

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre LEGRAND



Hydrogénodisulfates, Disulfates et Polysulfates Dissymétriques : Synthèses, Caractères Chimiques, Etude Spectroscopique



Soutenue le 2 Novembre 1971, devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM. M. DELHAYE	Président
J. HEUBEL	Examineur
R. WERTHEIMER	Examineur
P. HAGENMULLER	Membre invité

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, FAUTHENIER, 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-Électricité 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. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale (Optique Atmosphérique)
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée

M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
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 Rémy	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. BILLET 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 Bénéoni	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. GOBLOT Rémi	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	Mathématiques Appliquées
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Automatique non linéaire
M. RACZY Ladislas	Physique Industrielle et Radioélectricité
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Radioélectricité et Electronique
M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologie
M. THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M. TOULOTTE Jean-Marc	Informatique
M. TREANTON Jean-René	Psychologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A Mon Maître Monsieur J.HEUBEL
Professeur à l'Université des Sciences
et Techniques de Lille,

Hommage respectueux

A Mes Parents,

Témoignage de reconnaissance

A Ma Femme,

A Mes Enfants,

Témoignage d'affection

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur HEUBEL.

Je suis sincèrement reconnaissant à mon Maître de m'avoir accueilli dans son laboratoire en me donnant les moyens et l'aide nécessaires à l'aboutissement de ce travail. Je tiens également à lui assurer ma profonde gratitude pour sa bienveillante attention, ses nombreux encouragements et conseils qui m'ont permis de surmonter les difficultés rencontrées.

Je suis particulièrement reconnaissant envers Monsieur le Professeur DELHAYE qui a accepté la présidence du Jury et qui m'a souvent manifesté de l'intérêt en me faisant profiter de sa haute compétence et en me permettant de réaliser une partie de ce travail dans son Laboratoire de Spectroscopie Raman.

Je remercie Monsieur le Professeur WERTHEIMER d'avoir bien voulu faire partie du Jury.

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur HAGENMULLER, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à tout le Personnel du Laboratoire, et plus particulièrement à Messieurs WARTEL, NOEL, AUGER et PUSKARIC pour le climat d'amitié et l'esprit d'équipe qu'ils ont su créer, et à Mademoiselle LHOYEZ qui m'a permis de mettre en forme ce mémoire.

Introduction

Depuis un certain nombre d'années, le Laboratoire a porté son effort sur les dérivés de SO_3 de type $\text{X S}_n \text{O}_{3n-1} \text{Y}$.

Parmi ceux-ci nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux composés où $\text{X} = \text{OM}$ et $\text{Y} = \text{OM}, \text{OM}', \text{OH}$. Bien entendu le cas $n = 1$ n'a été envisagé que très accessoirement, puisqu'il s'agit des sels de l'acide sulfurique à savoir $\text{M}_2\text{SO}_4, \text{MM}'\text{SO}_4, \text{MHSO}_4$ qui ont été très étudiés.

Si $n = 2$, il s'agit des sels de l'acide disulfurique. Dans cette série, les disulfates neutres sont bien connus. Par contre, peu de détails sont donnés sur les hydrogénodisulfates alcalins. SCHULTZ-SELLACK semble être le premier à avoir préparé KHS_2O_7 (1871a). Il n'y consacre que quelques lignes sans préciser la nature du composé obtenu, puis

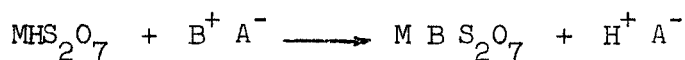
d'ANS obtient KHS_2O_7 , NaHS_2O_7 et $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ comme phases solides dans les diagrammes ternaires de type M_2SO_4 , SO_3 , H_2O à 25°C (13a). Plus récemment, GILLESPIE et collaborateurs étudient HS_2O_7^- en solution dans l'acide sulfurique (50a), (53a) et croient pouvoir attribuer à cet ion les raies Raman nouvelles obtenues par réaction d'oléum sur l'hydrogénosulfate de sodium. Aucune séparation de phase ne vient confirmer ce point de vue (62a). Enfin $\text{NO}_2\text{HS}_2\text{O}_7$ semble être l'hydrogénodisulfate le mieux connu. On peut citer à ce sujet plus particulièrement les travaux de GODDARD (50b), GERDING (50c), PASCARD (56a) et VITSE (67a).

En ce qui concerne les disulfates doubles de type $\text{MM}'\text{S}_2\text{O}_7$ ils n'ont jamais été signalés à notre connaissance.

Cet exposé est divisé en cinq chapitres.

. Le premier traite de la préparation de MHS_2O_7 suivant une méthode originale à partir de HSO_3Cl et MHSO_4 . Ce procédé s'applique bien aux cas $\text{M} = \text{K}$ et NH_4 mais ne permet pas d'obtenir le sel de sodium. Nous tentons d'expliquer cette anomalie en étudiant les mécanismes possibles. Enfin nous décrivons d'autres méthodes d'obtention de MHS_2O_7 utilisées dans ce travail, plus particulièrement si $\text{M} = \text{Na}$.

. Les propriétés chimiques de ces hydrogénodisulfates sont totalement inconnues. Le chapitre II, qui leur est consacré, montre qu'elles sont dominées par le caractère acide, ce qui entraîne une substitution facile de l'hydrogène donc des réactions acide-base de type :



Si $B \neq M$, ces réactions conduisent aux disulfates doubles.

Nous avons porté notre attention sur ces composés obtenus pour la première fois et nous donnons dans le chapitre III un certain nombre d'arguments qui permettent de les considérer comme des espèces chimiques définies pouvant être différenciées du mélange des deux disulfates neutres analytiquement équivalent .

.Le quatrième chapitre qui vient en complément et en confirmation des deux précédents, est consacré à une étude spectroscopique (Infra-rouge et Raman) des disulfates dissymétriques à l'état solide. Elle permet une attribution quasi-complète des raies observées.

.Enfin dans le chapitre V, nous envisageons une extension de ce travail aux termes plus condensés en SO_3 et notamment aux trisulfates bicationiques qui semblent être les termes limites, isolables par séparation de phases, dans la série des polysulfates dissymétriques.

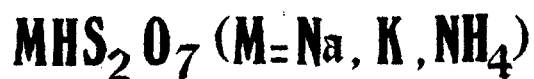
Ce travail - qui ne pouvait s'appuyer au départ que sur quelques hydrogénodisulfates assez peu connus - se caractérise donc essentiellement par une série de synthèses originales et l'étude des relations propriétés - structures d'une classe nouvelle de composés : les polysulfates dissymétriques.

Afin d'éviter toute ambiguïté dans la dénomination des différents composés, nous avons systématiquement appliqué les règles de nomenclature définies dans (60a), soit :

HSO_3Cl	acide chlorosulfurique	$MM'SO_4$	sulfate double
MSO_3Cl	chlorosulfate	MHS_2O_7	hydrogénodisulfate
$MHSO_4$	hydrogénosulfate	$M_2S_2O_7$	disulfate neutre ou symétrique
M_2SO_4	sulfate	$MM'S_2O_7$	disulfate double ou mixte ou dissymétrique

Chapitre I

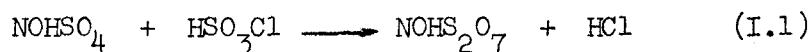
Préparation des Hydrogénodisulfates



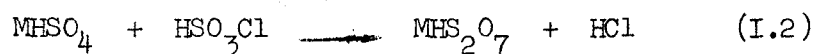
I. - GENERALITES . -

Au début de ce travail seul était bien connu l'hydrogénodisulfate de nitryle $NO_2HS_2O_7$ (50b), (56a). Son existence a en effet été confirmée par spectroscopie (50c) et cristallographie (54a). Ce composé est généralement obtenu à partir du système HNO_3, SO_3 , directement (66a), (67a) ou en présence d'un solvant (50b). Il n'est pas possible de l'atteindre par condensation de SO_3 sur NO_2HSO_4 étant donné que ce dernier n'a jamais pu être isolé.

Par contre SCHULTZ-SELLACK signale, il y a exactement 100 ans, que KHSO_4 fixe 1 SO_3 . Nous aurions pu immédiatement améliorer et généraliser ce procédé que nous avons d'ailleurs repris par la suite, mais il convient de signaler que nos premiers travaux se sont insérés dans une étude systématique des réactions minérales de l'acide chlorosulfurique. En particulier, l'une d'entre elles a permis à M. WARTEL et J. HEUBEL d'isoler pour la première fois l'hydrogénodisulfate de nitrosyle à partir de l'hydrogénosulfate correspondant (65a) suivant la réaction :



Ces résultats ont orienté nos recherches vers une extension aux hydrogénodisulfates alcalins suivant le schéma plus général :



II. - ACTION DE HSO_3Cl SUR MHSO_4 . -

Nous exposons dans cette partie les manipulations et les résultats expérimentaux, l'interprétation et les mécanismes réactionnels étant développés plus loin.

(A) Réaction $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{KHSO}_4$ - Préparation de KHS_2O_7 -

1. Réactifs.

L'acide chlorosulfurique est un produit commercial. Il n'est pas possible de le purifier par distillation même sous pression réduite, car sa décomposition en SO_3 et HCl intervient dès 40°C (66b). Sa manipulation

nécessite quelques précautions, puisqu'il est très corrosif et s'hydrolyse facilement.

Nous avons choisi l'acide CARLO ERBA pour analyses. Parfaitement incolore, il donne toute satisfaction puisque notre propre contrôle analytique révèle une pureté minimum de 99 %. De ce fait, de nombreux auteurs ont utilisé directement un produit commercial, même pour des mesures physiques.

Certains hydrogénosulfates commerciaux "pour analyses" présentant un défaut en S^{VI} , défaut qui se retrouve dans l'hydrogénodisulfate après réaction, nous avons préparé $KHSO_4$ par action de H_2SO_4 sur K_2CO_3 en solution aqueuse concentrée suivant des proportions stoechiométriques. Après évaporation et recristallisation, le sel anhydre, mais déliquescent, est maintenu plusieurs jours sous pression réduite en présence d'anhydride phosphorique fréquemment renouvelé (64b). Au cours de cette opération plusieurs broyages en boîte sèche le rendent parfaitement pulvérulent. Entre temps nous avons utilisé le produit commercial MERCK pour analyses qui nous a donné toute satisfaction et auquel nous avons appliqué la dernière partie du traitement précédent. Dans les deux cas, la pureté est très satisfaisante (99 % minimum). Nous avons conservé la première préparation pour $KDSO_4$.

2. Préparation de $KHS_{2-7}O_7$ sans solvant

La préparation sans solvant a été assez laborieuse. Le solide $KHSO_4$ est déposé sur une plaque frittée soudée dans un réacteur vertical ; un courant de gaz vecteur inerte le traverse de bas en haut. La réaction étant exothermique, on ajoute HSO_3Cl goutte à goutte en homogénéisant le mieux possible par un agitateur manuel monté sur rodage cylindrique étanche (fig.1).

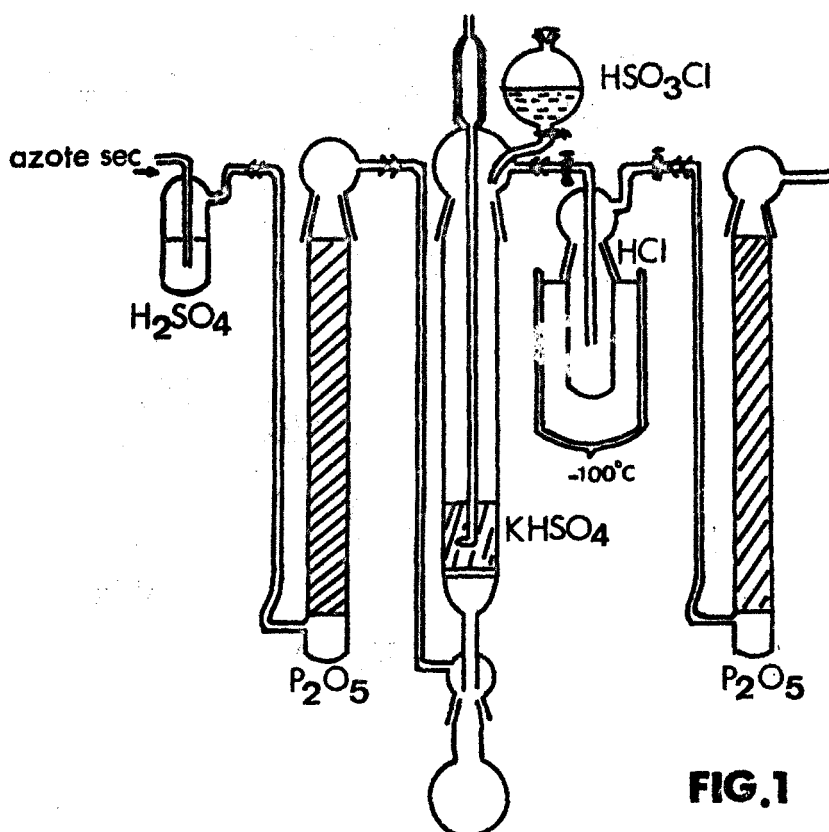


FIG. 1

Le mélange devient, en effet, vite très visqueux. A la fin de l'essai, l'excès de HSO_3Cl est environ de 100 % par rapport aux proportions stoechiométriques de (1.2). La phase gazeuse produite par la réaction est piégée vers -120°C . Par spectrométrie I.R. on y décèle uniquement HCl. Après 8 heures de contact on peut considérer la réaction comme quantitative par rapport à KHSO_4 .

En inversant l'ordre des réactifs on facilite la manipulation, puisqu'il est possible d'utiliser une agitation magnétique, comme le montre le schéma du montage (fig.2). Cet appareil est constitué d'un réacteur vertical muni d'une pastille de verre fritté (B), situé à 1,5 cm environ du fond plat.



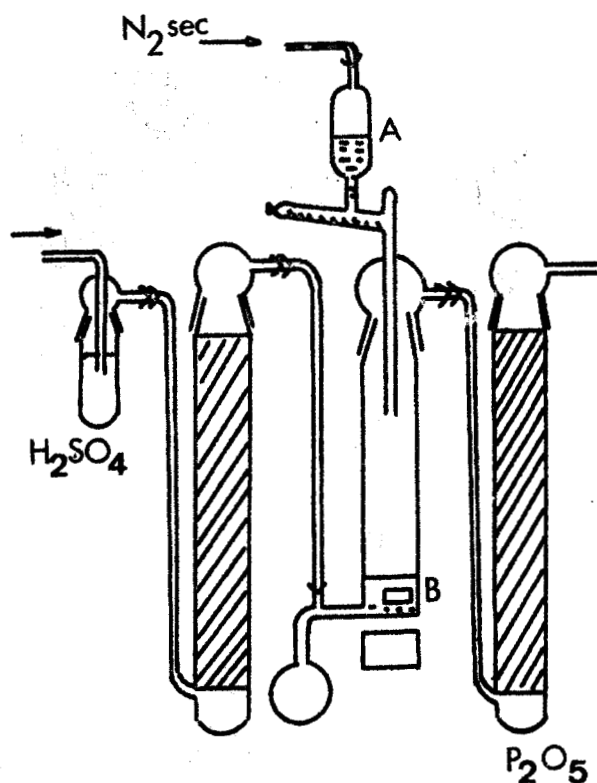


FIG. 2

Nous introduisons dans le réacteur un volume connu de HSO_3Cl puis KHSO_4 dans le réservoir A, en quantité calculée de telle manière que HSO_3Cl soit en excès de 100 % comme précédemment. Une tige de verre hélicoïdale amène progressivement le solide dans le réacteur. Une légère pression d'azote sec empêche l'écoulement du liquide pendant la manipulation et permet la filtration dans le ballon latéral.

KHSO_4 se dissout d'abord instantanément dans HSO_3Cl , puis, plus difficilement à mesure que la viscosité augmente. Nous observons comme précédemment un dégagement de HCl et 1 heure environ après la dernière addition de KHSO_4 la précipitation d'une phase solide intervient.



Après filtration de l'excès de HSO_3Cl nous lavons deux ou trois fois avec de l'anhydride sulfureux qui est liquéfié grâce à une jaquette thermostatée reliée à un cryostat. Après un balayage d'azote sec pendant 12 heures environ, on obtient un produit blanc parfaitement pulvérulent.

Lors de la filtration, une fraction de KHS_2O_7 , soluble dans HSO_3Cl , est entraînée. Néanmoins comme nous travaillons avec des solutions saturées en KHSO_4 le rendement reste de l'ordre de 60 % par rapport à l'hydrogénosulfate de départ.

3. Préparation de KHS_2O_7 avec solvant de HSO_3Cl

Des essais ont été menés parallèlement en présence de solvants de HSO_3Cl , tels que SO_2 , CH_3NO_2 ... Nous y reviendrons plus loin, mais nous pouvons d'ores et déjà signaler qu'ils n'apportent aucune amélioration du point de vue préparation (pureté du produit final au plus égale à celle obtenu par action directe, rendement inférieur à 60 %). Aussi c'est la méthode décrite ci-dessus que nous avons retenue pour les préparations ultérieures.

4. Résultats analytiques

Les résultats analytiques indiquent une pureté de 99 % ou mieux dans tous les cas. Les dosages portent sur :

S^{VI} déterminé par gravimétrie avec BaSO_4

H^+ par pHmétrie

K^+ par spectrométrie d'absorption atomique grâce à un étalonnage préalable avec des solutions connues de K_2SO_4 .

Nous reportons ci-dessous (tableau I.1) les résultats obtenus sur quelques préparations, la masse étant ramenée à 1 g.

-.. Tableau I.1. -
.....

Essais	S ^{VI} x 10 ³	H ⁺ x 10 ³	K ⁺ x 10 ³	Bilan d'après S ^{VI}	Bilan d'après H ⁺
Théor.	9,25	13,87	4,625	1 000	1 000
1	9,1(9)	13,8(7)	4,6(0)	992	1 000
2	9,2(8)	13,9(7)	4,5(8)	1 002	1 004
3	9,2(1)	13,8(9)	4,6(5)	995	1 001

(B) Réaction $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HSO}_4$ - Préparation de $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$:

La préparation est réalisée de la même manière qu'en (A).

NH_4HSO_4 (produit commercial U.C.B. pour analyses) nettement plus hygroscopique que KHSO_4 , est par contre beaucoup plus soluble dans HSO_3Cl . Ainsi, par exemple, dans 10 cc de HSO_3Cl , soit 17,6 g, on dissout 14 g environ de NH_4HSO_4 à température ambiante alors que la quantité stoechiométrique suivant (I.2) est de 17,2 g. L'excès de HSO_3Cl utilisé peut être ici faible. Les solutions en fin de réaction sont très visqueuses et le barreau aimanté n'est plus entraîné. La plupart du temps aucun précipité n'apparaît contrairement à (A) et ce n'est que lorsque l'on abaisse la pression qu'un solide se dépose, en même temps qu'un abondant dégagement de HCl a lieu.

Le solide obtenu, après filtration du léger excès de HSO_3Cl et lavage à SO_2 liquide, est blanc, très hygroscopique. Au contact de l'air humide il se liquéfie aussi rapidement que NOHS_2O_7 .

Les résultats analytiques correspondent sensiblement à la formule $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ comme le montre le tableau (I.II).

- Tableau I.II. -

Essai	S ^{VI} x 10 ³	H ⁺ x 10 ³	* NH ₄ ⁺ x 10 ³	Bilan d'après S ^{VI}	Bilan d'après H ⁺
Théor.	10,25	15,38	5,31	1 000	1 000
1	10,1(0)	15,0(7)	5,0(4)	985	979
2	10,1(6)	15,2(6)	5,1(1)	990	993
3	10,2(1)	15,3(0)	5,0(9)	996	995

* NH₄⁺ est dosé par la méthode de Kjeldahl.

(C) Réaction HSO₃Cl + NaHSO₄ :

La méthode de préparation ci-dessus, appliquée au sel de sodium n'a jamais permis d'obtenir NaHS₂O₇ pur. Le solide obtenu est toujours constitué principalement de Na₂S₂O₇ accompagné d'un peu de NaHS₂O₇.

Cette différence de comportement du cation sodium est assez exceptionnelle et nous tenterons d'en donner une explication dans le paragraphe II.

Nous avons donc été amenés à préparer NaHS₂O₇ par d'autres méthodes, décrites dans le paragraphe IV.

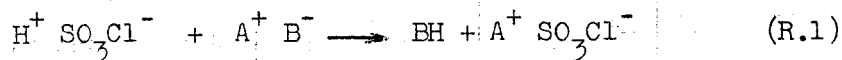
III. - MECANISME DE LA REACTION HSO₃Cl + MHSO₄ - LIMITES D'UTILISATION DE LA

METHODE DE PREPARATION DE MHS₂O₇ . -

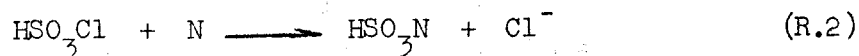
(A) Généralités .

Une interprétation systématique des réactions de HSO₃Cl et des chlorosulfates a été envisagée récemment au laboratoire par J.HEUBEL et M.WARTEL (68a) ; elle permet aux auteurs de retenir au total, quatre schémas fondamentaux réactionnels à savoir :

. Réactions du type acide-base :



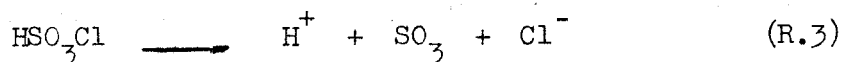
. Réactions de substitution nucléophile :



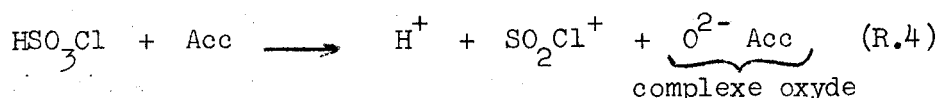
N désignant un réactif nucléophile.

A ces deux schémas, il convient d'en ajouter deux, qui sont plus rarement employés, mais qu'il convient d'invoquer pour couvrir toutes les réactions possibles de HSO_3Cl .

L'un explique la dissociation de HSO_3Cl en SO_3 et HCl admise par (48a), (62b), (64a), soit :

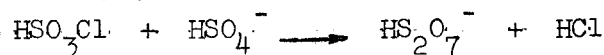


Enfin en présence d'accepteurs forts de la particule O^{2-} on peut envisager :

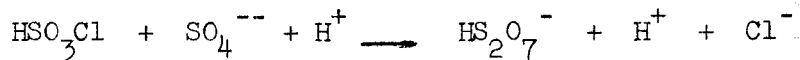


Les auteurs pensent qu'avec ces quatre schémas, il est possible d'expliquer la quasi-totalité des réactions minérales connues de HSO_3Cl .

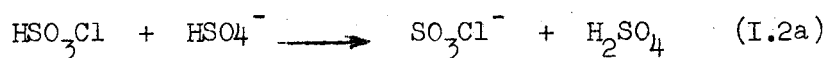
Ainsi, dans le cas particulier qui nous intéresse, la réaction de HSO_3Cl avec MHSO_4 peut être interprétée globalement par le mécanisme R.2, en écrivant :



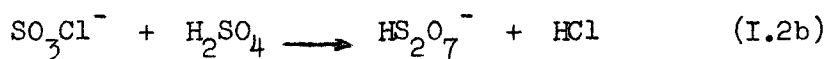
mais en examinant la question de plus près cette réaction suppose une libération de H^+ donc en fait :



Or HSO_4^- est plutôt base dans HSO_3Cl , de sorte qu'en réalité nous pensons que la substitution de Cl^- par SO_4^{--} passe par l'intermédiaire de la réaction acide-base :



Pour qu'un tel mécanisme puisse être invoqué et compte tenu du résultat final il faut qu'il soit complété par :



où H_2SO_4 intervient effectivement sous forme $\text{HSO}_4^- + \text{H}^+$.

(B) . Argumentation . -

1) Contrôle spectrométrique de la réaction (I.2) :

Nous avons suivi par spectrométrie I.R., l'évolution de solutions saturées de KHSO_4 dans HSO_3Cl en fonction du temps (69b). Les spectres sont comparés à celui d'une solution saturée de KHS_2O_7 dans HSO_3Cl . Les essais ont été réalisés sur des prélèvements faits en boîte sèche et placés entre des faces en AgCl .

Nous avons bénéficié de circonstances particulièrement favorables pour explorer le domaine spectral de $1\ 000$ à $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$. En effet HSO_3Cl y est totalement transparent si l'on excepte une raie très faible vers $1\ 015\ \text{cm}^{-1}$. Par contre HSO_4^- dans H_2SO_4 (62c) et - d'après nos propres essais - HSO_4^- solide, absorbe notablement au voisinage de $1\ 040\ \text{cm}^{-1}$. Enfin HS_2O_7^- ou $\text{S}_2\text{O}_7^{--}$ présentent une fréquence caractéristique à $1\ 070\ \text{cm}^{-1}$ (61a), (62a), (62d).

Nous pouvons donc, en principe, suivre l'évolution des concentrations de HSO_4^- et HS_2O_7^- .

Nos résultats (fig.3) montrent que le spectre réalisé immédiatement après la dissolution de KHSO_4 (temps $t = 0$) ne présente qu'une raie intense à $1042\ \text{cm}^{-1}$.

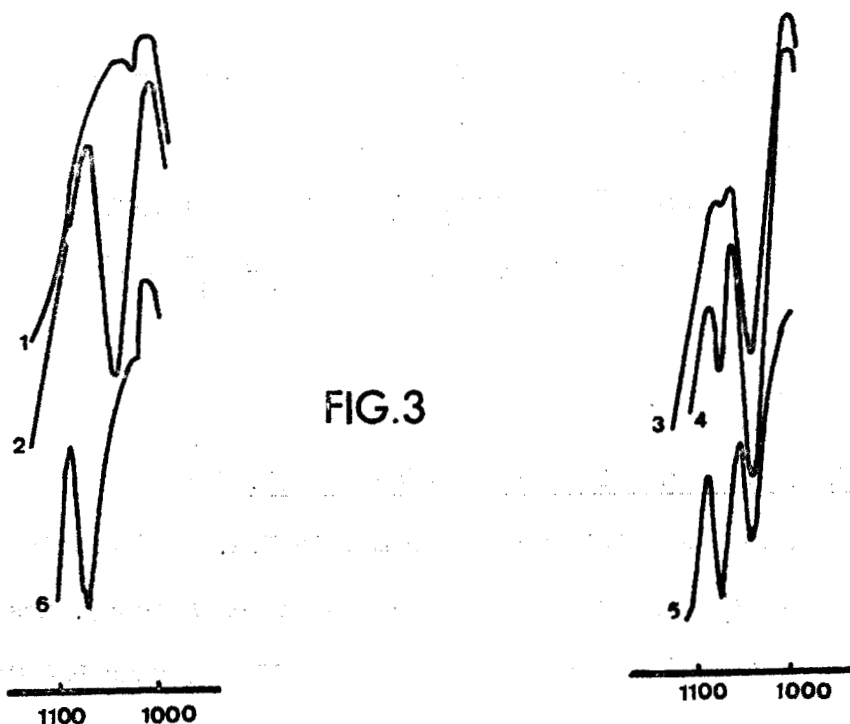


FIG.3

1. HSO_3Cl solvant

2. MHSO_4 dans HSO_3Cl $t=0$

6. MHS_2O_7 dans HSO_3Cl

3. MHSO_4 dans HSO_3Cl $t=1$

4. MHSO_4 dans HSO_3Cl $t=5$

5. MHSO_4 dans HSO_3Cl $t=9$

Après une heure ($t = 1$), on note en plus l'apparition d'un faible épaulement à $1\ 072\ \text{cm}^{-1}$ qui devient une raie très nette au bout de cinq heures, puis neuf heures.

Le spectre de KHS_2O_7 seul dans HSO_3Cl confirme l'existence d'une raie unique à $1\ 072\ \text{cm}^{-1}$.

La spectrométrie I.R. permet donc de suivre la formation lente de HS_2O_7^- à partir de HSO_4^- .

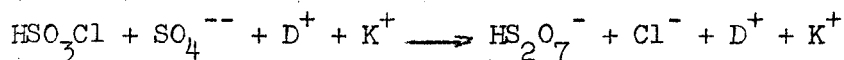
Mais la raie $1\ 042$ diminue assez peu en fonction du temps. Il semble donc qu'une autre espèce intervienne en plus. Parmi les possibilités raisonnables qui s'offraient à nous, nous n'avons pu retenir que KSO_3Cl . Or SO_3Cl^- présente lui aussi une raie à $1\ 040\ \text{cm}^{-1}$ (71a).

Il semble donc bien que (I.2a) est l'étape primaire et que la vitesse de (I.2b), liée à la concentration de H_2SO_4 , diminue avec le temps de sorte que SO_3Cl^- , restant en présence d'un gros excès de HSO_3Cl , ne se transforme plus que très lentement et en fin d'essai la raie observée est celle due à SO_3Cl^- .

Les réactions acide-base du type (I.2a) peuvent en principe être vérifiées par des méthodes électrochimiques. Elles ne sont pas applicables ici du fait que l'on travaille en solution saturée et que l'acide est en même temps le solvant.

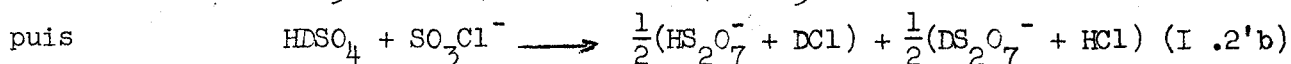
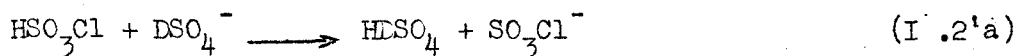
2. Contrôle de la réaction par utilisation de deutérosulfate de potassium

Si l'on exclut la réaction acide-base (I.2a) le réactif nucléophile étant SO_4^{--} on doit avoir :



autrement dit le dégagement prévu est DCl pur.

Si la réaction acide-base (I.2a) se fait, on a, au contraire :



et le dégagement gazeux est constitué à parts égales de HCl et DCl. $KDSO_4$ est obtenu à partir de D_2SO_4 et K_2CO_3 . D_2SO_4 lui-même est préparé par action ménagée de SO_3 sur D_2O maintenue aux environs de $0^\circ C$ (62a). $KDSO_4$ précipité est séché et pulvérisé comme $KHSO_4$.

Les essais proprement dits ont été faits suivant deux techniques différentes :

-1.) Addition de $KDSO_4$ par petites fractions à HSO_3Cl en excès avec l'appareil de la figure 2.

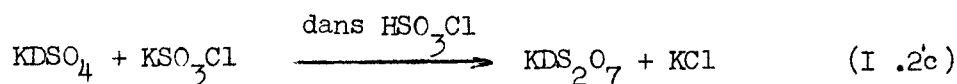
A la sortie du réacteur un piège à -196° permet de condenser la phase volatile, entraînée par de l'hélium. Celle-ci, réchauffée, est analysée

avec un spectromètre I.R. Dans ces conditions on caractérise HCl et des traces de DCl quelle que soit la fraction introduite dans la cellule. Ce résultat est contraire aux deux hypothèses formulées. Il peut s'expliquer en admettant que HCl provient d'une dissociation $\text{HSO}_3\text{Cl} \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{HCl}$ ou plus simplement en remarquant que HSO_3Cl est ici en excès et que HCl est dû à l'échange rapide $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{DCl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{DSO}_3\text{Cl}$. Pour vérifier il fallait donc se placer dans des conditions telles que HSO_3Cl soit en défaut.

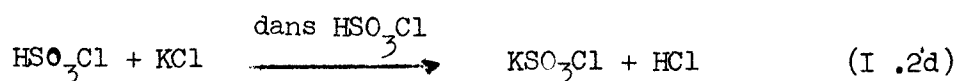
-2.) Addition de HSO_3Cl à KDSO_4 (appareil, Fig.1). Pour éviter au maximum l'échange isotopique, on élimine la phase volatile sous pression réduite pour la piéger comme précédemment. Dans ces conditions, nous avons obtenu des spectres qui mettent en évidence, à côté de HCl, des quantités non négligeables de DCl.

Avec des pressions assez grandes dans la cellule nous avons pu obtenir des enregistrements qui montrent la structure fine de HCl centrée sur $\omega_e \neq 2885 \text{ cm}^{-1}$ et DCl centrée sur $\omega_e \neq 2050 \text{ cm}^{-1}$ avec un rapport DCl/HCl $\neq 0,75$ mesuré à partir des raies de rotation les plus intenses. En tenant compte des erreurs expérimentales et du fait que DCl est plus difficilement mis en évidence que HCl dans les conditions où nous avons travaillé, on peut en conclure que ce rapport est en fait voisin de 1. Ceci nous permet d'envisager une étape intermédiaire de type (R.1), soit (I.2'a) suivie de (I.2'b).

Si ces deux réactions ont lieu simultanément, on peut envisager également :



puis :



ce qui augmente légèrement la proportion de HCl qu'en fait nous constatons.

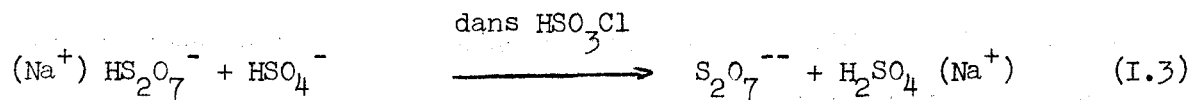
3 Interprétation de la différence de comportement du cation sodium.

Pour expliquer l'échec de la préparation de NaHS_2O_7 par la réaction globale (I.2) nous pouvons avancer certaines hypothèses, mais qui sont difficilement vérifiables par des mesures électrochimiques pour des raisons déjà invoquées. La plupart du temps, nous avons dû nous satisfaire de raisonnements purement qualitatifs ou de résultats analytiques ne venant par infirmer nos hypothèses de départ.

(a) Hypothèse :

Rappelons que la réaction (I.2), appliquée au cation sodium, conduit à la formation principale de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ accompagnée d'un peu de NaHS_2O_7 .

Le disulfate neutre ne peut provenir d'une décomposition de NaHS_2O_7 dans les conditions de température où nous avons opéré. Par contre, nous pensons que ce disulfate peut être formé par une réaction acide-base en raison de la nature du cation. C'est pourquoi nous écrivons la réaction sous la forme particulière suivante :



Cela signifie en clair que HS_2O_7^- en présence de Na^+ apparaît comme plus acide qu'en présence de K^+ ou NH_4^+ .

(b). Vérifications :

*x) Réaction $\text{MHS}_2\text{O}_7 + \text{MHSO}_4$ en proportions stoechiométriques dans HSO_3Cl :

La première vérification que nous avons faite pour étayer cette hypothèse est de constater qu'effectivement (I.3) réalisé avec des

proportions stoechiométriques, conduit bien à la formation prépondérante de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et que par contre, dans les mêmes conditions, KHS_2O_7 et KHSO_4 conduisent uniquement à l'augmentation de la quantité de KHS_2O_7 pur.*

(3). Réaction $\text{MHS}_2\text{O}_7 + \text{MHSO}_4$ en proportions stoechiométriques dans l'acide acétique :

Si la formation de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ est due à la réaction acide-base (I.3) il doit être possible de l'étendre à KHS_2O_7 en exaltant son acidité, donc en travaillant avec un solvant plus basique. L'acide acétique nous a donné toute satisfaction. Ainsi KHS_2O_7 et KHSO_4 en quantités stoechiométriques dans AcOH conduisent à $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ pratiquement pur.

Il nous restait à faire la preuve inverse. Elle consistait à éliminer (I.3) dans le cas du cation Na en utilisant un solvant encore moins basique que HSO_3Cl .

Les essais réalisés avec HSO_3F n'ont malheureusement pas permis de mettre en évidence NaHS_2O_7 pur. En effet, les résultats analytiques sont très complexes en raison de la réactivité élevée de HSO_3F et des nombreux constituants formés par des réactions secondaires que nous n'avons pu expliciter. Ainsi, par exemple, on note la présence de fluor dans le solide résiduel après lavage et séchage (ce qui pourrait indiquer la formation de NaSO_3F).

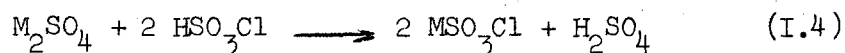
* Remarque : La formation parasite de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ n'est pas absolument exclue si l'on admet que le disulfate de potassium, plus soluble dans HSO_3Cl que $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, est éliminé lors de la filtration.

Y) Différence d'acidité entre NaHS_2O_7 et KHS_2O_7 dans HSO_3Cl solvant :

Nos hypothèses de départ impliquent que NaHS_2O_7 est plus acide que KHS_2O_7 dans HSO_3Cl , autrement dit l'acidité de HS_2O_7^- est liée à la nature du cation. Ce phénomène assez inhabituel peut s'expliquer si l'on se réfère à un travail de ROBINSON et collaborateurs (68b). Ces auteurs ont montré en effet que l'ion Na^+ était plus solvaté dans HSO_3Cl que l'ion K^+ . La dissociation de HS_2O_7^- s'en trouve facilitée dans le premier cas, ce qui peut déplacer l'équilibre $\text{HS}_2\text{O}_7^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_7^{--} + \text{H}^+$ vers la droite.

Si la différence de comportement de HS_2O_7^- est bien liée à la solvatisation du cation cet effet devrait se trouver aussi pour Li , et même être renforcé. En effet, en l'absence de données sur la solvatisation de Li^+ par HSO_3Cl , on peut estimer que celle-ci est au moins aussi importante que pour Na^+ , Li^+ ayant un rayon plus faible. Il suffit alors d'essayer la réaction $\text{LiHSO}_4 + \text{HSO}_3\text{Cl}$ pour voir si elle produit effectivement $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Devant la difficulté que nous avons éprouvée pour préparer LiHSO_4 suivant les indications de LEHMANN (67b) nous avons utilisé Li_2SO_4 et parallèlement Na_2SO_4 puis K_2SO_4 pour avoir une série de tests homogènes. Si la réaction acide-base (I.2a) est possible avec MHSO_4 elle l'est à plus forte raison avec M_2SO_4 puisque SO_4^{--} est base bien plus forte que HSO_4^- . Donc on peut admettre que :



nécessairement suivie de (I.2b) ; globalement, on doit former si le cation est K^+ : $\text{KHS}_2\text{O}_7 + \text{KSO}_3\text{Cl}$ et avec le cation Na^+ : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{NaSO}_3\text{Cl}$.

En fait avec HSO_3Cl en excès, on recueille KHS_2O_7 pur dans un cas et essentiellement $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ dans l'autre, SO_3Cl^- restant en solution. Avec Li^+ , on forme aussi le disulfate neutre. Finalement l'acidité de HS_2O_7^- semble liée à la solvatisation du cation, donc indirectement à la

grosseur. La réaction (I.2) sépare Li^+ et Na^+ de K^+ et probablement des cations plus gros*.

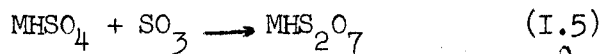
IV. - AUTRES METHODES D'OBTENTION DES HYDROGENODISULFATES ALCALINS . -

1. Réaction $\text{M}_2\text{SO}_4 + \text{HSO}_3\text{Cl}$

On peut considérer que cette réaction faite avec un excès de HSO_3Cl constitue une excellente préparation pour KHS_2O_7 et $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$. Elle n'est pas applicable au sel de sodium. Il a donc fallu dans ce cas recourir à d'autres méthodes.

2. Réaction $\text{MHSO}_4 + \text{SO}_3$

Le premier procédé qui vient à l'esprit consiste à condenser 1 SO_3 sur MHSO_4 comme l'a signalé SCHULTZ-SELLACK (1871a) :



bien que l'auteur signale que le sel de sodium obtenu, est moins pur que celui de potassium. Les difficultés rencontrées alors étaient vraisemblablement dues au fait que l'auteur travaillait toujours à température élevée, ce qui ne permet pas d'exclure une transformation secondaire de MHS_2O_7 initialement formé.

Nous avons donc repris le principe de cette méthode, mais en utilisant le solvant SO_2 ce qui permet de conduire les essais à basse température tout en évitant les risques de polymérisation de SO_3 .

* Remarque : Les différences de solubilités des disulfates dans HSO_3Cl sont, comme nous l'avons présenté (68c), tout à fait insuffisantes pour expliquer la différence de comportement des hydrogénosulfates dans la réaction (I.2).

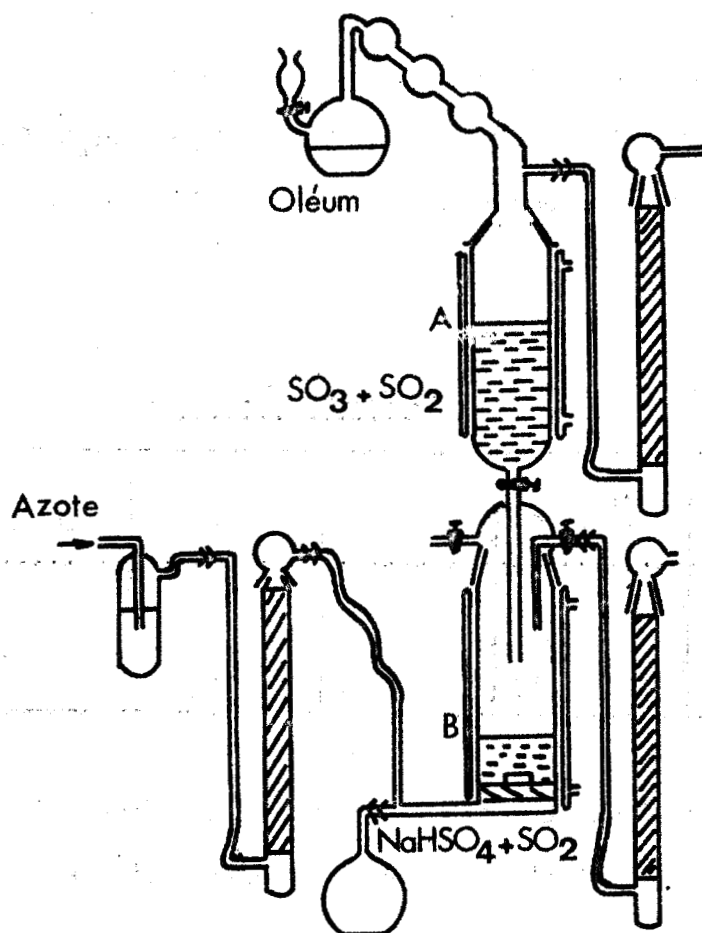


FIG. 4

La suspension de NaHSO_4 anhydre dans SO_2 (Fig.4) est maintenue au-dessus de la pastille de verre fritté par une légère surpression d'azote sec. Elle est vigoureusement brassée par agitation magnétique. La solution de SO_3 dans SO_2 est stockée en A. A et B sont maintenus à -30°C à l'aide de deux jaquettes thermostatées (cryostat). On introduit la solution de SO_3 par petites fractions sous agitation constante.

Après la dernière addition, on maintient l'agitation pendant 1 heure environ, puis on filtre et lave une ou deux fois avec le solvant. On élimine les dernières traces de SO_2 par un courant d'azote sec maintenu pendant plusieurs heures. Le solide obtenu est blanc et pulvérulent et son hygroscopicité le situe entre KHS_2O_7 et $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$. Les résultats analytiques de deux essais sont consignés dans le tableau (I.III) ci-dessous.

- . Tableau I. III . -
.....

Essais	$\text{S}^{\text{VI}} \times 10^3$	$\text{H}^+ \times 10^3$	$\text{Na}^+ \times 10^3$	Bilan masse mg
Théor.	10	15	5	1 000
1	9,8(6)	14,6(5)	5,1(0)	992
2	9,8(3)	14,6(7)	5,0(5)	986

Ces résultats et en particulier le défaut d'acidité s'interprètent bien, si l'on suppose la présence d'hydrogénosulfate n'ayant pas réagi, la proportion moléculaire étant d'environ 3 % dans le meilleur cas ; le bilan masse est calculé avec cette hypothèse.

Cette méthode est, bien entendu, extrapolable aux cations potassium et ammonium, mais dans ce cas nous préférons utiliser les réactions (I.2) ou (I.4) qui permettent de se passer de SO_3 .

/3 . Réaction $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{MCl}$ en proportions stoechiométriques dans SO_2 liquide /

Cette méthode a également été essayée pour préparer NaHS_2O_7 pur. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ est obtenu par addition de SO_3 à H_2SO_4 concentré, contrôlée par pesées successives. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (F 35°C) est mis en suspension dans SO_2 liquide où il se dissout à la longue. NaCl est ensuite introduit par petites fractions à l'aide de la vis hélicoïdale déjà décrite (Fig.2) de manière à respecter la stoechiométrie.

Après deux heures de contact, filtration et séchage, le solide correspond sensiblement à NaHS_2O_7 à mieux que 2 % .

- Tableau I. IV. -

Essais	$\text{S}^{\text{VI}} \times 10^3$	$\text{H}^+ \times 10^3$	$\text{Na}^+ \times 10^3$	$\text{Cl}^- \times 10^3$	Bilan d'après S^{VI} (masse)	Bilan d'après H^+
Théor.	10	15	5	0	1 000	1 000
Trouv.	9,8(8)	14,7(2)	4,9(2)	0	988	981,4

Cette méthode n'a pas été testée avec les sels de potassium et d'ammonium.

4. Réaction $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4$

Cette méthode mise au point au laboratoire par E.PUSKARIC (69c), (71b), a permis d'obtenir NaHS_2O_7 très pur et peut être préconisée comme méthode de préparation.

La réaction s'écrit globalement :



La manipulation consiste à ajouter progressivement à H_2SO_4 100 %, maintenu sous agitation, du chlorodisulfate de sodium. Ce dernier se dissout d'abord en donnant une solution visqueuse sursaturée qui finit par précipiter.

Après filtration et lavages avec SO_2 liquide, on obtient un résidu blanc qui correspond très sensiblement à NaHS_2O_7 pur.

- Tableau I.V. -

Essais	S ^{VI} x 10 ³	H ⁺ x 10 ³	Na ⁺ x 10 ³	Bilan d'après S ^{VI}	Bilan d'après H ⁺
Théor.	10	15	5	1 000	1 000
1	9,9(5)	14,9(2)	4,9(6)	995	995
2	9,9(6)	14,9(6)	4,9(7)	996	997

Résultats tirés de (69c).

V. - IDENTIFICATION DES HYDROGENODISULFATES PAR LEUR CLICHE X DE POUDRE . -

Les spectres sont obtenus en utilisant soit des capillaires de Lindemann et une chambre PHILIPS, soit une porte-échantillon multiple et une chambre NONIUS. Le solide, hygroscopique, est alors déposé entre deux feuilles d'aluminium, collées par bande adhésive. On élimine des clichés dépouillés au microdensitomètre, les raies de Al et de la bande adhésive. Dans certains cas, l'utilisation du goniomètre s'est révélée intéressante. L'échantillon est alors placé entre deux feuilles de mylar . Tous les clichés sont originaux. Pour respecter la continuité du mémoire ils sont portés en annexe (tableaux I, II, III) (p.91).

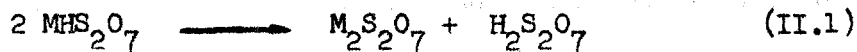
Chapitre II

Caractères Chimiques des Hydrogénodisulfates

I. - THERMOLYSE . -

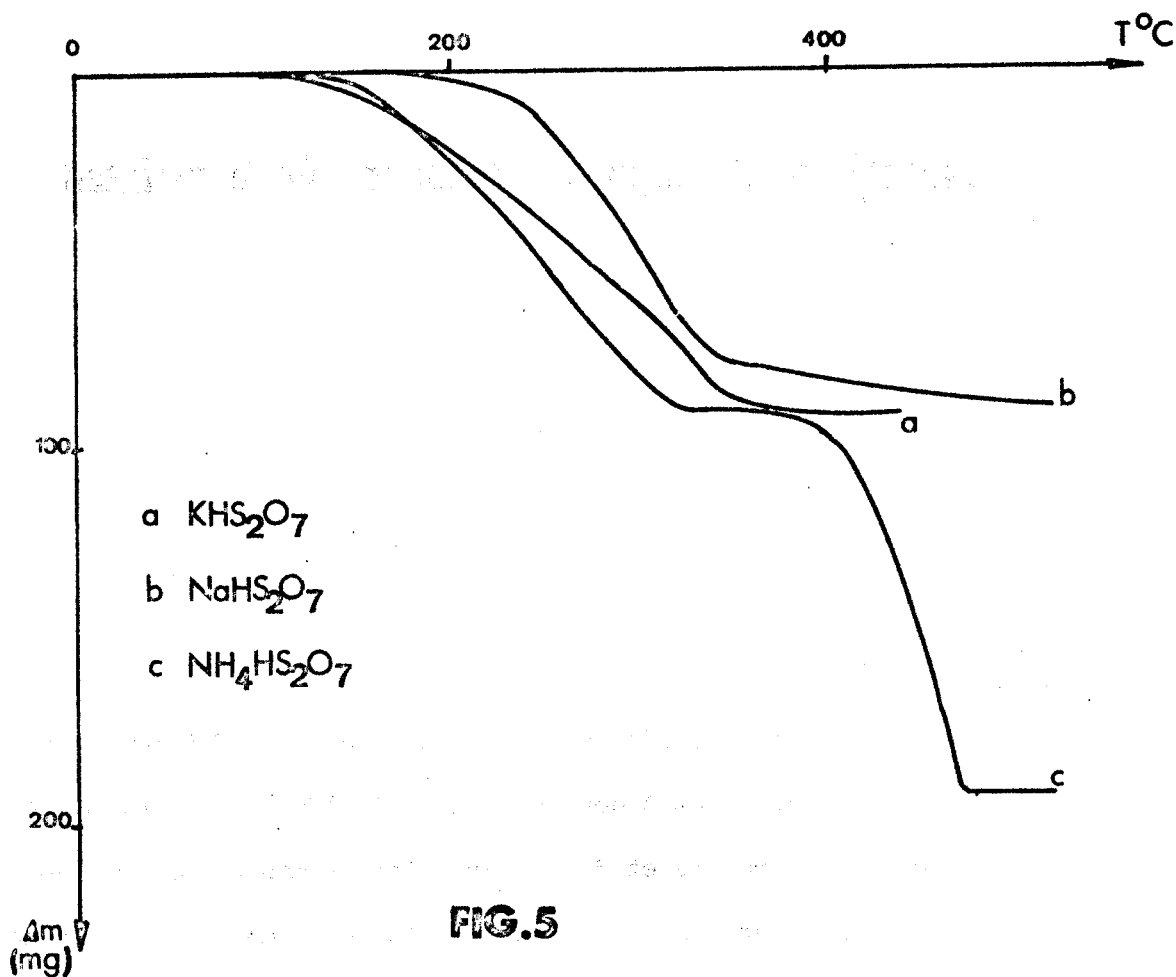
Celle-ci est réalisée avec une thermobalance ADAMEL à miroir, complétée par un graphispot à double piste qui permet un enregistrement simultané de la température et de la variation de masse. Le programme de chauffe est en général de 150°/heure et le débit du gaz vecteur de 100 cc minute.

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



1. (K) NaHS_2O_7

A $150^\circ/\text{h}$ la décomposition de KHS_2O_7 débute vers 140°C , celle de NaHS_2O_7 vers 170°C et nous observons un palier à partir de $310-320^\circ\text{C}$ (Fig.5).



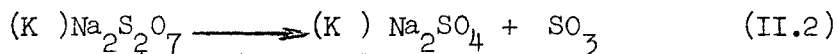
La première perte est de 89 ± 2 mg pour 10^{-3} mole ($\text{SO}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = 89$).

Elle s'accompagne d'un dégagement de fumées blanches caractéristiques des décompositions libérant SO_3 . Les courbes ne présentent aucune particularité permettant d'imaginer une étape intermédiaire. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ou

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, solides résiduels au premier palier de cette décomposition ont



été caractérisés par dosage, diffractogramme, ainsi que par leur décomposition ultérieure en $(K, Na)_2SO_4$ suivant :



2. $NH_4HS_2O_7$

Avec ce composé l'étape (II.1) permet d'aboutir à $(NH_4)_2S_2O_7$ qui contrairement aux disulfates neutres de Na et K est peu connu ou, en tous cas, difficile à obtenir à l'état pur. En effet, par chauffage de l'hydrogénosulfate d'ammonium on ne peut caractériser $(NH_4)_2S_2O_7$ sur le thermogramme bien qu'un brevet de 1887 ait préconisé une telle méthode de préparation (1887a). Si, d'autre part, il a été caractérisé dans le ternaire $(NH_4)_2SO_4, SO_3, H_2O$ (13a), (57a), on le prépare habituellement soit par chauffage du perdisulfate d'ammonium (19a), (66c), soit par action de l'anhydride sulfurique sur $(NH_4)_2SO_4$ (1863a), (1884a).

Or, si en régime dynamique à $150^\circ/\text{heure}$, la décomposition de $NH_4HS_2O_7$ débute vers 130° pour se terminer vers 470° sans laisser de résidu, une inflexion dans le thermogramme vers 300° (Fig.5c) nous permettrait d'envisager une étape intermédiaire vraisemblablement du type (II.1). Nous avons alors effectué des essais en régime isotherme vers $250-260^\circ$. Dans ce cas, on obtient un palier après 24 heures environ. A cette température, le résidu obtenu est liquide ; par refroidissement on recristallise un produit blanc. Nous retrouvons approximativement par A.T.D. la valeur du point de fusion signalée dans la bibliographie : 251° (A).

De plus, la perte enregistrée correspond sensiblement à 89 mg par millimole de $NH_4HS_2O_7$ et l'analogie constatée avec KHS_2O_7 et $NaHS_2O_7$ permet d'envisager une réaction de type (II.1).

Le dosage du solide résiduel correspond bien à $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ comme le montre le tableau (II.1).

- Tableau II.I. -
.....

Essais	$\text{S}^{\text{VI}} \times 10^3$	$\text{NH}_4^+ \times 10^3$	$\text{H}^+ \times 10^3$	Bilan d'après S^{VI}	Bilan d'après H^+
Théor.	9,43	9,43	9,43	1 000	1 000
1	9,4(0)	9,3(2)	9,5(0)	996, (4)	1 007, (0)
2	9,3(0)	9,2(2)	9,4(2)	985, (8)	998, (5)

Enfin le diffractogramme du produit final s'identifie à celui de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ obtenu par d'autres méthodes que nous examinerons plus loin. Ce résultat est en contradiction avec (66c) qui affirme obtenir $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ par décomposition thermique de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$.

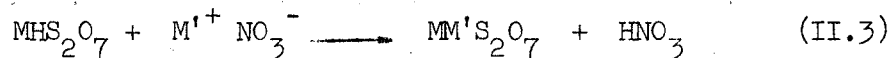
II. - CARACTERE ACIDE DES HYDROGENODISULFATES - OBTENTION DES DISULFATES
.....

DOUBLES . -
.....

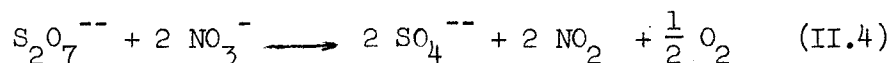
(A) - Action des Nitrates -

1. Nitrates alcalins

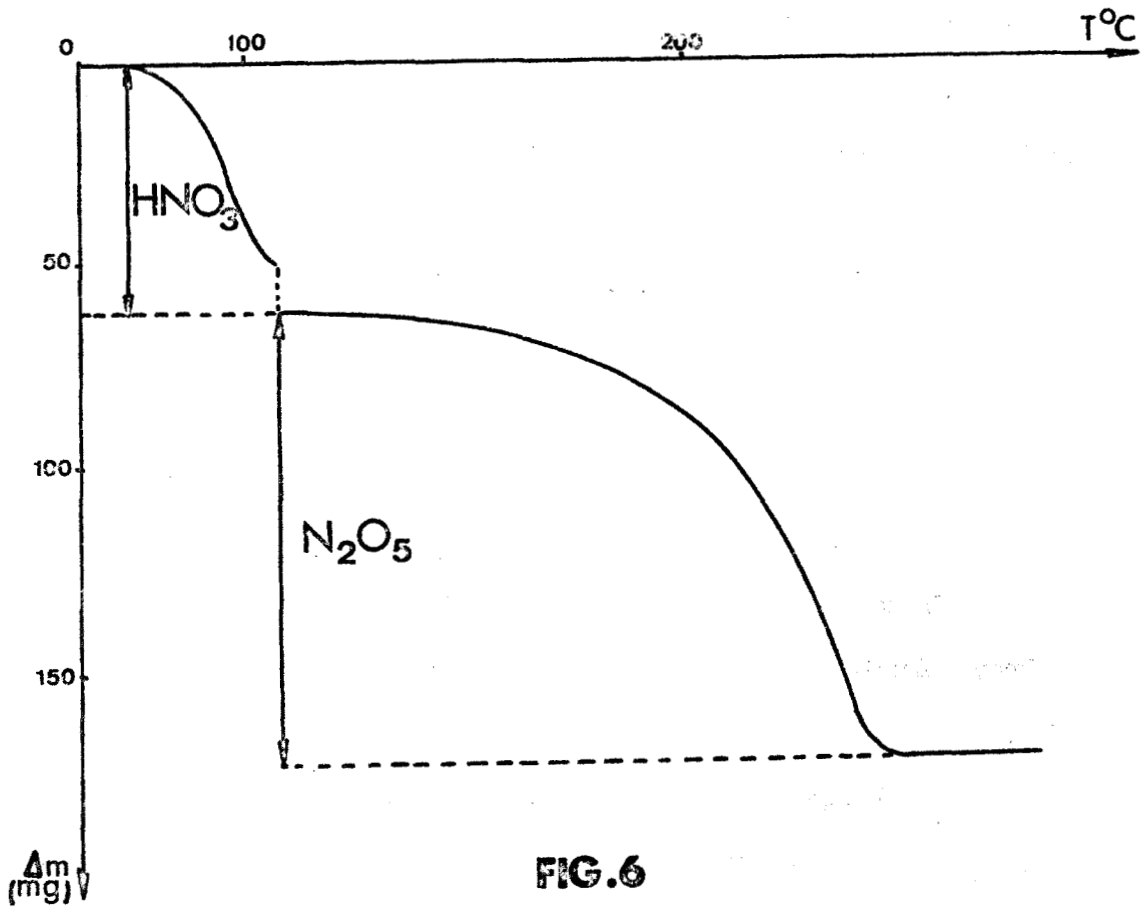
Compte tenu des résultats acquis antérieurement au laboratoire (65a), (67c), on pouvait s'attendre à une réaction du type :



suivie à température plus élevée de la réaction caractéristique des disulfates (62e) :



Les premiers essais ont été réalisés par thermogravimétrie. Ainsi si l'on utilise un mélange dans les proportions 3 NO_3^- pour $1 \text{ MHS}_{2.7}$, on obtient une courbe analogue à celle reproduite sur la figure 6.



Dans ce cas nous avons utilisé l'eutectique des nitrates de Na et K. La première perte de poids débute dès 70°C . En opérant en régime dynamique, une deuxième perte débute alors que la première n'est pas terminée. Nous avons donc opéré en régime isotherme, à une température légèrement supérieure à 100° jusqu'au moment où la courbe atteint un palier. La perte correspond alors, à la précision de l'enregistrement près, à 63 ± 1 mg par millimole de $\text{MHS}_{2.7}$ ($\text{HNO}_3 = 63$). Ensuite

le programme est remis en marche et la deuxième perte, terminée vers 250°C est de 108 ± 2 mg par millimole de MHS_2O_7 ($N_2O_5 = 108$).

Afin de pouvoir identifier plus facilement la nature du solide au premier palier, nous avons utilisé un mélange mole à mole de KHS_2O_7 et KNO_3 pur en le soumettant à une décomposition isotherme à 110°. Comme il s'agit dans ce cas d'une réaction solide-solide, sans excès de l'un des constituants, il est nécessaire d'homogénéiser le mélange à plusieurs reprises. Dans ce cas la perte correspond à la réaction (II.3). Pourtant le diffractogramme du résidu est différent de $K_2S_2O_7$ obtenu suivant la méthode classique, par chauffage de $KHSO_4$ à 350°. Si ce résidu est porté à 350°, le spectre R.X. s'identifie sans ambiguïté à celui de la forme classique de $K_2S_2O_7$ et ceci évidemment sans variation de masse. Nous en concluons, qu'il existe au moins deux formes cristallines de $K_2S_2O_7$, ce qui est d'ailleurs confirmé par CAMBI et BOZZA (23a) qui en signalent trois.

Un mélange équimoléculaire de NH_4NO_3 et $NH_4HS_2O_7$, maintenu à 100° et broyé plusieurs fois, subit une perte de masse correspondant là encore à HNO_3 .

Le dosage et le diffractogramme du solide sont identiques à ceux de $(NH_4)_2S_2O_7$ obtenu suivant (II.1). C'est donc une préparation supplémentaire de ce disulfate.

Enfin, en faisant la réaction (II.3) avec $M \neq M'$ on obtient des disulfates doubles bimétalliques $MM'S_2O_7$, inconnus semble-t-il à ce jour, alors que leurs homologues dans la série des sulfates ont été et sont encore très étudiés. Dans le chapitre suivant nous nous attacherons à montrer qu'il s'agit bien de sels doubles, définis, et non des mélanges stoechiométriques ($\frac{1}{2} M_2S_2O_7 + \frac{1}{2} M_2'S_2O_7$); donc, ici n'apparaîtront que des résultats analytiques.

2. Dioxyde d'azote N_2O_4

On pouvait penser - N_2O_4 réagissant souvent comme un nitrate de nitrosyle ($NO^+ NO_3^-$) - que l'on obtiendrait par analogie avec (II.3) :



Cette réaction a d'abord été faite avec le sel de potassium. Elle a permis d'obtenir effectivement $KNOS_2O_7$ (66d). Nous l'avons ensuite étendue aux sels de Na et NH_4 (68c), (68d).

(a). M = K :

α) Appareillage et description des manipulations :

Le dioxyde d'azote gazeux, obtenu par oxydation de NO, suivie d'une distillation sous courant d'oxygène, traverse un lit d'hydrogénédisulfate de potassium déposé sur une pastille de verre fritté, soudée dans un réacteur tubulaire (Fig.7).

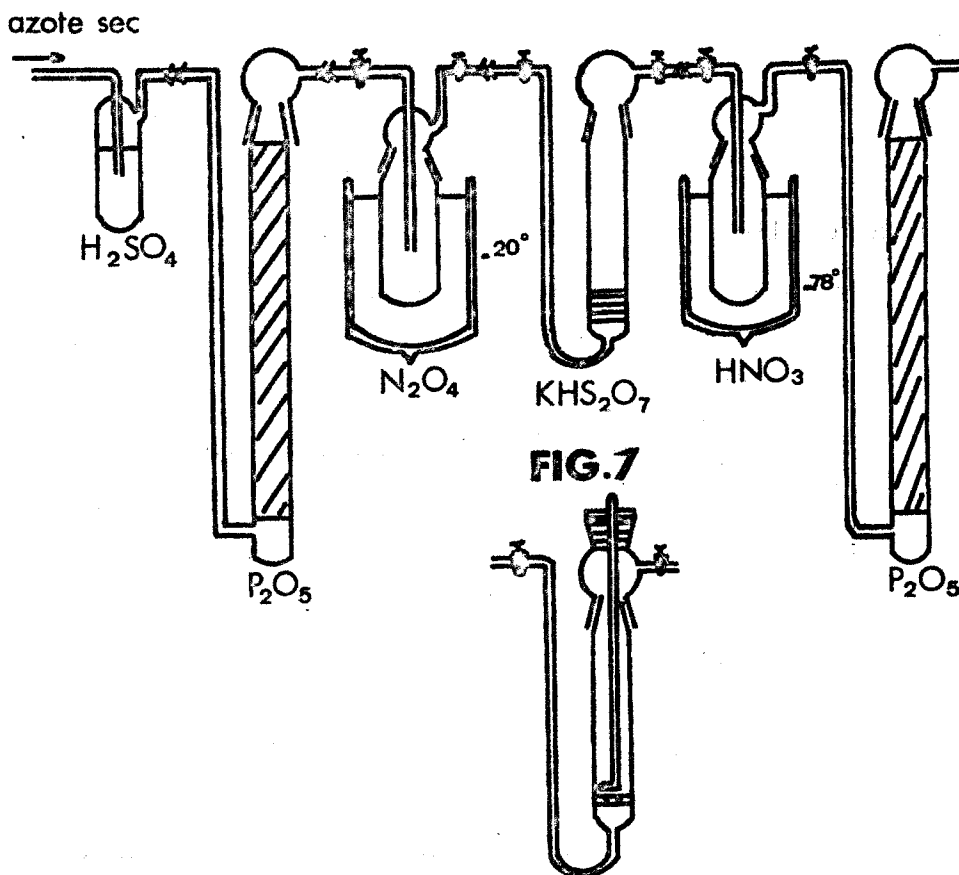


FIG.7

7a

Ce dernier peut être isolé de la ligne de gaz par deux robinets à vide ; on suit ainsi par pesée, le degré d'avancement de la réaction.

Dans certaines expériences un dispositif comportant un bouchon en téflon traversé par un agitateur à frottement dur, permet d'homogénéiser et éventuellement de broyer le solide sur la pastille, sous courant de gaz, sans aucune perte, ni contact avec l'atmosphère (Fig.7.a).

Un piège, placé immédiatement après le réacteur, permet de recueillir la phase volatile. Des colonnes à P_2O_5 à l'entrée et à la sortie protègent de l'humidité atmosphérique. Le dioxyde d'azote est maintenu vers -20° et il est entraîné par de l'azote sec. Dans ces conditions l'effet thermique est imperceptible. La réaction est néanmoins rapide ; en effet, au début au moins, le dioxyde est absorbé en totalité par KHS_2O_7 : l'atmosphère est totalement incolore au-dessus du solide. On remarque également assez rapidement, la formation de fines gouttelettes jaunâtres. Les pesées successives ne sont faites qu'après passage d'un courant d'azote sec à 40° , pendant au moins une heure, ce qui élimine totalement le liquide.

La figure 8 montre la variation de poids en fonction du temps d'un échantillon de $7,2 \times 10^{-3}$ moles de KHS_2O_7 . L'augmentation correspond à mieux que 1 % au remplacement de 1 H par 1 NO conformément à (II.5).

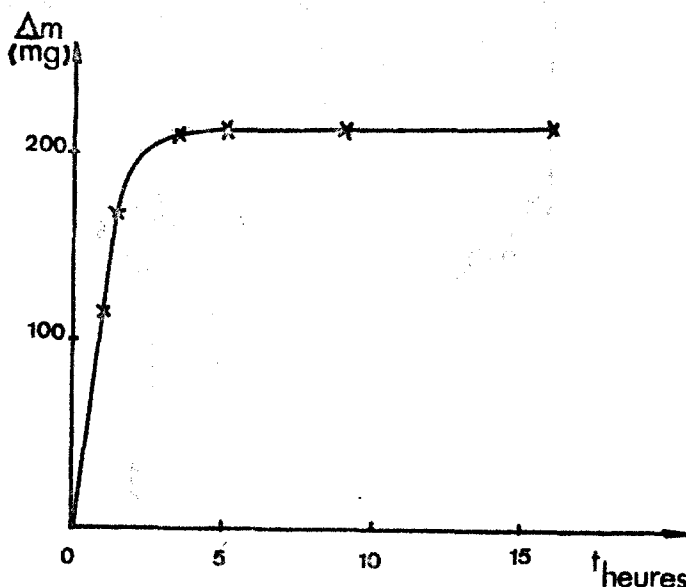


FIG.8

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

(E) Résultats analytiques :

Voici après neutralisation complète un exemple de dosage de la phase volatile .

- Tableau II.II. -

Fraction volatile mg	N total $\times 10^3$	N Red. $\times 10^3$	HNO_3 $\times 10^3$ moles	N_2O_4 $\times 10^3$ moles	Bilan pondéral mg
331,2	6,2(1)	1,6(9)	2,8(3)	1,6(9)	333, (7)

Par ailleurs, le dosage du solide résiduel correspond à $KNOS_{2,7}$ ainsi que le montre le tableau ci-dessous * .

N.B. * $KNOS_{2,7}$ peut aussi être obtenu partiellement par la réaction $NOHS_{2,7} + KNO_3 \longrightarrow KNOS_{2,7} + HNO_3$ (66d). On peut donc "neutraliser" la deuxième acidité de $H_2S_{2,7}$ en partant indifféremment de $KHS_{2,7}$ ou $NOHS_{2,7}$.

- . Tableau II.III. -
.....

Essais	S ^{VI} x 10 ³	N total x 10 ³	N*Red. x 10 ³	H ⁺ x 10 ³	K ⁺ x 10 ³	Bilan d'après S ^{VI}
Théor.	8,16	4,08	4,08	16,32	4,08	1 000
1	7,9(8)	4,02(2)	* 3,8(2)	16,1(0)	4,0(0)	98(0)
2	8,0(5)	4,02(2)	* 3,8(5)	16,1(0)	4,0(2)	98(5)

* Le défaut en azote réducteur est dû principalement à la méthode de dosage, qui consiste à hydrolyser le solide dans la soude concentrée fortement refroidie, en présence d'oxygène, puis à doser N total par la méthode de Dewarda, N réducteur par potentiométrie (Ce⁴⁺ et retour par Fe²⁺).

(B) - M = Na, NH₄ :

En utilisant le même dispositif que pour le sel de potassium, on constate aussi, en début de réaction, que le dioxyde d'azote est absorbé en totalité et qu'il apparaît de fines gouttelettes dues à la formation de HNO₃. Cependant dans le cas du sel d'ammonium, la réaction n'est pas totale dans ces conditions. Nous avons alors maintenu continuellement le réacteur à 40°, HNO₃ s'éliminant au fur et à mesure de sa formation. Même dans ce cas, la fixation ne dépasse pas 90 %. Le produit obtenu a donc été ensuite soumis à l'action de NO₂ liquide à sa température d'ébullition (système à reflux). La suspension est brassée constamment par agitation magnétique. Après filtration et élimination des dernières traces de NO₂ par passage d'un courant d'azote sec, on recueille un solide blanc pulvérulent moins hygroscopique que NH₄HS₂O₇ de départ.

Voici dans les deux cas (Na et NH₄) un exemple de dosage du solide obtenu.

- Tableau II.IV. -

Essais	S ^{VI} x 10 ³	H ⁺ x 10 ³	N x 10 ³	Bilan H ⁺ calculé	Bilan d'après S ^{VI}
Théor. NaNO ₂ O ₇	8,72	17,44	4,36		1 000
1	8,7(0)	17,0(0)	4,2(0)	17,2(3)	996,(1)
2	8,7(3)	17,1(0)	4,2(3)	-	1 000
	S ^{VI} x 10 ³	H ⁺ x 10 ³	N x 10 ³	NH ₄ ⁺ x 10 ³	Bilan d'après S ^{VI}
Théor. NH ₄ NO ₂ O ₇	8,92	17,84	8,92	4,46	1 000
1	8,7(0)	17,1(2)	8,7(1)	4,4(0)	975,(0)

Le défaut en acidité et en azote par rapport au soufre dans le cas de Na (essai N°1) s'explique du fait que lors de la préparation de NaHS₂O₇ il reste un peu de NaHSO₄ non transformé. Si l'on en tient compte, les résultats coïncident à 1% près avec la théorie (bilan H⁺ calculé).

Dans le cas de NH₄ le défaut en acidité s'explique par la difficulté d'obtenir une réaction totale.

En résumé, l'action de N₂O₄ sur MHS₂O₇ conduit, sous réserve de justification, à des disulfates mixtes de métal et de nitrosyle qui n'ont jamais été signalés à notre connaissance.

3. Anhydride nitrique N₂O₅

Avec N₂O₅, qui réagit souvent comme nitrate de nitryle, on pouvait s'attendre à la réaction :

a). $M = K$:

Nous avons, comme précédemment, envisagé tout d'abord séparément le cas du sel de potassium (67d) puisque ce dernier semble réagir plus facilement avec les nitrates. L'anhydride nitrique est préparé par la méthode préconisée par HEUBEL (61b) : déshydratation de HNO_3 en phase vapeur. Pour éliminer toute trace de N_2O_4 la dernière distillation est faite sous courant d'ozone.

N_2O_5 gaz, dilué par de l'azote sec, traverse un lit de KHS_2O_7 déposé dans un réacteur déjà utilisé pour N_2O_4 . La réaction se fait à température ordinaire. Comme précédemment, on constate la formation de fines gouttelettes d'acide nitrique, que l'on élimine avant chaque pesée par passage d'un courant d'azote sec, le réacteur étant maintenu à 40° . En fin de réaction l'augmentation de poids est très voisine de 45 mg par millimole de KHS_2O_7 , c'est-à-dire, correspond au remplacement de H par NO_2 conformément à (II.6).

Le dosage du solide résiduel correspond sensiblement à $\text{KNO}_2\text{S}_2\text{O}_7$ comme le montre le tableau (II.V).

- Tableau II.V. -

Essais	$\text{S}^{\text{VI}} \times 10^3$	$\text{N} \times 10^3$	$\text{N red} \times 10^3$	$\text{H}^+ \times 10^3$	$\text{K}^+ \times 10^3$	Bilan d'après S^{VI}
Théor.	7,66	3,83	0	15,32	3,83	1 000
1	7,7(3)	3,7(4)	0	15,1(0)	3,7(9)	1 007, (5)
2	7,5(1)	3,7(6)	0	15,0(9)	3,7(7)	988, (8)
3	7,5(6)	3,7(0)	0	14,9(6)	3,7(0)	986, (6)

Cette méthode, relativement longue, ne permet d'obtenir que quelques grammes de disulfate double par manipulation. Pour en améliorer la technique nous avons essayé de travailler en solution dans le nitrométhane mais dans ce cas la transformation n'est pas totale et les essais ont été abandonnés.

b). M = Na, NH₄ :

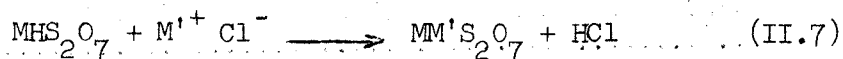
Si dans le cas de Na⁺ la réaction quantitative ne peut être obtenue que difficilement, elle n'apparaît jamais comme totale avec NH₄⁺, de sorte que NH₄NO₂S₂O₇ n'a jamais été obtenu pur, ni par action directe, ni en présence de nitrométhane. Ajoutons que le broyage en boîte à gants du mélange solide NH₄HS₂O₇ + N₂O₅ en gros excès, n'a pas amélioré nos résultats, alors que ce procédé avait déjà permis d'obtenir des réactions quantitatives avec N₂O₅ (66a). De toutes façons le rendement ne dépasse jamais 80 %.

Cet échec relatif a cependant le mérite de montrer que la réaction (II.6) se fait aussi dans le cas où M⁺ = NH₄⁺. De plus, nous verrons, à propos des caractères chimiques des disulfates dissymétriques (chapitre III), qu'il est possible d'obtenir NH₄NO₂S₂O₇ à 98 %.

(B) - Action des chlorures -

1. Chlorures alcalins

La réaction acide-base avec les nitrates est transposable aux chlorures :



Les premiers essais ont été faits par thermogravimétrie avec M = M' = K. Le mélange équimoléculaire KHS₂O₇/KCl subit une perte de poids vers 60° qui, sous régime dynamique, n'est pas terminée lorsque l'on atteint la température de début de décomposition de KHS₂O₇.

Par contre, en régime isotherme vers 110°, la perte observée correspond exactement à 1 HCl par mole de KHS₂O₇. Nous avons ici un dégagement gazeux, aussi les broyages fréquents, nécessaires dans le cas des nitrates, sont superflus. Le diffractogramme et le dosage du composé obtenu s'identifient sans ambiguïté à K₂S₂O₇.

Si $M = M' = \text{NH}_4$ on obtient à nouveau $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ dont c'est la préparation la plus commode.

Elle est réalisée dans un réacteur avec $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ et la quantité équimoléculaire correspondante de NH_4Cl , ce qui permet après un chauffage isotherme à 110° pendant 48 heures d'obtenir en une opération une dizaine de grammes de disulfate. On caractérise aisément HCl au cours de la manipulation par son spectre infra-rouge. Voici un exemple de dosage du produit final.

- Tableau II.VI. -

	$\text{S}^{\text{VI}} \times 10^3$	$\text{H}^+ \times 10^3$	$\text{NH}_4^+ \times 10^3$	$\text{Cl}^- \times 10^3$	Bilan d'après S^{VI}
Théor.	9,42	9,42	9,42	0	1 000
Exp.	9,1(6)	9,2(3)	9,5(3)	0,3(4)	971,(0)

Nous l'interprétons suivant :

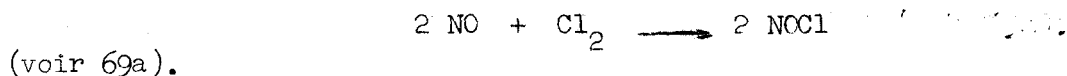
$\text{NH}_4\text{Cl} \times 10^3$ moles	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7 \times 10^3$ moles	Bilan mg
0,34	4,60	993

Pour expliquer la subsistance de Cl^- et le défaut en S^{VI} et H^+ nous supposons que, la réaction étant relativement longue, une petite partie de $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ a pu se décomposer directement en $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ suivant une réaction de type (II.1) et échapper ainsi à l'action de NH_4Cl . Le bilan calculé ainsi coïncide à mieux que 1% avec la théorie. Pour pallier à cet inconvénient on fait la réaction avec un léger défaut (5% environ) de NH_4Cl . On obtient alors $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ à mieux que 98 %.

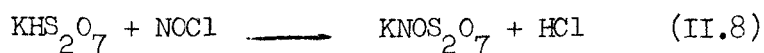
Si $M \neq M'$ nous obtenons de la même manière $MM'S_2O_7$. Les diffractogrammes des composés coïncident avec ceux obtenus avec les mêmes cations par réaction avec les nitrates.

2. Chlorure de nitrosyle

Le chlorure de nitrosyle a été préparé selon la réaction classique :



Comme (II.5) se fait sans difficulté avec le nitrate de nitrosyle, nous avons essayé de faire réagir NOCl sur KHS_2O_7 . Nous constatons qu'après 24 heures de passage du gaz, 20 % en moles seulement sont transformés en KNOS_2O_7 suivant :



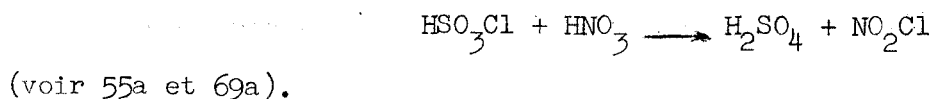
Ce pourcentage augmente avec la température et la réaction devient quantitative par rapport à KHS_2O_7 en travaillant vers 60° .

Nous avons également essayé l'action de NOCl liquide à sa température d'ébullition (système à reflux). Les dosages montrent qu'après 3 heures 46 % de KHS_2O_7 sont transformés. Après 12 heures, ce pourcentage atteint 80 et après 48 heures, 94 %.

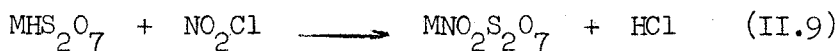
Cette réaction est à retenir de préférence à l'action de N_2O_4 en vue d'obtenir MNOS_2O_7 , HCl s'éliminant mieux que HNO_3 .

3. Chlorure de nitryle

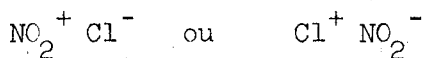
NO_2Cl a été préparé par la réaction :



Par action de NO_2Cl sur MHS_2O_7 nous espérons obtenir $\text{MNO}_2\text{S}_2\text{O}_7$ suivant :



Les essais effectués avec KHS_2O_7 montrent que cette réaction, si elle est possible, ne se fait que très lentement et ne peut en aucun cas être quantitative, aussi bien avec NO_2Cl gaz où l'on ne peut opérer qu'à température ambiante, qu'avec NO_2Cl liquide, que nous avons fait réagir pendant huit jours consécutifs. Cet échec peut sans doute s'interpréter par la double polarisation de NO_2Cl suivant :



III. - AMMONOLYSE DE MHS_2O_7 . - (69d)

(A) - Généralités -

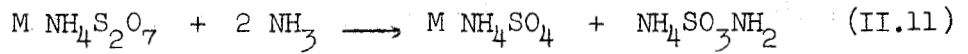
La littérature nous révèle que beaucoup de sels acides fixent NH_3 en solution aqueuse. On sait, d'autre part, que KHSO_4 solide fixe NH_3 gaz pour donner KNH_4SO_4 (27a).

Il nous a semblé intéressant de voir si l'on obtenait une neutralisation analogue avec MHS_2O_7 suivant :

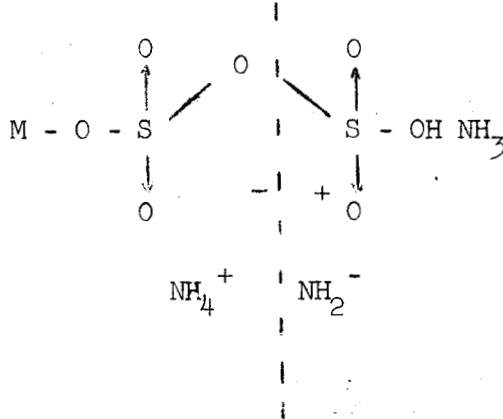


La réaction de MHS_2O_7 avec NH_3 , à température ordinaire, est très exothermique même si l'on opère avec l'ammoniac fortement dilué par un gaz inerte. En fin de réaction l'augmentation de poids correspond approximativement à 3 NH_3 pour 1 MHS_2O_7 , ce qui ne peut s'interpréter qu'en

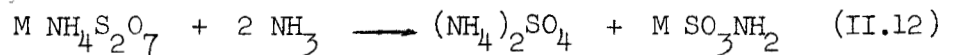
supposant une coupure de la chaîne S-O-S du disulfate suivant les schémas :



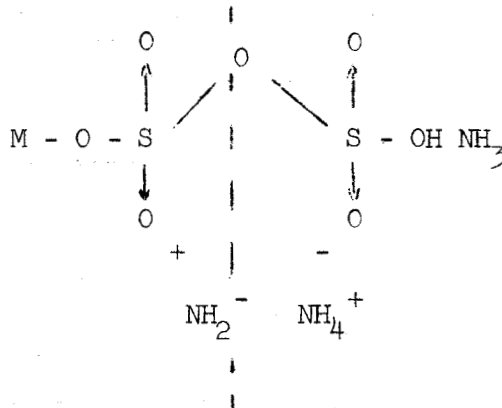
soit :



ou :



soit :



En fait, nous pensons que (II.10), (II.11) et (II.12) interviennent tous les trois simultanément. La caractérisation certaine des cinq composés obtenus dans le produit final devient alors très aléatoire. C'est pourquoi les premiers essais, effectués avec KHS_2O_7 , ont été interrompus dès qu'il nous a été possible de préparer l'hydrogénodisulfate d'ammonium.

La simplification est évidente dans ce cas, car les possibilités (II.11) et (II.12) se confondent. Par ailleurs, ayant vérifié que le

disulfate neutre de sodium ne fixait pas d'ammoniac à température ambiante, nous pensions que seule la réaction (II.10) interviendrait formant une molécule symétrique de disulfate d'ammonium.

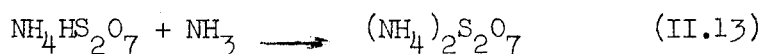
D'autre part, l'expérience acquise entre temps au laboratoire avec d'autres réactions d'ammonolyse (68e) nous a permis d'adapter au mieux les conditions opératoires.

Nous envisageons donc dans une première partie l'ammonolyse de $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$. Nous essayons ensuite de généraliser ces résultats au cas plus complexe de KHS_2O_7 .

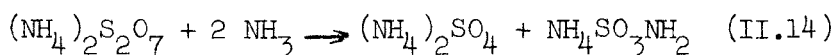
(B). Ammonolyse de $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ -

1. Ammonolyse partielle

Nous espérons pouvoir isoler la réaction (II.10) qui s'écrit ici plus simplement :



à l'exclusion de :



Les divers essais successifs ont montré que les résultats obtenus variaient avec le mode opératoire, mettant en évidence l'influence décisive de deux facteurs : température et dilution de l'ammoniac par un gaz vecteur. Il est clair que pour isoler (II.13), les conditions doivent être les plus modérées possibles.

a). Conditions opératoires et appareillage :

La température de travail est limitée inférieurement à -33° ; l'expérience montre en effet, qu'en-dessous de cette limite, on ne peut éviter, malgré les très grandes dilutions, la liquéfaction partielle de NH_3 . Finalement nous avons choisi -30° .

D'autre part, en utilisant successivement des rapports de débits D_{NH_3}/D_{N_2} différents : 1/15, 1/20, 1/40, 1/80, l'augmentation de poids montre que dans les deux premiers cas, le rapport NH_3 fixé/ $NH_4HS_2O_7$ dépasse rapidement la valeur 1 qui est atteinte dans le troisième cas en fin d'essai, alors que dans le quatrième, le temps de réaction devient prohibitif (de l'ordre du mois). Il faut dire d'ailleurs qu'en raison des quantités importantes de gaz vecteur, les risques d'hydrolyse de $(NH_4)_2S_2O_7$ et $NH_4HS_2O_7$, tous deux très hygroscopiques, augmentent avec la durée des essais. Cela signifie que pour avoir des chances d'isoler (II.13) les conditions optimales sont : $t = 30^\circ$, $D_{NH_3}/D_{N_2} = 1/40$. Ce sont celles qui ont été choisies en précisant que le débit d'azote est maintenu constant : $40 \text{ cm}^3/\text{mni}$.

L'hydrogénodisulfate d'ammonium est placé dans un réacteur du même type que celui représenté fig.7 ou 7a. Il est protégé à l'entrée par une colonne à sodium, à la sortie par une colonne à soude ou à potasse. Un manchon à circulation d'alcool branché sur un cryostat permet une régulation entre 20 et -80° à $\pm 1^\circ$ près. Cet ensemble est relié à 3 tubulures disposées en Δ et portant chacune un robinet. Suivant leurs positions ces trois robinets permettent un passage de gaz pur, ou un mélange et éventuellement un retour d'azote sec sur l'installation de séchage de l'ammoniac (Fig.9).

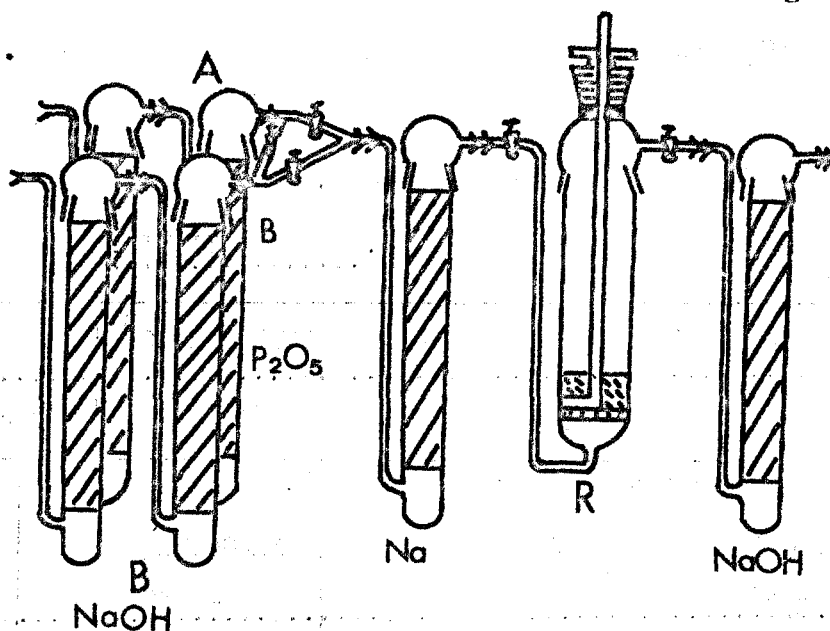


FIG.9

L'une des branches (A) sert à amener de l'azote séché par deux colonnes à P_2O_5 . L'autre (B) est reliée à une bouteille d'ammoniac par l'intermédiaire de deux colonnes à soude ou à potasse. Une ou deux colonnes à sodium sont placées avant le réacteur. Le degré d'avancement de la réaction est déterminé par pesées successives. La pesée a lieu après une purge de plusieurs heures à -30° par de l'azote sec, puis retour à l'ambiante.

b). Résultats :

La fixation d'ammoniac est très lente. Ainsi par exemple un échantillon de $1,17 \times 10^{-2}$ moles de $NH_4HS_2O_7$ pour lequel l'augmentation de poids théorique suivant (II.13) est de 198,7 mg, ne fixe que 14 mg après les 8 premières heures de passage. L'augmentation horaire de masse diminue avec le degré d'avancement de la réaction. Il est donc nécessaire de prolonger les temps de passage (10 jours environ) pour atteindre la limite de fixation. Le dosage des résidus solides montre d'ailleurs que même dans ces conditions on ne peut éviter complètement la coupure du pont S-O-S.

Ces dosages portent sur la somme $SO_4^{--} + S_2O_7^{--}$ (benzidine), puis la somme $SO_4^{--} + S_2O_7^{--} + NH_2SO_3^-$ (Ba^{++} après action de NO_2^-) NH_4^+ et H^+ . L'interprétation faisant intervenir les espèces $(NH_4)_2S_2O_7$, $(NH_4)_2SO_4$, $NH_4SO_3NH_2$ donne un bilan pondéral à mieux que 1 % dans presque tous les cas.

Voici un exemple de dosage.

- Tableau II.VII. -

Masse mg	$S(SO_4^{--} + S_2O_7^{--}) \times 10^3$	$S(NH_2SO_3^-) \times 10^3$	$NH_4^+ \times 10^3$	$H^+ \times 10^3$
1 000	9,0(9)	0,2(7)	9,6(4)	8,7(4)
avec son interprétation :				
$(NH_4)_2S_2O_7 \times 10^3$ moles	$(NH_4)_2SO_4 \times 10^3$ moles	$NH_4SO_3NH_2 \times 10^3$ moles	Bilan H^+ $\times 10^3$	Bilan masse mg
4,41	0,27	0,27	8,82	1 003

On remarquera que l'on obtient des quantités équimoléculaires de sulfate et d'amidosulfate conformément au schéma (II.14), ce qui n'est pas le cas lorsqu'intervient l'hydrolyse.

En fait, en supprimant les colonnes à rubans de sodium dans le montage, donc en ne séchant l'ammoniac que sur NaOH, le résultat est différent, comme le montre l'essai fait, par ailleurs, dans les mêmes conditions que le précédent.

- . Tableau II.VIII . -
.....

Masse mg	$S(SO_4^{--} + S_2O_7^{--}) \times 10^3$	$S(NH_2SO_3^-) \times 10^3$	$NH_4^+ \times 10^3$	$H^+ \times 10^3$
1 000	8,8(8)	0,0(9)	10,6(4)	7,2(0)

avec son interprétation :

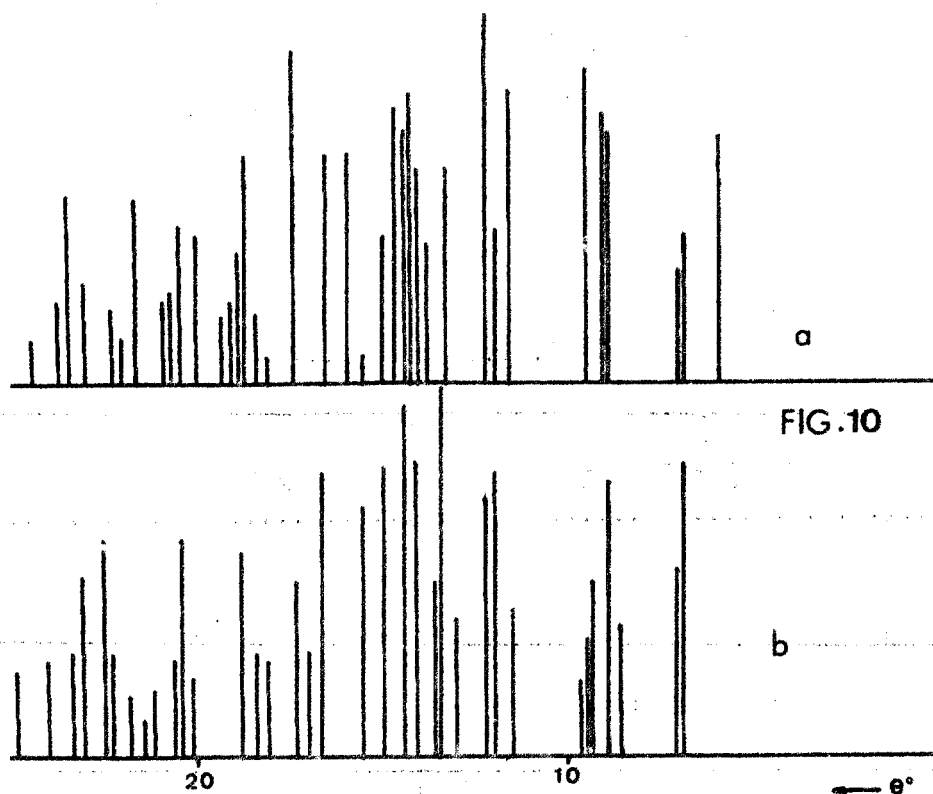
$(NH_4)_2S_2O_7 \times 10^3$ moles	$(NH_4)_2SO_4 \times 10^3$ moles	$NH_4SO_3NH_2 \times 10^3$ moles	Bilan H^+ $\times 10^3$	Bilan masse mg
3,64	1,68	0,09	7,20	995

c). Indentification des phases :

L'interprétation des résultats expérimentaux n'était valable que dans la mesure où au moins la phase principale était identifiable par diffraction X.

Or, nous n'avions à notre disposition ni un cliché X du disulfate, ni même une méthode de préparation sûre pour y parvenir. C'est alors que nous avons mis au point 3 préparations différentes décrites précédemment,

qui ont donné une même référence parfaitement reproductible (Fig.10.a).



Pourtant, le cliché du résidu d'ammonolyse (Fig.10.b) était différent de la référence et comme les premiers échantillons obtenus contenaient des impuretés cela nous a posé de sérieux problèmes d'interprétation.

Nous avons alors envisagé la possibilité d'existence de deux formes cristallines.

En fait, le résidu d'ammonolyse - que nous désignons par β - donne un pic dédoublé endothermique entre 203 et 207° nettement distinct

de celui de la fusion qui apparaît à 242°, pour l'échantillon contenant un peu de sulfate et d'amidosulfate, au lieu de 251°, température de fusion du corps pur. Le pic de la fusion est, bien entendu, réversible, celui de la transformation ne l'est pas et, après retour à température ambiante, le cliché X est superposable avec celui de la référence forme α .

Pendant le parcours du cycle thermique, la variation de masse est évidemment nulle.

2. - Ammonolyse totale

D'après ce qui précède, une élévation de température ou de pression partielle d'ammoniac favorise la réaction (II.14) qui doit marquer le terme de l'ammonolyse.

Pour le vérifier, le produit obtenu précédemment est soumis dans un deuxième temps à l'ammonolyse totale. Pour cela, on élève la température par palier pour arriver jusqu'à l'ambiante ; d'autre part, on diminue progressivement le débit d'azote jusqu'à l'annuler. L'essai est poursuivi jusqu'au moment où le réacteur arrive à une constante de poids. On considère que ce résultat est atteint lorsque, après 24 heures de passage d'ammoniac gaz, non dilué, à température ordinaire, le poids n'a pas varié. Compte tenu des quantités de sulfate et d'amidosulfate déjà formées au cours de la première étape, l'augmentation de poids totale est de l'ordre de 90 % de la valeur théorique calculée suivant (II.13) et (II.14). Néanmoins, le diffractogramme du produit obtenu ne présente que les raies de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$.

Nous n'avons pas fait de dosage à ce stade de la réaction, préférant la mener à son terme par utilisation d'ammoniac liquide, ce qui devait permettre en même temps de séparer le sulfate insoluble.

L'appareil d'extraction utilisé est du type SOXHLET avec une plaque de verre fritté, le saturateur étant entouré d'une jaquette thermostatée à -80° (Fig.11).

Après 24 heures environ d'extraction, l'ensemble est ramené à température ambiante. La phase insoluble recueillie en A est du sulfate d'ammonium pur caractérisé par son spectre X, son thermogramme caractéristique et par dosage. De même, la phase soluble recueillie en B n'est autre que l'amidosulfate d'ammonium à mieux que 98 %.

La caractérisation des deux produits de réaction confirme la réaction (II.14) au moins qualitativement. Il fallait encore une confirmation quantitative faisant apparaître un rapport :

$$\frac{\text{sulfate}}{\text{amidosulfate}} = 1.$$

Les dosages apportent cette vérification dans la mesure où il a été possible d'opérer en milieu anhydre. Voici deux exemples de ces dosages :

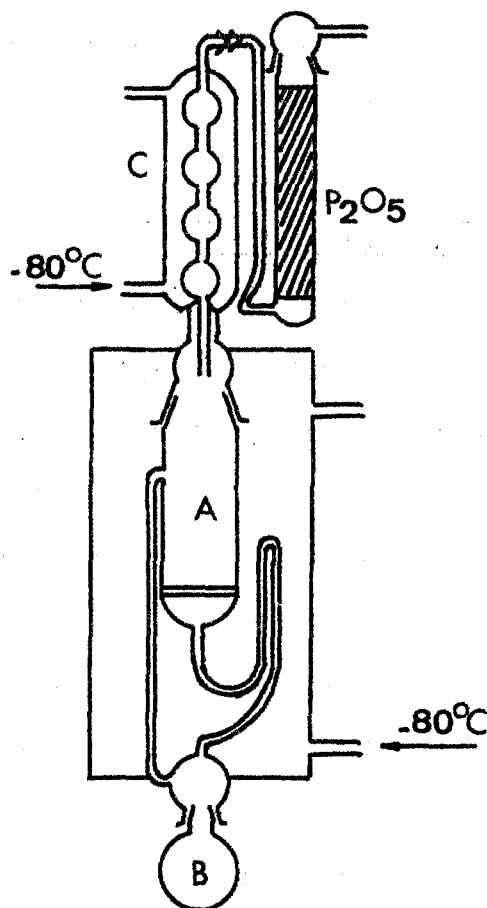


FIG.11

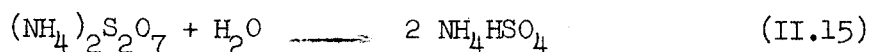
- Tableau II. IX. -
.....

Essai	Masse en mg S(SO ₄ ²⁻) x 10 ³	S _{total} x 10 ³	NH ₄ ⁺ x 10 ³	Bilan masse mg
1	1 000 5,4(4)	8,0(2)	13,4(0)	1 010
2	1 000 4,3(5)	8,1(4)	12,4(0)	1 001

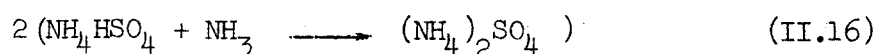
Leur interprétation donne :

	Essai 1	Essai 2
(NH ₄) ₂ SO ₄ moles x 10 ³	5,44	4,35
NH ₄ SO ₃ NH ₂ moles x 10 ³	2,58	3,79
$\frac{\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2}{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$ moles x 10 ³	0,47	0,87

La seule différence entre ces deux essais est que, dans le deuxième, nous avons desséché les gaz avec plusieurs colonnes à sodium au lieu de colonnes à potasse uniquement dans le premier. Nous voyons que, dans cet essai le rapport $\frac{\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2}{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$ se rapproche de 1. Mais, même dans ce cas - où la tension de vapeur d'eau doit être extrêmement faible - l'hydrolyse intervient encore. Elle peut se justifier par les débits importants utilisés pour la liquéfaction. L'amidosulfate étant insensible à l'hydrolyse dans les conditions de l'essai, celle-ci porte sur le disulfate et éventuellement sur l'hydrogénodisulfate dans la mesure où l'hydrolyse est plus rapide que la réaction de neutralisation (II.13). On a donc la possibilité :



suivie de :



soit :



Un bilan sur une opération complète confirme l'intervention de l'hydrolyse dans l'étape où l'on utilise l'ammoniac liquide.

En effet, un échantillon d'hydrogénodisulfate traité à -30° avec $D_{\text{NH}_3}/D_{\text{N}_2} = 1/40$ donne à l'analyse le résultat de la première ligne du tableau (II.X) ci-dessous.

Après traitement par l'ammoniac liquide, l'échantillon a fixé 0,3893 g de NH_3 et le dosage donne le résultat de la deuxième ligne.

- . Tableau II.X. -
.....

Masse en g	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7 \times 10^3$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \times 10^3$	$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2 \times 10^3$
2,4787	10,9	0,675	0,675
2,8680	0	12,4	10,8

On voit que dans la première étape, passage lent de gaz, le rapport $\frac{\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2}{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$ est égal à 1. Après condensation rapide de l'ammoniac de lavage et malgré le passage du gaz sur deux colonnes à sodium, ce rapport n'est plus que de 0,87, ce qui montre la sensibilité du disulfate et de l'hydrogénodisulfate à l'hydrolyse.

Pour avoir la certitude que l'ammonolyse totale se faisait uniquement selon (II.14) un dernier essai a été fait en prenant le maximum de précautions pour éliminer l'eau.

Pour ce faire, on distille du sodium sous vide poussé dans un piège qui, maintenu par la suite à -80° , reçoit l'ammoniac déjà desséché en phase gazeuse comme précédemment. La solution bleue étant maintenue à -75° , on entraîne la vapeur par un gaz vecteur sur le produit d'ammonolyse partielle maintenu lui-même à la même température. On obtient une suspension

dans NH_3 liquide. Après évaporation et retour à l'ambiante, l'augmentation de masse correspond sensiblement à 3 NH_3 par mole de $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$. Le dosage donne alors les résultats suivants :

- Tableau II.XI. -
.....

Masse en g	$S_{\text{benz}} \times 10^3$	$S_{\text{total}} \times 10^3$	$\text{NH}_4^+ \times 10^3$	Bilan masse mg
1 000	4,14	8	12,25	991

ce que l'on interprète de la façon suivante :

Masse en mg	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7 \times 10^3$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times 10^3$	$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2 \times 10^3$
1 000	0	4,14	3,97

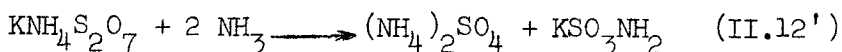
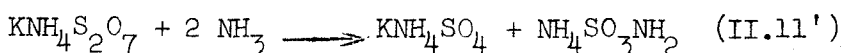
Le rapport $\frac{\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2}{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$ a donc la valeur 0,96. Compte tenu de la nature de ces dosages qui donnent certains résultats par différence, on peut considérer que ce rapport vaut 1. Les schémas (II.13) et (II.14) sont donc parfaitement confirmés.

(C) - Ammonolyse de KHS_2O_7 -

Il n'existe pas, à priori de raison pour écarter le schéma (II.10) soit :



mais pour l'ammonolyse totale deux réactions sont possibles :



avec peut être une prépondérance de (II.11') en raison de la différence d'électronégativité entre K et NH_4 .

1. Ammonolyse partielle

Le mode opératoire ainsi que l'appareillage sont toujours les mêmes. Dans ces conditions ($T = -30^\circ$ et $\frac{D_{NH_3}}{D_{N_2}} \neq 1/40$), la fixation d'ammoniac est extrêmement lente, l'augmentation de poids étant de quelques milligrammes après 24 heures. Nous avons finalement travaillé à -20° avec $\frac{D_{NH_3}}{D_{N_2}} \neq 1/20$. Les temps de passage sont encore très longs, mais on arrive néanmoins à une augmentation de poids telle que $\frac{NH_3}{KHS_2O_7}$ tende vers 1, donc, à première vue, à une réaction suivant (II.10').

Voici un exemple de dosage :

- Tableau II.XII. -

Masse en mg	$S_{\text{benz}} \times 10^3$	$S_{\text{total}} \times 10^3$	$H^+ \times 10^3$	$NH_4^+ \times 10^3$	$K^+ \times 10^3$
625,1	4,21	5,10	3,71	3,12	2,16

Celui-ci ne s'interprète ni suivant (II.10'), ni par l'un des couples (II.10') + (II.11') ou (II.10') + (II.12'). Force nous est donc d'admettre que les trois réactions interviennent simultanément, même pour une ammonolyse partielle. La détermination quantitative des cinq ou six constituants en présence devient alors très difficile, sinon impossible. Néanmoins d'après le cliché X, $KNH_4S_2O_7$ est le constituant principal (Fig. 12a et b).

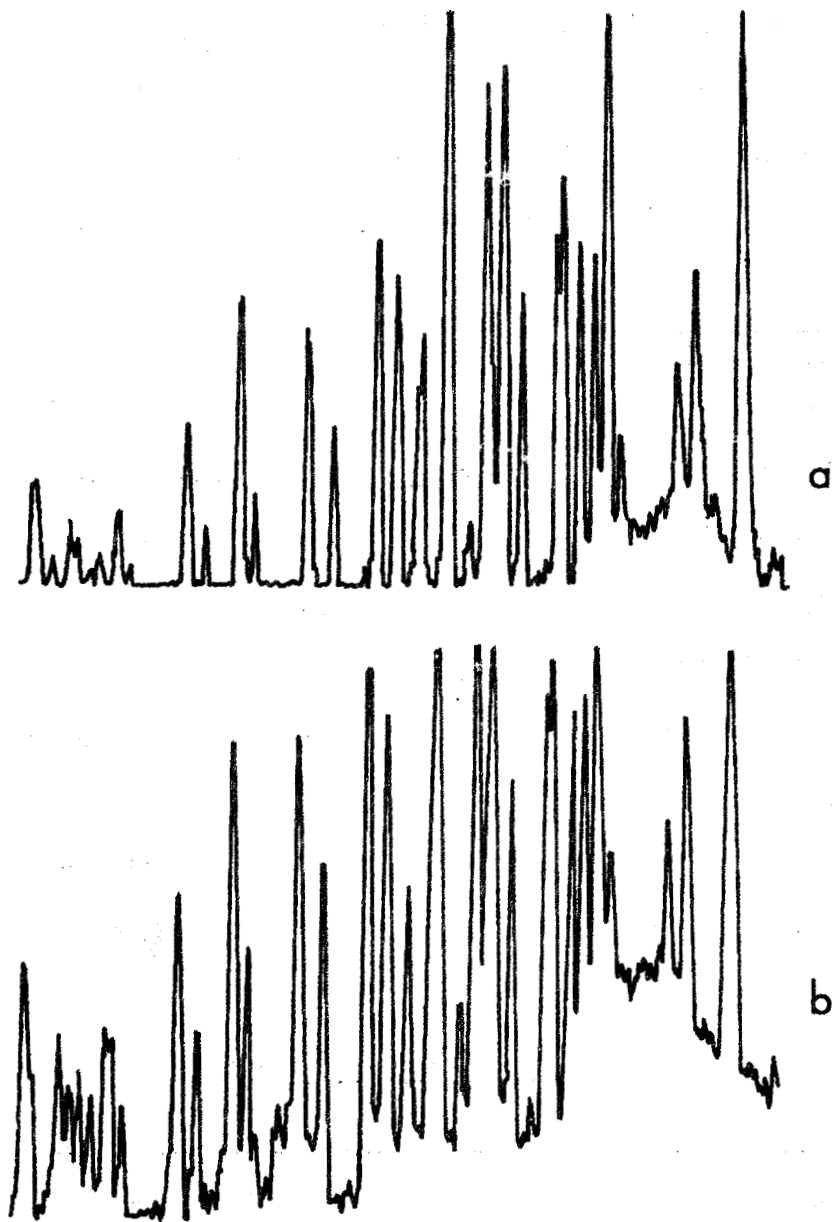


FIG.12 Spectre X de $\text{KNH}_4\text{S}_2\text{O}_7$

a: produit de la réaction $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7 \cdot \text{KCl}$

b: produit de l'ammonolyse partielle de KHS_2O_7

De plus, dans la mesure où tout KHS_2O_7 est consommé, le seul dérivé acide est le disulfate mixte. Le dosage de H^+ permet alors d'affirmer que $\text{KNH}_4\text{S}_2\text{O}_7$ représente 70 % en poids du résidu. Il apparaît donc que l'on passe bien par l'étape (II.10') mais qu'il est impossible de l'isoler puisque les autres sont amorcées. Devant les difficultés d'interprétation nous avons préféré chercher les mécanismes des étapes suivantes à partir de l'ammonolyse totale.

2. Ammonolyse totale

Comme précédemment, nous ramenons progressivement la température jusqu'à l'ambiante et nous supprimons le débit de gaz vecteur. L'essai est arrêté lorsqu'une constante de poids est atteinte.

NH_3 est alors condensé sur le résidu et on fait une séparation par extraction ("SOXHLET" Fig.11). En fin de réaction, la phase soluble correspond d'après son cliché X et son thermogramme caractéristique à $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$.

Le dosage de la partie insoluble restante s'interprète bien si l'on admet la présence simultanée de KNH_4SO_4 , KSO_3NH_2 et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

- . Tableau II. XIII . -
.....

Masse en mg	$\text{S}_{\text{benz}} \times 10^3$	$\text{S}_{\text{total}} \times 10^3$	$\text{NH}_4^+ \times 10^3$	$\text{K}^+ \times 10^3$
1 000	5,9(2)	6,9(7)	7,3(8)	5,5(8)

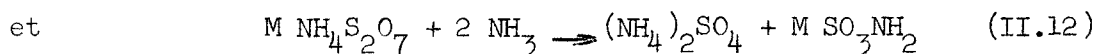
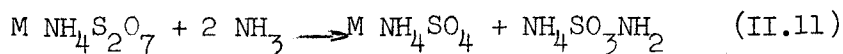
soit :

$\text{KNH}_4\text{SO}_4 \times 10^3$ moles	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times 10^3$ moles	$\text{KSO}_3\text{NH}_2 \times 10^3$ moles	Bilan masse mg
4,48	1,45	1,04	1 018

La séparation par l'ammoniac liquide a l'avantage de retenir, entre autres, dans la phase **insoluble** les produits de la réaction (II.12'). Si le sulfate d'ammonium est légèrement prépondérant sur l'amidosulfate de potassium, c'est que là encore, l'hydrolyse avec coupure du pont S-O-S intervient. Elle doit conduire à une quantité de KNH_4SO_4 équivalente à l'excès de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sur KSO_3NH_2 . En corrigeant en conséquence la quantité de KNH_4SO_4 , on peut en tirer un pourcentage approximatif du mécanisme (II.11') dans l'ammonolyse totale. On trouve que ce mécanisme représente environ les 80 % du total.

(D) - Conclusion -

L'ammonolyse des hydrogénédisulfates conduit principalement dans une première étape à $M \text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_7$ suivant (II.10), si la pression partielle de NH_3 est très faible. Mais on ne peut éviter totalement les réactions :



qui prédominent dans une deuxième étape, lorsque la pression partielle d'ammoniac croît et aussi en présence d'ammoniac liquide.

Avec $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$, on obtient une forme basse température inconnue de disulfate d'ammonium, puis suivant (II.11) uniquement $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$. Dans le cas de KHS_2O_7 , on obtient certainement $\text{KNH}_4\text{S}_2\text{O}_7$, puis les produits de (II.11) et (II.12), soit KNH_4SO_4 , $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et KSO_3NH_2 avec prépondérance de (II.11).

Chapitre III

Caractérisation et Propriétés Chimiques des Disulfates Doubles



I. - CARACTERISATION CHIMIQUE . -

. - Introduction - .

Nous avons signalé à plusieurs reprises que du point de vue analytique $MM'S_2O_7$ peut tout aussi bien correspondre au mélange stoechiométrique des deux disulfates neutres, soit $\frac{1}{2} [M_2S_2O_7 + M'S_2O_7]$. Nous nous proposons de montrer dans ce chapitre, que nous sommes bien en présence de disulfates doubles définis. Cette caractérisation est faite par voie chimique, car les preuves physiques peuvent être contestables, étant donné que dans les deux cas nous avons toujours les mêmes groupements à savoir M^+ , M'^+ , $S_2O_7^{--}$.

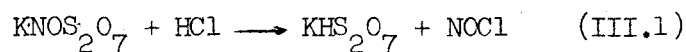
(A) - M NOS₂O₇ -

Action de HCl sur M NOS₂O₇ et le mélange $\frac{1}{2} [(NO)_2S_2O_7 + M_2S_2O_7]$

Nous nous sommes en premier lieu intéressés à ce type de di-sulfates doubles que l'on peut caractériser à priori plus facilement que les sels bimétalliques.

a). M = K :

On fait réagir HCl sec, à température ambiante, sur le solide répondant à la formule brute KNOS₂O₇. On constate que la prise d'essai subit une perte de poids assez rapide qui, en fin de réaction, correspond approximativement à 29 mg par millimole, soit au remplacement de NO par H suivant :



NOCl est aisément caractérisé par son spectre infra-rouge. D'autre part le dosage, le diffractogramme et le thermogramme du solide résiduel, montrent qu'il s'agit bien de KHS₂O₇ contenant encore des traces d'azote. Voici un exemple de dosage :

- Tableau III.1 -
.....

Masse mg	S ^{VI} x 10 ³	N _{red} x 10 ³	H ⁺ x 10 ³	H ⁺ x 10 ³ calculé	Bilan calculé
1 000	9,0(8)	0,2(5)	13,8(7)	13,7(0)	989,(3)

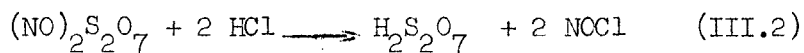
Bilan acidité et bilan pondéral sont faits, en admettant que l'azote résiduel est dû à KNOS₂O₇, ce qui correspond à 5,5 % en moles non transformées. Ils coïncident dans ce cas à + 1 % près.

Nous avons ensuite réalisé un mélange synthétique équivalent analytiquement à KNOS_2O_7 soit : $\frac{1}{2} [(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7]$.

$(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ est préparé selon la méthode de JONES PRICE et WEBB (29a).

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ est obtenu par chauffage vers 350°C de l'hydrogénosulfate correspondant.

L'action de HCl sur un tel mélange libère NOCl . Cependant nous constatons que le solide jaunit très rapidement et devient pâteux. Ayant vérifié préalablement que $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ne réagit pas dans ces conditions avec HCl , on ne peut guère imaginer que la réaction :



Ces comportements distincts constituent une preuve chimique irréfutable de l'existence du disulfate double KNOS_2O_7 . On voit aussi que (III.1) est réversible puisque inverse de (II.8).

b). $\text{M} = \text{Na}, \text{NH}_4$:

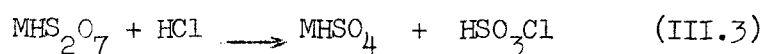
Si nous réalisons la même expérience avec les composés NaNOS_2O_7 et $\text{NH}_4\text{NOS}_2\text{O}_7$, il se produit une liquéfaction partielle. A première vue la preuve chimique utilisée pour caractériser KNOS_2O_7 semble être en défaut. En fait, il n'en est rien. Il existe une différence fondamentale entre l'attaque du mélange $\frac{1}{2} [(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7]$ par HCl et celle de Na ou $\text{NH}_4\text{NOS}_2\text{O}_7$.

Dans le premier cas, le liquide formé est séparé aisément du solide par filtration et il ne contient pas de chlore. Il s'agit en fait de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Dans le deuxième cas, le liquide contient des quantités importantes de Cl^- à côté de S^{VI} , se comportant comme HSO_3Cl . D'autre part,

et bien que la différenciation analytique et cristallographique entre $M_2S_2O_7$ et $MHSO_4$ soit difficile, on peut affirmer que le résidu dans ce deuxième cas est un hydrogénosulfate.

La présence simultanée d'hydrogénosulfate et d'acide chlorosulfurique s'interprète parfaitement par :



qui suppose précisément la formation préalable de MHS_2O_7 selon (III.1). Pour vérifier (III.3) nous l'avons réalisée à partir de $NaHS_2O_7$ pur. Le solide devient rapidement pâteux avec là aussi une liquéfaction partielle. A la suite d'une séparation difficile entre les deux phases, on caractérise HSO_3Cl dans le filtrat. Analytiquement, le résidu solide est $NaHSO_4$. (III.3), qui ne se fait pas avec KHS_2O_7 , est l'inverse de la formation de MHS_2O_7 . Force nous est donc d'admettre que cette réaction est réversible dans le cas de Na^+ et NH_4^+ . En remplaçant le courant de HCl dans (III.3) par un courant d'azote le liquide disparaît et l'on reforme $NaHS_2O_7$ (en plus de $Na_2S_2O_7$). Ici encore apparaît une différence dans l'acidité des cations Na^+ et K^+ .

L'action de $MNOS_2O_7$ avec HCl conduit donc dans tous les cas à MHS_2O_7 . Ce composé est le terme de la réaction s'il s'agit de K^+ . Dans le cas de Na^+ et NH_4^+ l'hydrogénodisulfate subit une coupure du pont S-O-S avec formation d'hydrogénosulfate et d'acide chlorosulfurique.

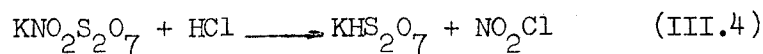
(B) - $MNO_2S_2O_7$ -

Action de HCl sur $MNO_2S_2O_7$ et le mélange $\frac{1}{2} [(NO_2)_2S_2O_7 + M_2S_2O_7]$

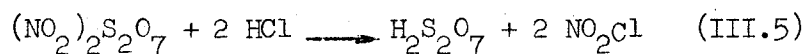
a). M = K :

Le mode opératoire est le même qu'avec $KNOS_2O_7$. On remarque rapidement un dégagement de NO_2Cl que l'on caractérise par spectrométrie infra-rouge après avoir éliminé HCl en excès par distillation.

sous pression réduite vers -100° . Le spectre R.X. et le dosage du solide résiduel correspondent bien à KHS_2O_7 , ce qui permet de conclure à la réaction :



Nous avons vu (chapitre II) que cette réaction n'est pas réversible. Par contre, dans le cas du mélange synthétique $\frac{1}{2} [(\text{NO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7]$ nous avons, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ne réagissant pas avec HCl :



b). M = Na, NH_4 :

On constate tout comme avec les sels de nitrosyle que les solides deviennent pâteux sous l'action de HCl. L'explication que nous avons donné est toujours valable ici et n'infirme en aucun cas l'hypothèse de composés définis $\text{NaNO}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et $\text{NH}_4\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

(C) - $\text{MM}'\text{S}_2\text{O}_7$ -

Il est à priori plus difficile d'apporter des preuves chimiques sur l'existence des disulfates doubles bimétalliques, leur réactivité devant être voisine de celle du mélange stoechiométrique des deux disulfates neutres. Ainsi, la thermolyse, l'action de HCl, des nitrates, des chlorures, ne révèlent aucune différence de comportement. Toutefois, si la différence d'électronégativité entre M et M' est suffisante, il se crée une dissymétrie différenciant les deux soufres du pont S - O - S et facilitant ainsi les réactions de coupure de ce pont.

1. $\text{MNH}_4\text{S}_2\text{O}_7$

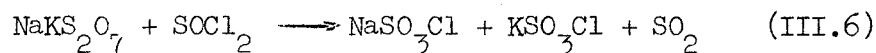
Nous avons montré que l'ammonolyse de KHS_2O_7 conduisait dans un premier temps au disulfate double $\text{KNH}_4\text{S}_2\text{O}_7$. L'ammonolyse totale provoque une coupure de la liaison S - O - S entraînant la formation de KNH_4SO_4 , $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et KSO_3NH_2 .

Si l'on considère maintenant le mélange synthétique

$\frac{1}{2} [\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7]$, seul le sel d'ammonium réagit avec l'ammoniac pour conduire à $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ suivant (II.11). Or le résidu d'ammonolyse de $\text{KNH}_4\text{S}_2\text{O}_7$ ne contient pas trace de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et avec le mélange, il ne se forme ni KNH_4SO_4 , ni KSO_3NH_2 .

2. NaKS_2O_7

Cette fois, c'est SOCl_2 qui différencie le composé défini du mélange. La réaction réalisée par Y.AUGER (70b) s'écrit :



L'absence de réaction, dans les mêmes conditions, entre SOCl_2 et le mélange stoechiométrique $\frac{1}{2} [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7]$ prouve là encore par voie chimique que NaKS_2O_7 est bien un composé défini. Il existe en effet, dans ce cas, une dissymétrie de charge sur les deux atomes de soufre suffisante pour entraîner la coupure du pont S-O-S, alors que celle-ci est impossible dans le cas des disulfates symétriques.

II. - PROPRIETES CHIMIQUES .-

(A) - Réactions d'échanges de cations -

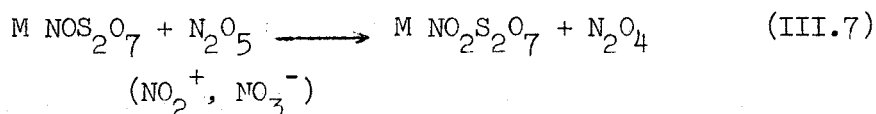
Il nous est apparu dans le chapitre II qu'une des propriétés chimiques fondamentales des hydrogénodisulfates était leur caractère acide.

Les réactions mises en évidence peuvent s'envisager sous un angle plus général d'échanges de cations et sont généralisables à certains disulfates mixtes dont la structure ionique apparaît dans le chapitre IV.

1. Substitution de NO^+ par NO_2^+

La réaction peut être réalisée par exemple en faisant agir N_2O_5 sur KNOS_2O_7 .

L'appareillage, devenu classique dans ces réactions solide-gaz, est identique à celui de la figure 7. N_2O_5 utilisé ici doit être rigoureusement exempt de N_2O_4 dont la caractérisation dans les gaz de sortie peut alors être considérée comme preuve du remplacement de NO^+ par NO_2^+ suivant :



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

Le réacteur est suivi d'un piège à -78° qui condense N_2O_4 formé, mais aussi N_2O_5 excédentaire. Si l'on prend soin d'écarter ce piège avant la fin de la réaction, c'est-à-dire avant que l'excès de N_2O_5 ne soit trop important, on caractérise aisément N_2O_4 par spectrométrie infra-rouge. L'augmentation de poids correspond sensiblement en fin de réaction à 16 mg par millimole de $\text{M NOS}_2\text{O}_7$, c'est-à-dire au remplacement de NO par NO_2 conformément à (III.7), comme le montre la figure 13 représentant la fixation de poids en fonction du temps pour un échantillon de 7×10^{-3} moles de KNOS_2O_7 .

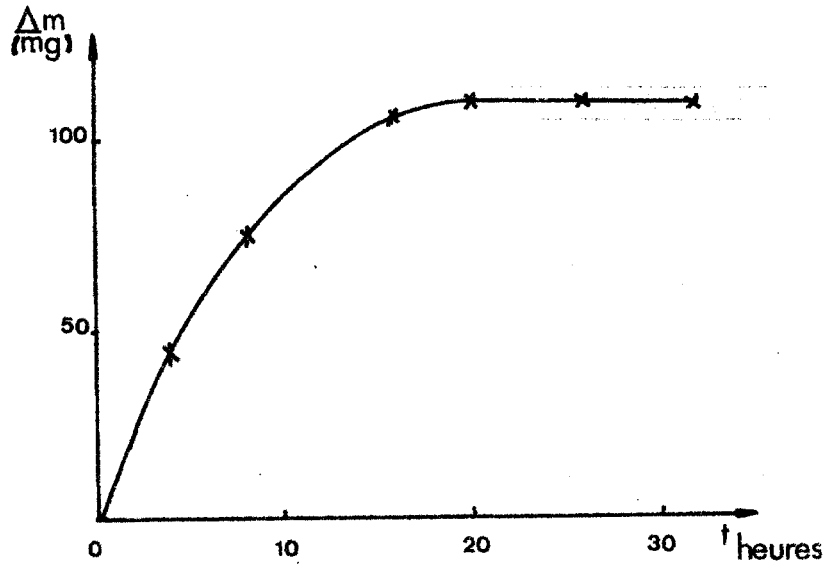


FIG. 13

D'autre part le diffractogramme du solide résiduel s'identifie parfaitement à celui obtenu suivant (II.6) et le dosage s'interprète bien avec la formation de $\text{KNO}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

- Tableau III.II. -

Essais	$\text{S}^{\text{VI}} \times 10^3$	$\text{N} \times 10^3$	$\text{N}_{\text{red}} \times 10^3$	$\text{H}^+ \times 10^3$	$\text{K}^+ \times 10^3$	Bilan d'après S^{VI}
Théor.	7,66	3,83	0	15,32	3,83	1 000
1	7,6(5)	3,7(1)	0	15,4(2)	3,8(6)	998, (3)
2	7,7(5)	3,7(9)	0	15,0(5)	3,9(2)	1 011, (3)
3	7,6(2)	3,6(9)	0	15,4(2)	non dosé	994, (5)

Cette méthode permet d'obtenir $\text{NH}_4\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_7$ à mieux que 98 % alors que suivant (II.6) on ne pouvait guère dépasser 80 %. Remarquons enfin que



III. - IDENTIFICATION DES DISULFATES DOUBLES PAR LEUR CLICHE X DE POUDRE .-

Les spectres sont obtenus comme en V) chap.I. Les dépouillements des clichés originaux de $\text{KNOS}_{27}\text{O}_7$ et $\text{KNO}_{22}\text{S}_{27}\text{O}_7$ sont reportés en annexe (tableaux IV, V, - p.94).

Chapitre IV

Etude Spectroscopique des Disulfates Dissymétriques



I. - GENERALITES . -

Si l'ion HS_2O_7^- a déjà fait l'objet de travaux spectroscopiques (50c), (62a), (69f), les disulfates doubles, inconnus avant ce travail, n'ont bien sûr jamais été étudiés, si l'on excepte $\text{KNO}_2\text{S}_2\text{O}_7$ dont le spectre Raman a été réalisé par GERDING et collaborateurs (69e), à partir d'un produit fourni par nous, à une époque où nous n'avions pas encore la possibilité d'effectuer des études à l'état solide par spectrométrie Raman-laser.

Il ne faut guère s'attendre à des différences importantes entre les disulfates neutres (61a), (62d) et les disulfates doubles, puisque nous sommes dans tous les cas en présence de l'ion $S_2O_7^{--}$, bien qu'une dissymétrie apparaisse au niveau du pont S-O-S.

N'ayant pas encore eu la possibilité d'obtenir des monocristaux de l'un de nos produits, nous ne disposons d'aucune donnée cristallographique permettant de préciser les structures, voire même les groupes d'espace.

Les seuls renseignements bibliographiques apportés par les cristallographes et sur lesquels nous nous appuyerons sont d'une part, la structure de $NO_2HS_2O_7$ (54a) à partir de laquelle nous discuterons les spectres de MHS_2O_7 , d'autre part, la structure de $K_2S_2O_7$ (60b) qui nous servira à argumenter notre étude sur les disulfates doubles.

II. - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX . -

/ . Spectrométrie infra-rouge . /

La réalisation expérimentale des spectres I.R. a nécessité quelques précautions étant donné l'hygroscopicité de certains composés. De plus, ces derniers réagissent assez facilement avec les halogénures, ce qui exclut la technique du pastillage et l'utilisation de faces en NaCl et KBr.

Nous avons finalement retenu le procédé suivant :

. Les échantillons finement broyés en boîte sèche, sont mis en suspension dans le nujol et placés entre deux fenêtres en chlorure d'argent qui présentent une inertie par rapport à nos composés. Ces faces permettent de couvrir le domaine spectral $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectromètre P.E. 457. L'exploration de la zone $400-250 \text{ cm}^{-1}$ encore accessible avec cet appareil, est rendue possible par l'utilisation de fenêtres en polyéthylène. Pour ce domaine, et pour des nombres d'onde

inférieurs à 250 cm^{-1} nous disposons maintenant d'un interféromètre FOURIERSPEC 2000. Tout en ayant participé à la mise au point de cet appareil (71d), nous ne possédons pas encore parfaitement la technique d'échantillonnage à l'état solide et nous n'avons pas encore pu l'appliquer dans le cas présent.

. Spectrométrie Raman-laser .

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Raman "CODERG PH.1" équipé d'un monochromateur double à réseaux couplés de 1800 traits/mm. La largeur de fente est de 8 cm^{-1} et la vitesse de balayage est égale à $100 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$. La source lumineuse est un laser He-Ne, "OIP" 181 E de 180 mW (λ excitatrice, 6328 \AA). 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 solides, introduits dans des tubes en verre scellé de 8 mm de diamètre, sont placés dans une platine "CODERG" à angle variable (modèle P.2) pour y être étudiés par réflexion.

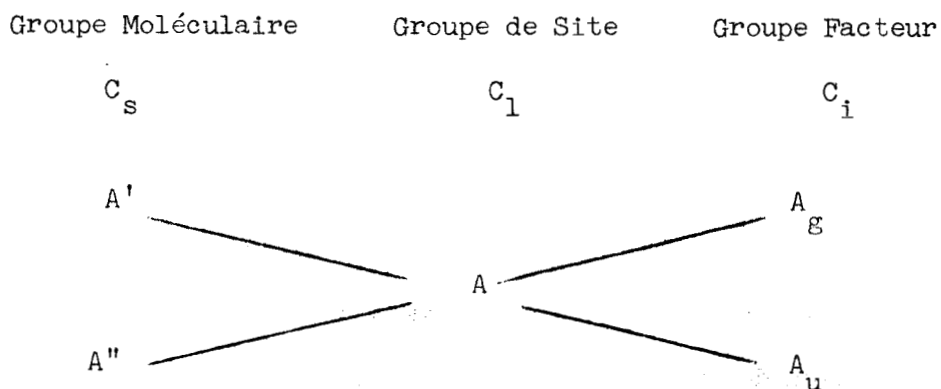
III. - SPECTRES IR. ET RAMAN DE MHS_2O_7 . -
.....

(A) - Analyse des groupements de l'hydrogénodisulfate -

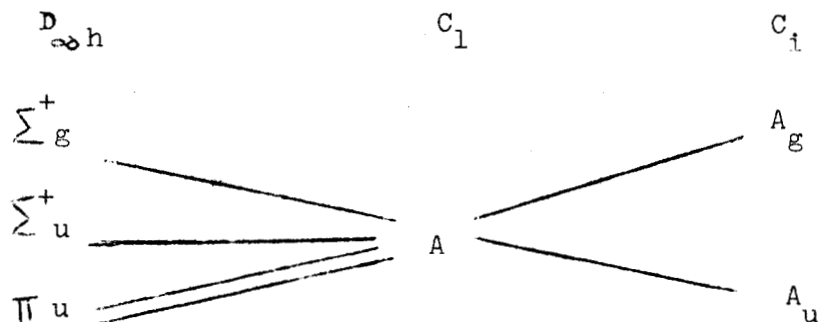
Les hydrogénodisulfates MHS_2O_7 n'ont pu être étudiés qu'à l'état solide. Leurs points de fusion se situent en effet à une température supérieure à celle de début de décomposition, et aucun solvant ne nous a permis d'obtenir des solutions suffisamment concentrées. D'autre part, la structure de ces composés est inconnue. Les seuls éléments dont nous disposons sont: le spectre de NOHS_2O_7 à l'état fondu et celui de $\text{NO}_2\text{HS}_2\text{O}_7$. Nous connaissons également la structure de ce dernier composé.

Dans l'état solide l'ion HS_2O_7^- est tributaire de son environnement c'est-à-dire qu'il est placé dans un site de symétrie donnée. Par conséquent, pour rendre compte des différents modes normaux de vibration du cristal, il est nécessaire de faire l'analyse du groupe facteur (39a). Nous avons choisi pour effectuer ce dénombrement la méthode du site de HALFORD (46a).

$\text{NO}_2\text{HS}_2\text{O}_7$ cristallise dans le groupe d'espace triclinique P_1^- (C_1 en notation de SCHÖNFLIES) ; la maille élémentaire contient deux motifs. Les tables internationales montrent que tous les atomes se trouvent en position générale, ce qui impose le groupe de site C_1 . Le groupe moléculaire étant probablement C_s (50c) la table de corrélation pour HS_2O_7^- s'établit comme suit :



Celle de NO_2^+ que (54a) envisage comme linéaire :



Nous en déduisons le classement des différents modes de vibration pour $\text{NO}_2\text{HS}_2\text{O}_7$.

- Tableau IV. I. -

Modes normaux	Nombre total des modes normaux	Modes acoustiques	Vibrations externes		Vibrations internes	Act
			translations	librations		
A_g	39	0	6	5	28	Ram.
A_u	39	3	3	5	28	I.R.
soit pour $HS_2O_7^{2-}$:						
A_g	30	0	3	3	24	Ram.
A_u	30	3	0	3	24	I.F.

Ainsi nous trouvons pour $HS_2O_7^{2-}$ à l'état solide, 24 vibrations internes visibles en Raman et 24 visibles en infra-rouge.

Nous pouvons en première approximation nous attendre à un résultat analogue pour $HS_2O_7^{2-}$ dans MHS_2O_7 , c'est-à-dire que finalement l'état solide n'apporte pas de vibrations internes supplémentaires, dans la mesure où l'effet de couplage intermoléculaire est souvent trop faible pour être observé.

La corrélation des modes normaux de vibration entre SO_4^{2-} et $S_2O_7^{2-}$ a déjà été effectuée par VITSE (69f) qui s'inspire des travaux de (62d) et (60c). Nous pouvons encore en première approximation considérer que l'ion $HS_2O_7^{2-}$ dans l'hypothèse d'une symétrie C_s possède les 21 vibrations dérivant de $S_2O_7^{2-}$ plus 3 vibrations provenant du groupement $\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}$ et $\nu_s(\text{OH})$ et de la déformation de l'angle SOH ; $\delta(S-\overset{\text{O}}{\text{H}})$.

- Tableau IV.II -
.....

* Description	A'	A''	Description	A'	A''
ν_s (S-O) stretching	2		δ_s (O-S-O) déformation	2	
ν_{as} (S-O) stretching	2	2	δ_{as} (O-S-O) déformation	2	2
r_{\perp} (SO ₃) rocking		2	δ (S-O-S) déformation	1	
$r_{//}$ (SO ₃) rocking	2		t (SO ₃) twisting		2
ν_s (S-O-S) stretching	1		δ (S-O-H) déformation	1	
ν_{as} (S-O-S) stretching	1		γ (OH) torsion		1
			ν_s (OH) stretching	1	

Total	15	9
Activité	R. I.R. POL:	R. I.R. DEPOL.

* Les dénominations sont celles de (62d).

(B) - Résultats -

Dans le tableau IV.III nous avons reporté les nombres d'onde caractéristiques en Raman de MHS_2O_7 ($M = K, Na, NH_4$) en regard des valeurs observées par GILLESPIE et ROBINSON pour l'ion $HS_2O_7^-$ en solution (62a), par GERDING et collaborateurs pour $NO_2HS_2O_7$ (50c), par WARTEL pour $NOHS_2O_7$ (69a). En ce qui concerne l'infra-rouge nous reproduisons avec nos valeurs celles proposées par VITSE pour $NO_2HS_2O_7$ (69f) (tableau IV.IV).

(C) - Essais d'interprétation -

Toutes les vibrations étant à la fois actives en infra-rouge et en Raman, nous discuterons principalement des résultats obtenus en diffusion étant donné qu'en absorption les spectres sont compliqués par la présence d'harmoniques et de raies de combinaisons.

Naturellement nous ne trouvons dans aucun cas les 24 mouvements internes attendus, d'autant plus que nos produits sont très fluorescents. Quant aux externes, situés dans les basses fréquences, ils ne sont qu'exceptionnellement observés étant donné que nos composés diffusent énormément et il n'est pas possible dans ces conditions de travailler suffisamment près de l'excitatrice.

FIG. 14

I.R. KHS_2O_7

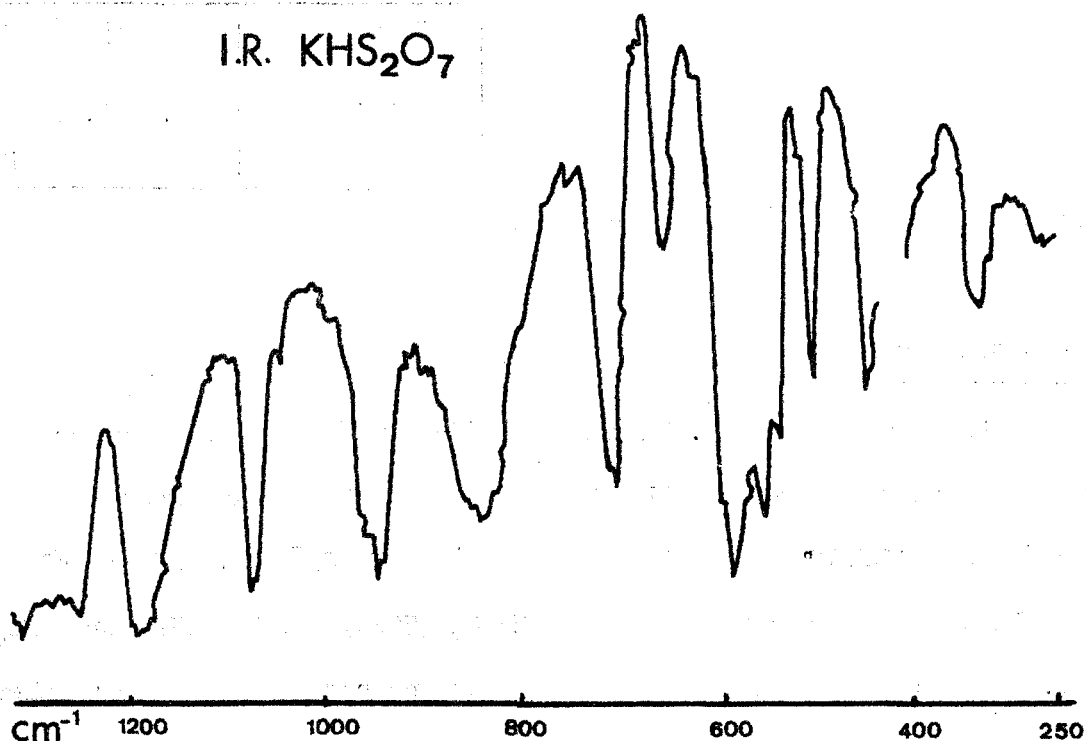
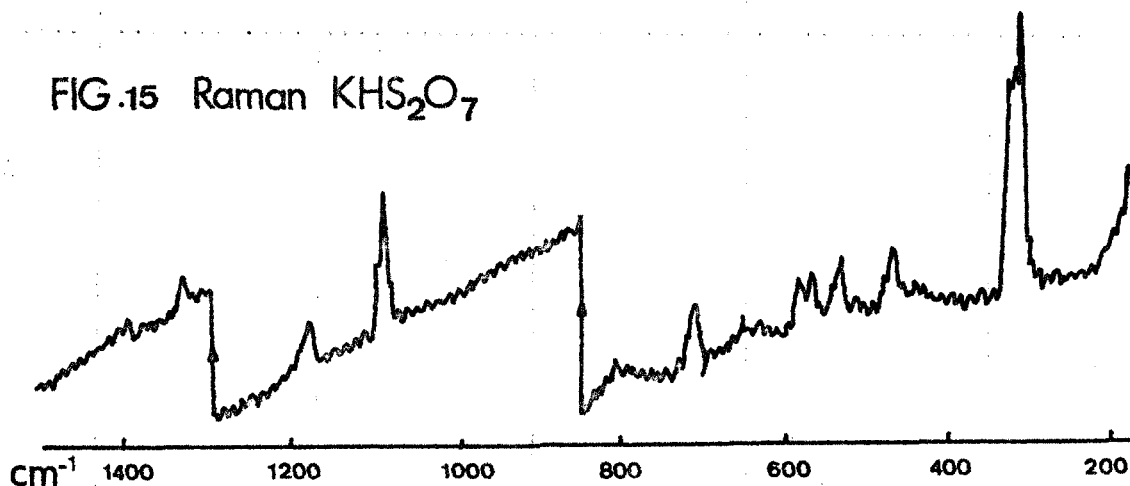


FIG.15 Raman KHS_2O_7



a). Domaine des vibrations S-O :

Nous observons vers 1080 cm^{-1} une raie intense que nous attribuons à la vibration de valence symétrique. Cette raie est d'ailleurs polarisée dans $\text{NO}_2\text{HS}_2\text{O}_7$ et NOHS_2O_7 liquides. Dans le spectre infra-rouge, cette vibration est souvent accompagnée d'une deuxième, située vers 1040 cm^{-1} qui est imputable au mode de déformation symétrique δ_s de l'angle $\text{S}^{\text{O}}\text{H}$ ce qui est en accord avec (71e). La seconde vibration ν_s semble se situer vers 1180 cm^{-1} puisqu'elle est polarisée dans NOHS_2O_7 alors que celles pointées vers 1300 et 1400 cm^{-1} , dépolarisées, sont attribuables aux deux ν_{as} .

Les autres vibrations dues au groupement SO_3 sont localisées vers $550 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Nous attribuons la raie à 540 cm^{-1} à une ν_s et la bande $570 - 590 \text{ cm}^{-1}$ à une ν_{as} .

- . Tableau IV.III. -
.....

Raman					
KHS_2O_7 solide	NaHS_2O_7 solide	$\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ solide	HS_2O_7^- solution (62a)	$\text{NO}_2\text{HS}_2\text{O}_7$ liquide (50c)	NOHS_2O_7 solide (69a)
				90	
				105	
				140	206
				219	222
		222			
		250			
		264			
317	320	315	315	316	311
325	328	330	328		323
	340				
	385 } bande		390		
	426 } large				438
474	472	470			471
540	540	540	520	500	533
574	581	570	559		{ 570
591	603	586		584	{ 580
621					
648					644
717	730	715	728	702	714
748	788				
800	806		823	799	803
			882	860	
	911		910	910	905
			968	960	
				995	
			1049	1030	
1087	1088	1088	1082	1077	1074
			1152	1110	
1180	1191	1171	1210	1198	1179
				1270	1289
1320	1309		1365	1372	
		fluorescence			
1399	1428		1420	1420(NO_2^+)	1400



- Tableau IV. IV. -

Infra-rouge

KHS_2O_7	$NaHS_2O_7$	$NH_4HS_2O_7$	$NO_2HS_2O_7$ (69f)
325	325	320	
435	440	440	
	495	495	
{550	535	530	520
{560	550	545	
575	580	580	560
605			
630	640	640	630
660			680
740	700	690	730
			740
			775
795	835	790	790
{880	895	885	860
{900			895
960	{940	935	950
	{955		970
1015			
1050	1040	1035	1020
1095	1070	1065	1070
			1110
1170	1185	1170	1160
1240	1255		1255
1290	1315	1280	1275
			1380

BUS
LILLE

b). Domaine des vibrations S-OH :

Nous trouvons vers 470 cm^{-1} une raie que nous imputons à une déformation de l'angle $\text{O}-\overset{\circ}{\text{S}}-\text{OH}$.

Vers 910 cm^{-1} en Raman et 950 cm^{-1} en I.R., nous avons la vibration d'élongation symétrique de la liaison S-OH, déjà signalée par WALRAFEN et YOUNG comme caractéristique de HS_2O_7^- (60d). GILLESPIE et ROBINSON (62a) ont établi une classification de la force d'un acide en fonction de cette raie. D'après leur prévision la valeur attendue pour HS_2O_7^- est 960 cm^{-1} alors que WALRAFEN et YOUNG l'observent vers 910 cm^{-1} . Etant donné l'écart que nous constatons, quand on passe du Raman à l'infra-rouge, il est difficile de confirmer cette prévision d'autant plus que ces auteurs ont effectué la totalité de leurs travaux en solution. Enfin la déformation δ_s de l'angle $\text{S}-\overset{\circ}{\text{O}}-\text{H}$ a déjà été signalée vers 1040 cm^{-1} .

c). Domaine des vibrations du pont S - O - S :

On peut, en première approximation, considérer ce groupement comme possédant une symétrie C_{2v} . Dans ce cas, trois vibrations sont attendues :

- ν_1 : élongation symétrique
- ν_2 : déformation de l'angle S-O-S
- ν_3 : élongation antisymétrique.

L'attribution de ces modes n'est pas encore admise d'une manière définitive comme le montre le tableau ci-dessous, où nous rassemblons à côté de nos valeurs quelques nombres d'onde relevés dans la littérature.

- Tableau IV.V. -

	ν_1	ν_2	ν_3
$\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (62f)	760	147	298
$\text{HS}_2\text{O}_6\text{F}$ (62f)	-	157	323
$\text{NO}_2(\text{SO}_3)_2\text{F}$ (69g)	733	180	320
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (61a)	741	340	793
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (62d)	730	320	790
KHS_2O_7 (nos résultats)	717	317	800

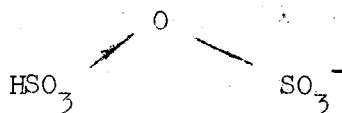
Ce tableau montre que s'il n'existe aucune ambiguïté concernant ν_1 , il y a, par contre, deux possibilités pour ν_2 et ν_3 . Le fait que nous n'ayons jamais enregistré dans nos spectres de raies situées vers 150 cm^{-1} , nous incite à attribuer à la déformation ν_2 la fréquence à 320 cm^{-1} . L'étude effectuée sur NOHS_2O_7 à l'état fondu donne un taux de dépolarisation $\rho \neq 1/2$ pour cette raie qui est la plus intense du spectre Raman. D'ailleurs si l'on se réfère aux molécules possédant la symétrie C_{2v} , il est plus logique d'attendre cette vibration de déformation vers 300 cm^{-1} , plu tôt que vers 150 cm^{-1} (tableau IV.VI).

D'autre part, la ν_3 que nous attribuons vers 800 cm^{-1} se trouve généralement dans ce type de molécules à un nombre d'onde légèrement supérieur à ν_1 .

- Tableau IV.VI. -
.....

		ν_1	ν_2	ν_3
Cl_2O	(51b)	688	320	969
ClO_2	(52a)	943	445	1111
ClO_2^-	(52b)	790	400	840
SeO_2	(60e)	900	400	967

Si l'on considère l'ensemble :



où HSO_3 et SO_3^- sont ramenés à une masse ponctuelle, nous nous apercevons en consultant le tableau IV.VI, que Cl_2O par exemple, a des fréquences très

voisines de celles que nous attribuons pour le pont S-O-S. L'étude effectuée sur NaHS_2O_7 à l'état fondu montre que ν_1 et ν_3 sont toutes deux polarisées ce qui est en accord avec le tableau IV.II qui suppose une symétrie C_s .

Signalons enfin la présence de plusieurs raies situées vers 320 cm^{-1} en Raman que nous imputons toujours à la déformation de l'angle S-O-S. Cette particularité peut s'expliquer en invoquant la possibilité de conformères, n'intervenant qu'à l'état solide (dispositions différentes des groupements SO_3 autour de la liaison S-O-S). A l'état fondu cette éventualité disparaît puisque nous pouvons supposer que les différentes formes sont en équilibre, ce qui permet néanmoins d'interpréter la dépolarisation partielle de cette raie.

En effet, les divers conformères peuvent être les cinq formes envisagées par (62d), soit deux en C_{2v} , deux en C_s et une en C_2 . Parmi ces cinq structures possibles, la ν_3 se trouve être polarisée dans deux cas et dépolarisée dans les trois autres.

En infra-rouge on retrouve cette raie, avec une intensité moyenne vers 325 cm^{-1} et vers 640 cm^{-1} une raie plus faible qui s'interprète bien comme l'harmonique 2δ (S-O-S).

d). Domaine des vibrations OH.

Nous attribuons aux bandes situées vers 400 cm^{-1} (NaHS_2O_7 : bande large $385-426 \text{ cm}^{-1}$) la torsion $\nu_4(\text{OH})$. Enfin, nous n'avons pas reporté sur les tableaux IV.III et IV.IV les nombres d'onde observés vers 3000 cm^{-1} . Il s'agit naturellement des vibrations $\nu_s(\text{OH})$ que nous enregistrons sous forme de bandes très larges ($3000-3300 \text{ cm}^{-1}$) ce qui laisse supposer que ce groupement est fortement affecté par des liaisons hydrogènes intermoléculaires.

IV. - SPECTRES I.R. ET RAMAN DES DISULFATES DOUBLES KNOS_2O_7 ET $\text{KNO}_2\text{S}_2\text{O}_7$. -
.....

Nous avons déjà signalé que nous n'avons pas constaté de différences fondamentales entre les spectres des disulfates symétriques et ceux des disulfates doubles $\text{MM}'\text{S}_2\text{O}_7$. On peut penser que, pour qu'une dissymétrie apparaisse entre les liaisons S-O du pont S-O-S, la différence d'électronégativité entre M^+ et M'^+ doit être suffisamment grande.

La méthode de SANDERSON et REINHOLD (B) donne pour les différents cations que nous envisageons les électronégativités suivantes :

NO^+	NO_2^+ (70b)	NH_4^+	Na^+	K^+
7,12	6,4(0)	4,52	2,44	2,12

D'après ces valeurs les disulfates les plus dissymétriques sont :

KNOS_2O_7 et $\text{KNO}_2\text{S}_2\text{O}_7$. C'est à ces deux composés - les plus caractéristiques - que nous limiterons notre discussion.

(A) - Résultats -

Nous consignons dans le tableau IV.VII, les nombres d'onde caractéristiques en Raman de KNOS_2O_7 et $\text{KNO}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Nous y avons adjoint ceux de GERDING et collaborateurs en ce qui concerne le sel de potassium et de nitryle.

Le tableau IV.VIII rassemble les nombres d'onde en infra-rouge pour les mêmes composés, ainsi que ceux relevés par VITSE pour $(\text{NO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$ et SIMON et WAGNER pour $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

- Tableau IV.VII. -

Raman

$\text{KNO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{O}_7$	$\text{KNO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{S}_2 \text{O}_7$	$\text{KNO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{S}_2 \text{O}_7$ (69e)
	265	274
321	324	329
402		
435	430	
513	514	521
556	555	558
564		
577	587	
595		656
738	732	737
790	828	
906		980
1001		
1038	1050	1045
1091	1096	1096
1150 } bande		
1180 } large	1201	
1214		
1279	1281	1289
	1302	
	1400 (NO_2^+)	1400 (NO_2^+)
2309 (NO^+)		



- . Tableau IV.VIII. -

Infra-rouge

KNOS_2O_7	$\text{KNO}_2\text{S}_2\text{O}_7$	$(\text{NO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$ (69f)	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (61a)
325	320		
455			467
515	515	510	526
540 } bande	545	555	563
600 } large	560	570	589
	590	620	618
645	655	665	655
	680		
730	740	730	750
		775	
780	800	780	800
840	850	870	
880			
950	945	960	
1030		1030	
1080	1075	1080	1059
	1115	1145	1108
1170	1180	1185	
1260 } bande	1230 } bande	1240	1267
1300 } large	1320 } large	1280	1289
		1320	1302
nujol	nujol	1380(NO_2^+)	
		1420	
2280(NO^+)	2370(NO_2^+)	2400	
	3750(NO_2^+)	3770	



(B) - Discussion -

1. Généralités

Nous avons déjà discuté des 21 vibrations attendues pour l'ion $S_2O_7^{--}$. LYNTON et TRUTER ont déterminé la structure de $K_2S_2O_7$ (60b). Il cristallise dans le groupe d'espace C_2/c (C_{2h}^6 en notation de SCHÖENFLIES).

En ce qui concerne le groupe moléculaire, quatre possibilités sont permises soit : C_{2v} invoquée par (61a) dans une étude infra-rouge et Raman des disulfates à l'état solide, soit C_2 , C_s ou C_1 envisagées par WALRAFEN et collaborateurs, qui concluent néanmoins en faveur d'une symétrie C_2 .

Dans le cas des disulfates doubles nous devons nous attendre à un abaissement de cette symétrie (C_s ou C_1). Nous constatons donc, comme dans le cas des hydrogénodisulfates, que l'état solide n'apporte pas de levées de dégénérescence dues à un effet de site. D'autre part, l'effet de couplage est en général trop faible et ne peut être observé expérimentalement.

2. Essais d'interprétation

Pour des raisons déjà invoquées nous discuterons principalement des résultats obtenus par diffusion Raman.

a). $KNOS_2O_7$:

Nous trouvons à 1091 cm^{-1} la vibration de valence symétrique $\nu_s(S-O)$. La deuxième ν_s apparaît sous forme d'une bande large ($1150-1180\text{ cm}^{-1}$). Par ailleurs les deux ν_{as} sont pointées respectivement à 1214 et 1279 cm^{-1} .

FIG.16 Raman KNOS_2O_7

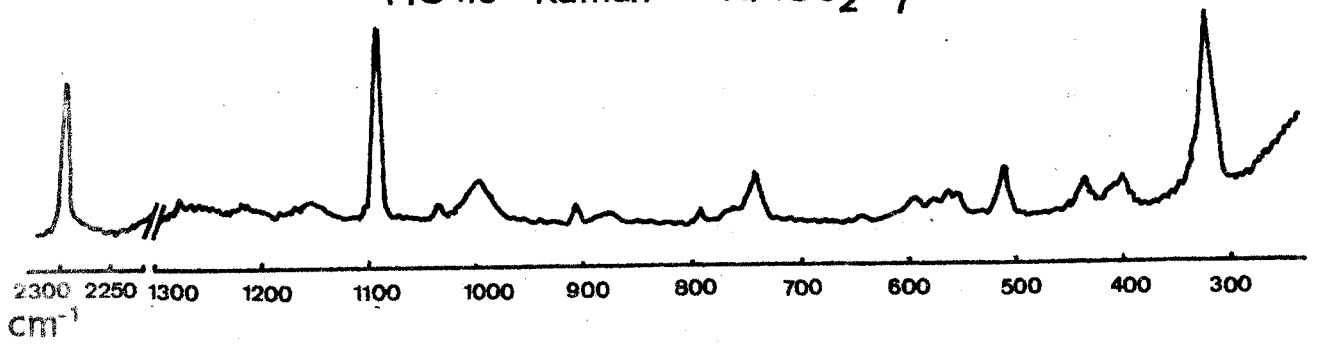
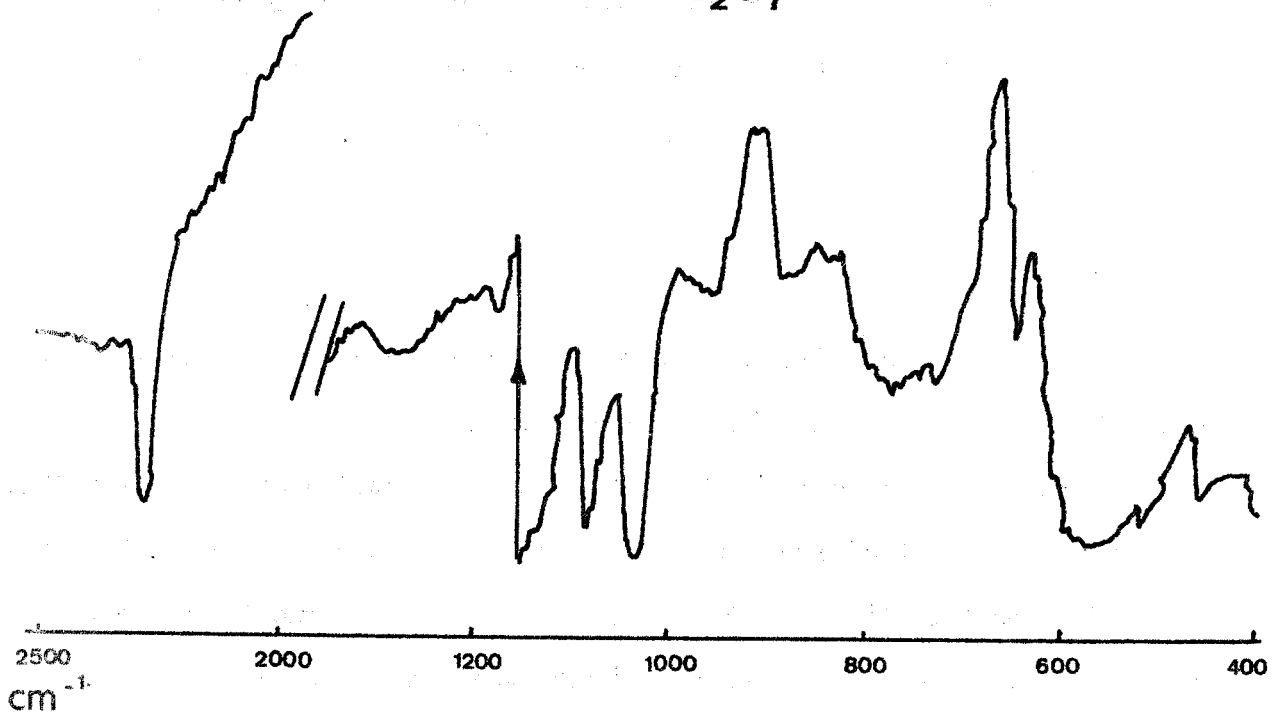


FIG.17 I.R. KNOS_2O_7



Les autres vibrations du groupement SO_3 se situent dans la zone $550\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. Nous attribuons ensuite à 738 et 790 cm^{-1} respectivement la ν_s et ν_{as} du pont -S-O-S . D'autre part, à 321 cm^{-1} nous retrouvons la déformation de ce pont caractérisé par une raie très intense comme pour HS_2O_7^- . Ici encore, nous constatons qu'en infra-rouge apparaît une raie à 645 cm^{-1} qui s'interprète bien comme une harmonique 2δ de ce pont.

Enfin, à 2309 cm^{-1} nous enregistrons une raie fine d'intensité moyenne que nous attribuons à l'ion NO^+ . Elle est pointée à 2307 cm^{-1} dans NOHS_2O_7 . En résumé, ces fréquences que nous avons observées présentent de grandes analogies avec celles de $\text{S}_2\text{O}_7^{--}$. D'autre part la vibration caractéristique de l'ion NO^+ nous permet de confirmer sans ambiguïté une structure ionique de type $\text{K}^+ \text{NO}^+ \text{S}_2\text{O}_7^{--}$ qui s'accorde bien avec les réactions que nous avons étudiées. De plus, la présence des vibrations caractéristiques du pont S-O-S élimine l'hypothèse d'un solvate de type KNOSO_4 , SO_3 , hypothèse qui ne peut être exclue à priori en se basant sur des considérations purement chimiques.

b). $\text{KNO}_2 \text{S}_2\text{O}_7$:

GERDING et son équipe, intéressés par ce produit que nous venions de synthétiser, en ont réalisé le spectre Raman.

Nous reportons les nombres d'onde qu'ils ont enregistré dans le tableau IV.VII. Ces auteurs ont utilisé comme source, une lampe à vapeur de mercure. Dès qu'il nous a été possible d'étudier les solides avec la technique des sources laser, il nous a semblé intéressant d'effectuer, nous aussi, cette étude.

FIG.18 Raman $\text{KNO}_2\text{S}_2\text{O}_7$

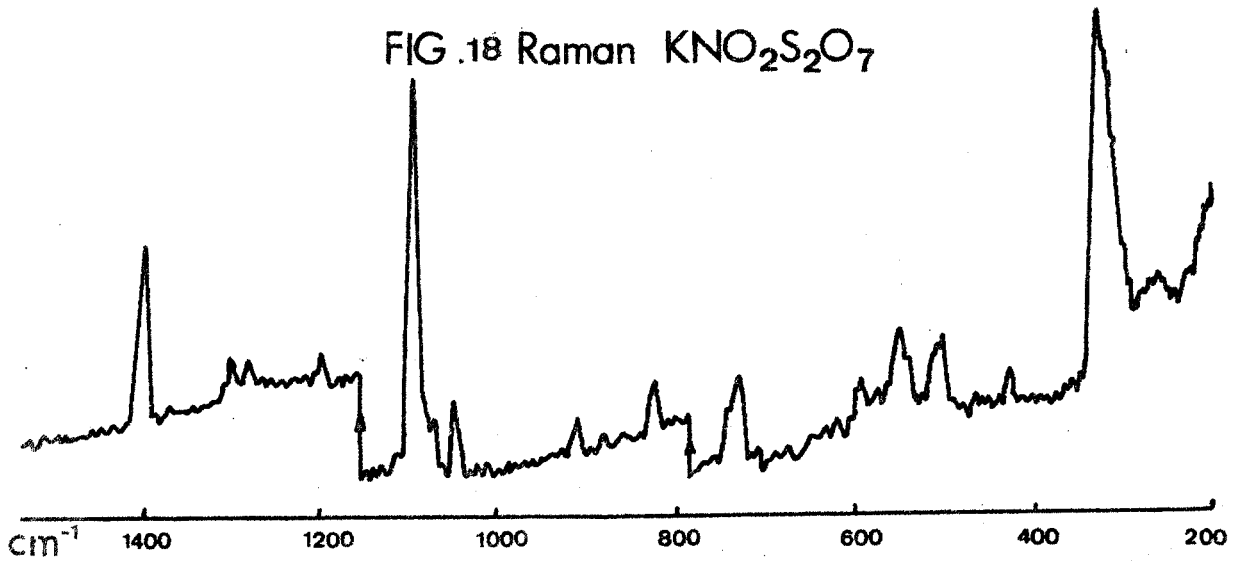
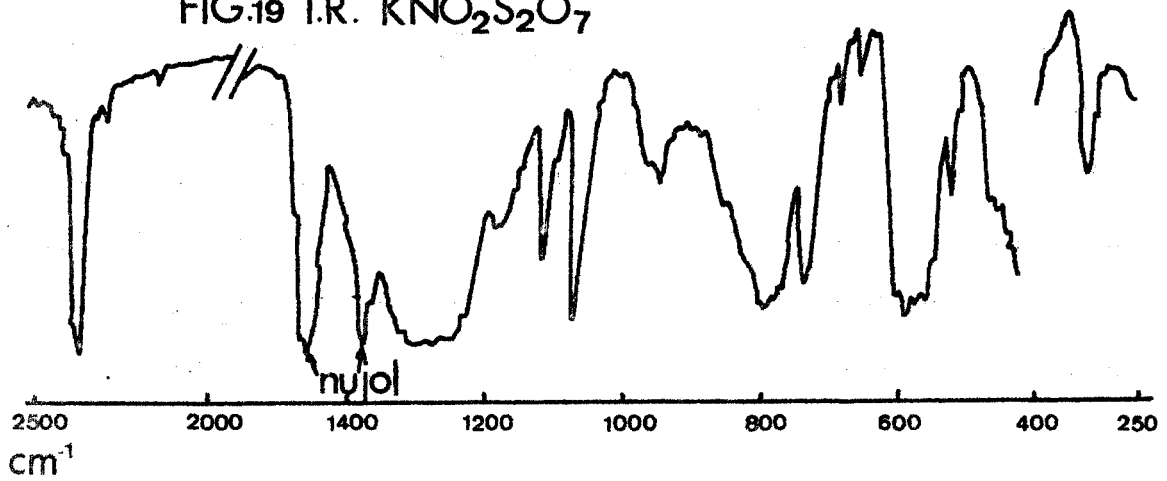


FIG.19 I.R. $\text{KNO}_2\text{S}_2\text{O}_7$



BUS
LILLE

Nous avons également réalisé le spectre infra-rouge nécessaire pour confirmer l'existence de l'ion NO_2^+ . En effet, seul ν_1 est visible en diffusion Raman, alors qu'en absorption sont actifs ν_1 , ν_2 et ν_3 . De plus, la combinaison $\nu_1 + \nu_3$ est tout aussi caractéristique de cet ion. Nos conditions d'échantillonnage en infra-rouge (suspension dans le nujol) ne nous permettent pas de mettre en évidence la ν_1 que nous pointons à 1400 cm^{-1} en Raman.

D'autre part, nous trouvons une raie vers 520 cm^{-1} qui pourrait être la ν_2 , mais comme nous l'avons également dans d'autres disulfates ne contenant pas NO_2^+ , il peut tout aussi bien s'agir d'une vibration S-O. Il reste la ν_3 que nous observons à 2370 cm^{-1} et la combinaison $\nu_1 + \nu_3$ à 3750 cm^{-1} . Ces fréquences sont en accord avec les travaux de VITSE sur d'autres sels de nitryle (69f).

Il reste à identifier $\text{S}_2\text{O}_7^{--}$. Nous notons bien la présence de raies propres aux groupements SO_3 ($555, 587, 1096, 1201, 1281, 1302 \text{ cm}^{-1}$) et les vibrations du pont S-O-S ($324, 732, 828 \text{ cm}^{-1}$). Si nous consultons le tableau IV.VII, nous constatons que nous retrouvons la plupart des valeurs relevées par GERDING et collaborateurs, mais aussi des raies supplémentaires qui s'interprètent bien avec $\text{S}_2\text{O}_7^{--}$. Nous remarquons également une grande analogie de nos valeurs avec celles du composé symétrique $(\text{NO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$ dont la structure ionique est bien connue. En résumé, nous pouvons conclure ici encore à l'existence d'un composé de type $\text{K}^+ \text{NO}_2^+ \text{S}_2\text{O}_7^{--}$ et rejeter l'hypothèse d'un solvate pouvant s'écrire $\text{KNO}_2\text{SO}_4, \text{SO}_3$, ceci en raison de la présence des raies caractéristiques du pont S-O-S.

Chapitre V

Extension aux Polysulfates Dissymétriques



I. - ESSAIS DE PREPARATION DES HYDROGENOTRISULFATES . -

Les hydrogénédisulfates peuvent être considérés comme un terme particulier de la série des hydrogénéopolysulfates MHS_nO_{3n+1} avec $n = 2$. Il nous a semblé intéressant dans un début d'extension de ce travail, d'essayer la synthèse de termes plus condensés.

Il est assez improbable que l'on puisse atteindre des composés où $n > 3$. En effet, s'il n'y a guère de doute sur l'existence de l'ion $HS_3O_{10}^-$, d'autant plus que $NO_2HS_2O_{10}$ (54b), (67a), et $NOHS_3O_{10}$ (69h) ont été isolés, $HS_4O_{13}^-$ n'a par contre jamais été signalé.

La réaction $HSO_3Cl + MHSO_4$ qui est à l'origine de ce travail ne permet pas de dépasser le stade $n = 2$; aussi, la méthode qui paraît

la plus simple pour parvenir aux hydrogénétrisulfates est de condenser 1 SO₃ sur les hydrogénédisulfates correspondants suivant :

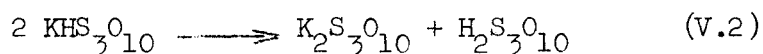


C'est d'ailleurs ainsi que l'on obtient la série des polysulfates neutres.

Les essais ont été réalisés avec KHS_{2,7}. L'anhydride sulfurique, obtenu à partir d'un oléum, est redistillé et condensé sur KHS_{2,7} maintenu aux environs de 40°, température suffisante pour éliminer les risques de polymérisation de SO₃. Après agitation on observe une dissolution totale du solide et aucune précipitation n'intervient dans ces conditions.

L'addition de SO₂ liquide provoque la solidification du mélange SO₃ en excès + produit formé. Après élimination de cet excès de SO₃ par plusieurs lavages avec le dioxyde soufre liquide, il reste un solide blanc dont l'analyse peut s'interpréter en supposant qu'il s'agit d'un mélange KHS_{3,10} et K₂S_{3,10} respectivement dans les proportions 0,7 - 0,3.

Si l'on élève la température la proportion de trisulfate augmente en raison de la décomposition d'une partie de KHS_{3,10} initialement formé suivant :

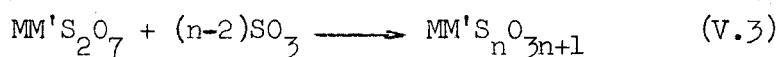


Il n'est donc pas possible d'obtenir dans ces conditions KHS_{3,10} pur.

II. - PREPARATION DE KNOS_{3,10} . -
.....

Nous avons alors tenté de synthétiser les polysulfates doubles de type :

MM'S_{n,3n+1} avec n > 2 suivant :



On peut s'attendre à obtenir plus facilement ce type de polysulfates qui s'apparentent plus étroitement aux sels neutres dont on connaît la série jusqu'au degré $n = 6$ (66a).

Des essais ont été réalisés à partir de KNOS_2O_7 et ont permis de préparer pour la première fois $\text{KNOS}_3\text{O}_{10}$ premier terme dans la série des trisulfates doubles, si l'on excepte $\text{NONO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ signalé dans (51a), mais dont l'existence n'a jamais été confirmée.

Cependant la pureté du composé obtenu ne dépasse jamais 95 % et nous ne pouvons espérer mieux, étant donné que trois étapes sont nécessaires :

KHS_2O_7 est obtenu à mieux que 1 % suivant :



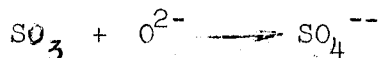
KNOS_2O_7 à 2 ou 3 % suivant :



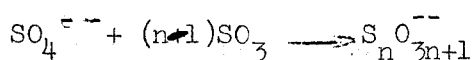
enfin :



Ces intermédiaires sont indispensables étant donné que l'on ne peut partir de KNOSO_4 , inconnu. Il est cependant possible qu'une voie d'accès plus simple soit mise au point rapidement et que nous n'avons qu'effleurée dans ce travail. Il s'agit de la réaction de SO_3 sur KNO_3 et KNO_2 . En milieu fondu NO_3^- et NO_2^- peuvent agir comme donneurs de O^{2-} en présence d'accepteur fort tel que SO_3 qui se transforme en SO_4^{--} et $\text{S}_n\text{O}_{3n+1}$ suivant :

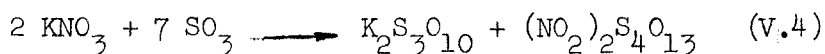


et



Il arrive que ces types de réactions s'observent aussi en solution.

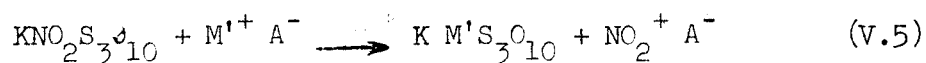
La bibliographie signale dès 1836 que les nitrates fixent SO_3 gaz (1836a). Plus récemment LEHMANN et KLUGE, en travaillant sans solvant, ont conclu à la formation d'un mélange de polysulfates neutres (51a) suivant:



Comme nous avons déjà des raisons de supposer l'existence de polysulfates doubles, nous avons repris l'étude de cette réaction en utilisant toutefois l'anhydride sulfureux liquide, comme solvant de SO_3 . Nous n'avons pour l'instant réalisé des essais, qu'avec le nitrate de potassium (71c).

En utilisant un rapport molaire $\text{SO}_3/\text{KNO}_3 = 2$, nous obtenons $\text{KNO}_2\text{S}_2\text{O}_7$ qui présente rigoureusement les mêmes caractéristiques que le composé obtenu suivant (II.6) et (III.7). En portant ce rapport à 3, on atteint directement $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$. Le même résultat peut être obtenu avec un excès de SO_3 . L'expérience montre en effet qu'on ne dépasse pas le degré $n = 3$. Si l'on utilise KNO_2 le résultat est la formation de $\text{KNOS}_3\text{O}_{10}$. Ces premiers trisulfates doubles ont été clairement caractérisés dans (70a).

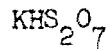
Par réaction de substitution de NO_2^+ ou NO^+ il est possible d'envisager l'obtention d'une nouvelle série de trisulfates doubles (bimétalliques) suivant, par exemple :



Enfin, une extension de cette méthode à d'autres nitrates et nitrites et plus généralement à tous les donneurs de la particule O^{--} est actuellement en cours. Elle permettra vraisemblablement d'obtenir de nouveaux polysulfates doubles de métal et de cation complexe.

Annexe

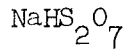
- Tableau I -



d	$\frac{I}{I_0} \times 100$	d	$\frac{I}{I_0} \times 100$	d	$\frac{I}{I_0} \times 100$	d	$\frac{I}{I_0} \times 100$
4,26	5	2,32	5	1,78	10	1,54	10
4,05	5	2,29	10	1,73	20	1,53	15
3,64	15	2,26	45	1,72	15	1,51	10
3,51	5	2,23	35	1,70	20	1,49	20
3,08	10	2,14	55	1,69	25	1,47	5
3,06	5	2,12	100	1,67	15	1,41	35
2,92	10	2,03	15	1,66	20	1,40	25
2,89	10	2,02	20	1,65	30	1,38	5
2,83	5	1,96	10	1,64	10	1,31	5
2,80	5	1,89	15	1,62	50	1,23	20
2,71	20	1,85	30	1,61	85	1,20	5
2,66	15	1,80	40	1,56	10		



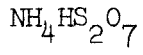
- . Tableau II . -
.....



d	$\frac{I}{I_0} \times 100$	d	$\frac{I}{I_0} \times 100$	d	$\frac{I}{I_0} \times 100$
8,46	10	4,04	65	2,54	10
7,48	5	3,99	10	2,51	15
7,29	20	3,92	60	2,49	15
6,01	15	3,87	10	2,45	5
5,56	20	3,77	30	2,40	5
5,51	25	3,70	25	2,38	5
5,43	20	3,68	15	2,34	5
5,11	80	3,64	40	2,29	10
4,97	50	3,58	20	2,25	5
4,89	10	3,52	10	2,19	20
4,75	15	3,47	15	2,14	10
4,61	10	3,43	30	2,12	10
4,56	15	3,26	30	2,10	10
4,49	30	3,22	40	2,09	10
4,43	20	2,95	15	2,08	5
4,36	20	2,79	85	2,02	10
4,18	100	2,78	75	1,99	10
4,15	95	2,75	20	1,97	5
4,08	40	2,71	95	1,96	5
		2,63	35	1,94	25
		2,58	25	1,91	5
				1,86	30
				1,83	15
				1,82	10
				1,80	15



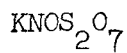
- . Tableau III . -



d	$\frac{I}{I_0} \times 100$	d	$\frac{I}{I_0} \times 100$
11,75	5	3,76	10
8,90	20	3,73	25
8,32	20	3,61	10
7,88	10	3,50	10
7,48	20	3,40	45
6,84	55	3,57	25
6,40	15	3,35	25
5,97	20	3,15	5
5,66	55	2,93	10
5,43	50	2,88	90
5,12	15	2,81	5
5,08	10	2,77	10
4,89	30	2,64	10
4,81	10	2,49	100
4,76	10	2,40	15
4,45	30	2,36	15
4,30	15	2,30	10
4,18	15	2,27	5
4,14	20	2,21	10
4,08	10	2,17	5
3,99	53	2,12	.5
3,90	40	2,07	15
3,87	10	1,98	5
3,82	5		

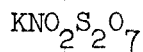


- Tableau IV. -



d	$\frac{I}{I_0} \times 100$	d	$\frac{I}{I_0} \times 100$	d	$\frac{I}{I_0} \times 100$
11,60	10	5,93	20	3,22	5
11,30	10	5,77	10	3,15	5
9,48	5	4,66	25	2,98	10
9,19	10	4,36	10	2,92	100
8,32	20	4,15	35	2,86	10
6,89	5	4,04	30	2,81	10
6,64	5	3,96	45	2,71	5
6,44	5	3,76	5	2,52	70
6,18	25	3,68	15	2,47	5
5,97	15	3,26	10	2,42	15

- Tableau V. -



d	$\frac{I}{I_0} \times 100$	d	$\frac{I}{I_0} \times 100$	d	$\frac{I}{I_0} \times 100$
4,32	5	1,88	50	1,13	20
3,61	10	1,82	35	1,09	20
3,44	5	1,66	40	1,08	10
3,20	10	1,64	10	1,06	40
3,04	15	1,59	100	1,04	10
2,89	20	1,53	30		
2,64	25	1,52	35		
2,58	60	1,49	30		
2,45	20	1,45	5		
2,40	10	1,41	15		
2,28	15	1,37	20		
2,23	80	1,31	10		
2,13	10	1,28	20		
2,10	70	1,27	15		
2,05	15	1,24	35		
1,96	10	1,21	20		
1,94	5	1,20	15		
1,91	10	1,17	20		



Conclusion

Quelques rares références bibliographiques, antérieures à ce travail, signalaient l'existence d'hydrogénodisulfates alcalins. Parmi les autres, seul le sel de nitryle et plus récemment de nitrosyle ont fait l'objet d'études plus approfondies.

Mais un travail systématique sur les hydrogénodisulfates en général faisait totalement défaut.

Les disulfates et polysulfates doubles étaient quant à eux totalement inconnus.

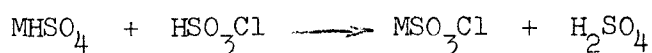
Ce travail se propose de combler ces lacunes à un triple point de vue :

- . Mise au point de méthodes de synthèses les plus générales possibles.
- . Etude des caractères chimiques et discussion de mécanismes de réactions.
- . Etude structurale par spectroscopie moléculaire.

Nous avons dans cette optique, mis au point la synthèse de KHS_2O_7 et $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$ par la réaction :



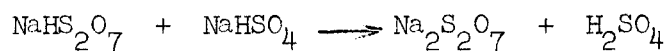
Cette méthode, qui nous paraissait générale, n'est pas applicable au sel de sodium. Dans ce cas on obtient principalement $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Les observations faites semblent prouver que l'étape initiale de la réaction globale ci-dessus est une réaction acide-base de type :



suivie de :



Na^+ , plus solvaté que K^+ dans HSO_3Cl , exalte suffisamment l'acidité de HS_2O_7^- pour provoquer une deuxième réaction acide-base :



qui ne se fait ni avec NH_4^+ , ni avec K^+ , mais qui s'observe aussi pour Li^+ . D'autres méthodes de préparation, en particulier dans le cas de Na^+ , permettent d'obtenir MHS_2O_7 pur.

La thermolyse des hydrogénodisulfates conduit dans un premier stade aux disulfates neutres, y compris dans le cas de NH_4^+ . On peut ainsi en déduire une méthode de préparation du sel neutre.

Les propriétés chimiques sont dominées par le caractère acide de l'ion HS_2O_7^- et la totalité des réactions étudiées peuvent s'expliquer, au moins dans leur étape initiale, par le schéma :



Dans le cas où $B^+ \neq M^+$ nous obtenons des disulfates doubles inconnus jusqu'alors. Nous avons envisagé essentiellement les cas $A^- = NO_3^-$ et $A^- = Cl^-$. Si $B^+ = NO^+$ (N_2O_4 ou $NOCl$), on aboutit aux disulfates de métal et de nitrosyle $MNOS_2O_7$. Avec N_2O_5 , ($NO_2^+ NO_3^-$), on obtient $MNO_2S_2O_7$.

Avec l'ammoniac la réaction de formation de disulfate double ci-dessus est suivie d'une coupure du pont S-O-S avec formation de sulfates et d'amidosulfates. On montre de plus, qu'en raison de la différence d'électronégativité entre K^+ et NH_4^+ , la prépondérance va à la formation de KNH_4SO_4 et $NH_4SO_3NH_2$.

Le caractère de disulfates doubles, composés définis, est mis en évidence par un certain nombre de réactions chimiques. Dans le cas de $MNOS_2O_7$ et $MNO_2S_2O_7$, HCl distingue nettement ces disulfates dissymétriques du mélange stoechiométrique analytiquement équivalent. Dans le cas de $MNH_4S_2O_7$ c'est l'ammoniac qui montre cette différence et pour $MM'S_2O_7$, $SOCl_2$ réagit différemment avec le composé défini et le mélange stoechiométrique équivalent.

Tous ces composés ont des spectres X caractéristiques, rassemblés en fin de mémoire.

L'étude spectroscopique des disulfates dissymétriques à l'état solide a été également réalisée. Elle permet, d'une part, d'attribuer les raies correspondant à $HS_2O_7^-$ et d'autre part, de confirmer l'ionicité de $MNOS_2O_7$ et $MNO_2S_2O_7$ tout en éliminant la possibilité pour ces composés d'être considérés comme des produits d'addition de l'anhydride sulfurique.

Enfin la préparation et la caractérisation de trisulfates doubles $MM'S_3O_{10}$, obtenus par deux méthodes différentes, constitue un début d'extension de ce travail aux polysulfates dissymétriques.

Bibliographie

- 1836 1836a : Rose Pogg. Ann. 38. 1836. p.124.
- 1863 1863a : Schiff Lieb. Ann. 126. 1863. p.167.
- 1871 1871a : Schultz-Sellack Ber. 4. 1871. p.111.
- 1884 1844a : Schulze Ber. 17. 1884. p.2707.
- 1887 1887a : Baum D.P. 40696. 1887.
- 1913 13a : D'Ans Z. Anorg. Allg. Chem. 80. 1913. p.235.
- 1919 19a : Traube, Hiverenz, Wunderlich. Ber. 52. 1919. p.1284.
- 1923 23a : Cambi, Bozza. Ann. Chem. Appl. 12. 1923. p.221.
- 1927 27a : Farben AG. EP. 300402. 1927.
- 1929 29a : Jones, Price, Webb J. Chem. Soc. 1929, p.312.
- 1939 39a : Bhagavantam, Venkatarayudu Proc. Ind. Acad. Sci. A9. 1939. p.251.
- 1946 46a : Halford J. Chem. Phys. 14. 1946. p.8.
- 1948 48a : Lukin Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 60. 1948. p.591.
- 1950 50a : Gillespie J. Chem. Soc. 31. 1950. p.2516.
- 50b : Goddard, Hughes, Ingold J. Chem. Soc. 1950. p.2559.
- 50c : Gerding, Steeman, Revallier Rev. Trav. Chim. 69. 1950. p.91.

- 1951 51a : Lehmann, Kluge Z.Anorg;allg.Chem. 264. 1951. p.120.
51b : Kedberg J.Chem.Phys. 19. 1951. p.509.
- 1952 52a : Nielsen, Woltz J.Chem.Phys.20. 1952. p.1878.
52b : Mathieu C.R.Acad.Sci. 234. 1952. p.2272.
- 1953 53a : Gillespie, Wasif J.Chem.Soc.70. 1953. p.964.
- 1954 54a : Steeman, MacGillavry Acta.Cryst. 7. 1954. p.402.
54b : Heertjes, Revallier Rec.Trav.Chim. 73. 1954. p.287.
- 1955 55a ; Ville Mem.Poudres. 37. 1955. p.343.
- 1956 56a : Pascard Thèse Nancy 1956.
- 1957 57a : Goroschenko Zhur.Neorg.Khim. 2. 1957. p.1401.
- 1960 60a : Rapport de la Commission de Nomenclature de Chimie Minérale
1957. Bull.Soc.Chim. 1960. p.575.
60b : Lynton, Truter J.Chem.Soc. 1960. p.5112.
60c : Savoie, Guiguere J.Chem.Soc. 41. 1960. p.2698.
60d : Walrafen, Young Trans.Faraday.Soc. 56. 1960. p.1419.
60e : Guiguere, Falk Spectrochim. Acta. 16. 1960. p.1.
- 1961 61a : Simon, Wagner Z.Anorg;allg.Chem. 311. 1961. p.102.
61b : Heubel C.R.Acad.Sci. 252. 1961. p.3268.
- 1962 62a : Gillespie, Robinson Can.J.Chem. 40. 1962. p.658.
62b : Paul, Washisht, Malhotra J.Sci.Ind.Res. 21B. 1962. p.528.
62c : Gillespie, Robinson Can.J.Chem. 40. 1962. p.644.
62d : Walrafen, Irish, Young J.Chem.Phys. 37. 1962. p.662.
62e : Delarue Communication à la Section Chimie Analytique de
la Société Chimique de France. 15 Juin 1962.
62f : Gillespie, Robinson Can.J.Chem. 40. 1962. p.675.
- 1964 64a : Donovan Kirk.Othmer.Encycl.Chem.Technol. 2°Ed.5.1964.p.357.
64b : Avinens Rev;Chim.Miné. 1. 1964. p.197.

- 1965 65a : Wartel, Heubel C.R.Acad.Sci. 261. 1965. p.5509.
- 1966 66a : Vandorpe Thèse, Lille 1966.
66b : Chackalackal, Stafford J.Am.Chem.Soc.88. 1966. p.4815.
66c : Lorant Seifen.Ole.Fette.Wachs. 20. 1966. p.92.
66d : Legrand, Wartel, Heubel. C.R.Acad.Sci. 263. 1966. p.1425.
- 1967 67a : Vitse C.R.Acad.Sci. 265. 1967. p.562.
67b : Arnold, Lehmann Z.Anorg.allg.Chem. 334. 1967. p.56.
67c : De Jaeger, Legrand, Heubel C.R.Acad.Sci. 265. 1967. p.1117.
67d : Legrand, Wartel, Heubel. Communication à la Section de Lille de la Société Chimique de France, avril 1967.
- 1968 68a : Heubel, Wartel Bull.Soc.Chim. 11. 1968. p.4357 .
68b : Ciruna, Robinson Can.J.Chem. 46. 1968. p.1719.
68c : Legrand, Wartel, Heubel Rev.Chim.Miné. 5. 1968. p.1155.
68d : Legrand, Wartel, Heubel Communication à l'Assemblée annuelle de la Société Chimique de France, Montpellier, Mai 1968.
68e : De Jaeger, Legrand, Puskaric, Heubel Rev.Chim.Miné.5.1968. p.161.
- 1969 69a : Wartel Thèse, Lille 1969.
69b : Auger, Legrand, Heubel C.R.Acad.Sci. 269. 1969. p.493.
69c : Puskaric Thèse 3° Cycle Lille 1969.
69d : Legrand, Wartel, Heubel Rev.Chim.Miné. 6. 1969. p.543.
69e : Gerding, Gijben, Stufkens Rev.Trav.Chim. 88. 1969. p.667.
69f : Vitse Thèse Montpellier 1969.
69g : Vast Thèse Lille 1969.
69h : Linstrom, Heilmann Z.Chem. 9. 1969. p.36.
- 1970 70a : Pevergne D.E.A. Lille 1970.
70b : Auger Thèse Docteur-Ingénieur Lille 1970.
- 1971 71a : Auger, Legrand, Puskaric, Wallart, Noël. Spectrochim.Acta. 27A. 1971. p.1351.
71b : Puskaric, Noël, De Jaeger, Heubel Rev.Chim.Miné. 8. 1971. p.21.
71c : Pevergne, Legrand, Heubel Communication à la Section de Lille de la Société Chimique de France, Janvier 1971.
71d : Huvenne D.E.A. Lille 1971.
71e : Dhamelincourt, Palavit, Noël Bull.Soc.Chim. 8. 1971. p.2849.

- Ouvrages généraux -
.....

A. Pascal. Nouveau Traité de Chimie Minérale . X. p.200.

B. Sanderson. Chemical Periodicity.
Reinhold Publishing Corporation New-York. 1960.

. Table des Matières .

Introduction.....	1
Chap.I. Préparation des hydrogénodisulfates.	
1. Généralités.....	4
2. Action de HSO_3Cl sur MHSO_4	5
$\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{KHSO}_4$: Préparation de KHS_2O_7	
$\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HSO}_4$: Préparation de $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$	
$\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{NaHSO}_4$	
3. Mécanisme de la réaction $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{MHSO}_4$ - Limites d'utilisation de la méthode de préparation.....	11
Généralités	
Argumentation	
4. Autres méthodes d'obtention des hydrogénodisulfates....	20
$\text{M}_2\text{SO}_4 + \text{HSO}_3\text{Cl}$	
$\text{MHSO}_4 + \text{SO}_3$	
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{MCl}$	
$\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4$	
5. Identification des hydrogénodisulfates par leur cliché X de poudre	24
Chap.II. Caractères chimiques des hydrogénodisulfates :	
1. Thermolyse.....	25
2. Caractère acide - Obtention des disulfates doubles.....	28
Action des nitrates.	
Action des chlorures.	
3. Ammonolyse.....	40
Généralités	
Ammonolyse de $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$	
Ammonolyse de KHS_2O_7	
Conclusion.	
Chap.III. Caractérisation et Propriétés Chimiques des disulfates doubles.	
1. Caractérisation chimique.....	56
MNOS_2O_7	
$\text{MNO}_2\text{S}_2\text{O}_7$	
$\text{MM}'\text{S}_2\text{O}_7$	
2. Propriétés chimiques.....	61
Réactions d'échanges de cations.	
Thermolyse.	
3. Identification des disulfates doubles par leur cliché X de poudre.....	65

Chap. IV. Etude spectroscopique des disulfates dissymétriques :	
1. Généralités.....	66
2. Dispositifs expérimentaux.....	66
3. Spectres I.R. et Raman de MHS_2O_7	68
Analyse des groupements de l'hydrogénodisulfate.	
Résultats.	
Essais d'interprétation.	
4. Spectres I.R. et Raman de KNOS_2O_7 et $\text{KNO}_2\text{S}_2\text{O}_7$	79
Résultats.	
Discussion.	
Chap. V. Extension aux polysulfates dissymétriques :	
1. Essais de préparation des hydrogénotrisulfates.....	87
2. Préparation de $\text{KNOS}_3\text{O}_{10}$	88
Annexe	91
Conclusion	95

