des halogènesulfates nous avons été amenés à nous intéresser plus particulièrement aux bromesulfates et aux thiocyanesulfates, termes de comparaison qui manquaient, en raison du caractère réducteur des halogénures ou pseudo-halogénures correspondants, dans la série $X SO_3^-$.

D'autre part, et toujours en relation avec le travail de l'équipe, nous nous sommes intéressés aux halogènesulfates de nitrosyle et de nitryle, ce qui nous a conduit à tenter la synthèse de NO_2Br .

La comparaison des halogènesulfates et des halogénures de nitryle connus, la décroissance du potentiel d'oxydo-réduction normal des couples X/X^- et de l'électronégativité de X, lorsque le numéro atomique de l'halogène croît, pouvaient laisser supposer que la caractéristique essentielle des bromesulfates était leur instabilité.

L'absence presque totale de références ne pouvait que confirmer ces prévisions.

En effet à part deux publications , l'une de 1925 (25a), l'autre de 1965 (65a), on ne connaît pas de travail consacré à NO_2Br , si l'on fait abstraction des travaux de chimie organique où l'on suppose sa formation transitoire.

En ce qui concerne les bromesulfates et thiocyanesulfates nous n'avons connaissance que des travaux de Schmidt et coll. (60a), (60b), traitant de la préparation des acides correspondants et du thiocyanesulfate d'ammonium, en utilisant d'autres méthodes que les nôtres. Une revue bibliographique très récente par Riesel (69a) ne donne pas d'autre référence sur le sujet, si ce n'est nos propres recherches.

L'exposé suivant, qui résume l'état actuel de nos travaux, comporte quatre parties.

Dans la première, nous exposons les préparations des bromesulfates et thiocyanesulfates, préparations à partir de solutions dans l'anhydride sulfureux, dont les résultats sont confirmés par conductimétrie.

Nous avons ainsi obtenu KSO_3Br , KSO_3SCN , $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{SCN}$ à l'état pur. Pour diminuer le plus possible la vitesse des réactions d'oxydo-réduction, nous opérons à basse température.

Le chapitre II, rassemble les données acquises sur les propriétés chimiques des bromesulfates et thiocyanesulfates. L'étude de ces propriétés, rendue toujours difficile par le caractère réducteur de Br^- et SCN^- , est suffisamment poussée cependant pour mettre en évidence des analogies étroites avec les chloresulfates correspondants.

Cette analogie est clairement établie dans le troisième chapitre par la spectroscopie moléculaire (I.R. et Raman) qui montre que la structure

est très proche de celle des autres halogènesulfates connus, plus particulièrement des chloresulfates.

Les sels de nitryle ayant la particularité d'être très réactifs, nous avons tenté d'obtenir ce bromesulfate. Mais nous avons été arrêtés par l'impossibilité d'isoler le bromure de nitryle malgré des tentatives nombreuses et variées.

Dans le chapitre IV, nous avons essayé d'expliquer nos échecs à partir d'une évolution de la structure et des propriétés des halogénures de nitryle. La réaction qui sert de support à cette discussion est celle de NO_2Cl sur SO_3 dont nous pensons avoir été les premiers à donner une interprétation correcte.

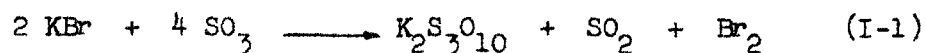
Enfin, dans la partie résumé et conclusion, tout en rappelant l'ensemble de nos résultats, nous essayons d'en tirer une vue synthétique.

CHAPITRE I

PRÉPARATION DES BROMESULFATES ET THIOCYANESULFATES

I. - INTRODUCTION . -

Si la préparation des halogènesulfates est facile par réaction de l'acide SO_3 sur la base X^- tant que le potentiel normal du couple X/X^- est élevé, c'est-à-dire, tant que le caractère réducteur de X^- reste faible, elle devient de plus en plus difficile lorsque ce caractère réducteur augmente. C'est ainsi qu'en transposant les réactions connues de préparation des chloresulfates aux bromesulfates, Fioretti et Croatto (40a) n'ont obtenu en apparence qu'une réaction d'oxydo-réduction. D'après les produits obtenus, cette réaction peut s'écrire :



A notre connaissance aucune autre tentative pour isoler les bromesulfates n'a été faite.

De même les thiocyanates pseudo-halogénures, semblent sensibles à l'oxydation, puisqu'ils sont réducteurs en milieu acide pour se transformer en $(\text{SCN})_2$.

La basicité des ions halogénures et pseudo-halogénures étant certaine, il suffit pour isoler la réaction acide-base de diminuer suffisamment la vitesse de l'oxydo-réduction pour la rendre négligeable. Comme elle est très sensible à l'action de la température on la supprime en fait, en abaissant la température. Enfin, la réaction acide-base est favorisée, si acide et base sont solubles dans le même solvant, alors que le complexe formé ne l'est pas.

L'anhydride sulfureux liquide, bon solvant du bromure de potassium et des thiocyanates et qui permet l'expérimentation à basse température (entre -10° et -70°) convenait parfaitement. Nous avons choisi d'opérer au voisinage de -25° , ce qui permet de dissoudre des quantités notables d'halogénures et de limiter fortement la cinétique de l'oxydo-réduction. Lors de la dissolution du bromure de potassium, il se forme le solvate $\text{KBr} \cdot 4 \text{SO}_2$ jaune clair (39a) stable jusque -3° et soluble, et la dissolution des thiocyanates de potassium et d'ammonium conduit à la formation de solvates $\text{KSCN} \cdot 2 \text{SO}_2$ et $\text{NH}_4\text{SCN} \cdot \text{SO}_3$ (39a) également jaunes et solubles. L'anhydride sulfurique donne avec SO_2 liquide, un solvate soluble $\text{SO}_2 \cdot 2 \text{SO}_3$ (69b).

II. - PREPARATION DE KSO_3Br . -

Le brome sulfate de potassium est donc obtenu par action d'une solution de SO_3 sur une solution de KBr dans SO_2 liquide (67a).

Le bromure de potassium Merck, broyé et séché à 400° au four électrique est introduit dans un réacteur vertical comprenant une plaque frittée dans la partie inférieure. Pour 10 g de solide, on condense à -50° entre

50 et 100 cm³ d'anhydride sulfureux. On ramène alors la température à -25° environ. La dissolution est facilitée par une agitation magnétique et une légère surpression d'azote sec permet de maintenir la solution sur plaque frittée. D'autre part, SO₃, obtenu par distillation d'oléum à 65 %, est dissous directement dans SO₂ liquide, maintenu à -25° dans une ampoule à brome. La thermostatisation est assurée par deux jaquettes en série, alimentées par le fluide d'un ultra-cryostat UK 80 (Fig.1). On introduit alors la

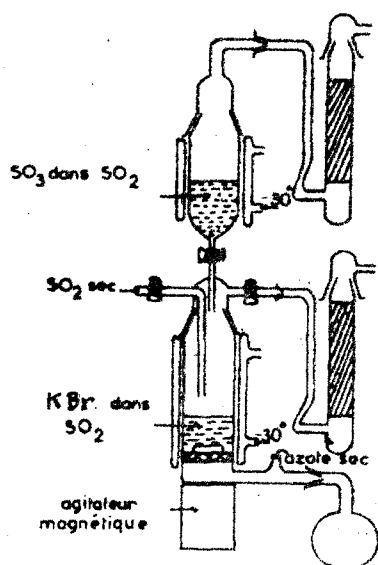


fig. 1

solution de SO₃ par petites fractions dans la solution de KBr : il se produit aussitôt une précipitation avec jaunissement de la solution. On s'arrange pour avoir un excès de KBr par rapport à la stoechiométrie :



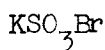
afin d'éviter, dans la mesure du possible, une réaction secondaire de SO₃ avec KSO₃Br. Lorsque la précipitation est terminée, une filtration permet de séparer la phase solide ; dans

le filtrat, on peut caractériser, après évaporation de SO₂, l'excès de bromure de potassium. Le précipité est lavé plusieurs fois avec SO₂ liquide à la même température pour éliminer le bromure de potassium qui aurait pu être retenu. Enfin, il est maintenu à 0° sous courant d'azote sec pendant 12 heures, ou sous pression réduite pendant quelques minutes, afin d'éliminer les traces de SO₂.

Le potassium est dosé par spectrométrie de flamme ou absorption atomique ; le soufre par gravimétrie de BaSO_4 ; le brome est obtenu par potentiométrie de précipitation .

Voici deux résultats d'analyse :

- . Tableau I . -



Masse g.	$\text{S}^{6+} \times 10^3$	$\text{Br}^- \times 10^3$	$\text{K}^+ \times 10^3$	$\text{H}^+ \times 10^3$ trouvé	$\text{H}^+ \times 10^3$ calculé	Bilan pondéral
Théor. 1,000	5,02	5,02	5,02	-	10,04	-
1,000	5,03	4,7	5,01	9,93	9,73	0,983
1,000	4,9	4,80	5,06	9,40	9,66	0,970

On voit d'après ce tableau que les rapports S/Br sont voisins de 1, tout en étant légèrement supérieurs. Par contre, les rapports S/K sont toujours très voisins de 1. Il faut faire remarquer que lors de la manipulation de KSO_3Br , en particulier lors de la pesée pour la réalisation d'une analyse, il se produit un abondant dégagement de bromure d'hydrogène, en raison de l'humidité ambiante, ce qui tend à faire diminuer la quantité de l'élément brome présent sans faire varier le soufre puisqu'il se forme à ce moment de l'hydrogènesulfate ; ainsi, il est logique que le rapport S/K soit très voisin de 1; Il peut devenir inférieur si le bromesulfate est soumis à un séjour prolongé à température ambiante. Dans ce cas, la réaction de décomposition qui élimine du brome et du dioxyde de soufre peut intervenir.

Ainsi, nous devons calculer le bilan pondéral de l'analyse avec l'hypothèse de la présence de faibles quantités d'hydrogènesulfate de potassium dues à la pesée. Ce bilan coïncide à mieux que 3 %.

Une analyse effectuée sans manipulation à l'extérieur et réalisée par dissolution immédiate de KSO_3Br dans l'eau sans pesée, donne un rapport S/Br très voisin de 1. Ainsi il nous paraît certain que le produit de la réaction de SO_3 avec KBr dans SO_2 liquide est en fait beaucoup plus pur qu'il n'apparaît dans le tableau d'analyse.

Finalement KSO_3Br très hygroscopique et thermiquement peu stable est un composé difficile à manipuler, quoique sa préparation proprement dite soit relativement aisée.

III. - PREPARATION DE KSO_3SCN ET $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{SCN}$. -

Comme KSO_3Br , KSO_3SCN n'avait jamais été préparé, alors que $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{SCN}$ avait été obtenu une fois par passage d'ammoniac gaz dans une solution de HSO_3SCN dans l'éther (60a).

Pour préparer les thiocyanatesulfates de potassium et d'ammonium nous avons généralisé la méthode qui nous a permis d'aboutir à KSO_3Br (67b).

La réaction semblait à priori plus facile, puisque l'ion thiocyanate est moins réducteur que l'ion Br^- . Le thiocyanate alcalin est séché sous pression réduite sur anhydride phosphorique suivant la méthode décrite par Avinens (64a) pour la dessiccation des hydrogènesulfates, puis il est introduit dans le réacteur et dissous dans SO_2 liquide comme KBr . On ajoute alors à la solution de M SCN à -25° , la solution de SO_3 , goutte à goutte en prenant soin d'avoir un excès de thiocyanate à la fin de la réaction. Après filtration, lavage et séchage, sous pression réduite, pendant quelques minutes, pour éliminer SO_2 , on recueille un solide blanc pulvérulent. Le sel de potassium, comme le sel d'ammonium, sont peu stables à température ambiante puisqu'ils prennent, après quelques heures, une teinte jaune citron. Nous les conservons donc à -15° comme le bromesulfate.

Le potassium et le soufre sont dosés comme pour le bromesulfate; l'ammonium par la méthode Kjeldahl. Le thiocyanate est obtenu en retour par argentométrie.

Voici quelques résultats d'analyse.

- . Tableau II . -

Sel de Potassium

	Masse (g)	$S^{6+} \times 10^3$	$(SCN)^- \times 10^3$	$K^+ \times 10^3$	$H^+ \times 10^3$ trouvé	$H^+ \times 10^3$ calculé	Bilan pondéral (g)
Théor.	1,000	5,65	5,65	5,65	-	11,3	-
Trouv.	1,000	5,58	5,44	5,65	11,11	11,15	0,989
	1,000	5,51	5,58	5,60	10,97	11,02	0,979

Les rapports S/SCN et K/S sont voisins de 1 ; l'acidité et le bilan pondéral coïncident à 2 % près ou mieux.

- . Tableau III . -

Sel d'ammonium

	Masse (g)	$S^{6+} \times 10^3$	$(SCN)^- \times 10^3$	$NH_4^+ \times 10^3$	$H^+ \times 10^3$ trouvé	$H^+ \times 10^3$ calculé	Bilan pondéral (g)
Théor.	1,000	6,41	6,41	6,41	-	12,82	-
Trouv.	1,000	6,37	6,29	6,33	12,68	12,74	0,993
	1,000	6,41	6,35	6,42	12,32	12,82	1,000

Là encore, les rapports S/SCN sont voisins de 1, de même que NH_4/S et le bilan pondéral coïncide à moins de 1 % près.

Il faut noter que ces thiocyanatesulfates ne sont pas trop sensibles à l'humidité, par conséquent, les analyses indiquent un produit pur. Cependant leur fragilité thermique est très grande et l'ion SCN^- est très sensible à l'influence des milieux acides (polymérisations).

IV. - ETUDE CONDUCTIMETRIQUE . -

a) - Mesures conductimétriques : (68a).

La préparation des halogène et pseudohalogènesulfates dans l'anhydride sulfureux liquide est une réaction acide-base de Lewis qu'il nous a paru intéressant de suivre par conductimétrie.

La cellule conductimétrique, thermostatée à -25° par une jaquette alimentée par un cryostat, est constituée d'un récipient à fond plat permettant une agitation magnétique. Sa constante est de 0,83. Le couvercle est muni de plusieurs entrées rodées. L'une d'elles sert au passage des électrodes, une autre à l'introduction de SO_2 et du réactif titrant. La troisième reste en communication avec l'atmosphère par l'intermédiaire d'une colonne à P_2O_5 . Enfin, un puits thermométrique permet d'enregistrer la température, dont la variation absolue ne dépasse jamais $\pm 0,5^\circ$ à l'introduction du réactif. Au moment de la mesure, l'écart est toujours inférieur à $\pm 0,1^\circ$.

On condense d'abord exactement 50 cm^3 de SO_2 dans la cellule, puis on y dissout une quantité déterminée de KBr sec et broyé ; on agite la solution pour la rendre homogène. Lorsque l'équilibre de température est atteint on détermine la résistance de cette solution, à l'aide d'un conductimètre Tacussel type CD 6 ; les mesures de résistance à -25° pour des concentrations variables sont rassemblées dans le tableau .

Concentrations en KBr moles/l x 10 ³	126	69,6	89	120,2	109,5
R en ohms	295	530	392	305	327

Ces mesures de résistance nous donnent, en utilisant la formule classique : $R = \rho \frac{l}{s} = \frac{\rho}{K}$ (où K est la constante de la cellule), la résistivité ρ ou mieux la conductivité spécifique χ d'après $R = \frac{1}{K \chi}$

On en tire la conductivité équivalente :

$$\Lambda = 1000 \frac{\chi}{C}, \quad C \text{ étant la concentration en moles/cm}^3; \quad \text{or } \chi = \frac{1}{K R}$$

nous avons $\Lambda = \frac{1000}{K R C}$ en $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Pour les mesures effectuées, nous obtenons donc les valeurs suivantes pour la conductivité équivalente de solutions de bromure de potassium dans SO₂ liquide :

$$\Lambda_1 = \frac{1}{0,83 \times 295 \times \frac{6,34}{50} \times 10^{-3}} = 32,2$$

$$\Lambda_2 = 32,6$$

$$\Lambda_3 = 34,6$$

Les valeurs obtenues pour Λ sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par Franklin (24a), et qui sont les seules que nous connaissons. En effet, cet auteur trouve la valeur 48,8 pour une concentration $7,8 \cdot 10^{-3}$ Moles/l, mais à -10°. D'autre part la conductivité équivalente limite est 203 à -15° (9a).

On ajoute lentement la solution de SO₃ à l'aide d'une burette thermostatée par une jaquette en série avec celle de la cellule.

La conductance diminue linéairement en fonction de la quantité de SO₃ ajoutée et ceci jusqu'à l'équivalence (1 SO₃ pour 1 KBr). L'équilibre

est atteint rapidement et les valeurs lues sont stables dans le temps. Tout le long de cette branche A B, il précipite KSO_3Br . La fin de précipitation est marquée par une cassure nette (Fig.2B).

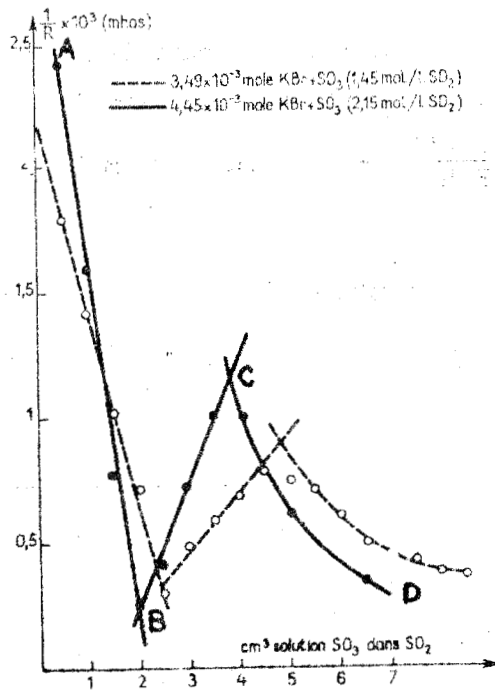


fig.2

Elle représente la fin de la réaction acide-base



et la conductance mesurée est en principe celle de la solution saturée en KSO_3Br . En fait, les valeurs trouvées varient un peu avec la concentration initiale. Si l'on prend la moyenne des trois valeurs dont nous disposons, on obtient $\gamma = 2,41 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. La mesure de la solubilité de KSO_3Br dans SO_2 liquide à -25° nous donne la valeur $6,75 \cdot 10^{-3}$ mole/litre

et comme la contribution de SO_2 au transport du courant est négligeable devant celle de KSO_3Br , on peut écrire : $\Lambda = \frac{1000 \chi}{c}$, soit :

$$\Lambda = \frac{10^3 \times 2,41 \cdot 10^{-4}}{6,75 \cdot 10^{-3}} = 35,8 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ M}^{-1}$$

La courbe conductimétrique montre que (II-2) est la seule réaction qui se produit dans la première étape et confirme la formation de KSO_3Br . L'exploitation du reste de la courbe qui intéresse donc l'interaction de KSO_3Br et de SO_3 interviendra dans la partie réservée aux caractères chimiques des bromesulfates, c'est-à-dire au chapitre II.

CHAPITRE II

CARACTÈRES CHIMIQUES DU BROMESULFATE ET DES THIOCYANESULFATES

I. - INTRODUCTION . -

.....
Il nous a paru intéressant de comparer le comportement du bromesulfate de potassium, puis des thiocyanesulfates de potassium et d'ammonium avec celui des chloresulfates alcalins, étant donné l'analogie de structure qu'il était possible de soupçonner et que nous démontrerons dans le troisième chapitre.

Comme nous avons participé aux premiers travaux entrepris au laboratoire sur l'acide chloresulfurique et le chloresulfate de nitrosyle (66a), (66b), (67c), (67d), et que les réactions envisagées ont été généralisées par la suite au chloresulfate de sodium (69c) et plus récemment aux chloresulfates de nickel et de manganèse (69d), il nous a paru judicieux

d'étudier les mêmes types de réactions dans le but de généraliser les conclusions partielles publiées récemment (68b).

Il est bien évident à priori, qu'en raison de la fragilité de la liaison S-X qui se solde par une stabilité thermique médiocre, en raison aussi du caractère réducteur de X^- dans notre cas, une telle étude est sensiblement plus délicate et nécessite une technique de basse température parfaitement au point.

Nous avons été amenés dans un premier temps à étudier la stabilité thermique de KSO_3Br , son mécanisme de décomposition, puis les réactions d'échanges de la particule O^{2-} et plus généralement des particules nucléophiles.

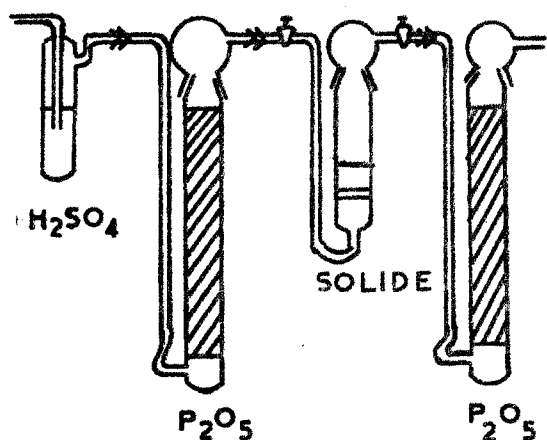


fig. 3

Les réactions gaz-solide et certaines réactions solide-solide sont effectuées dans des réacteurs tubulaires verticaux munis d'une plaque frittée et isolés de l'humidité atmosphérique par des robinets étanches (fig.3). Le solide est déposé sur la plaque frittée en lit fixe et le réacteur chargé peut-être pesé sur la balance de précision, ce qui permet de suivre l'avancement de la réaction. Pour les manipulations de mélanges solide-liquide, nous utilisons l'appareillage de la fig.1.

II. - DECOMPOSITION THERMIQUE DE KSO_3Br . -
.....

La faible stabilité du bromesulfate à température ambiante nous a conduit à étudier son comportement thermique, soit par thermolyse en régime dynamique sous courant d'azote sec à pression atmosphérique pour situer approximativement les différentes températures de début de décomposition, soit par pyrolyse isotherme sous pression atmosphérique, afin d'obtenir des renseignements sur les réactions qui se produisent à ces différentes températures.

. 1.- Thermolyse en régime dynamique.

Elle est réalisée à l'aide d'une thermobalance optique ADAMEL, complétée par un jeu de miroirs, ce qui permet l'enregistrement simultané - masse température-sur un Graphispot SEFRAM. Le Programme de chauffe est habituellement de $150^\circ/\text{heure}$. L'échantillon : 200 à 300 mg environ - accuse une légère perte, dès la température ordinaire - elle devient importante entre 120 et 160° (fig.4. courbe I).

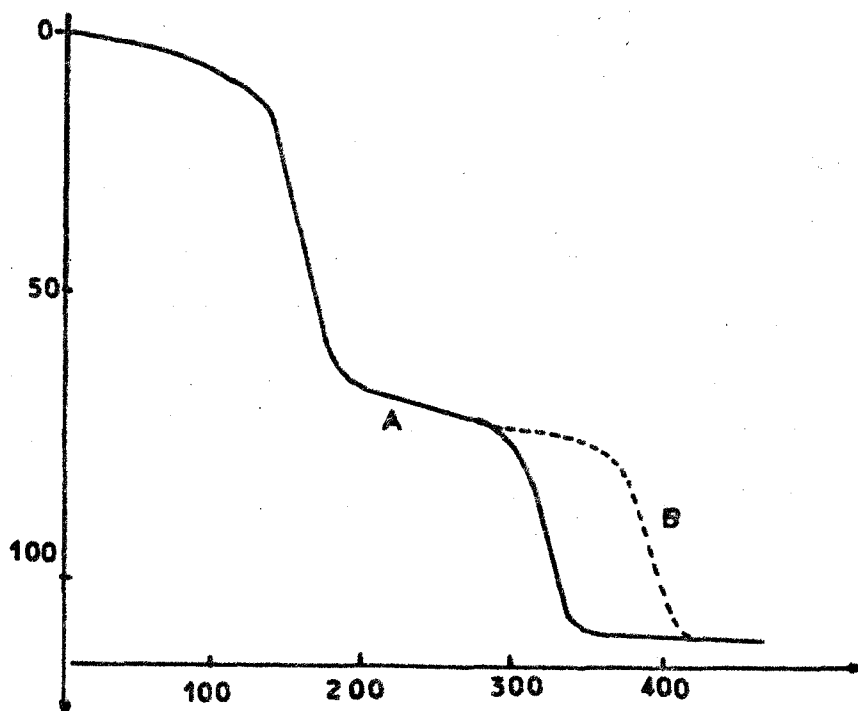
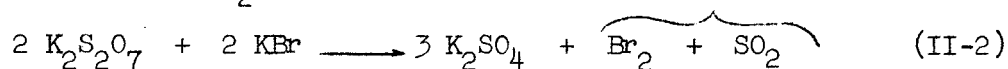


fig.4

Ensuite, on observe un palier légèrement incliné entre 160° et 260°, suivi d'une deuxième perte rapide entre 260° et 340°. A 500°, on observe la constance de masse. L'interprétation des résultats de la thermogravimétrie permettent de soupçonner une analogie formelle avec les mécanismes avancés par Hixson et Tenney (41a) pour la décomposition de NaSO_3Cl . Cependant, si le cliché X du résidu final obtenu à température supérieure à 500° est bien comparable au spectre X du sulfate de potassium, le rapport de la première perte à la deuxième n'est pas exactement égal à 2, comme le voudrait la transposition des équations de Hixson et Tenney qui donneraient pour la première perte P_1 de KSO_3Br :



alors que la deuxième perte P_2 serait due à :



En fait, le rapport P_1/P_2 est souvent < 2 et cette anomalie est due aux impuretés contenues dans le solide initial et à l'hydrolyse qui intervient toujours au cours des manipulations et qui forme partiellement KHSO_4 . Cette hydrolyse est sensible, même pendant la pesée du creuset contenu dans un pèse-filtre.

. 2. - D é c o m p o s i t i o n s i s o t h e r m e s .

Dans ces opérations, la thermobalance a été utilisée pour caractériser les produits obtenus à chaque palier, mais un montage plus élaboré s'est avéré nécessaire pour travailler sur des masses plus importantes de solide et caractériser les gaz formés : nous avons utilisé le réacteur vertical avec plaque frittée horizontale décrit plus haut. Le lit fixe est traversé par un courant d'azote sec (fig.3).

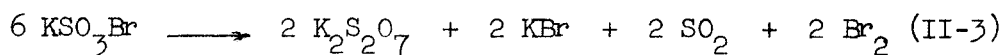
Pour l'étude de la première étape correspondant à P_1 , nous avons maintenu le solide à 170° pendant 48 heures.

Le dégagement de brome est visible. En faisant passer les gaz dans une cellule on caractérise sans ambiguïté SO_2 par spectroscopie infrarouge. D'autre part si on les recueille dans une solution de soude, l'augmentation de masse correspond à la perte de poids. L'absorption est totale.

Le résidu solide est soumis à un lavage en continu par SO_2 liquide dans un extracteur de type Soxhlet. La fraction soluble est caractérisée analytiquement comme étant le solvate KBr, SO_2 . L'insoluble est identifié par son diffractogramme comme étant $K_2S_2O_7$, confirmé par un dosage à moins de 2 % près. Le rapport molaire $KBr/K_2S_2O_7$ est voisin de 1, compte tenu de l'imprécision sur la pesée des résidus et du fait que le soufre est excédentaire par rapport au brome dans l'échantillon de départ. De plus l'insoluble contient aux erreurs expérimentales près, les $2/3$ du S^{6+} initial.

Ainsi sur un échantillon de 1 g, on récupère 0,418 g de disulfate soit $3,28 S^{6+}$ pour 5,03 initialement présents, ce qui donne un rapport 0,655 au lieu de 0,66.

La première phase de la décomposition peut donc s'écrire :

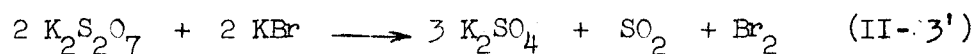


La perte de masse est de l'ordre de 65 mg par millimole de KSO_3Br au lieu de 74,6 théoriques. Le défaut est imputable à $KHSO_4$ initialement présent ou formé pendant la préparation de la manipulation.

L'étude de la deuxième étape est réalisée au-dessus de 170° . Le dosage du résidu solide lorsque le poids est constant montre qu'il est neutre, exempt de brome. Il correspond à mieux que 1 % à K_2SO_4 . Le soufre représente exactement la moitié du soufre initial.

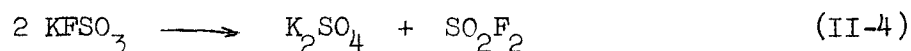
La pyrolyse d'un mélange synthétique de disulfate et de bromure de potassium en proportions stoechiométriques donne lieu à une perte de $112 + 1$ mg par millimole de $K_2S_2O_7$ et KBr , soit $37,7$ mg rapporté à $1 KSO_3Br$. Le résidu est K_2SO_4 pur. La seule différence est que la réaction a lieu à température un peu plus élevée, ce qui s'explique par l'hétérogénéité du mélange (fig.4, courbe II).

La deuxième phase est donc correctement représentée par :

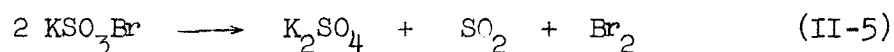


Finalement, les équations établies par Hixson et Tenney pour le chloresulfate de sodium sont pratiquement transposables à KSO_3Br , mais les domaines de températures ne sont pas superposables en raison de la fragilité thermique de KSO_3Br .

Par contre, le mode de décomposition est différent de celui du fluorsulfate de potassium qui donne lieu à la formation sulfate et de fluorure de sulfuryle, suivant la réaction :



Si nous remarquons que la somme de (II-1) et (II-2) peut s'écrire :



il y a analogie formelle avec (II-4). Compte tenu de la température de décomposition élevée de KSO_3Br on peut penser que (II-4) est trop rapide à la température atteinte pour qu'il soit possible d'observer un palier.

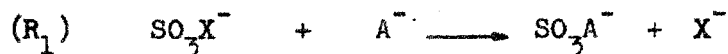
En comparant la stabilité thermique des halogènesulfates, on voit qu'elle décroît d'une façon univoque du fluor au bromesulfate, comme on pouvait le prévoir. Ainsi en régime dynamique avec une élévation de température de $150^\circ/h$, le fluorsulfate de potassium se décompose vers

500°, le chlorosulfate vers 300° et le bromesulfate en-dessous de 120°. En fait, le début de décomposition en isotherme se situe nettement plus bas, sans altérer ce classement. Il faut ajouter de plus que la décomposition peut intervenir à basse température, si l'atmosphère n'est pas rigoureusement anhydre en raison de l'hydrolyse très facile du bromesulfate.

III. - ACTION DES COMPLEXES OXYDES . -

A. - Résultats expérimentaux . -

Les réactions développées au cours de ce paragraphe sont en fait des substitutions de l'halogène ou du pseudo-halogène (Br^- ou SCN^-) par un ion A^- apporté par un complexe de A^- :



L'ion X^- pourra souvent s'unir à un ion positif du milieu pour former un composé volatil. Ce schéma est général dans la mesure où A^- est plus donneur de doublet que X^- . La notation A^- est formelle, le complexe porteur est sous entendu.

1. - H₂O - Hydrolyse ménagée .

Cette réaction est réalisée avec le réacteur vertical tubulaire permettant de suivre la variation de masse. La réaction a lieu à 20°, la tension de vapeur d'eau du gaz vecteur est réglée à 8 mm au début de l'essai et le gaz passe à travers le lit d'halogènesulfate, déposé sur pastille de verre fritté (fig.5).

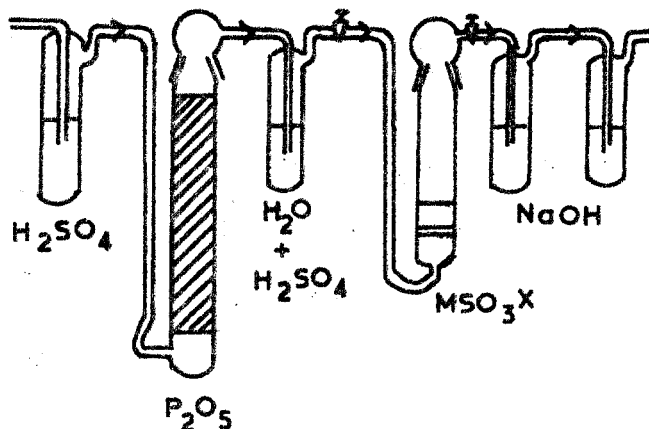
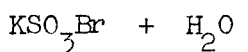


fig. 5

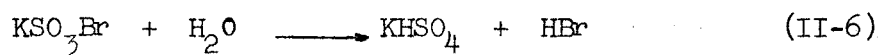
On observe une diminution de masse rapide au début, puis plus lente, qui tend vers une limite atteinte après 12 heures. Lorsque l'échantillon utilisé est du bromesulfate de potassium, la perte observée est très voisine de 63 mg par millimole et le solide ne contient plus que des traces de brome. Son diffractogramme X est superposable à celui de l'hydrogènesulfate de potassium, d'ailleurs confirmé par le dosage :

- . Tableau IV . -



Masse (g)	S ⁶⁺ x 10 ³	K ⁺ x 10 ³	Br ⁻ x 10 ³	H ⁺ x 10 ³		Bilan
				trouvé	calculé	
Théor. 1,000	7,36	7,36	0	-	7,36	
Trouv. 1,000	7,20	7,25	traces	7,22	7,20	0,980

Dans le piège à soude concentrée, placé après le réacteur, on parvient à recueillir 96 % du brome de départ et on ne décèle que la présence d'ions Br⁻ à l'exclusion de S⁶⁺ et de BrO⁻. Un spectre I.R. du gaz recueilli montre sans ambiguïté qu'il s'agit de bromure d'hydrogène. L'hydrolyse se fait donc suivant la réaction :

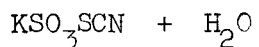


Avec le chloresulfate de sodium, le déroulement de la réaction est identique à la différence près, que l'hydrogènesulfate formé est hydraté (68c).

Si l'échantillon soumis à l'hydrolyse est du thiocyanesulfate de potassium, on observe un phénomène analogue, c'est-à-dire l'élimination des ions SCN⁻ à l'exclusion du soufre au degré +6 mais la perte n'est que

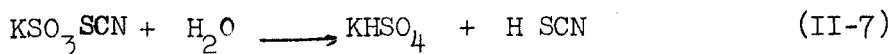
de 35,5 mg par millimole de KSO_3SCN au lieu des 41 mg théoriques. Le solide se recouvre en effet d'une fine pellicule jaune insoluble dans l'eau, et résultant de la décomposition partielle de la phase volatile. Le résidu soluble ne contient plus d'ions SCN^- ; il donne un diffractogramme X superposable à celui de KHSO_4 . L'analyse (après élimination de l'insoluble) confirme ce résultat.

- . Tableau V. -



Masse (g)	$\text{S}^{6+} \times 10^3$	$\text{K} \times 10^3$	$\text{H}^+ \times 10^3$ trouvé	$\text{H}^+ \times 10^3$ calculé	Bilan pondéral
Théor. 1,000	7,36	7,36	-	7,36	-
Trouv. 1,000	7,24	7,30	7,13	7,24	0,985

L'hydrolyse ménagée de KSO_3SCN se déroule donc suivant une réaction analogue à celle de KSO_3Br :



Ce dernier se polymérise partiellement.

L'hydrolyse ménagée de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{SCN}$ aboutit aussi à la formation d'hydrogènesulfate d'ammonium caractérisé par dosage et par cliché de rayons X, mais, là encore, le résidu solide est recouvert d'une pellicule jaune orangée provenant d'une polymérisation partielle de HSCN (42a).

2. - Oxydes NO₂ et N₂O₅ - Acide nitrique

a) NO₂

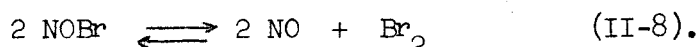
2

Le dioxyde d'azote est préparé par oxydation de l'oxyde azotique par l'oxygène dans un réacteur horizontal maintenu à température ambiante. Redistillé sous atmosphère d'oxygène, il est conservé sous forme solide à basse température dans un récipient fermé. L'oxyde azotique NO est obtenu à partir d'un générateur fonctionnant par réaction de nitrite de sodium en solution saturée sur une suspension de sulfate ferrique dans l'acide sulfurique (44a).

Nous avons fait réagir NO₂ gaz sur KSO₃Br solide à 0°. Dans notre réacteur vertical, KSO₃Br est déposé sur la pastille frittée et un courant d'azote sec entraîne N₂O₄ à travers le solide ; dès le passage du dioxyde d'azote, on observe une nette différence de coloration, puisque le gaz issu du réacteur devient franchement brun ; la réaction dure quelques heures et le solide diminue de masse. La phase gazeuse effluente est caractérisée par spectroscopie I.R. comme étant NO₂ et NOBr : Par hydrolyse des gaz (de réaction) on caractérise BrO⁻ et Br⁻ dans la solution à côté de nitrite et de nitrate. Br⁻ est en excès par rapport à BrO⁻. BrO⁻ est dosé à pH 13 par l'anhydride arsénieux et nous avons vérifié qu'à ce pH l'hypobromite n'est pas réduit par le nitrite.

En supposant comme nous l'établirons par la suite (réaction II-10) que la réaction libre par mole de N₂O₄; NOBr, NO₂, Br₂ dans les proportions 1, 1, 0,5, on devrait trouver un rapport $\frac{BrO^-}{Br^-} = 0,33$. Or nous obtenons expérimentalement le rapport 0,387.

Mais le premier calcul théorique ne tient pas compte de la dissociation :



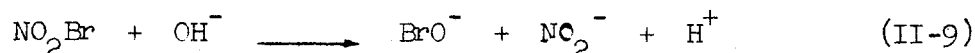
dont la constante varie suivant :

$$\log K = - \frac{0,416}{4,573} T + 1,5 \log T - 0,2 \quad (A)$$

ce qui donne pour 273°K, la valeur $K = 1,23 \times 10^{-4}$.

En faisant l'approximation que la concentration de NOBr figurant au dénominateur est la concentration initiale, on obtient un pourcentage de dissociation de 6,35.

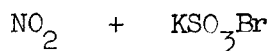
Compte tenu de ce calcul, le rapport théorique $\frac{BrO^-}{Br^-}$ devient 0,348. L'excès de BrO^- par rapport à la teneur calculée provient donc soit du fait que la dissociation de NOBr est plus importante que ne l'indiquent les données bibliographiques, soit plus vraisemblablement du fait qu'une fraction de NO_2Br n'est pas décomposée au moment de l'absorption, l'hydrolyse donnant :



Avec cette dernière hypothèse il apparaît que NO_2Br non décomposé représente environ 3,5 % de la quantité totale formée.

Le résidu solide, après extraction des gaz résiduels sous pression réduite pendant quelques minutes est caractérisé par son cliché X superposable à celui du disulfate de potassium (forme basse température) (68d); l'analyse en donne les résultats suivants :

- . Tableau VI . -



Masse (g)	$S^{6+} \times 10^3$	$K^+ \times 10^3$	$H^+ \times 10^3$ trouvé	$H^+ \times 10^3$ calculé	Bilan d'après S^{6+}
Théor. 1,000 pour $K_2S_2O_7$	7,88	7,88	-	7,88	-
1,000	7,98	7,66	7,92	7,98	1,014
Trouv. 1,000	7,80	7,82	7,75	7,80	0,990

N_2O_5 est obtenu par la méthode de Hackspill et Besson (49a), mais en redistillant le produit brut sous courant d'ozone à travers des colonnes de P_2O_5 .

La réaction (II.14) a été réalisée dans des conditions opératoires différentes, pour essayer d'isoler dans la phase volatile le bromure de nitryle ; en effet le passage de N_2O_5 sous sa forme gaz à travers le bromosulfate déposé sur un verre fritté ne nous permettrait pas d'opérer à température suffisamment basse et nous avons donc songé à réaliser la réaction entre KSO_3Br et N_2O_5 , à basse température, ce qui implique évidemment une réaction entre solides ; ceux-ci sont introduits en quantités stoechiométriques dans un tube à pastille frittée, balayé par un courant d'azote sec et maintenu à -30° ; le dispositif utilisé permet un broyage efficace des solides et assure ainsi un contact satisfaisant (fig.6).

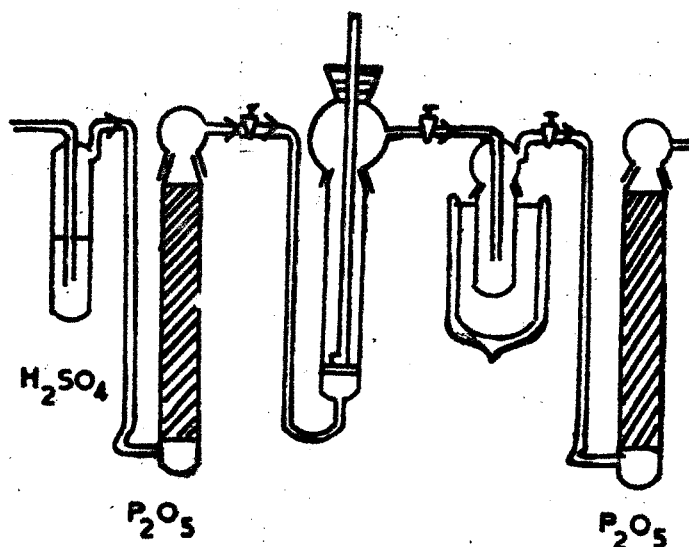


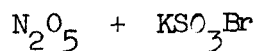
fig. 6

On observe un jaunissement lent du mélange à cette température et il ne se forme pratiquement pas de produits volatils. On réchauffe alors jusque -10° , température à partir de laquelle le mélange rougit brusquement

dans sa totalité ; on extrait alors sous pression réduite du brome et du dioxyde d'azote caractérisé par son spectre I.R. Le résidu solide, ne contenant plus que des traces de brome est placé à la thermobalance, il donne une légère perte vers 60° (de l'ordre de 4 %) qui correspond probablement à des impuretés mal éliminées lors de l'extraction et ensuite se comporte comme du disulfate de potassium, c'est-à-dire qu'il présente une perte voisine de 80 mg par millimole. Le cliché X, ainsi que le dosage, permettent d'ailleurs de caractériser sans ambiguïté le disulfate.

En vue d'assurer un meilleur contact entre réactifs, nous avons utilisé une solution de N_2O_5 dans le nitrométhane. Cette solution est ajoutée à une suspension de KSO_3Br dans le même solvant placée sur une pastille de verre fritté et brassée par agitation magnétique. Les deux réactifs sont maintenus vers -15° par une circulation de méthanol froid comme nous l'avons décrit plus haut. Dès l'addition d'une fraction de la solution de N_2O_5 , la suspension se colore pour prendre finalement une teinte rouge. Lorsque l'expérience est terminée, le liquide est filtré et on peut caractériser NO_2 et du brome, après extraction. Après lavage du résidu solide, le solvant est extrait sous 10^{-1} mm Hg. On obtient finalement une poudre fine que le cliché X permet de caractériser comme du disulfate de potassium ; l'analyse confirme ce résultat.

- . Tableau VII . -



	Masse (g)	$S^{6+} \times 10^3$	$K^+ \times 10^3$	$H^+ \times 10^3$ trouvé	$H^+ \times 10^3$ calculé	Bilan d'après S^{6+}
Théor.	1,000	7,88	7,88	-	7,88	
Trouv.	1,000	7,73	7,90	7,77	7,73	0,984

de température. Ainsi, l'expérience acquise avec les chlorosulfates montre que les nitrates ne peuvent convenir puisqu'ils réagissent à température trop élevée. On peut par contre, envisager comme réactif l'acide nitrique pur.

Nous avons utilisé l'acide nitrique 100 % Merck, préalablement décoloré par entraînement à l'azote sec des vapeurs nitreuses.

L'acide est placé sur la pastille frittée d'un réacteur à fond plat et maintenu à 0°, par une jaquette refroidie, pour éviter une réaction violente.

Le bromesulfate placé dans un réservoir maintenu sous courant d'azote sec est introduit par petites fractions, à l'aide d'une vis hélicoïdale, type vis sans fin (fig.7) dans l'acide brassé par agitation magnétique.

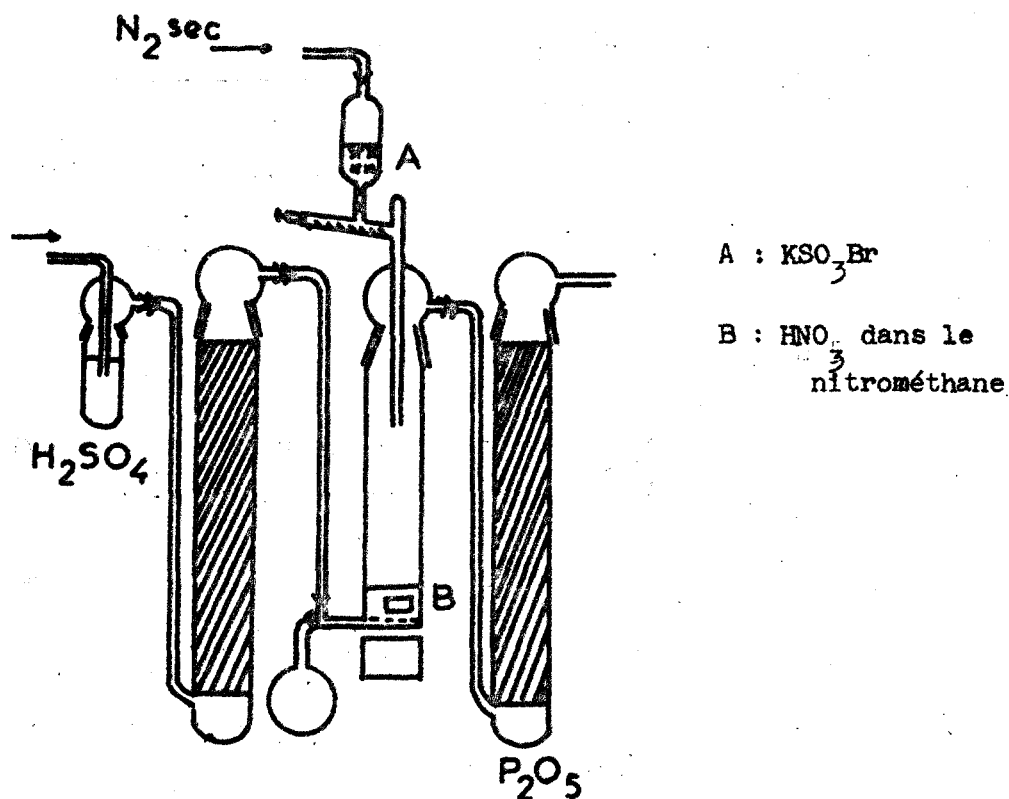
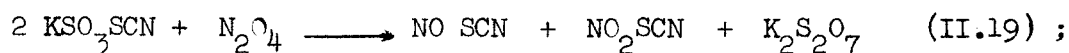


fig.7

Comme il se forme peu de NOBr, noyé dans un gros excès de NO₂, on ne peut le caractériser par spectrométrie I.R.

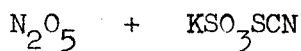
Les réactions de substitution nucléophile par O²⁻ sur SO₃SCN⁻ conduisent à des conclusions analogues dans la mesure où elles sont réalisables, malgré la présence de l'ion SCN⁻ : le bioxyde d'azote gazeux passe à travers un lit de KSO₃SCN déposé sur un disque fritté, et maintenu à 50° pour éliminer les produits volatils formés ; par analogie avec KSO₃Br nous pensons que la réaction se déroule globalement de la façon suivante :



si le disulfate de potassium est aisément caractérisé par cliché X et par dosage, il nous est par contre impossible d'identifier dans la phase volatile les thiocyanates de nitrosyle très instables et de nitryle, non encore isolé ; seul NO₂ peut être caractérisé.

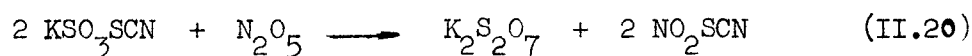
La réaction avec N₂O₅ est réalisée dans un solvant non aqueux le nitrométhane, par brassage de la suspension de KSO₃SCN avec la solution de N₂O₅, à -20°. A la fin de l'opération, après filtration et lavage, on obtient un résidu solide blanc dont le spectre de diffraction X est superposable à celui du disulfate de potassium. L'analyse du résidu après séchage sous vide, donne les résultats suivants :

- . Tableau IX . -



Masse (g)	S ⁶⁺ x 10 ³	K ⁺ x 10 ³	H ⁺ x 10 ³ trouvé	H ⁺ x 10 ³ calculé	Bilan pondéral d'après S ⁶⁺
Théor. 1,000	7,88	7,88	-	7,88	-
Trouv. 1,000	7,64	7,73	7,68	7,64	0,970

Ceci permet de penser que la réaction avec l'anhydride azotique se déroule, comme pour le bromesulfate, suivant :



NO_2SCN n'a jamais été isolé, on n'obtient évidemment que les produits de décomposition. Ceux-ci sont difficiles à caractériser dans la solution (sauf pour NO_2 que l'on peut facilement extraire).

Avec le thiocyanesulfate d'ammonium, les résultats obtenus sont comparables.

La réaction avec l'acide nitrique pur n'est pas possible dans le cas des thiocyanesulfates, en raison de la décomposition de SCN^- par cet acide.

3. - Hydrogènesulfate KHSO_4 -

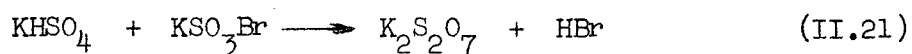
L'hydrogènesulfate de potassium, préalablement séché sous pression réduite sur anhydride phosphorique suivant la méthode décrite par Avinens (64a) est mélangé stoechiométriquement à KSO_3Br ; l'ensemble est placé sur un disque fritté dans un réacteur vertical et maintenu à 110° pendant plusieurs heures jusqu'à constance de poids. Dans la phase volatile, on caractérise HBr et NO_2 et dans le solide résiduel, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, KBr et KHSO_4 ; le cliché X ne permet pas dans ce cas de différencier nettement le disulfate de l'hydrogènesulfate. L'analyse du résidu donne les résultats suivants :

- . Tableau X . -

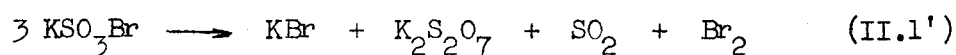
$\text{KHSO}_4 + \text{KSO}_3\text{Br}$ (analyse)

Masse (g)	$\text{S}^{6+} \times 10^3$	$\text{Br}^- \times 10^3$	$\text{K}^+ \times 10^3$	$\text{H}^+ \times 10^3$
1,000	6,8	1,00	7,88	6,78
1,000	6,8	0,925	7,75	6,81

La présence de HBr et $K_2S_2O_7$ peut se justifier par :



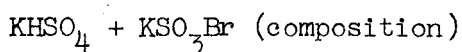
KBr qui existe en faible quantité dans le résidu peut être attribué à la décomposition thermique du bromesulfate :



qui débute dès 110° , et concurrence la réaction précédente. Elle justifie aussi la présence de SO_2 dans le gaz et de l'hydrogènesulfate résiduel dans le solide.

A partir de KBr, on peut déterminer la quantité de KSO_3Br décomposé thermiquement suivant (II.1') et le disulfate correspondant formé soit a moles. Le reste, ayant réagi, suivant (II.21) donne b moles de $K_2S_2O_7$ et l'excès d'hydrogènesulfate soit c moles se retrouve inaltéré. Le bilan masse obtenu à partir de ces trois chiffres, coïncide à 1 % près avec la masse de résidu. KBr et b permettent aussi le calcul de la perte qui coïncide à 1,5 % près avec la perte enregistrée.

- . Tableau XI . -



KBr	R é s i d u		S o l i d e		Bilan masse	Résidu effectif
	a	b	c			
1	1	0,86	3		0,999	1,000
0,925	0,925	1,05	2,76		0,989	1,000
G a z						
HBr (b)	SO_2 (KBr)	Br_2	Bilan		Perte réelle	
0,86	1		0,2936		0,293	
1,05	0,925		0,292		0,288	

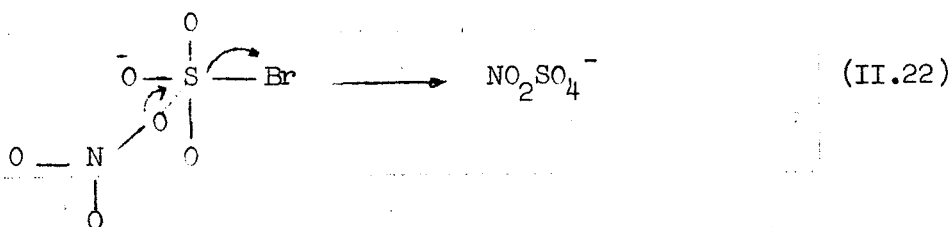
En effet, les résultats sont rapportés à un mélange initial de 3,86 millimoles de KSO_3Br et autant de KHSO_4 . La perte de masse est de 0,293 g dans le premier cas et 0,288 g dans le deuxième.

On peut donc estimer la part de KSO_3Br réagissant suivant (II.21) à 22 % environ au cours de cette première expérience et à 27 % pour la seconde. Une extension de (R_2) au sulfate de potassium n'est pas possible en raison de la fragilité thermique de KSO_3Br ; elle ne réussit pas davantage avec H_2SO_4 car HBr formé y est immédiatement oxydé en donnant du brome et de l'eau.

Néanmoins, la réaction (II.21) est suffisamment nette pour justifier le schéma que nous voulons mettre en évidence. Il nous a été impossible de réussir un essai similaire avec SO_3SCN^- en raison de la grande instabilité thermique des thiocyanesulfates.

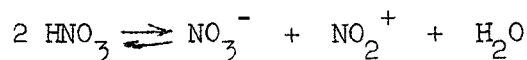
B. - Discussion . -

Si l'on veut bien considérer N_2O_4 comme nitrate de nitrosyle, N_2O_5 comme nitrate de nitryle, le point commun est la présence de NO_3^- ; NO_3^- basique déplace Br^- base plus faible suivant :

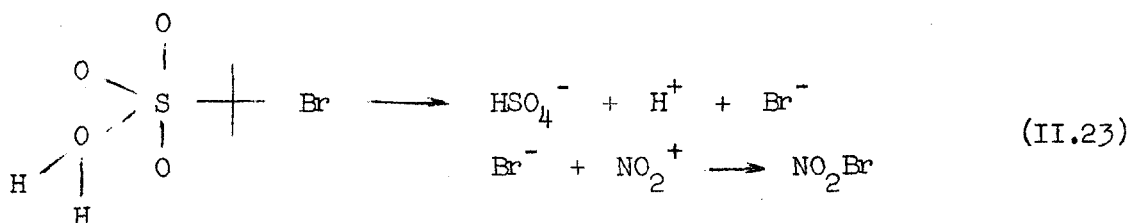


Ce mécanisme reste valable, si l'on part d'une molécule polarisée, au lieu d'admettre la présence de l'ion NO_3^- . Ensuite NO_2SO_4^- instable réagit avec une deuxième molécule pour donner du disulfate ; nous y reviendrons.

Avec l'acide nitrique il semble que ce mécanisme n'intervienne que peu. En effet, l'acide pur se dissocie globalement suivant :

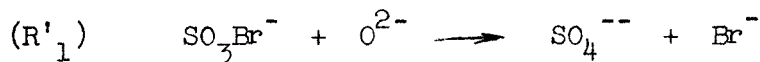


L'attaque se fait alors par H_2O plus basique que NO_3^- .



Ce même schéma est valable pour l'hydrolyse en phase vapeur.

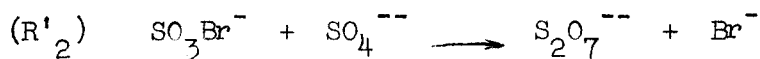
Nous voyons que tous ces mécanismes reviennent à passer de SO_3Br^- à SO_4^{--} avec libération de Br^- , c'est-à-dire :



que nous considérons comme mécanisme de base.

Il ne signifie pas que l'ion oxyde doive être présent. Il nécessite simplement que parmi les réactifs, se trouve un "complexe" qui permette son transfert sur S^{6+} . Mais SO_4^{--} peut être ce complexe. Puisqu'il intervient à la fois comme produit de réaction primaire et comme complexe, il aura un rôle particulier, car on aura à en tenir compte chaque fois.

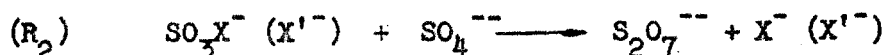
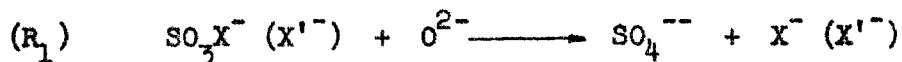
Donc (R'_1) s'écrit :



Dans le cas, où le complexe oxyde n'est pas stable, NO_2SO_4^- par exemple, l'intermédiaire n'est pas visible, la réaction (R'_1) ne peut être isolée.

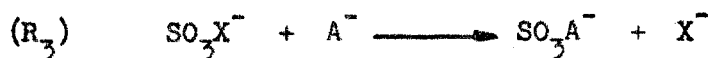
S'il est stable : KHSO_4 , on peut mettre en évidence (R'_1) . La réaction (R'_2) intervient à température plus élevée, le sulfate étant moins donneur que les autres complexes utilisés pour faire (R'_1) ; H_2O , NO_3^- , N_2O_4 ... etc.

Les deux schémas proposés peuvent, compte tenu de ce que nous savons sur les chlorosulfates, et de notre expérience sur les thiocyanatesulfates, se mettre sous la forme générale suivante :



Mais cette généralisation peut être poussée plus loin dans la mesure où O^{2-} ne représente pas une particule déterminée.

Si d'autres particules à caractère basique peuvent provoquer la substitution nucléophile, on pourra écrire :



L'ammoniac va nous fournir un exemple d'une telle réaction.

IV. - AMMONOLYSE . -

Le bromesulfate est maintenu dans le réacteur vertical à -10° . Il est soumis à un courant lent d'ammoniac desséché très dilué par l'azote vecteur. Après plusieurs heures de passage, l'appareil est purgé par un débit d'azote sec pour permettre la pesée. Un passage ultérieur d'ammoniac pur, pendant 12 heures, montre que la masse ne varie plus. Après une nouvelle purge, le solide obtenu est lavé à l'ammoniac liquide à l'aide d'un extracteur type Soxhlet (fig.8). La phase soluble est constituée de bromure d'ammonium

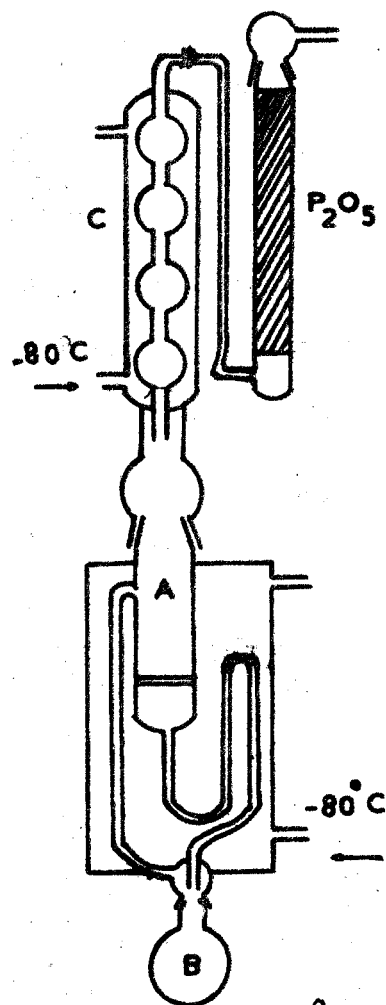
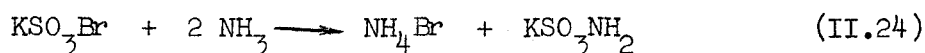
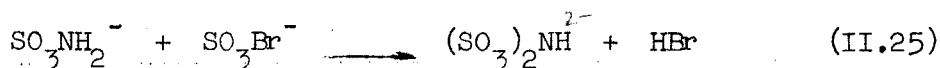


fig.8

pur, comme le montre le cliché X et le dosage (N et Br) ; quant à la phase insoluble, pratiquement neutre, elle donne lieu à une déflagration par chauffage à la thermobalance avec un nitrate. On peut en déduire la présence d'ions SO_3NH_2^- ou $(\text{SO}_3)_2\text{NH}^{2-}$ (62a), (63d). En fait, le cliché X permet de caractériser l'imidedisulfate, mais la présence d'une certaine quantité d'amidesulfate n'est pas exclue. On peut donc admettre une première réaction suivant le schéma (R₃) :



suivie d'une seconde substitution nucléophile sur l'ion SO_3Br^- qui se produit selon :



très analogue à (R'₂), mais que nous ne pouvons vérifier pour l'instant.

V. - ACTION DES REACTIFS ACCEPTEURS DE O^{2-} . -

A) - Résultats expérimentaux -

Peu de composés minéraux sont suffisamment accepteurs de O^{2-} pour transformer SO_3Br^- en SO_2Br^+ , c'est-à-dire pour faire apparaître SO_3Br^- comme complexe donneur. Nous n'avons trouvé pour l'instant que SO_3 et PBr_5 .

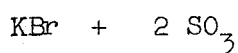
- R é a c t i o n a v e c SO_3 -

Si, faisant réagir KBr et SO_3 en solution dans SO_2 à -25° , on dépasse le rapport $\text{SO}_3/\text{KBr} = 1$ (point B), la solution rougit progressivement, en même temps que la conductance augmente (branche BC fig.2). Il y a libération de brome et nous avons vérifié que des quantités de brome comparables à celles qui peuvent se former dans la réaction, introduites dans le même volume de SO_2 liquide, provoquent une augmentation de conductance presque identique. Une rupture de pente marque l'addition de 2 SO_3 pour 1 KBr .

Au-delà la conductance diminue à nouveau, mais les valeurs lues mettent très longtemps à se stabiliser, signe d'une réaction lente.

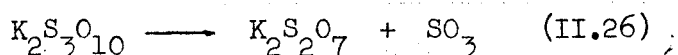
La suspension dans SO_2 est filtrée lorsqu'au moins deux moles de SO_3 ont été ajoutées à 1 mole de KBr : il subsiste un solide souillé de brome qu'on lave avec le même solvant et sèche sous pression réduite. Le dosage nous donne :

- . Tableau XII. -



	Masse (g)	$\text{S}^{6+} \times 10^3$	$\text{K}^+ \times 10^3$	$\text{H}^+ \times 10^3$ trouvé	$\text{H}^+ \times 10^3$ calculé	Bilan d'après S^{6+}
Théor.	1,000	8,98	5,99	-	11,98	
pour $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$	1,000	8,95	5,90	11,98	11,95	0,995
Trouv.	1,000	8,82	6,01	12,09	11,75	0,983

Le rapport S/K voisin de 3/2 montre bien qu'il s'agit de trisulfate de potassium : l'acidité coïncide à mieux que 1 % près. D'ailleurs, un thermogramme réalisé avec ce produit fait apparaître une perte de 80 mg par millimole entre 210° et 380° ; elle correspond à :



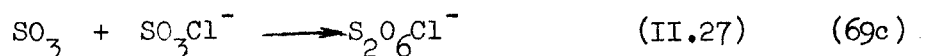
dès cette température, une deuxième perte s'amorce qui va conduire finalement au sulfate de potassium.

L'addition d'un grand excès de SO_3 conduit à une solution limpide dans SO_2 et l'évaporation du solvant laisse déposer un solide blanc qui, après élimination du brome moléculaire, donne au dosage un rapport S/K supérieur à 2, c'est-à-dire que nous nous trouvons alors en présence de polysulfates, de degré 4 ou supérieur, solubles dans SO_2 à -25°.

B). Discussion -

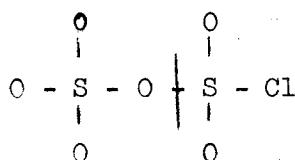
La première étape de la réaction $\text{KSO}_3\text{Br} + \text{SO}_3$ conduit indiscutablement à $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$.

Pour expliquer cette réaction, il est intéressant de se référer au comportement de SO_3Cl^- . A basse température l'ion chloresulfate donne lieu avec SO_3 à une réaction de condensation dont la première étape peut s'écrire :



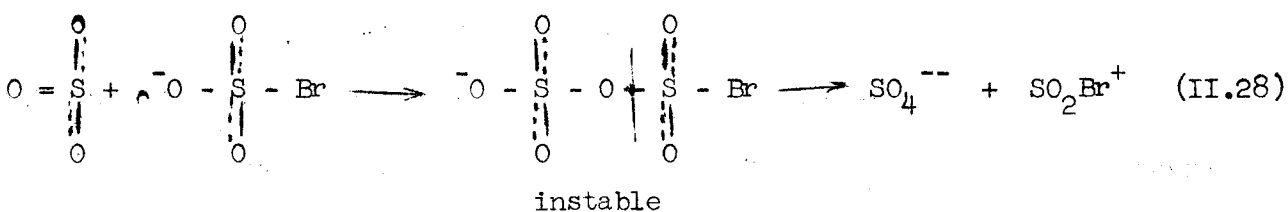
Elle est due au caractère acide fort de SO_3 qui a tendance à accepter le doublet de l'oxygène de $\text{O} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}} - \text{Cl}$

La décomposition thermique de $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$ qui donne toujours partiellement du disulfate laisse supposer une formation transitoire de SO_4^{--} qui peut s'interpréter par la coupure :

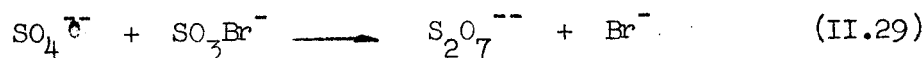


favorisée par une élévation de température.

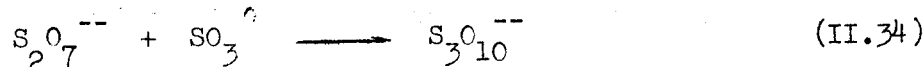
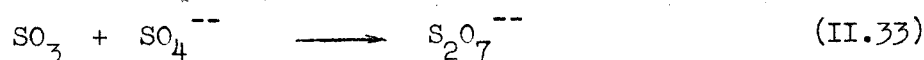
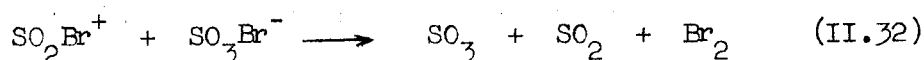
Le brome étant moins négatif que le chlore, on peut admettre que le doublet de la liaison S X est plus transféré vers le soufre que dans le cas de SO_3Cl^- ce qui rend le doublet de O^- plus disponible pour l'acide fort SO_3 . Il en résulte une dissymétrie plus grande dans le pont S-O-S et une fragilité accrue de la liaison O-S-Br qui se coupe à température plus basse, ce qui peut se résumer dans les schémas :



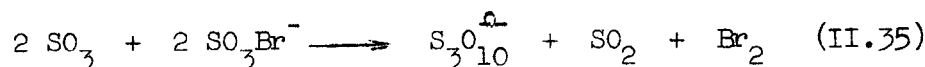
La deuxième étape peut donner lieu à deux hypothèses. On peut invoquer la réaction :



ou bien :



Les deux mécanismes conduisent à l'équation globale :



conforme à l'expérience.

La première hypothèse nous paraît devoir être rejetée car si les réactions du type (II.29) peuvent être réalisées, c'est en règle générale à température élevée.

En ce qui concerne la deuxième, Baugarten (38a) pense que (II.33) se fait difficilement, mais ses conclusions se rapportent à des réactions solide-gaz.

Enfin on peut se demander pourquoi on s'arrête au trisulfate. La raison semble évidente : d'une part $\text{S}_2\text{O}_7^{\ominus}$ fixe très facilement SO_3 , de l'autre les polysulfates supérieurs sont solubles dans SO_2 liquide.

Nos essais montrent en fin de compte que la réaction de SO_3 sur KBr conduit globalement au trisulfate si les proportions initiales sont 2 SO_3 pour 1 KBr . Ce résultat est en accord avec ceux de Fioretti et Croatto (40a), qui, essayant d'isoler le bromesulfate, étudient la transformation à 50° en l'absence

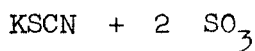
de solvant. Mais ces auteurs ne mettent en évidence aucun mécanisme, ni composé intermédiaire, attribuant la formation de trisulfate simplement à une oxydo-réduction.

Le fait, qu'eux aussi arrivent à synthétiser $K_2S_3O_{10}$ à partir de K_2SO_4 et SO_3 rend parfaitement plausible le passage par l'étape sulfate conséquence de notre réaction (II.28), ainsi que les étapes suivantes (II.33) et (II.34).

En résumé, on peut dire que, contrairement à ce qu'affirment Fioretti et Croatto, l'action directe de SO_3 sur KBr est comparable à l'action de SO_3 sur les autres halogénures, mais qu'en raison du pouvoir donneur de O^{2-} accru pour l'ion SO_3Br^- , le résultat final est différent.

Remarque : Avec les thiocyanatesulfates, on obtient un résultat analogue avec SO_3 en excès puisque la réaction conduit finalement au trisulfate, mais la présence de $(SCN)_2$ est moins facile à déceler que celle du brome.

- . Tableau XIII . -



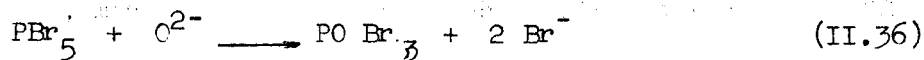
	Masse (g)	S ⁶⁺ x 10 ³	K ⁺ x 10 ³	H ⁺ x 10 ³ trouvé	H ⁺ x 10 ³ calculé	Bilan d'après S ⁶⁺
Théor.	1,000	8,98	5,99	-	11,98	-
Trouv.	1,000	8,88	6,11	11,99	11,85	0,999

La courbe conductimétrique a une allure identique à celle obtenue avec le bromesulfate.

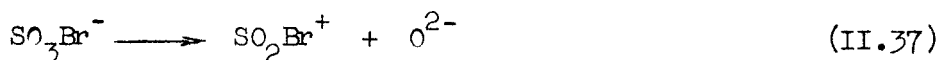
- Réaction avec PBr_5 -

Il nous a semblé intéressant d'utiliser un autre accepteur de O^{2-} le pentabromure de phosphore, d'autant plus que nous avons acquis une certaine expérience des halogénures de phosphore (61b). PBr_5 en excès, en solution dans le nitrométhane est maintenu sur disque fritté à 0° . On y introduit le bromesulfate et brasse la suspension par agitation magnétique. Le courant d'azote qui traverse la plaque frittée entraîne les gaz qui sont recueillis dans un piège à -60° ; on y caractérise SO_2 par spectroscopie I.R. Après 12 heures de contact, le liquide, fortement coloré en rouge, est filtré et le résidu solide lavé au nitrométhane est séché pendant quelques minutes sous vide ; le cliché X de ce résidu permet d'identifier le bromure de potassium.

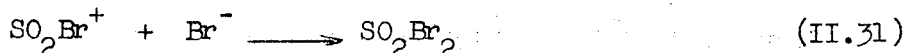
Ainsi, la réaction semble fonctionner suivant le schéma attendu, c'est-à-dire que PBr_5 , accepteur de O^{2-} se transforme en POBr_3 :



le bromesulfate cède donc une particule O^{2-} suivant :

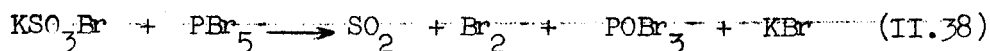


puis :



qui donne immédiatement ses produits de décomposition, que l'on caractérise .

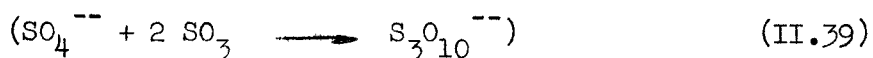
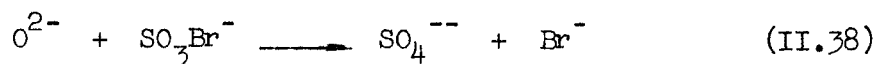
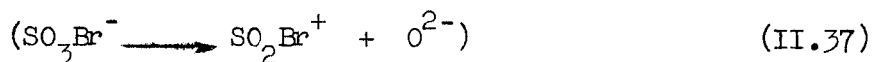
Le bromure de potassium reste comme résidu solide. L'équation globale peut donc s'écrire :



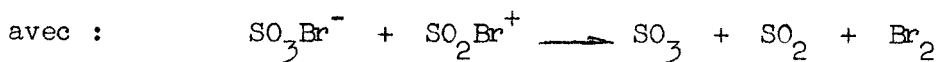
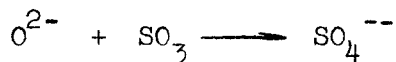
Il nous a été impossible de caractériser POBr_3 dans la phase solution fortement souillée de brome.

La différence avec SO_3 est la non formation de SO_4^{--} donc de $\text{S}_2\text{O}_7^{--}$.

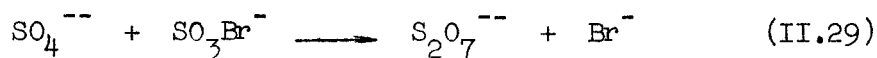
Ceci exclut dans le paragraphe précédent un schéma du type :



impossible d'ailleurs en présence d'un accepteur aussi fort que SO_3 . On aura au contraire à la place de (II.38) :



Mais par voie de conséquence, il nous semble aussi qu'en présence des deux hypothèses :



nous avons ici une raison de plus pour choisir la deuxième comme nous l'avons fait.

V. - CONCLUSION . -

L'étude des caractères chimiques des bromesulfate et thiocyanesulfate montre une analogie étroite entr'eux : si certaines réactions du bromesulfate, voire des thiocyanesulfates, notamment l'hydrolyse ménagée, sont tout à fait comparables à celles observées pour les chloresulfates, permettant ainsi une généralisation de ces réactions à l'ensemble de la fonction halogènesulfate, des différences avec les chloresulfates existent néanmoins ; elles portent essentiellement sur la facilité plus grande de substituer l'élément brome,

probablement en raison de la longueur importante de la liaison S-Br, qui confère une grande fragilité à l'ion SO_3Br^- et sur l'aptitude à céder une particule O^{2-} , plus marquée avec SO_3Br^- qu'avec SO_3Cl^- à cause de l'électronégativité supérieure du chlore qui attire plus le doublet de la liaison S-O vers le soufre que le brome.

CHAPITRE III

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE

L'étude des caractères chimiques de KSO_3Br et KSO_3SCN , tend à prouver que nous sommes bien en présence d'halogènesulfates ; nous avons voulu, cependant, confirmer par spectroscopie, la présence des ions SO_3Br^- et SO_3SCN^- dans ces composés.

A l'aide des travaux déjà connus, sur les fluorsulfates et chlorosulfates, nous nous proposons de comparer nos résultats à ceux des auteurs précédents pour essayer de classer le bromesulfate et le thiocyanesulfate parmi les autres halogènesulfates. Il nous a paru également possible d'élargir la comparaison structurale aux composés de type KSO_3X , pour lesquels X ne serait plus un halogène ou pseudo-halogène, mais pourrait être le groupe NH_2 des amidosulfates ou le groupe OH des hydrogènesulfates.

I. - GENERALITES . -
.....

Plusieurs travaux spectroscopiques ont été entrepris sur des halogènesulfates alcalins et alcalino-terreux, notamment pour X = F (57a), et Cl (57b), (62b), (68c). Les différents auteurs s'accordent pour admettre que la structure de ces halogènesulfates est ionique, ce qui permet de classer ces composés du type SO_3X^- dans le groupe de symétrie C_{3v} : il doit en résulter l'apparition dans leur spectre de 6 fréquences fondamentales, dont 2 correspondent aux vibrations de la liaison S-X, et les 4 autres aux vibrations du groupement SO_3 ; évidemment en spectroscopie I.R., les vibrations fondamentales correspondant à SX se trouvent au-delà des limites imposées par notre technique. De plus, le spectre sera compliqué par l'apparition de fréquences harmoniques ou de combinaisons. Cependant ces dernières permettront quelquefois de vérifier par le calcul, l'exactitude des hypothèses concernant les fréquences fondamentales.

Les données bibliographiques mettent en évidence une grande analogie entre les spectres du fluorsulfate et du chloresulfate. Pour ce dernier les raies d'absorption sont en général déplacées vers les basses fréquences, en particulier celles correspondant aux vibrations de la liaison S-X. En effet, Sharp (57b) attribue la fréquence 732 cm^{-1} observée en IR. à la vibration $\nu_2(\text{A})$ de la liaison S-F. Gillespie et Robinson (62b) de leur côté considèrent que cette même $\nu_2(\text{A})$ due à la variation de la liaison S-X, se situe, pour la liaison S-Cl, vers 415 cm^{-1} en spectroscopie Raman ; ce phénomène semble tout à fait normal quand on tient compte des masses et des constantes de force ; de plus, on constate une différence entre les longueurs de liaisons (B). Le remplacement de l'élément chlore par Br dans l'ion SO_3X^- devrait apporter, en conséquence un déplacement vers les basses fréquences des bandes correspondant à la liaison S-X. Cependant, ces deux fréquences, théoriquement visibles à la fois en diffusion Raman et en I.R. ne le sont pas en fait dans ce dernier cas, puisque nous utilisons des

fenêtres en AgCl, sauf pour la S-F stretching; l'utilisation de la diffusion Raman peut permettre de situer les valeurs de ces fréquences, aussi bien pour la liaison S-Cl que pour la liaison S-Br. Par contre, les bandes d'adsorption dues aux vibrations du groupement SO_3 se trouvent localisées, d'après les travaux ci-dessus, dans la zone $500 - 1300 \text{ cm}^{-1}$, qui est tout à fait accessible en I.R. Le déplacement de ces bandes est la conséquence de l'interaction des vibrations de la liaison S-X sur celles des liaisons S-O, et cette interaction est faible et perturbe peu le spectre ; en fait, les auteurs observent une légère diminution de la valeur des fréquences du groupement SO_3 lorsqu'on passe des fluorsulfates aux chloresulfates. Ainsi, par exemple, la ν_1 (A) du groupement SO_3 , signalée à 1073 cm^{-1} dans le fluorsulfate de potassium se retrouve à 1047 cm^{-1} dans le chloresulfate correspondant. Il en est d'ailleurs de même pour les fréquences ν_3 et ν_4 qui passent respectivement de 565 à 551 cm^{-1} et 1299 à 1250 cm^{-1} . Nous avons pensé que si le spectre de KSO_3Br était comparable à ceux des autres halogènesulfates de potassium, avec des déplacements de bandes vers les basses fréquences, la structure SO_3Br^- serait confirmée. Par contre, la comparaison peut sembler, à priori, plus difficile pour KSO_3SCN , bien que l'ion SCN^- puisse être considéré comme un pseudo-halogénure.

II. - REALISATION DES SPECTRES I.R. . . -

La réalisation expérimentale du spectre infrarouge de KSO_3Br a présenté de sérieuses difficultés lors des premiers essais en raison de la fragilité et de la grande hygroscopicité de ce produit ; d'autre part, il s'est avéré impossible d'utiliser une matrice de KBr en raison de l'échauffement qui a lieu lors de la fabrication de la pastille et nous ne disposions pas d'un spectrographe permettant de travailler par atmosphère sèche.

Après plusieurs essais réalisés avec des fenêtres constituées de différents matériaux (NaCl - KBr), nous avons du finalement utiliser le chlorure

d'argent qui présente une inertie totale par rapport à nos composés très corrosifs et qui, de plus, permet l'expérimentation jusque 400 cm^{-1} . Les échantillons ont été préparés de la manière suivante : le solide finement pulvérisé est mis en suspension dans le nujol et placé entre les deux fenêtres ; ces opérations étant réalisées en boîte sèche. L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer Infracord 457 qui nous donne un spectre parfaitement reproductible et bien résolu. Nous avons pensé à utiliser des fenêtres en polyéthylène pour l'exploration de la zone $400 - 250\text{ cm}^{-1}$ encore accessible avec notre appareil, mais l'élévation notable de température, qu'entraîne le rayonnement dans cette zone, provoque une déformation du matériau et les résultats ne sont pas reproductibles.

Spectre infrarouge KSO_3Br solide

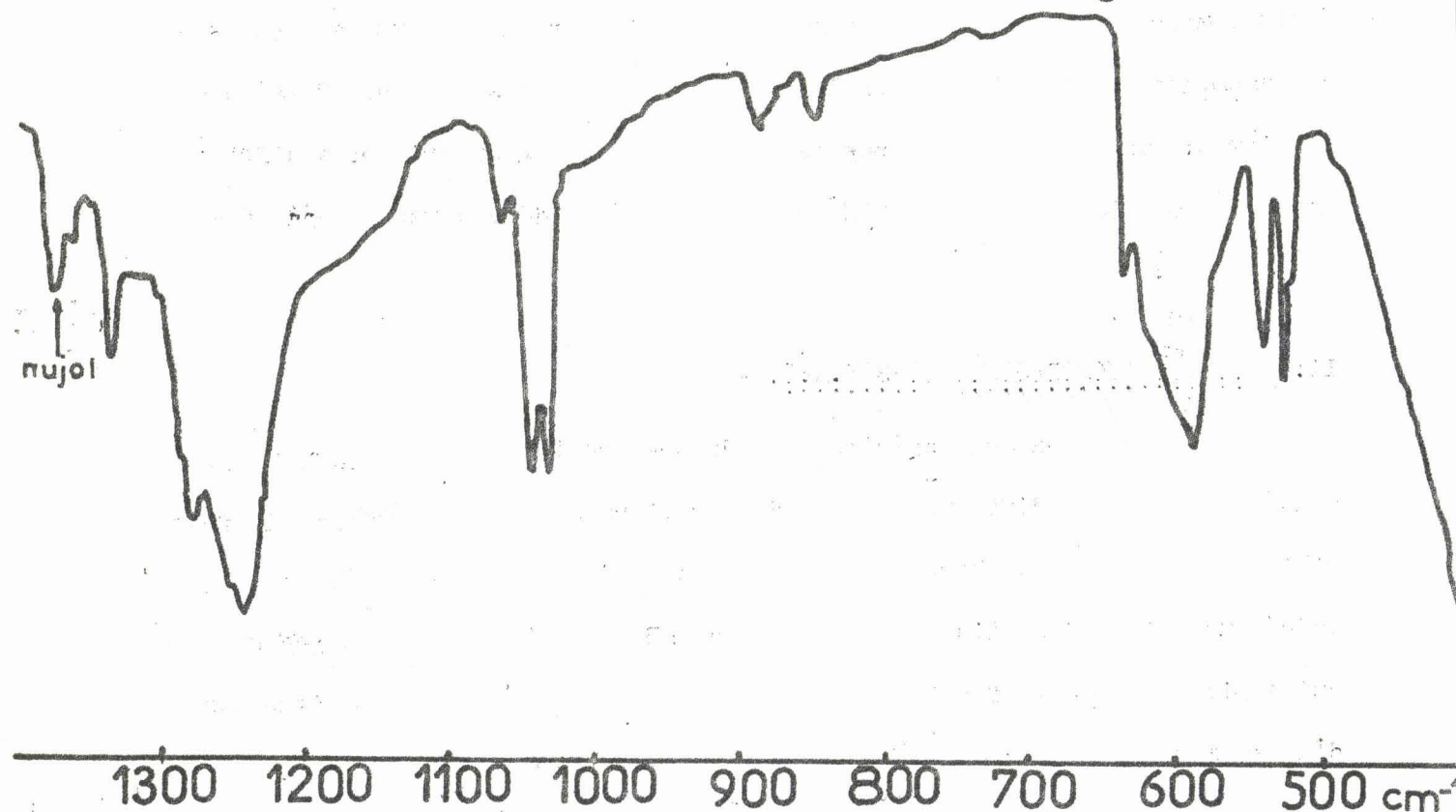


fig. 9

III. - RESULTATS . -

Dans le tableau XIV, nous avons reporté les fréquences caractéristiques de KSO_3Br en regard des valeurs proposées par Sharp (57b) pour le fluor-sulfate, par Ciruna et Robinson (68c) et par (69e) pour les chloresulfates.

Nous discutons par la suite des attributions.

- . Tableau XIV . -

KSO_3F (57b)	KSO_3Cl (68c)	KSO_3Cl (69e)	KSO_3Br
565 ν_3 (A_1)	535 } ν_3 (A) 551 }	533 } ν_5 (E) 550 }	528 } ν_5 (E) 542 }
583 ν_5 (E)	593 ν_5 (E)	592 $\nu_4 - \nu_2$	590 $\nu_4 - \nu_2$
	620 $\nu_2 + \nu_6$		
732 ν_2 (A_1)	-	630 ν_2 (A) - 715 $\nu_6 + \nu_3$ 729 $\nu_1 - \nu_6$ 762 2 ν_3	637 ν_2 (A) -
970 $\nu_6 + \nu_3$	962 $\nu_2 + \nu_5$	-	-
1073 ν_1 (A_1)	1047 ν_1 (A)	1041 $\nu_2 + \nu_3$	1033 $\nu_2 + \nu_3$
	1165 $\nu_3 + \nu_5$	1055 ν_1 (A)	1045 ν_1 (A)
		1088 2 ν_5	1067 2 ν_5
1277 $\nu_2 + \nu_5$			
1299 ν_4 (E)	1250 ν_4 (E)	1248 } ν_4 (E) 1263 }	1243 ν_4 (E)
	1291 $\nu_1 + \nu_6$	1286 2 ν_2	1280 2 ν_2
		2092 2 ν_1	1334 $\nu_1 + \nu_6$
2347 $\nu_1 + \nu_4$		2298 $\nu_1 + \nu_4$	

IV. - DISCUSSION ET COMPARAISON DES SPECTRES I.R. DES DIFFERENTS HALOGENESULFATES .

Comme pour KSO_3F et KSO_3Cl , les raies correspondant aux modes normaux de vibrations de déformation du groupement SO_3 se situent dans la zone 500 - 700 cm^{-1} : cependant si Sharp observe pour KSO_3F , 2 raies à 565 et 583 cm^{-1} qu'il attribue respectivement à la $\nu_3(\text{A})$ symétrique et la $\nu_5(\text{E})$ antisymétrique, nous observons, pour KSO_3Br , quatre raies à 528, 542, 590 et 637 cm^{-1} alors que Ciruna et Robinson, dans le cas de KSO_3Cl , les obtiennent à 535, 551, 593 et 620 cm^{-1} . Ils attribuent le couple 535, 551 à la $\nu_3(\text{A})$, la raie 593 à la $\nu_5(\text{E})$ et la 620 à une combinaison de $\nu_2(\text{A})$ et de $\nu_6(\text{E})$ (ces deux vibrations appartenant à la liaison S-Cl). Par contre, Steger et Ciurúa (67e) ont réalisé le spectre infrarouge à l'état solide du chloresulfate de sodium, avant le travail de Ciruna et Robinson ; ils ont obtenu des fréquences voisines de celles enregistrées ensuite pour KSO_3Cl (533, 555, 600, 640 cm^{-1}), mais ils expliquent le doublet 533-555 cm^{-1} par la levée de dégénérescence de la vibration ν_{as} de SO_3 , levée de dégénérescence probablement due au champ cristallin, et admettent qu'une interaction par couplage de Fermi existe entre la vibration ν_{s} de SO_3 et la combinaison $\nu_2(\text{A}) + \nu_6(\text{E})$ pour donner les raies 600 et 640 cm^{-1} .

L'étude des spectres, tant infrarouge que Raman, de plusieurs chloresulfates alcalins (69e), nous a permis d'apporter une contribution aux différentes hypothèses émises pour l'interprétation des bandes d'absorption dans cette zone : nous avons été amenés à conclure, contrairement à (68c) que le doublet observé vers 535 - 550 cm^{-1} doit être attribué à la fréquence de déformation antisymétrique de SO_3 ($\nu_5(\text{E})$) avec levée de dégénérescence due à l'état solide, alors que la fréquence à 630 cm^{-1} n'est pas due à une combinaison $\nu_2 + \nu_6$, mais à une vibration fondamentale : la déformation symétrique de SO_3 que (68c) appellent ν_3 , mais que nous préférons plus logiquement nommer ν_2 d'espèce A. Elle est prouvée par la polarisation à l'état fondu en spectroscopie Raman.

Dans le cas de KSO_3Br , nous voyons que les fréquences fondamentales de déformation du groupement SO_3 diminuent toutes légèrement comme pouvait le laisser prévoir l'augmentation de masse de l'halogène et la diminution de son électronégativité.

Examinons maintenant la zone comprenant les vibrations de valence du groupement SO_3 : nous trouvons pour KSO_3Br une raie forte à 1045 cm^{-1} , alors que Sharp attribue la raie 1073 cm^{-1} à la fréquence de vibration symétrique stretching du groupement SO_3 et que Ciruna et Robinson (68c) observent cette fréquence à 1047 cm^{-1} dans KSO_3Cl . Nous remarquons là encore une légère diminution des fréquences fondamentales dues au groupement SO_3 quand on passe de $X = \text{F}$ à $X = \text{Br}$. A 1033 cm^{-1} , nous avons ($\nu_2 + \nu_3$) et à 1067 cm^{-1} , nous observons une raie faible que Sharp (57b) n'obtient pas pour le fluorsulfate, mais que Ciruna et Robinson (68c) trouvent à 1080 cm^{-1} et attribuent à la première harmonique de la ν_3 . La dernière fréquence fondamentale observée ν_{4as} (E) est située vers 1245 cm^{-1} . Elle est signalée à 1299 cm^{-1} dans les fluorsulfates et à 1250 cm^{-1} dans les chloresulfates. Comme ces auteurs, nous observons une bande forte. A 1280 cm^{-1} apparaît une raie que nous pensons être une harmonique de la ν_2 et à 1334 cm^{-1} , une autre, que nous attribuons à $\nu_1 + \nu_6$.

Ainsi, étant donné la grande analogie observée entre KSO_3Br , KSO_3Cl et KSO_3F , au seul examen du spectre infrarouge, nous avons la possibilité de confirmer la structure halogènesulfate de KSO_3Br , qui ressort déjà de l'étude de ses caractères chimiques. Toutefois, nous n'avons pu atteindre les fréquences de la liaison S-Br proprement dites, bien qu'il semble que l'on puisse y parvenir à partir de certaines raies de combinaison (68c); cette méthode nous paraît trop précaire et nous avons préféré nous adresser à la spectrométrie Raman.

V . - ETUDE EN SPECTROSCOPIE RAMAN (ETAT SOLIDE). -
.....

Des études en diffusion Raman sur les ions SO_3F^- et SO_3Cl^- ont été entreprises par différents auteurs (57a), (62b), mais leurs travaux portent uniquement sur des solutions de ces ions dans différents solvants, comme par exemple des solutions de fluorsulfate dans l'eau ou de chloresulfate dans la diméthylsulfoxyde ; dans la plupart des cas, les halogènesulfates considérés n'ont pas été isolés avant dissolution, mais l'ion intéressant est obtenu au sein de la solution par réaction chimique. Le spectre comprend donc, au minimum, les bandes d'absorption de l'espèce intéressante plus celles dues au solvant. Cette façon de procéder peut amener des confusions importantes dans l'interprétation des spectres : c'est ainsi que Gillespie et Robinson (62b) attribuent à 220 cm^{-1} la vibration de déformation de l'ion SO_3Cl^- (S-Cl wag.) alors que nous l'observons en fait vers 320 cm^{-1} (69e) et que 220 cm^{-1} n'existe pas. Par contre, ils n'ont pu déceler la bande de diffusion vers 320 cm^{-1} car elle se trouve parmi les raies du solvant qui existent dans cette zone ; il en est encore de même pour la fréquence de valence antisymétrique du groupement SO_3 annoncée à 1195 cm^{-1} par (62b) et qui se trouve en fait vers 1270 cm^{-1} (69e). Si aucun travail en spectroscopie Raman n'est signalé dans la littérature sur des chloresulfates à l'état solide avant (69e) , à fortiori sur KSO_3Br , et KSO_3SCN ; il nous a paru intéressant d'employer cette technique, d'autant plus que l'étude en solution s'avère ici inutilisable, puisque, malgré de nombreux essais, nous n'avons pu trouver de solvant approprié.

Cette technique, encore peu courante en spectroscopie Raman-Laser, nous a été rendue possible grâce aux installations du Laboratoire de Spectroscopie Raman de la Faculté des Sciences de Lille. Nous décrivons succinctement l'appareillage utilisé.

1) Appareillage :

L'appareil utilisé est un spectromètre Raman-Laser Coderg PH.1, équipé

équipé d'un monochromateur double à réseaux couplés de 1800 traits/mm et d'un laser AOIP 181 He-Ne de 180 mW et de longueur d'onde 632,8 nanomètres. Un filtre interférentiel efficace de 100 à 1600 cm^{-1} et une série de diaphragmes, disposés le long du faisceau éliminent presque totalement les raies non stimulées du plasma. Les échantillons sont introduits dans des tubes de verre scellés de 8 mm de diamètre et placés dans une platine Coderg P.2 pour y être étudiés par réflexion ; pour éviter l'échauffement des produits et leur risque de décomposition, on utilise préférentiellement la platine à cryostat ; une pompe à palette maintient sous vide primaire l'enceinte du cryostat et le refroidissement est obtenu par aspiration et circulation d'azote liquide dans l'embase en cuivre porte-échantillons ; un thermocouple placé contre le tube échantillon indique la température qui peut être réglée grâce à la résistance noyée dans le support. Les échantillons sont alors placés dans des tubes de 6 mm de diamètre et introduits dans la platine ; on maintient la température à -40°C .

2) - Résultats expérimentaux -

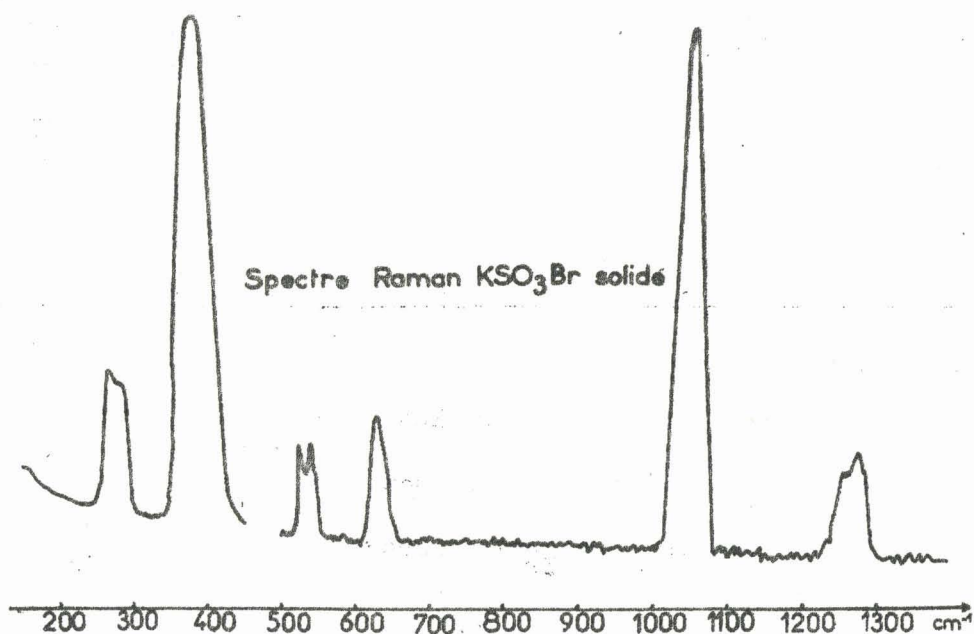


fig .10

Nous consignons dans le tableau XV les fréquences observées en milieu solide pour KSO_3Br en regard de celles que nous avons obtenues pour KSO_3Cl (69e) et de celles données par (68c) et par (62b). Comme la décomposition de KSO_3Br intervient à température peu élevée, avant la fusion, il nous a été malheureusement impossible d'observer le spectre du bromesulfate à l'état fondu ; ceci nous prive de la possibilité d'une étude en lumière polarisée, qui nous aurait permis de déterminer avec certitude l'espèce de chaque raie observée ; nous devons donc nous contenter de nous reporter aux attributions faites pour le chloresulfate et d'essayer de les vérifier par un raisonnement plus qualitatif.

- . Tableau XV . -

Attribution	KSO_3F (62b)	KSO_3Cl (62b)	KSO_3Cl (69e)	KSO_3Br
SO_3 sym. Stretch. (A) ν_1	1082	1052	1058	1053
SO_3 sym. bend. (A) ν_2	566	535	641	632
S-X stretch. (A) ν_3	786	392	393	378
SO_3 asym. Stretch. (E) ν_4	1230	1191	1277 1292	1257 1264
SO_3 asym. bend. (E) ν_5	592	585	547 560	530 544
S-X wag. (E) ν_6	405	220	325	284 291

3) Discussion :

Dans les différents spectres, les fréquences correspondant aux vibrations du groupement SO_3 se retrouvent presque dans les mêmes positions qu'en infrarouge avec toujours une diminution lorsqu'on passe du fluoresulfate au bromesulfate, comme cela était prévisible ; nous observons là encore que la

fréquence considérée par (68c) comme la vibration symétrique de déformation du groupement SO_3 est double, ce qui est incompatible avec une espèce A ; nous attribuons donc à la ν_5 (E). Si l'on ne peut s'appuyer sur la polarisation pour KSO_3Br pour le prouver, on voit cependant que les fréquences 530 - 544 cm^{-1} possèdent une intensité plus faible que 630 en spectroscopie Raman, alors qu'en infrarouge, elles ont une intensité très voisine, ce qui serait tout de même en faveur d'une espèce E pour le groupe 530 - 544 cm^{-1} . Pour les fréquences stretching de SO_3 , la spectroscopie Raman confirme bien la prévision puisque la bande attribuée à la ν_1 (A) à 1047 cm^{-1} est restée très forte, alors que celle à 1252 - 1258 cm^{-1} , attribuée à ν_4 (E) est devenue faible en Raman ; elle était du même ordre de grandeur que la ν_1 en infrarouge. Nous attribuons la raie très forte 378 cm^{-1} à la vibration ν_3 stretching de la liaison S-Br, ce qui ne donne qu'une petite diminution par rapport à la S-Cl. Nous attribuons les fréquences 284-291 cm^{-1} à la S-Br wag qui est observée à 409 cm^{-1} pour S-F et vers 320 cm^{-1} pour S-Cl.

Cette étude en diffusion Raman nous a donc permis d'atteindre les fréquences propres de la liaison S-Br que nous observons à 378 cm^{-1} et 284 - 291 cm^{-1} , bien que nous nous attendions à une valeur plus faible pour la ν_3 ; les fréquences dues aux vibrations du groupement SO_3 se retrouvent à des positions très voisines de celles que l'on observe en spectroscopie infrarouge, et l'ensemble de ces constatations nous permet de confirmer pour KSO_3Br la structure d'un halogènesulfate.

VI. - EXTENSION A D'AUTRES COMPOSES DU TYPE SO_3X^- (X = OH, NH_2 , SCN) . -

L'étude des caractères chimiques du bromesulfate nous a permis de remarquer que le passage à l'hydrogènesulfate, voire à l'amidesulfate, était possible par remplacement de l'ion Br^- par OH^- ou même NH_2^- ; d'ailleurs,

inversement, nous avons pu observer aussi que l'hydrogènesulfate pouvait conduire au chloresulfate (67f) par chloruration par SOCl_2 ; les transformations que nous venons de décrire n'affectent évidemment pas le groupement SO_3 et nous nous sommes donc proposé de rechercher dans les spectres des ions HSO_4^- ou NH_2SO_3^- , les fréquences fondamentales dues à ce groupement dans l'optique du groupe de symétrie C_{3v} . Il faut, bien sûr, tenir compte du fait que HSO_4^- et NH_2SO_3^- ne peuvent plus être strictement considérés comme possédant cette symétrie. Dans HSO_4^- par exemple, l'atome d'hydrogène n'est certainement pas aligné avec O et S, ce qui abaisse le degré de symétrie de l'ensemble et classe HSO_4^- dans le groupe C_s ; cependant, la présence de cet atome d'hydrogène ne doit pas avoir une grande influence sur le reste de l'ion, que l'on peut continuer de considérer comme appartenant au groupe C_{3v} ; il en est de même pour l'ion NH_2SO_3^- qui possède au maximum la symétrie C_s et que l'on traite finalement comme le groupement N SO_3 de symétrie C_{3v} , puisque les oscillations de déformation dégénérées ne semblent pas touchées (57a). Le tableau XVI présente les fréquences Raman données par Gillespie (62b) pour l'hydrogènesulfate de potassium en solution dans l'acide sulfurique et par Siebert (57a) pour l'amidesulfate dans une matrice de KBr, en regard de nos résultats pour KSO_3Br .

- . Tableau XVI . -

Attribution	HSO_4^- (62b)	NH_2SO_3^- (57a)	KSO_3Br
ν_1 (A_1) SO_3 sym. Stretch.	1 040	1 051	1 053
ν_2 (A_1) SO_3 sym. Déf.	594	564	632
ν_3 (A_1) SX sym. stretch.	895	813	378
ν_4 (E) SO_3 asym. stretch.	1 195	1 191 1 251	1 257 1 264
ν_5 (E) SO_3 asym. déf.	594	591	530 544
ν_6 (E) SX wag.	411	401	284 291

Il faut noter que Gillespie et Robinson (62b) attribuent la même bande située à 594 cm^{-1} à deux modes différents : les modes symétriques et antisymétriques de déformation du groupement SO_3 ; d'autre part, une inversion dans l'attribution intervient entre la ν_2 et la ν_5 dans nos résultats par rapport à ces auteurs, comme nous l'avons discuté précédemment. Compte tenu de cette inversion, on peut dire qu'une analogie existe entre le spectre de KSO_3Br et ceux des hydrogènesulfates et amidesulfates, exception faite évidemment des fréquences dépendant des vibrations S-X. On retrouverait d'ailleurs cette analogie en comparant HSO_4^- et NH_2SO_3^- à KSO_3Cl ou KSO_3F ; ainsi, on peut admettre que pratiquement ces ions peuvent être considérés comme appartenant au même groupe de symétrie que les halogènesulfates.

L'ion SO_3SCN^- des thiocyanatesulfates peut être rangé dans la même catégorie, en considérant pourtant que les atomes C et N ne jouent pas un rôle négligeable quant à la modification du groupe de symétrie. En effet, l'ion SO_3SCN^- pourrait logiquement être classé dans le groupe C_{3v} ; nous relevons toutefois de grandes analogies avec les halogènesulfates, puisque nous pouvons identifier dans son spectre à l'état solide les bandes correspondantes aux vibrations du groupement SO_3 . De plus nous observons un dédoublement net pour les fréquences d'espèce E, ce qui permet de traiter SO_3SCN^- comme un ion appartenant au groupe C_{3v} .

S-S waging	S-S stretching	SO_3 déformation		SO_3 stretching		SCN		
		antisym.	sym.	antisym.	sym.	ν_1	ν_3	déf.
		538	586	1260	1067	-	680	382
350	418	561	597	1280				

ainsi nous notons pour la déformation de SO_3 , les valeurs 538 et 561 cm^{-1} pour $\nu_5(\text{E})$, $586 - 597 \text{ cm}^{-1}$ pour la $\nu_2(\text{A}_1)$, 1067 pour la $\nu_1(\text{A}_1)$, 1260 et 1280 cm^{-1}

pour la $\nu_4(E)$. Dans ce spectre, se posait le problème de l'attribution des fréquences dues au groupement SCN : plusieurs travaux en I.R. portant sur la structure du thiocyanate de potassium permettent de situer la fréquence ν_1 (vibration de valence N-C) vers 2040 cm^{-1} et la ν_3 (vibration de valence C-S) à 740 cm^{-1} ; cependant Nelson et Pullin (50c) observent, dans le spectre de monohalogénures de thiocyanogène, ces raies à 2060 cm^{-1} d'une part et entre 675 et 680 cm^{-1} d'autre part en donnant l'explication que dans l'ion thiocyanate, la liaison S-C possède un caractère marqué de double liaison, ce qui n'est pas le cas dans X-SCN, puisque l'halogène est lié au groupement SCN et électro-négatif ; ceci aurait pour effet d'augmenter notablement la valeur de la fréquence ν_3 et de diminuer celle de la fréquence ν_1 . Nous observons la ν_3 à 680 cm^{-1} et nous pouvons attribuer la fréquence observée à 382 cm^{-1} à la vibration de déformation du groupement SCN que Nelson et Pullin (60a) observent à 353 cm^{-1} ; elle est faible, en accord avec Tramer (41a) qui la trouve très faible dans le spectre de KSCN. Par analogie avec (60a) qui attribuent 520 cm^{-1} à la S-Cl stretch et 451 à la S-Br stretch, nous pensons que la raie forte à 418 cm^{-1} observée dans notre spectre de KSO_3SCN pourrait être la S-S stretch alors que la raie à 350 cm^{-1} serait la S-S wag, bien qu'elle apparaisse unique.

En conclusion, nous pouvons dire comme nous l'avions prévu dans (6f) qu'une étude en spectroscopie infrarouge était insuffisante pour obtenir une idée exacte de la structure de KSO_3Br ; en effet, il nous aurait fallu calculer les fréquences dues à S-Cl à partir des raies de combinaisons données par (68b). Or, nous avons vérifié (69e) que les attributions proposées pour ces raies étaient souvent erronées, conséquence d'erreurs d'attribution pour les fréquences fondamentales de (62e). Le spectre Raman a permis de compléter efficacement les données de la spectroscopie infrarouge. L'impossibilité de fondre le bromesulfate pour réaliser une polarisation afin de définir l'espèce des différentes fondamentales ne permettait pas une indexation complète de son spectre ; une étude spectroscopique parallèle sur les chloresulfates (69d) a apporté les éléments nécessaires par comparaison.

CHAPITRE IV

ESSAIS DE PRÉPARATION DE BROMESULFATES DE NITRYLE - INTERPRÉTATION DES ÉCHECS A PARTIR DE LA RÉACTION $\text{NO}_2\text{Cl} \cdot \text{SO}_3$

I. - INTRODUCTION . -

Les réactions du bromesulfate avec N_2O_4 , N_2O_5 ou HNO_3 peuvent s'interpréter en admettant la formation transitoire de NO_2Br .

Malgré des données bibliographiques très minces et peu encourageantes, nous espérons cependant trouver une réaction de formation qui nous permette de l'isoler et d'accéder ensuite, par synthèse directe, à des composés du type $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{Br}$ ou au moins $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Br}$. Ceux-ci s'inscrivaient dans le cadre général de nos recherches sur ASO_3Br et $\text{AS}_2\text{O}_6\text{Br}$ et ne pouvaient manquer d'être très réactifs.

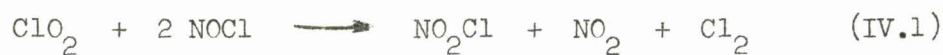
Ces tentatives ayant pour le moment échoué, nous avons reporté notre attention sur une réaction de synthèse plus facile à réaliser, celle de NO_2Cl sur SO_3 . Son étude critique nous a montré que si NO_2Cl est relativement stable, il est impossible d'atteindre $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{Cl}$ et que même $\text{NO}_2(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$, pourtant isolable, est détruit par un excès de NO_2Cl qui, se comporte dans ce cas, comme si la polarité était $\text{NO}_2^- \text{Cl}^+$. Ce résultat entièrement original explique les déconvenues des auteurs qui ont préparé $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$. Par extension, il permet de comprendre pourquoi dans la préparation classique de NO_2Cl , on obtient toujours du chlore. Enfin il semble montrer que $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Br}$ n'est pas susceptible d'existence.

Cette courte introduction doit justifier la structure particulière de ce chapitre qui mentionne, mais sans insister, en raison de l'échec de nos tentatives, les nombreux essais faits pour isoler NO_2Br , puis l'étude de réaction entre NO_2Cl et SO_3 et son interprétation que nous avons été des premiers à formuler.

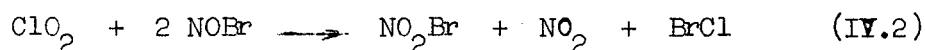
II. - ESSAIS DE PREPARATION DE NO_2Br . -

A.) Données bibliographiques . -

Les données bibliographiques sur la synthèse de NO_2Br sont à peu près inexistantes, ce qui montre l'exceptionnelle difficulté du sujet. En effet, si l'on met à part les travaux anciens qui n'offrent aucune garantie (1871 a) (1871 b), puis le mémoire de Zuskine, auquel, on ne peut accorder aucun crédit (25a), il reste un seul travail se rapportant directement à la question. En effet, M. Martin et Collaborateurs (65a) ont essayé d'appliquer à la préparation de NO_2Br , le schéma qui avait donné satisfaction pour NO_2Cl ; savoir :



transposé suivant :



En fait, ces auteurs pensent pouvoir conclure à la présence de NO_2Br , à l'aide de mesures de pression intervenant sur un mélange d'au moins 5 constituants, tout en admettant que NO_2Br est instable à la température ambiante.

Olah et Kuhn (61a), étudiant plus spécialement des réactions de nitrations organiques, ont tenté d'obtenir NO_2Br par une réaction d'échange d'halogène entre NO_2Cl et KBr dans SO_2 liquide, mais n'ont réussi à isoler que ses produits de décomposition. Cependant, ils constatent un renforcement du pouvoir nitrant qu'ils attribuent à la présence de NO_2Br .

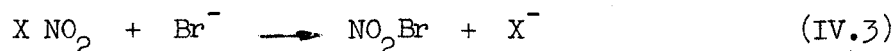
On voit donc que si l'on a pu soupçonner la formation de bromure de nitryle, aucun auteur n'a jamais pu l'isoler, ni en définir les caractères. Pour essayer d'atteindre le bromesulfate de nitryle, nous avons été conduits à tenter la synthèse de NO_2Br .

En admettant que le bromure de nitryle puisse être considéré comme $\text{NO}_2^+ \text{Br}^-$, on pouvait espérer l'atteindre à partir de l'azote au degré d'oxydation +5 et du brome au degré -1. C'est cette méthode, vue sous ses différents aspects, que nous avons utilisée.

B.) Partie Expérimentale . -

R é a c t i o n s d e s b r o m u r e s s u r u n s e l d e
n i t r y l e :

Toutes ces réactions sont basées sur le schéma théorique suivant :



Les sels de nitryle utilisés sont soit le nitrate c'est-à-dire N_2O_5 , soit le chlorure. Le brome est introduit sous forme de HBr, K ou NH_4Br , IBr, NOBr, $SOBr_2$ avec ou plus souvent sans solvant pour polluer le moins possible le milieu réactionnel. On fait agir les deux réactifs à température aussi basse que possible. Après avoir éliminé le réactif en excès, on élève lentement la température et on distille isothermiquement la phase la plus volatile, sous pression réduite. Celle-ci est refractionnée en deux à une température légèrement inférieure.

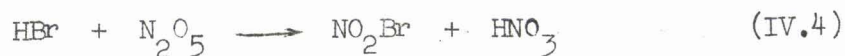
En règle générale, on observe une réaction à basse température, sauf pour le couple N_2O_5 et IBr qui ne réagit qu'à 0° .

Une caractéristique commune de tous ces essais, c'est la formation de N_2O_4 (facile à identifier par absorption I.R.) et de brome. Le taux du brome est fluctuant suivant la température de distillation. La formation de N_2O_4 peut s'expliquer par la décomposition de NO_2Br . Le taux fluctuant de brome indiquerait précisément une très grande instabilité, même aux basses températures.

Parmi les nombreux essais, il conviendrait d'en retenir cependant deux, qui peuvent laisser supposer que nous avons réussi à former des quantités non négligeables de NO_2Br . L'un concerne HBr, l'autre NOBr.

1. - Action de N_2O_5 sur HBr . -

Cette réaction est inspirée de la préparation de NO_2Cl suivant $HCl + N_2O_5$ (61c). Transposée, elle s'écrit :



L'anhydride nitrique est préparé par la méthode Hackspill-Besson (49a), qui fournit un produit quelque peu souillé de dioxyde d'azote, mais

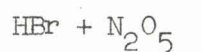
que l'on peut rectifier facilement par ozonolyse. Quant au bromure d'hydrogène, les préparations proposées dans la littérature apparaissent soit difficiles à mettre en oeuvre, comme la synthèse directe, soit faciles, comme l'action du brome sur le naphthalène, mais donnant un composé qui peut être souillé de brome. Il nous a semblé nécessaire de mettre au point une nouvelle préparation qui réunirait les conditions de facilité d'emploi et de pureté de produit : pour cela nous avons songé à utiliser la réaction de l'acide phosphorique sur un bromure (27a).

Elle présente l'avantage de se produire à température peu élevée, puisqu'un chauffage léger suffit pour provoquer un dégagement de bromure d'hydrogène. Evidemment, il faut utiliser l'acide phosphorique rectifié par P_2O_5 , c'est-à-dire le mélange complexe d'acides phosphorique, méta et polyphosphorique pour éviter que le HBr produit ne se dissolve dans le milieu. Le bromure de sodium hydraté, préalablement maintenu au four à 400° pendant 48 heures pour éliminer les deux molécules d'eau, est introduit dans l'acide phosphorique qui a été refroidi après l'opération de rectification. Le bromure d'hydrogène dégagé par chauffage du mélange traverse deux colonnes à phosphore rouge humide pour éliminer le brome qui aurait pu être entraîné, puis deux colonnes desséchantes à P_2O_5 ou mieux au bromure de calcium anhydre; ensuite, le gaz parcourt un piège refroidi à -64° pour éliminer les impuretés qui auraient pu être entraînées et enfin, il est recueilli dans un piège à -85° protégé de l'humidité atmosphérique par une colonne à P_2O_5 . Le composé obtenu, sous forme liquide à cette température, est incolore et limpide ; le spectre I.R. est conforme à celui qui est décrit dans la littérature et présente exclusivement les fréquences correspondant à HBr. Le dosage de l'acidité et du bromure permet d'obtenir un rapport H^+/Br^- très voisin de 1 ; on ne décèle pas de traces de l'ion PO_4^{3-} .

Nous réalisons le contact entre l'anhydride nitrique et le bromure d'hydrogène dans un réacteur maintenu à basse température ; une quantité déterminée de N_2O_5 entraînée par un gaz vecteur inerte y est condensée à -20° ; un volume correspondant de HBr liquide est ensuite transféré dans ce réacteur par condensation à la température de l'air liquide. Aucun phénomène ne se produit alors et le réacteur est réchauffé jusqu'au début de la liquéfaction de HBr (-85°) ; dès qu'un début de liquéfaction se produit, on observe un rougissement brutal du mélange. Pour tous les couples, c'est la température la plus basse à laquelle nous ayons observé une réaction. L'ensemble est maintenu à -80° pendant plusieurs heures. Après ce laps de temps, on essaie de séparer les constituants par extraction sous pression réduite (20 mm) . On commence par éliminer à -50° le bromure d'hydrogène qui n'a pas réagi, puis on élève progressivement la température, pour obtenir des fractions en quantités appréciables et dont on peut réaliser un dosage. Il faut laisser réchauffer jusqu'à -25° . On fait une première séparation aux différentes températures indiquées sous 20 mm.

Chacune des fractions obtenus est séparée en deux par une nouvelle distillation. On obtient alors les résultats suivants :

- . Tableau XVII . -



Température	$- 22^\circ$		$- 16^\circ$		$- 9^\circ$		$- 8^\circ$
	1ère frac.	2° frac.	1ère frac.	2° Frac.	1ère Frac.	2° Frac.	
Azote	4,25	3,95	15,91	1,98	4,6	13,25	22,4
Brome total	3,3	4,6	17,2	0	traces	10	14,9

Finalement il reste dans le réacteur un résidu liquide incolore, acide, contenant seulement de l'azote V à l'exclusion de brome ; il s'agit d'acide nitrique.

Le fait que dans le bilan total il y a défaut de brome peut se justifier. En effet, une partie du brome est extraite sous forme de HBr. Il est assez remarquable que les fractions éliminées globalement à -22° et -16° correspondent à peu près à un rapport $\text{Br/N} = 1$.

Par ailleurs, le fait que la deuxième fraction à -16° et la première à -9° sont exemptes de brome, semble montrer qu'à partir de -9° (2ème fraction) on extrait du brome sous une forme ayant une tension de vapeur nettement plus faible que celle extraite à des températures plus basses. Ceci pourrait être un indice en faveur d'un composé défini, en tout état de cause très fragile. Il est normal dans ces conditions que le spectre I.R. réalisé à température ordinaire ne révèle que les raies de NO_2 .

En augmentant le temps d'extraction il nous est arrivé de pouvoir séparer des têtes de distillation à -30° , qui correspondent aussi à des rapports $\text{Br/N} \neq 1$.

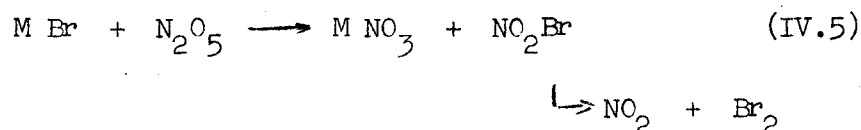
La formation d'acide nitrique est bien en accord avec le schéma (IV.4). Elle ne peut cependant à elle seule être retenue comme argument en faveur de (IV.4) car on peut aussi invoquer une oxydo-réduction classique conduisant à la formation de brome, d'eau et de dioxyde d'azote, donc aussi d'acide nitrique.

2. - Action de N_2O_5 sur un bromure . -

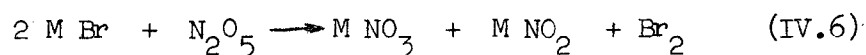
En évitant HBr on rend impossible la formation de H_2O et les dismutations qui peuvent en résulter. On facilite aussi la séparation des phases puisqu'on n'obtient pas HNO_3 .

L'utilisation d'un bromure métallique devrait en principe permettre de distinguer une réaction d'oxydo-réduction classique de la formation de NO_2Br

puisque dans le deuxième cas, on aurait :



et dans le premier :

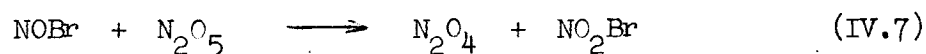


L'absence de nitrite permettrait alors d'éliminer (IV.6).

Les essais avec le bromure de sodium ont montré que la réaction se faisait à température trop élevée pour espérer isoler NO_2Br . Il en est de même avec le bromure d'iode. Nous avons alors porté notre choix sur le bromure de nitrosyle.

Dans ce cas, la réaction entre NOBr liquide et N_2O_5 solide débute vers -45° . La présence de nitrate - dans ce cas N_2O_5 - n'est pas décelable. On peut admettre cependant que N_2O_4 serait oxydé par le brome.

Mais une extraction d'une première fraction à -40° pendant une journée donne un rapport $\text{Br/N} = 1/3$, en faveur d'une réaction :



dans la mesure où les tensions de vapeur de N_2O_4 et NO_2Br sont sensiblement égales.

3. - Action de N_2O_5 sur un bromure en solution dans SO_2 . -

Nous avons aussi repris les essais avec un bromure métallique, mais en solution pour abaisser la température de réaction. Un solvant qui convient bien est SO_2 , puisqu'il réagit très lentement avec les sels de nitryle, surtout à basse température : ainsi un mélange SO_2 liq. + N_2O_5 maintenu à température ambiante en tube scellé donne lentement un précipité de $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ en accord

avec Berl (10 a). La réaction peut être considérée comme quantitative après 8 jours. Le même essai à -10° , ne montre l'apparition de quelques cristaux qu'après une semaine de contact. Il en est de même pour $\text{NO}_2\text{Cl} + \text{SO}_2$ (55a).

En choisissant le solvant SO_2 on détermine du même coup le bromure le plus indiqué, celui du potassium.

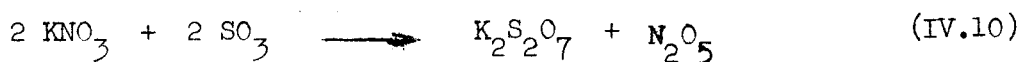
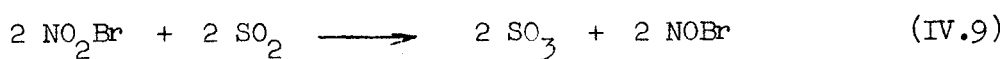
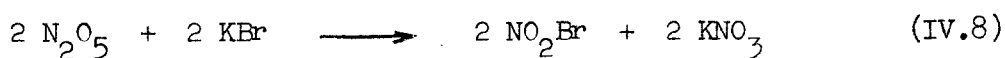
L'essai est fait à -50° . On ajoute une solution de N_2O_5 dans SO_2 à une solution de KBr agitée. Les deux réactifs sont thermostatés et l'addition est lente pour éviter des échauffements locaux.

Dès la première addition on observe un trouble et un noircissement progressif de la suspension. Après une heure de manipulation, on filtre et on recueille précipité et filtrat. Le dosage du solide - blanc et pulvérulent - correspond à mieux que 2 % à $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Son spectre est rigoureusement superposable à celui de la variété basse température du disulfate de potassium (68d). Le filtrat contient NOBr .

Dans cet essai, SO_2 est donc oxydé très rapidement. Force nous est donc d'admettre la formation d'une espèce plus oxydante que les sels de nitryle connus.

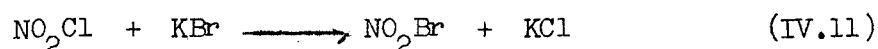
On peut considérer que cette espèce est le bromure de nitryle.

On aurait les étapes suivantes :



Nos observations rejoignent celles de Kuhn et Olah qui réalisent des nitrations organiques à partir de mélanges de solutions de KBr et NO_2Cl dans SO_2 (61a) et attribuent la nitration à NO_2Br . Cependant la rédaction de leur mémoire ne permet pas de se faire une idée exacte du mode opératoire. En effet, ils

semblent supposer la réaction théorique :

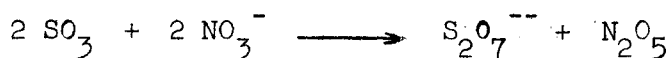


et ils disent que dans la réaction d'échange d'halogène entre le chlorure de nitryle et KBr, ils obtiennent "45 % de réaction d'échange basé sur l'analyse du potassium utilisé". Cela semble signifier qu'il y a précipitation d'un sel de potassium évalué en chlorure d'après le dosage de K^+ . Or nous avons fait cette réaction au début de notre travail sans nous intéresser particulièrement au résidu, mais en y dosant pourtant le sulfate. Il ne fait aucun doute qu'il contient des quantités importantes de S^{6+} .

Il semble donc bien que si nous n'avons pas isolé NO_2Br , nous ayons mis en évidence sa formation transitoire.

On peut se demander pourquoi le bromure de nitryle se comporte comme un oxydant assez énergique pour passer de SO_2 à $\text{S}_2\text{O}_7^{--}$. Si on le conçoit comme $\text{NO}_2^+ + \text{Br}^-$, ses propriétés chimiques ne devraient pas être bien distinctes de celles des autres halogénures de nitryle. Mais si l'on admet qu'il s'agit d'une polarisation $\text{NO}_2^- \text{Br}^+$ ou mieux $\text{NO}^+ \text{BrO}^-$, la réaction d'oxydation serait due à la présence d'un hypohalogénité dont les propriétés oxydantes sont bien connues en solution aqueuse, mais pour lequel on n'a guère de renseignement en milieux non aqueux.

L'interprétation de la formation du disulfate est alors très aisée et différencie le bromure de nitryle du chlorure et surtout du fluorure :



En vue de mieux cerner le problème des bromesulfates dans le cadre plus général des halogènesulfates, il nous a paru intéressant d'étudier plus en détail la réaction de NO_2Cl sur SO_3 bien que, en apparence, la question soit plus ou moins résolue.

III. - REACTIONS ENTRE SO_3 ET NO_2Cl . -
.....

A. - Données bibliographiques . -

En reprenant les travaux de Batey et Sisler (52a), puis de Weinreich (63b) et en suivant les recherches de Vandorpe (66c) et de De Jaeger (67g), nous nous sommes aperçus que dans le chloredisulfate de nitryle obtenu, le chlore était toujours en défaut, sauf pour (66c), ceci d'autant plus que NO_2Cl était en excès. Nous avons montré que le défaut de chlore était dû à une réaction parasite de NO_2Cl sur $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$. Cette réaction parasite implique une polarité $\text{NO}_2^- \text{Cl}^+$. Cette conclusion générale a été mentionnée dès 1966 (66d). Il y a été fait allusion dans (66c) et dans (67g). La relation avec NO_2Br est évidente et nous y reviendrons : en effet, si NO_2Cl peut réagir comme $\text{NO}_2^- \text{Cl}^+$, cette tendance doit être accentuée avec le brome, élément moins négatif que le chlore. Dans ces conditions, il semble peu probable que l'on puisse aboutir à un bromesulfate ou bromedisulfate de nitryle.

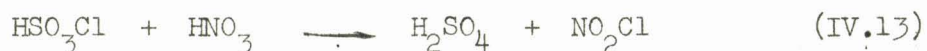
B) . - Partie Expérimentale . -

Vandorpe (66c), du fait même de la technique utilisée, s'est placé empiriquement dans les bonnes conditions pour obtenir $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$. La comparaison avec les résultats de Batey et Sisler, et Weinreich, jointe à une certaine habitude de NO_2Cl , nous a amenés à choisir délibérément des milieux où NO_2Cl était en excès et des solvants de constante diélectrique suffisamment

élevée pour favoriser une dissociation du chlorure de nitryle.

1) . Préparation de NO_2Cl :

Le chlorure de nitryle a été préparé suivant la réaction :



dont la mise au point a été réalisée par Ville (55b) à partir de publications antérieures.

L'acide chloresulfurique utilisé est la qualité R.P. fournie par Carlo-Erba , l'acide nitrique fumant pour analyses est rectifié par un oléum à 20 % en quantité calculée. Cette rectification permet en même temps une dilution par l'acide sulfurique et une réaction moins violente. La réaction de préparation se déroule à 0° sous agitation magnétique et le gaz obtenu est débarrassé des traces d'acide nitrique par piégeage à -14° ; malgré une production réalisée en milieu très déshydratant, on sèche cependant NO_2Cl par passage dans H_2SO_4 concentré et on le condense à -78°. Pour éliminer les traces de NOCl , on rectifie par N_2O_5 , puis distille à -60° sous pression de 20 mm de mercure.

Une telle méthode de préparation conduit à un produit pouvant contenir des traces de chlore allant jusqu' à 2 ou 3 % comme nous l'avons montré dans (66a), ce qui peut fausser les dosages des gaz obtenus lors d'une réaction de NO_2Cl avec SO_3 , sans perturber cependant le déroulement de cette réaction. Il nous a donc semblé intéressant de contrôler nos résultats en employant un chlorure de nitryle produit par la réaction du chlorure d'hydrogène avec N_2O_5 , à basse température. NO_2Cl ainsi préparé est exempt de chlore, pourvu que la quantité de HCl utilisé présente un défaut par rapport à la stoechiométrie.

2). - R é a c t i o n s . -

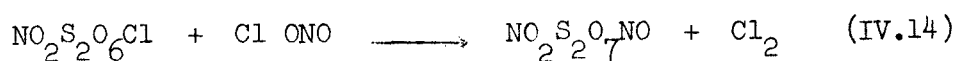
a) Excès de NO₂Cl :

α) Données expérimentales :

NO₂Cl est dissous dans NO₂CH₃ et maintenu à une température de l'ordre de -30° sur une plaque frittée (appareillage décrit au chapitre I, fig. 1). Une solution de SO₃ dans le même solvant et à la même température est introduite lentement et l'ensemble est brassé magnétiquement : il se produit un trouble, puis une précipitation intervient. La quantité de SO₃ ajoutée est inférieure à la stoechiométrie, afin que la réaction se produise dans un gros excès de NO₂Cl. A la fin, la suspension est filtrée et il subsiste un solide sur la plaque frittée, que l'on débarasse du reste de solvant par extraction sous pression réduite pendant quelques minutes. Finalement, on recueille un solide blanc qui ne contient plus l'élément chlore. Sur un spectre I.R. réalisé en suspension dans le nujol entre deux fenêtres en AgCl, on observe une raie à 2280 cm⁻¹ que l'on peut attribuer à NO⁺ et une autre à 2370 cm⁻¹ que nous attribuons à la ν_{as} de NC₂⁺ ; l'autre fréquence de NO₂⁺ ν_s , visible en I.R., devrait se situer vers 1400 cm⁻¹, mais il nous est impossible de la distinguer dans la zone d'absorption due au nujol. Le reste du spectre présente de grandes analogies avec celui du groupement S₂O₇²⁻ (61c), (62c) ; néanmoins, nous ne pouvons éliminer l'hypothèse de la présence supplémentaire d'un polysulfate en faible quantité dont le spectre I.R. doit être d'ailleurs peu différent de celui de S₂O₇²⁻.

Ainsi, la réaction de SO₃ avec NO₂Cl réalisée dans ces conditions n'aboutit pas au chlôredisulfate de nitryle ; il y a donc lieu d'admettre que la réaction habituelle de synthèse est suivie d'une autre qui ne se produit que partiellement lorsque les deux réactifs liquides sont mélangés directement et sans l'intervention d'un solvant dissociant : cette deuxième réaction est

à notre avis :



Le dosage du résidu solide donne les résultats suivants pour deux essais pris au hasard :

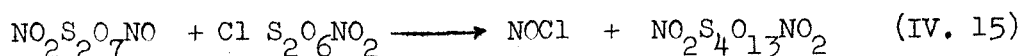
- . Tableau XVIII . -

$\text{NO}_2\text{Cl} + \text{SO}_3$ dans NO_2CH_3
excès

Masse (g)	$\text{S}^{6+} \times 10^3$	N total $\times 10^3$	$\text{H}^+ \times 10^3$	
			trouvé	calculé
1,000	8,82	6,27	23,8	23,9
1,000	8,95	5,80	23,6	23,7

(B) Discussion :

Il apparaît dans ce tableau, que les rapports S/N ne sont pas égaux à 1, comme l'exigerait la formation de $\text{NOS}_2\text{O}_7\text{NO}_2$ seul, par la réaction (IV.14). D'autre part, le disulfate mixte de nitryle et nitrosyle n'a jamais été obtenu d'une façon sûre (1864) et semble en tous cas ne pas jouir d'une grande stabilité ; on peut estimer qu'une autre réaction est susceptible de se produire entre ce disulfate mixte et le chloredisulfate de nitryle avec élimination de chlorure de nitrosyle :



Cependant, si le chlore dégagé par la réaction (IV.14) peut être mis en évidence avec certitude par spectroscopie Raman, il n'en est pas de même pour le chlorure de nitrosyle que nous supposons formé dans (IV.15), car nous sommes en présence d'un gros excès de NO_2Cl et la quantité de NOCl obtenue devrait être faible.

D'une telle hypothèse, on peut déduire que le solide soumis à l'analyse doit contenir une proportion d'azote III inférieure à la moitié de l'azote total obtenu par la méthode de Dewarda.

Pour déterminer l'azote nitreux, nous avons mis au point une méthode différente de la méthode habituelle (hydrolyse des produits dans la soude concentrée, puis dosage par le sel cérique titré) puisque cette méthode nécessite une grande quantité d'acide sulfurique pour neutraliser la soude et donne un échauffement important capable de détruire une partie de cet azote nitreux. Nous avons préféré dissoudre directement le solide dans la solution cérique de titre connu. Cette solution fortement acidifiée est maintenue à 0° (nous utilisons 25 cm³ de sel cérique N/10 dans 30 cm³ d'acide sulfurique concentré) ; le creuset contenant 100 à 200 mg de produit, est introduit rapidement dans le mélange froid. On rebouche hermétiquement. L'hydrolyse est rapide et il ne se forme pas de NO₂ ; ensuite, l'excès de sel cérique est dosé par le sel ferreux titré. Des essais réalisés avec un disulfate de nitrosyle pur ont donné un résultat reproductible à 3 % près, ce qui est nettement meilleur que la précision de 10 à 15 % obtenue avec la méthode d'hydrolyse en milieu basique.

Ce dosage appliqué au produit de la réaction de SO₃ avec NO₂Cl en excès dans le nitrométhane nous donne par exemple, pour 1 g :

N total : 6,27 5,80

N nitreux: 2,24 1,32

ce qui tend à confirmer l'hypothèse que nous avons formulée plus haut, tout en justifiant la non reproductibilité de la valeur des rapports S/N total ; en effet, s'il se forme deux composés, l'un d'eux est plus soluble dans le nitrométhane que l'autre, probablement le disulfate mixte d'après ces résultats

et comme les quantités de solvant et de réactifs utilisés sont différentes d'une expérience à l'autre, on ne peut jamais observer les mêmes valeurs pour le soufre VI et l'azote total dans 1 g de produit soumis à l'analyse.

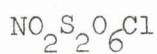
Néanmoins, nous avons voulu pousser plus loin nos vérifications : Si (IV.15) n'a pu être vérifiée, puisque le disulfate mixte de nitryle et nitrosyle n'a pu être obtenu pur pour l'instant, il nous a par contre été possible de vérifier (IV.14) en mettant au point une meilleure préparation du chloredisulfate de nitryle.

D'après nos observations il faut, pour préparer $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$, éviter de se trouver en excès de chlorure de nitryle et d'utiliser un solvant dissociant. On peut dans ce cas arriver à empêcher la réaction (IV.14). C'est pourquoi, nous avons repris la méthode utilisée par Weinreich, c'est-à-dire l'action d'une solution de SO_3 dans SO_2 sur une solution de NO_2Cl dans le même solvant à la température de -30° environ, mais en inversant l'ordre d'introduction des réactifs.

b) Défaut de NO_2Cl - Préparation de $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$ pur . -

La solution de NO_2Cl refroidie est ajoutée lentement à la solution de SO_3 vigoureusement agitée à -25° : il se produit une précipitation qui permet d'aboutir à un chloredisulfate nettement plus pur que ceux proposés jusqu'alors. Le tableau (XIX) en témoigne :

- . Tableau XIX . -



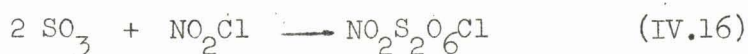
	Masse (g)	S ⁶⁺ x 10 ³	N _t x 10 ³	Cl ⁻ x 10 ³	H ⁺ x 10 ³
Théorique	1,000	8,28	4,14	4,14	24,84
Nos résultats	1,000	8,34	4,26	3,96	24,44
	1,000	8,4	4,24	3,98	24,46
Weinreich	1,000	8,4	3,88	3,71	-
Batey-Sisler	1,000	8,33	3,92	3,63	-

En prenant la moyenne des valeurs ci-dessus et en utilisant les hypothèses faites précédemment (formation accessoire de $\text{NOS}_{2,7}\text{O}_7\text{NO}_2$ et $(\text{NO}_2)_2\text{S}_4\text{O}_{13}$), le bilan pondéral est exact à $\pm 1\%$ près, avec une teneur en $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$ de 96 %.

Ce résultat est nettement meilleur que ceux de Weinreich (89,5 %) et de Batey et Sisler (87,6 %). Ces auteurs utilisent un excès de NO_2Cl .

L'indication de Weinreich suivant laquelle son produit contient des traces d'azote nitreux tend à confirmer la formation de $\text{NOS}_{2,7}\text{O}_7\text{NO}_2$. Mais l'interprétation complète des résultats antérieurs aux nôtres n'a pu être faite. Contrairement aux auteurs précédents qui trouvent un rapport S/N > 2 (compris entre 2,1 et 2,2), nous avons dans tous les cas une valeur correspondante un peu inférieure à 2. Or $(\text{NO}_2)_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ correspond à un rapport 2 et $\text{NOS}_{2,7}\text{O}_7\text{NO}_2$ à un rapport 1, ce qui justifie nos hypothèses.

En conclusion, la méthode préconisée permet d'isoler la réaction :



à 96 % au moins. Restait à prouver que l'attaque du chloredisulfate par NO_2Cl conduisait au même résultat que la réaction directe avec un excès de ce dernier, donc que le chloredisulfate était bien une étape intermédiaire.

c). - Réaction de $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$ avec NO_2Cl . -

$\text{NO}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{SO}_3$ est dissous dans le nitrométhane vers -25° . Cette solution est agitée et on y introduit lentement une solution de NO_2Cl à la même température. Un précipité apparaît. Après filtration et lavage, les résultats analytiques sont les suivants :

- . Tableau XX . -

$\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl} + \text{NO}_2\text{Cl}$ dans CH_3NO_2

Masse (g)	$\text{S}^{6+} \times 10^3$	$\text{N}_t \times 10^3$	$\text{N}^{3+} \times 10^3$	$\text{H}^+ \times 10^3$		Bilan
				trouvé	calculé	
1,000	8,67	5,93	1,66	23,12	23,27	0,989
1,000	8,68	5,45	-	22,95	22,81	-

Dans ce produit l'élément chlore fait totalement défaut. Son spectre I.R. montre qu'il est identique à celui obtenu par action directe de SO_3 sur NO_2Cl en excès dans CH_3NO_2 , et, dans la phase gaz, on caractérise Cl_2 par spectroscopie Raman.

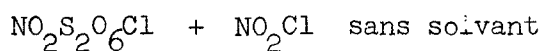
Comme dans le chloredisulfate le chlore est selon toute vraisemblance au degré d'oxydation -1, force nous est d'admettre que NO_2Cl réagit comme si le chlore se trouvait au degré +1 et il est permis de penser que le solvant favorise l'ionisation.

Si donc on travaille sans solvant, la réaction doit être plus lente ou ne plus se faire du tout.

En fait, c'est la première hypothèse qui se trouve vérifiée. Pour ce faire, on introduit le chloresulfate solide dans un réacteur à fond plat et on y condense NO_2Cl préalablement desséché en refroidissant le réacteur

à - 40° environ ; puis, quand NO₂Cl liquide est en excès, on laisse réchauffer jusqu'à ébullition de NO₂Cl en agitant magnétiquement. Au-dessus du réacteur, un réfrigérant à -70° permet le reflux des gaz. La réaction, qui est instantanée dans le nitrométhane, dure ici plusieurs jours pour parvenir à son terme. A la fin on élimine NO₂Cl par évaporation. Le résultat final est le même qu'en présence de solvant. Mais comme il ne peut y avoir de dissolution, on peut récupérer tout le solide et évaluer l'importance de la réaction de condensation (IV.15) par dosage :

- . Tableaux XXI. -



Masse (g)	S ⁶⁺ x 10 ³	N _t x 10 ³	N ³⁺ x 10 ³	H ⁺ x 10 ³		Bilan
				trouvé	calculé	
1,000	8,44	6,38	2,92	23,58	23,26	0,985
1,000	9,12	7,22	-	23,45	23,46	0,987

On voit que le rapport S/N se rapproche de 1, ce qui tiendrait à prouver qu'en fait, la réaction de NO₂Cl avec NO₂Cl 2 SO₃ produit beaucoup plus de disulfate mixte que si l'on utilise le nitrométhane. Nous attribuons ce fait à une solubilité plus forte du disulfate, hypothèse que nous n'avons pu vérifier en raison de la nature même du solvant.

En conclusion, NO₂Cl comme d'autres chlorures (HCl, NaCl, KCl....) peut jouer le rôle de base de Lewis vis-à-vis de l'acide fort SO₃ conduisant ainsi à un chloredisulfate puisque le chloresulfate n'est pas stable. Le chloredisulfate, comme l'acide chloresulfurique (66a) et le chloresulfate de nitrosyle, induit une polarisation de NO₂Cl suivant NO₂^{δ-} Cl^{δ+}. En présence d'un excès de ce réactif, on observe une élimination de chlore

et ONO^- se fixe sur 2SO_3 dans une deuxième réaction acide-base qui conduit à $\text{S}_2\text{O}_7\text{NO}^-$. Enfin, $\text{S}_2\text{O}_7\text{NO}^-$ réagissant avec $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$ conduit au tétrasulfate avec élimination de NOCl .

La polarisation suivant $\text{X}^+ \text{NO}_2^-$ doit être encore accentuée dans le cas de NO_2Br , le brome étant moins négatif que le chlore. Il est vraisemblable dans ce cas, que la première étape - formation de l'halogènedisulfate - difficile pour le chloredisulfate, devient impossible dans le cas du bromedisulfate, (IV.14) prenant immédiatement le pas sur (IV.16).

Ceci suggère aussi une autre voie pour aboutir à NO_2Br , celle qui consiste à partir de N^{+3} et de Br^+ .

V. - TENTATIVE D'OBTENTION DE NO_2Br PAR NO_2^- ET Br^+ . -
.....

Les composés pouvant fournir Br^+ sont peu nombreux et le plus accessible semble bien être le chlorure de brome qui s'obtient à basse température (-78°) à partir d'une solution de chlore et de brome dans le fréon C.F.12, en quantités équivalentes, comme l'indique Schmeisser (61.e) ; après évaporation du fréon par extraction à -100° , on obtient le dépôt de BrCl de couleur orangée. Comme donneurs de NO_2^- nous avons tout d'abord songé à NO_2Cl , mais si on met BrCl en contact avec NO_2Cl , on ne décèle pas de réaction notable. Un autre donneur de NO_2^- utilisable était l'anhydride nitreux.

Nous avons en collaboration avec Tournel et Migeon*, réalisé à basse température la réaction entre N_2O_3 et BrCl ; elle conduit à la formation de chlorure de nitrosyle caractérisé dans le spectre Raman du mélange ; on y caractérise aussi le dioxyde d'azote, du brome, du chlorure de brome en excès et semble-t-il du chlore.

* recherches inédites.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Si les fluorsulfates ont été relativement bien étudiés depuis une vingtaine d'années, si par ailleurs quelques travaux ont été entrepris sur les chloresulfates, on ne connaissait rien sur les bromesulfates, avant ce travail. Par ailleurs, à part une courte mention de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{SCN}$ en 1960, il n'a jamais été question de thiocyanesulfates.

Nous nous sommes attachés à isoler, par une réaction commode et originale, le bromesulfate de potassium, le thiocyanesulfate de potassium et le thiocyanesulfate d'ammonium.

Il a été possible d'atteindre ce résultat en opérant à basse température dans SO_2 liquide, ce qui permet d'éviter totalement l'oxydation de Br^- ou de SCN^- et le schéma général peut s'écrire :



Ces nouvelles substances comblaient une lacune dans la série des halogènesulfates ou seuls manquent désormais les iodesulfates.

L'étude de la décomposition thermique du bromesulfate montre que le mécanisme de cette décomposition est tout à fait analogue à celui de la thermolyse des chloresulfates. La transposition des schémas de Hixson et Tenney est parfaitement compatible avec nos résultats expérimentaux, qui montrent par ailleurs que la stabilité thermique est fortement affectée par des traces d'humidité.

Le choix des principaux réactifs, utilisés pour tester la réactivité des brome et thiocyanesulfates, a porté essentiellement sur des complexes oxydes donneurs de O^{2-} et aussi sur des accepteurs.

Ce choix a été guidé par les nombreux essais faits avec les mêmes réactifs et SO_3Cl^- , soit par nous-même, soit par d'autres chercheurs de l'équipe.

Ces essais ont montré que le double caractère fondamental des chloresulfates : accepteurs de O^{2-} suivant :



et donneurs de O^{2-} suivant :



était accentué, de sorte que les réactions correspondantes, qualitativement les mêmes, se font à température plus basse.

La première a lieu avec des complexes oxydes, même assez stables, dont SO_4^{--} , ce qui a pour effet de conduire, lorsque le sulfate est peu stable, au disulfate. Elle peut se généraliser suivant :



où A est un réactif nucléophile.

Avec les accepteurs forts, SO_3 ou PBr_5 , l'accepteur se transforme en complexe oxyde plus stable, SO_4^{--} ou $POBr_3$, alors que SO_3Br^- se transforme en SO_2Br^+ .

Dans le premier cas, SO_3 se condense sur SO_4^{--} avec formation de trisulfate stable et insoluble dans SO_2 . Ce résultat final avait déjà été obtenu en 1940, à partir de $\text{SO}_3 + \text{KBr}$. Mais les auteurs n'avaient pu mettre en évidence alors la formation transitoire de SO_3Br^- .

Le brome sulfate et les thiocyanesulfates ayant des réactions analogues à celles des chloresulfates ont aussi des structures analogues. La comparaison entre KSO_3Br , KSO_3Cl et KSO_3F de symétrie C_{3v} montre que les fréquences correspondant aux vibrations du groupement SO_3 sont voisines dans les trois cas, avec un léger décalage vers les basses fréquences si la masse de l'halogène augmente.

Dans ce cas, les fréquences fondamentales de la liaison S X diminuent fortement passant de 780 cm^{-1} pour S F à 378 cm^{-1} pour S Br. Les spectres I.R. et Raman de KSO_3SCN , très voisins de ceux de KSO_3Br , montrent une analogie de structure.

Une bromesulfate particulièrement intéressant en raison de sa réactivité qu'on pouvait prévoir très élevée, est celui de nitryle, dans la mesure où il est susceptible d'existence. La synthèse passant par NO_2Br , nous avons fait de nombreux essais pour préparer le bromure de nitryle.

Si certains de ces essais révèlent sa formation transitoire, il nous a par contre été impossible de l'isoler à ce jour, pas plus d'ailleurs que nos rares prédécesseurs. Nous avons alors essayé d'en expliquer les raisons en étudiant la réaction de NO_2Cl sur SO_3 .

Si celle-ci conduit bien dans un premier temps à $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$, NO_2Cl réagit sur ce dernier avec élimination de chlore et formation d'un disulfate de nitrosyle et de nitryle, comme si NO_2Cl avait dans ce cas la polarité $\text{NO}_2^- \text{Cl}^+$. Cette réaction explique, pour la première fois, pourquoi toutes les préparations connues de chloredisulfate conduisent à un défaut de chlore.

Il s'agit d'une réaction de type général:



qui justifie aussi l'excès de chlore obtenu dans la préparation classique de NO_2Cl .

Par ailleurs, elle permet de penser que la polarisation $\text{NO}_2^{-\delta} \text{X}^{+\delta}$ est certainement accentuée dans NO_2Br , puisque Br est moins électronégatif que Cl.

Il semble donc que $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{Br}$ ou $\text{NO}_2(\text{SO}_3)_n\text{Br}$ ne soit pas susceptible d'existence et que la préparation de NO_2Br doit partir de NO_2^- et Br^+ .

BIBLIOGRAPHIE

1864 :

- a) WEBER .
Pogg. Ann. 123, 1864, p. 339.

1871 :

- a) HASENBACH.
J.prakt.Chem. 4 (2), 1871, p.12.
- b) HEINTZE
J.prakt.Chem. 4 (2) , 1871, p.59.

1909 :

- a) DUFOIT
J.chim.physique. 7, 1909, p.189.

1910 :

- a) HEHL
Z.anorg.allg.Chem. 23, 1910, p.2253.

1924 :

- a) FRANKLIN
J.Am.Chem.Soc. 46, 1924, p.2319.

1925 :

- a) ZUSKINE
Bull.Soc.Chim.F. 37, 1925, p.187.

- 1927 :
a) WOLFENDEN, JACKSON, HARTLEY
J.phys.Chem. 31, 1927, p.855.
- 1933
a) BAUMGARTEN, THULO.
Chem.Ber. 71 (12), 1938, p.2596.
- 1939 :
a) JANDER, MESECH
Z.physik.Chem. (A). 183, 1939, p.121.
- 1940 :
a) FIORETTI, CROATTO.
Gazz.Acad.Ital. 70, 1940, p.850.
- 1941 :
a) HIXSON, TENNEY.
Ind.engg.Chem. 33, 1941, p.1477.
b) TRAMER
Comptes Rendus 253, 1941, p.1780.
- 1942 :
a) BIRCHENVACK
Chem.Zeit. 66, 1942, p.500.
- 1944 :
a) CHRETIEN, LONGI
Bull.Soc.Chim. 1944, p.104.
- 1949 :
a) HACKSPILL, BESSON
Bull.Soc.Chim.F. 1949. p.479.
- 1952 :
a) BATEY, SISLER
J.Am.Chem.Soc. 74, 1952, p.3408.
- 1955 :
a) SCHMEISSER
Angew.Chem. 67, 1955, p.493.
b) VILLE
Mém.Poudres, 37, 1955, p.343.

1957 :

- a) SIEBERT
Z.anorg.allg.Chem. 289, 1957, p.15.
- b) SHARP
J.Chem.Soc. 1957, p.3761.

1960 :

- a) SCHMIDT, TALSKY.
Chem.Ber. 93, 1960, p.719.
- b) SCHMIDT, TALSKY.
Z.anorg.allg.Chem. 303, 1960, p.210.
- c) NELSON, PUBLIN
J.Chem.Soc. 1960, p.604.

1961 :

- a) KUHN, OLAH
J.Am.Chem.Soc. 83, 1961, p.4564.
- b) DELWAULLE, BRIDOUX, NOEL.
V°Congrès de Spectroscopie Moléculaire .Amsterdam. Juin 1961.
- c) HEUBEL.
Comptes Rendus 252, 1961, p.3268.
- d) SIMON, WAGNER.
Z.anorg.allg.Chem . 311, 1961, p.102.
- e) SCHMEISSER, TAGLINGER
Chem.Ber. 94, 1961, p.1533.

1962 :

- a) HEUBEL, CANIS.
Comptes Rendus, 255, 1962, p.708.
- b) GILLESPIE, ROBINSON.
Can.J.Chem 40, 1962, p.644.
- c) WABRAGEN, IRISH, YOUNG.
J.Chem.Phys. 37, 1962, p.662.
- d) GILLESPIE, ROBINSON.
Can.J.Chem. 40. , 1962, p.675.

1963 :

- CANIS
Thèse Ingénieur-Docteur. Lille 1963.
- b) WEINREICH
Bull.Soc.Chim.F. 1963, p.2820.

1964 :

- a) AVINENS
Rev.chim.min. 1 , 1964, p.197.

1965 :

- a) MARTIN, SEIDEL, CNOTKA, HELLMAYR.
Z.anorg.allg.Chem. 331, 1965, p.333.

1966 :

- a) WARTEL, NOEL, HEUBEL.
Comptes Rendus 262, série C, 1966, p.921.
- b) NOEL, WARTEL, DE JAEGER, WANDORPE, HEUBEL.
Communication à l'Assemblée Annuelle de la Société Chimique de France
Mulhouse . Mai 1966.
- c) VANDORPE
Thèse Doctorat , Lille novembre 1966.
- d) WARTEL, NOEL, HEUBEL
Communication à la Section de Lille de la Société Chimique de France
Avril 1966.

1967 :

- a) NOEL, WARTEL, HEUBEL
Comptes Rendus 264, série C, 1967, p.446.
- b) NOEL, WARTEL,
Comptes Rendus 265, série C, 1967, p.1038.
- c) WARTEL, NOEL, HEUBEL
Rev.Chim.miné. 4, 1967, p.181.
- d) DE JAEGER, VANDORPE, HEUBEL
Rev.Chim.miné. 4, 1967, p.195.
- e) STEGER, CIUREA
Z.anorg.allg.Chem. 350, 1967, p.225.
- f) AUGER, WARTEL, NOEL, HEUBEL
Comptes Rendus, 265, série C, 1967, p.997.
- g) DE JAEGER
Thèse 3° Cycle, Lille Octobre 1967.

1968 :

- a) NOEL, DELESALLE, HEUBEL
Comptes Rendus 267, série C, 1968, p.398.
- b) HEUBEL, WARTEL
Bull.Soc.Chim.F. 11, 1968, p.4357.

- c) PUSKARIC, HEUBEL
Comptes Rendus série C, 1968, p.965.
- d) LEGRAND, WARTEL, HEUBEL
Rev.Chim.min. 5, 1968, p.1155.
- e) CIRUNA, ROBINSON
Can.J.Chem. 46, 1968, p.1715.

1969 :

- a) RIESEL
Z.Chem. 9 (4), 1969, p.129.
- b) DE MAUDUIT, WEINREICH
Comptes Rendus 268, série C, 1969, p.1296.
- c) PUSKARIC
Thèse 3^o Cycle, Lille 1969.
- d) NOEL, PALAVIT, FISCHER
Comptes Rendus 268, série C, 1969, p.1044.
- e) AUGER, PUSKARIC, LEGRAND, WALLART, NOEL, (à paraître).
- f) NOEL, LEGRAND
Comptes Rendus 268 série C, 1969, p.1114.

- . OUVRAGES GENERAUX . -
.....

A. - Taschenbuch für Chemiker und Physiker.

B. - WELLS - Structural inorganic chemistry . Third Edition.

- . INDEX ALPHABETIQUE DES AUTEURS . -
.....

<u>Auteurs</u>	<u>Références bibliographiques</u>
AUGER	67 f - 69 e
AVINENS	64 a
BATEY	52 a
BAUMGARTEN	38 a
BERL	10 a
BESSON	49 a
BIRCHENBACH	42 a
BRIDOUX	61 b

AuteursRéférences bibliographiques

CANIS	62 a - 63 a
CHRETIEN	44 a
CIRUNA	68 e
CIUREA	67 e
C.N OTKA	65 a
CROATTO	40 a
DELESALLE	68 a
DELWAULLE	61 b
DUTOIT	09 a
FIORETTI	40 a
FISCHER	69 d
FRANKLIN	24 a
GILLESPIE	62 b - 62 d
HACKSPILL	49 a
HARTLEY	27 a
HASENBACH	1871 a
HEINTZE	1871 b
HELLMANN	65 a
HEUBEL	61 c - 62 a - 66 a - 66 b - 66 d - 67 a - 67 c - 67 d - 67 f - 68 a - 68 b - 68 c - 68 d -
HIXSON.	41 a
IRISH	62 c
JACKSON	27 a
JAEGER (DE)	66 b - 67 d - 67 g -
JANDER	39 a
KUHN	61 a
LEGRAND	68 d - 69 e
LONGI	44 a
MARTIN	65 a
MAUDUIT (DE)	69 b
MESECH	39 a
NELSON	60 c
NOEL	61 b - 66 a - 66 b - 66 d - 67 a - 67 b - 67 c - 67 f - 68 a - 69 d - 69 e -
OLAH	61 a
PALAVIT	69 d

AuteursRéférences bibliographiques

PULLIN	60 c
PUSKARIC	68 c - 69 c - 69 e -
RIESEL	69 a
ROBINSON	62 b - 62 d - 68 e -
SCHMEISSER	55 a - 61 e -
SCHMIDT	60 a - 60 b -
SEIDEL	65 a
SHARP	57 b
SIEBERT	57 a
SIMON	61 d
SISLER	52 a
STEGER	67 e
TAGLINGER	61 e
TALSKY	60 a - 60 b
TENNEY	41 a
THILO	38 a
TRAMER	41 b
VANDORPE	66 b - 66 c - 67 d
VILEE	55 b
WAGNER	61 d
WALLART	69 e
WALRAFEN	62 c
WARTEL	66 a - 66 b - 66 d - 67 a - 67 b - 67 c - 67 f - 68 b - 68 d -
WEBER	1864 a
WOLFENDEN	27 a
YOUNG	62 c
ZUSKINE	25 a

TABLE DES MATIÈRES

. Introduction générale.....	1
Chap.I. - Préparation des bromesulfates et thiocyanesulfates :	
1. Introduction.....	4
2. Préparation de KSO_3Br	5
3. Préparation de KSO_3SCN et $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{SCN}$	8
4. Etude conductimétrique	10
Chap.II. - Caractères chimiques du bromesulfate et des thiocyanesulfates :	
1. Introduction	14
2. Décomposition thermique de KSO_3Br	15
3. Action des complexes oxydes	16
Hydrolyse ménagée	20
Dioxyde d'azote	23
Anhydride nitrique	25
Acide nitrique	28
Hydrogènesulfate de potassium	32
4. Ammonolyse	36
5. Action des réactifs accepteurs de O^{2-}	37

Chap. III. - Etude Spectroscopique :

1. Généralités	46
2. Etude en spectroscopie infrarouge	47
3. Tableau de résultats	49
4. Etude en spectroscopie Raman	52
5. Tableau de résultats	52
6. Extension à d'autres composés MSO_3X	55

Chap. IV. - Essais de préparation de bromesulfates de nitryle - Interprétation des échecs à partir de la réaction $\text{NO}_2\text{Cl} + \text{SO}_3$:

1. Introduction	59
2. Essais de préparation de NO_2Br	59
Action de N_2O_5 sur HBr	62
Action de N_2O_5 sur un bromure	65
3. Réactions entre SO_3 et NO_2Cl	69
Excès de NO_2Cl	71
Défaut de NO_2Cl - Préparation de $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$ pur	74
Réaction de $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}$ avec NO_2Cl	76
4. Tentative d'obtention de NO_2Br par NO_2^- et Br^+	78
Résumé et Conclusions	80

