

50 376
1971
111

50376
1971
111

THÈSE

présentée à

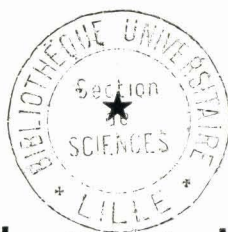
L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET DES TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR TROISIÈME CYCLE
(Mention Chimie Structurale)

par

Michel DRACHE



**Contribution à l'Etude
des dérivés de métaux du groupe III_B
Chlorosulfates et chlorosulfates mixtes**



Soutenue le 28 Septembre 1971, devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. HEUBEL

Président

M. DELHAYE

Examinateur

B. VANDORPE

Examinateur

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY. LELONG.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BIAYS Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Botanique
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. DEFRETIN René	Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale.
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité et Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUSEL Joseph	Chimie Minérale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale (Optique Atmosphérique)
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée

M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologie
M. POUZET Pierre	Informatique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M. VAILLAND Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Générale

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Remy	Sciences Economiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Zoologie
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme MARQUET Simone	Mathématiques
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés des fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Mathématiques et Statistiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudophe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Zoologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDoux Michel	Chimie

M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Analyse Numérique
M. CHOQUET Marcel	Biologie Appliquée
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Instrumentation Physique
M. ESAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie
M. FAIDHERBE Jacques	Psychophysiologie
M. FONTAINE Jacques	Génie Electronique
M. FROELICH Daniel	Chimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLÔT Rêmi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Mathématiques Appliquées
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNAL Gérard	Physique Appliquée
Mme KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Gestion
Mme LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	Chimie
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Mesures Industrielles
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
M. MAES Serge	Physique
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Instrumentation Chimique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Végétale
M. MUSSCHE Guy	Economie et Sociologie d'Entreprises
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. OUZIAUX Roger	Construction Mécanique
M. PANET Marius	Physique Industrielle
M. RAQUET Jacques	Géotechnique

M. PARSY Fernand
 M. PONSOLLE Louis
 M. POVY Jean-Claude
 M. RACZY Ladislas
 Mme RENVERSEZ Françoise
 M. ROUSSEAU Jean-Paul
 M. ROYNETTE Bernard
 M. SALMER Georges
 M. SEGUIER Guy
 M. SIMON Michel
 M. SMET Pierre
 M. SOMME Jean
 Mlle SPIK Geneviève
 M. THOMAS Daniel
 M. TOULOTTE Jean-Marc
 M. TREANTON Jean-René
 M. VANDORPE Bernard
 M. VILETTE Michel
 M. WATERLOT Michel
 Mme ZINN JUSTIN Nicole

Mathématiques Appliquées
 Chimie (Valenciennes)
 Automatique non linéaire
 Physique Industrielle et Radioélectricité
 Sciences Economiques
 Physiologie Animale
 Mathématiques
 Radioélectricité et Electronique
 Electronique
 Psychologie
 Physique
 Géographie
 Chimie Biologie
 Chimie Minérale Appliquée
 Informatique
 Psychologie
 Chimie Minérale
 Génie Mécanique
 Géologie
 Mathématiques

A M O N M A I T R E,

A M E S P A R E N T S ,

A M A F E M M E ,

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Je remercie Monsieur le Professeur HEUBEL, Directeur du service, d'avoir bien voulu m'accueillir. Malgré ses nombreuses activités, il n'a cessé de m'encourager dans mon travail, s'est intéressé avec beaucoup d'amabilité à tous mes problèmes et ses conseils m'ont été très précieux.

Monsieur le Professeur DELHAYE a bien voulu faire partie de mon Jury de thèse, je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'exprime ma très vive reconnaissance à M.VANDORPE, Maître de Conférences qui m'a intégré dans son équipe et qui a dirigé ce travail. Il a développé mon intérêt pour la Recherche et m'a fait profiter de son expérience.

Je n'aurais garde d'oublier mes camarades chercheurs et techniciens et plus précisément Roger DE JAEGER et Bernard DUBOIS pour l'aide précieuse qu'ils m'ont constamment apportée.

Mademoiselle LHOYEZ m'a permis de mettre en forme ce mémoire, je l'en remercie vivement.

INTRODUCTION

Le présent travail fait partie d'une étude des dérivés du groupe III.B. Profitant d'une certaine expérience du soufre hexavalent, nous l'avons orienté vers l'étude des chlorosulfates simples et étendu aux chlorosulfates mixtes.

En effet, si les chlorosulfates de métaux monovalents $M^I SO_3 Cl$ sont connus et ceux des métaux divalents $M^{II} (SO_3 Cl)_2$ signalés (69a), on ne relève dans la bibliographie que très peu de renseignements concernant les sels correspondants des métaux trivalents.

On a bien signalé des composés d'additions de $AlCl_3$ et SO_3 respectivement $AlCl_3, 1 SO_3$; $AlCl_3, 2 SO_3$ (66a) et $AlCl_3, 3 SO_3$ (63a), mais il semble que personne n'ait montré que ce dernier pouvait être considéré comme le chlorosulfate $Al(SO_3 Cl)_3$. Dans le cas du gallium nous n'avons relevé aucune mention de composés similaires.

Le passage facile de AlX_3 à AlX_4^- nous a suggéré l'idée d'essayer la synthèse de dérivés du type $Al(SO_3 Cl)_4^-$ inconnus, que nous considérons pour des raisons structurales plutôt comme chlorosulfates mixtes d'aluminium et de métal monovalent que comme chlorosulfatoaluminates.

Les méthodes de préparation utilisées sont originales. Elles font appel à un solvant facile à manipuler, déjà utilisé dans le cas général des chloroaluminates (71a) et permettent d'obtenir de façon simple les produits en quantités appréciables.

Cette étude présente un certain nombre de complications à la fois dans l'expérimentation et dans l'interprétation des résultats. Les difficultés expérimentales proviennent surtout de l'hygroscopicité de presque tous les dérivés de Al^{3+} et Ga^{3+} , en particulier des chlorures et chlorosulfates ainsi que des manipulations quantitatives dans un solvant à

bas point d'ébullition (conductimétrie) L'interprétation des résultats est souvent compliquée par l'absence de produits à structure cristalline ce qui exclut l'identification commode par clichés X.

Le chapitre I décrit les essais de synthèse de $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ et $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$. Deux méthodes sont possibles dans le premier cas : à partir de HSO_3Cl ou SO_3 ; seule la préparation à partir de SO_3 peut être retenue pour $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$. Le mode opératoire simple est susceptible d'être généralisé.

Dans le chapitre II nous montrons que les dérivés obtenus sont bien des chlorosulfates en nous basant sur un certain nombre de données physicochimiques : diffractométrie X, thermogravimétrie, dégradation isotherme et spectrométrie I.R.

Le chapitre III est consacré aux chlorosulfates mixtes d'Al et de métal alcalin $\text{MAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$. Alors qu'il est impossible d'y parvenir par une réaction de type $\text{AlX}_3 + \text{X}^-$ en raison de la fragilité thermique des chlorosulfates du groupe III.B, on peut les obtenir par action, en solution dans SO_2 , de SO_3 sur les chloroaluminates. Une étude conductimétrique complète les essais habituels. La préparation du sel de nitrosyle $\text{NOAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ a été tentée. Même si l'étude n'en est pas terminée elle a donné cependant quelques résultats intéressants. Enfin, nous avons pu synthétiser, en solution, le premier terme de la série des chlorosulfates mixtes de gallium sous forme de sel de sodium.

Le chapitre IV aborde l'étude de quelques propriétés chimiques de ces chlorosulfates et chlorosulfates mixtes, notamment des réactions d'échange de cation, des réactions acide-base et l'hydrolyse.

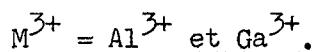
Afin de donner plus de clarté à l'exposé, nous avons rassemblé sous le même titre et en tête du mémoire, les techniques analytiques et les appareillages utilisés.

TECHNIQUES et APPAREILLAGES

A. - TECHNIQUES ANALYTIQUES . -

.....

Tous les dosages sont effectués en solution aqueuse après hydrolyse. Les méthodes suivantes ont été utilisées :



M^{3+} est dosé soit directement par gravimétrie de l'oxinate $M(C_9H_6NO)_3$, soit par iodométrie après bromuration de cet oxinate ; la précipitation a lieu vers $pH = 4,5 - 5,0$ par utilisation du tampon acétique (A).

Al^{3+} a aussi été dosé par absorption atomique. Les concentrations des solutions doivent alors être comprises entre 10 et 200 ppm.

Cette technique est surtout intéressante dans le cas de dosages en série.

Cl^- :

Le dosage potentiométrique classique étant gêné par la présence de Al^{3+} , nous avons été amenés à utiliser la mercurimétrie. Le nitroprussiate de sodium sert d'indicateur de fin de réaction ; la solution de nitrate mercurique est titrée à partir d'une solution étalon de chlorure (A).

S^{6+} et Azote :

On utilise les méthodes classiques : gravimétrie du sulfate de baryum et méthode de Dewarda (azote total).

Cations alcalins M^+ :

Les alcalins sont dosés par absorption atomique. Les solutions contiennent respectivement 1 à 10 ppm de Li^+ , 0,5 à 3 ppm de Na^+ et

3 à 10 ppm de K^+ .

Précision des dosages :

L'erreur expérimentale est dans tous les cas inférieure à
 $\pm 1 \%$.

B. - APPAREILLAGES . -
.....

Les différents appareillages utilisés au cours de ce travail
sont :

- . Absorption Atomique . - Spectromètre Perkin-Elmer 303.

Les dosages classiques sont faits avec une flamme air-acétylène ou N_2O -acétylène. Les lampes utilisées sont : lampes à cathode creuse (Li et Al) et lampes à décharge (Na et K).

- . Analyse Thermogravimétrique . - Thermobalance ADAMEL à enregistrement graphique ou couplée à un enregistreur SEFRAM. Le programme de chauffe le plus couramment utilisé correspond à $150^\circ/h$. D'autres programmes plus lents, en particulier $12,5^\circ/h$ ont été utilisés.

- . Analyse Thermique Différentielle . - Appareil NETZCH et Ensemble pour Analyse Thermique Différentielle LINSEIS avec thermocouples Pt-Pt rhodié.

- . Analyse Conductimétrique . - Conductimètre TACUSSEL et Wissenschaftlicht Technische Werkstätten (type WER à amplificateur logarithmique TAV) avec cellule thermostatée et électrodes de platine.

- . Spectrométrie Infrarouge . - Spectromètres I.R. à doubles faisceaux Perkin-Elmer 457 ou 221.

-. Diffractométrie X . - Diagrammes Debye-Scherrer sur chambre de 360 mm de circonférence avec générateur Philips 1 KW. Dépouillement au microdensitomètre Joyce.

Chapitre I

SYNTHESES du CHLOROSULFATE d'ALUMINIUM et du CHLOROSULFATE de GALLIUM

A. - REACTIFS . -
.....

Les chlorosulfates d'aluminium et de gallium sont tous deux préparés à partir des chlorures métalliques. AlCl_3 est purifié à partir du produit commercial. GaCl_3 est synthétisé puis purifié par distillations successives.

A.1. - Purification de AlCl_3 :

Les échantillons commerciaux de AlCl_3 sont en général colorés du fait de la présence de chlorure ferrique et de chlorures organiques. On utilise la purification mise au point au laboratoire (70a).

Le produit commercial (chlorure anhydre Merck) traité pendant plusieurs heures à 100 - 120° par HCl gaz, est ensuite sublimé sous courant d'azote sec vers 170° et récupéré à -30° dans un piège, par trempe de la phase vapeur, ce qui permet d'obtenir AlCl_3 pur, blanc et pulvérulent.

A.2. - Préparation de GaCl_3 :

GaCl_3 est préparé par synthèse directe, suivant la méthode décrite par Couturier et Chrétien, légèrement modifiée (63a). L'appareil (Fig.I.1) permet de réaliser la synthèse en une seule opération, excluant ainsi le risque d'hydrolyse que comporte un transvasement (70b).

L'ensemble du réacteur est soigneusement séché à chaud sous courant d'azote sec.

Le gallium métallique à 99,99 %* est introduit dans le ballon 1, sous forme de granules de 1 mm de diamètre environ.

* Nous remercions la Compagnie des Produits Chimiques et Electrométallurgiques (Société Pechiney) qui nous a gracieusement fourni ce métal.

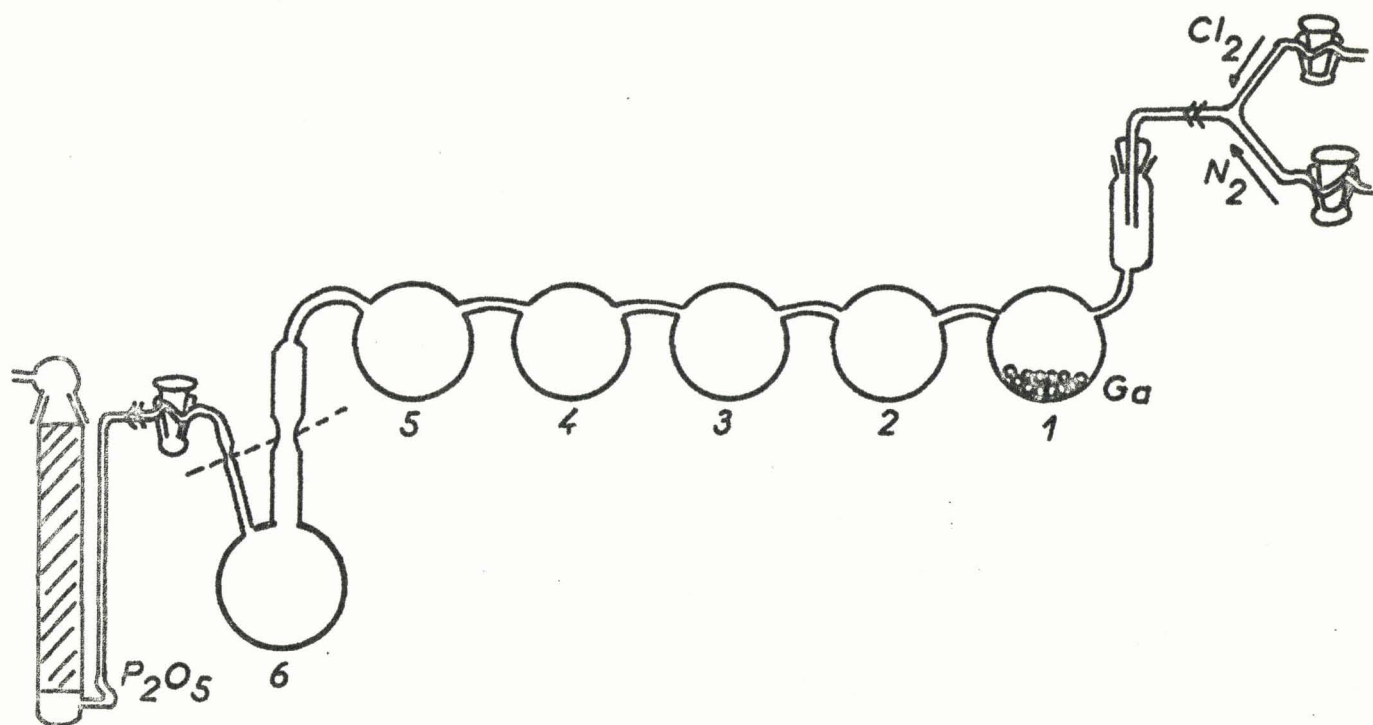


FIG. I.1

On y fait passer alors du chlore, sous une pression légèrement supérieure à une atmosphère. La réaction exothermique provoque la fusion du métal. Pour avoir une transformation totale, il faut chauffer progressivement jusque 170 - 180°, température à laquelle GaCl_3 passe en 2. La fin de la réaction est marquée par une flamme jaune vert. Une distillation sous courant de chlore de 2 en 3 permet en même temps d'oxyder Ga^{2+} éventuellement formé.

Par distillations successives, sous courant d'azote sec, on obtient en 6 un solide parfaitement blanc et cristallisé. Le ballon 6 est scellé sous vide, ce qui permet de stocker GaCl_3 , extrêmement hygroscopique, à l'abri de l'humidité. GaCl_3 ainsi obtenu, titre au

moins 99 %. L'ouverture du ballon se fait en boîte à gants, du côté du scellement principal. Le rodage qui se trouve immédiatement en dessous permet de reboucher la réserve et d'y refaire le vide.

A.3. - Autres Produits .:

On utilise HSO_3Cl commercial CARLO ERBA, qui titre au minimum 98 %. La distillation ne semble pas en améliorer la qualité (12a) et (68a).

SO_3 est recueilli par distillation de l'oléum à 60 %, juste avant son emploi.

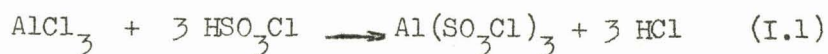
H_2SO_4 pur, est obtenu par rectification du produit R.P. avec SO_3 en quantité connue.

Les chlorures alcalins sont desséchés sous pression réduite par chauffage en présence de P_2O_5 .

B. - PREPARATION DU CHLOROSULFATE D'ALUMINIUM . -

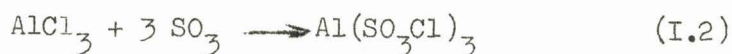
B.1. - Réactions directes sans solvant :

Comme pour les métaux monovalents et bivalents (69b) et (69a), on pouvait s'attendre avec le chlorure d'aluminium à la réaction :



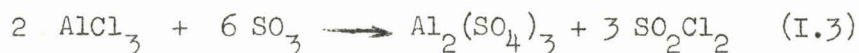
S'il nous a été possible de caractériser par spectrométrie I.R. un départ de HCl , le précipité obtenu est souillé de HSO_3Cl difficile à éliminer même par lavage avec SO_2 .

En utilisant SO_3 liquide en excès par rapport à la réaction :



le résidu contient bien $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ mais il est souillé de sulfate, produit

probablement par la réaction parasite :



Ni le chlorosulfate, ni le sulfate ne sont solubles dans SO_2 .

Il n'est donc pas possible de les séparer.

B.2. - Réactions dans le solvant SO_2 :

Le choix de SO_2 comme solvant a été dicté par trois considérations :

- . Forte solubilité de AlCl_3 .
- . Miscibilité totale de HSO_3Cl ou SO_3 avec SO_2 .
- . Insolubilité des chlorosulfates métalliques connus.

On pouvait donc espérer isoler le chlorosulfate d'aluminium par précipitation et le laver avec un excès de SO_2 .

B.2.a - Réaction de $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{AlCl}_3$:

L'appareillage utilisé, thermostaté à -15°C , est représenté par la figure I.2. La solution du chlorure d'aluminium dans SO_2 , brassée par agitation magnétique est maintenue par une surpression d'azote sec sur la plaque de verre fritté ou sur une toile téflon suivant le cas (*). On y ajoute progressivement la solution de HSO_3Cl contenue dans l'ampoule. La précipitation a lieu dès le contact.

Après une demi-heure, on inverse le sens du balayage d'azote éliminant ainsi le solvant qui entraîne le réactif soluble en excès. Le précipité est lavé plusieurs fois à SO_2 , séché sous pression réduite à température ambiante et recueilli à l'abri de l'humidité.

(*) Le dispositif correspondant figure dans le cadre supérieur droit de I.2. la toile de téflon est utilisée principalement avec AlCl_3 , le précipité formé tendant à obstruer les plaques frittées.

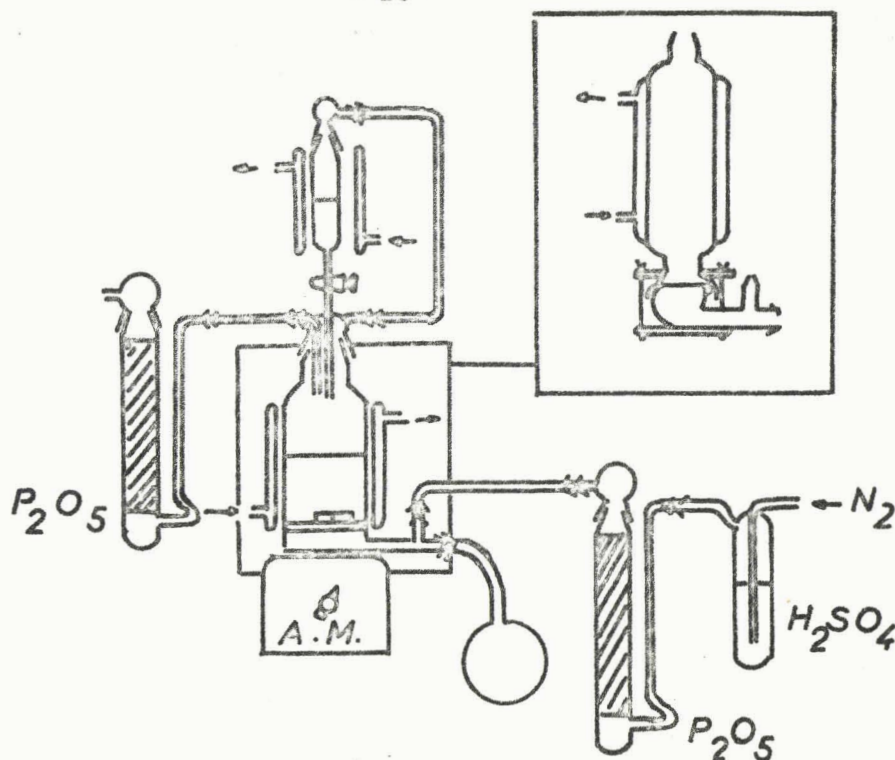


FIG 1.2

Les résultats des analyses sont reportés dans le tableau I(A1(a)).
 Les rapports Cl/S/M voisins de 3/3/1 et le bilan pondéral sont en accord
 avec la formule globale : $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$, quelles que soient les propor-
 tions initiales de AlCl_3 et HSO_3Cl .

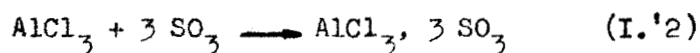
- . Tableau I . -

- . Analyse des chlorosulfates. - (Prises d'essais ramenées à 10^{-3} M_{III} dosé).

	Masse hydrolysée (mg)	S/M	Cl/M	Bilan pondéral (mg)
	Théorique 373,5	3	3	
Al	(a) 378,2	3,02	2,94	373,5
	370,4	2,94	2,99	368,5
	369,9	2,93	3,00	372,2
	(b) 379,9	2,90	3,06	378,0
	374,9	2,96	3,03	371,3
	Théorique 416,2	3	3	
Ga	412,5	2,98	2,90	411,7
	422,1	2,99	3,00	415,2
	416,4	2,93	2,98	412,1

B.2.b- Réaction de SO_3 et AlCl_3 :

La réaction a déjà été effectuée par Weinreich dans le cadre d'une revue générale des réactions de SO_3 sur les acides de Lewis en solution dans SO_2 (63a). L'auteur utilise des proportions stoechiométriques suivant la réaction qu'il écrit :



Nous avons suivi les variations de la conductance de la solution.

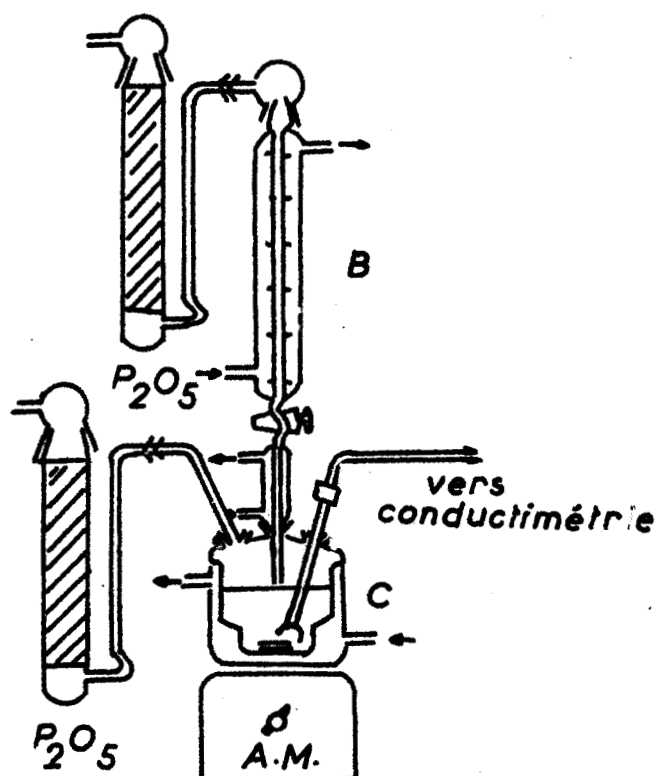


FIG.I.3

Dans la cellule (Fig.I.3) , on introduit une solution de AlCl_3 dans SO_2 presque saturée. Cette solution est agitée en permanence au moyen d'un barreau magnétique. Elle est maintenue à -15°C par un

cryostat de même que la burette B qui contient la solution de SO_3 dans SO_2 .

On introduit par très petites quantités la solution de la burette dans la cellule, ce qui constitue l'étape délicate de la manipulation. Après chaque introduction, on relève la résistance R de la solution. Les résultats $C = \frac{1}{R} \times \frac{V + V_0}{V_0} = f\left(\frac{\text{SO}_3 \text{ introduit}}{\text{AlCl}_3}\right)$ tiennent compte de l'augmentation de volume de la solution et sont reportés sur la Fig.I.4.

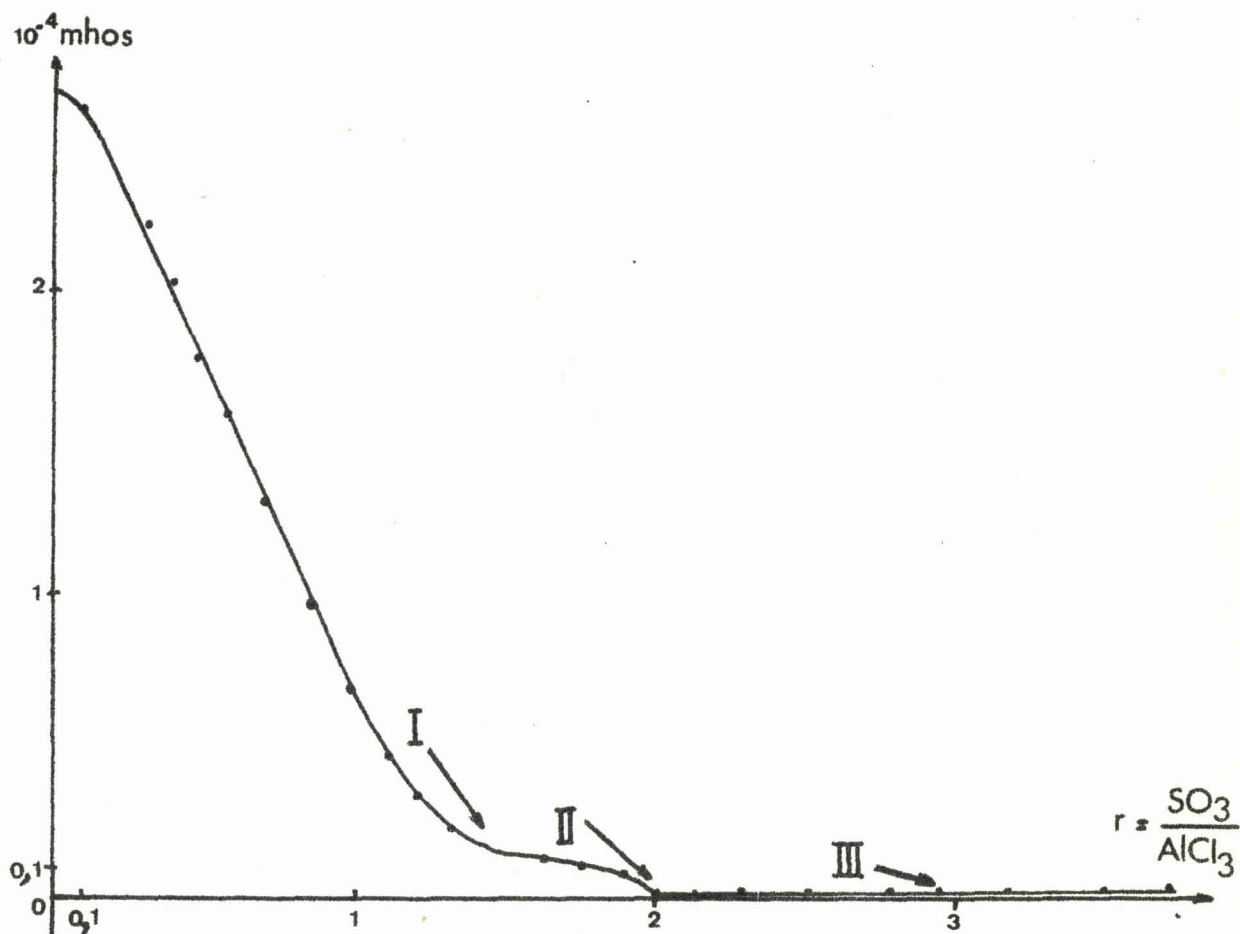


FIG. I.4

Les courbes présentent deux brisures nettes: l'une vers $1,5 \text{ SO}_3$ (I) l'autre pour 2 SO_3 (II), alors qu'on ne décèle aucun accident pour 3 SO_3 . IL est vrai que les valeurs de conductances sont dans ce domaine extrêmement faibles ($\approx 10^{-5}$ mhos).

En filtrant le solide en (II), le dosage confirme le rapport $\frac{S_{VI}}{Al_{III}} = 2$, soit $AlCl_3, 2 \text{ SO}_3^*$.

La transformation de $AlCl_3, 2 \text{ SO}_3$ en $AlCl_3, 3 \text{ SO}_3$ est très rapide lorsqu'on dépasse le point (II) malgré la très faible solubilité du précipité. Ainsi en arrêtant l'essai en (III) il suffit de maintenir l'agitation une vingtaine de minutes pour que la transformation soit quantitative.

La brisure observée pour une addition de $1,5 \text{ SO}_3$ n'a pas été examinée plus en détail dans le cadre de ce travail.

-. C. PREPARATION DU CHLOROSULFATE DE GALLIUM . -

$GaCl_3$ étant très soluble dans SO_2 (B) les essais de synthèse ont été faits, dans ce cas, à partir de solutions seulement.

Avec HSO_3Cl , le produit obtenu est un mélange complexe. Par contre, l'action de SO_3 sur $GaCl_3$ permet d'obtenir facilement $Ga(SO_3Cl)_3$.

Le mode opératoire est celui décrit précédemment (§ B.2.b). Les résultats des dosages (Tab. I/Ga) donnent des rapports Cl/S/Ga $\neq 3/3/1$ et des bilans pondéraux exacts en comptant S^{VI} en SO_3 . $Ga(SO_3Cl)_3$ obtenu est pur à la précision des dosages près. Par analogie avec (I.2), la réaction de SO_3 sur $GaCl_3$ s'écrit :



(*) Nous nous proposons par la suite d'étudier ce composé pour voir si on ne peut le formuler $AlCl(SO_3Cl)_2$.

-.. D. CONCLUSION . -
.....

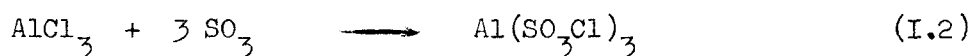
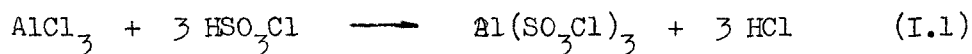
Les résultats du tableau I montrent que les chlorosulfates $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ et $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ sont purs à mieux que 1 %. L'utilisation de SO_2 comme solvant et celle de SO_3 comme réactif permet d'obtenir une quantité de produit de l'ordre de 30 g par essai. Ce mode opératoire est susceptible d'être généralisé aux chlorures métalliques solubles dans SO_2 .

Chapitre II

CARACTERISATIONS du CHLOROSULFATE d'ALUMINIUM et du CHLOROSULFATE de GALLIUM

A. - CARACTERISATION DU CHLOROSULFATE D'ALUMINIUM . -
.....

Les réactions (I.1) et (I.2) :



permettent chacune de synthétiser un composé de même formule globale. L'identité des caractères physiques et chimiques atteste l'unicité de ce produit, mais les données analytiques seules ne permettent pas de préciser si l'on est en présence d'un chlorosulfate ou d'un composé d'addition comme le laissait apparaître la formulation $\text{AlCl}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$ de Weinreich (63a).

Nous avons donc entrepris une série d'essais en vue de lever cette ambiguïté.

A.1. - Spectrométrie I.R. :

Le spectre d'absorption I.R. a été étudié de 450 à 4000 cm^{-1} à partir d'échantillons solides finement broyés et placés entre deux fenêtres en AgCl, la préparation des échantillons étant effectuée en boîte sèche. Nous retrouvons (tableau II.1), à quelques glissements près, les fréquences attribuées au groupement SO_3Cl^- dans les chlorosulfates de métaux divalents connus (69a), (68a). Sans entrer dans le détail des attributions, récemment controversées à propos des chlorosulfates alcalins (71b), la similitude des spectres est évidente.

L'absence des fréquences caractéristiques du pont S-O-S ($\nu_s \neq 700 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as} \neq 800 \text{ cm}^{-1}$) (71c) permet de toutes façons d'exclure une formulation

de type chloropolysulfate, c'est-à-dire $\text{AlCl}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$. Il semble donc bien que l'on se trouve en présence d'un chlorosulfate.

- Tableau II.1 -

Tableau comparatif des spectres infra-rouges des chlorosulfates

Al^{3+}	Ga^{3+}	Ni^{2+} (69a)	Ca^{2+} (68a)	Mn^{2+} (69a)	Sr^{2+} (68a)	Attributions (71b) (68a)	
480	500	505	-	-	-		$2 \nu_6$
525	515	-	545	532	535	$\nu_5 (\text{E})$	$\nu_3 (\text{A})$
-	-	-	568	549	-		
-	540	565	-	-	569	$\nu_4 - \nu_2$	$\nu_5 (\text{E})$
-	-	-	599	560	-		
590	590	605	637	635	613	$\nu_4 - \nu_2$	$\nu_2 + \nu_6$
660	640	645	657	-	639	$\nu_2 (\text{A}_1)$	$\nu_1 - \nu_2$
775	765	-	770	--	-	$2 \nu_3$	$\nu_3 + \nu_6$
-	-	-	869	876	871		$\nu_6 + \nu_5$
960	925	960	972	980	975		$\nu_2 + \nu_5$
-	-	1060	1077	1070	1071	$\nu_1 (\text{A}_1)$	$\nu_1 (\text{A})$
1075	1055	1080	1100	1080	1082	$2 \nu_5$	$2 \nu_3$
		1185	1242	1235	1261	$\nu_4 (\text{E})$	$\nu_4 (\text{E})$
1160	1130	1270	1306	1302	-	$2 \nu_2$	$\nu_1 + \nu_6$

A.2. - Action de HCl gaz :

HCl donne avec SO_3 , l'acide chlorosulfurique HSO_3Cl avec une extrême facilité. Cela a été vérifié avec SO_3 liquide et SO_3 polymérisé.

La réaction de $\text{SO}_3 + \text{HCl}$ constitue d'ailleurs une méthode de préparation de l'acide chlorosulfurique faisant l'objet de plusieurs brevets (58a), (65b). Cette réaction a été utilisée pour distinguer dans les polysulfates obtenus à partir de SO_3 , l'anhydride sulfurique labile de celui incorporé dans les chaînes de polyanion. Les polyanions $(\text{S}_n\text{O}_{3n+1})^{--}$, en effet ne réagissent pas avec HCl dans leur domaine de stabilité (66b). De même SO_3Cl^- est insensible à l'action de HCl^* .

Un lit de $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ est soumis dans le réacteur représenté par la figure (II.1) à un courant de HCl gaz ascendant entre 20 et 120°. Dans tout ce domaine de température on n'observe ni variations de masse, ni élimination de phase volatile. Le dosage en fin d'essai correspond strictement à celui du produit de départ.

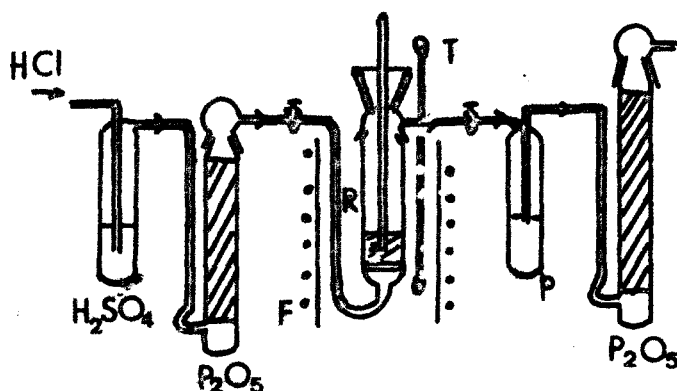
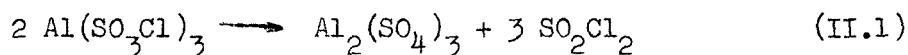


FIG. II.1.

* E. Puskarić - communication personnelle.

A.3. - Décomposition thermique :

En régime dynamique de chauffe de $150^{\circ}/h$ $Al(SO_3Cl)_3$ se dégrade à partir de $280^{\circ}C$ (thermogramme II.2). En P, vers $440^{\circ}C$, on obtient un résidu de sulfate d'aluminium pur ainsi que l'indiquent les dosages et le cliché de diffraction X. SO_2Cl_2 , qui s'élimine comme phase volatile, est caractérisé par spectrométrie I.R. C'est, semble-t-il, le seul constituant de la phase gaz. On retrouve, aussi bien en P qu'au palier final, tout l'aluminium initial. La perte correspond alors à environ 200 mg par mole $Al(SO_3Cl)_3$. En régime isotherme à $380^{\circ}C$, la dégradation thermique s'arrête à ce stade. La décomposition thermique se fait donc globalement suivant :



A la perte (A) correspond en analyse thermique différentielle, un pic endothermique unique (B). La dégradation se fait en une seule étape. La température élevée de la décomposition n'est pas compatible avec une formulation de type $AlCl_3 \cdot 3 SO_3$.

Par ailleurs la réaction (II.1) est tout à fait comparable à celle que l'on observe pour un autre chlorosulfate, celui de lithium.

A.4. - Clichés de diffraction X :

$Al(SO_3Cl)_3$ résultant de nos deux modes de préparation est amorphe. Malgré des recuits prolongés allant jusqu'à 1 mois à une température voisine de 100° , aucune raie n'apparaît sur le cliché.

En conclusion $Al(SO_3Cl)_3$ est le premier chlorosulfate de métal trivalent identifié. Stable jusque vers $280^{\circ}C$, sa dégradation conduit à l'alumine en passant par le sulfate pur.

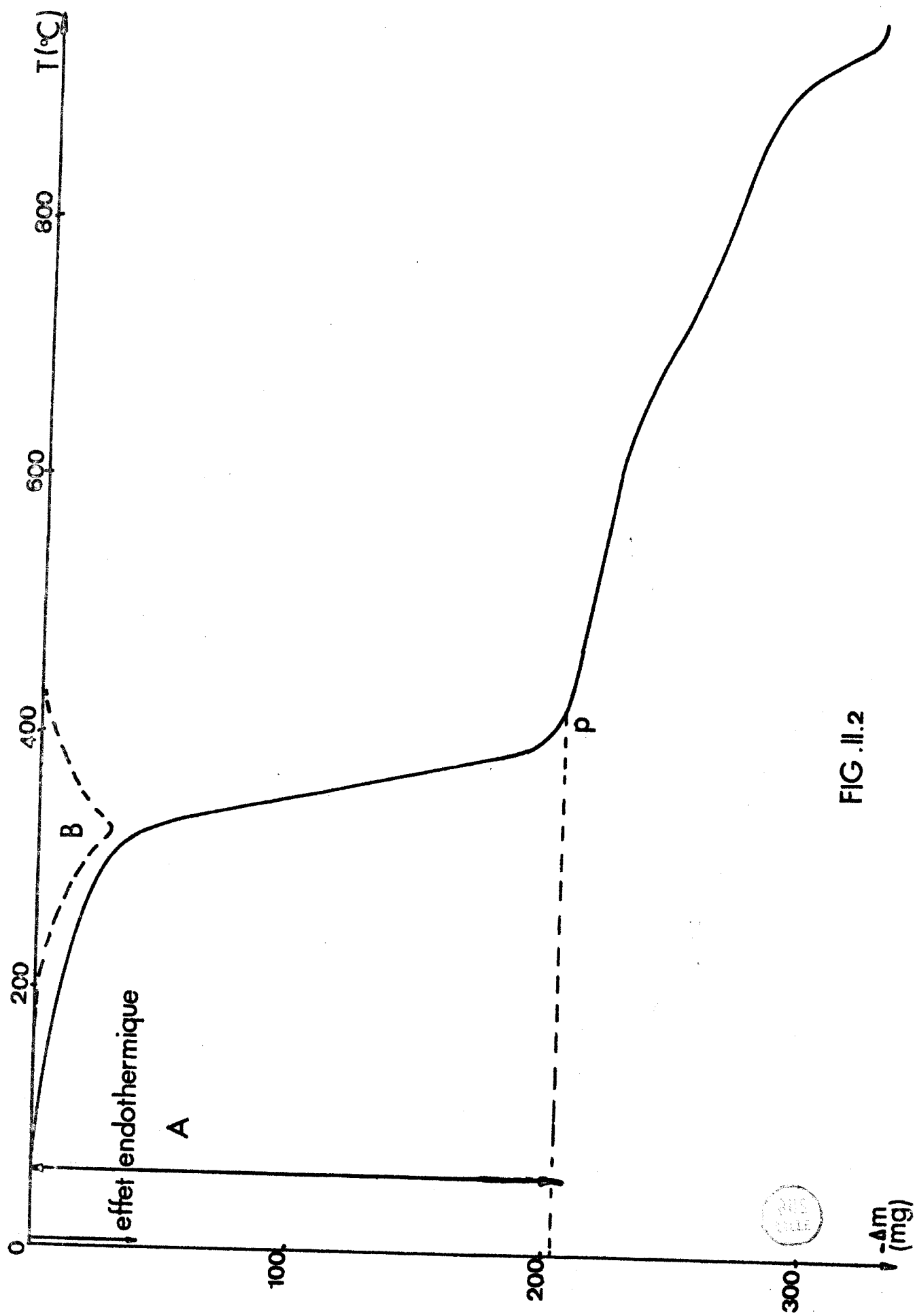


FIG .II.2

B. - CARACTERISATION DU CHLOROSULFATE DE GALLIUM . -
.....

B.1. - Spectrométrie I.R. :

Le spectre d'absorption I.R. du sel de Gallium a été obtenu dans les mêmes conditions que précédemment (§ A.1). Les fréquences d'absorption (tableau II.1) sont très voisines de celles du chlorosulfate d'aluminium ce qui conduit aux mêmes conclusions que précédemment. On est bien en présence de chlorosulfate de gallium $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$.

B.2. - Etude radiocristallographique :

$\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ même précipité à froid dans SO_2 est cristallisé. Un recuit pendant 8 jours à 50°C , pour éviter tout risque de dégradation, permet d'obtenir un spectre de diffraction X parfaitement net et reproductible. Les distances inter-réticulaires et les intensités relatives reportées dans le tableau II.2 constituent la première identification de $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$.

- . Tableau II.2. -

Spectre de diffraction X de $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$

d (Å)	I/I ₀ x 100	d (Å)	I/I ₀ x 100
7,48	100	2,83	6
4,22	20	2,64	5
3,81	22	2,61	6
3,55	20	2,43	6
3,39	22	2,27	7
3,32	16	2,07	6
2,97	11	1,74	7
2,90	7	1,71	13

B.3. - Décomposition thermique :

La stabilité thermique de $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ est bien plus faible que celle de $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ et le mécanisme de la thermolyse est plus complexe, ce qui

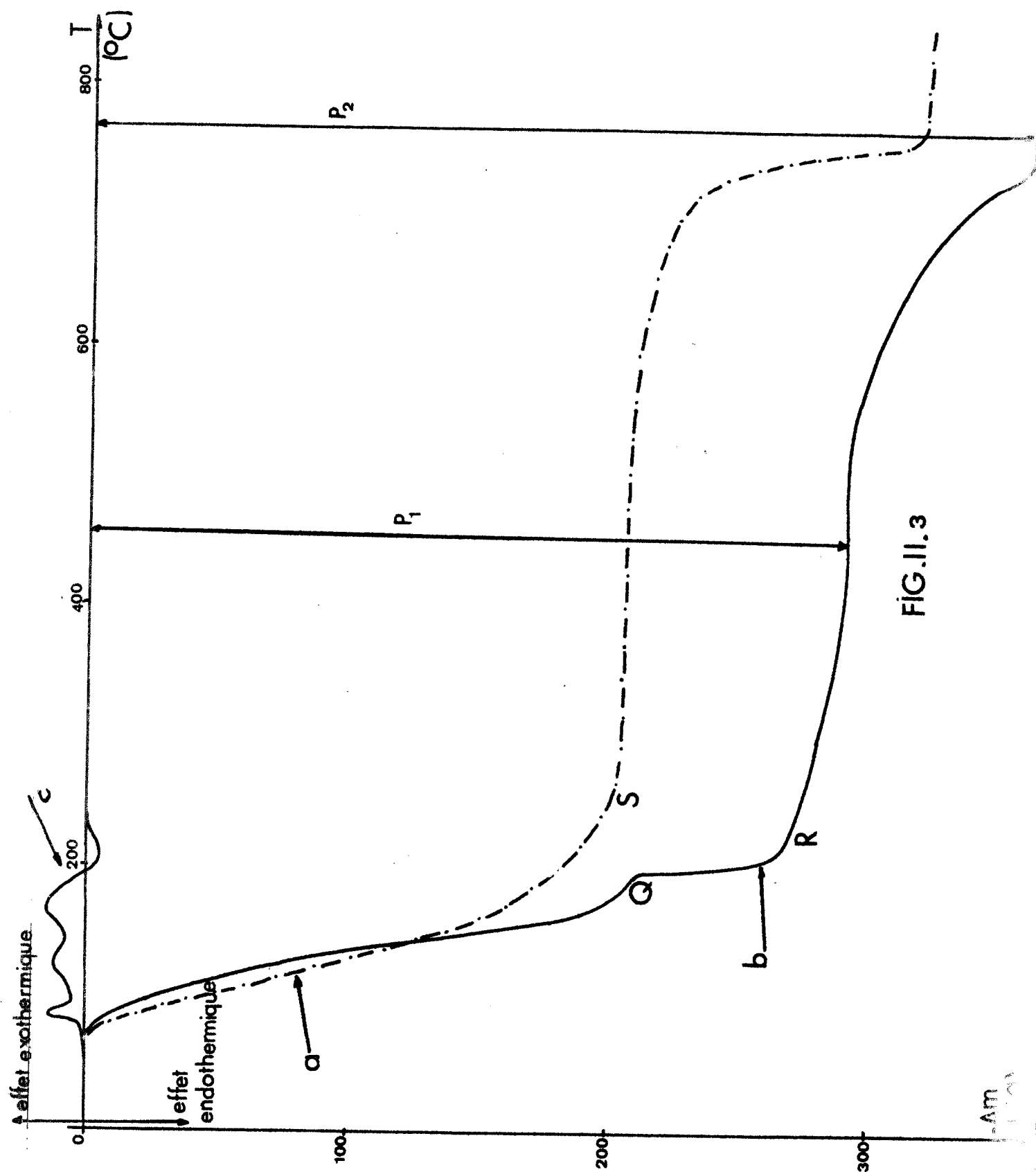


FIG.II.3

apparaît lorsqu'on fait varier le programme de chauffe.

Si l'élévation de température est lente ($12^{\circ}5/h$), la première perte de masse correspond à 1,5 mole SO_2Cl_2 par mole de $Ga(SO_3Cl)_3$ et au palier en S on caractérise le sulfate pur par le dosage et son spectre X identique à celui du produit de réaction de H_2SO_4 sur Ga. Les données correspondantes étant à notre connaissance - inédites - figurent dans le tableau II.3.

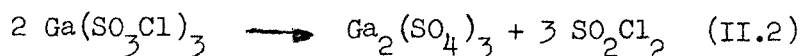
- . Tableau II.3 . -

Diffractogramme X de $Ga_2(SO_4)_3$

d (Å)	I/I ₀ (%)	d (Å)	I/I ₀ (%)
5,86	52,5	1,88	< 5
4,27	60	1,84	7,5
4,01	30	1,81	12,5
3,50	100	1,78	7,5
2,92	35	1,75	15
2,68	42,5	1,67	15
2,59	12,5	1,62	< 5
2,35	10	1,57	15
2,31	17,5	1,52	17,5
2,19	7,5	1,50	12,5
2,13	< 5	1,44	12,5
2,06	7,5	1,42	10
2,00	< 5	1,40	10
1,94	< 5	1,34	7,5

A température plus élevée le sulfate se décompose en Ga_2O_3 (Fig.II.3 courbe a). Dans ce cas on n'enregistre aucune perte de gallium. SO_2Cl_2 a été caractérisé comme précédemment.

La dégradation est représentée par :



réaction analogue à (II.1).

Avec un régime de chauffe rapide ($150^{\circ}/h$), les phénomènes sont plus complexes (Fig.II.3, courbe b). Si le début de décomposition se situe encore au voisinage de 70° , la perte de masse a lieu en deux étapes séparées, sur la courbe, par une brisure Q. La perte totale en R est nettement supérieure à celle qu'exigerait la réaction II.2 et le résidu, qui est encore du sulfate pur, ne contient plus la totalité du gallium initial.

Par contre entre ce palier et le palier final, on observe exactement la perte correspondant à la dégradation du sulfate pur. Nous nous sommes donc essentiellement intéressés à la partie de l'enregistrement qui précède la formation de sulfate.

Le résidu de sulfate peut être déterminé par la perte totale à l'avant dernier palier (P_1). Il est confirmé par la masse de Ga_2O_3 résiduel au dernier palier (Perte P_2).

De là on peut calculer la perte en gallium pendant la première phase qui nous intéresse. Cette perte correspond vraisemblablement à la distillation de $GaCl_3$ dont le point d'ébullition est précisément atteint au voisinage de Q. Le reste de la perte de chlore est évalué en SO_2Cl_2 et le reste de la perte de soufre en SO_3 , ce qui donne le tableau suivant calculé pour quatre expériences différentes. La première ligne donne la composition théorique de $Ga(SO_3Cl)_3$, les lignes suivantes indiquent alternativement $Ga_2(SO_4)_3$ résiduel et la perte de masse correspondante avec la répartition correspondante (tableau II.4).

On remarque que la perte en SO_2Cl_2 en moles correspond à trois fois le sulfate résiduel et la perte en SO_3 à trois fois la perte en $GaCl_3$. On peut, à partir de ces résultats et en se basant sur la décomposition d'autres chlorosulfates, faire deux hypothèses quant au mécanisme de décomposition de $Ga(SO_3Cl)_3$.

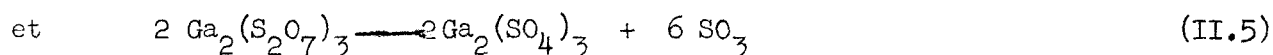
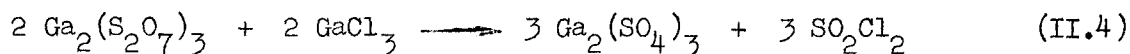
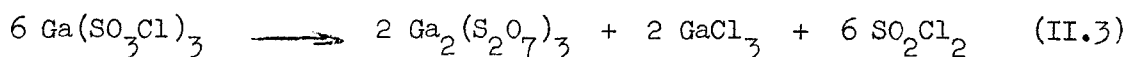
- . Tableau II.4 . -

Toutes les données sont rapportées à 10^{-3} atome ou mole.

	Ga	S	O	Cl	GaCl ₃	Perte SO ₂ Cl ₂	SO ₃	O Total (contrôle)
1 Ga(SO ₃ Cl) ₃	1	3	9	3				
0,292 Ga ₂ (SO ₄) ₃	0,583	0,876	3,5	0				
Perte	0,416	2,124	5,5	3	0,416	0,876	1,244	5,48
0,445 Ga ₂ (SO ₄) ₃	0,890	1,335	5,34	0				
Perte	0,11	1,665	3,66	3	0,11	1,335	0,33	3,66
0,409 Ga ₂ (SO ₄) ₃	0,818	1,227	4,91	0				
Perte	0,182	1,773	4,09	3	0,182	1,227	0,546	4,09
0,385 Ga ₂ (SO ₄) ₃	0,77	1,155	4,62	0				
Perte	0,23	1,845	4,38	3	0,23	1,155	0,69	4,38

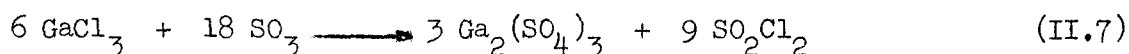
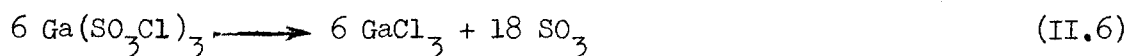


La première peut s'écrire :



Avec (II.3) et (II.4) seuls, on montre qu'à chaque mole $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ correspondent trois moles de SO_2Cl_2 . D'autre part pour chaque mole décomposée selon (II.5), donc pour chaque GaCl_3 qui échappe à (II.4) il y a 3 SO_3 formés. Mais dans ce cas SO_2Cl_2 global est inférieur à 3 pour 1 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ et la perte en GaCl_3 ne peut être supérieure à 0,33.

La deuxième hypothèse peut être formulée comme suit :

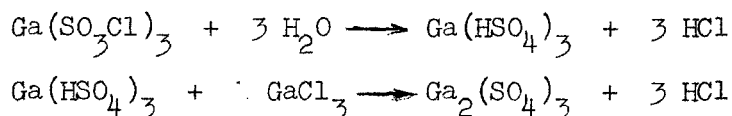


Elle justifie les résultats expérimentaux. Il est possible que (II.7) soit une réaction assez lente. Si, donc la vitesse de chauffe est grande, SO_3 formé en (II.6) échappe à la réaction (II.7) en se dégageant. En élevant la température lentement, le dégagement de SO_3 est suffisamment faible à chaque instant pour réagir suivant (II.7) et l'on observe en fin de compte la somme de (II.6) + (II.7).

Pour confirmer (II.6) nous avons décomposé $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ à 55° , sous une pression de 2 mmHg en recueillant la phase gaz. Celle-ci est constituée presque exclusivement de SO_3 avec des traces de SO_2Cl_2 , alors que le dosage du résidu peut s'interpréter comme un mélange de $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ et GaCl_3 avec une très faible proportion de $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$. Le % de chacun des constituants est de l'ordre de 68%, 30%, 2% respectivement pour un essai portant sur 4 millimoles du $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ pendant 36 heures.

Une autre vérification plus proche de nos conditions expérimentales consiste à ajouter à $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ un excès de GaCl_3 pour faciliter (II.7). Dans cet essai, à la limite, nous devons retrouver au palier du sulfate $1/2 \text{ Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ pour $1 \text{ Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ de départ.

L'expérience montre que GaCl_3 est tellement hygroscopique, que même si la thermolyse est faite sous azote sec, les diverses manipulations introduisent assez d'eau pour la perturber profondément. Dans ce cas on a probablement :



et en fait le sulfate résiduel est supérieur à $1/2 \text{ Ga}_2(\text{SO}_4)_3$.

Pour pallier aux inconvénients de la méthode thermogravimétrique nous avons utilisé une technique qui permet d'éliminer complètement l'influence de l'eau. Deux réacteurs verticaux à pastille frittée (Fig.II.4), superposables au moyen de rodages normalisés sont remplis en boîte hermétique l'un de chlorosulfate, l'autre de chlorure de gallium. La masse de chaque réactif est déterminée par double pesée. Les deux tubes sont alors superposés, le chlorure étant au-dessus. Un courant ascendant d'azote sec traverse successivement les deux réacteurs. Celui du dessus est chauffé à 150° , puis on élève la température du tube inférieur à 150° . L'ensemble est maintenu à cette température pendant 6 heures. Puis on laisse refroidir lentement, toujours sous courant d'azote. La pesée de chacune des parties permet de faire un bilan en perte et gain.

On a ainsi au départ:

(I) 1,2282 g $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ soit 2,95 m/moles.

(II) 2,351 g GaCl_3 soit 13,25 m/moles.

La perte en (I) est de 539,8 mg et le gain en (II) de 37,5 mg.

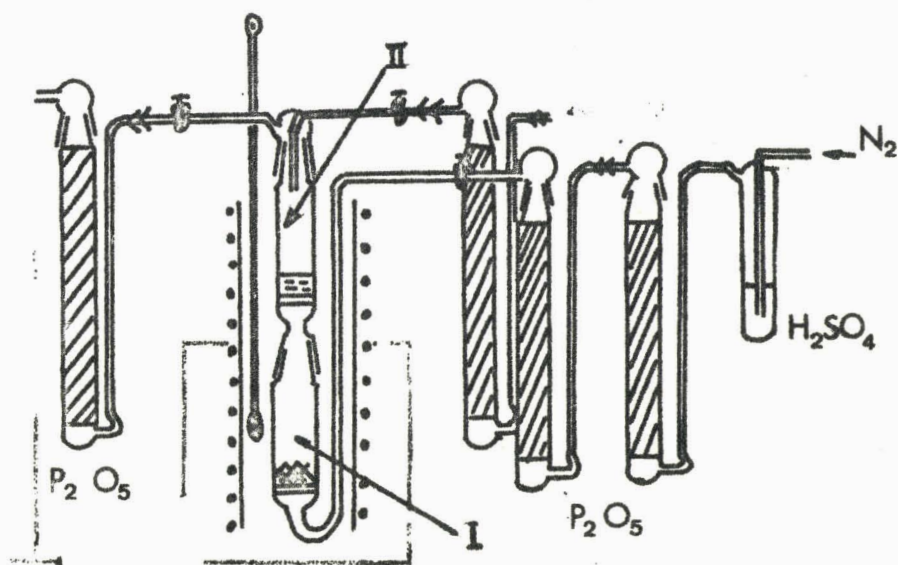


FIG.II. 4

Si le chlorure réagit en (II) suivant (II.7) on peut conclure à la fixation de 3 SO_3 . Donc 3 SO_3 échappent dans le réacteur I à (II.7). Le reste de la perte $539,8 - 240 = 299,8 \text{ mg}$ est à évaluer en SO_2Cl_2 , soit $2,22 \text{ m.moles}$. On en déduit que le résidu contient 1 GaCl_3 , $0,74 \text{ Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ et $0,474 \text{ Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ non décomposés.

Cette composition du résidu permet d'évaluer Ga , S^{VI} , Cl (théor.) et de comparer aux résultats de dosage soit :

	Théor.	Dosage
Ga	2,95	2,89
S^{VI}	3,63	3,67
Cl	4,41	4,40

On y voit une concordance remarquable.



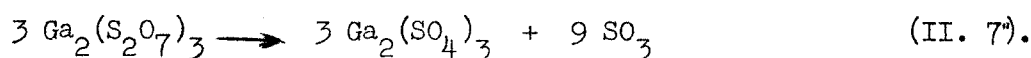
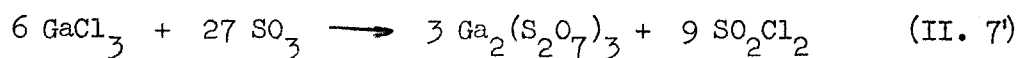
Reste à vérifier que le réacteur contient bien du soufre S^{VI} . Qualitativement le fait est indiscutable. Quantitativement S^{VI} est en excès par rapport à la quantité attendue. Deux raisons peuvent être invoquées pour l'expliquer, d'une part l'imprécision relative du dosage, la solution contenant un gros excès de chlorure, d'autre part la sublimation $GaCl_3$ sur les parois du réacteur. En effet le prélèvement pour dosage est fait dans la masse et le résultat rapporté à la totalité. Si l'on admet que le sublimat représente 25% de $GaCl_3$ initial, ce qui est fort plausible, le résultat est exact.

Le résidu du contenu du réacteur supérieur est lavé avec SO_2 pour éliminer $GaCl_3$. La partie insoluble récupérée de l'ordre de 200 mg est utilisée pour caractériser $Ga_2(SO_4)_3$ par diffraction X. Le cliché très flou, ne permet pas de se prononcer. On vérifie cependant que le terme de décomposition est bien Ga_2O_3 . Il semble donc qu'il existe un faisceau de preuves suffisant pour donner une assise solide à l'hypothèse du mécanisme de décomposition.

Ce résultat peut être relié à l'électronégativité du cation. En effet si la décomposition se fait suivant un schéma analogue à II.3 + II.4 pour les chlorosulfates alcalins dont l'électronégativité selon Sanderson, Reinhold est évaluée à environ 2,5 la première étape se fait suivant II.6 + II.7 pour NO_2SO_3Cl (E.N. de $NO^+ = 7,12$) et $Ga(SO_3Cl)_3$ (E.N. de $Ga^{+++} = 14,44$).

- Remarque :

Il est possible que (II.7) soit la superposition de :



puisqu'il apparaît en début de décomposition un composé cristallisé dont les raies n'ont pu être attribuées à aucun sel de gallium connu. Mais jusqu'à présent, tous nos efforts pour synthétiser le disulfate de gallium ont échoué.

L'analyse thermique différentielle n'est possible qu'avec une vitesse de chauffe élevée (Fig.II.3 , cas b). La courbe correspondante II.3c présente en général, trois pics exothermiques dont l'un aigu vers 85°, les deux autres évasés vers 130 et 170° respectivement, ainsi qu'un pic endothermique à 205 - 210°.

Le pic à 85°C est de hauteur variable suivant la préparation. Sa hauteur est d'autant plus grande que l'échantillon de départ est plus mal cristallisé. Toute de suite après le pic on obtient un cliché de poudre correspondant à un produit très bien cristallisé. Il peut donc être attribué à l'amélioration de l'état cristallin.

Le pic endothermique à 205° correspond à la sublimation de GaCl_3 . Nous avons considéré les deux autres pics exothermiques comme étant la superposition d'un effet exothermique qui serait dû à la réaction (II.7) et d'un effet endothermique dû à la réaction (II.6).

En admettant que la vitesse de (II.6) croît plus vite avec la température que (II.7) , une partie de plus en plus importante de SO_3 se dégage, ce qui conduit à une exaltation de la composante endothermique. Mais, cet effet endothermique est fonction aussi de la masse du résidu. Lorsqu'il diminue la masse de SO_3 libéré par unité de temps décroît suffisamment, pour être retenue quantitativement grâce à (II.7).

Si cette hypothèse est exacte, une addition de trichlorure de gallium à $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ doit annuler l'effet endothermique. En fait, en travaillant avec les proportions $1 \text{ Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3 + 3 \text{ GaCl}_3$, on rétablit un effet exothermique unique, abstraction faite de l'effet de recristallisation et de l'effet endothermique de sublimation qui est évidemment exalté.

On peut trouver une autre justification à notre hypothèse : La somme (II.6) + (II.7) conduit à une perte de masse de 202,5 mg/millimole. Celle de (II.6) seule à 240 mg/millimole.

La comparaison des pentes des courbes thermogravimétriques dans la première partie de la décomposition montre que celles-ci sont sensiblement

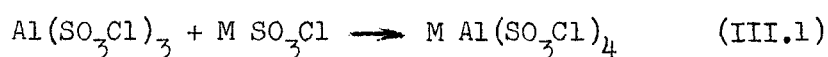
identiques avec un régime de chauffe lent et un régime rapide. Dans la deuxième partie, en régime rapide, la pente devient ~~net~~tement plus forte qu'en régime lent.

On voit que la perte non compensée de SO_3 se situe bien aux alentours du pic endothermique.

Chapitre III

PREPARATION et CARACTERISATIONS des CHLOROSULFATES MIXTES d'ALUMINIUM ou GALLIUM et de METAL ALCALIN

La réaction acide-base $\text{AlCl}_3 + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AlCl}_4^-$, nous a amenés malgré le caractère acide de SO_3Cl^- , à tenter de réaliser la réaction :



ce qui devait nous conduire à un éventuel chlorosulfatoaluminate ou plus probablement à un chlorosulfate mixte.

Pour des raisons de simplification d'écriture et sans que cela constitue pour le moment une prise de position quant à la structure, nous avons utilisé en général la formulation : $\text{M Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$.

Si dans le cas des chloroaluminates nous disposons de deux voies d'accès élégantes, la première classique, par fusion du mélange des chlorures, la seconde par réaction en solution dans SO_2 ou SOCl_2 (71a), aucune de ces méthodes ne s'est révélée transposable.

En effet, dans le premier cas, la fusion des mélanges $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3 - \text{MSO}_3\text{Cl}$ (avec $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ et K) n'intervient jamais en-dessous de 250°C , seuil de stabilité thermique des chlorosulfates, et nous n'avons pu mettre en évidence aucune réaction pour un mélange de solides maintenu à 200°C pendant plusieurs jours.

Dans le deuxième cas, l'insolubilité des chlorosulfates dans SO_2 ou SOCl_2 interdit la préparation en solution.

Nous avons alors transposé la synthèse de $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ en faisant réagir SO_3 sur M AlCl_4 .

A. - PREPARATION DE $M Al(SO_3Cl)_4$. -
.....

La réaction entre SO_3 liquide et $M AlCl_4$ n'a jamais permis d'obtenir de produit pur. Par contre, en utilisant un solvant de l'un des réactifs initiaux - SO_2 - la transformation conduit directement à $M Al(SO_3Cl)_4$.

L'appareillage utilisé est celui de la figure (III.1). Le réacteur R est maintenu à $-15^\circ C$. A la solution du chloroaluminate dans SO_2 , maintenue sur la plaque de verre fritté par une surpression d'azote sec, nous ajoutons progressivement, par distillation, la quantité de SO_3 nécessaire à la réaction théorique (III.2).

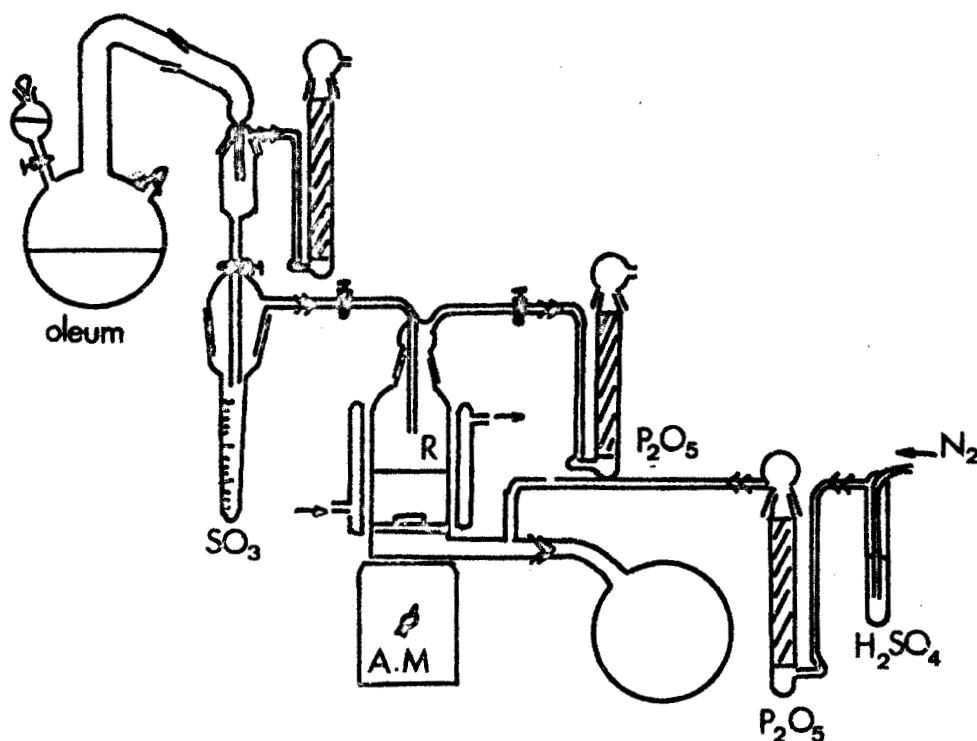


FIG. III.1

Dès le contact de SO_3 avec la solution, un précipité blanc se forme dans tous les cas. Lorsque la totalité de SO_3 a été introduite, on laisse en contact pendant 1/2 heure. La solution mère est ensuite éliminée par filtration et le précipité lavé plusieurs fois avec SO_2 liquide. Par distillation sous une pression de l'ordre de 20 mmHg on élimine les dernières traces de solvant.

Les produits obtenus sont très hygroscopiques. Les dosages reportés dans le tableau III.1, donnent les rapports $\text{M/S}^{\text{VI}}/\text{Cl}/\text{Al}$ soit 1/4/4/1. Les bilans pondéraux sont excellents en comptant S^{VI} sous forme de SO_3 .

- Tableau III.1. -

Analyse des chlorosulfates mixtes aluminium et de métal alcalin

Prises d'essais rapportées à 10^{-3} Al dosé

Masse hydrolysée (mg)		$M \times 10^3$ dosage théor.		$S \times 10^3$ dosage théor.		$Cl \times 10^3$ dosage théor.		Bilan pondéral (mg)
.....								
Li	492,7	0,985	1	3,94	4	3,95	4	489,2
	490,6	0,98		3,96		4,03		493,7
	496,7	0,985		4,01		3,97		494,9

Na	500,2	0,97	1	3,96	4	3,96	4	505,6
	512,4	0,935		3,98		3,96		507,9
	511,5	0,98		3,99		3,94		507,7

K	525,3	0,96	1	3,96	4	3,96	4	520,6
	539,9	0,925		4,08		4,02		533,2
	527,4	0,98		3,95		4,03		524,3

B.- ETUDE CONDUCTIMETRIQUE . -

Nous avons suivi la variation de conductance au cours de la précipitation de $\text{M Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ (appareillage Fig.I.3). Les résultats obtenus en portant $C = \frac{1}{R} \frac{V + V_0}{V_0}$ en fonction du rapport $\frac{\text{moles } \text{SO}_3 \text{ introduit}}{\text{moles M AlCl}_4}$ sont reportés sur la figure III.2 pour les chlorosulfates mixtes de Li, Na et K. Dans les trois cas, une seule cassure franche est observable, précisément pour le rapport $\frac{\text{moles } \text{SO}_3}{\text{moles M AlCl}_4} = 4$. Le sel de potassium est légèrement

plus conducteur que les sels de Li et Na.

Après la cassure, la conductance croît très légèrement. SO_3 ayant une conductivité insignifiante, on peut se demander si cette croissance n'est pas due à la formation progressive d'un terme plus condensé, plus soluble.

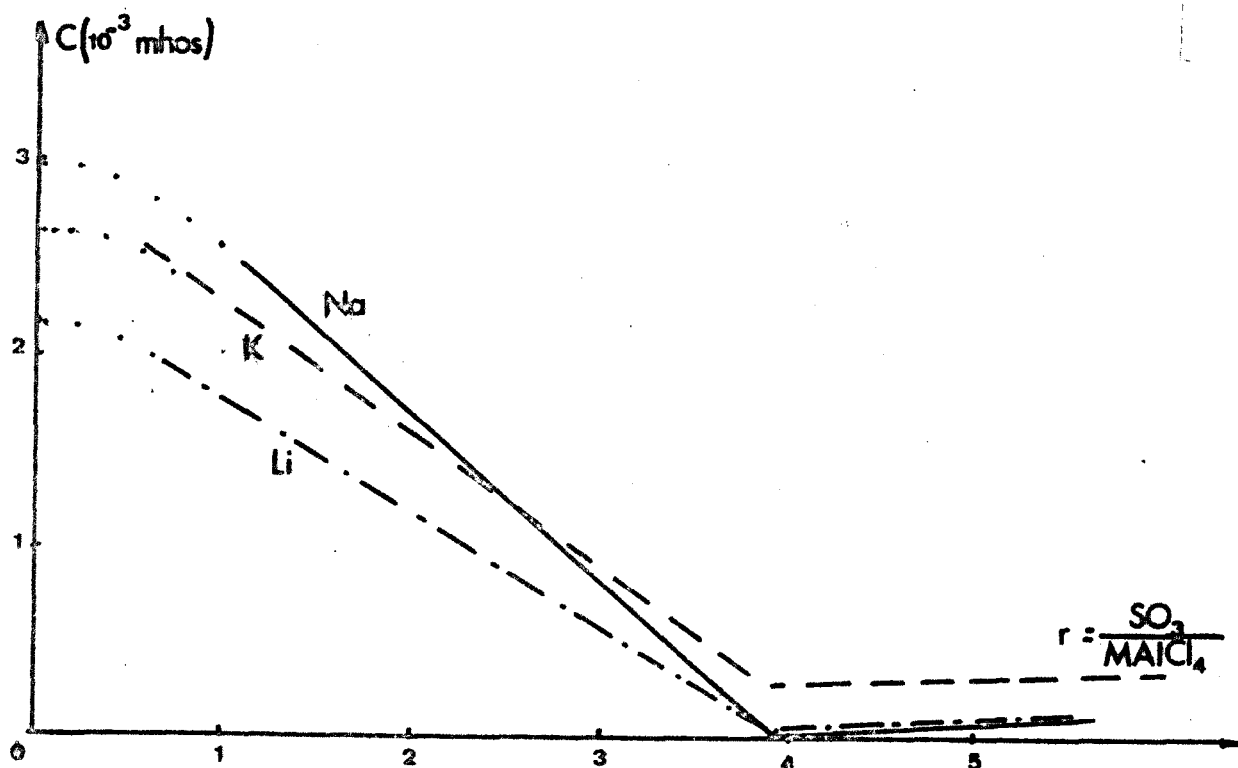


FIG. III, 2

C. - CARACTERISATION DE $\text{M Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ COMME CHLOROSULFATE . -

La conductimétrie aussi bien que l'analyse du résidu, indiquent dans le domaine exploré la formation d'une combinaison avec 4 SO_3 pour 1 AlCl_4 . Diverses formulations sont possibles que ne permettent pas de trancher les méthodes analytiques, on peut avoir :

(A) $M Al(SO_3Cl)_4$; (B) $Al(SO_3Cl)_3 + M SO_3Cl$; (C) $AlCl_4, 4 SO_3$.

La formulation (A) doit représenter dans le cadre de ce travail, un composé défini par opposition au mélange (B), suffisamment stable pour être distingué d'un simple solvate (C).

Une étude plus poussée devra préciser, plus tard, la structure de (A) pour laquelle nous disposons dès maintenant de quelques renseignements.

Un choix entre les trois possibilités (A), (B), (C), peut être fait, avec les résultats actuellement disponibles.

C.1 - Diffraction X :

Les clichés de diffraction permettent d'éliminer de prime abord l'hypothèse (B). En effet, $Li Al(SO_3Cl)_4$ donne un cliché de Debye-Scherrer caractéristique, différent de celui de $LiSO_3Cl$. Les principales distances réticulaires sont reportées avec leur intensité relative dans le tableau III.2. Dans le cas de Na et $KAl(SO_3Cl)_4$ nous n'avons pu obtenir aucun spectre et ceci malgré les recuits de plusieurs semaines à 200° . S'il s'agissait d'un mélange (B) nous aurions dû caractériser au moins $NaSO_3Cl$ ou KSO_3Cl , ce qui n'a jamais été le cas.

- . Tableau III.2 . -

Diffractogramme X de $Li Al(SO_3Cl)_4$

d (Å)	I/I ₀ x 100	d (Å)	I/I ₀ x 100
9,38	100	2,42	12,5
4,66	12,5	2,34	27,5
4,01	72,5	1,54	7,5
3,61	57,5	1,50	7,5
3,13	10	1,48	10

C.2. - Spectrométrie I.R. :

Dans le cas de l'hypothèse (A), les fréquences caractéristiques de SO_3Cl^- doivent apparaître dans le spectre I.R., ce qui ne serait pas le cas pour une formulation de type (C). Les enregistrements ont été faits avec un spectromètre Perkin-Elmer 457, entre 250 et 4000 cm^{-1} sur le solide broyé entre deux faces en polyéthylène ($250 - 450\text{ cm}^{-1}$) ou AgCl au-dessus de 450 cm^{-1} .

Dans la gamme de fréquences située entre 450 et 1500 cm^{-1} (tableau III.3) nous retrouvons à quelques glissements près, les raies correspondant au groupement SO_3Cl .

- . Tableau III.3. -

Tableau comparatif des spectres I.R. des différents chlorosulfates mixtes

$\text{Li Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ cm^{-1}	$\text{Na Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ cm^{-1}	$\text{K Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ cm^{-1}	$\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ cm^{-1}
.....			
-	-	-	480
-	-	-	525
550	545	545	-
600	590	595	590
650	645	630	660
-	-	-	775
850	855	855	-
890	885	880	-
-	-	-	960
1080	1080	1078	1075
1205	1205	1200	1160
1330	1340	1340	-

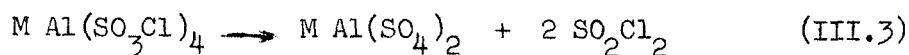
Dans la gamme comprise entre 250 et 450 cm^{-1} trois raies seulement mal résolues apparaissent. L'hypothèse de la formation d'un groupement tétraédrique centré sur l'aluminium, comme pourrait le suggérer la tétra-coordination de Al, impliquerait la présence de nombreuses raies supplémentaires qui n'apparaissent pas en fait.

Les essais en spectrométrie Raman, gênée par une très forte fluorescence, ne donnent aucune information complémentaire valable.

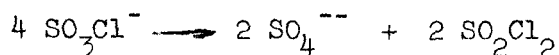
C.3. - Analyse thermogravimétrique :

La stabilité thermique des chlorosulfates mixtes semble peu affectée par le cation. Le début de décomposition de $\text{NaAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ et $\text{KAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ (Fig.III.4.a et b) se situe dans les **deux** cas vers 210° avec une vitesse de chauffe de $150^\circ/\text{h}$ et la perte a lieu en deux étapes avec un palier intermédiaire long entre 380 et 700° où le chlore a disparu en totalité. Le dernier palier correspond toujours à un mélange d'alumine et de sulfate alcalin.

La première perte est toujours la même, quel que soit le régime de chauffe et le sel envisagé : 270 ± 2 mg par millimole de départ et le soufre restant est la moitié du soufre initial. La perte est donc attribuable à un départ de $2 \text{ SO}_2\text{Cl}_2$ /millimole. D'autre part, dès le début de réaction, on voit apparaître le cliché connu du sulfate mixte d'aluminium et de métal alcalin, au moins en ce qui concerne les sels de sodium et de potassium. La réaction s'écrit donc simplement :



ou en écriture ionique :



Globalement les phénomènes sont donc tout à fait analogues à ce qui se passe pour $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ (réaction II.19).

Ce mode de décomposition est différent de celui du mélange des chlorosulfates (hypothèse B), même si la perte globale et l'analyse des produits sont les mêmes. En effet, partant d'un mélange on caractérise, au cours de la première perte, du disulfate de sodium et au palier les deux sulfates M_2SO_4 et $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Chacun des constituants suit dans ce cas son mode de décomposition propre. Ceci montre aussi que dans les deux cas, comme on peut le vérifier, la décomposition se fait à partir des solides, sans fusion.

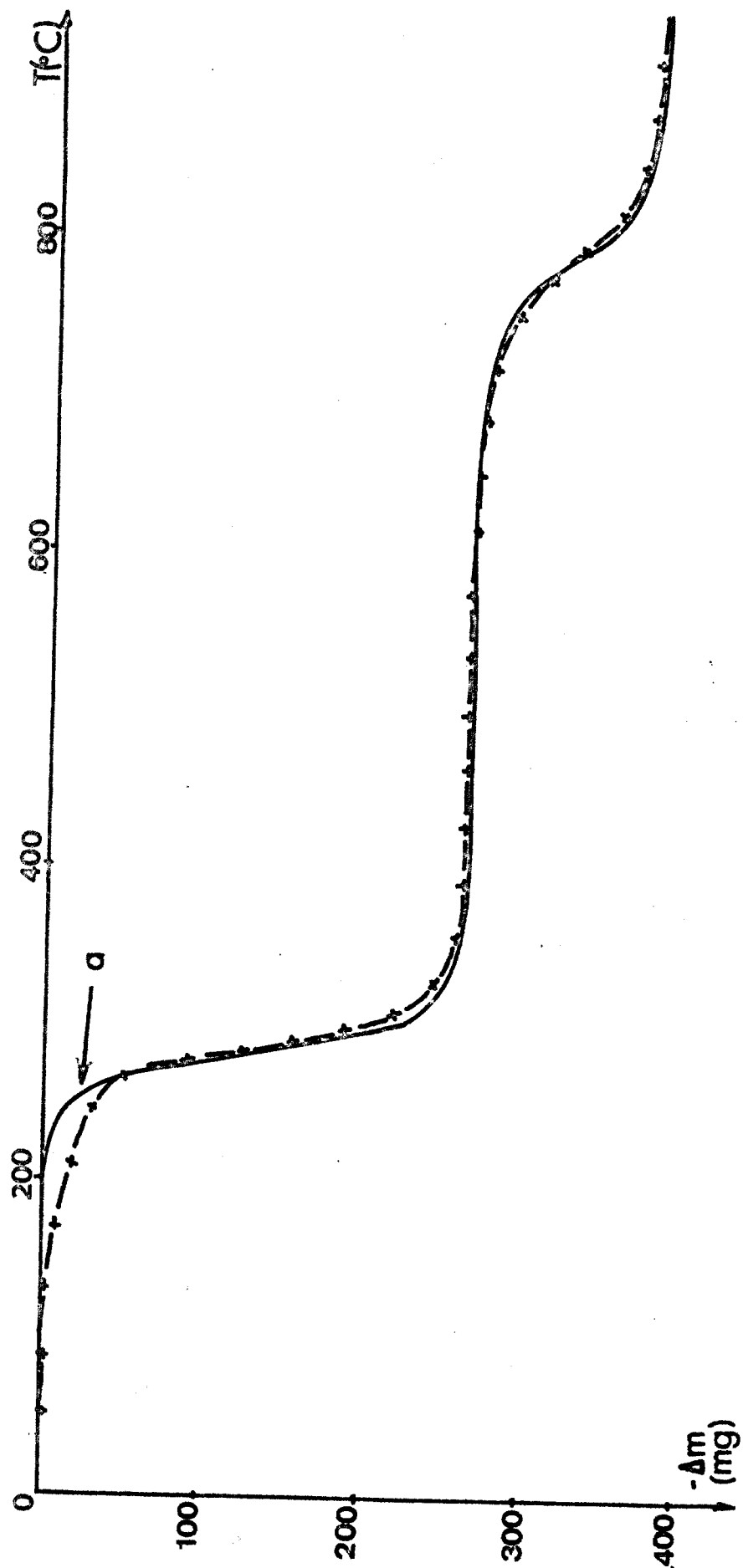


FIG.III.3

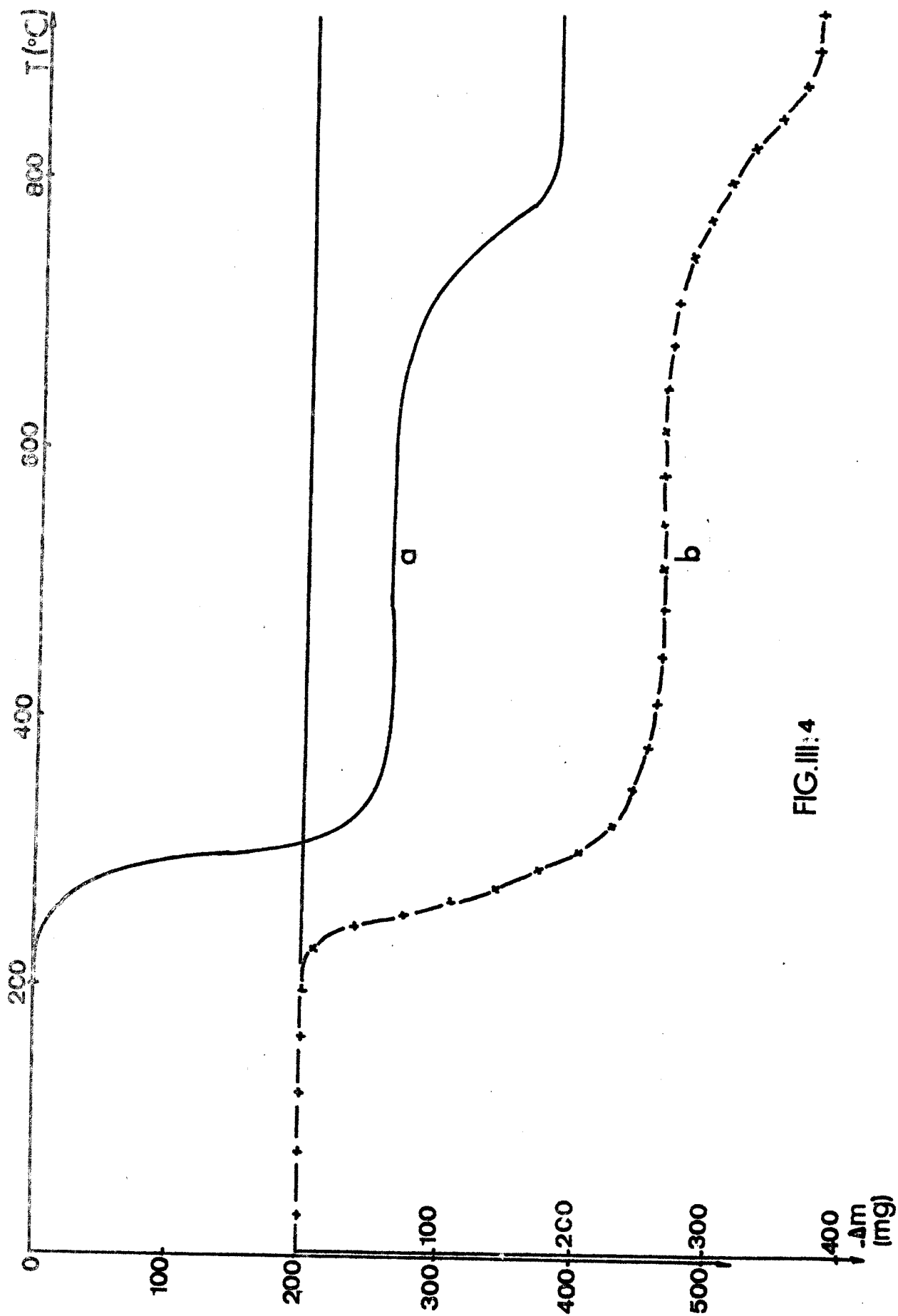


FIG. III: 4

On voit ici encore que l'hypothèse (C) qui exigerait au moins partiellement une dégradation en $M AlCl_4$ et SO_3 est exclue.

L'analyse thermique différentielle révèle un pic endothermique évasé entre 230° et 320° avec maximum à 300° (perte de SO_2Cl_2), puis un deuxième pic endothermique entre 700 et 780° , avec maximum à 750° . Il correspond à la décomposition du sulfate mixte en sulfate alcalin et alumine.

Le comportement thermique de $LiAl(SO_3Cl)_4$ est analogue, avec cependant quelques différences (Fig.III.3a).

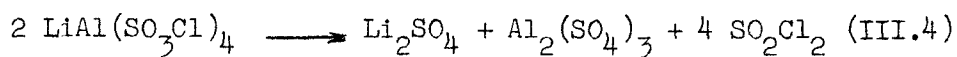
Si la première perte correspond à 2 m.moles SO_2Cl_2 par m.mole $LiAl(SO_3Cl)_4$ et débute toujours à 210° , le résidu, toujours exempt de Cl est constitué du mélange des deux sulfates Li_2SO_4 et $Al_2(SO_4)_3$, comme lors de la thermolyse du mélange $LiSO_3Cl + Al(SO_3Cl)_3$ (Fig.III.3 courbe discontinue).

Mais dans la décomposition de $LiAl(SO_3Cl)_4$ on ne voit, sur les clichés X que cette phase et les deux sulfates dont la proportion augmente avec le temps de réaction.

En partant du mélange, ce sont les phases $LiSO_3Cl$, Li_2SO_4 et $Al_2(SO_4)_3$ qui sont visibles ($Al(SO_3Cl)_3$ étant amorphe).

Dans ce cas encore, le mélange des chlorosulfates se distingue de $LiAl(SO_3Cl)_4$ et ne constitue à aucun moment une étape de décomposition. Si le sulfate mixte ne se forme pas, c'est que, sans doute, il n'est pas stable. En fait, contrairement aux sulfates mixtes de Na Al ou de K Al, il n'a jamais été signalé.

La réaction de décomposition s'écrit dans le cas du sel de lithium :



En conclusion, les essais précédents montrent que par action de SO_3 sur $M AlCl_4$ en solution dans SO_2 , on fixe 4 SO_3 par mole de $M AlCl_4$. Les espèces nouvelles obtenues ont des propriétés très voisines. Elles appartiennent à une même famille. Il n'est possible de les considérer, ni

comme solvates de SO_3 , ni comme des mélanges de chlorosulfates. La spectrométrie I.R. permet aussi d'exclure la formation d'un ion complexe tétraédrique $[\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_4]^-$. Nous ne pouvons donc les envisager que comme des chlorosulfates mixtes comprenant des ions M^+ et Al^{3+} ainsi que des groupements SO_3Cl^- .

D. - CHLOROSULFATE MIXTE DE GALLIUM ET DE SODIUM. -

Le chlorogallate de départ est obtenu par réaction du chlorure de sodium soit sur GaCl_3 , soit sur GaNOCl_4 (70b). Le chlorosulfate mixte est formé là encore à partir de solutions de NaGaCl_4 et de SO_3 dans SO_2 . Les dosages (tableau III.4) montrent que les rapports $\text{Na/Ga/S}^{\text{VI}}/\text{Cl}$ sont voisins de 1/1/4/4.

- Tableau III.4. -

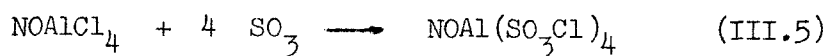
Analyse de $\text{NaGa}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ - Prises d'essais rapportées à 10^{-3} mole.

Masse hydrolysée (mg)	Na x 10^3	Ga x 10^3	S x 10^3	Cl x 10^3	Bilan pondéral (mg)
554,7	0,965	1,02	4,06	3,92	557,3
554,7	0,965	1,01	4,01	3,98	555,2

Les spectres X sont flous. Nous pensons, les améliorer par recuits. Les spectres I.R. permettent de conclure à la présence du groupement SO_3Cl . La thermolyse, influencée par la vitesse de chauffe, pourrait conduire au sulfate mixte $\text{NaGa}(\text{SO}_4)_2$ peu connu.

E. - ESSAIS DE SYNTHÈSE DU CHLOROSULFATE MIXTE D'ALUMINIUM ET DE NITROSYLE. -

Il semblait intéressant de tenter la synthèse de $\text{NOAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ par la réaction :



dans SO_2 liquide. Compte tenu de l'expérience que nous avons des sels de nitrosyle, un tel dérivé pouvait être un point de départ pour la synthèse ultérieure d'autres chlorosulfates mixtes.

Le problème posé qui nous paraissait au départ facile, s'est révélé rapidement très complexe.

Pour essayer d'exposer le plus clairement possible le résultat actuel de nos essais, nous notons dans un premier temps nos observations que nous discutons dans le paragraphe suivant.

E.1. - Les faits :

Appelons x le rapport molaire $\frac{\text{SO}_3}{\text{Al}^{3+}}$ à un instant donné.

a) Dès l'introduction de la solution de SO_3 ($x > 0$) on observe la formation d'un précipité qui se redissout partiellement si $x > 4$.

b) La courbe conductimétrique (Fig.III.5) présente une seule cassure nette pour $x = a \neq 3,1$, ce qui exclut la réaction simple attendue (III.5).

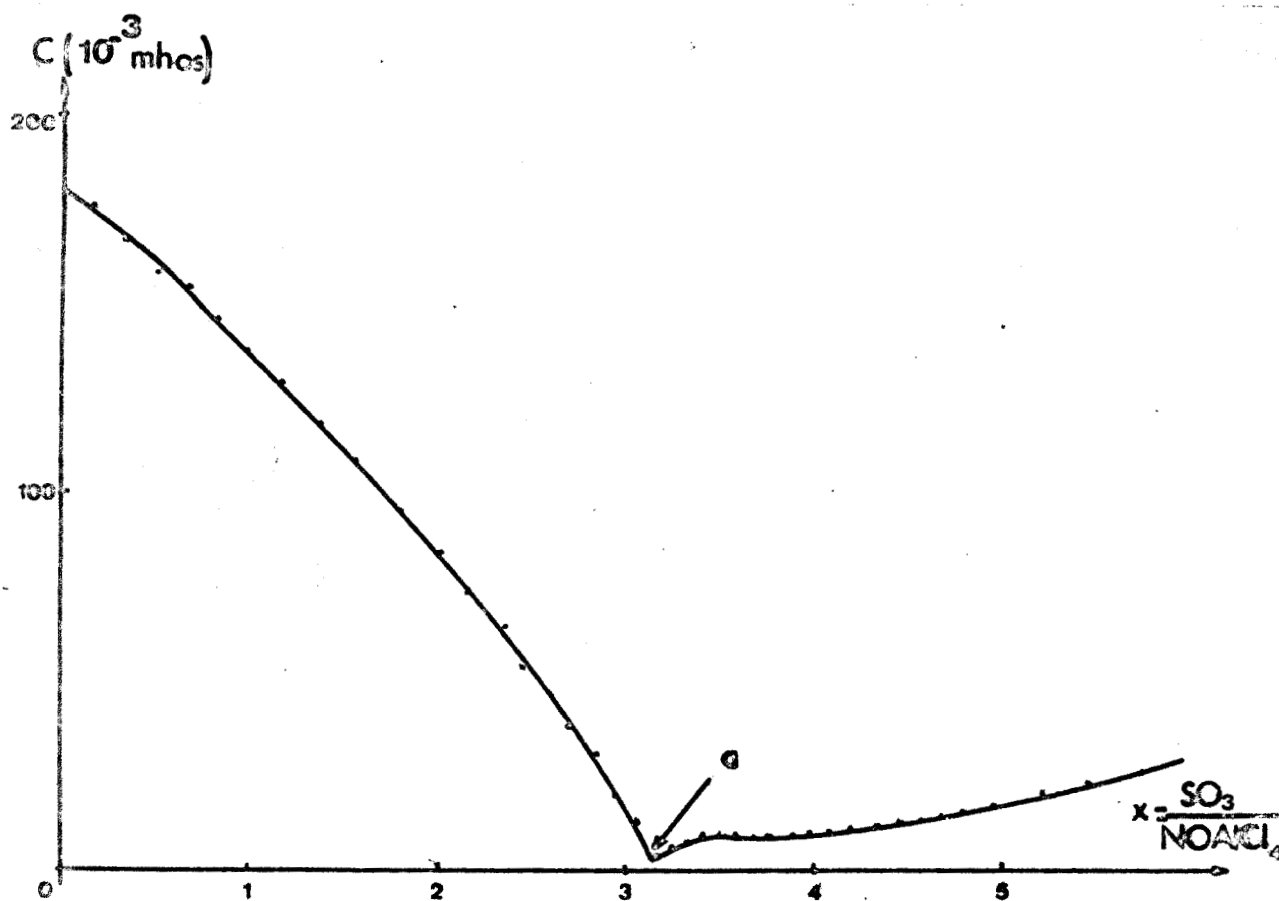


FIG.III.5

c) Pour $x \neq 4$, la phase solution initialement jaune orangé se décolore.

d) Dans la solution, séparée du solide pour $x = a$, Al^{3+} est à une concentration $\leq$ à la limite de détection. Par contre cette solution contient des quantités très notables de $NOCl$.

e) Les dosages du solide pour des valeurs de x comprises entre 1 et 3,1 montrent que le rapport $\frac{Cl}{S}$ est très voisin de 1 et que le rapport $\frac{NO}{Al}$ passe de ∞ à environ 0,3 - 0,4 en augmentant à peu près régulièrement.

- . Tableau III.5. -

Résultats de dosages de précipités pour différentes abscisses de la courbe conductimétrique III. Les prises d'essais sont rapportées à 10^{-3} Al dosé . -

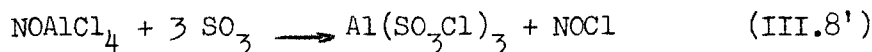
Abscisse x	Masse hydrolysée (mg)	Al $\times 10^3$	S $\times 10^3$	Cl $\times 10^3$	NO $\times 10^3$	Bilan pondéral (mg)
1,95	399,0	1	3,11	3,13	0,13	390,6
2,5	398,0	1	3,24	3,26	0,23	408,8
3,10	404,2	1	3,20	3,20	0,31	405,9
4,00	443,5	1	3,54	3,46	0,615	451,5
5,00	527,0	1	4,22	3,93	0,64	527,1

f) Au point $x = a$ la conductance diminue en fonction du temps pour se stabiliser après 30 mn, si la précipitation a été rapide.

g) En travaillant en présence d'un excès de $NOCl$ on ne modifie pas sensiblement l'allure de la courbe conductimétrique.

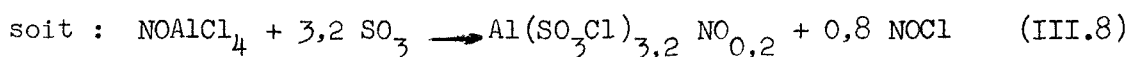
h) Dans le solide recueilli pour $x = a = 3,1$, le rapport $\frac{S}{Al}$ est un peu supérieur à 3,1 (3,2 à 3,3), alors que la totalité de Al est précipitée. Ce rapport augmente si la précipitation est rapide. Le caractère amorphe des précipités gêne considérablement l'interprétation des phénomènes en interdisant toute caractérisation par diffraction X.

et la somme (III.5) + (III.6) + (III.7') conduit à :



$\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ précipite alors à l'état pur ($\frac{\text{NO}}{\text{Al}} = \epsilon$ si $x \leq 1$).

En fin de réaction NOAlCl_4 étant consommé, NOSO_3Cl qui peut se former en faible quantité, ne réagit plus et l'on a la somme (III.5) + (III.6) + (III.7) : $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3 + 0,2 \text{NOSO}_3\text{Cl}$,



(III.8') et (III.8) expliquent l'augmentation de latenceur en NO du résidu relevé dans le tableau (III.5) lorsque x croît .

Le point $x \neq 4$ correspond à la transformation totale de NOCl en NOSO_3Cl , ce qui est marqué par la décoloration. Au-delà, NOSO_3Cl fixe SO_3 pour donner des termes plus condensés (tels que $\text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$) nettement plus solubles.

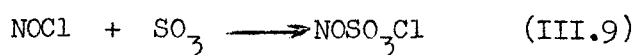
La dernière observation (E.1-h) suggère une faible oxydation du solvant. Celle-ci n'est pas due à la présence de AlCl_4NO puisqu'une telle solution ne donne aucun précipité après 3 heures de contact avec l'oxygène pur. Elle semble se faire par $\text{NOAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$ en présence d'air.

Ainsi, un essai est fait en ajoutant 2,94 SO_3 à 1 NOAlCl_4 en 30 mn. On laisse évoluer la réaction pendant 4 heures. On filtre. Le filtrat, exempt d' Al^{3+} qui a donc précipité pendant la première phase, est additionné de SO_3 . La décoloration accompagnée d'un changement de la pente de la courbe conductimétrique intervient pour $x' = 0,68$.

La totalité de SO_3 ajouté est $2,94 + 0,68 = 3,62$ au lieu de 4 théor.

Le dosage du solide donne $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_{3,25} \text{NO}_{0,36}$.

Si on admet comme cela a été vérifié que la réaction dans le filtrat est :



On voit que la somme $\text{NO} \downarrow + \text{NO}(\text{Cl}) = 0,36 + 0,68 = 1,04$ contre 1 théor.

Le bilan concernant SO_3 étant effectivement intervenu dans la réaction - (dosage du solide + SO_3 ajouté au filtrat) donne $3,25 + 0,68 = 3,93$, alors que SO_3 ajouté est 3,62 pour 1 Al^{3+} seulement. On peut donc penser qu'il s'est formé 0,31 SO_3 par oxydation de SO_2 .

Le nombre total de groupements NO reste constant, = 1 comme semble l'indiquer l'expérience ; celui-ci ne peut que servir de relais d'oxydation et l'oxydant véritable serait l'oxygène de l'air.

Pour en être certains, nous avons ajouté SO_3 à NOAlCl_4 sous atmosphère d'oxygène. Cette fois nous observons la cassure pour $x = 2,71$ au lieu de $x = a = 3,1$ alors que le dosage du précipité contenant tout l'aluminium donne un rapport $\frac{\text{S}}{\text{Al}} = 3,27$.

Il y a donc une différence de 0,56 SO_3 par Al précipité. Cette différence nous paraît trop importante pour pouvoir être attribuée à des erreurs de titre d'autant plus que les bilans de NO et de Cl confirment ce résultat.

Il est sans doute trop tôt pour tirer une conclusion définitive de ces dernières expériences, d'autant plus que nous avons assez tardivement envisagé, puis tenté de vérifier une telle hypothèse, qui devait expliquer une incohérence systématique de certaines expériences. Mais en attendant les vérifications ultérieures, l'oxydation du solvant nous paraît très probable.

Chapitre IV

CARACTERES CHIMIQUES de $M_{III}B(SO_3Cl)_3$ et de
 $M_I M_{III}B(SO_3Cl)_4$

I. - INTRODUCTION . -

L'absence totale de données sur les caractères chimiques des chlorosulfates du groupe III.B et de leurs dérivés mixtes nous a conduits à orienter la suite de nos travaux dans cette voie.

Il est évident, compte tenu de l'expérience acquise sur les chlorosulfates en général, qu'ils doivent être très réactifs. Mais dans le cadre de ce travail nous avons restreint notre choix en essayant de mettre d'abord l'accent sur trois types de transformations qui nous paraissaient primordiales :

.1) Des échanges de cations de type :



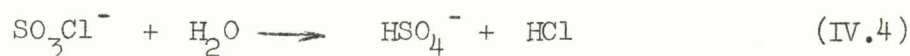
qui devaient ou auraient dû nous donner la possibilité de disposer d'une réaction de synthèse générale, donc de multiplier les exemples de chlorosulfates mixtes.

.2) Des réactions acide-base réalisées à des températures suffisamment élevées pour déplacer HSO_3Cl soit :



pour relier les chlorosulfates et chlorosulfates mixtes à des termes connus en particulier sulfates.

.3) Des réactions d'hydrolyse suivant le schéma classique :



pour bien confirmer la nature de chlorosulfates.

II. - REACTIONS D'ECHANGES DE CATIONS - TYPE IV.1 . -

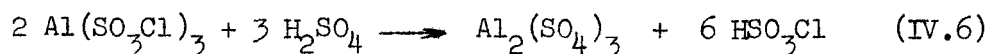
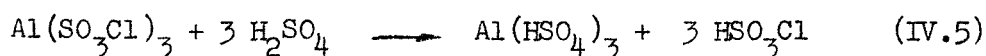
Les essais ont été faits à partir de mélanges $M Al(SO_3Cl)_4 + M'Cl$ en proportions stoechiométriques. Les mélanges sont portés, pendant plusieurs jours, à 200° , température maximum possible si l'on veut éviter la thermolyse de $MAI(SO_3Cl)_4$.

Pour aucun des couples envisagés ($M = Li, Na, K$) ($M' = K, Li, Na$) on n'a constaté de fusion, ce qui diminue considérablement les chances d'échange. En fait aucune transformation n'est décelable par diffractométrie X. C'est la raison pour laquelle nous avons porté longtemps nos efforts sur la synthèse d'un chlorosulfate d'aluminium et de nitrosyle pur qui aurait permis très probablement l'échange par suite de la volatilité du chlorure de nitrosyle. Malheureusement, nous n'avons pas réussi jusqu'à ce jour à isoler $NOAl(SO_3Cl)_4$.

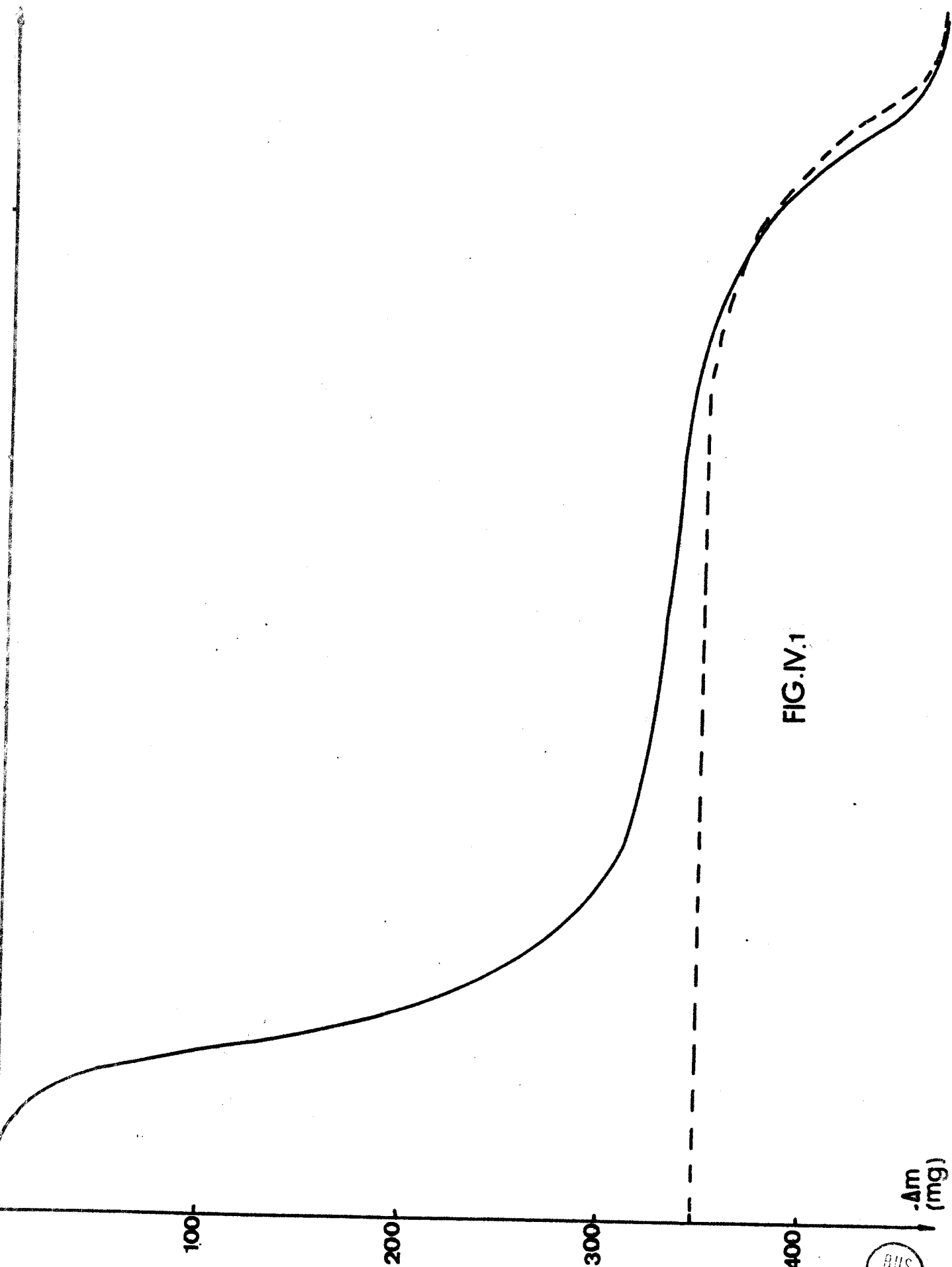
III. - REACTIONS ACIDE-BASE - TYPES IV.2 ET IV.3 . -

A) $Al(SO_3Cl)_3 + H_2SO_4$:

L'acide AH choisi est l'acide sulfurique en raison de sa stabilité thermique relativement élevée. Nous basant sur un résultat expérimental concernant le chlorodisulfate de sodium (69b) nous avons pensé qu'il serait peut être possible de déplacer HSO_3Cl et de parvenir ainsi à $Al(HSO_4)_3$ ou $Al_2(SO_4)_3$ suivant l'un ou l'autre des schémas:



L'essai a été réalisé avec H_2SO_4 100%. La réaction semble se faire dès la température ambiante (dégagement de fumées), mais la séparation des



BUS
LILLE

phases, difficile, ne conduit pas à un résultat analytique net.

Par contre, en faisant des essais avec les proportions stoechiométriques (selon IV.6) à température croissante ($150^{\circ}/h$) (Fig.IV.1), on observe une perte de masse dès $50 - 60^{\circ} \text{ }^{\circ}$. A 290° , ébullition de H_2SO_4 - cette perte est de 310 mg par m.mole de $Al(SO_3Cl)_3$, soit 88,5 % de la perte théorique si le dégagement était constitué de HSO_3Cl .

On peut donc imaginer que la réaction se fait essentiellement suivant (IV.6). La formation de $Al_2(SO_4)_3$ est d'ailleurs confirmée par la deuxième perte qui correspond à sa dégradation thermique.

Pour éviter les réactions parasites dues à des cinétiques concurrentes, nous avons réalisé la même expérience, cette fois-ci en régime isotherme à 140° , un peu en-dessous de l'ébullition normale de HSO_3Cl et par contre loin de celle de H_2SO_4 .

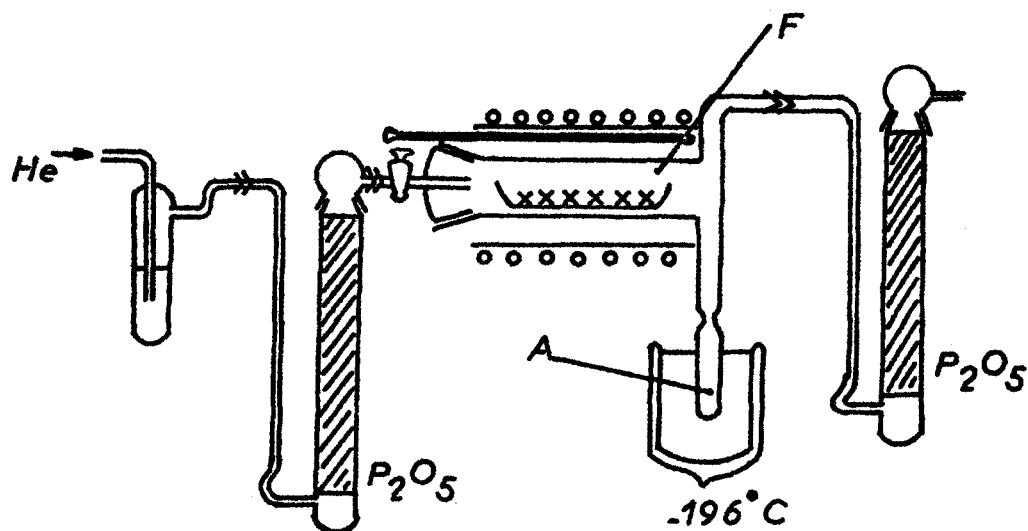


FIG.IV.2

Les essais ont été réalisés dans l'appareil de la figure IV.2, dont le réacteur est porté progressivement, puis maintenu à 140° . Un courant d'hélium sec entraîne la phase volatile dans le piège A maintenu à $-196^{\circ}C$. Nous avons renoncé à caractériser HSO_3Cl par spectrométrie IR. (66c), (63b).

* La formule $\log p_{mm} = 9,371 - \frac{2752}{T}$ (C) montre que p atteint 10 mm pour $56^{\circ}C$ pour HSO_3Cl pur.

puisque'il se trouve partiellement décomposé. Par contre le dosage global de la phase piégée dans la première moitié de l'essai nous donne un rapport Cl/S^{VI} très voisin de 1 et le bilan global obtenu en évaluant S^{VI} sous forme de SO_3 et Cl sous forme de HCl est très satisfaisant ainsi que le montre le tableau IV.1.

- . Tableau IV.1 . -

Dosages de la phase volatile lors de la réaction de H_2SO_4 sur $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$

Masse hydrolysée (mg)	S x 10^3	Cl x 10^3	Cl/S	Bilan pondéral (mg)
448,1	3,855	3,81	0,99	447,2
416,6	3,58	3,54	0,99	415,4

Pour obtenir un résidu sec dans la nacelle dans un temps qui ne soit pas trop long, il est nécessaire d'élever en fin d'essai la température au-delà de l'ébullition de H_2SO_4 . Dans cette deuxième phase, le dosage de la phase volatile est aberrant.

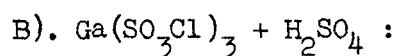
Ce phénomène peut avoir une origine physique. En effet, dans la nacelle la viscosité du mixte augmente avec la durée de l'essai ; le temps de séjour de la phase volatile dans la zone chaude augmente, ce qui accroît la proportion de HSO_3Cl dégradé.

Lorsque le résidu est sec, il correspond analytiquement à $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ qui est aussi caractérisé comme produit unique par son cliché X. La réaction globale est donc bien représentée par (IV.6).

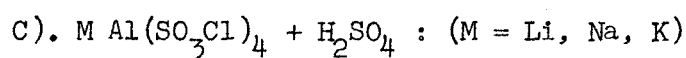
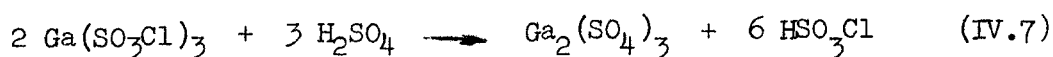
Connaissant la réactivité élevée des chlorosulfates nous ne prétendons pas que (IV.6) représente en même temps le mécanisme, ni n'exclue (IV.5) comme étape intermédiaire. C'est là une question intéressante que

nous nous réservons d'examiner plus tard.

Mais le résultat actuel apporte une confirmation en ce qui concerne la formulation en chlorosulfate et établit une relation avec le sulfate bien connu.



La réaction présente les mêmes caractéristiques que celles du paragraphe précédent. La perte de masse observée sur le thermogramme correspond sensiblement à HSO_3Cl que nous identifions analytiquement comme tel dans les expériences isothermes. Le résidu solide est du sulfate de gallium identifié par dosage et diffraction X - Les températures remarquables sont voisines de celles observées en A). On a donc :



Dans tous les cas, on observe aux températures $< 400^\circ\text{C}$ une perte de masse d'environ 460 mg/millimole $M\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$, correspondant sensiblement à 4 HSO_3Cl .

Dans les résidus exempts de chlore, les rapports $M/\text{Al}/\text{SO}_4$ sont voisins de 1/1/2. Le spectre de diffraction X est celui du sulfate mixte dans le cas où $M = \text{Na}$ ou K , celui du mélange $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Li}_2\text{SO}_4$ lorsque $M = \text{Li}$. Dans tous les cas on met en évidence la formation de HSO_3Cl dans la phase gaz, ce qui là encore constitue un argument en faveur de la formulation chlorosulfate.

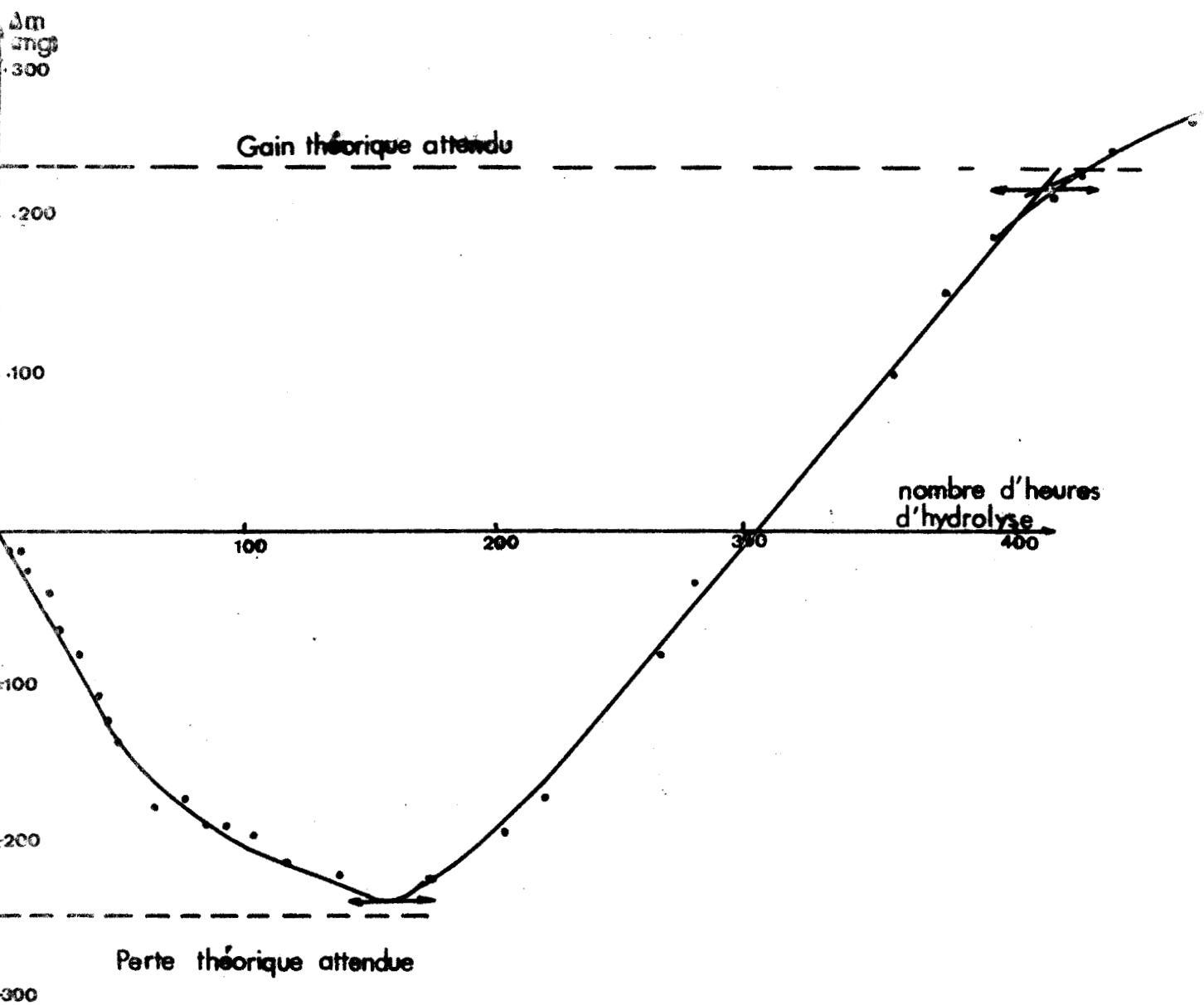
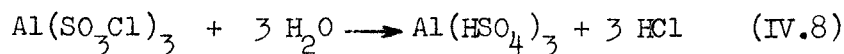


FIG. IV.3

IV. - REACTION D'HYDROLYSE - TYPE IV.4 -

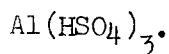
L'hydrolyse ménagée des chlorosulfates conduit aux hydrogénosulfates avec diminution de masse de 18,5 mg par liaison S-Cl rompue puis, éventuellement à la formation d'un hydrate avec augmentation de masse. Les essais d'hydrolyse ont été effectués sur $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ avec une tension d'équilibre de 2,5 mm Hg en régime dynamique avec gaz vecteur. Le solide déposé sur une plaque de verre fritté est traversé par les gaz de bas en haut. On détermine les variations de masse par pesées successives, en fonction du temps. La courbe obtenue présente un minimum net après environ 160 heures d'hydrolyse pour un échantillon de 4,43 millimoles de $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ (Fig.IV.3).

L'ordonnée du minimum correspond à 1 OH fixé par liaison S-Cl rompue suivant :

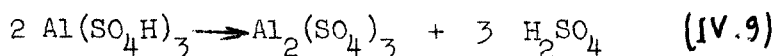


HCl peut être caractérisé par son spectre I.R. Une rupture de pente assez nette après remplacement de 2 Cl dans $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ semble indiquer une hydrolyse par étapes. Cependant l'expérience n'a pas assez été répétée pour envisager cette éventualité comme une certitude.

Le solide résiduel recueilli lorsque le minimum de masse est atteint est facile à broyer. Cristallisé, son diffractogramme est différent de celui du sulfate (tableau IV.2) et sa formule correspond analytiquement à :



Sa dégradation thermique n'intervient qu'au-dessus de 220° suivant (Fig.IV.4) :



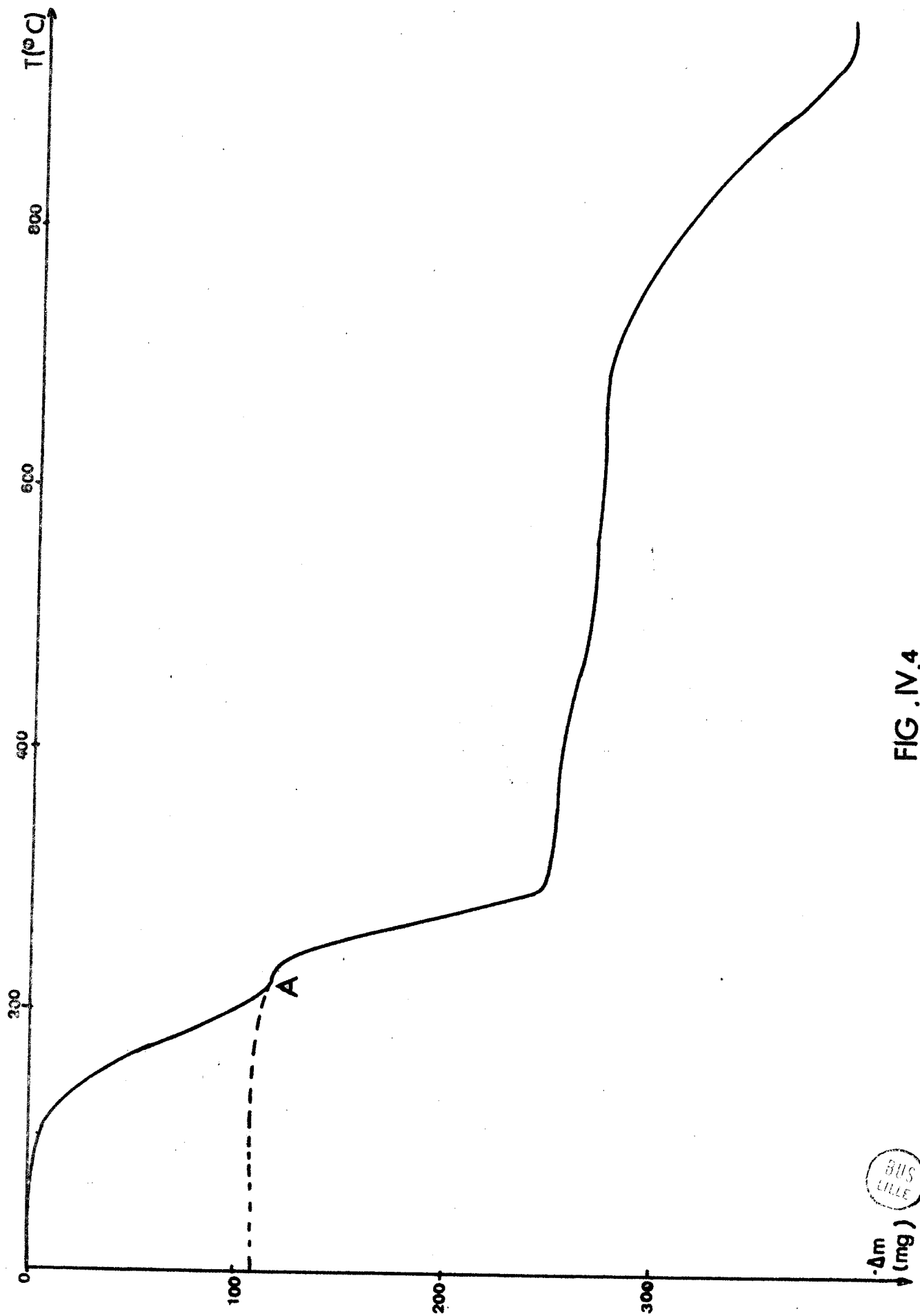


FIG. IV.4

BUS
LILLE

- . Tableau IV.2 . -

Diffractogrammes X : (a) $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$ - (b), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

d(Å) (a)	I/I ₀	d (Å) (b)	I/I ₀
10,44	20		
7,86	55	5,80	30
4,33	22,5	4,23	14
4,04	20		
3,86	47,5		
3,68	17,5	3,50	100
3,35	100		
3,04	7,5		
2,89	7,5	2,92	25
2,58	27,5	2,65	30
2,35	45	2,35	2
2,25	27,5	2,22	8
2,00	32,5	2,03	8
1,92	22,5	1,95	4
1,86	12,5	1,87	2
1,67	12,5	1,82	2
1,64	7,5	1,75	8
1,53	15	1,66	8
1,48	27,5	1,63	4
1,47	7,5	1,57	2
1,35	27,5	1,53	10
1,34	10	1,49	4
1,29	12,5	1,43	4
1,27	7,5	1,40	2
1,17	10	1,35	4
1,12	10		
1,11	12,5		

Les spectres X excluent la formulation $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4$.

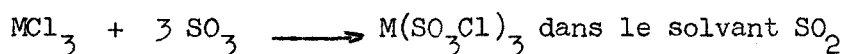
La seule indication bibliographique pour un composé de même formule globale concerne un catalyseur utilisé en chimie organique (64a).

Au-delà du minimum, on a une augmentation de masse à peu près linéaire en fonction du temps. La courbe s'infléchit lorsque la prise de masse correspond à une fixation de 5,8 H_2O environ par $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$ donc sensiblement à la formation de $\text{Al}(\text{SO}_4\text{H})_3$, 6 H_2O qui est signalé une fois dans le diagramme ternaire H_2O , H_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et formulé $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (49a).

RESUME et CONCLUSIONS

L'objet de notre travail était d'accéder aux chlorosulfates de métaux du groupe III.B inconnus et éventuellement à leurs dérivés pour entreprendre leur étude chimique et structurale et les relier aux chlorosulfates connus. Il n'existait en effet aucune indication bibliographique sur de tels dérivés si l'on excepte $\text{AlCl}_3, 3 \text{SO}_3$ analytiquement équivalent à $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$, mais qui n'a jamais été envisagé comme chlorosulfate.

Dans un premier temps nous avons mis au point la synthèse :



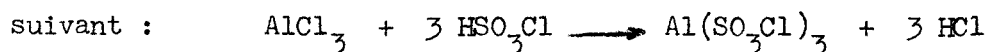
Elle permet d'obtenir $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ et $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ purs.



Dans le premier cas, une étude conductimétrique a été entreprise qui permet de confirmer la formation de $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$, mais par une série d'intermédiaires dont le plus sûr correspond à $\text{AlCl}_3, 2 \text{SO}_3$.

Nous avons situé là un centre d'intérêt pour le développement futur de ce travail.

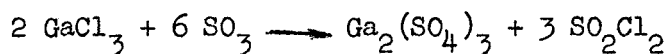
$\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ a pu être obtenu aussi par action de HSO_3Cl sur le chlorure



$\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$, amorphe, stable jusque vers 280° se décompose en sulfate comme d'autres chlorosulfates, sans étape intermédiaire décelable.

$\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ se décompose dès 30° donnant une première étape $\text{GaCl}_3 + \text{SO}_3$, ce qui le rapproche d'un autre chlorosulfate assez curieux, celui du nitrosyle.

Dans une deuxième étape, GaCl_3 réagit avec SO_3 suivant :



La vitesse de la première semble croître plus vite en fonction de la température que celle de la deuxième. En se plaçant dans un domaine de température où la cinétique de dégradation reste faible, la décomposition globale peut s'écrire comme une somme des deux étapes, soit :



Les spectres IR. aussi bien de $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ que de $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ mettent en évidence la présence du groupement SO_3Cl .

Profitant de la relative solubilité de MAlCl_4 dans SO_2 nous avons synthétisé par action de SO_3 , des chlorosulfates mixtes inconnus $\text{M}_I \text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$. Dans le cas où M_I est un alcalin la conductimétrie révèle une seule cassure pour un rapport $\text{S/Al} = 4$. Amorphe, le précipité ne peut être confondu avec un mélange $\text{M}_{III}(\text{SO}_3\text{Cl})_3 + \text{M}(\text{SO}_3\text{Cl})$, car MSO_3Cl y apparaîtrait nécessairement.

Dans le cas du lithium seulement, on obtient un chlorosulfate mixte cristallisé dont le spectre X est caractéristique.

Dans le cas le plus intéressant, celui du sel de nitrosyle qui aurait été un excellent agent de synthèse, la même réaction donne essentiellement $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ (probablement en raison du rapport de solubilité entre $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ et $\text{NOAl}(\text{SO}_3\text{Cl})_4$). Le NOCl correspondant, libéré réagit ensuite avec SO_3 pour conduire à NOSO_3Cl puis à des termes plus condensés solubles. Les différences relevées entre courbes conductimétriques et dosages nous ont suggéré la possibilité d'oxydation partielle du solvant, ce que les quelques essais de vérifications disponibles semblent confirmer.

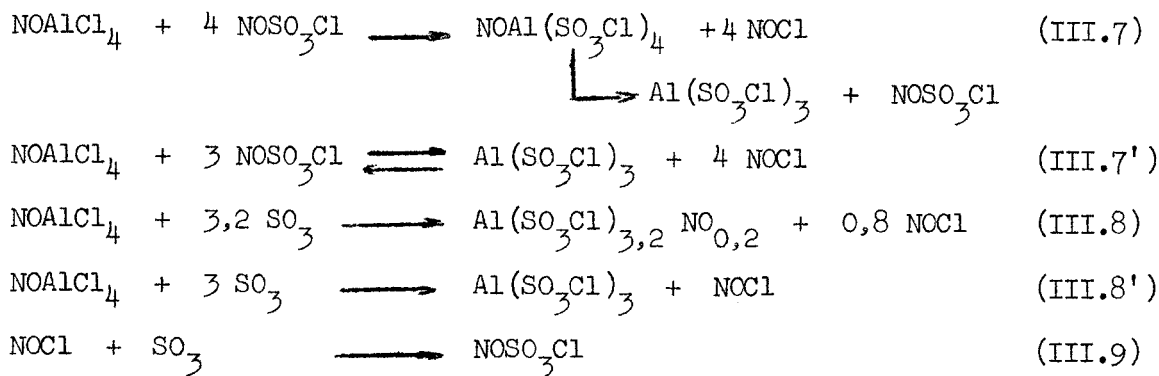
L'encombrement des groupes SO_3Cl et l'absence de bandes caractéristiques dans le spectre I.R. ne permet pas d'envisager pour les chlorosulfates mixtes une structure tétraédrique avec coordinence 4, comme pour les chloroaluminates.

Les chlorosulfates mixtes de K, Na, Li sont thermiquement stables jusque vers 240° . Leur dégradation thermique constitue une voie originale d'accès aux sulfates mixtes "aluns anhydres", sauf dans le cas de Li, où l'on obtient le mélange $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Li}_2\text{SO}_4$. Les chlorosulfates de Gallium et de sodium présentent des caractères analogues.

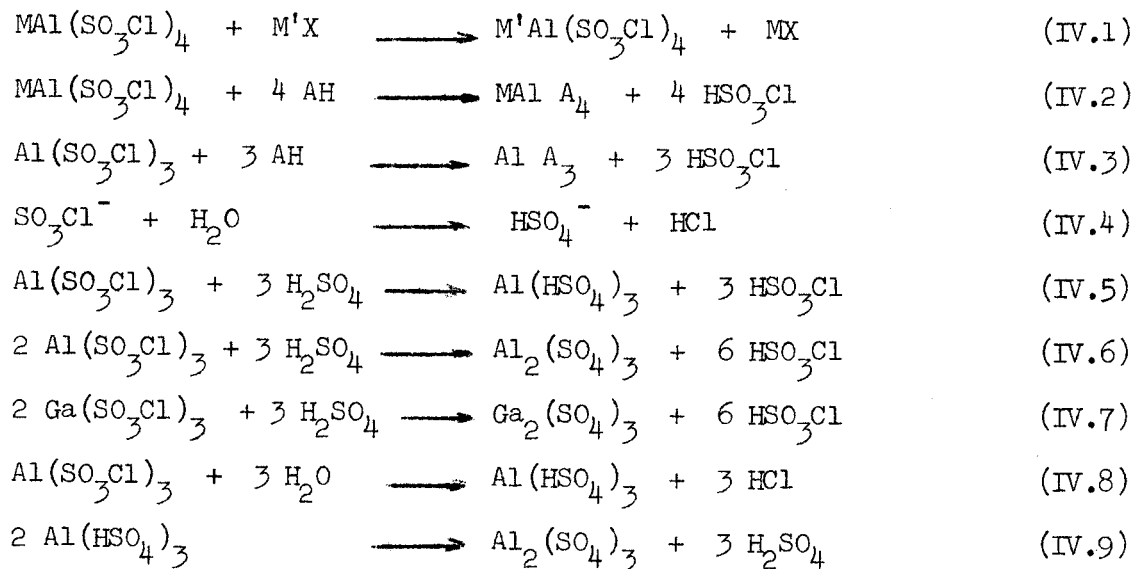
L'acide sulfurique pur déplace l'acide chlorosulfurique des chlorosulfates d'aluminium, de gallium et des chlorosulfates mixtes laissant, à température élevée, un résidu de sulfate ou de sulfate mixte.

L'hydrolyse ménagée de $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ permet d'obtenir $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$ pur, très peu connu, dont nous donnons le cliché X, puis en insistant, son hexahydrate.

Ce travail, qui est une première étape, met à notre disposition deux nouvelles séries de chlorosulfates. Les éléments de structure et de réactivité qui y figurent constituent une base à partir de laquelle nous proposons de construire un ensemble cohérent et approfondi.



Chapitre IV



BIBLIOGRAPHIE

La bibliographie est répertoriée de la manière suivante :

- Ouvrages généraux : une lettre majuscule .
- Périodiques : un nombre formé des deux derniers chiffres de l'année, suivi d'une lettre.

A. - G.Charlot : Les méthodes de la Chimie Analytique - Masson et Cie 1966.

B. - Gmelin : Handbuch der Anorganischen Chemie - Schwefel 8° Edition .
Verlag Chemie Weimheim/Bergstr. 1953, 9 B.

C. - Kirk-Othmer 5 (1964) p.357.

1912 a). Sanger et Riegel.

Z.Anorg.Chem. 76 (1912) 75.

1949 a). J.L.Henry, G.Brooks King .

J.Am.Chem.Soc. 71, 1142,4 (1949).

1958 a). U.R.S.S. 113.664. 20 Aout 1958.

1963 a). G.H.Wenreich.

Bull.Soc.Chim.France 12 (1963)
p.2820-6.

b). L.P.Ryadneva and A.S.Lenskii.

J.Appl.Chem. (URSS) 36, (1963),2340.

1964 a). Joginder, J.E.McGrath.

J.Polymer.Sc. Pt.A. 2,(8) (1964)
p.3369-86.

1965 a). A.Chrétien et J.C.Couturier.

Rev!Chim.Miné. t.2(3) (1965), p.487.

b). Czech.83.911, 1er mai 1965.

1966 a). P.T.Parker.

Brevet US 3.242.147 (C1260.80.7)
(1966).

b). B.Vandorpe.

Thèse, Lille 1966.

c). Scaria M.Chackalackal and Fred A.Stafford.

J.Am.Chem.Soc. 88, 4815 (1966).

- 1968 a). Robinson et Ciruna. Can.J.Chem. 46 (1968), 1715-18.
- 1969 a). S.Nöel, G.Palavit, J.C.Fischer. C.R.Acad.Sc.Paris, 269C (1969) p.1044-7.
 b). E.Puskaric. Thèse 3^e Cycle, Lille 1969.
- 1970 a). P.Barbier. Thèse, 3^e Cycle, Lille 1970.
 b). J.P.Wignacourt. D.EA . Lille 1970.
- 1971 a). P.Barbier, G.Mairesse. C.R.Acad.Sc.Paris, 272 C (1971) 66-69.
 b). Y.Auger, P.Legrand, E.Puskaric, F.Wallart, S.Nöel. Spectro Chim. Acta 27 A, 1351 (1971).
 c). P.Legrand. Thèse, Lille 1971.

