

50 376  
1972

n° d'ordre : 292

19

50376

1972

19

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR TROISIÈME CYCLE

(MENTION CHIMIE STRUCTURALE)

par

GÉRARD PALAVIT



HYDROGENOSULFATES DE METAUX DE TRANSITION :  
HYDROGENOSULFATES DE MANGANESE ET DE NICKEL



thèse soutenue le 31 janvier 1972 devant la Commission d'Examen



MM. J. HEUBEL Président

M. BRIDOUX  
D. THOMAS  
S. NOEL

} Examineurs

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, PAUHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY. LELONG.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine

PROFESSEURS TITULAIRES

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

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

### PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAVE 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. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme MARQUET Simone	Mathématiques
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

### MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés des fonctions)

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

M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Analyse Numérique
M. CHOQUET Marcel	Biologie Appliquée
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRASANT 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. JOURNEL 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 Joseph HEUBEL  
Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de  
Lille

Hommage de ma profonde et respectueuse reconnaissance

A MA MERE,

A MA FEMME,

A LUC,

A ceux qui me sont chers,

Témoignage de ma profonde affection,

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale I de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur Heubel.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ma très respectueuse et profonde gratitude pour l'attention qu'il a toujours portée à mon travail et les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués au cours de ces trois années.

Mes remerciements vont à Monsieur le Professeur Bridoux qui a accepté d'examiner ce travail et m'a souvent manifesté de l'intérêt. Je suis, de même, très reconnaissant envers Monsieur le Professeur Thomas qui a accepté de juger cette thèse et avec qui j'ai pu avoir des discussions enrichissantes.

Je ne saurais oublier Monsieur Noël, Docteur ès Sciences, pour m'avoir fait profiter de sa compétence et dont le concours a été essentiel pour venir à bout de certaines difficultés.

Que tous mes camarades de travail, personnel technique et chercheurs trouvent ici le témoignage de mon amitié en remerciement du climat de sympathie qu'ils ont su faire régner dans le Laboratoire. Je remercie à cette occasion, toute l'équipe du Laboratoire de Spectroscopie Raman pour la bienveillance avec laquelle elle a bien voulu mettre à ma disposition son appareillage. Mademoiselle Lhoyez a effectué l'impression de ce mémoire avec soin, je l'en remercie vivement.

TABLE DES MATIERES

	pages
INTRODUCTION.....	1
 <u>Chapitre I.</u> - PREPARATIONS DE L'HYDROGENOSULFATE DE MANGANESE	
I. - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU DISULFATE ET DU CHLOROSULFATE DE MANGANESE . -	
A. Préparation de $MnS_2O_7$ .....	4
B. Préparation de $Mn(SO_3Cl)_2$ .....	9
C. Caractérisation de $MnS_2O_7$ et de $Mn(SO_3Cl)_2$	
1. Clichés de diffraction X .....	10
2. Spectroscopie moléculaire	
a. $MnS_2O_7$ .....	12
b. $Mn(SO_3Cl)_2$ .....	13
3. Caractères chimiques	
a. Stabilité thermique	
$\alpha$ $MnS_2O_7$ .....	15
$\beta$ $Mn(SO_3Cl)_2$ .....	16
b. Réactions .....	18
 II. - HYDROLYSE MENAGÉE . -	
A. Hydrolyse du disulfate à 30°C.....	20
B. Hydrolyse du chlorosulfate.....	24
 III. - EXPLOITATION DU TERNAIRE $MnSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ .....	
	25
 <u>Chapitre II.</u> - CARACTÉRISATION DE L'HYDROGENOSULFATE DE MANGANESE	
I. - ÉTUDE CHIMIQUE . -	
A. Stabilité thermique.....	27
B. Réactions chimiques .....	29

1. Caractère acide (Brønsted).....	29
2. Caractère acide-base de Lewis avec SO <sub>3</sub> .....	30
3. Réactions acide-base de Brønsted en solution.....	31

## II.- ETUDE SPECTROSCOPIQUE . -

### A. Cristallographie.

1. Préparation et récupération des monocristaux.....	33
2. Détermination de la masse volumique	34
3. Recherche du système cristallin - Etude de la symétrie.....	35
4. Etude du réseau	
c) Mode de réseau.....	38
b) Détermination du groupe spatial.....	38
c) Détermination des para- mères.....	39

### B. Spectroscopie moléculaire

1. Introduction.....	40
a) Groupe facteur.....	41
b) Sites cristallographiques.	41
2. Etude et interprétation des spectres Raman et infrarouge	
a) Recherche du groupe ponctuel	
b) Tableau de relation	
c) Corrélation	
d) Attribution.....	47
3. Conclusion.....	55

<u>Chapitre III.</u> - EVOLUTION DES CARACTERES DE L'ION HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> EN FONCTION DU CATION.....	56
--	----

CONCLUSION.....	61
-----------------	----

Annexe technique.

## Introduction

L'ion hydrogénosulfate occupe une place prépondérante dans la chimie des dérivés de l'anhydride sulfurique. En effet c'est un produit de départ remarquable pour de nombreuses synthèses: chlorosulfates (par action de  $\text{SOCl}_2$  (1970 a)), hydrogénodisulfates (par réaction acide-base avec  $\text{SO}_3$  (1971 a)), disulfates (par pyrolyse (A)). C'est aussi le terme de certaines réactions (hydrolyse des chlorosulfates (1969 a)) et des disulfates.

Ces observations, valables essentiellement pour les hydrogénosulfates alcalins ou de cations complexes de l'azote positif, méritaient d'être vérifiées pour les autres hydrogénosulfates.

Cependant, si les sels alcalins monovalents de formule globale  $\text{M}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sont considérés comme des hydrogénosulfates  $\text{MHSO}_4$ , la littérature est beaucoup plus discrète quant à l'existence d'autres hydrogénosulfates, si l'on excepte ceux de baryum (1969 b) et d'aluminium (1971 b).

D'ailleurs la présence dans ces différents composés de l'ion  $\text{HSO}_4^-$  est admise sans que des preuves nettes viennent militer en sa faveur . Il serait tout aussi plausible de les considérer comme des sulfates solvatés par l'acide sulfurique. Pour éviter toute ambiguïté nous les nommerons toujours hydrogénosulfates dans la suite de ce travail, sans toutefois prendre partie pour l'instant.

Afin d'apporter notre contribution à une meilleure connaissance de l'ion  $\text{HSO}_4^-$ , nous nous sommes plus particulièrement intéressés au sel de manganèse. Ce dernier est en effet inconnu, probablement parce qu'il est impossible d'aboutir aux hydrogénosulfates d'éléments de transition par les méthodes simples utilisées pour les alcalins : dissolution dans l'acide sulfurique de sels commerciaux, sulfate, chlorure, carbonate puis précipitation. La raison majeure en est que les sels d'éléments de transition ne sont pas solubles dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Kendall et Davidson (1921 a) font remarquer qu'il est impossible, à température ambiante, de dissoudre des quantités suffisantes de sulfate dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré (par exemple 0,29 % en mole pour  $\text{NiSO}_4$ , 0,0056 % pour  $\text{ZnSO}_4$ ); ces valeurs sont largement inférieures aux quantités stoechiométriques nécessaires à l'obtention d'un hydrogénosulfate. L'analyse des précipités ne correspond pas à une formule simple. Il fallait donc s'adresser à d'autres méthodes.

L'une d'elles est l'hydrolyse ménagée des chlorosulfate et disulfate de manganèse, suggérée par une réaction analogue des sels alcalins. Elle nous a obligés à préparer et à caractériser les réactifs de départ inconnus, mais nous a permis d'isoler et d'identifier avec certitude l'hydrogénosulfate.

L'autre est basée sur l'utilisation du ternaire  $\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$  qui permet d'aboutir au même résultat avec des produits commerciaux.

Ces deux méthodes sont exposées dans le chapitre I.

Nous nous efforçons dans le chapitre II de caractériser l'hydrogénosulfate de manganèse en nous appuyant sur une étude chimique et structurale.

Enfin, le troisième chapitre relie l'évolution des propriétés des hydrogénosulfates à la nature du cation associé. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aussi à l'hydrogénosulfate de nickel. Pour donner plus de clarté à l'exposé, nous avons rassemblé sous le même titre, en annexe, les techniques analytique et les appareillages utilisés.

## Chapitre I

### Préparation de l'Hydrogénosulfate de Manganèse

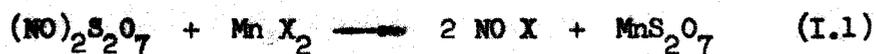
Après avoir constaté qu'on ne pouvait transposer certaines préparations valables pour les sels alcalins (A) (1967 a) ou les alcalinoterreux (1969 b), nous avons envisagé par extension du travail de Puskaric (1968 b), l'hydrolyse du chlorosulfate et indépendamment, celle du disulfate.

L'un et l'autre étant inconnus, il nous a fallu au préalable les isoler et les identifier.

#### I. - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU DISULFATE ET DU CHLOROSULFATE DE MANGANESE . -

##### A) - Préparation de $MnS_2O_7$ -

Le disulfate de nitrosyle  $(NO)_2S_2O_7$  permet, grâce à la volatilité des halogénures de nitrosyle de réaliser facilement des échanges de cations suivant :



Le disulfate de nitrosyle est préparé par action de  $\text{SO}_2$  sur  $\text{N}_2\text{O}_4$  liquide vers  $20^\circ\text{C}$  en ampoule scellée (1929 a). Un chauffage à  $70^\circ\text{C}$  pendant plusieurs jours, sous courant d'azote sec, permet d'éliminer les impuretés. On obtient un solide blanc pulvérulent qui titre 98 % de disulfate.

La réaction (I.1) est réalisée d'abord par thermogravimétrie en régime dynamique, afin de pouvoir repérer la température optimum de préparation.

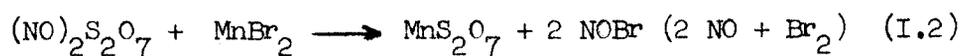
Un mélange équimoléculaire de disulfate de nitrosyle et de bromure est préparé en boîte sèche et soumis à la thermolyse avec un programme de chauffe de  $50^\circ/\text{h}$ . La perte de masse déterminée en A (Fig.1)  $215^\circ$  est de  $220 \pm 5$  mg par millimole de disulfate introduit ( $2 \text{ NOBr} = 220$ ).

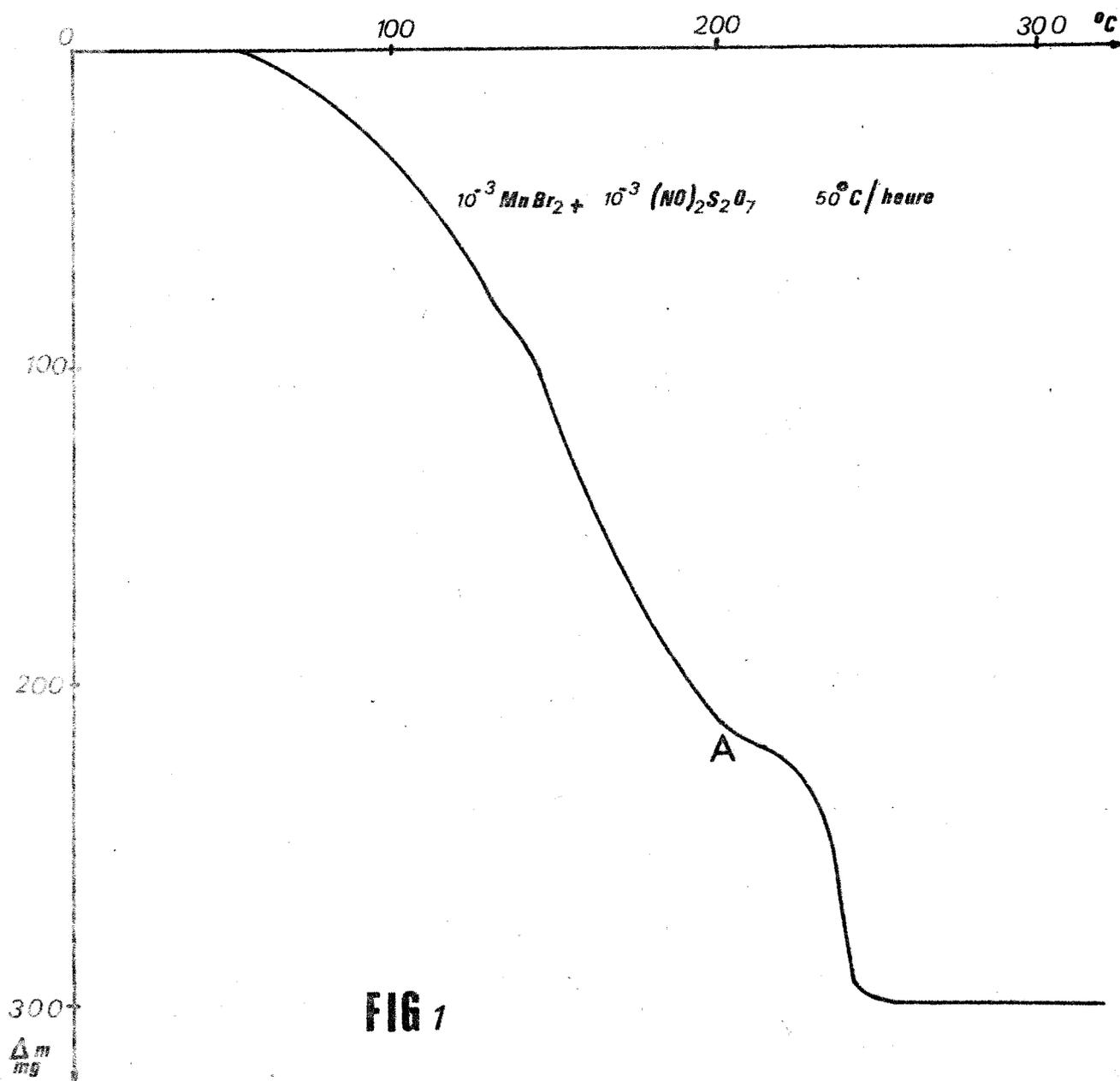
Le dosage du résidu donne les résultats suivants:

Masse g	$\text{S}^{\text{VI}} \cdot 10^3$ moles		$\text{Mn}^{2+} \cdot 10^3$ moles		$\text{H}^+ \cdot 10^3$ moles		Bilan en g
	trouv.	théor.	trouv.	théor.	trouv.	théor.	
1,000	8,28	8,68	4,32	4,34	8,55	8,68	0,980

Le rapport S/Mn est voisin de 2, en bon accord avec la formation de disulfate. L'acidité la confirme à moins de 2 % près.

La réaction est donc probablement :





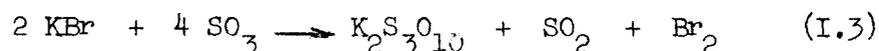
Au-dessus de 215° une deuxième perte (80 mg par millimole) est due à la décomposition du disulfate. Il en sera question plus loin.

Pour mieux caractériser le solide et les gaz obtenus, nous avons travaillé avec un mélange stoechiométrique intime en régime isotherme à 150°C dans un réacteur vertical à pastille de verre fritté. Muni de robinets étanches, celui-ci permet de suivre facilement l'avancement de la réaction et d'obtenir des quantités plus importantes de solide.

Un gaz vecteur (azote sec) entraîne les produits volatils qui sont piégés à basse température, puis transférés par élévation de température dans une cellule I.R. à fenêtres de NaCl, préalablement vidée. Le spectre I.R. obtenu permet de caractériser NO (décomposition de NOBr) partiellement oxydé en NO<sub>2</sub> par l'air résiduel de la cellule. Une autre fraction est absorbée dans une solution de soude. Le dosage d'hypobromite et de bromure donne un rapport  $\frac{\text{Br}^-}{\text{BrO}^-}$  très voisin de 1. (Nous avons vérifié que pour des pH très basiques, l'hypobromite n'oxyde pas l'ion nitrite .

Au solide obtenu en régime isotherme correspond une analyse identique à celle du résidu de thermolyse en régime dynamique.

Au lieu d'échanger le cation d'un disulfate, assez difficile à préparer, nous avons cherché à créer un pont s S-O-S par une réaction de condensation, analogue à celle réalisée par Fioretti et Croatto (1940 a) :

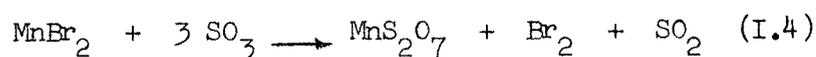


Le réacteur utilisé est décrit en partie annexe. Un four coaxial le maintient à 50°C. Le bromure anhydre est placé dans le réservoir A. Dès l'introduction des premières fractions du solide, on observe un dégagement de brome et SO<sub>2</sub>, caractérisé par spectroscopie infrarouge. A la fin de l'opération, l'anhydride sulfurique en excès est filtré. Des lavages répétés par SO<sub>2</sub> liquide anhydre (-25°C) permettent d'éliminer le brome résiduel.

Le solide restant est exempt de bromure. Les résultats analytiques sont les suivants :

Prise mg	S <sup>VI</sup> . 10 <sup>3</sup>		Mn <sup>2+</sup> . 10 <sup>3</sup>		H <sup>+</sup> . 10 <sup>3</sup>		Bilan mg
	trouv.	théor.	trouv.	théor.	trouv.	théor.	
1000	8,70	8,68	4,30	4,34	8,70	8,68	1 000

en excellent accord avec la théorie. On a donc :



(I.3) et (I.4) apparaissent comme une oxydation du bromure par l'anhydride sulfurique. Dans le premier cas, Noël (1970 b) a pu proposer une interprétation différente en montrant la formation intermédiaire de bromosulfate, puis de sulfate sur lequel se fait en réalité la condensation, qui conduit au trisulfate.

S'il ne nous a pas été possible d'isoler le terme intermédiaire bromosulfate, une analogie de mécanisme nous semble cependant possible. En effet nous avons constaté que SO<sub>3</sub> réagit sur MnSO<sub>4</sub> anhydre obtenu par la méthode de Lautié (1947 a) et que le terme de condensation à 50° est Mn S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

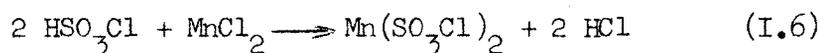


comme pour BaS<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1966 a) et contrairement au cas des alcalins (1938 a).

B) . Préparation de  $Mn(SO_3Cl)_2$  .

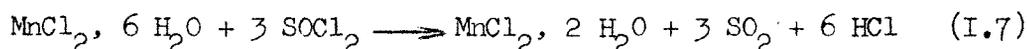
L'halogénosulfate le plus indiqué pour tenter la substitution nucléophile de  $Cl^-$  par  $OH^-$  est le chlorosulfate : en effet, la liaison S-F d'un fluorosulfate est très solide en raison de la différence d'électronégativité entre les deux éléments F et S (1960 a). Les autres halogénosulfates de manganèse sont inconnus.

L'acide chlorosulfurique en excès est mis en contact avec le chlorure qui joue le rôle de base dans  $HSO_3Cl$  . Le chlorure d'hydrogène, acide faible, est déplacé par l'acide chlorosulfurique :

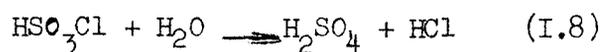


Comme cette réaction fait intervenir deux phases condensées, un liquide et un solide, nous avons trouvé plus avantageux d'introduire le solide dans l'acide chlorosulfurique afin d'obtenir une meilleure homogénéisation lors de l'agitation. Le dispositif utilisé est décrit dans la partie annexe.

L'acide chlorosulfurique et  $MnCl_2 \cdot 6 H_2O$  sont des produits commerciaux Carlo-Erba RP. L'élimination des molécules d'eau de l'hydrate est réalisée dans une première étape, par réaction avec  $SOCl_2$  suivant Hecht (1947 b) :



puis par chauffage prolongé dans une atmosphère inerte. Le disulfate obtenu par la réaction (I.7) est d'ailleurs directement utilisable ; en effet, l'eau restante réagit avec  $HSO_3Cl$  suivant :



L'acide sulfurique formé étant plus faible que  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  (1961 b) ne réagit pas sur le chlorure.

Après lavage avec  $\text{SO}_2$  liquide, puis balayage, à température ambiante, par un courant d'azote sec, on obtient un solide blanc qui fume à l'air humide, mais reste parfaitement stable à température ordinaire.

Nous le conservons en dessiccateur. L'analyse donne les résultats suivants :

Masse introduite en mg.	$\text{Cl}^- \cdot 10^3$		$\text{S}^{\text{VI}} \cdot 10^3$		$\text{Mn}^{2+} \cdot 10^3$		$\text{H}^+ \cdot 10^3$		Bilan en mg
	trouv.	théor.	trouv.	théor.	trouv.	théor.	trouv.	théor.	
1,000	6,88	7,00	7,15	7,00	3,64	3,5	14,56	14,00	0,985
1,000	6,94	7,00	7,15	7,00	3,65	3,5	-	-	0,960
1,000	6,93	7,00	7,00	7,00	-	-	14,10	14,00	0,970

Les rapports S/Cl sont voisins de 1 et S/Mn voisins de 2, en bon accord avec la formule  $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$ .

c) - Caractérisation de  $\text{MnS}_2\text{O}_7$  et  $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$  -

1. - Clichés de diffraction X :

Ces spectres ont été effectués par la méthode des poudres, avec une chambre Nonius pour la radiation  $\text{K}\alpha_1$  du cuivre. Les diffractogrammes des disulfates de manganèse obtenus par les différentes méthodes envisagées sont analogues comme le montre la figure 2.

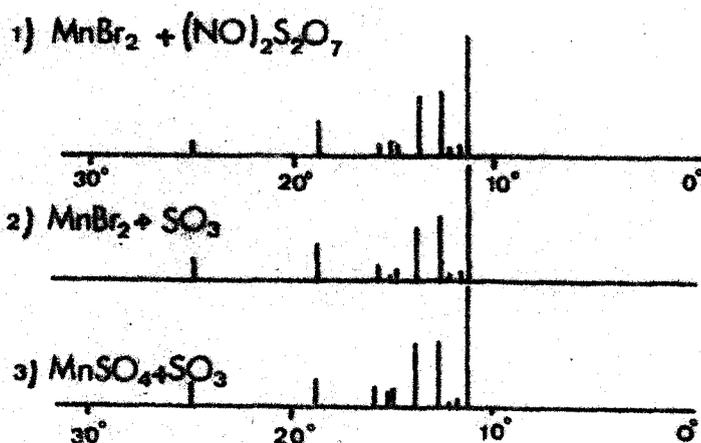


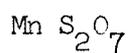
FIG 2

Les tableaux I et II rassemblent :

- les distances réticulaires  $d$  en Å d'après la relation  

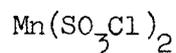
$$2 d \sin \theta = n \lambda$$
- les intensités relatives  $I_R$  des raies principales ; celles des raies secondaires n'ont pas été chiffrées. Ces données sont évidemment originales.

**TABLEAU I**



$d$ Å	$I_{relative}$
7,45	-
6,79	-
6,05	-
4,53	100
3,77	10
3,52	10
3,36	60
3,22	60
3,00	15
2,81	15
2,70	15
2,63	-
2,50	-
2,37	30
2,18	-
1,78	20
1,67	4

**TABLEAU II**



$100 \times I/I_0$	$d$ Å	$100 \times I/I_0$	$d$ Å
66	7,816	14	2,873
-	6,646	5	2,701
7	4,574	2	2,647
12	3,968	19	2,580
100	3,787	6	2,537
16	3,692	15	2,473
21	3,61	4	2,438
17	3,45	22	2,418
23	3,361	22	2,256
12	3,164	7	2,202
4	3,072	4	2,093
27	2,976	10	2,046
17	2,930	10	2,025

2) Spectroscopie moléculaire :

Si l'analyse de nos produits de synthèse est en accord avec les formules  $MnS_2O_7$  et  $Mn(SO_3Cl)_2$ , on ne peut les considérer comme disulfate ou chlorosulfate respectivement que dans la mesure où il sera possible d'identifier - par comparaison - les groupements  $S_2O_7^{=}$  et  $SO_3Cl^-$ .

a) -  $MnS_2O_7$  -

Les spectres du disulfate obtenu par les diverses réactions sont identiques. Les fréquences observées sont rassemblées dans le tableau III. Elles sont mises en regard de celles relevées par Simon et Wagner (1961 a) pour des disulfates alcalins.

TABLEAU III

I N F R A R O U G E			R A M A N			Attribution Simon et Wagner
Sel de Mn (a) ( $cm^{-1}$ )	Sel de Na (b) ( $cm^{-1}$ )	Sel de K (b) ( $cm^{-1}$ )	Sel de Mn (a) ( $cm^{-1}$ )	Sel de Na (b) ( $cm^{-1}$ )	Sel de K (b) ( $cm^{-1}$ )	
340	-	-	335	346	321	$\delta_{SO_3}$ ou $\delta_{SOS}$
-	461	467	-	-	-	
-	470					
-	522	526	507	523	509	$\delta_s SO_3$
555	-	563	-	-	554	
585	589	589	610	-	598	$\delta_{as}/SO_3$
	97					
650	655	655	-	-	651	
-	719	-	-	-	-	
740	749	750	741	741	743	$\nu_s SOS$
835	818	800	832	-	793	$\nu_{as} SOS$
-	-	-	1005	994	999	
1070	1061	1059	-	-	1065	$\nu_s SO_3$
1125	1108	1108	1140	1099	1095	$\nu_s SO_3$
-	1183	-	-	-	-	
	85					
-	1249	1267	1250	-	1253	$\nu_{as} SO_3$
1285	1295	1289	-	1286	1276	$\nu_{as} SO_3$

(a) nos résultats, (b) Simon et Wagner

Les fréquences relevées pour  $MnS_2O_7$  occupent, en infrarouge, des positions voisines de celles relevées par Simon et Wagner pour les disulfates alcalins notamment celles qui correspondent, d'après ces auteurs, aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique du pont S-O-S. En effet, pour la vibration symétrique, nous relevons une bande d'intensité moyenne à  $735 - 740 \text{ cm}^{-1}$ . Pour la fréquence de la vibration antisymétrique on relève une bande forte à  $835 \text{ cm}^{-1}$ . L'analogie avec les observations de Simon et Wagner est respectée pour les vibrations dues au groupement  $SO_3$ , tant en ce qui concerne la position que l'intensité des bandes d'absorption. L'étude en diffusion Raman nous a permis d'atteindre une fréquence située vers  $335 \text{ cm}^{-1*}$ . En outre cette étude confirme les positions relevées en infrarouge pour les fréquences de valence de ce pont.

b) :  $Mn(SO_3Cl)_2$

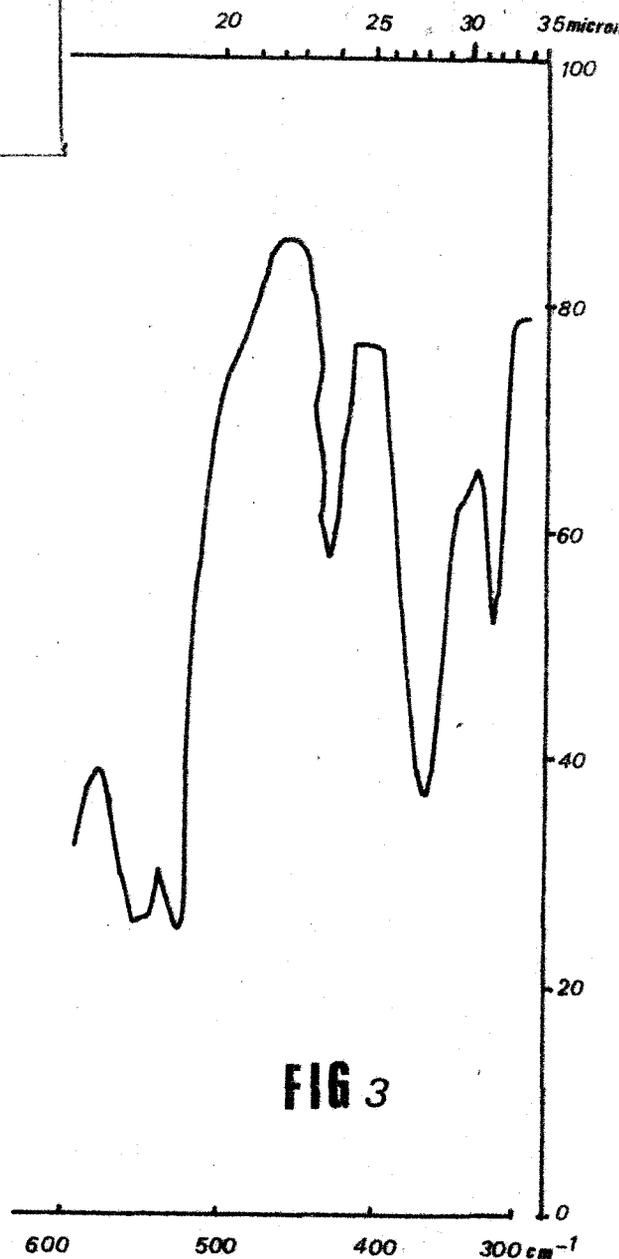
Le spectre infrarouge observé avec des fenêtres en chlorure d'argent est reporté dans le tableau IV, en regard de ceux obtenus par Ciruna et Robinson (1968 a) pour les chlorosulfates de strontium, de calcium. L'attribution que nous proposons est tirée de (1971  $\ddagger$ ).

\* Simon et Wagner hésitent quant à l'attribution de cette fréquence : ils proposent soit  $\gamma // SO_3$ , soit  $\delta$  S-O-S ; Legrand (1971a.) montre qu'il s'agit en fait de la déformation du pont S-O-S des disulfates.

**TABEAU IV**

Mn <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Attribution
532	535	545	} (E) assym. SO <sub>3</sub> bend.
549		568	
	569		} 4 - } } 2 (A <sub>1</sub> )
569		599	
635	613	637	} 2 } } 3
-	639	657	
-	-	770	} (A <sub>1</sub> ) } 2 } } 5
876	871	869	
980	975	972	} 4 (E) } 2 } } 2
1070	1071	1077	
1080	1082	1100	
1235	1261	1242	
1302	-	1306	

Evidemment ce tableau ne comprend pas les deux fréquences fondamentales de la liaison S-Cl jamais observées en infra-rouge et qui sont essentielles pour caractériser un chlorosulfate ; devant l'impossibilité de tirer parti du spectre Raman, trop fluorescent, nous avons songé à utiliser des fenêtres en polyéthylène pour étudier la partie du spectre infrarouge dans le domaine de fréquences comprises entre 600 et 300 cm<sup>-1</sup> ; nous observons les valeurs suivantes : 560, 545, 428, 370 et 315 cm<sup>-1</sup> (Fig.3). Les fréquences 560, 545 et 528 cm<sup>-1</sup> ont déjà été attribuées dans le tableau IV.



**FIG 3**

**Spectre infrarouge de Mn(SO<sub>3</sub>Cl)**



La bande d'absorption observée à  $315 \text{ cm}^{-1}$  est due à la vibration antisymétrique de la liaison S-Cl ; une ambiguïté subsistait pour l'attribution des bandes situées respectivement à  $370 \text{ cm}^{-1}$  et  $428 \text{ cm}^{-1}$  ; nous considérons la fréquence de  $370 \text{ cm}^{-1}$  comme le mode d'élongation symétrique de la liaison S-Cl. En effet, si le spectre infrarouge du chlorosulfate de sodium présente également deux bandes dans cette zone ( $390 \text{ cm}^{-1}$  (1957 d) et  $435 \text{ cm}^{-1}$ ), celui du chlorosulfate d'ammonium ne laisse apparaître qu'une bande à  $370 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui permet de supposer que la fréquence située à  $428 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de  $[\text{Mn}(\text{SO}_3\text{Cl})_2]$  correspond à la combinaison entre les fréquences de même espèce  $\nu_1$  et  $\nu_2$  ( $\nu_1 - \nu_2$ ). D'ailleurs, on peut vérifier cette combinaison  $\nu_1 - \nu_2$  à  $435 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre du chlorosulfate de sodium.

Il faut remarquer que nos valeurs inférieures à  $450 \text{ cm}^{-1}$  obtenues par absorption infrarouge classique pour le chlorosulfate de manganèse sont confirmées par spectroscopie à transformée de Fourier basée sur la méthode interférométrique.

D'après les résultats de la spectroscopie moléculaire nous sommes donc bien en présence de disulfate et de chlorosulfate.

Néanmoins pour en avoir une preuve supplémentaire, nous avons voulu comparer leurs caractères chimiques à ceux des sels alcalins correspondants.

### 3) Caractères chimiques .

#### a) Stabilité thermique :

Cette étude est réalisée par thermogravimétrie.

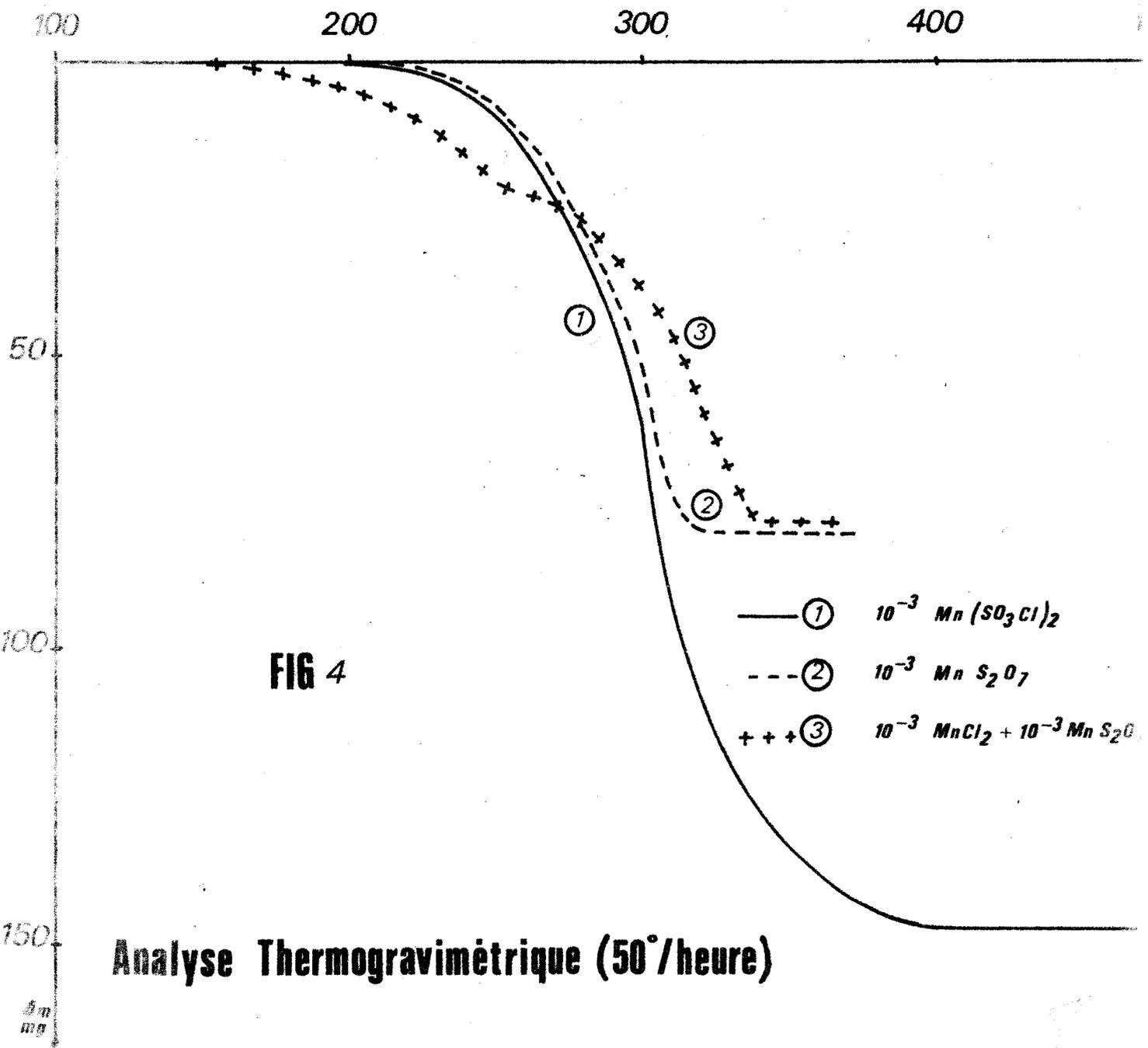
\*)  $\text{MnS}_2\text{O}_7$  : la figure 1 présente entre  $220^\circ$  et  $320^\circ\text{C}$  une seconde  
-----27  
perte de  $+ 80 \text{ mg}$  par millimole de disulfate de manganèse formé.

Un cliché X du résidu, obtenu lorsque la constance de poids est atteinte, montre qu'il s'agit de sulfate de manganèse ; le dosage le confirme. Ces résultats sont en accord avec la décomposition d'un disulfate suivant :



La réaction est la même que le disulfate soit préparé par les réactions (I.4) ou (I.2).

β)  $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$  - La courbe de thermolyse observée (fig.4.1) présente une seule perte voisine de 147 mg/millimole entre 240 et 380°C.



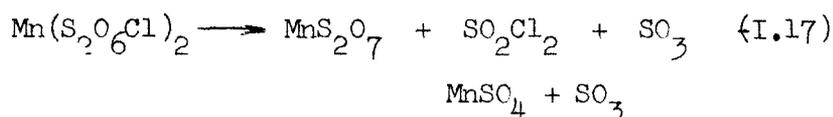


La somme (I.14) et (I.15) correspond exactement à nos observations. Ceci dit (I.15) ne peut être qu'une réaction globale. On voit mal en effet pourquoi un seul  $\text{SO}_3$  réagit avec  $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$ .

Cette objection peut être levée si l'on admet la formation transitoire de  $\text{Mn}(\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl})_2$ . Dans ce cas il faudrait écrire à la place de (I.15) :



suivie de :



Si un tel mécanisme, qui paraît logique, peut expliquer l'ensemble de la décomposition thermique, la preuve expérimentale, qui sortait du cadre de ce travail reste à fournir.

### b) Réactions :

Outre l'action du chlorure sur le disulfate, examinée ci-dessus, l'hydrolyse ménagée développée dans la deuxième partie de ce chapitre, il semblait intéressant de faire réagir un donneur de  $\text{O}^{2-}$  qui pour les sels alcalins conduit au sulfate dans les deux cas par une réaction acide-base de Lewis. Le donneur choisi est l'ion  $\text{NO}_3^-$ , car  $\text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{O}^{2-}$ . Le sel de manganèse est trop réducteur pour que cette réaction ne soit pas perturbée par l'oxydation du  $\text{Mn}^{2+}$  par  $\text{NO}_2^+$  plus oxydant que  $\text{NO}_3^-$  (D). Par contre avec le disulfate de nickel - préparé selon (I.2) on retrouve la réaction classique :  $\text{S}_2\text{O}_7^{--} + \text{O}^{2-} \longrightarrow 2 \text{SO}_4^{--}$  qui est donc généralisable aux sels de cations bivalents non réducteurs. Le disulfate de nickel réagit avec l'eutectique



## II. HYDROLYSE MENAGEE . -

Cette hydrolyse porte soit sur  $\text{MnS}_2\text{O}_7$ , soit sur  $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$  et conduit à  $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$ .

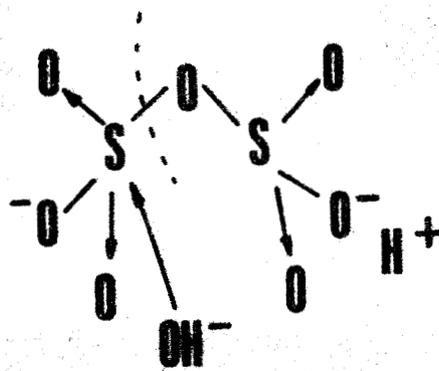
Les détails de manipulation sont décrits en partie annexe. On maintient la tension de vapeur d'eau à 6 mm de Hg, grâce à un saturateur  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ . La masse d'échantillon utilisée est de l'ordre de 1,5 g.

L'hydratation a tendance à se localiser à la partie inférieure de l'échantillon avec agglomération de la poudre en grains ; une agitation est indispensable pour éviter la formation d'agglomérats dont la partie centrale resterait anhydre. Elle est faite à intervalles réguliers. Les courbes obtenues par la méthode des pesées successives au cours des temps, permettent de déceler le terme de la réaction.

### A) Hydrolyse du disulfate à 30°C .

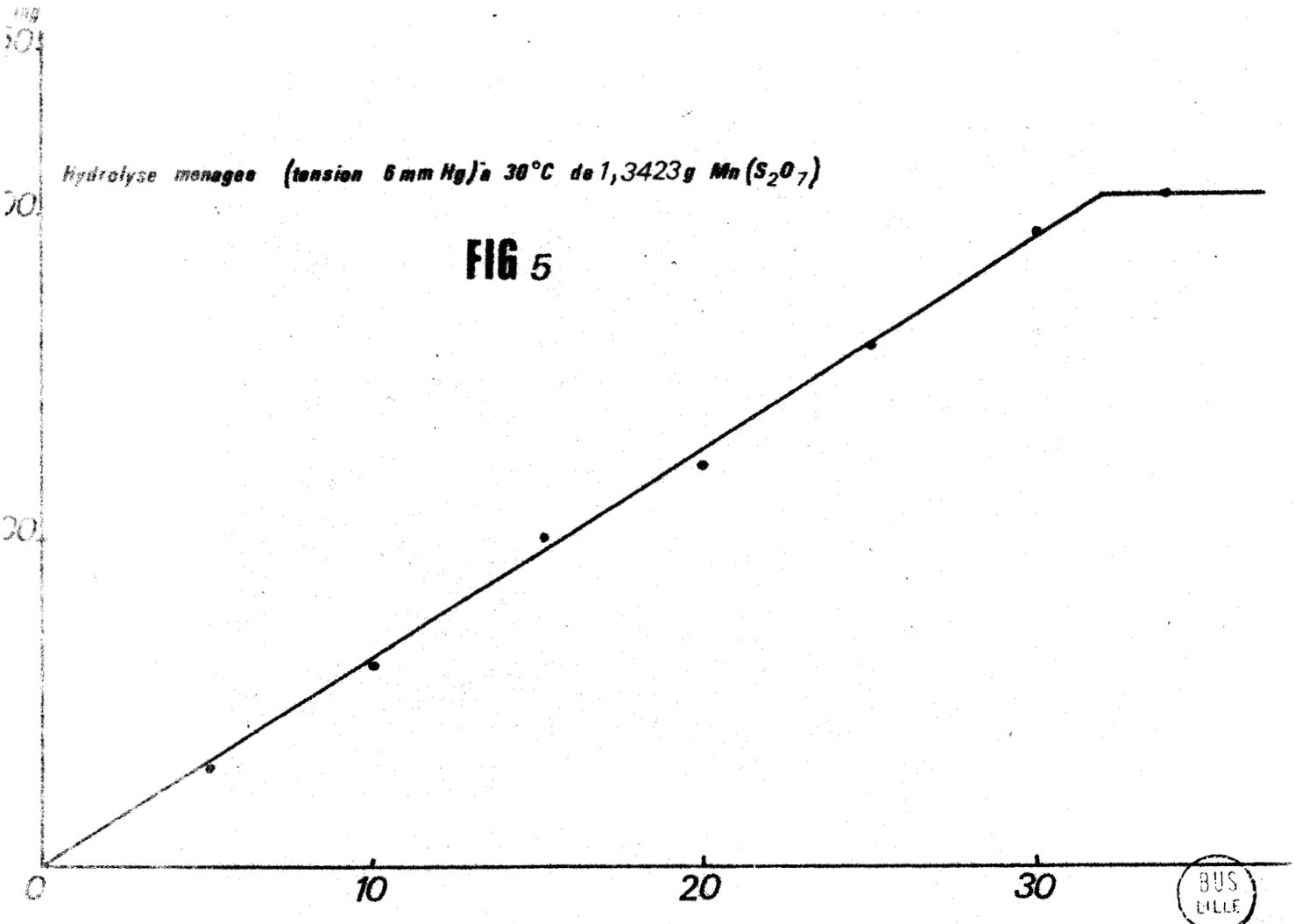
Nous nous sommes d'abord intéressés à la coupure du pont S-O-S du disulfate, c'est-à-dire à la réaction :





SCHEMA 1

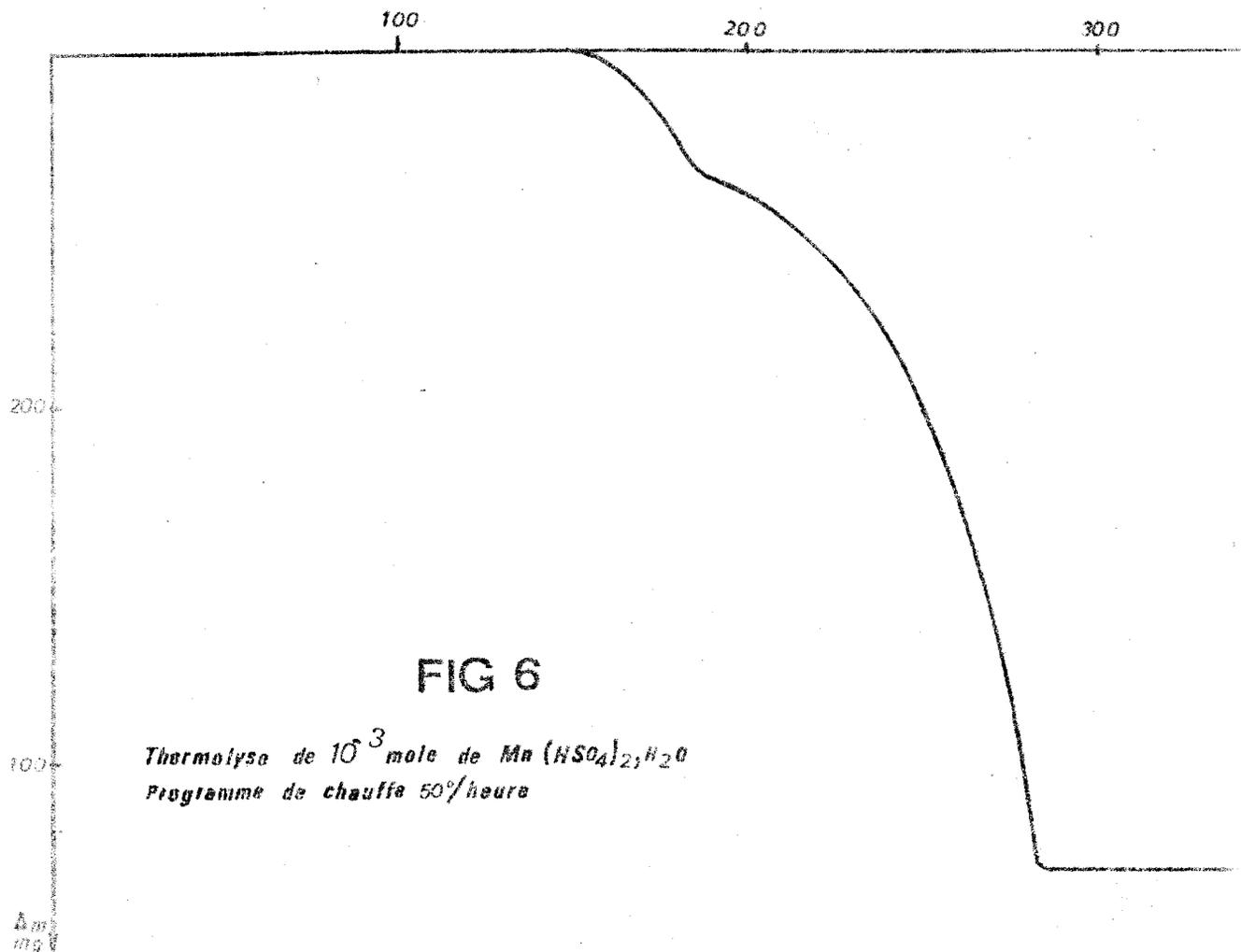
La courbe de la figure 5 représente l'augmentation de masse en fonction du temps à tension de vapeur, débit de gaz vecteur et température (30°C) constants.



La courbe ne présente aucune rupture de pente et le palier final correspond à une augmentation de 36 mg ( $2 \text{ H}_2\text{O}$ ) par millimole de disulfate. Le dosage confirme la formation d'un hydrogénéosulfate monohydraté. En effet les résultats analytiques sont les suivants :

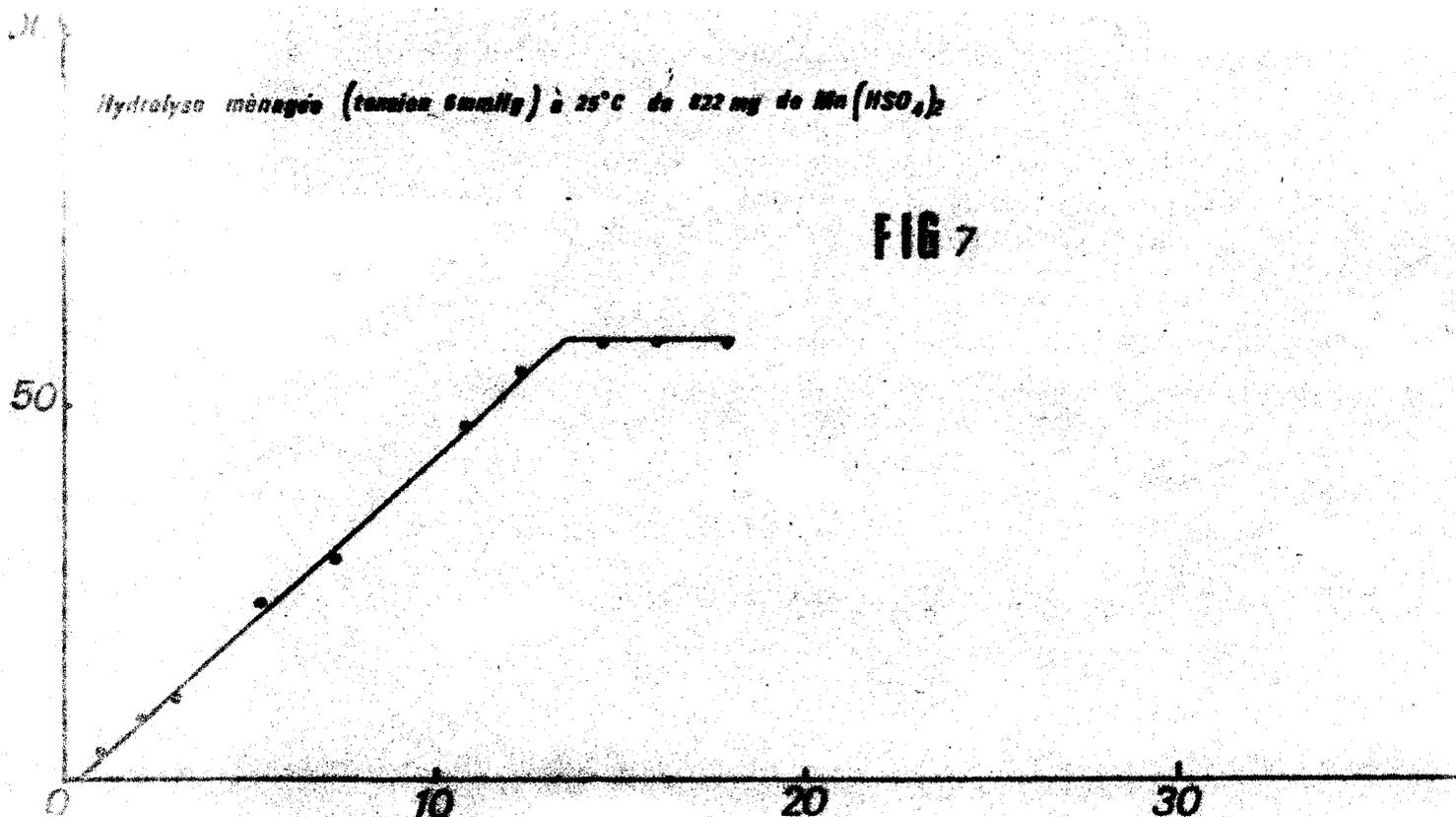
Masse soumise mg à l'hydrolyse	$\text{H}^+ \cdot 10^3$		$\text{S}^{\text{VI}} \cdot 10^3$		$\text{Mn}^{2+} \cdot 10^3$		Bilan sur le soufre (mg)
	théor.	trouv.	théor.	trouv.	théor.	trouv.	
1 000	7,5	8,05	7,5	7,55	3,75	3,79	945

D'ailleurs lors de la thermolyse de cet hydrate (Fig.6)



On observe une perte de masse voisine de 18 mg (entre 150 et 190°) qui précède celle due à l'élimination d'une mole d'acide sulfurique par mole d'hydrogénosulfate.

L'absence de rupture de pente sur la courbe d'hydrolyse montre qu'il est impossible de dissocier dans ces conditions le phénomène de coupure du pont S-O-S de l'hydratation du cation. Ce n'est pas étonnant puisqu'avec la même tension de vapeur l'hydrogénosulfate anhydre fixe de l'eau (Fig.7)



Pour obtenir  $Mn(HSO_4)_2$  pur, il fallait se placer dans des conditions telles que l'hydrate soit instable sous la pression  $H_2O$  de 6 mm Hg. Après essais préliminaires l'hydrolyse a été effectuée à 65°C.

Au résidu solide correspond alors l'analyse suivante :

Prise mg	S <sup>VI</sup> . 10 <sup>3</sup>		Mn <sup>2+</sup> . 10 <sup>3</sup>		H <sup>+</sup> . 10 <sup>3</sup>		Bilan
	trouv.	théor.	trouv.	théor.	trouv.	théor.	
1 000	8	8,04	4	4,02	8,1	8,04	990

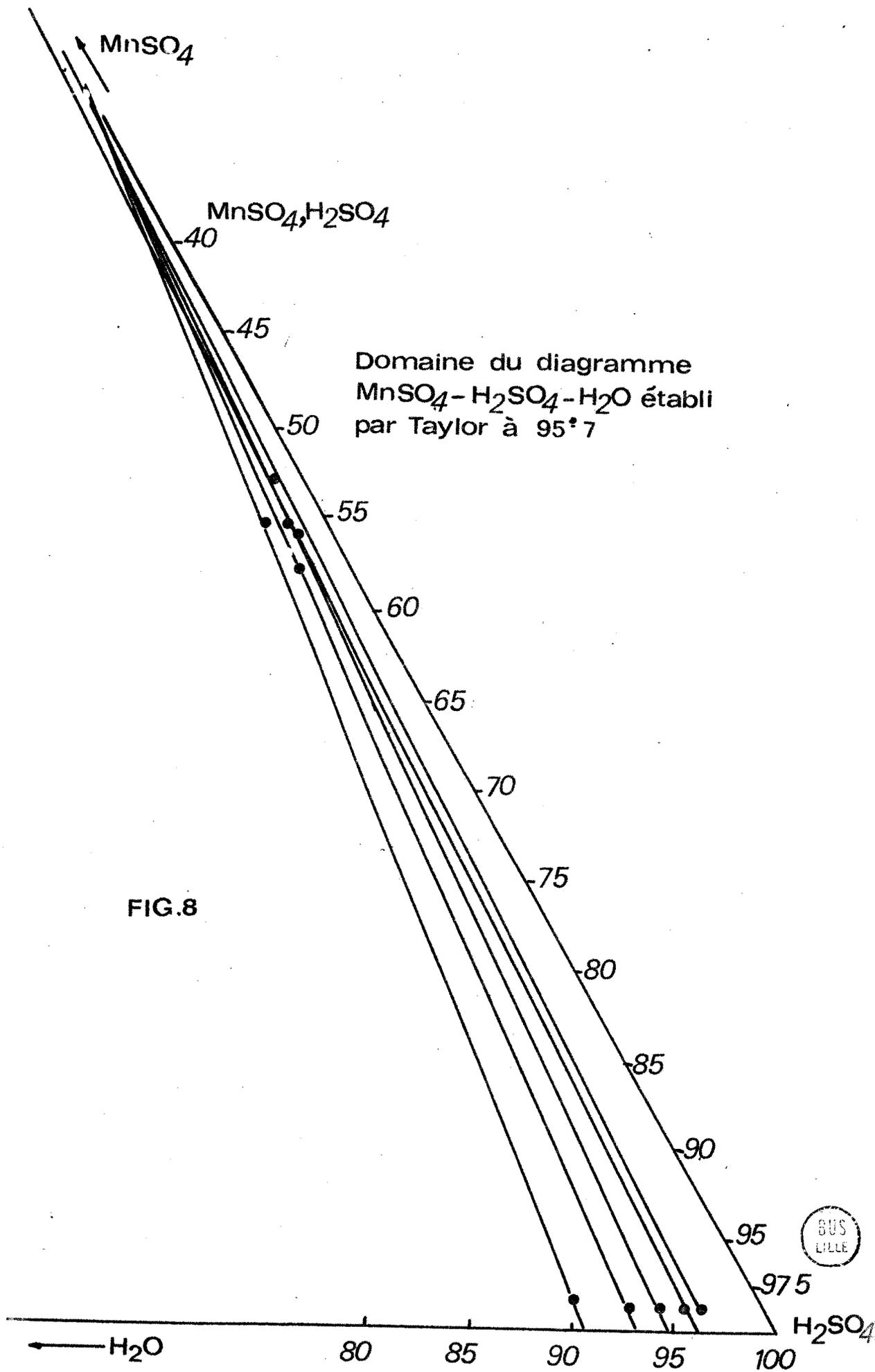
La thermolyse ne fait plus apparaître qu'une perte de une mole H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par mole Mn(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

La réaction d'hydrolyse est donc bien conforme au schéma 1. Il est de ce fait impossible d'envisager la formation d'un composé d'addition type MnSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### B) Hydrolyse du chlorosulfate :

Le chlorosulfate de manganèse a été soumis à l'hydrolyse ménagée sous une tension de 8 mm Hg. Par spectroscopie I.R. de la phase gaz effluente, seul le chlorure d'hydrogène est mis en évidence. Les résultats analytiques du produit de fin de réaction (lorsque le test au Cl<sup>-</sup> s'avère négatif) montrent que les rapports S<sup>+</sup>/Mn sont très voisins de 2.

Cependant, pour avoir un bilan pondéral correct, il faut admettre la présence d'une quantité d'eau de l'ordre de deux molécules, ce qui peut être dû à une élimination insuffisante par le gaz vecteur en fin de manipulation ou à l'existence d'un dihydrate. Quoiqu'il en soit, cette quantité d'eau peut être facilement éliminée par thermolyse. Cette deuxième réaction d'hydrolyse nous semble elle aussi exclure la possibilité d'une formation MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'hydrolyse des sels de nickel correspondants nous a conduit de même à : Ni(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (1969 c).



### III. EXPLOITATION DU DIAGRAMME TERNAIRE $MnSO_4 - H_2O - H_2SO_4$

Taylor a publié en 1952 les données sur le diagramme ci-dessus à 0, 20, 25, 45, 65 et 95°7 en utilisant la méthode des restes. (1952a)

Si le composé  $MnSO_4, H_2SO_4, H_2O$  apparaît dès 0°, le sel anhydre correspondant  $MnSO_4, H_2SO_4$  n'apparaît qu'à 65° ; encore faut-il ajouter que la branche solution correspondante est très réduite et ce n'est qu'à 95°7 que le domaine correspondant est suffisamment large pour être exploité.

Il est certain que l'auteur n'a analysé les corps de fond qu'en présence de quantités non négligeables de solution mère, ce qui donne à ses extrapolations une dispersion telle qu'il entame une discussion sur la nature exacte de ce corps de fond (fig. 8).

Nous avons utilisé quant à nous la partie de la courbe de solubilité comprise entre 88,5 et 100 %  $H_2SO_4$  en ajoutant  $MnSO_4$  à des solutions sulfuriques de concentration comprise entre ces deux valeurs. Lorsque l'équilibre est atteint on filtre sous atmosphère rigoureusement sèche et on dose une fraction du solide recueilli . Tous les dosages effectués révèlent un excès d'acide sulfurique par rapport à l'hydrogénosulfate ce qui est normal, la liqueur mère étant très concentrée en  $H_2SO_4$  et diluée en  $Mn^{2+}$

Pour éliminer cet acide, nous avons lavé le résidu de filtration brut en choisissant un bon solvant de  $H_2SO_4$  stable à 95°7 : le nitrométhane soigneusement desséché (1962 b) (teneur en eau < 100 ppm), sinon on obtient un mélange sel anhydre + monohydrate. Les lavages doivent être faits rapidement avec  $CH_3NO_2$  préchauffé

et en évitant tout abaissement de température qui favoriserait la formation de  $\text{MnSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{SO}_4$  reconnu phase stable dans le diagramme à  $65^\circ$ .

Le dosage donne les résultats suivants :

Masse soumise à l'hydrolyse (mg)	$\text{S}^{\text{VI}} \cdot 10^3$		$\text{H}^+ \cdot 10^3$		$\text{Mn}^{2+} \cdot 10^3$		Bilan
	théor.	trouv.	théor.	trouv.	théor.	trouv.	
1 000	8	8	8	7,9	4	3,91	985
1 000	8	8,07	8	7,9	4	4	990

qui montrent que le produit est pur. Le cliché X est superposable à ceux de l'hydrogénosulfate obtenu par les autres méthodes. Il en est de même des thermogrammes : nous sommes donc en présence de produits identiques.

Lorsqu'on a atteint le "tour de main" expérimental, cette méthode est préférable aux autres puisque partant de produits commerciaux, elle permet de préparer des quantités importantes de sel.

D'après les données qualitatives de Taylor  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  est stable dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 98,6 % entre  $95^\circ$  et l'ébullition. Nous en avons tiré une préparation de monocristaux par refroidissement lent et contrôlé.

## Chapitre II

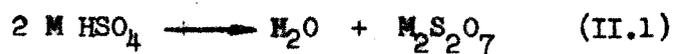
### Caractérisation de l'Hydrogénosulfate de Manganèse

#### I. - ETUDE CHIMIQUE . -

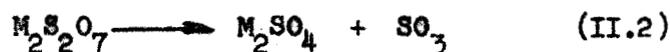
Les hydrogénosulfates d'éléments de transition sont très peu connus et leurs caractères chimiques n'ont jamais été étudiés, il a semblé intéressant de combler cette lacune et de les comparer aux hydrogénosulfates alcalins.

#### A) . - Stabilité thermique . -

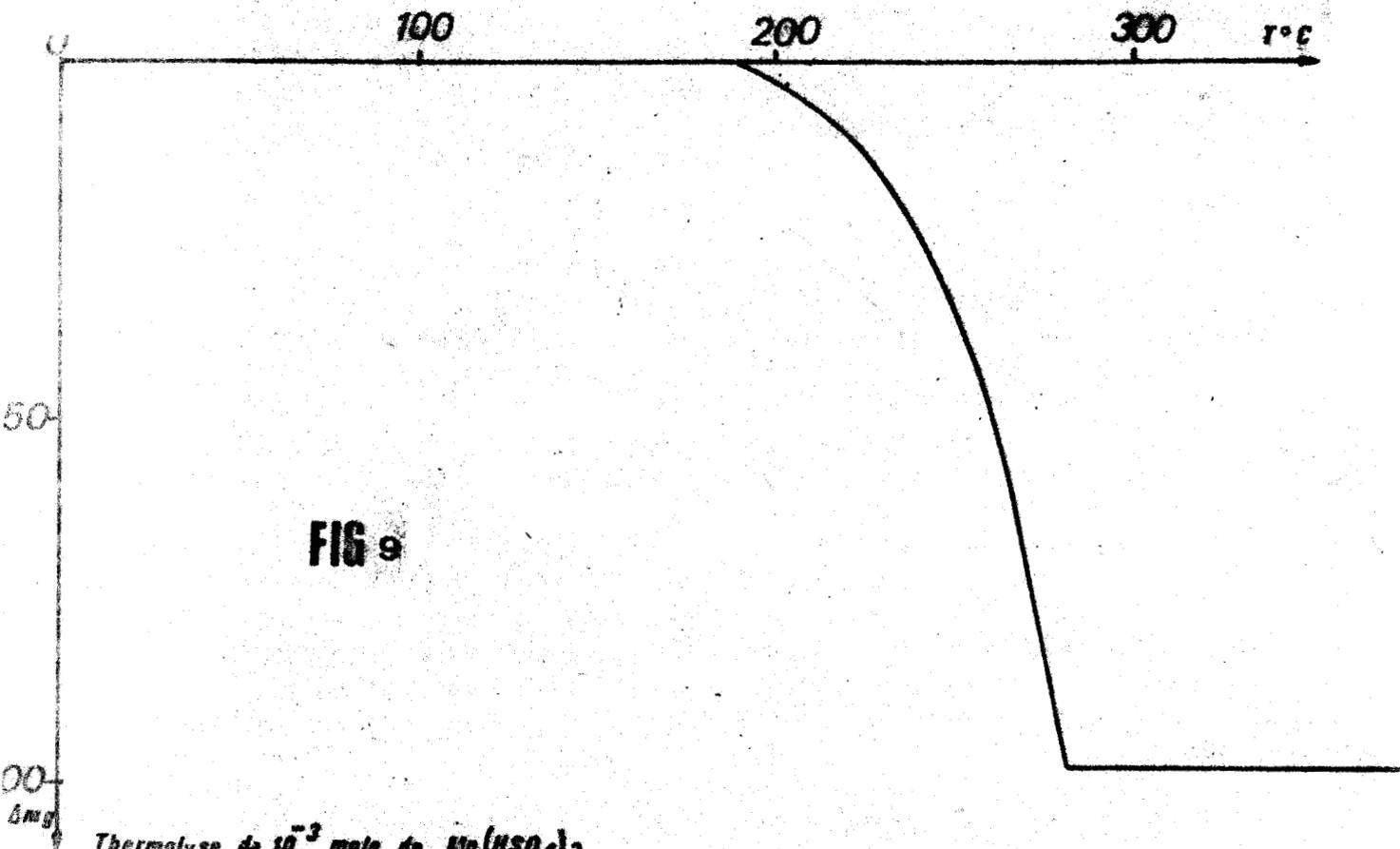
Par élévation de température, les hydrogénosulfates alcalins forment du disulfate :



A température plus élevée le disulfate se décompose suivant :



La courbe de décomposition thermique de l'hydrogénosulfate de manganèse, établie avec un programme de chauffe de 50°/heure, présente une seule perte entre 190 et 275°C (Fig.9).

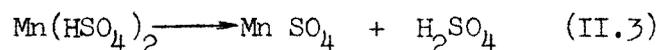


Thermolyse de  $10^{-3}$  mole de  $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$   
Programme de chauffe 50°/heure

Cette perte correspond au départ d'une mole d'acide sulfurique par mole d'hydrogénosulfate. Le dosage du résidu solide obtenu après constance de poids donne le résultat suivant :

Masse introduite (mg)	$\text{S}^{\text{VI}} \cdot 10^3$		$\text{Mn}^{2+} \cdot 10^3$		$\text{H}^+ \cdot 10^3$		Bilan sur $\text{S}^{\text{VI}}$
	trouv.	théor. pour $\text{MnSO}_4$	trouv.	théor.	trouv.	théor.	
1 000	6,56	6,87	6,67	6,67	0	0	985

Par diffraction X , on ne met en évidence que le sulfate. La réaction globale est donc :



Il nous a été impossible de mettre en évidence par analyse thermique différentielle le passage intermédiaire par le disulfate et ceci probablement parce que ce dernier se décompose dès 220°C.

### B) Réactions chimiques .

La plupart des travaux fait avec les hydrogénosulfates alcalins, mettent en évidence leur caractère acide de Brönsted (A) ou de Lewis (1971 a ). Comme l'existence de l'ion  $\text{HSO}_4^-$  dans les sels alcalins est admise, la transposition des réactions correspondantes à l'hydrogénosulfate de Mn pouvait être considérée comme une preuve de la formulation  $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$ .

#### 1) Caractère acide (Brönstoeed):

Réaction  $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2 + \text{NaCl}$  -

L'hydrogénosulfate est broyé en boîte sèche avec un excès de chlorure de sodium anhydre. En régime dynamique, la perte de masse débute à 80°C. Pour mener la réaction jusqu'à son terme, il nous a été impossible de travailler en régime dynamique.

L'essai a été fait à 150°C avec l'appareil décrit en annexe. La durée de réaction s'est trouvée considérablement allongée. Les gaz dégagés sont piégés dans la soude concentrée. On n'y caractérise que HCl.

Après trois semaines de contact entre les solides ( $5,55 \cdot 10^{-3}$  moles de NaCl pour  $0,622 \cdot 10^{-3}$  moles d'hydrogénosulfate), et plusieurs

broyages, le résidu a été dosé. Les résultats obtenus sont les suivants :

Masse introduite (mg)	$\text{Cl}^- \cdot 10^3$	$\text{S}^{\text{VI}} \cdot 10^3$	NaCl en excès	$\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$ n'ayant pas réagi	$\text{MnNa}_2(\text{SO}_4)_2$ formé ou $\text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
1 000	10,54	2,8	616	80	315

Aucune perte de soufre n'est enregistrée. Le diffractogramme est complexe. On ne peut y caractériser sûrement que NaCl et  $\text{MnSO}_4$ . Par contre, le sulfate double  $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$  dont le spectre est donné par Cot (1967 c), ne semble pas être présent.

Si cette réaction permet de mettre en évidence la mobilité de l'atome d'hydrogène de l'hydrogénosulfate, elle n'aboutit pas contrairement à nos prévisions au sulfate double de sodium et de manganèse.

## 2) Réaction acide-base de Lewis avec $\text{SO}_3$ :

Dans un réacteur du type décrit en annexe, nous introduisons lentement l'hydrogénosulfate de manganèse dans l'anhydride sulfurique liquide, maintenu à  $35^\circ\text{C}$  et brassé par agitation magnétique. La manipulation dure une quinzaine de jours. Ensuite, le liquide est filtré ; le solide est soumis à plusieurs lavages à  $\text{SO}_2$  liquide. L'analyse du résidu obtenu après passage d'azote sec pendant 24 heures, montre qu'il s'agit de l'hydrogénosulfate de départ ; Aucune réaction ne s'est produite, alors que les hydrogénosulfates alcalins conduisent, dans les mêmes conditions, à l'hydrogénodisulfate.

. *Discussion* .

Il est certain que la condensation avec  $\text{SO}_3$  est plus facile avec les sels alcalins où elle va au-delà du dimère. Cette raison n'est pas suffisante pour justifier l'absence de condensation avec le sel de manganèse.

Deux hypothèses peuvent alors être formulées :

- ou bien  $\text{HSO}_4^-$  associé à  $\text{Mn}^{2+}$  apparaît moins basique que s'il est associé à un cation alcalin, ce qui peut se justifier par une électronégativité plus élevée,
- ou bien l'hydrogénosulfate de  $\text{Mn}^{2+}$  est trop peu soluble pour qu'il y ait réaction.

Il ne nous est pas possible de choisir entre les deux hypothèses. Il faudrait pour cela trouver un solvant inerte vis-à-vis de  $\text{SO}_3$  dans lequel il est stable.

3) *Réactions acide-base de Brönsted en solution* :

Ce type de réaction, mettant en évidence par neutralisation une acidité par soufre aurait dû nous apporter la preuve chimique indiscutable que nous cherchions.

La difficulté majeure, réside, là encore dans le choix du solvant. L'eau et l'alcool sont exclus puisqu'ils décomposent même les hydrogénosulfates alcalins (A). Il semble en être de même pour l'éther (1967a).

Le solvant acide acétique n'a pu être retenu en raison de l'insolubilité du sel de Mn. Comme on utilise habituellement le mélange éthylène-glycol-acétone (2-1) pour mettre en évidence les deux acidités de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nous avons dissous  $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$  dans ce mélange et l'avons neutralisé par la pipéridine. On met en évidence deux sauts de potentiel, ce qui semble contraire à la formulation ci-dessus. Mais le

même essai fait avec  $\text{NaHSO}_4$  dans les mêmes conditions donne également deux sauts.

La même observation a été faite avec d'autres solvants.

On voit que , si l'on excepte la réaction de condensation avec  $\text{SO}_3$ , aucun des essais ne différencie vraiment  $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$  des sels alcalins correspondants.

Cependant, à la suite du dernier essai on peut se demander si ceux-ci sont des hydrogènesulfates.

Cette question semble avoir reçu une réponse satisfaisante à la suite des travaux de Kohltoff et Reddy (1962 a), qui ont mesuré le  $\text{pK}_A$  de l'ion  $\text{HSO}_4^-$  associé à  $\text{Na}^+$  dans la diméthylsulfoxyde.

$\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$  y étant soluble nous pensons pouvoir appliquer leur méthode lorsque nous pourrons disposer de l'électrode de référence convenable.

## II. ETUDE SPECTROSCOPIQUE .

### A. - Cristallographie . -

#### 1') Préparation et récupération des monocristaux :

On prépare une solution saturée de  $Mn(HSO_4)_2$  dans  $H_2SO_4$  100 % à 180°C. La solution est séparée du corps de fond par filtration (appareillage décrit en partie annexe).

Les cristaux sont obtenus par refroidissement lent (2°C par jour) de la solution. Ils se présentent comme des bâtonnets parallélépipédiques allongés de forme régulière.

L'opération la plus délicate est la récupération de ces monocristaux. En effet, un brusque refroidissement de la solution entraîne une précipitation soit de  $Mn(HSO_4)_2$  pulvérulent, soit de  $MnSO_4 - 3 H_2SO_4$  si la température descend sous 96°C. Nous éliminons rapidement à environ 150°C et à l'abri de l'humidité la solution mère à l'aide d'une pipette à piston. Lorsque le maximum de solution est retiré, nous injectons du nitrobenzène déshydraté, chauffé préalablement à 150°C, ce qui permet un lavage des cristaux, puis nous amenons lentement l'ensemble à la température ambiante. Une fine couche de nujol est alors versée sur le nitrobenzène. Ces deux liquides n'étant pas miscibles, il nous est facile de pomper la couche inférieure, c'est-à-dire le nitrobenzène et de récupérer alors des cristaux dans une huile, ce qui constitue une protection provisoire et permet une manipulation plus aisée. En effet,

les cristaux qui sont toujours légèrement mouillés de solution mère sont très hygroscopiques et deviennent opâques instantanément au contact de l'humidité de l'atmosphère.

On peut les conserver immergés dans une huile ou dans un tube de Lindeman scellé, ou encore dans une enceinte très sèche.

Par le même procédé de cristallisation, nous obtenons une quantité suffisante de très petits monocristaux pour faire un test vérificatif par thermogravimétrie.

Le thermogramme est analogue à celui que nous observons lors de l'étude thermique de  $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$  pulvérulent.

De plus, lors de chaque préparation quelques cristaux, prélevés du lot obtenu, sont broyés en boîte sèche et introduits en aiguille de Lindeman. Leur spectre Debye-Scherrer est identique à celui réalisé avec le composé pulvérulent obtenu par d'autres méthodes.

## 2) Détermination de la masse volumique :

Nous avons utilisé la méthode pycnométrique avec immersion dans le tétrachlorure de carbone (voir partie annexe). Pour nous assurer que l'hydrogénéosulfate de manganèse n'est pas soluble dans  $\text{CCl}_4$  nous avons fait un test de recherche du  $\text{S}^{\text{VI}}$ . 2 g de  $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$  sont introduits dans 100 cc de  $\text{CCl}_4$ . L'ensemble est maintenu à l'abri de l'humidité et agité pendant quelques jours. L'action d'un sel de baryum sur une fraction du filtrat ne donne aucun précipité ; dans l'autre partie du filtrat il ne subsiste aucun solide après évaporation du tétrachlorure.  $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$  est donc insoluble dans  $\text{CCl}_4$ .

Par application de la formule (partie annexe)

$$d = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_5} \cdot \frac{m_1 - m_3}{(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)}$$

nous avons trouvé une masse volumique de 2,389 g/cm<sup>3</sup>.

### 3) Recherche du système cristallin - Etude de la symétrie :

Les cristaux, comme nous l'avons signalé précédemment, sont introduits dans des verres de Lindeman où ils baignent dans du nujol. Ceci interdit l'observation de ses formes extérieures, les indices de réfraction du cristal et du nujol étant probablement très voisins, et ne permet donc pas la mise en évidence d'un élément de symétrie par observation du cristal au microscope. Il est de même très délicat d'en repérer les faces et la position des troncutures.

L'opération préliminaire qui consiste à diriger le faisceau de rayons X perpendiculairement à une face ou parallèlement à un axe du cristal n'est pas réalisable dans le cas présent. Dans un premier temps, nous devons donc nous borner à chercher si l'axe d'allongement est axe de symétrie ou s'il existe un plan perpendiculaire à cet axe d'allongement. Des essais sont réalisés avec l'axe de cristallisation perpendiculaire au faisceau. Les clichés obtenus ne permettent pas la mise en évidence d'éléments de symétrie, ce qui montre que l'axe de cristallisation n'est pas axe de symétrie du cristal.

Pour des raisons techniques (absorption par le nujol, tube de Lindeman dont les extrémités sont bouchées par une graisse minérale "Voltalef"), l'axe de cristallisation ne peut être placé parallèlement au faisceau de rayon X, ce qui impose la recherche des éléments de symétrie par une autre méthode.

Nous avons décidé d'employer la méthode d'orientation utilisant une lunette permettant de faire coïncider l'axe d'allongement et l'axe de rotation, complétée par un réglage à partir du diagramme obtenu par la méthode du cristal oscillant et tournant. Ce réglage ne peut cependant être réalisé que par essais successifs. Lorsque les strates sont devenues horizontales et que toutes les taches de celles-ci sont alignées, c'est-à-dire lorsque nous avons orienté le cristal suivant une rangée du réseau primitif, nous réalisons un cliché de Weissenberg de la strate 0 et des strates suivantes (1 et 2).

La strate 0 a la symétrie  $C_2 \ell$

Les strates 1 et 2 ont la symétrie  $C \ell$

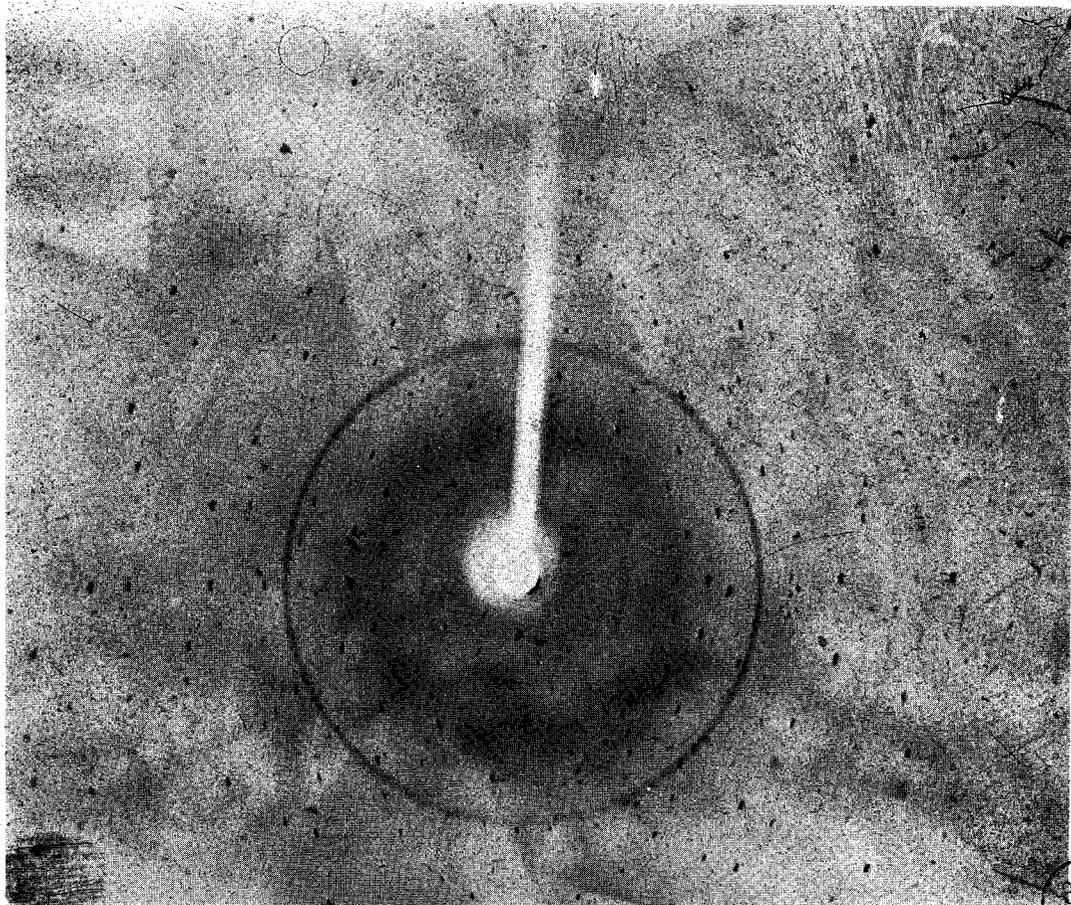
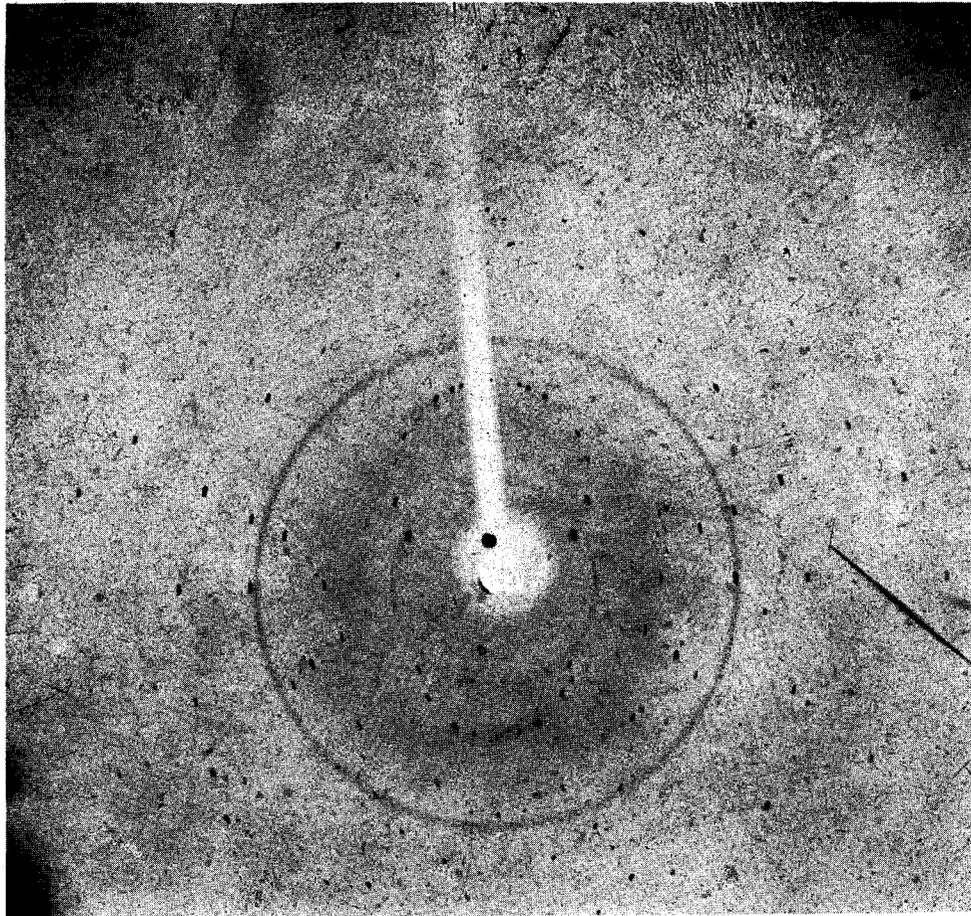
Ceci confirme l'existence dans les plans réciproques étudiés d'un axe d'ordre 2. En effet, le plan de symétrie perpendiculaire à  $A_2$  coupe le plan réciproque étudié suivant une droite qui est la trace du plan de symétrie dans la strate. Cette symétrie se conserve dans les strates supérieures. L'axe  $A_2$ , au contraire, s'il entraîne une symétrie de part et d'autre de sa trace sur la strate 0 perd cette symétrie lorsque l'on monte en strate. Ceci permet de localiser de façon sûre l'axe 2. Le cristal a donc au moins la symétrie du système monoclinique.

Avant de déterminer la maille, le type de réseau, les paramètres et le groupe spatial, il est néanmoins nécessaire de rechercher une possibilité éventuelle pour le cristal d'appartenir à un système de symétrie plus élevée, puisqu'une strate zéro de symétrie  $C_2 \ell$  et des strates 1,2 de symétrie  $C \ell$  sont compatibles avec (B).

Classe	Axe de rotation du cristal (strate du réseau réciproque perpendiculaire à)			
$C_{2h}$	[u0w]			
$V_h$	[uv0]	[u0w]	[0vw]	
$C_{4h}$	[uv0]			
$D_{4h}$	[uv0]	[u0w]	[0vw]	[uuv]
$D_{3h}$	[21 w] ou [uuv]	[11 w] [uvv]	[12 w] [uvu]	
$C_{6h}$	[uv.0]			
$D_{6h}$	[10 w] [21 w]	[01 w] [11 w]	[11 w] [12 w]	
$T_h$	[uv0]	[u0w]	[0vw]	
$O_h$	[uv0] [uuv]	[u0w] [uvv]	[0vw] [uvu]	

L'axe d'ordre 2, repéré sur le cliché de Weissenberg est amené par rotation parallèlement au faisceau de rayons X.

Le cliché de Laue obtenu dans de telles conditions fait apparaître une symétrie par rapport au centre (Fig.10 A). Une rotation du cristal de 90° fait apparaître une symétrie verticale sur le cliché (Fig.10 B), la classe est donc 2/m, le système est monoclinique.



BUS  
LILLE

4) Etude du réseau :

a) . Mode du réseau :

D'un cristal tournant autour de l'une de ses rangées, la méthode de Weissenberg donne des photographies déformées de l'espace réciproque par strates successives.

Il est donc nécessaire de reconstruire le réseau. La maille du réseau bidimensionnel est un rectangle. Après superposition des strates 0, 1 et 2 reconstruites, nous observons un déplacement de l'origine, sur  $A$  égale au  $1/3$  du paramètre  $A^*$  lorsque l'on s'élève d'une strate.

Le mode de réseau est donc primitif.

L'examen des conditions d'extinction sur  $hkl$  quelconques, confirme ces résultats.

b). Détermination du groupe spatial :

L'indexation des taches des trois strates obtenues par la méthode de Weissenberg donne les conditions de réflexion suivantes :

$hkl$	pas de condition
$hol$	$h + l = 2n$
$oko$	$k \neq 2n$

Ces résultats nous conduisent à envisager comme groupe spatial le groupe  $P_2 1/n$ . Ce groupe n'est pas reporté dans les tables internationales de cristallographie puisqu'il correspond au  $P_2 1/c$ , mais avec une orientation différente. La matrice de transformation suivante :

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

nous permettra évidemment de considérer au cours de l'étude le groupe

$P_2$  1/c.

c). *Détermination des paramètres :*

Les paramètres non affinés trouvés sont :

$$a = 7,85 \text{ \AA}$$

$$b = 8,40 \text{ \AA}$$

$$c = 5,14 \text{ \AA}$$

$$= 103^\circ$$

Le volume est donc :  $V = 336 \text{ \AA}^3$  - nombre de molécules par maille : 2

## B. - Spectroscopie moléculaire . -

### 1) Introduction :

Les sels alcalins de formule globale  $M_2SO_4$ ,  $H_2SO_4$ , sont considérés comme des hydrogénosulfates bien qu'il n'existe, à notre connaissance, que très peu de preuves structurales et chimiques sur l'existence de  $HSO_4^-$  à l'état solide.

En effet, pour des composés du même type, à savoir  $M_2SO_4, SO_3$  (ou  $M_2S_2O_7$ ) et  $MCl, SO_3$  (ou  $MSO_3Cl$ ) l'étude s'avérait plus abordable puisqu'il devait y avoir formation dans ces cas d'une nouvelle liaison S-O-S pour les disulfates et S-Cl pour les chlorosulfates, tandis que dans le cas des hydrogénosulfates, on a toujours une liaison S-OH que l'on soit en présence de  $HSO_4^-$  ou de  $H_2SO_4$  ( $M_2SO_4, H_2SO_4$ ). On ne peut donc plus voir apparaître, ni calculer la position de nouvelles fréquences de vibration.

Ainsi, pour différencier l'hydrogénosulfate du solvate nous avons été contraints de nous appuyer sur l'hypothèse suivante : dans le cas d'un solvate nous devons observer toutes les fréquences dues au sulfate et à l'acide sulfurique.

L'étude spectroscopique complète à l'état solide repose sur la structure déterminée à partir de résultats de diffraction X. Plus on aura de données structurales sur le cristal, plus ce travail pourra être affiné. Ainsi, le dénombrement des vibrations par la théorie des groupes implique la connaissance précise de la maille, et de la position des divers groupements au sein de celle-ci. L'étude du monocristal en polarisation, nécessite quant à elle, de repérer précisément les axes cristallographiques d'un gros monocristal et de le tailler

soigneusement de façon précise par rapport à ceux-ci.

Cependant, il n'est pas toujours possible de travailler dans ces conditions idéales. Dans le cas présent, les cristaux dont nous disposons sont trop petits ; de plus, il n'est pas envisageable de pratiquer une taille et à fortiori un polissage du fait de leur fragilité. Toutefois, les résultats de cristallographie que nous possédons nous permettent d'obtenir les renseignements suivants :

a). *Groupe facteurs :*

C'est le groupe quotient du groupe d'espace. Chaque élément de ce groupe facteur est formé par la classe triplement infinie de toutes les opérations du groupe d'espace qui ne diffèrent entre elles que par une translation. Le groupe d'espace étant  $C_{2h}^5$  (notation de Schoenflies), le groupe facteur sera donc  $C_{2h}$ .

b). *Sites cristallographiques :*

Le fait que le nombre de molécules par maille est de 2, entraîne évidemment dans cette maille la présence de 2 atomes de manganèse, 4 atomes de soufre, 16 d'oxygène ainsi que 4 d'hydrogène. La structure de ce composé étant inconnue, il nous est impossible de déterminer de façon certaine les différents sites pour ces atomes. Néanmoins, on peut remarquer (1965 a ) que le manganèse occupe nécessairement une des positions particulières de multiplicité 2.

$$\begin{array}{l}
 2d \quad \bar{1} \quad \frac{1}{2} \quad 0 \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad 0 \\
 2c \quad \bar{1} \quad 0 \quad 0 \quad \frac{1}{2} \quad 0 \quad \frac{1}{2} \quad 0 \\
 2b \quad \bar{1} \quad \frac{1}{2} \quad 0 \quad 0 \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \\
 2a \quad \bar{1} \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}
 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} h \ k \ l \\ k + l = 2n \end{array}$$

En ce qui concerne les autres atomes, les sites possibles sont :

- pour les 4 soufres ou les 4 hydrogènes, les sites de multiplicité 4, à savoir :

$$4e \ 1 \ xyz ; \bar{x}\bar{y}\bar{z} ; x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z ; x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$$

ou les différentes combinaisons possibles entre les sites de multiplicité 2 qui n'auraient pas été occupés par les manganèses.

- pour les 16 oxygènes, il y a également plusieurs possibilités qui apparaissent, soit des positions de multiplicité 4 avec des combinaisons des sites de multiplicité 2, soit 4 combinaisons de sites de multiplicité 4, soit encore une combinaison des différentes positions particulières et générales.

Toutefois, après examen des clichés de Weissenberg, on remarque que les intensités des taches  $k + \ell$  pair ou impair, pour  $h k \ell$ , quelconques, ne présentent pas de différences notables. On peut donc estimer que les atomes d'oxygène, de soufre se trouvent en position générale.

Ces différentes hypothèses nous permettront de discuter des groupes de site lorsque nous aurons établi le groupe moléculaire.

2. - Etude et interprétation des spectres Raman et Infrarouge . -

Nous allons adopter le plan désormais classique : étude des ions isolés, puis étude de ces ions "introduits" dans le milieu cristallin, puis couplés, par symétrie cristalline.

a). Recherche du groupe ponctuel :

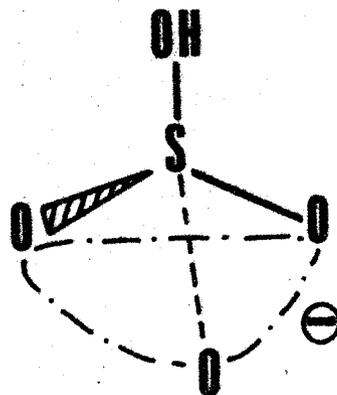
.....

On considère généralement que l'ion hydrogénosulfate dérive de l'ion sulfate par addition d'un hydrogène sur un des oxygènes. L'ion sulfate non perturbé possède la symétrie  $T_d$ , l'introduction d'un hydrogène modifie l'édifice et provoque un abaissement de la symétrie de cet ion.

Plusieurs auteurs limitent cet abaissement de symétrie au groupe ponctuel  $C_{3v}$ , c'est-à-dire qu'ils considèrent que le centre de gravité du groupement OH est très voisin de l'axe ternaire et que ce groupement est assimilable à une seule particule.

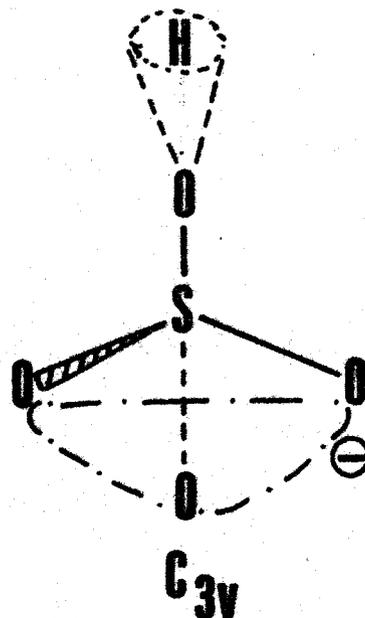
Le modèle  $C_{3v}$  pourrait être maintenu pour l'ion  $HSO_4^-$  dans la mesure où H, individualisé cette fois, se trouve sur l'axe  $C_3$ , ceci dans la mesure où l'on admet l'alignement des atomes de soufre, oxygène et hydrogène, soit leur angulation, mais avec libre rotation de la liaison OH autour de la liaison S-O.

**OH = 1 seule particule**



$C_{3v}$

**Libre rotation de H**

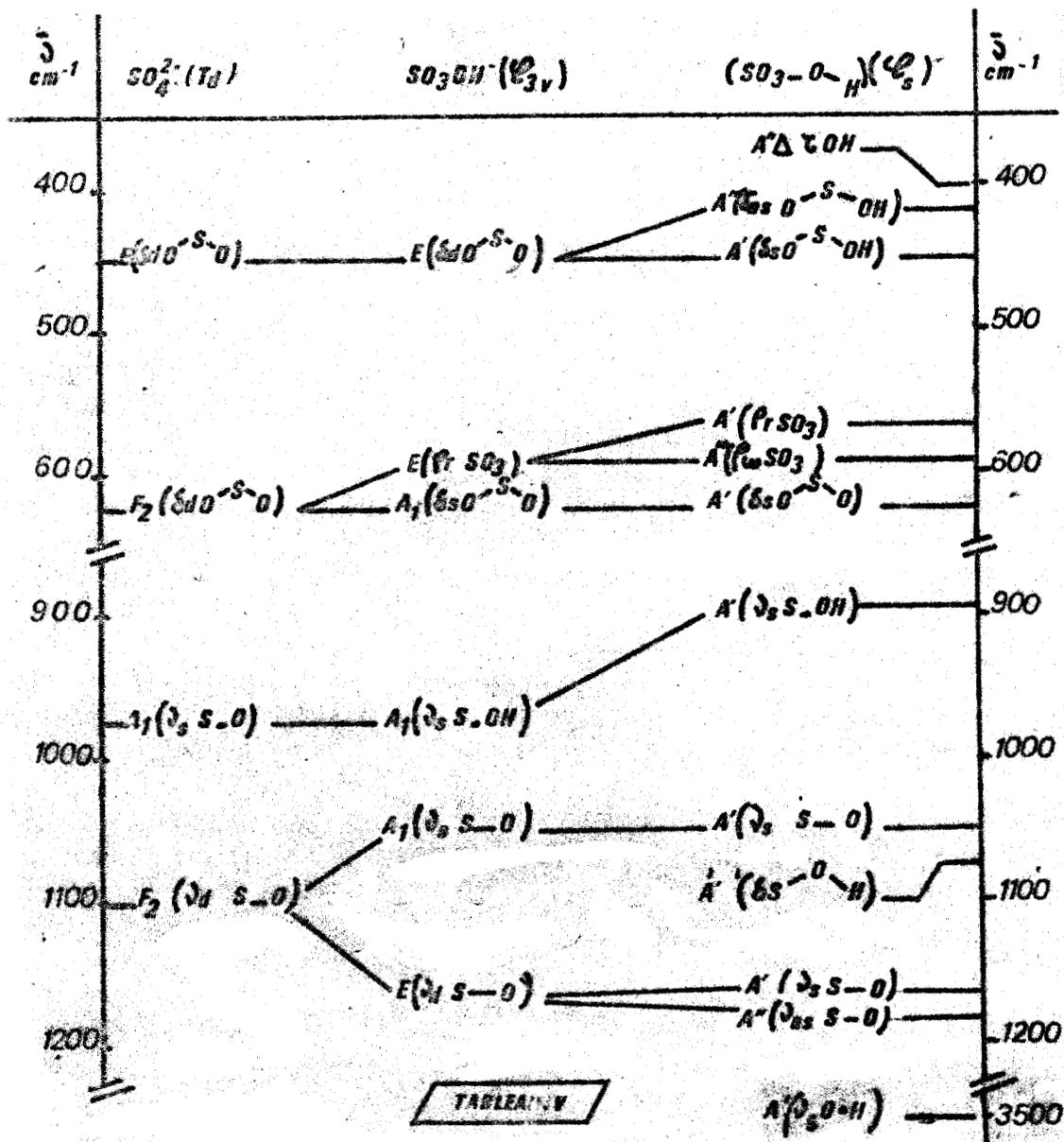


$C_{3v}$



b). - Tableau de relation :

L'abaissement de symétrie, à partir de  $C_{3v}$ , nous conduit donc au groupe de symétrie  $C_s$ . Nous devons alors observer 9 raies dont 6 proviennent de la levée de dégénérescence des modes d'espèce E (tableau V) comme l'indique Nakamoto (C). D'autre part, la présence de l'atome d'hydrogène impose 3 modes nouveaux : respectivement la vibration d'élongation symétrique de la liaison O-H ( $A'$ ), la vibration de déformation coplanaire de l'angle S-O-H ( $A'$ ) et la vibration de déformation hors du plan de cet angle ( $A''$ ), qui peut être aussi considérée comme une torsion oscillation de O-H autour de l'axe S-O. Ainsi, doivent apparaître 9 raies polarisées d'espèce  $A'$  et 4 raies dépolarisées d'espèce  $A''$  pour les modes fondamentaux normaux de vibration.



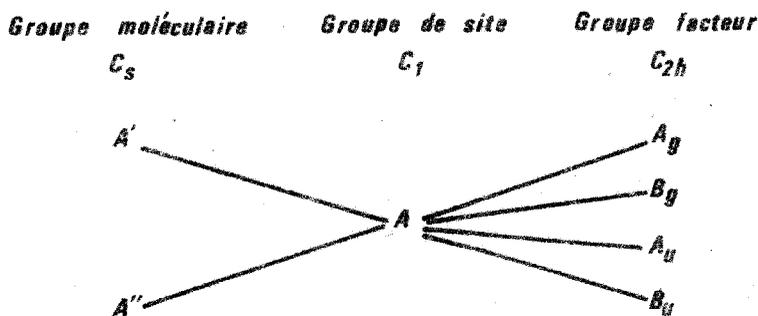
Correspondance entre les groupes de symetrie  $T_d$ ,  $C_{3v}$  et  $C_s$

c). *Corrélation :*

Dans l'état solide, l'ion hydrogénosulfate est tributaire de son environnement, c'est-à-dire qu'il est placé dans un site de symétrie donnée. Le groupe de site étant considéré comme un sous-groupe du groupe moléculaire (1946a), ne peut donc posséder une symétrie supérieure à celle de  $C_s$ . L'examen des sites cristallographiques nous permet de conclure au groupe de site  $C_1$ . Le tableau VI de corrélation (1955a) est donc le suivant :

TABLEAU VI

Diagramme de corrélation pour l'ion  $HSO_4^-$  dans l'hydrogénosulfate de manganèse



Les modes normaux de vibration sont donc : (tableau VII)

TABLEAU VII

Modes normaux	Nombre total des modes normaux	Modes acoustiques	Vibrations externes		Vibrations internes	Activité
			Translations	Librations		
$A_g$	18	0	3	3	12	$\mu_{xx}, \mu_{yy}, \mu_{zz}, \mu_{xy}$
$B_g$	18	0	3	3	12	$\mu_{yz}, \mu_{xz}$
$A_u$	18	1	2	3	12	$\mu_z$
$B_u$	18	2	1	3	12	$\mu_x, \mu_y$

d). Attribution :

Dans la littérature, des attributions sont proposées pour les spectres de  $\text{HSO}_4^-$  Raman ou infrarouge obtenus à partir de solutions aqueuses d'hydrogènesulfate de sodium (1957a) et à partir de solutions aqueuses d'acide sulfurique (1962c) ou à partir d'un composé fondu mais à une température telle que son point de décomposition soit dépassé (1962d). On trouve également des travaux (1964a) portant sur les variations des spectres infrarouges et Raman de  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  et  $\text{RbHSO}_4$  reliées aux transitions ferroélectriques. Ces travaux ne comportent aucune attribution. Il en est de même des spectres d'hydrogènesulfates relevés dans un fichier de spectres (1960b), (1952b). Un peu plus récemment, Giguere et Savoie (1964b) proposent une attribution pour  $\text{HSO}_4^-$  tirée du spectre du monohydrate de l'acide sulfurique à  $-180^\circ\text{C}$ .

Le tableau suivant (VIII) rassemble les diverses propositions d'attribution pour l'ion  $\text{HSO}_4^-$  :

TABLEAU VIII

	(a)	(b)	(c)	
S-OH wag.	411	429	409	OH wagging (sym.)
			457-471	OH wagging (antisym.)
			(470)?	$\text{SO}_3$ bend. (tot.sym.)
$\text{SO}_3$ asym.bend	594	594	575/560	$\text{SO}_3$ bend. (sym.)
$\text{SO}_3$ sym. bend	594	594	599	$\text{SO}_3$ bend. (antisym.)
			640	OH torsion oscil.
S-OH stretch.	895	887	890	OH stretch.
$\text{SO}_3$ sym.stretch	1040	1051	1047/1061	S-O stretch.(tot.sym.)
			1280	S-OH bend.
$\text{SO}_3$ asym.stret.	1195	1200	1203	S-O stretch.(sym.)
			1280	S-O stretch.(antisym.)
			2840	O-H stretch.

(a)Gillepsie et Robinson, (b) Siebert, (c) Giguere et Savoie.

Ces propositions apparaissent quelquefois incomplètes ou contradictoires ; celles qui nous semblent les plus approfondies sont celles de Giguere et Savoie, mais elles sont contestables, étant donné qu'elles sont établies à partir du seul spectre infrarouge. Dans ce cas la présence d'harmoniques et de combinaisons de l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  ajoutées à celles de l'ion  $\text{HSO}_4^-$  rend le spectre très complexe ; De plus, aucune étude de polarisation n'a été faite ; enfin les auteurs admettent contrairement à P. Bourré, Maladière (1958 a ), que cet hydrate est totalement ionique, c'est-à-dire qu'il s'agit d'un hydrogénosulfate d'hydronium.

Une méthode intéressante pour orienter notre attribution consisterait à s'appuyer sur celle déjà faite pour des composés isoélectriques de  $\text{HSO}_4^-$ , c'est-à-dire l'acide perchlorique solide et l'ion hydrogénophosphate solide, ceci d'autant mieux s'ils cristallisent dans des systèmes voisins.

Il faut évidemment tenir compte de légères différences dues à la présence de liaisons hydrogènes plus ou moins intenses dans ces composés. La référence la plus récente concernant  $\text{HPO}_4^{=}$  est due à Chapman et Thirlwell (1964 c ) et l'attribution du spectre infrarouge de  $\text{HClO}_4$  est proposée par Giguere. Le tableau (IX) donne la position des raies observées avec l'attribution des auteurs.

TABLEAU IX

HClO <sub>4</sub> (Giguere)		HPO <sub>4</sub> <sup>---</sup> (Chapman - Thirlwell)	
346/371	OH wagging(sym)		
428	OH wagging(antisym)		
478	OH torsion-oscil.	461	O PO bend. mode (cf. E bend. mode of PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> )
(525)?	ClO <sub>3</sub> bend.(tot.sym)	520	} O PO bending mode cf. F <sub>2</sub> mode of PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>
566	ClO <sub>3</sub> bend.(sym)	547	
585	ClO <sub>3</sub> bend.(antisym)	570	
		590	
740/760	Cl-OH stretch.	860	P-O-(H) stretch.
		948	PO <sub>3</sub> sym. stretch.
		970	P-O-H out of plane deformation
1033	Cl-O stretch.(tot. sym)	1068	
1245	Cl-OH bend	1150	PO <sub>3</sub> "degenerate" stretch(E)
		1352	
		1388	P-O-H in the plane deformation
1283	Cl-O stretch(sym)		
1315	Cl-O stretch(antisym)		
3260	O-H stretch	2400	OH stretching(band A)
		2820	OH stretching (band B)

BUS  
LILLE

Si les attributions de Chapman et de Giguere ne nous convainquent pas complètement, nous pouvons remarquer cependant de grandes analogies avec le spectre de HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ; les fréquences dues au groupement XO<sub>3</sub> notamment, se trouvent placées dans des positions voisines pour les trois composés isoélectriques :

-  $XO_3$  stretch, antisymétriques :

- 1 300  $cm^{-1}$  pour  $HClO_4$
- 1 200  $cm^{-1}$  environ pour  $HSO_4^-$
- 1 100  $cm^{-1}$  environ pour  $HPO_4^{--}$

-  $XO_3$  stretch, symétriques :

- 1 030  $cm^{-1}$  pour  $HClO_4$
- 1 050  $cm^{-1}$  pour  $HSO_4^-$
- 950  $cm^{-1}$  pour  $HPO_4^{--}$

De même les vibrations attribuées aux déformations du squelette  $XC_3$  sont placées dans des positions proches : entre 520 et 575  $cm^{-1}$  pour  $HPO_4^{--}$  et entre 525 et 585  $cm^{-1}$  pour  $HClO_4$ , ce qui nous permet déjà de considérer que les fréquences situées à 565, 585 et 615  $cm^{-1}$  dans le spectre de  $HSO_4^-$  peuvent être attribuées à ces modes.

Le mode X-OH totalement symétrique est attribué à 860  $cm^{-1}$  pour  $HPO_4^{--}$  ; pour  $HClO_4$  il se trouve à une valeur inférieure (750  $cm^{-1}$ ). Nous l'observons à 900  $cm^{-1}$  dans l'hydrogénosulfate de manganèse.

Les spectres de  $Na_2HPO_4$  et  $HClO_4$  sont des spectres d'absorption infrarouges. Le classement entre vibrations symétriques et antisymétriques ne pouvant se faire que par polarisation soit sur le sel fondu, soit sur le monocristal, nous avons repris cette étude afin d'attribuer avec plus de certitude les fréquences observées pour l'hydrogénosulfate de manganèse. Malheureusement, il nous a été impossible d'obtenir pour l'instant des monocristaux de  $Mn(HSO_4)_2$  de taille suffisante ; de plus l'étude à l'état fondu n'est pas réalisable car la décomposition intervient avant la température de fusion.

Nous avons donc dû faire une étude comparative avec un autre hydrogènesulfate, qui donne aisément des monocristaux et fond sans décomposition. Nous avons choisi  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  de même groupe spatial  $C_{2h}^5$  (16 molécules par maille (1958 b) et possédant le même groupe de site, c'est-à-dire  $C_1$  afin de pouvoir étendre les résultats obtenus au sel de manganèse. Nous remarquons que dans nos conditions expérimentales seul l'effet de site est observé ; l'effet de couplage ne peut être détecté avec l'appareillage utilisé : cependant il faut considérer, conformément au tableau VI de corrélation, que chaque raie Raman correspond au doublet  $A_g + B_g$  ; de même chaque bande d'absorption infrarouge est un doublet  $A_u + B_u$ . Les spectres sont reportés dans la figure 10.

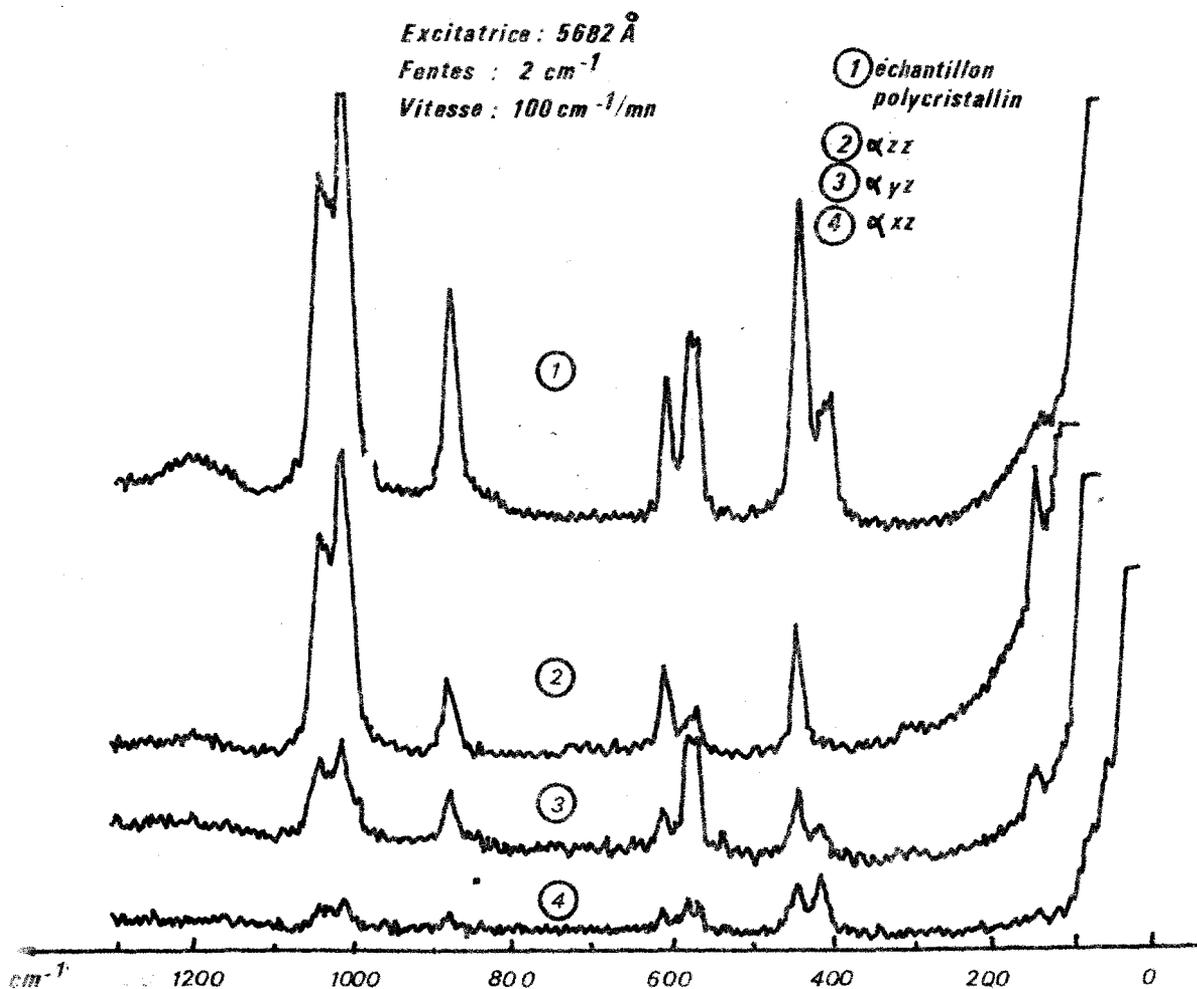


FIG 10

Les résultats des mesures de polarisation sont consignés dans le tableau (X)

TABLEAU X

Mesures de polarisation à l'état fondu et sur monocristal de l'hydrogénosulfate d'ammonium

$\nu$ cm <sup>-1</sup>	Polarisation état fondu	Intensités des raies observées			Poudre polycristalline
		Monocristal			
		$y(\frac{zz}{x})x$	$y(\frac{yz}{x})x$	$y(\frac{xz}{x})x$	
145	-	32	8	4	5
407	} Dp	} 20	} 11	18	28
418					24
447	P	43	21	14	70
576	} Dp	15	40	14	39
589		11	40	7	42
610	P	28	14	7	30
883	P	25	15	5	47
1022	P	100	32	9	100
1044	P	71	25	7	70
1194	Dp	6	3	142	9

x Notation de Porto.

Ils confirment l'attribution partielle précédent et permettent en particulier de lever l'indétermination sur les modes  $\rho_r$  et  $\rho_w$  SO<sub>3</sub> ainsi que de compléter l'attribution des modes  $\delta$  OH,  $\delta$  S-OH et  $\delta$  S-O-H ; le tableau (XI) résume nos propositions pour l'hydrogénosulfate de manganèse, dont le spectre est donné figure 31.

En regard, nous avons placé les fréquences correspondantes de l'hydrogéné-sulfate d'ammonium. Les résultats de notre étude portant sur d'autres hydrogéné-sulfates alcalins et de baryum (tableau XI) s'intègrent parfaitement dans cet ensemble.

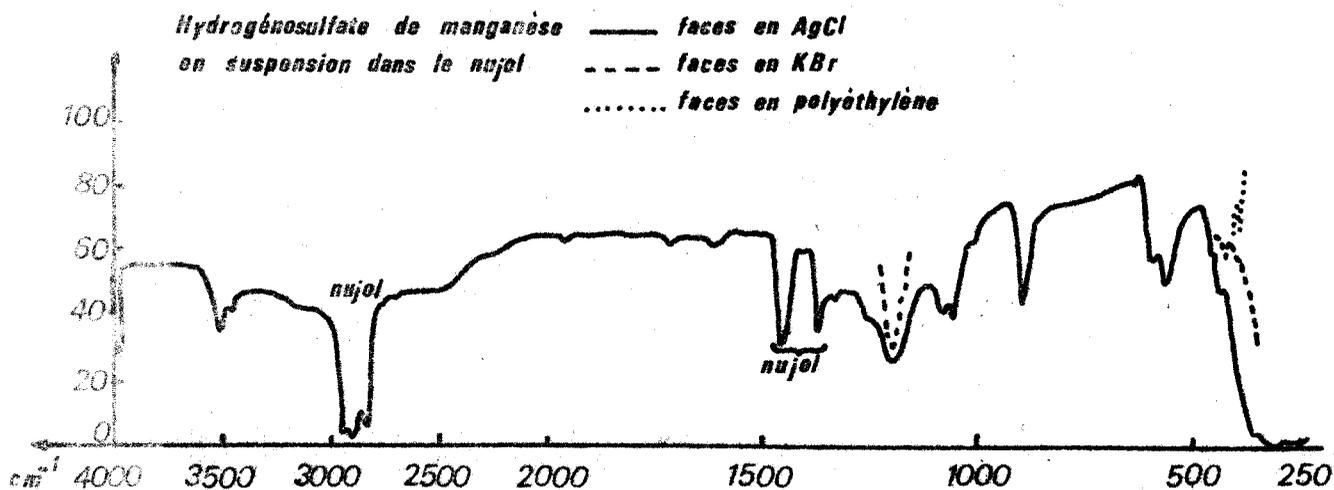
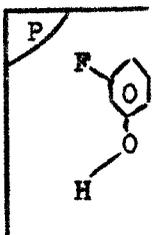


FIG. 11

Par contre, il nous est impossible d'admettre que la fréquence attribuée à Giguere à une torsion-oscillation de la liaison OH puisse se trouver à  $640\text{ cm}^{-1}$  dans l'hydrogéné-sulfate. En effet, les fréquences dues à une rotation empêchée de la liaison OH autour de l'axe S-O ne peuvent être aussi élevées, puisque la littérature donne par exemple, pour une même vibration dans  $\text{CH}_3\text{OH}$  la valeur  $250\text{ cm}^{-1}$  (1950 a). Pour le méta-fluorophénol composé possédant une forme voisine du nôtre,,  


HSO <sub>4</sub> NO		HSO <sub>4</sub> NH <sub>4</sub>		HSO <sub>4</sub> Pb		HSO <sub>4</sub> K		(HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ba		(HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mn		Attribution	
cm <sup>-1</sup>	I	cm <sup>-1</sup>	I	cm <sup>-1</sup>	I	cm <sup>-1</sup>	I	cm <sup>-1</sup>	I	cm <sup>-1</sup>	I	cm <sup>-1</sup>	
127	5	145	5	—	—	—	—	—	—	140	(R)	140	pivotement HSO <sub>4</sub>
438	12	407	28	403	44	doublet vers 441	38	doublet vers 424	14	413	(R, IR)	413	Δr OH
450	12	418	24	412	48	406	41	450	45	438	(R, IR)	438	δ <sub>as</sub> O-S-O
421	52	447	70	441	76	576	34	572	9	565	(R, IR)	565	δ <sub>s</sub> O-S-O
576	19	576	39	564	52	587	29	600		585	(R, IR)	585	ρ <sub>r</sub> SO <sub>3</sub>
586	10	589	42	578	67	608	16	617	20	615	(R, IR)	615	ρ <sub>ω</sub> SO <sub>3</sub>
603	16	610	30	605	36	850	28	900	7	900	(IR)	900	δ <sub>s</sub> O-S-O
878	7	883	47	870	53	871?	14	986	100	1060	(IR)	1060	ν <sub>s</sub> S-OH
1038	100	1022	100	1012	100	1023	100	986	100	1080	(IR)	1080	ν <sub>s</sub> S-O
1082	4	1044	70	1035	73	998	76	1045	6	1080	(IR)	1080	δ S-O-H
bande large		bande large		—		1162	12	bande large		bande large		bande large	ν <sub>s</sub> S-O
1182	~22	1194	~9			1140	7	1145	~4	~1200	(IR)	~1200	et
													ν <sub>as</sub> S-O

BUS  
ELL

la raie à  $320 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la fréquence de torsion la plus élevée (1959 a). Il apparaît donc que les fréquences d'une torsion augmentent avec la masse du squelette, mais ne peuvent atteindre les valeurs proposées par Giguere et Chaptman. D'ailleurs, l'attribution de Giguere et Savoie s'appuie sur le fait que le composé deutéré présente le même mode à  $460 \text{ cm}^{-1}$ ; cette fréquence (spectre reproduit fig.12), est également attribuée dans  $1500 \text{ cm}^{-1}$  au mode de déformation totalement symétrique de  $\text{SO}_3$ ; mais si l'on regarde le spectre de l'acide deutéré monohydrate, à moins  $180^\circ$ , on observe une bande très large dans la zone de  $600 \text{ cm}^{-1}$  avec un épaulement qui se situe justement vers  $650 \text{ cm}^{-1}$ . Cet épaulement pourrait être la fréquence inchangée du composé hydrogéné.

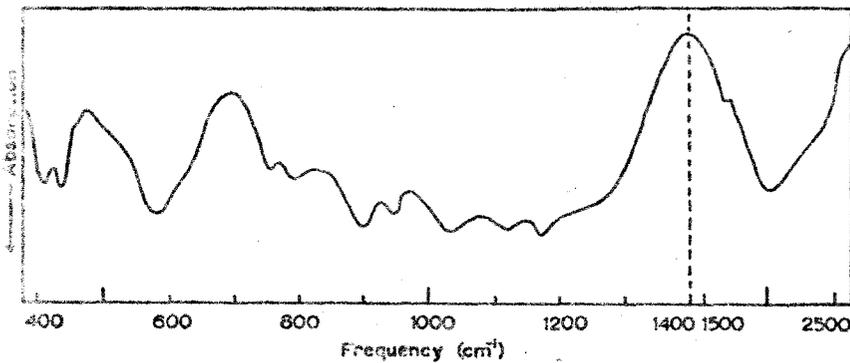


FIG. 7. Infrared-absorption spectrum of the deuterated monohydrate of sulfuric acid at  $-180^\circ\text{C}$ .

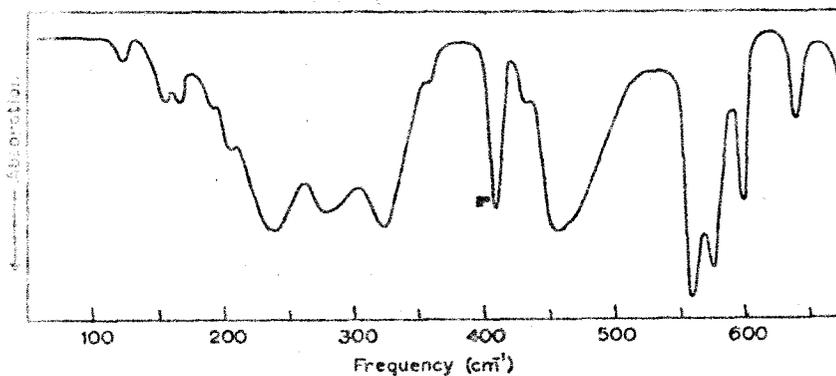


FIG. 6. Absorption spectrum in the far infrared of sulfuric acid monohydrate at  $-180^\circ\text{C}$ .

### FIG 12

En raison de l'abaissement de fréquence par deutération, Chaptman attribue la fréquence  $970 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  à la déformation hors du plan de l'angle P-O-H; il nous semble plutôt que cette fréquence devrait être attribuée

à la déformation de l'angle P-O-H dans le plan, puisque dans  $\text{HSO}_4^-$  on trouve vers  $1050 \text{ cm}^{-1}$  une raie polarisée attribuable à ce mode.

A  $140 \text{ cm}^{-1}$  nous observons une raie qui peut être attribuable au pivotement d'un ion  $\text{HSO}_4^-$ , car nous observons cette raie, polarisée, à  $150 \text{ cm}^{-1}$  dans l'hydrogénosulfate d'ammonium, ce qui exclut un mode de torsion de la liaison OH. Cette fréquence est observée en infrarouge à  $149 \text{ cm}^{-1}$ .

Enfin, à  $3500 \text{ cm}^{-1}$  environ, nous observons la fréquence de vibration OH ; elle apparaît à  $3260 \text{ cm}^{-1}$  dans l'acide perchlorique et à  $2800 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{HPO}_4^{--}$ .

#### . Conclusion .

Cette étude spectroscopique appuyée sur l'étude radiocristallographique, nous a permis l'attribution complète des modes internes de l'ion  $\text{HSO}_4^-$ .

L'analogie étroite observée entre une série d'hydrogénosulfates que nous avons examiné et le sel de manganèse milite en faveur d'un ion hydrogénosulfate, plutôt que d'un solvate.

L'étude des modes externes pourra être complétée par une technique interférométrique qui est mise au point en ce moment au laboratoire.

### Chapitre III

#### Evolution des Caractères de l'ion $\text{HSO}_4^-$ en Fonction du Cation

L'étude des caractères de l'hydrogénosulfate de manganèse, nous a conduit à nous intéresser aux propriétés des autres hydrogénosulfates connus. Nous nous proposons dans ce chapitre, de rassembler les diverses informations bibliographiques concernant les autres hydrogénosulfates pour effectuer une comparaison, avec nos propres résultats et comme un seul exemple de sel de la série des métaux de transition nous paraissait insuffisant, nous avons isolé suivant des techniques analogues à celles décrites précédemment l'hydrogénosulfate de nickel inconnu (1969 g). Comme ces manipulations consistaient en une répétition nous avons renoncé à développer, dans le cadre de ce travail les études autres que spectroscopiques effectués sur le sel de nickel.

Il semblait logique de classer ces différents composés en fonction du cation associé au groupement  $\text{HSO}_4^-$ . Nous avons pensé que l'électronégativité qui, bien que ne faisant pas intervenir tous les facteurs correctifs envisageables, pouvait être considérée comme un critère valable de classement.

L'une des caractéristiques des hydrogénosulfates qui nous semble directement liée à l'influence du cation est la longueur de la liaison S-OH ; en effet plus le cation est électronégatif, plus l'atome de soufre central aura tendance à acquérir une polarité positive : ainsi la longueur de la liaison S-OH doit diminuer lors du passage aux cations de transition. Nous nous sommes donc intéressés à l'évolution de la position de la fréquence de vibration symétrique S-OH. Dans le tableau XII nous consignons les différentes valeurs de cette fréquence relevées pour quelques hydrogénosulfates caractéristiques. A titre de comparaison, nous mettons en regard les fréquences de vibrations symétriques :  $\nu_{\text{S-Cl}}$  ,  $\nu_{\text{S-F}}$  et  $\nu_{\text{S-O-S}}$  .

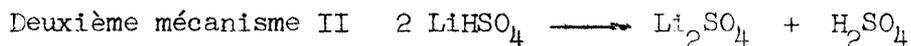
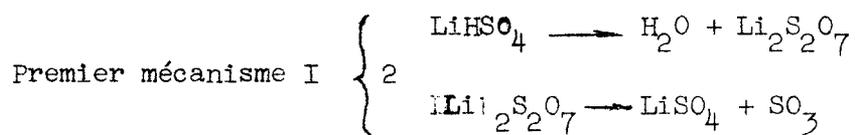
Nous observons une évolution dans le sens attendu, mais les différences relevées étant de l'ordre d'un effet de site possible nous ne pouvons confirmer avec certitude l'hypothèse avancée tant que toutes les structures de ces composés ne sont pas établies.

Un autre point de comparaison intéressant porte sur le mode et la température de décomposition de ces hydrogénosulfates. On remarque dans la littérature que la décomposition thermique des sels alcalins, sauf Li, permet d'isoler l'étape disulfate avant d'atteindre le sulfate (A). Avec l'élément Li déjà plus électronégatif que les autres alcalins, Lehmann (1967g) observe deux modes de décomposition simultanés, c'est-à-dire :

TABLEAU XII

	$H_2O^+$	K	$Na^+$	$Rb^+$	$Ba^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Ni^{2+}$	$NH_4^+$	$NO^+$
S-OH (I.R., Raman)	890 } (1964b) 905 }	850 } (1964b) 871 } (1962d)		870 (1964a)	900 (1971a)	900 (1971a)	885	883 (1964a)	878 (1971a)
S-F (I.R.) 1970c)	-	728	740	-		835	865	-	740 } (1969d), 765 }
S-Cl (I.R., Raman)	-	393 (1971 i)	411 (1971i)	-	-	370	398 (1967e)	381 (1971i)	390 (1971i)
S-O-S (I.R., Raman)	-	730 (1961a)	741 (1961a)	-	-	794 (1971d)	750 (1971d)	-	-





A partir de l'élément baryum, seul ce deuxième mécanisme rend compte de la décomposition thermique des hydrogénosulfates, puisque  $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$  (1969 b),  $\text{Mn}(\text{HSO}_4)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{HSO}_4)_2$ ,  $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$  (1971 b) donnent directement le sulfate correspondant par élévation de température avec départ d'acide sulfurique. Le tableau XIII rassemble les températures de début de décomposition.

TABLEAU XIII

K	Na	Li	Ba	Mn	Al	Ni
180	185	130	220	220	220	170
Mécanisme I		Mécanismes I + II			Mécanisme II	

Cependant un mode unique pour la thermolyse des hydrogénosulfates ne peut être exclu car les températures de début de décomposition des disulfates correspondants, consignées dans le tableau XIV :

TABLEAU XIV

Na	Li	Ba	Mn	Ni
460°C	300°C	170°C	220°C	215°C

font apparaître une nette diminution quand on passe du disulfate de

sodium à celui du nickel, à tel point qu'à partir de l'élément baryum, la décomposition de l'hydrogénosulfate et celle du disulfate se produisent simultanément ; ce phénomène peut facilement masquer la réaction II.1 et ne laisser apparaître finalement que la somme des deux réactions (II.1) et (II.2), somme qui revient globalement au départ d'acide sulfurique avec un résidu constitué par du di sulfate.

D'ailleurs, cette remarque est également valable pour les halogénosulfates, puisque si les chlorosulfates alcalins, notamment celui de sodium (1969a) se décomposent en donnant lieu à deux pertes successives, il n'en est plus de même pour les chlorosulfates de baryum, strontium, calcium (1971f.) et comme nous l'avons vu précédemment pour le chlorosulfate de manganèse.

Par contre le chlorosulfate de nickel (1969c), qui commence à se décomposer à une température anormalement basse pour un chlorosulfate de cation non complexe, (première perte débutant à 60°C), présente un mode de décomposition analogue à celui des alcalins. Ce résultat peut s'expliquer si l'on remarque que  $NiS_2O_7$  est stable jusque 220°C, Cce qui rend possible la décomposition en deux étapes.

Nous pouvons donc remarquer que si le disulfate est nettement plus stable que le chlorosulfate correspondant, la décomposition a lieu en plusieurs étapes.

Des résultats consignés dans ce chapitre sur les composés  $XSO_3$  ou  $X = Cl^-$ ,  $SO_4^{=}$ ,  $OH^-$  nous pouvons conclure à une évolution des propriétés de ces sels de cations de métaux de transition (Mn et Ni), par rapport à celles déjà bien étudiées des sels de métaux alcalins. D'ailleurs les résultats concernant le début de décomposition des fluorosulfates et que nous rappelons ici brièvement pour permettre

la comparaison (tableau XV) le confirment :

TABLEAU XV

Ba <sup>+</sup> (1970c)	Ca <sup>++</sup> (1970c)	Zn <sup>++</sup> (1967e)	Cu <sup>++</sup> (1967e)	NO <sup>+</sup> (1967e)
150°C	150°C	280°C	210°C	200°C



## Résumé et Conclusion

Dans le cadre d'une étude systématique des dérivés de l'anhydride sulfurique nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux hydrogénosulfates des métaux de transition afin de compléter les données déjà acquises pour les sels alcalins. Nous avons choisi les sels de nickel et de manganèse en insistant beaucoup sur ce dernier.

L'hydrogénosulfate de manganèse a été obtenu par des méthodes différentes : exploitation du diagramme ternaire  $MnSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$  à 95°7, hydrolyse ménagée du disulfate ou du chlorosulfate.

Ces derniers, inconnus eux aussi, ont dû être préalablement synthétisés et étudiés.

La stabilité thermique est du même ordre que celle des hydrogénosulfates alcalins, mais le mode de décomposition en diffère, puisque le thermogramme ne présente qu'une seule perte correspondant au départ d'une mole d'acide sulfurique par mole d'hydrogénosulfate et ne permet donc pas d'isoler l'étape intermédiaire disulfate.

La réactivité de ce composé à l'état solide est limitée comme d'ailleurs on peut le remarquer pour les hydrogénosulfates alcalins. Néanmoins nous avons pu mettre en évidence la mobilité de l'atome d'hydrogène en l'éliminant sous forme de chlorure d'hydrogène, par contre le caractère base de Lewis n'a pu être observé. L'absence de réaction avec l'anhydride sulfurique peut être due à sa très faible solubilité ou à un caractère basique atténué. Différents essais de réactions acide-base dans des solvants non aqueux confirment l'analogie avec les hydrogénosulfates alcalins.

L'hydrogénosulfate de manganèse cristallise dans le système monoclinique de groupe spatial  $P_2 1/c$  la maille élémentaire de paramètres  $a = 7,85 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,40 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,14 \text{ \AA}$  contient deux molécules par maille. De cette étude nous avons déduit que le groupe facteur est  $C_{2h}$ , le groupe de site imposé étant  $C_1$ .

Une étude par spectroscopie moléculaire menée en parallèle avec celle d'autres hydrogénosulfates, par polarisation sur monocristal ou à l'état fondu nous a permis d'apporter une attribution nouvelle pour les fréquences de vibrations de  $\text{HSO}_4^-$ .

Enfin, nous avons examiné le rôle joué par le cation dans le comportement de l'hydrogénosulfate, ce qui nous a permis d'en acquérir une connaissance plus générale et d'observer une évolution en fonction des caractéristiques du cation.

Ce travail soulève le problème de la structure du composé qui pourrait être considéré, soit comme un hydrogénosulfate, c'est-à-dire comme une espèce chimique contenant l'ion  $\text{HSO}_4^-$  soit comme un solvate par l'acide sulfurique. Nous avons pu apporter un certain nombre d'arguments

en faveur de la première hypothèse.

Il s'agit en particulier de la substitution nucléophile de  $\text{Cl}^-$  par  $\text{OH}^-$  lors de l'hydrolyse du chlorosulfate ou de la coupure par  $\text{H}_2\text{O}$  du pont S-O-S du disulfate. De même l'étude spectroscopique, par concordance des hypothèses émises avec les résultats obtenus, nous permet de conclure à la présence de l'ion  $\text{HSO}_4^-$  dans l'hydrogénosulfate de manganèse.

Par contre le mode de décomposition thermique et la réaction avec un chlorure militeraient plutôt en faveur d'un solvate. Néanmoins nous concluons à la forme hydrogénosulfate parce que les preuves en sa faveur nous paraissent déterminantes.

## Annexe concernant les Techniques Expérimentales

### 1°) - Méthodes analytiques . - .....

Nous rappelons brièvement les dosages les plus fréquemment  
employés :

- .  $\text{Cl}^-$  par précipitation du chlorure d'argent suivie par potentiométrie,
- .  $\text{S}^{\text{VI}}$  par gravimétrie de  $\text{BaSO}_4$ ,
- .  $\text{NH}_4^+$  par méthode Kjeldhal,
- . Mn oxydation par le bismuthate de sodium, dosage sous forme de  $\text{MnO}_4^-$  ou accessoirement par dosage gravimétrique du  $\text{S}^{\text{VI}}$  dans le sulfate de manganèse obtenu en fin de thermolyse,
- . Ni par gravimétrie du complexe diméthylglyoxime-nickel,
- .  $\text{Br}_2$  total : dosage potentiométrique après réduction préalable de  $\text{BrO}^-$  par  $\text{NH}_2 - \text{NH HSO}_4$  par précipitation du bromure d'argent,
- .  $\text{N}^{\text{III}}$  : dosage par  $\text{Ce}^{4+}$  en milieu sulfurique concentré.

2°) - Appareillages -

.....

a) Réactions solides-liquides ou liquides-liquides (fig.13) :

L'appareil est constitué d'une pastille de verre frité, soudée dans un réacteur vertical. Grâce au fond plat situé à 1,5 cm sous la pastille, l'agitation magnétique est possible.

Une pression d'azote sec empêche l'écoulement du liquide (B). L'arrêt du gaz vecteur permet une filtration aisée dans le ballon latéral. L'appareil peut être surmonté soit d'une vis hélicoïdale en Pyrex pour l'introduction progressive du solide (A), soit d'une burette graduée, thermostatée pour l'addition du liquide (A').

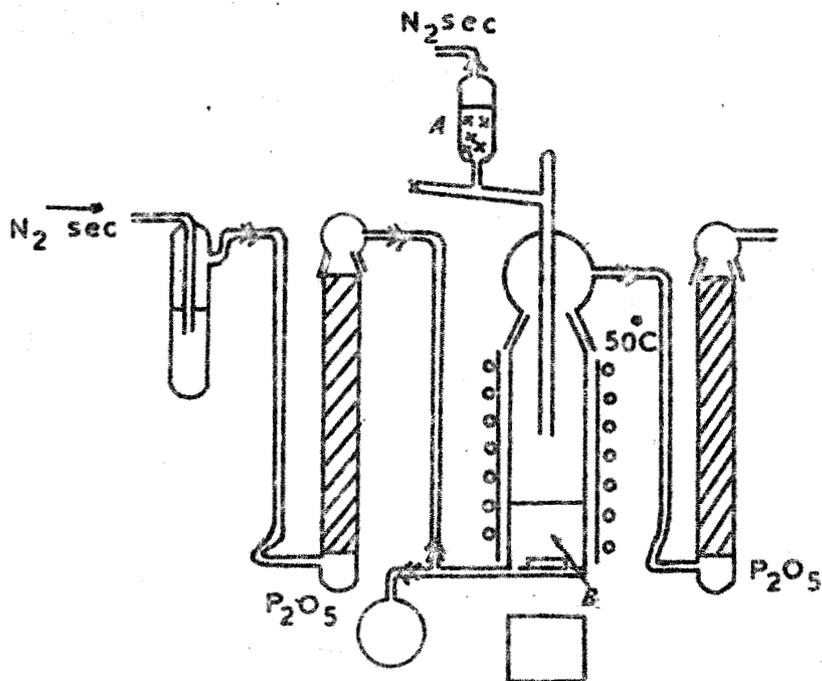


FIG 13

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

. Remarques .

- . Le solide peut être soit en A, soit en B, suivant les besoins de l'expérimentation.
- . Des colonnes d'anhydride phosphorique placées en série permettent de travailler à l'abri de l'humidité.

b) - Réactions solides-gaz ou solides-solides (fig.14) :

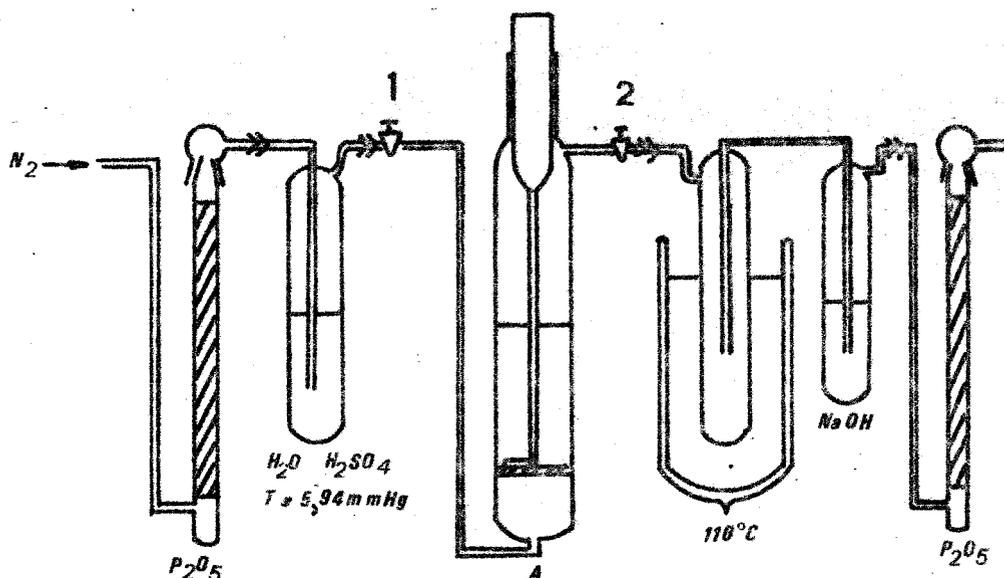


FIG 14

Ces réactions sont effectuées dans des réacteurs tubulaires verticaux (type tube Allhin). Le solide est déposé en lit fixe sur un verre fritté soudé à sa base. Des robinets (1 et 2) permettent d'isoler le réacteur dont le poids maximum ne doit jamais dépasser 200 g. En effet, l'avancement de telles réactions est suivi par pesées successives (perte ou gain de masse  $f(t)$ ). Lorsque ces réactions doivent être faites à des températures supérieures à  $25^\circ C$ , nous ajustons un four à double paroi régulé à l'aide d'un thermomètre à contact relié à un relai "vertex". Les gaz, s'il s'en dégage peuvent être recueillis soit dans un

récepteur contenant de la soude ce qui est le cas, par exemple, de HCl, Cl<sub>2</sub> etc... soit liquéfiés dans des pièges plongés dans un bain froid à température adéquate ou même dans l'azote liquide (le gaz vecteur étant alors l'hélium).

Cet appareillage a été principalement utilisé pour les réactions d'hydrolyse ménagée. La pression partielle d'équilibre est réglée en réalisant une solution d'acide sulfurique. Le temps de passage de la vapeur d'eau est de 1 heure chaque fois, le temps de purge avant pesée de 2 heures. Lorsque ces hydrolyses ont lieu à températures différentes de l'ambiante, nous pesons le réacteur lorsqu'il est revenu à température ambiante après la purge. Cet appareillage est également utilisable pour réaliser des réactions de substitution de cations,, comme par exemple la substitution NO<sup>+</sup> par Mn<sup>2+</sup> dans la réaction (I.2).

### c). *Bain thermostatique :*

Pour l'étude du ternaire à 95,7°C et la préparation des cristaux, le thermostat est constitué d'une cuve en verre Pyrex ou d'un grand vase Dewar, rempli d'environ 10 litres de glycol technique recouvert d'une couche de paraffine. Le chauffage est assuré à l'aide de résistances plongeantes. La température est régulée grâce à un thermomètre à contact de précision relié à un relai "Jumo-vertex". Une faible résistance est toutefois branchée en continu, ce qui permet de compenser les pertes. L'homogénéisation du milieu est assurée grâce à une forte agitation. L'homogénéisation dans le réacteur immergé dans ce bain, se fait par un agitateur en pyrex pénétrant dans le milieu réactionnel par l'intermédiaire d'un raccord " torion" qui assure l'étanchéité.

3). *Techniques* . -

a) *Etude thermique*

α) *Thermoaravimétrie* :

- Elle est effectuée avec une thermobalance ADAMEL à miroirs, complétée par un graphispot SEFRAM à double pistes avec enregistrement simultané de la température et de la variation de masse. Le programme de chauffe utilisé est le plus souvent de 150°C/H. Le débit du gaz de balayage est de l'ordre de 100 ml/mn.

β) *Analyse thermique différentielle* :

- Elle est réalisée avec un appareil LINSEIS. Le programme de chauffe utilisé est de 1°C/mn.

b) *Détermination de la masse volumique à 25° -  
Appareillage et méthode expérimentale* .

Le pycnomètre est un ballon à fond plat d'une capacité de 25 cc. Afin d'augmenter la précision, nous l'avons préalablement étalonné, avec l'eau bouillie, dont la densité à 25°C est parfaitement connue. Dans un deuxième temps, le pycnomètre est pesé avec l'échantillon pulvérulent seul, puis rempli de tétrachlorure très pur dont la masse volumique est auparavant déterminée par rapport à celle de l'eau.  $\text{CCl}_4$  (Carlo-Erba) est desséché sur  $\text{CaCl}_2$ . La teneur en eau que nous tolérons correspond à la limite de détection du réactif de Karl Fischer, ce qui correspond à quelques ppm. Les mesures sont effectuées dans une pièce thermostatée et lorsque les différents liquides sont en équilibre thermique, le pycnomètre est agité vivement jusqu'à ce que la totalité de la poudre soit mise en mouvement afin d'obtenir un mouillage du solide aussi parfait que possible.

Le remplissage du liquide est complété à l'aide d'une seringue afin de ne pas mouiller les parois du capillaire.

Alors si :

$M_1$  = masse du pycnomètre vide,

$M_2$  = masse du pycnomètre plein de  $\text{CCl}_4$ ,

$M_3$  = masse du pycnomètre contenant le solide en poudre,

$M_4$  = masse du pycnomètre contenant le solide en poudre +  $\text{CCl}_4$ ,

$M_5$  = masse du pycnomètre plein d'eau.

$$d = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_5} \quad \frac{m_1 - m_3}{(m_1 - m_2)(m_3 - m_4)}$$

c) *Techniques radiocristallographiques :*

a) *Méthode de Laüe :*

Un diagramme de Laüe révèle les symétries du cristal et permet de trouver tous les éléments difficilement accessibles par d'autres méthodes. Il permet en plus d'orienter le cristal pour ces autres techniques, l'axe de rotation étant de préférence l'axe de plus grande symétrie.

Nous avons utilisé la chambre plane Philips PW (1030/10). Dans notre cas, l'axe  $A_2$  ayant été repéré par la méthode de Weissenberg, nous nous servons du montage par transmission qui nécessite des temps de pause nettement plus courts que par réflexion. L'anticathode employée est celle de molybdène.

β) *Méthode de Braag :*

Cette méthode permet, par alignement des strates, un réglage très précis, après Laüe, du cristal selon un axe cristallographique.

Enfin, elle donne directement la valeur du paramètre suivant l'axe de rotation quand celui-ci est un axe du réseau réciproque.

L'appareillage est le même que dans la méthode de Weissenberg, il sera décrit dans le chapitre suivant. Notons toutefois qu'il n'y a aucune translation du chariot.

#### $\gamma$ ) Méthode de Weissenberg :

Elle est du type Stoe ( $R_c = 57,3$  mm)

Plusieurs modes d'utilisation sont possibles, dont :

- 1). - Montage à faisceau perpendiculaire.
- 2). - Montage en équi-inclinaison.

Le deuxième montage présente les avantages :

- . Absence de zone aveugle, excepté bien sûr l'axe de rotation,
- . Les rayons réfléchis sont près de la normale du film.
- . L'interprétation des strates est simplifiée car les abaques et la reconstitution du réseau sont les mêmes pour toutes les strates.
- . L'indexation est facile, bien que la projection du plan réciproque soit une projection déformée.

#### $\delta$ ) Diffraction de poudre :

Nous utilisons un goniomètre vertical PW 1050 /25 relié à une baie Philips PW/1352/10, avec anticathode de chrome ; le filtre est au vanadium. Comme nous ne disposons pas de filtre au titane, nous n'avons pas pu employer la technique des filtres de Ross.

. Réglage du gonio . -

Les réglages suivants sont effectués avant les mesures :

- . Alignement des centres de la fente réceptrice du porte-échantillon et de la fente de divergence dans le même plan perpendiculaire à l'axe du goniomètre.
- . Alignement de l'ensemble fente de divergence à cloison parallèle par rapport au porte-échantillon.
- . Positionnement du goniomètre par rapport à la gaine du tube.
- . Réglage de l'angle de prélèvement.
- . Ajustage de la position de l'ensemble fente de divergence.
- . Mise à zéro de l'ensemble fente réceptrice  $2 \theta = 00$ .
- . Mise à zéro du porte-échantillon.
- . Réglage de la fente de dispersion et de la sonde de contact.
- . Enfin vérification finale de l'alignement sur échantillon standard de poudre de silicium  $111 = 21,415^\circ$ .

. Limite d'enregistrement .

La limite nous est imposée par la largeur des fentes de dispersion et antidisersion dont nous disposons (1 et 4 mm), ce qui nous impose respectivement un angle  $2 \theta$  minimum (en degrés) de 18,4 ou de 78 .

Les vitesses d'exploration sont de 1/8, 1/4, 1/2, 1 et 2 degrés ( $2 \theta$  par minute). Elles nous imposent une constante de temps égale à :

$$\frac{2}{\text{vitesse d'exploration en degrés } (2 \theta / \text{mn})}$$

Pour ces travaux, nous avons utilisé le compteur proportionnel et de plus, fait la discrimination d'amplitude.

. *Echantillonnage* .

La préparation de l'échantillon en technique diffractométrique est plus délicate que dans la méthode Debye-Scherrer. Le produit est placé dans un évidement rectangulaire (12 x 20 mm<sup>2</sup>), d'une feuille d'aluminium qui adhère à une plaquette de verre à l'aide de graisse "Voltalef". La poudre est tassée dans la cuvette de manière à affleurer au niveau de la plaque d'aluminium. Si l'échantillon n'est pas très hygroscopique, la face exposée au faisceau reste libre ; sinon la poudre est protégée par un film mince et étanche de "Kapton" . Toutefois, il est souvent préférable de fixer d'abord le film de "Kapton" sur la plaquette, de retourner celle-ci sur une surface bien lisse et de remplir la cuvette ainsi formée, puis de tasser la poudre. Cette technique permet d'éviter les risques d'orientation systématique des cristallites. La plaque de verre est ensuite collée par de la graisse.

Ces opérations sont évidemment effectuées en boîte sèche lorsque les produits sont hygroscopiques. Le tamisage de nos produits, recommandé en diffractométrie, n'a pu être effectué, puisque nous ne disposons pas de tamis en platine.

d). *Spectroscopie* .

*α*) *Absorption infrarouge* :

L'appareil utilisé est un spectromètre Perkin-Elmer 457.

La technique a été utilisée sur des poudres broyées et mises en suspension dans un liquide inerte dont les raies sont parfaitement connues. En général, nous employons le nujol ou le fluorolub. Le solide, en suspension dans un de ces liquides, est placé entre deux fenêtres en AgCl

ou KBr pour des études allant de  $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$  à environ  $450\ \text{cm}^{-1}$  et entre des faces en polyéthylène pour des zones allant de  $450\ \text{cm}^{-1}$  à  $250\ \text{cm}^{-1}$ .

Pour les fréquences inférieures à  $500\ \text{cm}^{-1}$ , nous disposons d'un spectromètre par transformée de Fourier (Fourierspec 2000 Coderg). La théorie est développée dans (1971 ). Il nous permet d'une part de confirmer et d'améliorer par sa bonne résolution ( $1\ \text{cm}^{-1}$ ) les résultats obtenus sur le P.E. 457, et d'autre part, d'atteindre des fréquences inférieures à  $250\ \text{cm}^{-1}$ .

### *β) Diffusion Raman :*

L'appareil utilisé est un spectromètre photoélectrique Coderg du type PH.1, équipé d'un monochromateur double à réseau couplé de  $1\ 800$  traits/mm. La source excitatrice utilisée est soit un laser He-Ne OIP émettant la raie rouge  $6328\ \text{Å}$  (puissance au niveau de l'échantillon =  $60\ \text{mW}$ ), soit un laser à Krypton émettant la raie  $6471\ \text{Å}$  (puissance  $300\ \text{mW}$ ).

Les échantillons sont introduits dans des tubes de verre pyrex scellés de  $6\ \text{mm}$  de diamètre et sont placés dans une platine Coderg P.2. Pour les études à haute température, nous utilisons une platine Coderg pour liquide "PO" sur laquelle un four a été adapté.

## Bibliographie

- 1921 a Kendall, Davidson . J.Chem.Soc., 1921, p.979.
- 1929 a Jones, Price, Webb. J.Chem.Soc., 1929, p.312.
- 1938 a Baumgarten, Thilo. Chem.Ber. 71 (12), 1938, p.2596.
- 1940 a Fioretti, Croatto. Gazz. Acad. Ital. 70, 1940, p.850.
- 1946 a Halford. J.Chem.Phys. 14, 1946, p.8.
- 1947 a Lautié. Bull.Soc.Chim. 1947, p.508.
- 1947 b Hecht. Z.Anorg.Chem. 254, 1947, p.51.
- 1950 a Herzberg. I.R. and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Vand Nostrand. 1950.
- 1952 a Taylor. J.Chem.Soc. 1952, p.2370.
- 1952 b Miller, Wilkins. Anal.Chem. 24, 1952, p.1253.
- 1955 a Wilson, Decius, Cross. Molecular vibrations. Mac Crow-Hill - New-York. 1955.
- 1955 b Nakamoto, Margoshes, Rundle. J.Am.Chem.Soc., 77, 1955, p.6480.
- 1957 a Siebert. Z. anorg.Chem. 15, 1957, p.289.

- 1958 a Bourre, Maladière. C.R.Acad.Sci.Paris, 246, 1958, p.1063.
- 1958 b Pepinsky, Vedam, Hoschino, Okaya. Phys.Rev. 111(6), 1958), p.1508.
- 1959 a Herschbach. J.Chem.Phys. 31, 1959, p.91.
- 1960 a Sanderson, Reynolds. Chemical periodicity. Reinhold physical and inorganic chemistry textbook series - 1960.
- 1960 b Miller, Carlson, Bentley, Jones. Spectrochim. Acta, 16, 1960, p.135.
- 1961 a Simon, Wagner. Z. anorg. Chem. 311, 1961, p.102.
- 1961 b Robinson. Can.J.Chem. 39, 1961, p.247.
- 1962 a Kohltoff, Reddy. Inorg.Chem. 1, 1962, p. 89 .
- 1962 b Larson. Thèse Université Kansas. Dissert. Abst. U.S.A. 22, 1962, p.3846.
- 1962 c Gillespie, Robinson. Can.J.Chem. 40, 1962, p.644.
- 1962 d Walrafen, Irish, Young. J.Chem.Phys. 37 (3), 1962, p.662.
- 1964 a Bazuhlin, Mysasnikova, Rakov. Soviet. Phys. Solid. st. 5, 1964, p.1299;
- 1964 b Savoie, Giguère. J.Chem.Phys. 41 (9), 1964, p.2698.
- 1964 c Chapman, Thirlwell. Spectrochim. Acta. 20, 1964, p.937.
- 1965 a International tables of X-Ray. Vol.1, Kynoch.Press. Birmingham. 1965.
- 1966 a Vandorpe. Thèse, Lille 1966.
- 1967 a Arnold, Lehmann. Z. anorg.Chem. 354, 1967, p.56.
- 1967 b De Jaeger. Thèse, Lille 1967.
- 1967 c Cot. Rev.Chim.Miné. 4(1), 1967, p.27.
- 1967 d Edwards, Stiff, Woolf. Inorg.Nucl.Chem.Lett.3, 1967, p.427.
- 1967 e Goubeau, Milne. Can.J.Chem. 45, 1967, p.2321.
- 1968 a Ciruna, Robinson. Can.J.Chem. 46, 1968, p.1715.
- 1968 b Puskaric, Heubel. C.R.Acad.Sci. Paris, 267, 1968, p.965.
- 1969 a Puskaric. Thèse, Lille 1969.
- 1969 b Wartel. Thèse, Lille 1969.

- 1969 c Palavit. D.E.A. Lille, 1969.
- 1969 d Vast. Thèse, Lille 1969.
- 1970 a Auger. Thèse, Lille 1970.
- 1970 b Noël. Thèse, Lille 1970.
- 1970 c Bernard. Thèse, Lille 1970.
- 1971 a Legrand. Thèse, Lille 1971.
- 1971 b Drache. Thèse, Lille 1971.
- 1971 c Dhamelincourt, Palavit, Noël.  
Bull.Soc.Chim. 8, 1971, p.2849.
- 1971 d Palavit, Noël. Rev.Chim.Miné. 8(1), 1971, p.1.
- 1971 e Heubel, Drache, Vandorpe. Communication personnelle.
- 1971 f Mairesse. Communication personnelle.
- 1971 g Huvenne. D.E.A. Lille, 1971.
- 1971 i Auger, Legrand, Puskaric, Wallart, Noël.  
Spectrochim.Acta. 27(A), 1971, p.1351.

. - Ouvrages Généraux . -

- A. Pascal. Nouveau Traité de Chimie Minérale.
- B. Buerger. X-Ray Crystallography. John-Wiley et Sons.
- C. Nakamoto. Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds.  
Wiley London, 1963.
- D. Charlot. Réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus.  
Gauthier-Villars.

