

N° d'ordre 291

50376  
1972  
21

50376  
1972  
21

# THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR TROISIÈME CYCLE  
(CHIMIE STRUCTURALE)

par

*Jean-Claude FISCHER*

RÉACTIONS DE L'ACIDE  $\text{HSO}_3\text{Cl}$   
SUR LES HYDROGÉNOPHOSPHATES ALCALINS  
ÉCHELLE D'ACIDITÉ DANS LE NITROMÉTHANE



THÈSE SOUTENUE LE 18 JANVIER 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. HEUBEL	PRÉSIDENT
J.-P. BEAUFILS	} EXAMINATEURS
M. WARTEL	
G. NOWOGROCKI	INVITÉ

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, 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. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Zoologie
M. SCHILTZ René	Physique

### PROFESSEURS SANS CHAIRE

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

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

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

M. BRUVELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CAREZ Christian	Analyse Numérique
M. CHOQUET Marcel	Biologie Appliquée
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Instrumentation Physique
M. ESAIG Bertrand	Physique
Mme EVARARD Micheline	Chimie
M. FAIDHEREBE Jacques	Psychophysiologie
M. FONTAINE Jacques	Génie Electronique
M. FROELICH Daniel	Chimie
M. GAMBELIN André	Géographie
M. GOBILOT René	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GUDMANN 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. LABACHE-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

A M e s P a r e n t s ,

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

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon Maître mes sentiments de profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour l'intérêt soutenu avec lequel il a bien voulu suivre ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Wartel pour le soutien constant et les multiples encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de mon travail. Sa compétence et ses précieux enseignements ont contribué à me faire partager son goût profond pour la recherche.

Monsieur le Professeur Beauvils et Monsieur Nowogrocki, Maître de Conférences m'ont fait l'honneur de s'intéresser à ce mémoire, je les en remercie respectueusement.

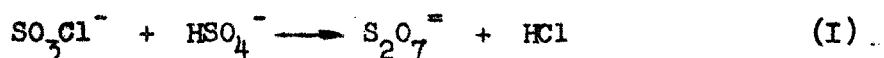
Je tiens également à remercier ici tous mes camarades du Laboratoire, Chercheurs et Techniciens et en particulier Yves Auger pour les sentiments de loyale amitié qu'ils m'ont constamment manifestés.

Je n'aurais garde d'oublier Mademoiselle Lhoyez qui m'a permis de mettre en forme ce mémoire.



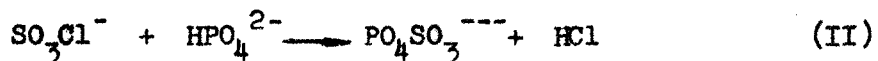
## Introduction

Plusieurs travaux effectués au laboratoire (1), (2), ont montré que l'acide chlorosulfurique ou les chlorosulfates (3) réagissaient sur les hydrogénosulfates suivant une réaction de condensation :



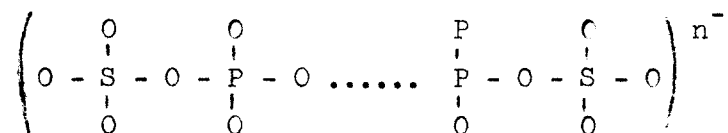
Cette réaction transposée aux hydrogénophosphates nous laissait entrevoir la possibilité d'obtenir des hétéropolyanions du type  $\text{PO}_4\text{SO}_3^{3-}$ .

Ainsi, on pouvait imaginer par exemple :

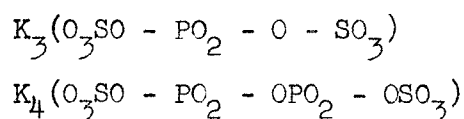


De tels composés ont été signalés, à notre connaissance, dès avant 1900 par Jacquelin (4), Prinvault (5) et Freidheim (6), qui les ont obtenus en dissolvant un sulfate dans une solution chaude d'acide orthophosphorique. En 1942, Marg, Poni et Cernatescu (7) pensent avoir préparé les sels  $\text{Na}_2\text{K PSO}_7$  et  $\text{Na}_3\text{PSO}_7$  en fondant le mélange

$\text{NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$ . Ils en indiquent quelques propriétés. Ces résultats sont mis en doute par Audrieth, Mills et Netherton (8). Plus récemment, en 1966, Thilo (9) a préparé des composés à longue chaîne du type :



Par ailleurs, Lampe (10) et (11) en 1968 obtient :



par fusion de mélanges de métaphosphates et de disulfates, suivie d'une trempe. Ce sont à notre connaissance les seuls travaux sur ce sujet.

Si le principe de la réaction (II) est simple, le résultat varie avec les conditions expérimentales, plus particulièrement suivant le choix du solvant. Après avoir opéré, sans succès, avec des milieux fondus, nous avons utilisé successivement  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_2$  et enfin le nitrométhane comme solvant. Ce dernier permet d'éliminer une réaction secondaire gênante. Le chapitre I de la première partie résume les résultats de ces essais.

Dans le chapitre II nous étudions le solide, obtenu dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , qui répond à la formule brute  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{SO}_3$ . La caractérisation comme composé défini s'avère difficile à cause probablement des analogies nombreuses entre  $\text{P}^{\text{V}}$  et  $\text{S}^{\text{VI}}$ . Nous y avons rassemblé les différents arguments en faveur d'une espèce chimique nouvelle.

La deuxième partie explique les raisons du choix du nitrométhane qui permet d'éliminer la réaction parasite gênante de  $\text{HCl}$ . L'utilisation de la fonction d'acidité de Hammett, corroborée par des

mesures potentiométriques nous a permis d'établir une échelle d'acidité dans le nitrométhane qui montre que HCl y devient un acide bien plus faible que  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  ou  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Nous avons pu en tirer, de plus, une préparation simple des chlorosulfates de pyridinium et de tétraéthylammonium.

Première Partie

ETUDE DE LA REACTION DE CONDENSATION



—ooOoo—

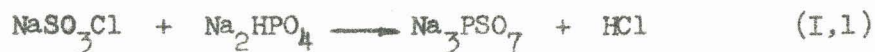
Cette première partie est essentiellement une étude chimique de la réaction de condensation que nous essayons d'isoler dans le premier chapitre, le deuxième étant consacré à l'étude du produit de réaction dans le nitrométhane.

## CHAPITRE I

Nous avons tout d'abord tenté de préparer le sel neutre  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{SO}_3$  qui, par analogie avec les diphosphates et disulfates, doit être le sulfatophosphate de la série  $\text{PO}_4\text{SO}_3^{3-}$  le plus stable.

### I. ( - REACTION $\text{NaSO}_3\text{Cl} + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ SANS SOLVANT . -

Si le composé  $\text{Na}_3\text{PSO}_7$  est stable et susceptible d'exister à la température de réaction du chlorosulfate avec le monohydrogénophosphate de sodium, nous devons avoir :



Un mélange stoechiométrique intime des deux solides est réalisé en boîte sèche et la réaction est étudiée à l'aide d'une thermobalance. Le thermogramme obtenu avec un programme de chauffe de  $150^\circ/\text{h}$  est donné par la figure 1.

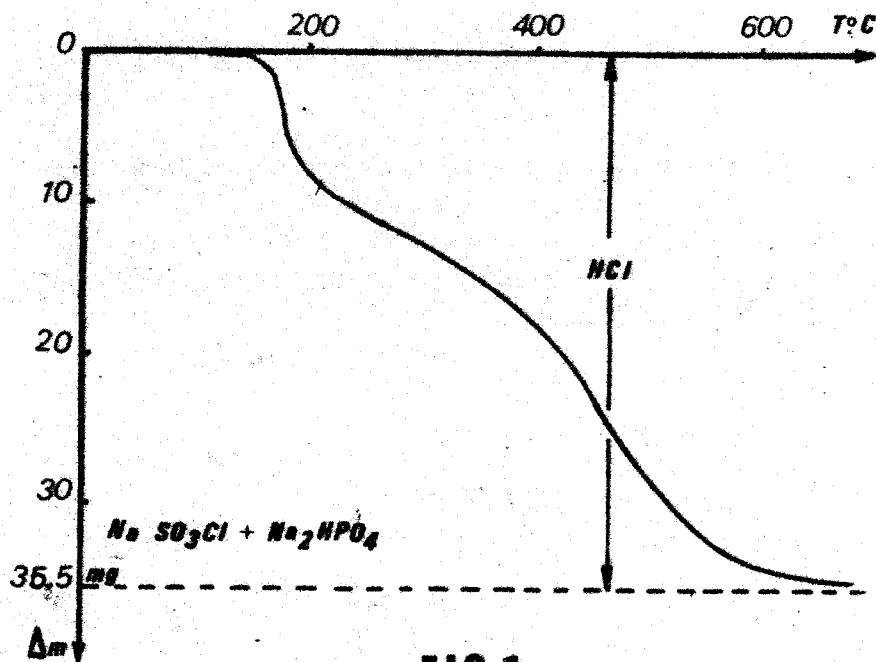
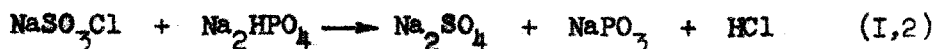


FIG 1

La perte de poids commence à 150°C pour se terminer vers 600°C et correspond sensiblement à 36,5 mg par millimole du mélange  $\text{NaSO}_3\text{Cl} + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ , c'est-à-dire à une millimole de HCl. L'absence de chlore dans le résidu confirme une telle perte, en accord avec la réaction (I,1).

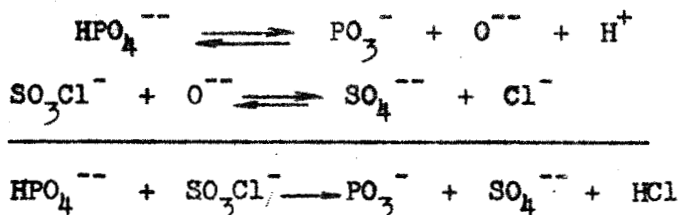
(Les méthodes analytiques sont données en annexe). Cependant, le spectre de diffraction X du résidu indique uniquement la présence de sulfate et de métaphosphate de sodium, résultat confirmé par l'analyse.

La réaction globale s'écrit donc en fait :

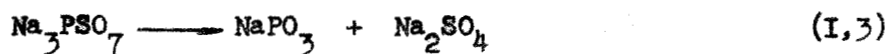


Cette réaction en milieu fondu peut être considérée soit comme une substitution nucléophile ; en accord avec les propriétés acides

de  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  :



soit comme une décomposition du composé  $\text{Na}_3\text{PSO}_7$  formé intermédiairement :



Le même mélange étudié par analyse thermique différentielle n'a pas donné de résultats reproductibles.

L'hypothèse de la formation d'un composé intermédiaire  $\text{Na}_3\text{PSO}_7$ , détruit par élévation de température selon (I,3), nous a conduit à effectuer la réaction à température plus basse dans l'appareil représenté figure 2.

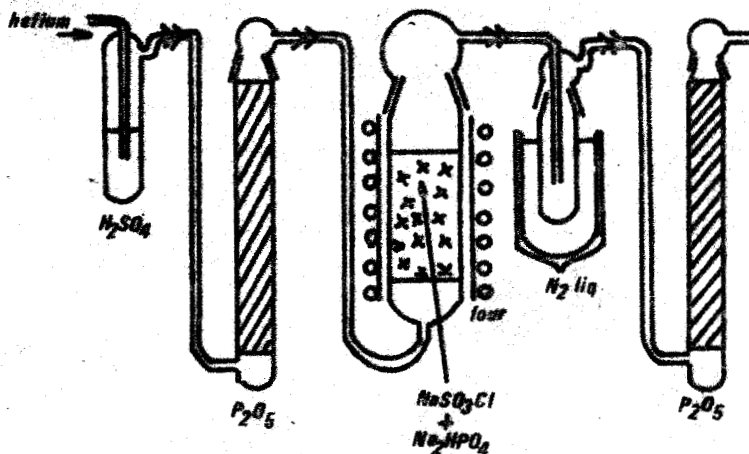
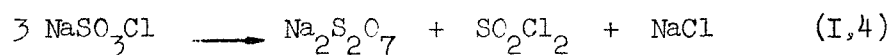


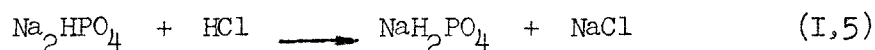
FIG 2

Les solides sont déposés dans un réacteur vertical à pastille frittée, traversé par un courant d'azote sec. Le mélange est chauffé par un four coaxial à 180°C, c'est-à-dire à la température de début de réaction en régime dynamique. Des pesées successives permettent de suivre l'évolution de la réaction. La perte, rapide au début, se ralentit progressivement pour tendre vers une limite correspondant environ aux 3/4 de celle observée par thermogravimétrie.

Le spectre de diffraction X très complexe révèle en particulier la présence de chlorure de sodium, chlorure que nous pensions tout d'abord devoir attribuer à la décomposition partielle de  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  suivant :



Mais, la quantité de soufre final étant identique à celle de départ, le chlorure de sodium ne peut provenir que d'une réaction parasite de HCl formé, sur le phosphate de départ suivant :



réaction qui est possible d'après Norbert (12).

Le produit obtenu à 180°C est donc un mélange complexe contenant, outre du chlorure de sodium, des produits de réaction non définis et une partie des réactifs initiaux qui n'ont pas réagi en raison de l'hétérogénéité et de la température trop faible du réacteur. Cette voie d'accès trop difficile nous a conduit à travailler en phase liquide dans  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  qui jouera alors à la fois le rôle de réactif et de solvant.

## II. - REACTION DE $\text{HSO}_3\text{Cl}$ SUR LES HYDROGENOPHOSPHATES ALCALINS . -

.....  
La réaction de l'acide chlorosulfurique en excès sur les hydrogénéphosphates alcalins est réalisée dans l'appareil représenté sur la



Figure 3.

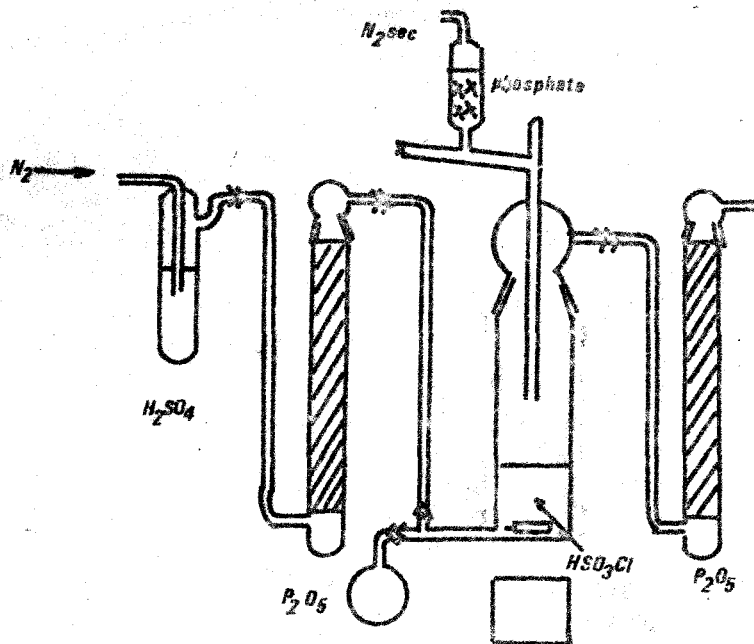


FIG 3

L'acide est maintenu dans le réacteur grâce à une pression d'azote sec. Le réacteur est surmonté d'une vis sans fin qui permet d'ajouter lentement le phosphate. Ce solide est maintenu dans une atmosphère d'azote sec, afin d'éviter une action parasite des gaz produits lors de la réaction.

Lors de l'addition du phosphate qui se dissout rapidement au début, nous observons une réaction brutale et exothermique. Un dégagement de chlorure d'hydrogène peut être caractérisé par spectroscopie infrarouge. Le solide reprécipité, à la longue, étant assez pâteux, la filtration est difficile. Pour éliminer l'excès d'acide  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ,

nous l'avons lavé plusieurs fois avec l'anhydride sulfureux liquide. Les dernières traces de  $\text{SO}_2$  sont éliminées sous courant d'azote sec à température ambiante.

Les spectres de diffraction X des solides obtenus, après réaction de l'acide chlorosulfurique avec les phosphates  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  sont semblables à ceux des chlorosulfates correspondants. Les dosages indiquent qu'on est bien en présence de quantités importantes de chlorosulfates. Ainsi par exemple pour la réaction  $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{K}_2\text{HPO}_4$  on a :

Masse analysée	$\text{Cl}^- \times 10^3$	$\text{S} \times 10^3$	$\text{H}^+ \times 10^3$
1,000 g	5,70	6,32	12,71

Le phosphore étant en petite quantité, il n'a pas été possible d'effectuer un dosage valable par les méthodes employées.

Il est possible cependant de faire un bilan (malgré un défaut d'acidité de 4 %) en imaginant que le produit obtenu est formé, principalement, de  $\text{KSO}_3\text{Cl}$  (vérifié par son spectre de diffraction X) et d'un composé hypothétique du type :  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{SO}_3$  justifié par l'élimination de  $\text{HCl}$ .

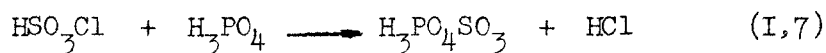
$$\begin{array}{rcl}
 5,70 \cdot 10^{-3} \text{ KSO}_3\text{Cl} & = & 0,881 \text{ g} \\
 0,62 \cdot 10^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4\text{SO}_3 & = & 0,110 \text{ g} \\
 & & \hline
 & & 0,991 \text{ g}
 \end{array}$$

Dans ce cas on a deux types de réactions :

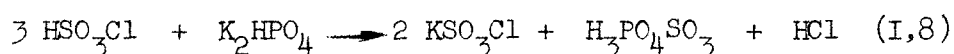
. Une réaction acide-base, c'est-à-dire : passage de l'acide chlorosulfurique à son sel, le chlorosulfate.



. Une réaction de condensation qui explique la présence de HCl, analogue à la formation d'hydrogénodisulfate à partir de l'hydrogénosulfate:



La somme (I,6) + (I,7) s'écrit :



Le rapport moléculaire  $\frac{\text{KSO}_3\text{Cl}}{\text{H}_3\text{PO}_4\text{SO}_3} > 3$  s'explique en admettant que  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{SO}_3$  est nettement plus soluble que le chlorosulfate dans  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ .

Une caractérisation plus nette de l'hétéropolyanion n'est pas possible ici en raison des faibles quantités de produits obtenu en présence d'un excès de chlorosulfate.

Pour rendre la réaction moins brutale et moins exothermique, nous avons alors été amenés à travailler en solution dans divers solvants, ce qui nous permettait en même temps de varier les proportions de réactifs.

### III. - ETUDE DE LA REACTION DE L'ACIDE $\text{HSO}_3\text{Cl}$ SUR LES HYDROGENOPHOSPHATES

#### 1. ALCALINS DANS DIVERS SOLVANTS . -

##### a) $\text{SO}_2$ - $\text{HSO}_3\text{Cl}$ en excès

Comme il n'existe pas, à notre connaissance, de solvant des phosphates inerte vis-à-vis de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , nous avons choisi le dioxyde de soufre (peu réactif) dans lequel l'acide chlorosulfurique est très soluble. Ce liquide servira de diluant pour  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et de support pour les phosphates. De plus son volant thermique modèrera la réaction.

Nous utilisons le même montage que précédemment. Le réacteur contenant la solution de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , refroidi par une jaquette thermostatée à  $-20^\circ\text{C}$  est suivi d'un piège refroidi à  $-120^\circ\text{C}$ .

Nous avons envisagé d'abord des rapports moléculaires  $\frac{\text{HSO}_3\text{Cl}}{\text{M}_2\text{HPO}_4}$  ou  $\frac{\text{HSO}_3\text{Cl}}{\text{M H}_2\text{PO}_4} \geq 3$ .

Le solide est ajouté lentement. Là encore nous observons un dégagement de gaz après chaque addition. Le phosphate ne semble pas se dissoudre, mais change rapidement d'aspect. Lorsque l'addition est terminée, on poursuit l'agitation pendant quelques heures, puis on filtre et lave plusieurs fois avec l'anhydride sulfureux.

Dans le cas limite  $\frac{\text{HSO}_3\text{Cl}}{\text{M}_2\text{HPO}_4} = 3$ , nous avons fait l'opération inverse en ajoutant au phosphate la solution de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ . L'appareil de la figure 4 correspond à cette manipulation. Dans tous les cas la réaction est plus modérée que sans solvant.

L'étude, par spectroscopie infrarouge de la phase volatile montre la présence de chlorure d'hydrogène et de  $\text{SO}_2$  entraîné.

Le diagramme de diffraction X et l'analyse du résidu montrent qu'il est constitué essentiellement de chlorosulfate. On ne voit plus le phosphate initial, ce qui est un argument en faveur d'une réaction complète.

Les composés solides obtenus avec les sels d'ammonium, contrairement à ceux obtenus avec les sels de potassium ou de sodium, sont pâteux et le lavage est difficile, ce qui s'interprète en admettant la présence d'un peu de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  résiduel.

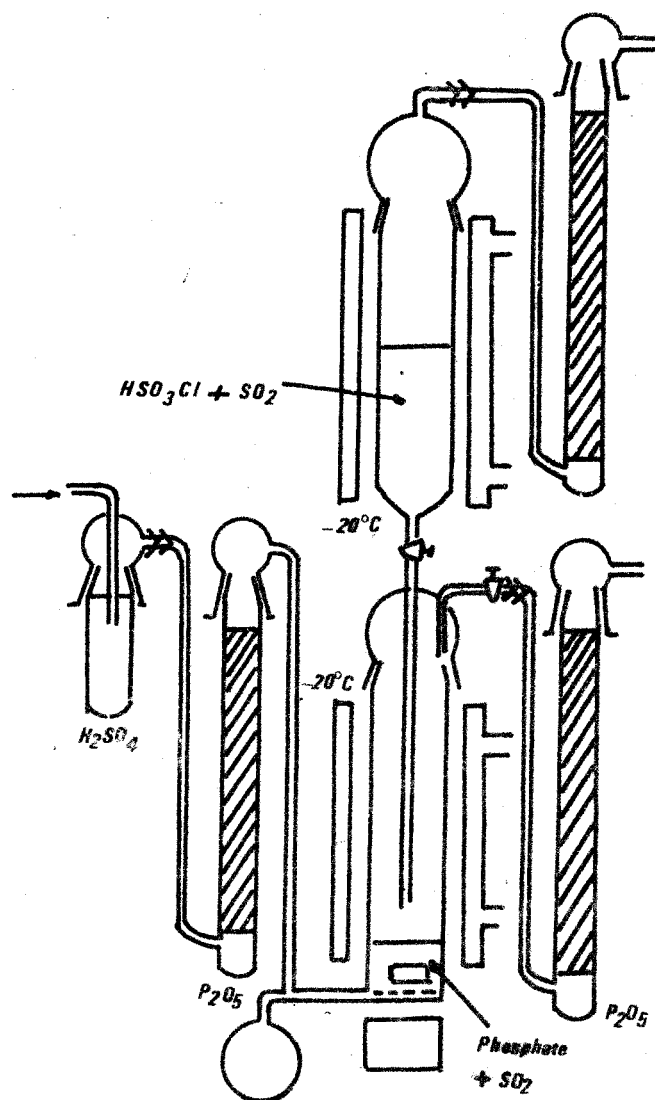


FIG 4

Le tableau I donne l'analyse des éléments  $M^+$ ,  $S^{VI}$ ,  $Cl^-$  et  $P^V$  rapportée chaque fois à 1 g de solide en proposant une interprétation de répartition de ces éléments. Dans les cas où le dosage du phosphore n'a pas pu être effectué de façon valable, il a été évalué d'après l'excès de soufre par rapport à  $SO_3Cl^-$  et en admettant que le produit



Tableau I

Masse de référence	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + X \text{HSO}_3\text{Cl} \quad X > 3$							
	$\text{M}^+ \times 10^3 \text{M}$	$\text{S}^{\text{VI}} \times 10^3 \text{M}$	$\text{Cl}^- \times 10^3 \text{M}$	$\text{P}^{\text{V}} \times 10^3 \text{M}$	$\text{MSO}_3\text{Cl} \times 10^3 \text{M}$	$\text{H}_3\text{PO}_4\text{SO}_3 \times 10^3 \text{M}$	$\text{HSO}_3\text{Cl} \times 10^3 \text{M}$	Bilan (g)
1,000	6,08	7,24	6,40	-	6,08	0,84	0,32	0,998
	$\text{K}_2\text{HPO}_4 + X \text{HSO}_3\text{Cl} \quad X > 3$							
1,000	5,45	6,34	5,39	-	5,39	0,95	0	1,002
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + X \text{HSO}_3\text{Cl} \quad X > 3$							
1,000	5,26	6,92	5,54	1,35	5,26	1,38	0,28	0,980
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 3 \text{HSO}_3\text{Cl}$							
1,000	6,21	7,14	6,26	-	6,23	0,91	0	0,994
1,000	6,05	7,05	5,98	-	6,01	1,04	0	0,989
1,000	5,55	6,96	5,55	1,40	5,55	1,40	0	0,995

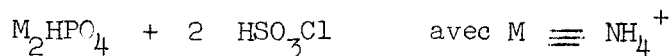
BUS  
SOP  
LIEGE

de condensation contient 1 S pour 1 P.

D'après ces résultats il n'y a pas de rapport stoechiométrique simple entre le dérivé mixte et le chlorosulfate qui est dans tous les cas largement prépondérant. On peut y voir un signe de la complexité de la réaction et probablement d'une solubilité plus marquée de  $H_3PO_4SO_3$ . Ceci semble confirmé par le fait que l'évaporation du filtrat laisse un résidu solide pâteux qui contient  $P^V$ ,  $S^{VI}$  et un peu de  $Cl^-$ . D'après ce qui précède, on peut dégager au moins deux réactions concurrentes, l'une acide-base déplaçant un acide plus faible que  $HSO_3Cl$ , l'autre étant une condensation conduisant au dérivé mixte avec élimination de HCl.

Pour tenter de minimiser la réaction acide-base nous avons diminué la proportion de  $HSO_3Cl$ .

Dans un premier temps nous avons examiné la réaction :



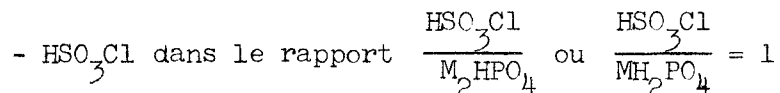
On observe toujours un dégagement de HCl et le cliché X du solide laisse apparaître du chlorosulfate mais aussi et pour la première fois du chlorure.

Un exemple de dosage, rapporté à 1 g est reporté ci-dessous ; nous avons renoncé à effectuer une répartition quantitative des éléments qui devient ici très aléatoire.

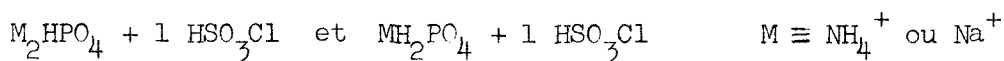
Masse de référence	$M^+ \times 10^3 M$	$S^{VI} \times 10^3 M$	$Cl^- \times 10^3 M$	$P^V \times 10^3 M$
1,000 g	6,64	6,08	3,86	3,19

Par rapport aux cas précédents  $S^{VI}$  et  $Cl^-$  diminuent,  $P^V$  et  $M^+$  augmentent. Il semble qu'on puisse en déduire une diminution de la

teneur relative en chlorosulfate (d'autant plus qu'une partie de  $\text{Cl}^-$  doit être attribuée au chlorure) et une augmentation de la teneur en composé mixte qui doit se retrouver ici sous forme de sel moins soluble que l'acide.



Faisant suite à ces essais nous avons encore diminué la proportion relative d'acide chlorosulfurique en étudiant les réactions :



Comme précédemment, on caractérise encore dans la phase volatile  $\text{HCl}$ . Le solide obtenu est généralement pâteux ce qui rend difficile l'agitation et le lavage.

Le cliché X est complexe. On y repère cependant le chlorure et le chlorosulfate. Le chlorure apparaît mieux, que dans le cas précédent. Les dosages sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Masse de référence	$\text{M}^+ \times 10^3 \text{M}$	$\text{S}^{\text{VI}} \times 10^3 \text{M}$	$\text{Cl}^- \times 10^3 \text{M}$	$\text{P}^{\text{V}} \times 10^3 \text{M}$
1) 1,000 g	8,14	3,33	3,23	3,98
2) 1,000 g	8,80	3,91	2,85	4,36
3) 1,000 g	6,07	4,62	2,86	4,50

1)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{HSO}_3\text{Cl}$  ; 2)  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{HSO}_3\text{Cl}$  ; 3)  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{HSO}_3\text{Cl}$

Par rapport au cas précédent  $\text{M}_2\text{HPO}_4 + 2 \text{HSO}_3\text{Cl}$ , on voit que  $\text{S}^{\text{VI}}$  et  $\text{Cl}^-$  diminuent encore, alors que  $\text{P}^{\text{V}}$  et  $\text{M}^+$  (sauf dans le cas 3),



augmentent. D'autre part  $P^V$  devient supérieur à  $S^{VI}$  ce qui laisse supposer qu'une partie du phosphate n'a pas donné lieu à la réaction de condensation.

*- . Interprétation et discussion . -*  
.....

On peut dégager de ces résultats complexes les remarques suivantes :

- Tant que le rapport moléculaire  $\frac{HSCl}{PO_4}$  dépasse la valeur 1 et cela est absolument net s'il dépasse 2, le chlorosulfate constitue presque exclusivement la phase solide recueillie.

Lorsque ce rapport est égal à 2 et surtout à 1, la teneur en phosphore augmente, celle de chlorosulfate diminue et il apparaît du chlorure.

Pour clarifier au mieux la question, nous sommes partis d'une hypothèse de travail, en vue de faire coïncider ses conséquences avec la réalité expérimentale. Cette hypothèse est la suivante :

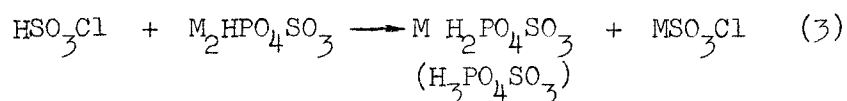
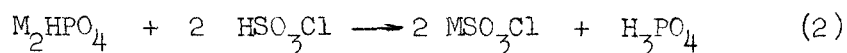
. Il peut se former dans le milieu un acide ou un sel de l'hétéropoly-anion  $PO_4SO_3$ . La première acidité au moins est une acidité forte qui se situe, dans le solvant  $SO_2$  un peu en-dessous de celle de HCl (HCl est relativement fort dans  $SO_2$  (13)), elle-même légèrement inférieure à celle de  $HSCl$ . De plus, l'acide phosphorique et à plus forte raison le dihydrogénophosphate et le monohydrogénophosphate sont, dans le même solvant des acides faibles, ce qui correspond qualitativement au schéma suivant:

Dans tous les cas on a une réaction de condensation de type :

$$M_2HPO_4 + HSO_3Cl \rightarrow M_2HPO_4SO_3 + HCl \quad (1)$$

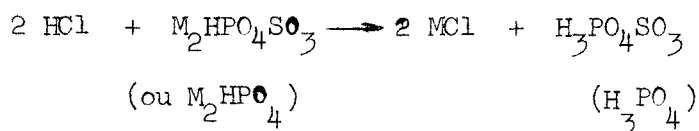
qui donne l'hétéropolyacide ou son sel avec libération de HCl. Cette réaction est rapide, et même violente. L'excès d'acide chlorosulfurique - ou la fraction qui n'a pas réagi selon (1) donne une réaction acide-base avec  $M_2HPO_4$  et  $M_2HPO_4SO_3$

	Acidité croissante
$HSO_3Cl$	$SO_3Cl^-$
HCl	$Cl^-$
$H_3PO_4SO_3$	$H_2PO_4SO_3^-$
$H_2PO_4SO_3^-$	$HPO_4SO_3^{2-}$
$H_3PO_4^*$	$H_2PO_4^-$
$H_2PO_4^-$	$HPO_4^{2-}$



Si  $HSO_3Cl$  n'est pas en excès (rapport 1) il se forme peu de  $MSO_3Cl$  en raison de la rapidité de la condensation.

D'autre part en raison de la position de HCl dans l'échelle on a de plus, pour la fraction HCl qui ne se dégage pas :



Dès que le rapport moléculaire  $\frac{\text{acide}}{\text{phosphate}}$  dépasse 1,  $HSO_3Cl$  est en excès par rapport à (1), cet excès réagira sur  $M_2HPO_4SO_3$  et  $M_2HPO_4$ .

Comme  $HSO_3Cl$  est plus fort que HCl, il se formera préférentiellement  $MSO_3Cl$  et si le rapport dépasse 2, MCl n'apparaîtra plus du tout, car il sera déplacé par  $HSO_3Cl$ .

On comprend dès lors que  $MCl$  ne peut apparaître que si le rapport  $\frac{\text{acide}}{\text{phosphate}}$  est égal à 1 ou au plus à 2.

Dans ce cas on favorise la formation d'un sel  $MH_2PO_4SO_3$ , ou  $M_2HPO_4SO_3$  peu soluble, mais avec les deux impuretés  $MSO_3Cl$  et  $MCl$ . On peut faire disparaître la deuxième en augmentant la proportion de  $HSO_3Cl$ , mais en même temps on favorise la formation de l'acide  $H_3PO_4SO_3$  beaucoup plus soluble.

On pourrait songer à récupérer ce dernier dans le filtrat, mais  $MSO_3Cl$  est soluble dans les solutions de  $HSO_3Cl$  et ce dernier est très difficile à éliminer.

Pour procéder systématiquement, on peut chercher à éliminer la formation de chlorure dans un premier temps en choisissant un solvant dans lequel  $HCl$  apparaît comme un acide faible. Il faut donc chercher à augmenter la distance  $HSO_3Cl - HCl$  sur l'échelle des  $pK$ . A vrai dire, on dispose, à l'heure actuelle, de peu de données sur  $HSO_3Cl$ . On sait toutefois (14) que  $HSO_3Cl$  et  $H_2SO_4$  sont des acides de force sensiblement équivalente (15), le premier étant cependant plus fort ( $HSO_3Cl$  pur =  $H_0 = -13$  ;  $H_2SO_4$  pur  $H_0 = -11,1$  (16), (17)).

Par ailleurs la comparaison des acides sulfurique et chlorhydrique est connue pour plusieurs solvants. Il suffisait donc d'en choisir un dans lequel  $H_2SO_4$  apparaissait nettement plus fort que  $HCl$  et si possible inerte vis-à-vis de  $HSO_3Cl$ . D'après les travaux de Smith et Hammett (18) le nitrométhane, qui permet d'atteindre des milieux extrêmement acides (19) paraissait le plus adapté.

b. - Etude de la réaction  $HSO_3Cl + NaH_2PO_4$  dans  $CH_3NO_2$  . -

La réaction est effectuée à température ordinaire dans l'appareillage représenté figure 4. Le phosphate est peu soluble.

La solution d'acide chlorosulfurique est ajoutée lentement. Nous observons un dégagement gazeux que l'on a caractérisé comme étant HCl par spectroscopie infrarouge. Nous maintenons l'agitation pendant quelques heures puis filtrons et lavons deux fois avec le nitrométhane. Le solide récupéré est ensuite séché sous courant d'azote sec, à 30°C pendant 24 heures.

Le produit obtenu est blanc, très pulvérulent et hygroscopique.

Nous donnons dans le tableau qui suit, les résultats de quelques dosages pour différentes manipulations. Les résultats sont légèrement en défaut cela est dû à la présence résiduelle de nitrométhane.

Masse	P. 10 <sup>3</sup>	S. 10 <sup>3</sup>	Na . 10 <sup>3</sup>
theorique pour 1 g Na <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>	5	5	5
1	4,85	4,80	4,82
1	4,86	4,98	4,90
1	4,92	4,97	4,93

Nous remarquons que le solide est exempt de chlorure et que nous avons P ≠ S ≠ Na.

Le dosage et le bilan pondéral s'accordent avec le composé ayant pour formule brute NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>, la réaction pouvant s'écrire :

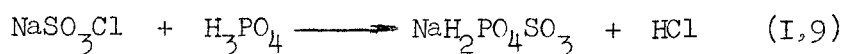


Le solide sera étudié dans le second chapitre de cette première partie.

Ainsi, dans CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, nous avons éliminé la formation de chlorure de sodium observée dans SO<sub>2</sub>, ce qui est en accord avec nos hypothèses. L'écart d'acidité qui sépare HSO<sub>3</sub>Cl et HCl est donc beaucoup

plus grand dans le nitrométhane. Dans la seconde partie de ce travail, nous le vérifierons par des mesures spectrophotométriques et potentiométriques.

De plus, nous avons isolé la réaction de condensation signalée dans  $\text{SO}_2$ . Pour expliquer l'absence de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{NaSO}_3\text{Cl}$  dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  (qui proviendrait de  $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 \longrightarrow \text{NaSO}_3\text{Cl} + \text{H}_3\text{PO}_4$  comme dans  $\text{SO}_2$ ), nous avons vérifié qu'un mélange stoechiométrique conduit au même composé d'addition.



Cette réaction est probablement lente dans  $\text{SO}_2$  en raison de la température de réaction plus basse et de la constante diélectrique plus faible .

## CHAPITRE II

### . - ETUDE DU PRODUIT OBTENU PAR LA REACTION $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ DANS LE NITROMETHANE

Si les données analytiques permettent de formuler le produit de réaction comme un hétéropoly-sel, il est nécessaire de confirmer - si possible - une telle formulation et en particulier le distinguer d'un mélange analytiquement équivalent  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

#### 1. - Etude par diffraction des rayons X . - .....

Les clichés de poudre obtenus, présentent des raies assez floues malgré tous les essais de recristallisation effectués. Néanmoins, les raies fortes sont identiques à celles observées sur un spectre du disulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Le solide obtenu pouvait donc être un mélange de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  et de  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , ce dernier étant supposé amorphe. Mais un mélange synthétique  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , homogénéisé par suspension et

agitation dans l'anhydride sulfureux liquide, puis filtration, possède un spectre de diffraction X sur lequel on peut distinguer les raies des deux constituants.

Il faut donc admettre que si ce composé est :

- un mélange, l'acide  $H_4P_2O_7$  y est amorphe,
- un composé défini, il cristallise dans le même système que le disulfate ou il est amorphe, et le disulfate proviendrait alors d'une légère décomposition.

Cette dernière hypothèse est en accord avec les résultats de Lampe (11) qui observe la formation de disulfate lors d'un léger chauffage du sel neutre  $K_3(SO_3PO_4SO_3)$ . Mais dans notre cas les raies sont trop intenses pour admettre une décomposition faible.

L'hypothèse d'un composé défini ayant des paramètres sensiblement identiques à ceux du disulfate pourrait se justifier par les analogies entre  $P^V$  et  $S^{VI}$ . D'une part les rayons de  $P^{5+}$  et  $S^{6+}$  sont très voisins (20), de l'autre, les distances P-O dans les phosphates et S-O dans les sulfates sont peu différentes (P = O dans  $KH_2PO_4$  : 1,54 Å (21) ; S = O dans  $SO_4^{2-}$  : 1,49 Å (22) ; P = O dans  $Na_4P_2O_7$  : 1,47 Å ; P - O : 1,63 Å (21) ; S = O dans  $S_2O_7^{2-}$  : 1,43 Å ; S - O : 1,64 Å (22) ; Angles P-O-P 134° S-O-S 124°).

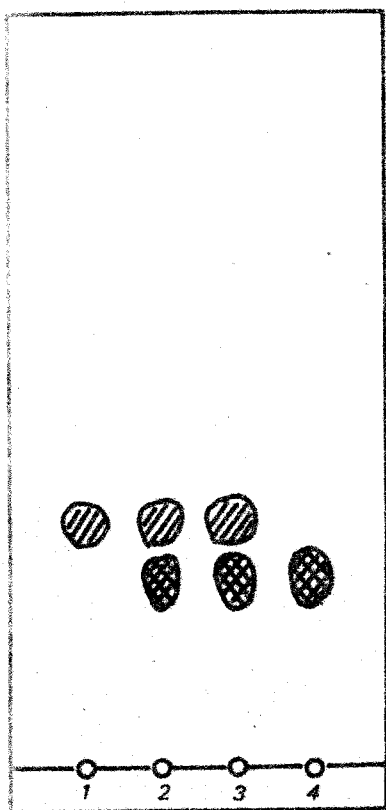
En définitive le cliché X ne constitue pas une preuve de l'existence d'un hétéropoly-sel, mais il ne semble pas être en contradiction avec une telle hypothèse.

Nous avons cherché alors à étudier le comportement de  $NaH_2PO_4SO_3$  en solution aqueuse, en espérant que par analogie avec  $K_3(SO_3PO_4SO_3)$  (11) il ne s'hydrolyse pas.

2. - Solution aqueuse . -  
.....

La courbe de neutralisation d'une solution aqueuse de notre solide révèle la présence de plusieurs sauts d'acidité inégaux. Le premier correspond à la neutralisation de deux acidités fortes par molécule hypothétique  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{SO}_3$ , le second semblant englober deux sauts,

équivalent à la neutralisation d'une acidité faible. Ce résultat montre clairement que si notre solide est un composé défini, il est instable dans l'eau. L'étude plus précise de la courbe montre que le deuxième saut peut correspondre à la neutralisation des acidités faibles des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ . Cette hypothèse a été confirmée par chromatographie sur papier (figure 5), qui relève que l'hydrolyse du produit donne en particulier les ions  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ .



1. -  $\text{PO}_4^{3-}$
2. -  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{SO}_3$  (hydrolyse)
3. - Mélange  $\text{PO}_4^{3-}$   $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$
4. -  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

FIG 5

Ions	$R_f$ (23)	$R_f$ (nos résultats)
$\text{PO}_4^{3-}$	0,33	0,32 - 0,34
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	0,24	0,24 - 0,25

Les différentes espèces sont caractérisées par leur  $R_f$  et la coloration obtenue à l'aide du révélateur (le mode opératoire est donné en annexe).

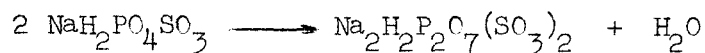


Quel que soit le pH du milieu dans lequel nous effectuons l'hydrolyse, nous obtenons toujours un mélange de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . Un mélange synthétique  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , mis en solution dans les mêmes conditions ne contient, immédiatement après l'hydrolyse, que les espèces sulfate et pyrophosphate. L'hydrolyse ménagée (effectuée dans  $\text{CCl}_4$  ou sous une tension de vapeur d'eau de 3,6 mmHg) conduit dans le cas de notre solide ou dans le cas du mélange synthétique, au sulfate et au phosphate.

Donc, si ce solide est un composé défini, il est instable dans l'eau, en raison de son caractère acide ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  s'hydrolyse plus rapidement que  $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) et son hydrolyse conduit à un mélange de sulfate, phosphate et pyrophosphate.

Là encore la différence de comportement entre  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  et ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) est très ténue : l'ion orthophosphate ne apparaît plus rapidement lors de l'hydrolyse de l'hétéropoly-sel que pour le mélange.

Par contre, si la présence de diphosphate est évidente dans le deuxième cas (mélange) elle s'explique plus difficilement dans le premier. Force nous est d'admettre qu'une condensation partielle intervient :



L'ion  $\left[ \text{P}_2\text{O}_7(\text{SO}_3)_2 \right]^{4-}$  s'hydrolysant rapidement en  $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  et 2  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . L'autre partie subirait l'hydrolyse directe :



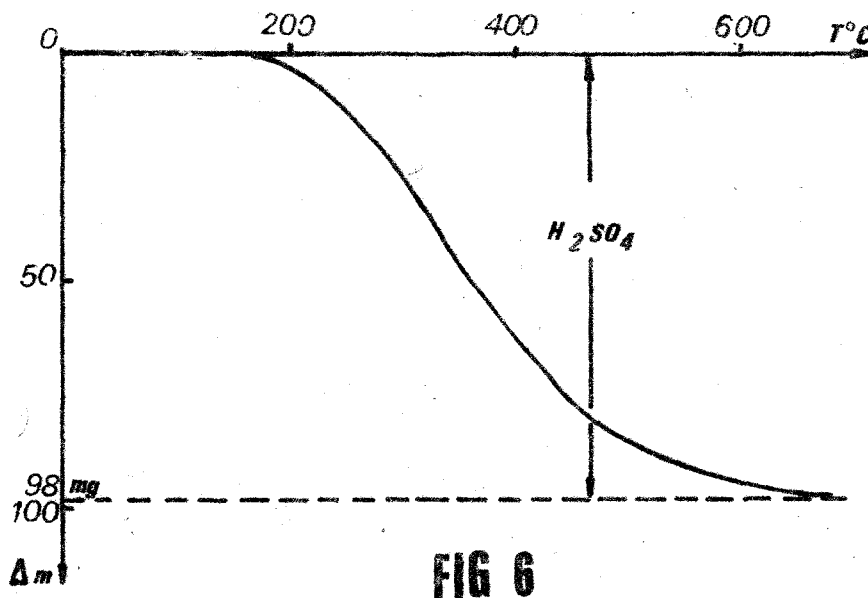
La condensation en milieu aqueux serait à rapprocher de celle signalée par Brun (24).



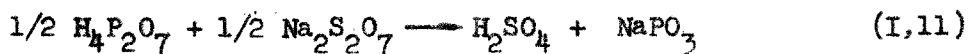
On expliquerait ainsi la présence simultanée de phosphate et de diphosphate.

3. - *Décomposition thermique* . -

Nous pourrions penser qu'un composé  $\text{NaH}_2\text{PSO}_7$  et un mélange stœchiométrique  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  n'auraient pas le même comportement thermique. Nous avons donc étudié leurs courbes thermogravimétriques obtenues avec un programme de chauffe de  $150^\circ\text{C}/\text{heure}$ . Les deux thermogrammes sont identiques (fig.6).



La perte de poids débute vers  $150^\circ\text{C}$  pour se terminer vers  $800^\circ\text{C}$ . Le produit final ne contient plus de soufre, la perte correspond à son élimination sous forme d'acide sulfurique selon :



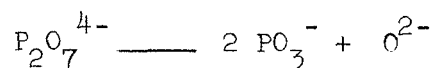
Le métaphosphate de sodium  $\text{NaPO}_3$  a été dans chaque cas caractérisé par analyse chimique.

L'analogie des deux thermogrammes semblerait prouver que  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{SO}_3$  n'est pas un composé défini. Mais un chauffage prolongé en tube scellé à  $130^\circ\text{C}$  du produit conduit au sulfate acide et à l'acide métaphosphorique, alors que le mélange placé dans les mêmes conditions reste inchangé.

La perte observée en thermogravimétrie suivant (I,14) peut alors s'expliquer de façon très plausible selon :



Alors que dans le cas (I,11) on aurait :



#### 4. - Réactions chimiques . -

En vue d'apporter d'autres arguments en faveur d'un sulfato-phosphate, nous avons étudié quelques réactions chimiques et en particulier des réactions de neutralisation afin de confirmer la présence de deux hydrogènes acides par phosphore et par soufre. Nous avons effectué l'étude thermogravimétrique des mélanges :

- $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{SO}_3$  hypothétique + 1  $\text{NaCH}_3\text{CO}_2$
- $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{SO}_3$  hypothétique + 2  $\text{NaCH}_3\text{CO}_2$

Les pertes correspondent respectivement à 1  $\text{HCH}_3\text{CO}_2$  et 2  $\text{HCH}_3\text{CO}_2$ . En raison des températures élevées des réactions, les solides obtenus sont toujours les produits de décomposition  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaPO}_3$ . Nous n'avons pu isoler en aucun cas les intermédiaires. L'utilisation d'un solvant et de bases plus fortes nous permettra peut-être par la suite, d'isoler les sels neutres s'ils sont susceptibles d'exister.

Un récent travail (25) a montré que les composés dissymétriques étaient généralement coupés par le chlorure de thionyle. On constate effectivement que le mélange  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (composés symétriques), ne réagit pas avec  $\text{SOCl}_2$  à température ordinaire, contrairement au produit de la réaction  $\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Ce dernier donne avec  $\text{SOCl}_2$  un solide ne présentant que des acidités fortes en solution aqueuse. Les courbes de neutralisation évoluent lentement avec le temps. Il apparaît une acidité faible qui tend vers la seconde acidité du phosphate. Une étude par chromatographie sur papier (Fig.7)

révèle la présence des ions :  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $(\text{PO}_3^-)_3$  et une autre espèce ayant un  $R_f$  voisin d'un polyphosphate.

1.  $\text{PO}_4^{3-}$
2.  $(\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{SO}_3 + \text{SOCl}_2)$  hydrolyse
3.  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$
4.  $(\text{PO}_3^-)_4$

Ions	$R_f$ (23)	$R_f$ (nos résultats)
$\text{PO}_4^{3-}$	0,33	0,34
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	0,24	
$\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	0,24	
$\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$	0,20	0,20
$\text{P}_5\text{O}_{16}^{7-}$	0,20	
$(\text{PO}_3^-)_3$	0,53	0,50
$(\text{PO}_3^-)_4$	0,40	

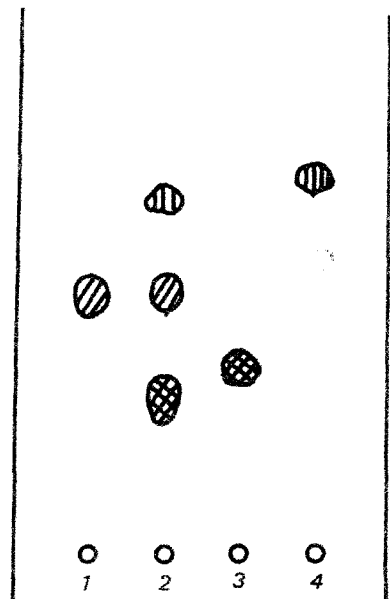


FIG 7

L'obtention d'un chromatogramme étant longue (de 8 à 24 h), nous ne pouvons observer que les produits d'hydrolyse (la présence de  $\text{PO}_4^{3-}$  et de polyphosphate sont en désaccord avec la courbe d'acidité faite immédiatement après l'hydrolyse). Nous n'avons pu encore identifier l'espèce dont le  $R_f = 0,20$ . Celle-ci pouvant être un polyphosphate (ne pouvant provenir que de l'hydrolyse prolongée) ou un composé phosphore-soufre stable dans l'eau.

La réaction de  $\text{SOCl}_2$  bien que très complexe, élimine l'hypothèse du mélange  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  obtenu lors de la réaction  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{HSO}_3\text{Cl}$  dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  et est en faveur d'un sulfatophosphate. De plus les réactions de neutralisation par l'acétate de sodium montrent que ce sulfatophosphate comporte deux hydrogènes acide par phosphore et par soufre, ce qui élimine l'hypothèse de composés plus condensés.

Nous pensons donc avoir isolé dans le nitrométhane par la réaction  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{HSO}_3\text{Cl}$ , un composé répondant à la formule  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{SO}_3$ . Une étude par spectroscopie infra-rouge est en cours (le produit présente une très large bande de fluorescence en spectroscopie Raman). Nous espérons dans l'avenir par l'utilisation de solvants, apporter d'autres preuves de son existence.

## Deuxième Partie

Dans la première partie de ce travail, nous avons montré par des réactions chimiques dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  qu'il devait exister une grande différence d'acidité entre  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{HCl}$ . Il était intéressant de confirmer ce résultat par des mesures physicochimiques.

Le nitrométhane est un solvant très peu basique (26), sa limite du côté acide n'a pas encore été atteinte expérimentalement. (Bauer et Foucault (19) signalent l'existence d'un acide de  $\text{pK} = -25$ ). Donc la plupart des acides forts dans d'autres solvants n'y sont pas nivelés et y apparaissent relativement faibles ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  (27),  $\text{HCl}$  (18), (28), (29) ;  $\text{HSCN}$  (30) ;  $\text{HNO}_3$  (30) ) d'où une possibilité de différenciation.

Le nitrométhane malgré la valeur élevée de la constante diélectrique ( $\epsilon = 38$ ) est un solvant peu dissociant (26).

La purification de ce solvant sera décrite en annexe. Nous avons utilisé deux méthodes de détermination d'acidité :

- l'une décrite dans le chapitre I fait appel à la fonction d'acidité de Hammett;
- la seconde (chapitre II), est basée essentiellement sur les courbes de titrage acide-base suivies par potentiométrie.

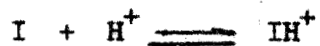
Nous espérons dans l'avenir, pour confirmer nos résultats, étudier la fonction  $R_{\text{O}}\text{H}$  décrite par Strehlow (31), dont les hypothèses de base sont plus rigoureuses que celles de Hammett.

## CHAPITRE I

- FONCTION D'ACIDITE DE HAMMETT  $H_0$  . - (32), (33), (34), (35)

1. - Rappel . -  
.....

Hammett propose de suivre par détermination spectrophotométrique une réaction non quantitative d'un acide sur différentes bases "colorées" I . (Les formes acides  $IH^+$  et basique I n'absorbent pas à la même longueur d'onde).



Cet équilibre s'écrivant dans l'eau :





et dans un solvant S dissociant :



$a_{I,e}$  ;  $a_{I,s}$  ... représentent respectivement les activités des espèces dans l'eau et le solvant S.

Si l'on représente par  $e \overline{X}^s$  le coefficient de solvation (ou coefficient de transfert (36), (37), (38)), de l'espèce X (coefficient traduisant la différence de solvation entre le solvant S et l'eau):

$$\left( e \overline{X}^s = \frac{a_{X,e}}{a_{X,s}} \right)$$

le rapport  $K_{I,e}/K_{I,s}$  peut s'écrire :

$$\frac{K_{I,e}}{K_{I,s}} = \frac{a_{I,e} \cdot a_{H^+,e} \cdot a_{IH^+,s}}{a_{I,s} \cdot a_{H^+,s} \cdot a_{IH^+,e}} = \frac{e \overline{I}^s \cdot e \overline{H^+}^s}{e \overline{IH^+}^s}$$

en développant  $K_{I,s}$  il vient :

$$\frac{\frac{K_{I,e}}{a_{I,s} \cdot a_{H^+,s}}}{a_{IH^+,s}} = \frac{e \overline{I}^s}{e \overline{IH^+}^s} \frac{a_{H^+,e}}{a_{H^+,s}}$$

en remplaçant  $a_{I,s}$  et  $a_{IH^+,s}$  respectivement par  $f_I(I)_s$  et  $f_{IH^+}(IH^+)_s$

$f$  = coefficient d'activité

$(X)$  = concentration de l'espèce X

on a :

$$\frac{\frac{K_{I,e}}{f_I(I)_s \cdot a_{H^+,s}}}{f_{IH^+}(IH^+)_s} = \frac{e \overline{I}^s}{e \overline{IH^+}^s} \frac{a_{H^+,e}}{a_{H^+,s}}$$

On fait l'hypothèse extrathermodynamique :  $\frac{e_{\overline{I}}^s}{I} = \frac{e_{\overline{IH^+}}^s}{IH^+}$   
 c'est-à-dire que les espèces I et  $IH^+$  sont solvatées de façon identique  
 par le solvant S.

Hammett a posé :

$$H_o = - \log a_{H^+;e} \frac{f_I}{f_{IH^+}}$$

Donc :

$$H_o = pK_{I,e} + \log \frac{(I)_s}{(IH^+)_s}$$

$pK_{I,e}$  est le pK de l'indicateur ramené à l'échelle de l'eau. Les concentrations  $(I)_s$  et  $(IH^+)_s$  sont déterminées par spectrophotométrie.

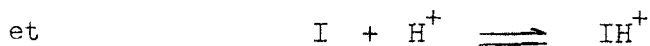
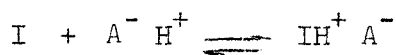
Plusieurs auteurs (33), (39), (40), ont étendu la notion de fonction d'acidité définie par Hammett au cas des milieux peu dissociants. En particulier Bruckenstein(41) définit la grandeur  $H_o$  app lors de l'étude d'une solution d'acide fort AH dans l'acide acétique par :

$$H_o \text{ app} = pK_{I,e} + \log \frac{(I)}{(IH^+ A^-)}$$

L'équilibre étant :  $I + HA \rightleftharpoons IH^+ A^-$

Cette fonction est indépendante du choix de l'indicateur et de sa concentration. Les indicateurs doivent toutefois répondre à certaines conditions définies par Hammett pour les milieux dissociants, c'est-à-dire qu'ils doivent être de structure voisine et ne doivent pas donner lieu à des associations.

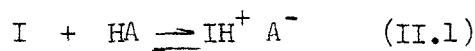
Dans le cas des milieux peu dissociants, on admet et cela est généralement vérifié, que les pK de dissociation ionique de la paire d'ions  $IH^+ A^-$  et  $H^+ A^-$  sont identiques, c'est-à-dire que les constantes des équilibres suivants :



sont égales ; dans ce cas :  $H_o \text{ app} = H_o$ . Il est donc possible de comparer au moyen de  $H_o$  la force de deux acides dans un milieu peu dissociant.

2. - Classement des acides HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HSO<sub>3</sub>Cl, et H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> par la méthode des indicateurs colorés . -

Dans le nitrométhane, solvant peu dissociant, la fonction  $H_o$  relative à l'équilibre :



pourra donc s'écrire :

$$H_o = pK_{I,e} + \log \frac{(I)}{(IH^+ A^-)}$$

( $IH^+ A^-$ ) symbolisant la somme de toutes les espèces acides de l'indicateur. La constante de l'équilibre (II.1) est :

$$K = \frac{(IH^+ A^-)}{(I)(HA)}, \text{ si l'on pose : } r = \frac{(IH^+ A^-)}{(I)}, \text{ il vient : } r = K(HA)$$

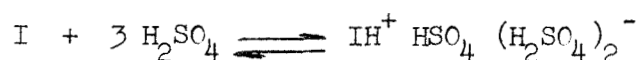
La concentration globale  $C_a$  de l'acide peut s'écrire :

$C_a = (HA) + (IH^+ A^-)$ , si  $(IH^+ A^-) \ll (HA)$ ,  $r = K C_a$ , d'où en partant la valeur de  $r$  dans l'expression de  $H_o$ , on obtient :

$$H_o = - \log K_{I,e} K C_a$$

Donc, si l'on trace les fonctions  $H_o = f(\log C_a)$  et  $\log r = f(\log C_a)$ , on doit obtenir des droites de pente unité. La valeur de  $r$  étant directement accessible par des mesures spectrophotométriques, on trace pour différents indicateurs les droites  $\log r = f(\log C_a)$ .

Les travaux de Van Looy et Hammett (27) et Hammett et Smith (18) dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  montrent que la courbe  $\log r = f(\log C_a)$  est une droite de pente supérieure à l'unité. Dans le cas de l'acide sulfurique, cette pente varie de 1 aux faibles concentrations, à 3 pour des solutions molaires. La pente ne tend que vers 2 pour HCl. Ces valeurs élevées peuvent s'expliquer par l'existence d'association entre les anions formés et les molécules d'acide (le nitrométhane solvatant peu les anions (42)). En raison de ces associations, Hammett a supposé, pour des concentrations supérieures à 0,1 M, les équilibres :



La constante s'écrivant :

$$K_3^{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{(\text{IH}^+ \text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_2^-)}{(\text{I}) (\text{H}_2\text{SO}_4)^3}$$

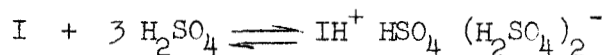
et :



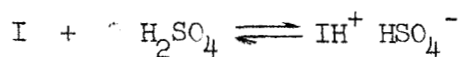
avec :

$$K_2^{\text{HCl}} = \frac{(\text{IH}^+ \text{Cl}^- (\text{HCl})^-)}{(\text{I}) (\text{HCl})^2}$$

Pour des concentrations en acide plus faibles, la pente diminue, ce qui laisse supposer l'existence simultanée des équilibres :



et



$$K_1^{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{(\text{IH}^+ \text{HSO}_4^-)}{(\text{I}) (\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

et dans le cas de HCl :



et



$$K_1^{\text{HCl}} = \frac{(\text{IH}^+ \text{Cl}^-)}{(I) (\text{HCl})}$$

Les mesures spectrophotométriques donnent la valeur de  $r = \frac{(\text{IH}^+ \text{A}^-)}{(I)}$ , ( $\text{IH}^+ \text{A}^-$  étant associé ou non à des molécules d'acide).

Lorsqu'il existe plusieurs équilibres simultanés, la fonction  $H_0$  par exemple pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , s'écrira :

$$H_0 = \text{p}K_{\text{I},e} + \log \frac{(I)}{(\text{IH}^+ \text{A}^-)}$$

$$(\text{IH}^+ \text{A}^-) = (\text{IH}^+, \text{HSO}_4 (\text{H}_2\text{SO}_4)_2^-) + (\text{IH}^+ \text{HSO}_4^-)$$

$$r = \frac{(\text{IH}^+ \text{A}^-)}{(I)} = K_3 (C_a)^3 + K_1 C_a$$

d'où :

$$H_0 = - \log K_{\text{I},e} (K_1 C_a + K_3 C_a^3)$$

L'étude de la fonction  $\log r = f(\log C_a)$  permettra d'atteindre les constantes  $K_1$  et  $K_3$ , en supposant que la dissociation des paires d'ions est négligeable.

Notre méthode de purification de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  étant différente de celle de Hammett (27), il nous a semblé intéressant de reprendre en premier lieu l'étude de l'acide sulfurique dans ce solvant, avant d'aborder celles de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et de  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Il était important en effet de pouvoir distinguer nettement par la suite, les réactions de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$

et  $H_2S_2O_7$  proprement dits, de celles de leur produit d'hydrolyse  $H_2SO_4$  en particulier aux faibles concentrations.

a). - Mesure de  $H_0$  pour des solutions d'acide sulfurique . -  
.....0.....

L'appareillage et le mode opératoire sont décrits en annexe. Nous avons utilisé les indicateurs de Hammett, de structure très voisine, suivants :

- . chloro- 4 nitro-2 aniline (C.N.A.)
- . dichloro-2,4 nitro-6 aniline (2,4,6 C.N.A.)
- . dinitro-2,4 aniline (D.N.A.)

Le dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer, décrite en annexe, révèle la présence de 10 à 40 p.p.m. d'eau en fin de manipulation.

Nous donnons dans le tableau II les valeurs de  $-\log \frac{IH^+}{I}$  obtenues pour les différents colorants en fonction de la concentration en acide ( $HI^+$  étant négligeable devant  $C_a$ ).

Tableau II

Indicateur	$C_i$	$C_a$	$\log \frac{I}{IH^+}$
chloro-4 nitro-2 aniline $\lambda = (415 \text{ mm})$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	- 0,12
		2,87 "	- 0,62
		4,27 "	- 0,85
		5,64 "	- 0,97
dichloro-2,4 nitro-6 aniline $\lambda = (415 \text{ mm})$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$7,04 \cdot 10^{-3}$	0,94
		$1,40 \cdot 10^{-2}$	0,50
		2,09 "	0,13
		2,77 "	- 0,09
		3,45 "	- 0,38
		4,12 "	- 0,52
		4,78 "	- 0,73
5,44 "	- 0,78		
6,09 "	- 0,90		
dinitro-2,4 aniline $\lambda = (400 \text{ mm})$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4,12 \cdot 10^{-2}$	0,18
		5,44 "	- 0,13
		6,72 "	- 0,30
		7,99 "	- 0,48
		9,23 "	- 0,64

$C_i$  : concentration de l'indicateur en mole/Litre. Dans tous les cas la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

$C_a$  : concentration de l'acide ( $H_2SO_4$ ) en mole/litre.

Dans ce tableau figurent également les longueurs d'onde utilisées pour chaque indicateur.

Les spectres d'absorption de ces trois "bases colorées" ainsi que celui du nitrométhane sont donnés en annexe.

Les courbes  $\log \frac{IH^+}{I} = f(\log C_a)$  sont représentées sur la figure 8. Les pentes calculées par la méthode des moindres carrés pour chaque indicateurs sont :

- . chloro-4 nitro-2 aniline    pente = 1,46 (~~1,4~~)
- . dichloro-2,4 nitro-6 aniline    pente = 2,25 (~~2,4~~)
- . dinitro-2,4 aniline    pente = 2,30 (~~2,7~~)

Les valeurs entre parenthèses représentent les pentes mesurées d'après les résultats de (27).

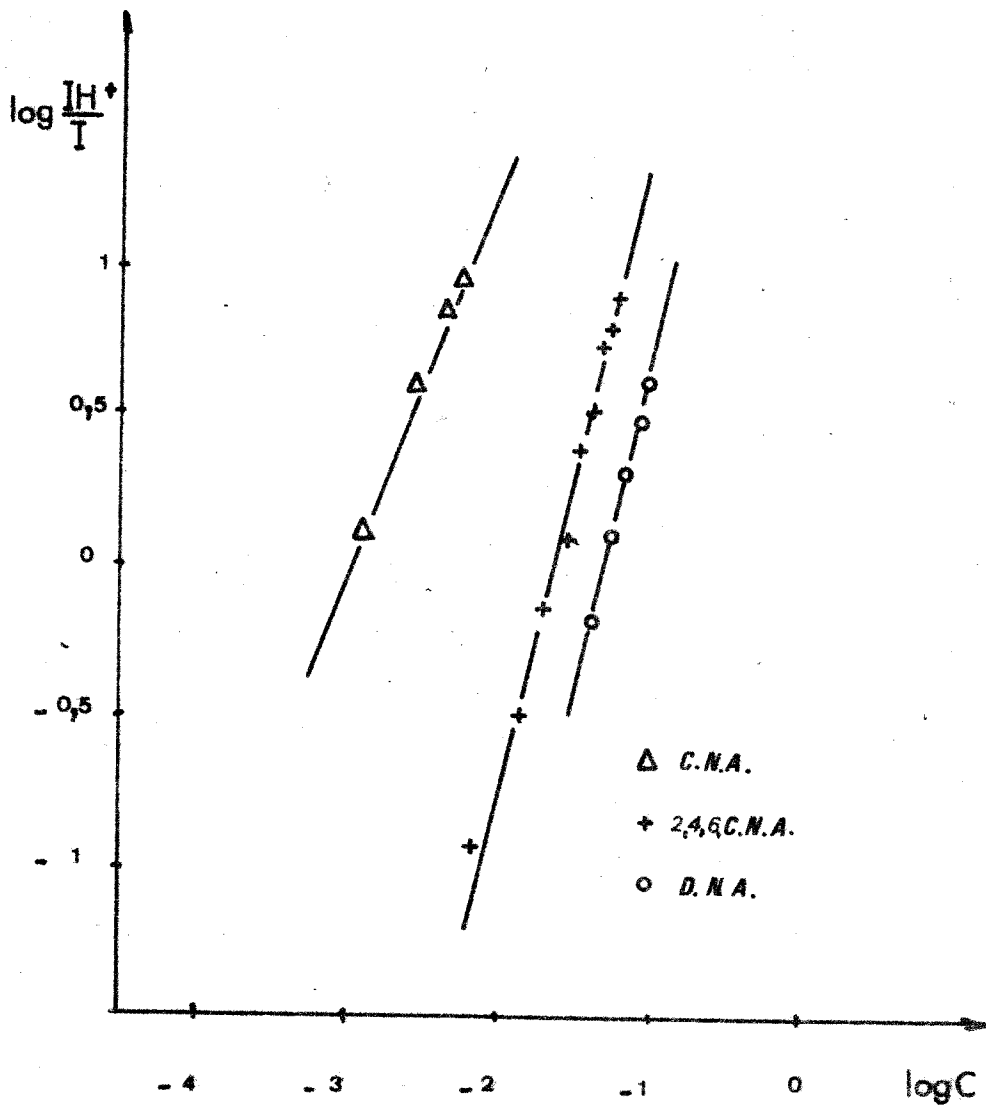


FIG.8





En utilisant la valeur - 1,03 pour le  $pK_{I,e}$  du chloro-4 nitro-2 aniline, nous trouvons des valeurs de  $H_0$  légèrement supérieures à celles de Hammett. Ceci nous a conduit à redéterminer les  $pK_{I,e}$  des indicateurs utilisés. Ces  $pK_{I,e}$  sont calculés de proche en proche. Nous donnons dans le tableau (III) les résultats obtenus ainsi que les valeurs de Paul et Long (33) dans des mélanges eau-acide fort.

Tableau III

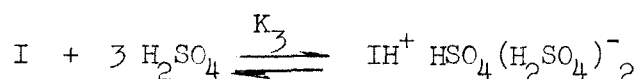
Indicateur	Nos résultats ( $CH_3NO_2$ )	Hammett ( $CH_3NO_2$ )	Paul et Long $H_2O +$ (33) acide fort
4 chloro-2 nitro aniline	- 1,03	- 1,03	- 1,03
2,4 dichloro-6 nitroaniline	- 3,24	- 3,34	- 3,32
2,4 dinitroaniline	- 4,0	- 4,17	- 4,53

Nous n'avons pas pu prouver directement l'existence de plusieurs équilibres, car les espèces acides des indicateurs absorbent dans la même région que le solvant.

A l'aide de nos valeurs de  $pK_{I,e}$  nous traçons (Fig.9) :  
 $H_0 = f(\log C_a)$ . L'étude de la pente de cette courbe montre qu'aux faibles concentrations en acide l'équilibre :



est prépondérant, tandis que pour les fortes concentrations, l'équilibre :



domine.

En supposant que les paires d'ions ne sont pas dissociées (hypothèse vérifiée par Hammett (27)), les constantes  $K_1$  et  $K_3$  peuvent être calculées à partir de l'expression de  $r$  :

$$r = \frac{(IH^+ A^-)}{(I)} = K_1 C_a + K_3 C_a^3$$

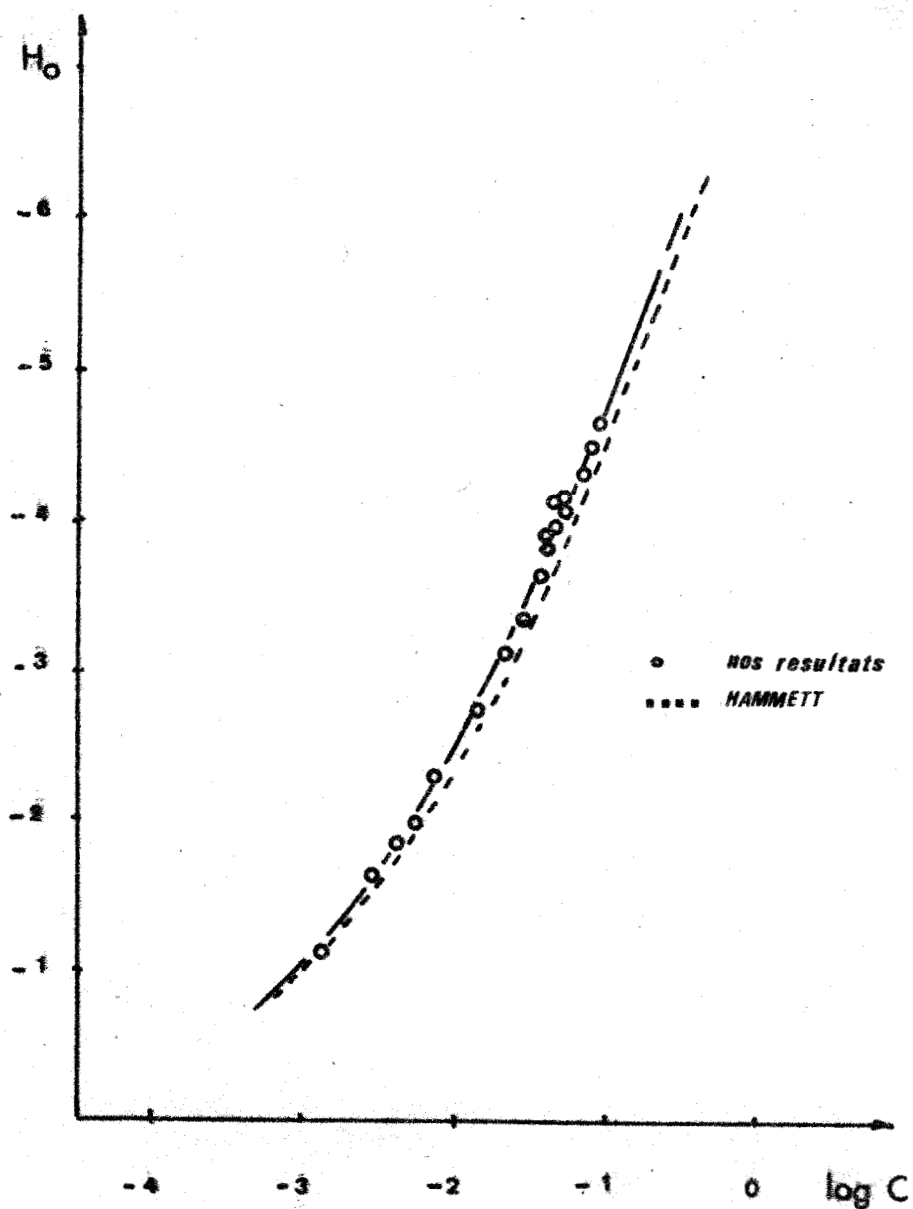


FIG.9



Hammett donne :

$$K_1 = 10^{3,06} \quad \text{pour le chloro-4 nitro-2 aniline,}$$

et

$$K_3 = 10^{0,79} \quad \text{pour le bromo-6 dinitro-2,4 aniline.}$$

Les valeurs de constante dépendent évidemment de l'indicateur, il est plus logique de donner le produit  $K_{I,e} K_1$ , lequel devant être constant pour un acide donné. En effet,  $K_{I,e} K_1$  par exemple peut s'écrire :

$$K_{I,e} K_1 = \frac{a_{I,e} \cdot a_{H^+,e}}{a_{IH^+,e}} \cdot \frac{a_{IH^+,s}}{a_{I,s} \cdot a_{H^+,s}} = \frac{K_{I,e}}{K_{I,s}} = \frac{e \overline{I}^s \cdot e \overline{H^+}^s}{e \overline{IH^+}^s}$$

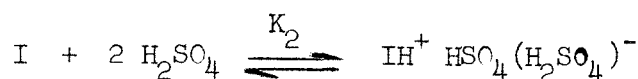
Cette expression doit être une constante si l'on utilise une famille d'indicateurs de structures très voisines .

Hammett a trouvé :

$$K_{I,e} K_1 = 1,23 \cdot 10^4 \quad \text{et} \quad K_{I,e} K_3 = 1,78 \cdot 10^7$$

De plus, si l'on tient compte de l'hypothèse extrathermodynamique (  $e \overline{I}^s = e \overline{IH^+}^s$  ) il vient :  $K_{I,e} K_1 = e \overline{H^+}^s$ , on obtiendrait pour un acide fort directement la valeur du coefficient de solvation du proton. Mais  $e \overline{I}^s = e \overline{IH^+}^s$  est peu probable. En effet, d'une part, l'une des espèces est chargée et doit donc être solvatée différemment ; d'autre part, dans  $CH_3NO_2$  en particulier, la plupart des acides est faible, Donc il n'est pas aisé d'atteindre le proton solvato.  $H_0$ , pour des solutions molaires ne peut donc être une mesure directe de  $\overline{H^+}$ .

L'étude potentiométrique, comme nous le verrons, dans le chapitre II, nous a conduit à introduire un nouvelle équilibre de constante  $K_2$  :



$$K_2 = \frac{(\text{IH}^+ \text{HSO}_4 (\text{H}_2\text{SO}_4)^-)}{(\text{I}) (\text{H}_2\text{SO}_4)^2}$$

H<sub>0</sub> s'écrira dans ce cas :

$$H_0 = - \log K_{\text{I,e}} (K_1 C_a + K_2 C_a^2 + K_3 C_a^3)$$

Les constantes sont calculées à l'aide des droites

log r = f(log C<sub>a</sub>) déterminées par la méthode des moindres carrés. Le tableau suivant donne les valeurs des constantes pour chaque indicateur ainsi que les produits K<sub>I,e</sub> K.

Tableau IV

Indicateur	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	K <sub>I,e</sub> K <sub>1</sub>	K <sub>I,e</sub> K <sub>2</sub>	K <sub>I,e</sub> K <sub>3</sub>
chloro-4 nitro-2 aniline (K <sub>I,e</sub> = -1,03)	10 <sup>2,8</sup>	10 <sup>5,3</sup>	-	10 <sup>3,8</sup>	10 <sup>6,3</sup>	-
dichloro-2,4 nitro-6 aniline (K <sub>I,e</sub> = - 3,24)	-	10 <sup>3,1</sup>	10 <sup>4,3</sup>	-	10 <sup>6,3</sup>	10 <sup>7,5</sup>
dinitro-2,4 aniline (K <sub>I,e</sub> = - 4,0)	-	10 <sup>2,5</sup>	10 <sup>3,4</sup>	-	10 <sup>6,5</sup>	10 <sup>7,4</sup>

On remarque que les produits K<sub>I,e</sub> K trouvés sont constants aux erreurs expérimentales près, c'est-à-dire que le rapport  $\frac{[\text{I}]}{[\text{IH}^+]}$  est au moins constant pour tous les indicateurs utilisés.

La fonction d'acidité H<sub>0</sub> pourra donc s'écrire :

$$H_0 = - \log (10^{3,8} C_a + 10^{6,3} C_a^2 + 10^{7,4} C_a^3)$$

Le tableau (V) et la figure (9) montrent la bonne concordance entre  $H_0$  calculé et  $H_0$  expérimental.

Tableau V

C	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1
$H_0$ calc.	-0,92	-2,46	- 4,66	-7,43
$H_0$ exp.	-1,0	-2,50	-4,70	-

b). - Mesure de  $H_0$  pour des solutions d'acide  $HSO_3Cl$  . -

Nous avons utilisé la série d'indicateurs suivante :

- chloro-4 nitro-2 aniline (C.N.A.)
- dinitro-2,4 aniline (D.N.A.)
- chloro-4 dinitro-2,6 aniline (4,C. 2,6 C.N.A.)
- trinitro-2,4,6 aniline (T.N.A.)

Les  $pK_{I,e}$  des deux premiers indicateurs ont été déterminés précédemment pour des solutions de  $H_2SO_4$  et ont respectivement pour valeur : - 1,03 et - 4,0. Les  $pK_{I,e}$  des indicateurs : chloro-4 dinitro-2,6 aniline et trinitro-2,4,6 aniline déterminés de proche en proche à partir du dinitro-2,4 aniline sont respectivement : -5,6 et -8,9 . Sur le tableau VI figurent les valeurs de  $\log \frac{IH^+}{I}$  en fonction de la concentration  $C_a$  de l'acide  $HSO_3Cl$ . Les spectres d'absorption des deux derniers indicateurs sont reproduits en annexe.

Indicateur	$C_i$	$C_a$	$\log \frac{I}{IH^+}$	
chloro-4 nitro-2 aniline (415 nm)	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$3,76 \cdot 10^{-4}$	0,49	
		6,00 "	0,34	
		7,50 "	0,12	
		$1,12 \cdot 10^{-3}$	-0,04	
dinitro-2,4 aniline (400 nm)	$1 \cdot 10^{-4}$	$C_a$	$(C_a)^{-[H^+]}$	
			corrige'e	
		$1,49 \cdot 10^{-3}$	$0,08 \cdot 10^{-3}$	0,56
		1,86 "	0,45 "	-0,33
		2,23 "	0,82 "	-0,70
		2,59 "	1,18 "	-0,84
chloro-4 dinitro-2,6 aniline (440 nm)	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$3,51 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-3}$	0,37
		5,20 "	3,70 "	0,05
		6,85 "	5,44 "	-0,16
		$1,00 \cdot 10^{-2}$	8,63 "	-0,42
		1,06 "	9,19 "	-0,49
		1,30 "	$1,17 \cdot 10^{-2}$	-0,73
		1,40 "	1,26 "	-0,65
		2,05 "	1,91 "	-0,98
		2,37 "	2,23 "	-1,09
		2,67 "	2,53 "	-1,23
trinitro-2,4,6 aniline (420 nm)	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$	0,96	
		1,05 "	0,80	
		2,22 "	0,44	
		2,94 "	0,22	
		5,08 "	-0,21	
		5,78 "	-0,30	
		7,15 "	-0,46	
		8,51 "	-0,60	
		1,04 "	-0,76	

Tableau VI



Sur la figure (10) où sont représentées les courbes  $\log \frac{IH^+}{I} = f(\log C_a)$ , on remarque d'une part que la droite obtenue avec le dinitro-2,4 aniline a une pente anormale et d'autre part que celle obtenue avec le chloro-4 nitro-2 aniline est superposable à celle obtenue pour les solutions d' $H_2SO_4$  (Fig.8).

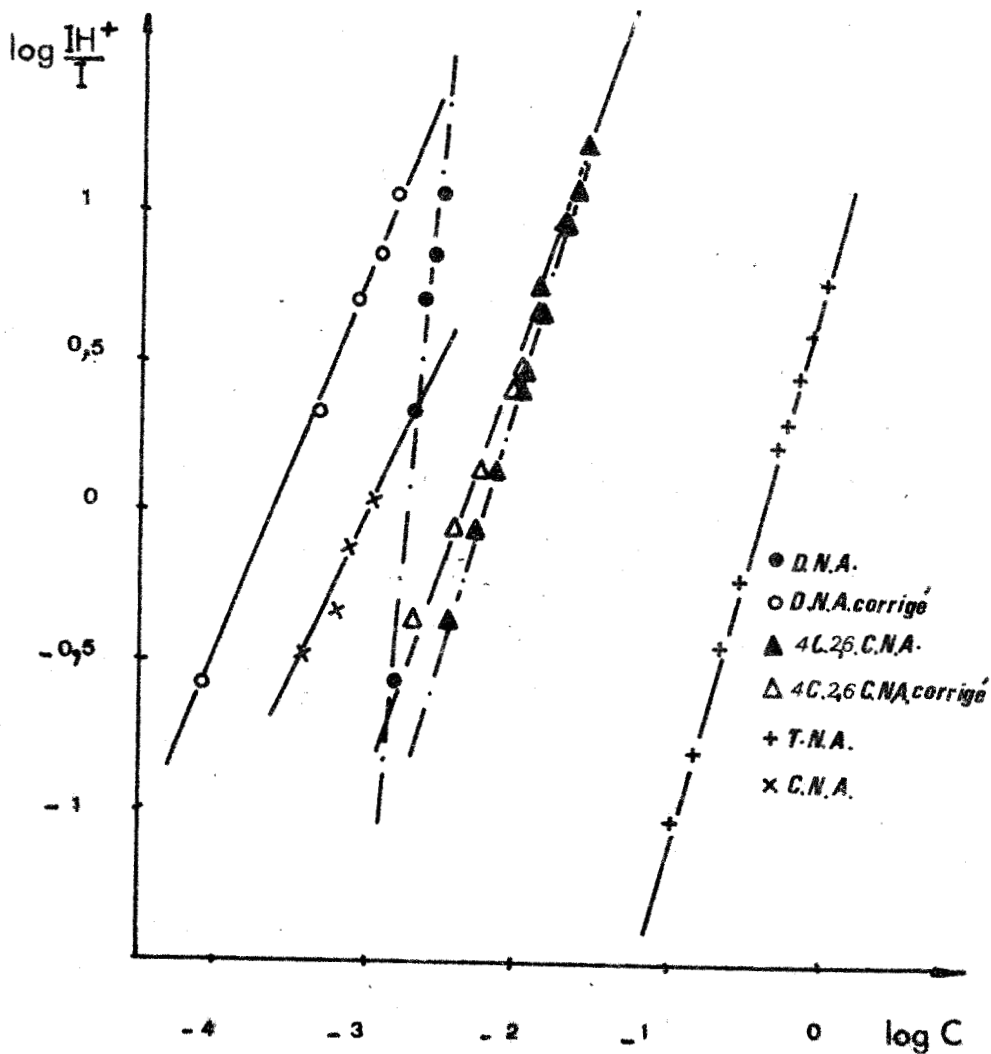


FIG. 10

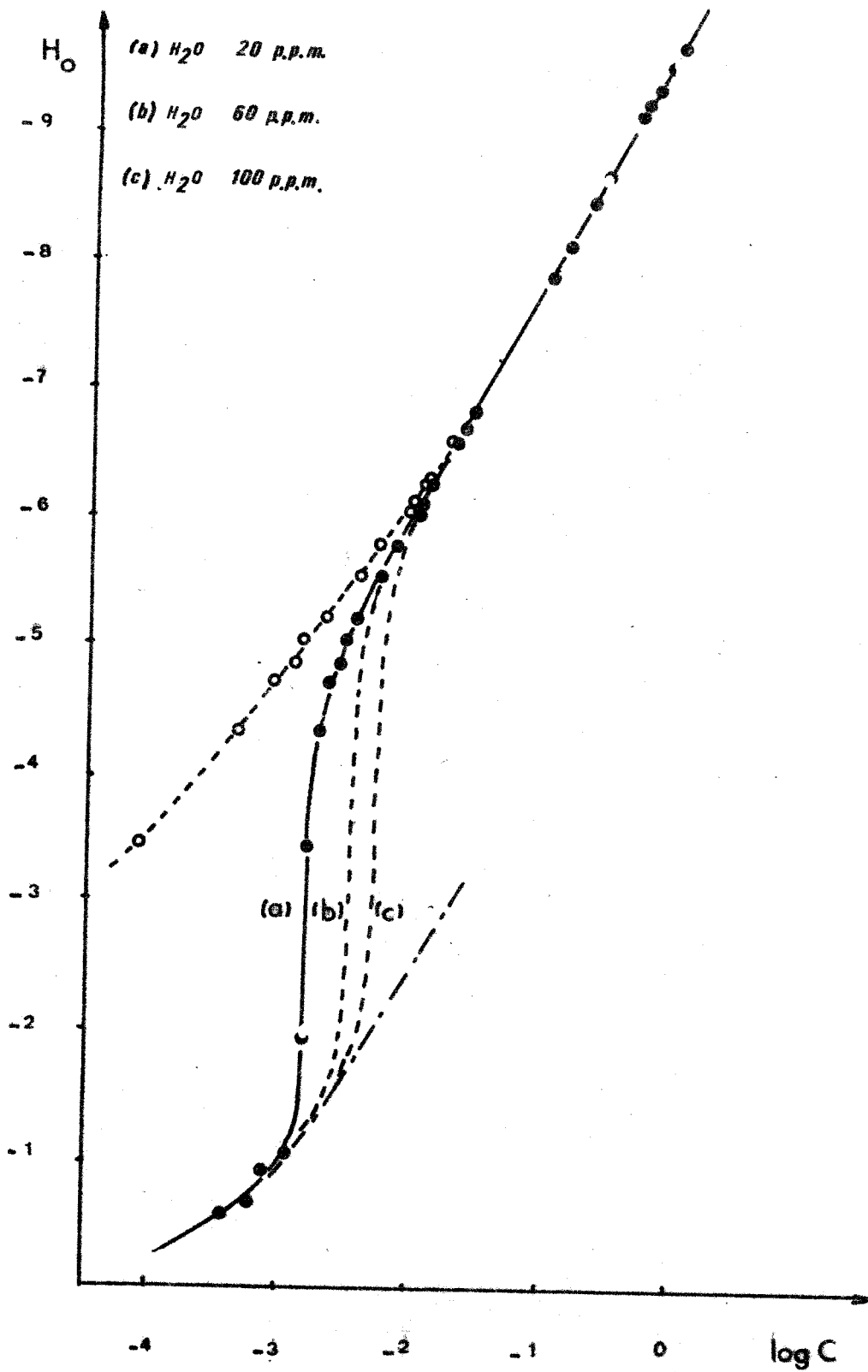
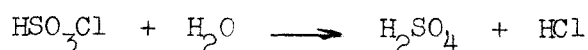


FIG. 11





Sur la courbe  $H_0 = f(\log C_a)$  (Fig.11), ces deux constatations se manifestent par une brusque variation d'acidité. La similitude des courbes relative au chloro-4 nitro-2 aniline pour des solutions très diluées en acide sulfurique et chlorosulfarique nous a laissé supposer que ce dernier était plus fort que  $H_2SO_4$ , mais totalement hydrolysé aux faibles concentrations suivant :



et que la variation brutale de  $H_0$  correspondait à la disparition totale de l'eau résiduelle contenue dans le solvant.

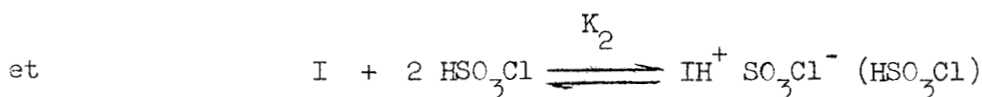
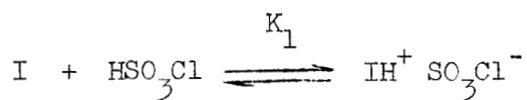
Cette hypothèse a été confirmée par l'utilisation d'échantillons de solvant de teneur en eau connue (méthode Karl Fischer), le début du saut correspond exactement à la quantité d'eau présente. On remarque de plus, que dans les solutions "concentrées" il existe une différence d'acidité entre  $HSO_3Cl$  et  $H_2SO_4$  de l'ordre de 3 à 4 unités de  $H_0$ . On peut donc, si l'on néglige l'acidité de l'acide sulfurique, calculer la concentration réelle en acide  $HSO_3Cl$  non hydrolysé et tracer des nouvelles courbes  $\log \frac{IH^+}{I}$  et  $H_0$  en fonction de  $\log (HSO_3Cl)_{réel}$  (Fig.10) et (Fig.11).



Les pentes (calculées par la méthode des moindres carrés) des droites  $\log \frac{IH^+}{I} = f(\log C \text{ corrigée})$  sont :

- dinitro-2,4 aniline = 1,24
- chloro-4 dinitro-2,6 aniline = 1,47
- trinitro-2,4,6 aniline = 1,82

On peut admettre, comme dans le cas de l'acide sulfurique l'existence d'association entre les anions formés et les molécules d'acide surtout aux fortes concentrations d'acide selon les équilibres:



La fonction d'acidité  $H_0$  s'écrira :

$$H_0 = - \log K_{I,e} (K_1 C_a + K_2 C_a^2)$$

Le tableau (VII) rassemble les valeurs de  $K_1$ ,  $K_2$  et les produits

$K_{I,e} K$  pour les différents indicateurs.

Tableau VII

Indicateur	$K_1$	$K_2$	$K_{I,e} K_1$	$K_{I,e} K_2$
dinitro-2,4 aniline	$10^{3,6}$	$10^{6,3}$	$10^{7,6}$	$10^{10,3}$
chloro-4,dinitro-2,6 aniline	$10^{2,4}$	$10^{4,1}$	$10^8$	$10^{9,7}$
trinitro-2,4 6 aniline	$10^{-0,5}$	$10^{0,7}$	$10^{8,4}$	$10^{9,6}$

On observe sur ce tableau que les produits  $K_{I,e} K$  pour les deux derniers indicateurs sont assez voisins, tandis que ceux relatifs au dinitro-2,4 aniline diffèrent légèrement. Ceci est dû à la difficulté d'obtenir une valeur exacte de la concentration en acide  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  dans les faibles valeurs de  $C_a$  (de l'ordre de  $10^{-4}$ ). L'utilisation d'un indicateur tel que le bromo-6 dinitro-2,4 aniline ( $pK_{I,e} = -6,46$ ), que nous n'avons pu nous procurer, nous permettra de préciser les valeurs des constantes.

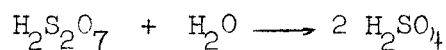
En prenant  $K_{I,e}K_1 = 10^{7,6}$  et  $K_{I,e}K_2 = 10^{9,6}$ , la fonction  $H_o$  relative à  $HSO_3Cl$  peut s'écrire :

$$H_o = - \log (10^{7,6} c_a + 10^{9,6} c_a^2)$$

$c_a$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-1}$	1
$H_o$ calculé	- 3,60	- 4,64	- 7,64	- 9,64
$H_o$ expérimental	- 3,55	- 4,80	- 7,80	- 9,60

c). - Mesure de  $H_o$  pour des solutions d'acide disulfurique. -

En vue d'apporter d'autres arguments en faveur de l'hydrolyse de l'acide  $HSO_3Cl$  aux faibles concentrations, par l'eau résiduelle du solvant, il était intéressant d'étudier l'acide disulfurique qui réagit très facilement avec l'eau selon :



Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau VIII

Indicateur	$c_i$	$c_a - (HI)^+$	$\log \frac{I}{IH^+}$
chloro-4,nitro-2 aniline (415 nm)	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$4,42 \cdot 10^{-4}$	- 0,01
		8,80 "	- 0,47
		$3,00 \cdot 10^{-3}$	- 1,34
dinitro-2,4 aniline (400 nm)	$1 \cdot 10^{-4}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	- 1,39
chloro-4 dinitro-2,6 aniline (440 nm)	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	+ 0,48
		3,05 "	- 0,76
		5,03 "	- 1,27
trinitro-2,4,6 aniline (420 nm)	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$5,42 \cdot 10^{-2}$	+ 0,44
		7,98 "	+ 0,29
		$1,04 \cdot 10^{-1}$	+ 0,17
		1,27 "	+ 0,08
		1,49 "	- 0,02

Nous avons représenté, figure 12, uniquement les courbes  $\log r = f(\log C_a)$  pour la chloro-4 nitro-2 aniline et la trinitro-2, 4,6 aniline, c'est-à-dire celles relatives aux indicateurs se trouvant dans les gammes de concentrations les plus intéressantes.

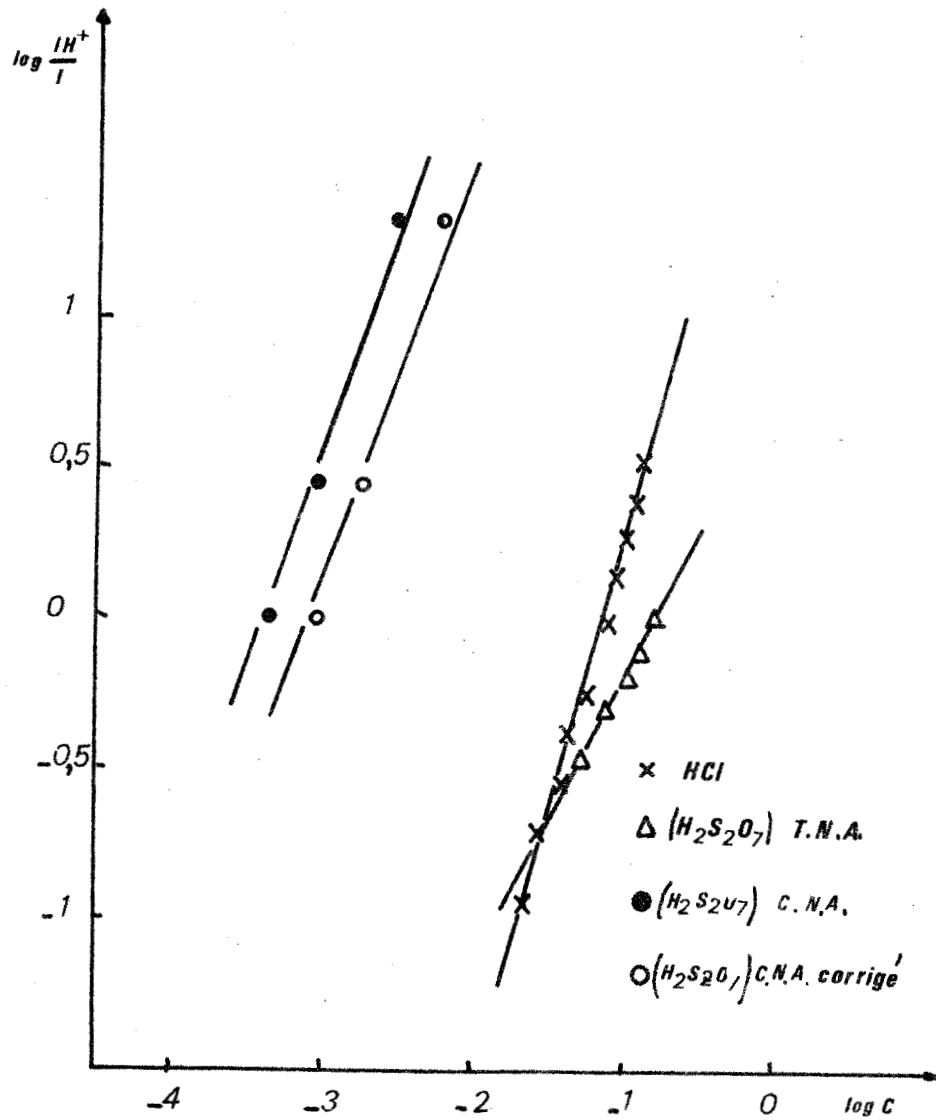
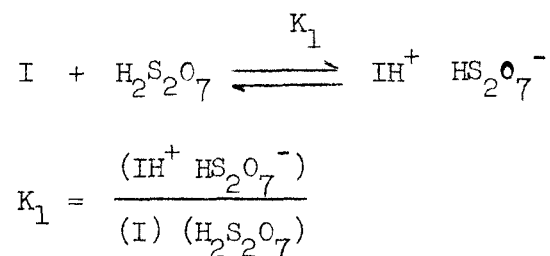


FIG 12

En effet, dans les faibles concentrations, nous retrouvons la courbe caractéristique de l'acide sulfurique (après correction de la concentration)  $H_2S_2O_7$  ayant été hydrolysé, tandis que pour les solutions plus concentrées, nous obtenons une droite de pente unité. L'acide  $H_2S_2O_7$  ne semble donc pas donner lieu à des associations entre anion formé et molécules d'acide ; ceci est en faveur du seul équilibre :



La valeur de  $K_1$  est  $10^{0,8}$  et l'on peut écrire :

$$H_o = -\log K_{I,e} K_1 C_a = -\log 10^{9,7} C_a$$

Nous sommes donc en présence d'un acide plus fort que  $HSO_3Cl$ . La figure 13 représente  $H_o = f(\log C_a)$  pour  $H_2S_2O_7$ . L'allure de la courbe, identique à celle de  $HSO_3Cl$ , confirme bien la décomposition de ces acides par l'eau résiduelle du solvant.

d). - *Fonction d'acidité  $H_o$  pour des solutions d'acide HCl.* -

Afin de comparer les forces des acides  $HSO_3Cl$  et HCl, dans  $CH_3NO_2$ , il restait à étudier la fonction  $H_o$  pour des solutions d'acide chlorhydrique. Celle-ci a déjà été décrite par Smith et Hammett (18), nous avons utilisé, tableau (IV), les valeurs  $\log\left(\frac{I}{IH^+}\right) = f(\log C_a)$  données par ces derniers.

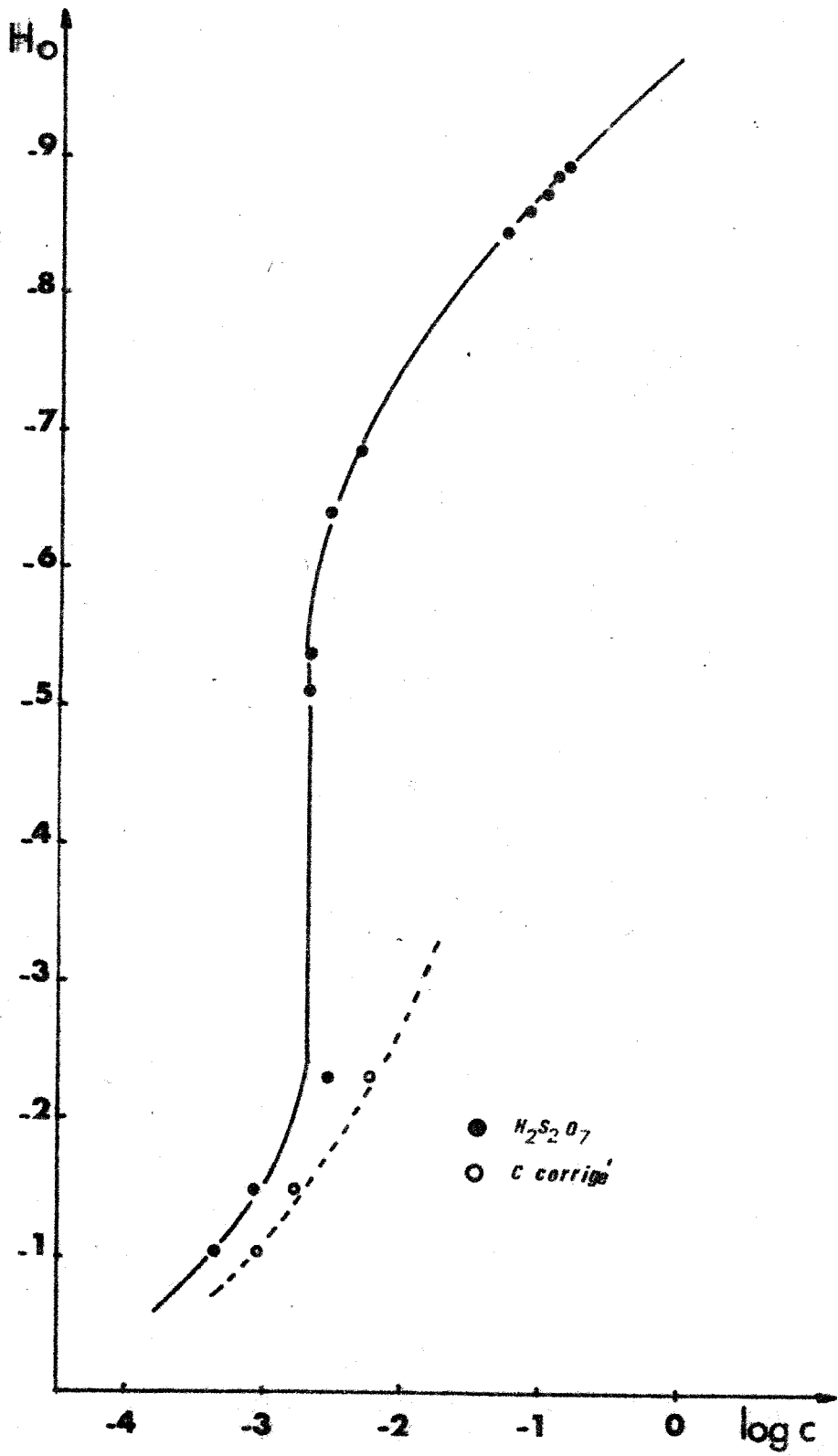


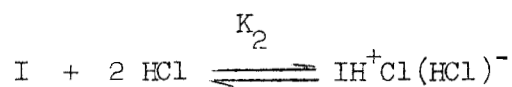
FIG. 13



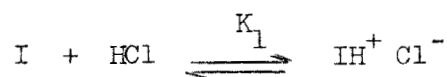
Tableau IX

Indicateur	$C_a$	$\log\left(\frac{I}{IH^+}\right)$
O-nitroaniline	$2,24 \cdot 10^{-2}$	0,94
	3,00 "	0,66
	3,73 "	0,52
	4,49 "	0,38
	5,95 "	0,23
	7,46 "	0,00
	9,00 "	-0,15
	$1,05 \cdot 10^{-1}$	- 0,28
	1,20 "	- 0,39
	1,49 "	- 0,54

La valeur de la pente (1,76) de la courbe  $\log \frac{IH^+}{I} = f(\log C_a)$  (Fig.12) est en faveur de l'existence des équilibres suivants :



et



Nous avons déterminé les valeurs de  $K_1$  et  $K_2$  par la méthode des moindres carrés :

$$K_1 = 10^{0,84}$$

$$K_{I,e} K_1 = 10^{0,94}$$

$$K_2 = 10^{1,98}$$

$$K_{I,e} K_2 = 10^{2,08}$$

La fonction  $H_o = f(\log C_a)$  pour HCl est reportée figure 14.

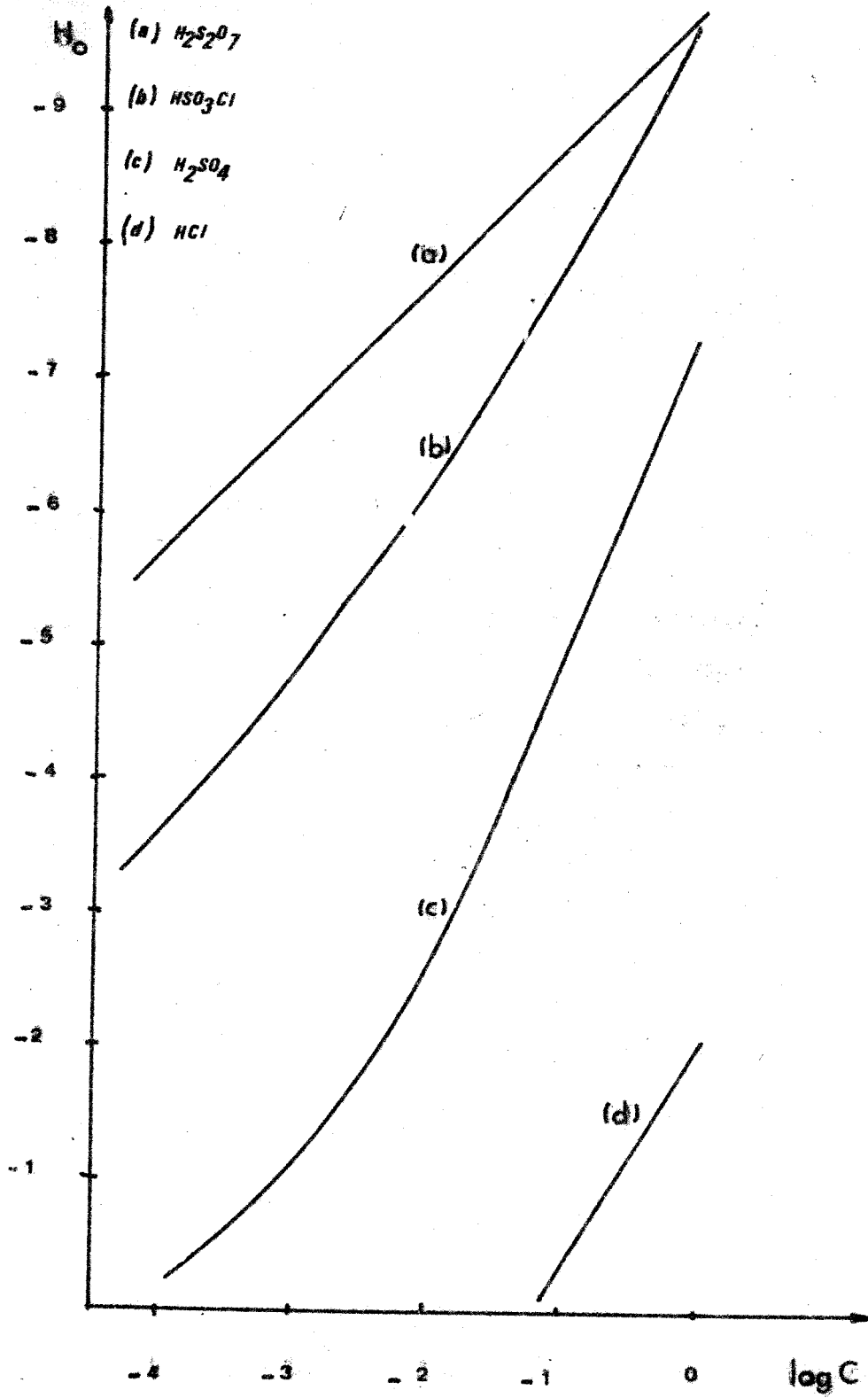


FIG.14





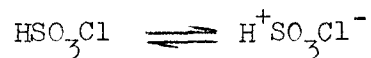
e). - Comparaison de la force des différents acides et  
échelle d'acidité dans le nitrométhane.

Nous avons rassemblé sur une même figure (fig.14), les courbes  $H_0 = f(\log C_a)$  pour les acides étudiés. Les forces de ces derniers peuvent être classées directement selon :  $HCl < H_2SO_4 < HSO_3Cl < H_2S_2O_7$

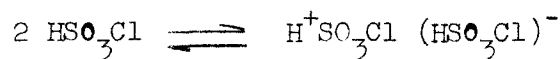
Nous observons sur ces courbes, que l'écart relatif entre les forces des acides varie avec la concentration, ceci est dû aux associations, décrites précédemment, entre les anions formés et les molécules d'acide.

En utilisant les valeurs des constantes d'équilibre des différents acides, nous pouvons déterminer pour chaque indicateur une échelle d'acidité  $p(I)$ . L'ensemble de tous les  $p(I)$  peut être porté sur une échelle unique d'acidité dont l'origine n'est pas précisée ; la force des acides croissant du bas vers le haut.

Pour tenir compte des associations, nous avons placé sur cette échelle (Fig.15) l'acide chlorosulfurique en deux endroits différents, l'un correspondant à l'équilibre :



et l'autre à :



Chaque équilibre devenant plus ou moins prépondérant en fonction de la concentration, nous avons représenté figure 15, les domaines d'existence de ces équilibres. Les limites de ces domaines sont déterminées par le point de concours des droites :  $-\log K_{I,e} K_1 C_a = f(\log C_a)$  et  $-\log K_{I,e} K_2 C_a^2 = f(\log C_a)$ . Nous avons procédé de la même manière pour les autres acides.

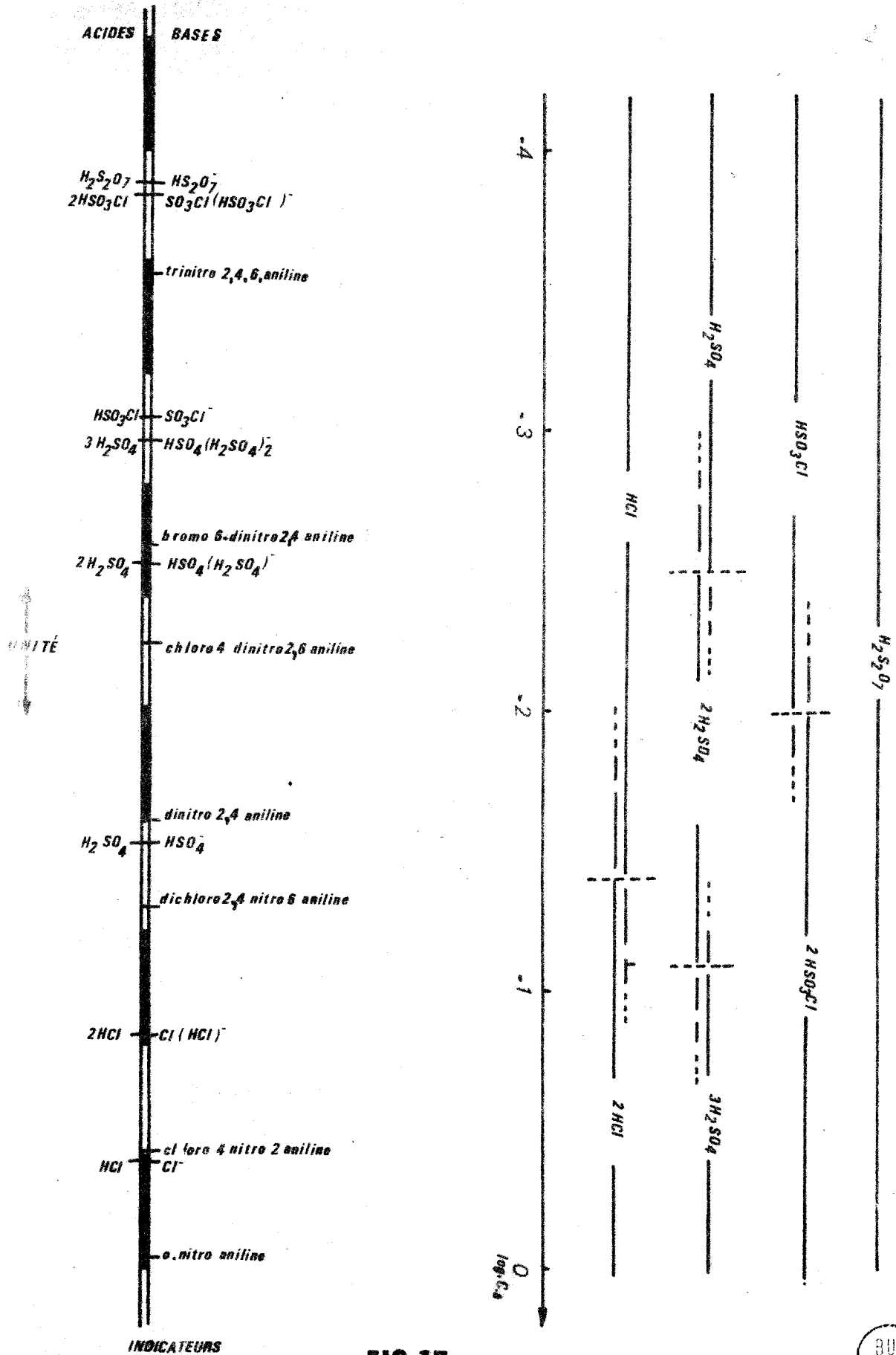


FIG 15

A l'aide de cette échelle d'acidité et des domaines d'existence nous pouvons comparer la force des acides à différentes concentrations.

L'hypothèse faite au chapitre I de la première partie de ce travail, c'est-à-dire : l'existence d'une grande différence d'acidité entre  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{HCl}$  dans le nitrométhane est ici confirmée. En effet aux concentrations utilisées (environ molaires) dans la réaction  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{HSO}_3\text{Cl}$ , la différence d'acidité entre  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{HCl}$  est supérieure à 7 unités de pK, ce qui explique la disparition du chlorure dans le produit de réaction.

## CHAPITRE II

### - . ETABLISSEMENT D'UNE ECHELLE D'ACIDITE PAR POTENTIOMETRIE . -

#### APPLICATION

En vue de confirmer le classement des acides établi au chapitre précédent, par des mesures spectrophotométriques, il était intéressant d'utiliser une autre technique telle que la potentiométrie.

#### 1. - Rappels . - .....

Dans un solvant peu dissociant, en présence d'un acide, le potentiel pris par l'électrode à hydrogène pour le couple :

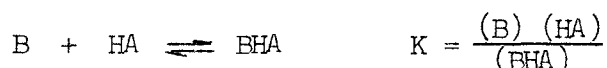


est :

$$\begin{aligned} E &= E_0 + 0,06 \log (\text{H}^+) \text{ à } 20^\circ\text{C} \\ &= E_0 - 0,06 \text{ pH} \end{aligned}$$

On a montré expérimentalement que l'électrode de verre est aussi indicatrice de  $H^+$  dans certains solvants et en particulier dans le nitrométhane (43), (44) et (26). La constante  $E_0$  est la même, dans un solvant donné, quel que soit le couple acide-base, la mesure de  $E$  peut alors constituer une échelle d'acidité.

Ainsi, si l'on titre deux acides  $HA_1$  et  $HA_2$  par une même base  $B$ , on a pour chaque acide :



BHA est légèrement dissocié selon :



On peut montrer (45) que la différence des pH de demi-neutralisation est donnée par :

$$(pH_{1/2})_2 - (pH_{1/2})_1 = (pK_2 - pK_1) - \frac{1}{2} (pK_{D_2} - pK_{D_1})$$

où :

$$\Delta(pH_{1/2}) = \Delta(pK) - \frac{1}{2} \Delta(pK_D)$$

Pour des acides de constitutions voisines, on peut admettre que les sels ont des constantes de dissociations peu différentes, c'est-à-dire que  $\Delta pK_D \neq 0$ . Ceci est d'autant plus vrai, que nous utilisons un électrolyte indifférent (46).

Donc :

$$\Delta(pH_{1/2}) \neq \Delta(pK)$$

et :

$$\Delta(E_{1/2}) = -0,06 \Delta(pK)$$

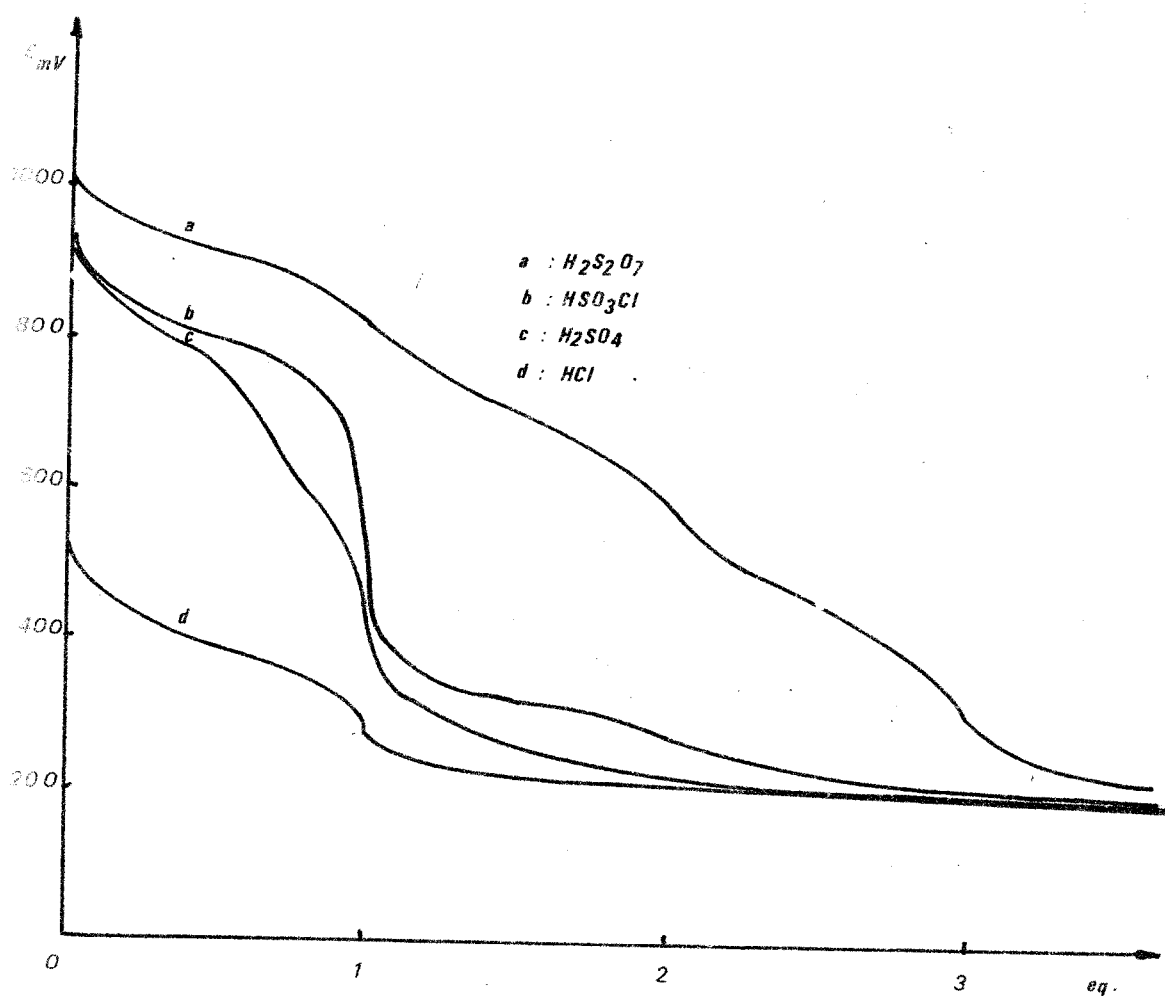
2. - Courbes de neutralisation des acides  $H_2S_2O_7$ ,  $HSO_3Cl$   
 $H_2SO_4$  et  $HCl$  par la pyridine . -

Toutes les concentrations en acide sont de l'ordre de  $1,6 \cdot 10^{-2} M$ . La solution de pyridine, base titrante, est décimale. Cette dernière est stable quelques heures, il apparaît à la longue une coloration jaune caractéristique de la formation de méthazonate, provenant de la décomposition en milieu basique du nitrométhane (47) et (48). Nous avons utilisé le perchlorate de tétraéthylammonium comme électrolyte indifférent à la concentration 0,1 M.

L'électrode indicatrice est l'électrode de verre à remplissage d'acide acétique. Nous avons utilisé une telle électrode, car elle atteint très rapidement son potentiel d'équilibre et la pente à une valeur de 62 mV en milieu acide et basique (26). L'électrode à remplissage aqueux à une pente plus forte (78 mV) (43), (44), et atteint plus lentement son potentiel d'équilibre.

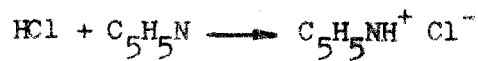
L'électrode de référence Ag/AgCl (43) a un potentiel de - 350 mV par rapport à l'électrode au calomel. La préparation de cette électrode est décrite en annexe.

Nous donnons figure 16, les courbes de neutralisation des acides  $H_2S_2O_7$ ,  $HSO_3Cl$ ,  $H_2SO_4$  et  $HCl$  par  $C_5H_5N$ .



**FIG 16**

1) - La courbe de neutralisation de HCl (courbe d) ne présente qu'un seul saut correspondant à la réaction :



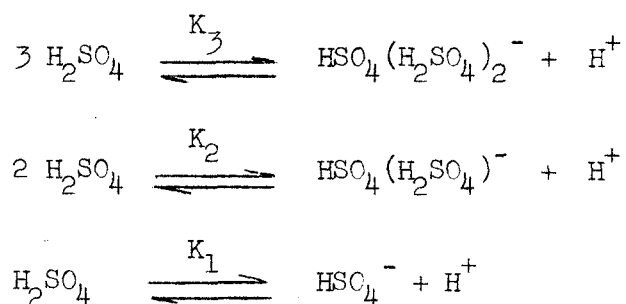
2) - La courbe relative à  $H_2SO_4$  est plus complexe, on observe deux sauts de potentiel :

. l'un correspond au rapport  $\frac{H_2SO_4}{C_5H_5N} = \frac{2}{3}$

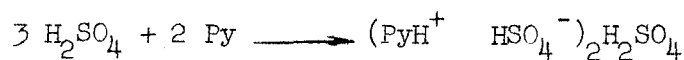
. l'autre au rapport  $\frac{H_2SO_4}{C_5H_5N} = \frac{1}{3}$

L'ensemble de ces deux sauts est équivalent à la neutralisation d'une acidité de  $H_2SO_4$  par une mole de pyridine. L'ion hydrogénosulfate n'est donc pas un acide dosable par la pyridine dans le nitrométhane.

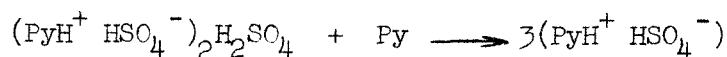
Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse faite au chapitre précédent, c'est-à-dire l'existence des trois équilibres suivants :



Les associations  $3 H_2SO_4$  et  $2 H_2SO_4$  étant des acides de force très voisines (voir fig.15) on ne peut les séparer par potentiométrie, on a donc les réactions de neutralisation suivantes :



puis :



Py symbolisant la pyridine.

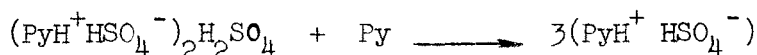
Ces réactions sont en accord avec les sauts observés.

3) - La courbe relative à la neutralisation de l'acide chlorosulfurique (courbe b) présente un saut pour un rapport  $\frac{HSO_3Cl}{C_{H_2N}} = 1$  correspondant donc à la réaction :





On observe souvent un décrochement dans le saut de potentiel, décrochement dû à la présence d'acide sulfurique provenant d'une légère hydrolyse et correspondant à la réaction :



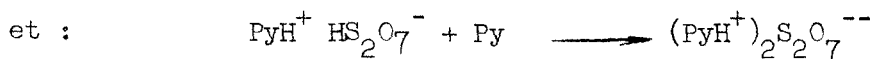
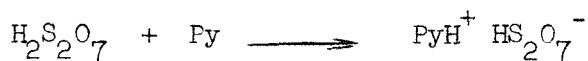
On peut donc approximativement déterminer la proportion d'acide sulfurique contenu dans un acide chlorosulfurique impur, si l'on connaît la teneur en eau du solvant.

Pour un rapport  $\frac{\text{HSO}_3\text{Cl}}{\text{C}_5\text{H}_5\text{N}} = \frac{1}{2}$  il apparaît un deuxième saut. Nous montrerons plus loin (paragraphe d) qu'il correspond à la réaction de complexation :

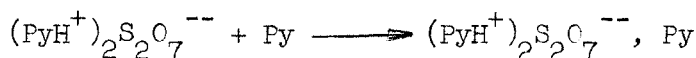


Cette réaction de complexation peut être assimilée à une réaction acide-base, l'addition d'un groupement  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  renforçant l'acidité de l'ion pyridinium dans un solvant peu dissociant.

4) - La courbe de neutralisation de l'acide disulfurique comporte trois sauts. Les deux premiers correspondent à la neutralisation des deux acidités de  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  selon :



Le troisième correspond à une réaction de complexation équivalente à celle observée pour l'acide chlorosulfurique :



3 - Etablissement de l'échelle d'acidité . -  
 .....

Toutes les neutralisations ayant été effectuées à l'aide de la même base : la pyridine, nous pouvons établir une échelle d'acidité p(Py). Les pK sont calculés à partir de la relation :

$$\Delta E(1/2) = 0,062 \quad \Delta (pK)$$

0,062 étant la pente de l'électrode de verre utilisée.

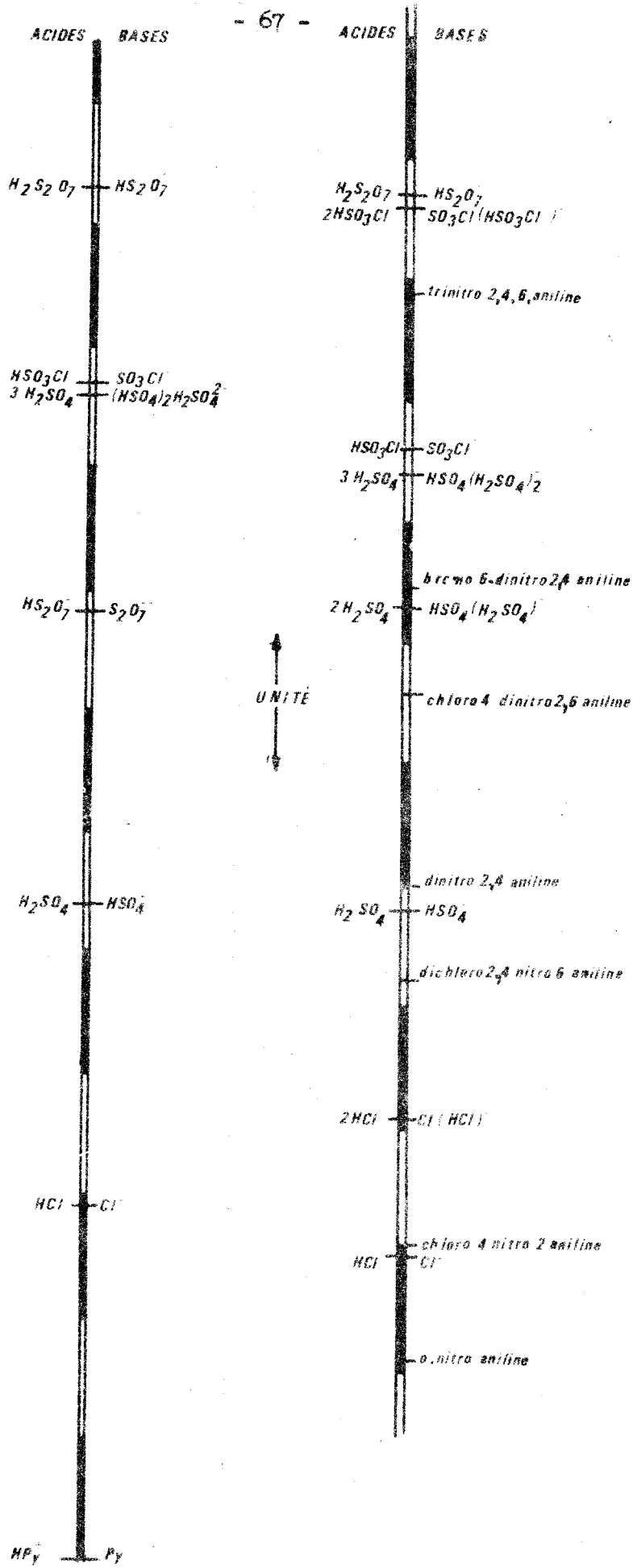
L'analyse mathématique des courbes de neutralisation ne donne pas toujours la valeur de 62 mV en raison des associations observées. Les valeurs de  $\Delta (pK)$  calculées ne sont donc qu'approchées, néanmoins, la valeur  $\Delta E(1/2)$  reste une mesure de la force d'un acide.

Le tableau (X) donne les valeurs de  $\Delta (pK)$  pour les différents acides et la figure 17 l'échelle d'acidité.

Tableau X

Acide	$E_{1/2} - (E_{1/2})_{Py/PyH^+}$	$\Delta (pK)$
HPy <sup>+</sup>	0	0
HCl	178	2,9
2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	595	9,6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	336	5,4
HSO <sub>3</sub> Cl	600	9,7
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	703	11,3
HS <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	480	7,8

Il était intéressant de comparer cette échelle à celle obtenue par la méthode des indicateurs. Nous avons donc représenté, figure 17, les deux échelles en plaçant l'acide disulfurique au même niveau, cet acide n'étant pas associé comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent.



UNITE

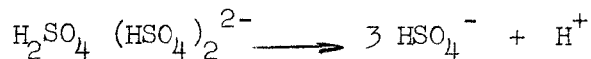
POTENTIOMETRIE

INDICATEURS

FIG 17



On remarque alors que le couple, que nous écrivons  $H_2SO_4/HSO_4^-$ , se retrouve au même niveau sur les deux échelles. Ceci est en accord avec l'absence d'association entre l'anion  $HSO_4^-$  formé selon :



et les molécules d'acide.

Les acides chlorhydrique et chlorosulfurique ont un pK intermédiaire entre celui de l'acide non associé et celui de l'acide associé, la potentiométrie ne permettant pas de séparer des acides de force très voisine.

L'acide sulfurique associé ( $3 H_2SO_4 / (HSO_4)_2 H_2SO_4^{2-}$ ) a une valeur légèrement supérieure à celle observée dans l'échelle déterminée par les indicateurs.

Enfin, la méthode potentiométrique nous a permis de déterminer le  $\Delta$  (pK) du couple  $HS_2O_7^- / S_2O_7^{--}$ .

Malgré les approximations faites pour la détermination de l'échelle potentiométrique, nous observons un bon accord entre les deux méthodes de classement des acides.

#### 4. - Applications . -

L'établissement d'une échelle d'acidité nous a montré qu'il existe une grande différence entre les forces de  $HSO_3Cl$  et  $HCl$ . Le chlorure peut donc être utilisé comme base pour titrer les acides  $H_2S_2O_7$  et  $HSO_3Cl$  en particulier. La figure 18 représente la neutralisation de l'acide chlorosulfurique par le chlorure de tétraéthylammonium suivant la réaction :



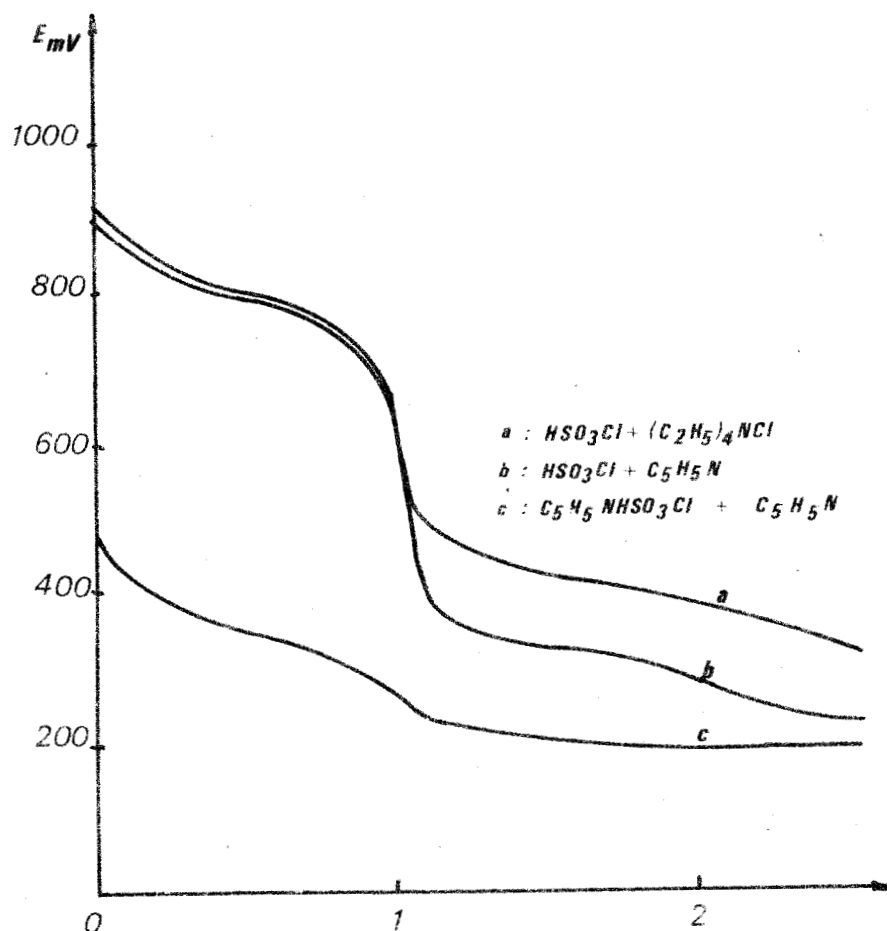


FIG 18

Ce composé très soluble dans le nitrométhane, a été isolé par élimination du solvant sous pression réduite. L'analyse chimique de 1 g de ce solide donne les résultats suivants :

	S <sup>VI</sup>	Cl <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>
Théorique	4,08	4,08	8,16
Trouvé	4,20	4,09	8,25



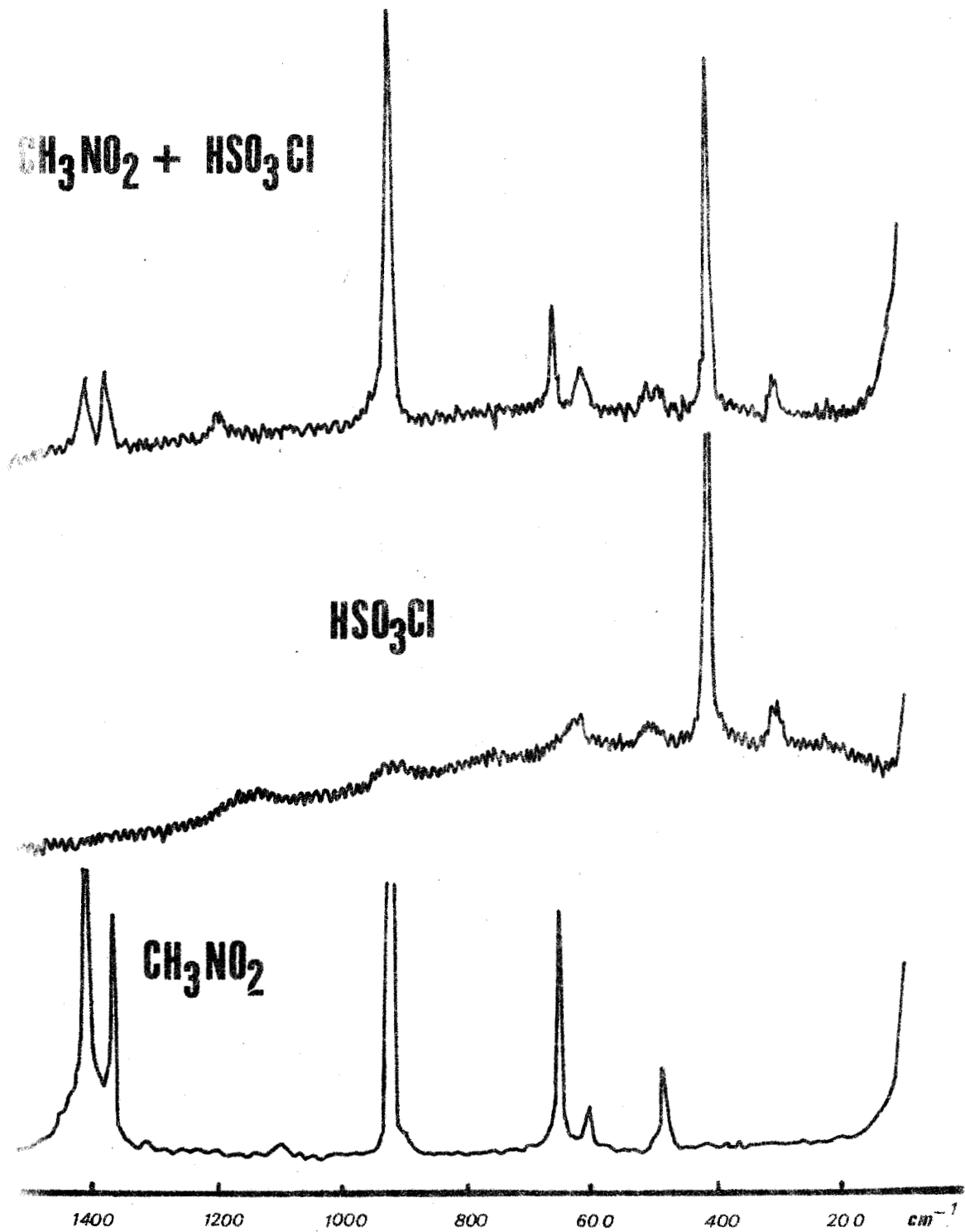


FIG 19

Spectres RAMAN



De plus une étude par spectrométrie infrarouge et Raman confirme l'écriture du composé. Nous retrouvons en effet toutes les fréquences infrarouge et Raman de l'ion  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  (Fig.20) et tableaux XI et XII).

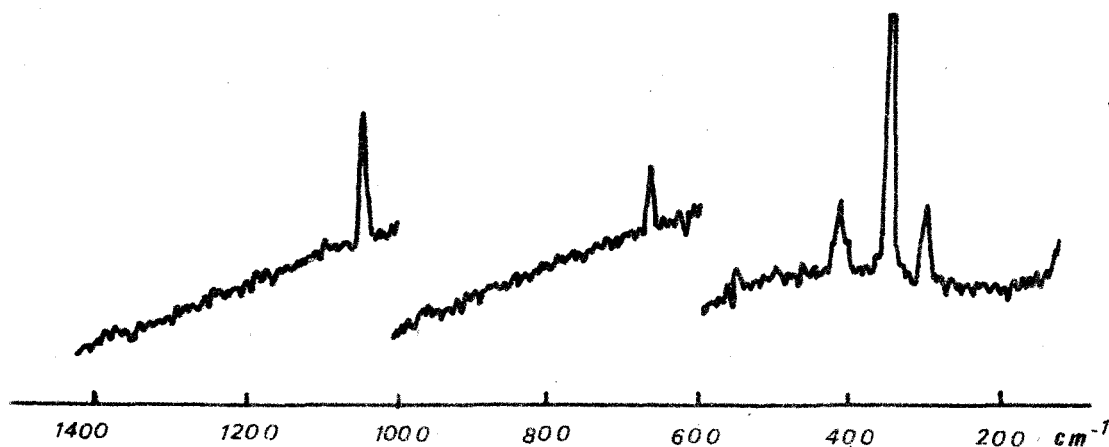


FIG 20

Raman  $[\text{C}_2\text{H}_5]_4\text{N SO}_3\text{Cl}$

L'obtention d'un tel composé, ainsi que le spectre Raman de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  (Fig.19), confirme de façon irréfutable que l'acide chlorosulfurique est un composé défini et non un mélange de  $\text{SO}_3$  et  $\text{HCl}$  dans le nitrométhane.

Ce résultat élimine donc l'hypothèse de l'attribution du deuxième saut, observé lors du dosage de  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  par la pyridine, (Fig.18-courbe b), à la neutralisation de  $\text{HCl}$ . (Comme pouvait nous le laisser prévoir la valeur du potentiel).

Nous avons pensé alors à la possibilité d'une réaction entre le chlorosulfate formé et la pyridine selon :



En vue de confirmer cette hypothèse, nous avons tout d'abord préparé le chlorosulfate de pyridinium par neutralisation d'une solution d'acide chlorosulfurique par  $C_5H_5N$ . Le produit obtenu est très soluble dans le nitrométhane. Le tableau suivant donne l'analyse de 1g de solide.

	S <sup>VI</sup>	Cl <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	HPy <sup>+</sup>
Théorique	5,11	5,11	10,22	5,11
Trouvé	5,17	4,85	10,20	5,18

Les spectres Raman et infrarouge (Fig.21 - tableaux XI, et XII) sont en accord avec l'obtention d'un chlorosulfate.

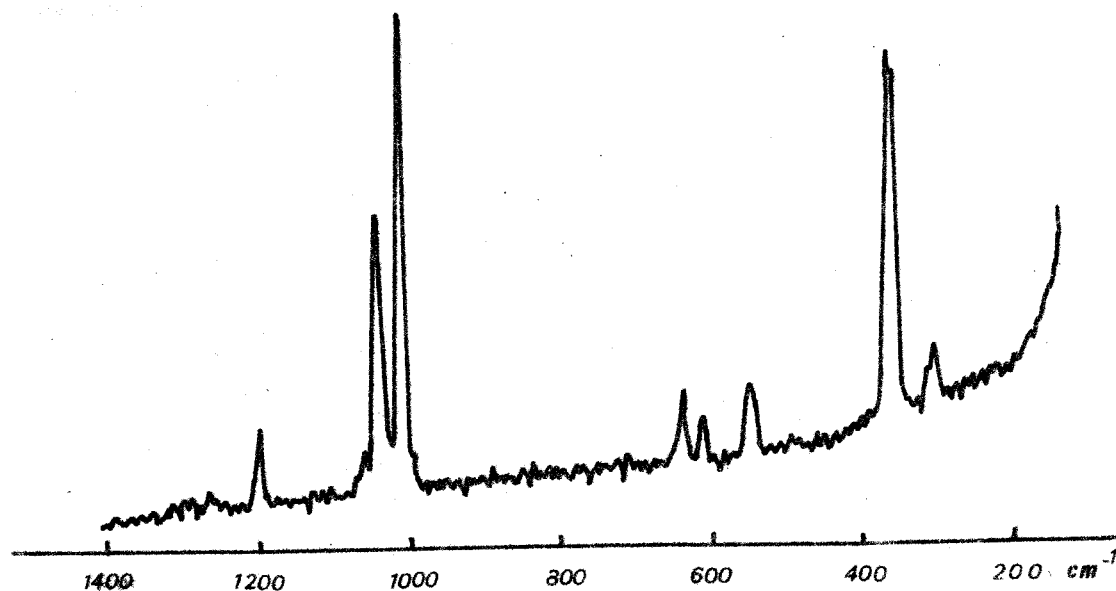


FIG 21

Raman  $C_5H_5NHSO_3Cl$



Tableau XI

SO <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SO <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup> Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup> Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	SO <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup> HPy <sup>+</sup>	HPy <sup>+</sup> (49)
536	512	-	-	403
552	540	540	542	-
608	565 } 640 }	625	565 } 640 }	-
625			680	680
719	720	721	720	-
735	-		752	-
-	790	790		
-	995	1008	1005	-
-	1034	1035		
1035	1040	-	1040	-
-	1070	1075		
			1085	
-	1171	1175	1170	1096
-	1190	1191		
1212	1220 } 1238 } 1272 }	-	1200 } 1325 }	1237 1250
-	1365	1365	1340	-
-	1400	1400	1440	-
			1535	1530
			1608	-
			1632	1640
			1885 } 1910 }	
2066	-		2030	<i>massifs au delà</i>
2275	2305	-	2280	<i>de</i>
			2320	2800

Tableau XII

$\text{SO}_3\text{Cl}^-$ $\text{NH}_4^+$	$\text{SO}_3\text{Cl}^-$ $\text{Et}_4\text{N}^+$	$\text{SO}_3\text{Cl}^-$ $\text{HPy}^+$	Attributions (50)
298	300	303	} S-Cl wag. $\nu_6$ (E)
320	-	-	
381	342	366	} S-Cl stretch. $\nu_3$ (E <sub>1</sub> )
-	417	-	
542	-	544	} SO <sub>3</sub>
561	-	-	
		611	
627	675	639	
-		1008	
1057	1045	1045	
-	-	1061	
1244	-	1203	

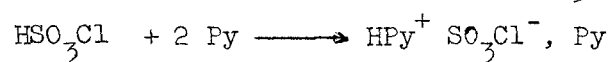
RAMAN



La courbe (c) (Fig.18) obtenue en ajoutant une solution de pyridine à une solution de chlorosulfate de pyridinium présente un saut pour un rapport :

$$\frac{\text{HPy}^+ \text{SO}_3\text{Cl}^-}{\text{Py}} = 1$$

Cette variation de potentiel correspond bien au deuxième saut observé sur la courbe (b), (fig.18). Il est, de plus, possible d'isoler ce produit par la réaction directe dans  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  :



Les dosages de ce solide donnent :

	S <sup>VI</sup>	Cl <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	HPy <sup>+</sup>
Théorique	3,64	3,64	3,64	7,28
Trouvé	3,73	3,40	3,69	7,3

L'addition de pyridine peut être considérée comme une réaction acide-base, l'acidité de l'ion pyridinium étant exaltée par le caractère électrophile de l'ion  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$ . (Notons que Camelot (49) obtient le même type de "complexes" avec la chlorhydrine molybdique  $\text{MoO}_3, 2 \text{HCl}$ ).

Nous observons les mêmes réactions avec l'acide disulfurique. Nous avons ainsi préparé le disulfate de pyridinium par la réaction :



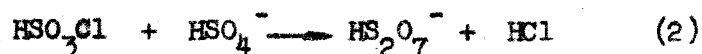
composé que nous avons caractérisé par analyse chimique et spectroscopie infrarouge.

	$\frac{\text{VI}}{\text{S}}$	$\text{H}^+$	$\text{HPy}^+$
Théorique	5,96	5,96	5,96
Trouvé	5,95	5,75	5,80

En utilisant les résultats donnés par les échelles d'acidité, nous avons donc trouvé une méthode simple de préparation de chlorosulfates et de disulfates organiques très solubles dans le nitrométhane, contrairement à la plupart des sels minéraux. Ces composés nous permettront de mesurer les produits de solubilité de sels minéraux et d'atteindre les coefficients de solvatation de diverses espèces.

## Résumé et Conclusion

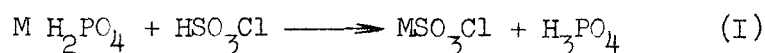
La facilité de la réaction de condensation entre l'acide chlorosulfurique et les hydrogénosulfates suivant :



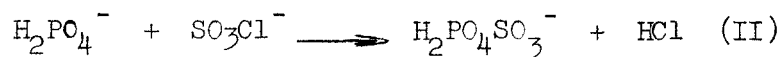
nous avait suggéré une transposition de cette réaction aux hydrogénophosphates, dans le but d'obtenir d'éventuels sulfatophosphates. Par voie sèche, en utilisant  $\text{SO}_3\text{Cl}^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  cette condensation n'est pas observable. En raison des températures élevées qu'il faut atteindre on obtient en fait  $\text{SO}_4^{--} + \text{PO}_3^-$ .

Nous avons alors tenté de faire réagir sur les hydrogénophosphates  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  pur, puis  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  en solution. Le premier solvant choisi a été  $\text{SO}_2$  en raison du faible caractère acide des hydrogénophosphates, la réaction prédominante dans  $\text{SO}_2$  est une réaction acide-base donnant

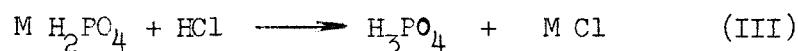
du chlorosulfate :



Cependant, le dégagement simultané de chlorure d'hydrogène nous laisse supposer la formation d'un composé d'addition suivant :



Le caractère acide de HCl dans  $SO_2$  favorise la réaction parasite :



L'existence de sels neutres  $M_3PSO_7$ , signalée par Poni et Cernatescu (7) et mise en doute depuis par Audrieth et Coll. (8), nous a incité à étudier plus particulièrement la réaction (II). Il était nécessaire afin de séparer la réaction de complexation de la réaction parasite (III) en particulier, d'utiliser un solvant peu basique afin de séparer nettement les acides HCl et  $HSO_3Cl$ . Nous avons choisi le nitrométhane. Dans ce solvant, nous isolons un composé, de formule globale  $NaH_2PSO_7$ , pouvant être soit un sulfatophosphate, soit un mélange de  $H_4P_2O_7$  et  $Na_2S_2O_7$ . Si, l'étude par diffraction des rayons X, l'hydrolyse et la décomposition thermique ne permettent pas de conclure nettement, quant à la nature du solide obtenu, la réaction chimique avec  $SOCl_2$  élimine l'hypothèse du mélange.

Dans une deuxième partie, nous vérifions par des mesures spectrophotométriques et potentiométriques que  $HSO_3Cl$  et HCl sont nettement séparés dans le nitrométhane. L'acide chlorosulfurique s'hydrolysant facilement, pour donner de l'acide sulfurique, nous avons été amenés à étudier également les acides sulfurique et disulfurique. Dans le nitrométhane, tous les acides étudiés, à l'exception de  $H_2S_2O_7$  sont associés. Les résultats sont résumés dans une échelle unique

d'acidité. Les deux méthodes conduisent à une concordance assez remarquable.

Les acides  $\text{HSO}_3\text{Cl}$  et  $\text{HCl}$  étant séparés par plus de 7 unités de pK, ce qui explique les résultats obtenus précédemment, nous pouvons de plus utiliser les chlorures pour la préparation simple de chlorosulfates. Nous avons préparé par cette méthode le chlorosulfate de tétraéthylammonium et en utilisant une base plus forte telle que la pyridine, le chlorosulfate de pyridinium. Ces composés très solubles dans le nitrométhane nous permettront par la suite d'étendre notre travail à la détermination de coefficient de solvatation et de produits de solubilité.

## Annexe Expérimentale

### - . PREMIERE PARTIE . -

#### 1. - Produits utilisés . - .....

Les hydrogénophosphates alcalins sont des produits Merck, la plupart est cristallisée avec une ou plusieurs molécules d'eau. Nous les desséchons en les maintenant à 80°C pour les sels de Na et K et à température ordinaire pour ceux de  $\text{NH}_4^+$ , pendant plusieurs jours sous pression réduite en présence d'anhydride phosphorique. Leur pureté est alors de 99 % ou mieux.

L'acide chlorosulfurique Carlo Erba R pour analyses est employé sans purification, car la distillation apporte d'après (51) et (52) plus d'impuretés ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ....) qu'elle n'en élimine.



2. - *Méthodes analytiques* . -  
.....

Le dosage du chlorure est effectué par potentiométrie.

Le soufre est dosé par gravimétrie du sulfate de baryum.

Le phosphate est dosé par gravimétrie du pyrophosphate de magnésium

$Mg_2P_2O_7$  obtenu par calcination du phosphate ammoniacomagnésien.

$NH_4^+$  est déterminé par la méthode de Kjeldahl.  $Na^+$  et  $K^+$  sont dosés par absorption atomique.

3. - *Chromatographie sur papier* . - (53)  
.....

Le papier utilisé est le papier Whatman n°1

Le solvant est constitué du mélange :

. isobutanol	26 %
. éthanol	34 %
. eau	40 %
. ammoniacque	0,35 %

Le révélateur est préparé suivant :

. molybdate d'ammonium	1 g
. $HClO_4$ 60 %	5 cc
. HCl N	10 cc
. $H_2O$	85 cc

Les taches sont révélées par exposition à la lumière ultra-violette.

- . DEUXIEME PARTIE . -

1. - *Purification du nitrométhane (produit Fluka).* -  
.....

La purification de ce solvant est difficile.

Si, de nombreuses méthodes ont été décrites (54), (55), la plupart ne permet pas d'obtenir un solvant contenant moins de 100 ppm environ d'eau.

Après de nombreux essais, notre choix s'est porté sur la méthode (56) décrite ci-dessous.

- . Le nitrométhane (Fluka) est placé sur  $MgSO_4$  anhydre pendant un mois.
- . Cette opération est suivie d'une distillation à pression atmosphérique sur une colonne de 1 m remplie de spirales de verre.
- . La partie distillant à  $101^\circ$ , subit trois passages sur colonne d'alumine neutre d'activité 1 (produit Merck desséché sous vide à  $350^\circ$ ).

Le nitrométhane obtenu renferme moins de 10 ppm d'eau. l'absence d'espèces basiques a été vérifiée selon (57).

Le solvant obtenu est conservé en boîte sèche, dans un flacon rôdé, à l'abri de la lumière. Les traces d'eau résiduelle sont dosées par une méthode coulométrique (58) dérivée de la méthode de Karl Fischer :

. L'iode est produite par électrolyse, à l'aide d'un coulomètre Tacussel CEAMP/D. Le point équivalent est détecté par potentiométrie à courant imposé. Ne possédant pas de titravit Prolabo,

nous avons utilisé un titrateur "Radiometer TT.1". Cet appareil arrête à l'aide d'un relai extérieur, le coulomètre dès que le potentiel atteint et garde la valeur préselectionnée pendant 10 secondes. Ce potentiel (proche de zéro), et le temps de 10 secondes, ont été déterminés expérimentalement.

## 2.- Mesure de $H_0$ . - .....

La plupart des indicateurs utilisés sont des produits "Fluka ou Merck". L'acide sulfurique est rectifié par addition d'anhydride sulfurique. L'acide disulfurique est préparé par addition de  $SO_3$  en quantité stoechiométrique à  $H_2SO_4$  selon :  $H_2SO_4 + SO_3 \rightarrow H_2S_2O_7$

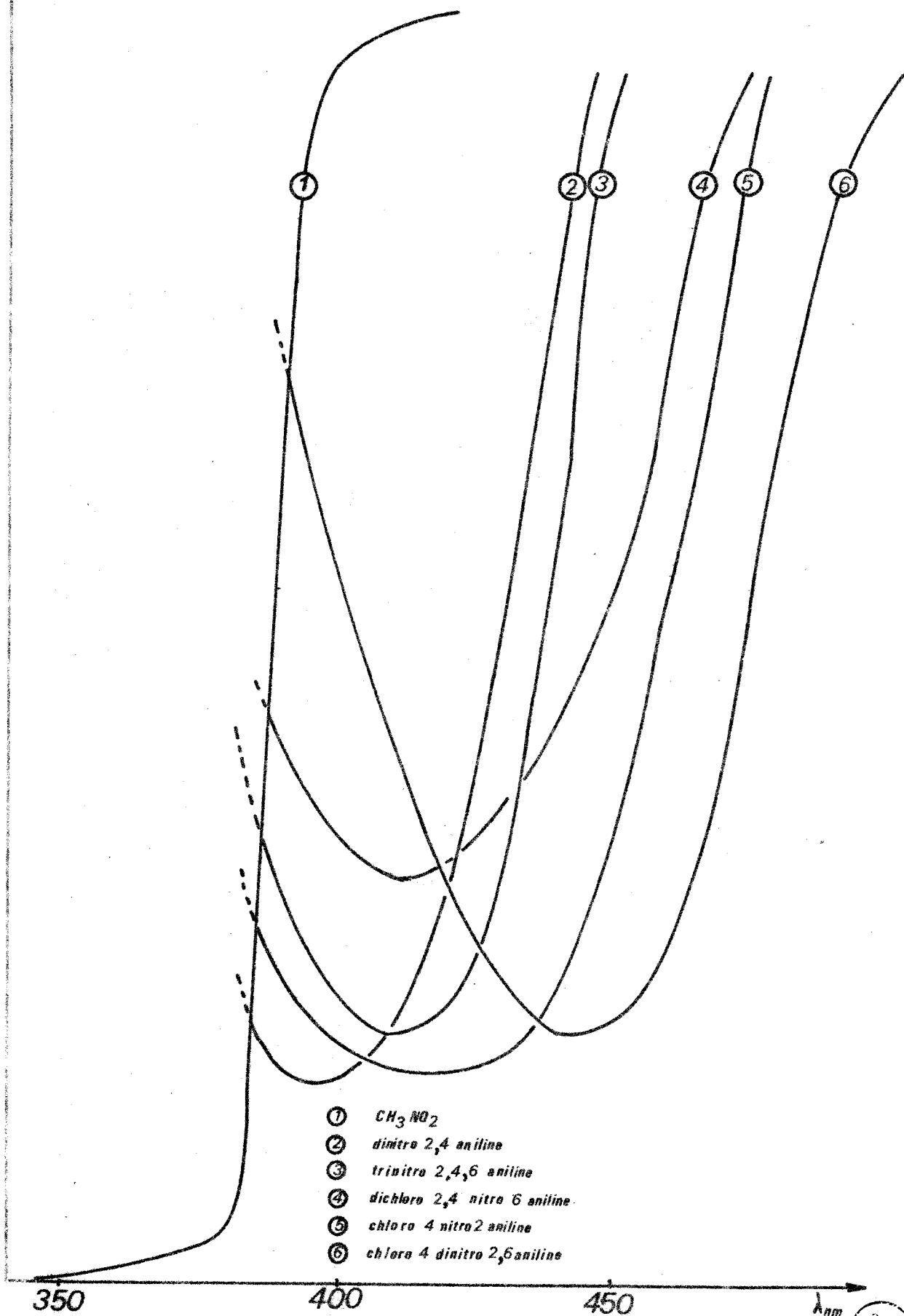
Pour les mesures colorimétriques, nous avons utilisé un spectrophotomètre SAFAS 1800 monofaisceau.

Les cuves, en quartz, fermées par des bouchons rodés, sont remplies en boîte sèche avec une microsiringue "Gilmont".

Nous donnons (fig. page suivante) les spectres des différents indicateurs utilisés, ainsi que celui du nitrométhane.

## 3. - Potentiométrie . - .....

Nous utilisons un potentiomètre Tacussel S 60A/R. L'électrode de référence (48) Ag/AgCl est constituée par un fil d'argent plongeant dans une solution 0,1 M de chlorure de tétraéthylammonium (Eastman Kodak). Par dissolution anodique, le fil d'argent se recouvre de chlorure d'argent après saturation de la solution. Deux pastilles de verre fritté n°3 séparent cette électrode de la solution. Le potentiel par rapport à l'électrode au calomel saturé, aqueuse, est  $E = - 0,350$  v.



- ①  $CH_3NO_2$
- ② dinitro 2,4 aniline
- ③ trinitro 2,4,6 aniline
- ④ dichloro 2,4 nitro 6 aniline
- ⑤ chloro 4 nitro 2 aniline
- ⑥ chloro 4 dinitro 2,6 aniline

# Spectres d'Absorption des Indicateurs



. BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J.Heubel et M.Wartel. Bull.Soc.Chim. (1968), 11, 4357.
- (2) P.Legrand. Thèse 3° Cycle, Lille 1968.
- (3) E.Puskaric. Thèse 3° Cycle, Lille 1969.
- (4) Jacquelin. Ann.Chim. 70. 317.
- (5) Prinvault. C.R. 74.1249. Ber. 5. 435.
- (6) Freidheim et Motzkin. Z. anorg.Chem. (1894) 6, 292.
- (7) M.P.Poni et R.Cernatescu. Ann.Sci.Univ.Jassy.(1942),28 sect.1.3.8.
- (8) L.F.Audrieth, J.R.Mills et L.E.Netherton.  
J.Phys.Chem. (1954), 58, 482.
- (9) E.Thilo et G.Blumenthal. Z.anorg. allgem.Chem.(1966), 77, 348.
- (10) F.Lampe. Z. anorg.allgem.Chem.(1969), 367, 188.
- (11) F.Lampe. Z. anorg.allgme.Chem.(1969), 368, 101.
- (12) A.Norbert. Rev.Chim.Miné. (1966), 3, 1.
- (13) K.Cruse. Z. Elektrochem.(1940), 46, 571.
- (14) V.A.Palm. Dokl.Akad.Nauk.SSSR (1956),108, 270.
- (15) J.Bessière. Thèse, Paris 1969.
- (16) J.C.D. Brand, W.C.Horning et M.B.Thornley.  
J.Chem.Soc.(1952), 1374.
- (17) N.C.Deno et R.W.Taft. J.Am.Chem.Soc.(1954), 76, 244.
- (18) L.C.Smith et L.P.Hammett. J.Am.Chem.Soc.(1945), 67, 23.
- (19) D.Bauer et A.Foucault. C.R.Acad.Sc.(1971), 272 C, 192.
- (20) A.Michel, J.Benard. Chimie Minérale (1964), Masson. p.109.
- (21) A.F.Wells. Structural Inorganic Chemistry (1962)  
Oxford, Clarendon, Press p.657.

- (22) G.Nickless. Inorganic Sulphur Chemistry (1968).  
Elsevier, p.31.
- (23) J.P. Ebel. Bull.Soc.Chim. Colloque international  
sur les phosphates minéraux solides  
(1958), 1660.
- (24) G.Brun. Rev.Chim.Miné.(1967), 4, 855.
- (25) Y.Auger. Thèse Docteur-Ingénieur, Lille 1970.
- (26) V.Plichon. Bull.Soc.Chim.(1967), 7, 2382.
- (27) H.Van Looy et L.P.Hammett. J.Am.Chem.Soc.(1959),81, 3872.
- (28) Y.Pocker. J.Chem.Soc. (1960), 1292.
- (29) M.Hlasko et E.Michalski. Roczniki.Chem.(1926), 6, 534.
- (30) C.P.Wright, D.M.Murray-Rust et Sir M.Hartley.  
J.Chem.Soc. (1931), 199.
- (31) H.M.Koepp, H.Wendt et H.Strehlow.  
Z.Elektrochem.(1960) 64, 483.
- (32) L.P.Hammett et A.I.Deyrup. J.Amer.Chem.Soc.(1932), 54, 2731.
- (33) M.A.Paul et F.A.Long. Chem.Rev. (1957), 57,1.
- (34) J.J.Lagowski. The Chemistry of non aqueous solvents  
(1966) Academic Press New-York, Chap.3
- (35) L.P.Hammett. Physical Organic Chemistry (1970)  
Mc Gaw-Hill, Book Company. Chap.9.
- (36) I.M.Kolthoff, J.J.Lingane et W.D.Larson.  
J.Am.Chem.Soc. (1938) 60, 2512.
- (37) J.F.Coetzee et C.D.Ritchie. Solute-Solvent Interactions (1969)  
Marcel Dekker New-York.
- (38) J.Vedel. Ann.Chim.(1967), 2, 336.
- (39) R.G.Bates et G.Schwarzenbach. Helv.Chim.Acta (1955)38,699.
- (40) D.P.B.Satchell. J.Chem.Soc.(1958), 1916.
- (41) S.Bruckenstein J.Am.Chem.Soc.(1960)82, 307.
- (42) P.Walden et E.J.Birr. Z.Physik.Chem.(1932), A.163.263.321.
- (43) C.A.Streuli. Anal.Chem.(1959), 31, 1652.
- (44) C.A.Streuli. Anal.Chem.(1960),32, 985.
- (45) G.Charlot et B.Tremillon. Réactions chimiques dans les solvants  
et les sels fondus. E.D.Gauthier-Villars  
p.43.

- (46) J.Bessiere Bull.Soc.Chim. (1968), 7, 3074.
- (47) L.G.Chatten, M.Penarowski et L.Levi.  
J.Amer.Pharm.Assoc.Sci, Ed.(1955)40,332.
- (48) D.Serve et G.Cauquis. Bull.Soc.Chim. (1966), 1, 302.
- (49) M.Camelot. Thèse Besançon (1968).
- (50) Y.Auger, P.Legrand, E.Puskaric, F.Wallart et S.Noël.  
Spectrochim.Acta (1971) 27 A, 1351.
- (51) Sanger et Riegel. Z. anorg.Chem. (1912), 76, 75.
- (52) Robinson et Ciruna. Can.J.Chem. (1968), 46, 1718.
- (53) I.Smith et J.G.Feinderg. Paper and thin layer Chromatographie and  
Electrophoresis (1965), Ed.Shandon, London.
- (54) C.J.Thompson, H.J.Coleman et R.Vernon Helm.  
J.Amer.Chem. (1954), 76, 3445.
- (55) M.J.Collis, F.P.Gintz, D.R.Goddard, E.A.Hebdon et G.J.Minkoff.  
J.Chem.Soc. (1958), 438.
- (56) R.C.Larson . Thèse Université de Kansas (1961). Dissert.  
Abstr. U.S.A. (1962) 22, 3846.
- (57) J.Kucharsky et L.Safarik Titration in non-aqueous solvents (1965)  
Elsevier Publishing Company. London .
- (58) Bizot. Bull.Soc.Chim. (1967),1, 151.

