

N° d'ordre : 277

50 376
1973
76

50376
1973
76

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Roger DE JAEGER

UN ACIDE DE LEWIS LE CHLOROSULFATE DE NITROSYLE SYNTHESES ET CARACTERES CHIMIQUES



Soutenue le 1973, devant la Commission d'Examen

MM. J. HEUBEL	Président
J.P. BEAUFILS	Examineur
H. GERDING	Examineur
J.L. BERNARD	Examineur

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

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, LELONG, Mme LELONG, MM. LIEBAERT, MARTINO-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

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 1 ^{er} 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.	SAVART Jean	Chimie Générale
M.	SCHALLER François	Zoologie
M.	SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

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

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de 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 Rudolphe	Mathématiques
M.	BOILLY Bénoni	Zoologie
M.	BONNEMAN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial

M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	Analyse Numérique
M.	CHOQUET Marcel	Biologie Appliquée
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	CORTOIS Jean	Physique
M.	COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M.	DEBRABANT Pierre	Instrumentation Physique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique
Mme	EVARD Micheline	Chimie
M.	FAIDHERBE Jacques	Psychophysiologie
M.	FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M.	FROELICH Daniel	Chimie
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rêmi	Mathématiques
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GOLDMANN 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
Mle	KOSMANN Yvettes	Mathématiques
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M.	LANDAIS Jean	Chimie Organique
M.	LAURENT François	Automatique
M.	LAVAGNE Pierre	Gestion
Mle.	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.	LÔCQUENEUX Robert	Physique
M.	LOUAGE Francis	Mesures Industrielles
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
M.	MAES Serge	Physique
Mme	MAILLET Monique	Automatique
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M.	MESSELYN Jean	Physique
M.	MIGEON Michel	Instrumentation Chimique
M.	MONTTEL Marc	Physique
M.	MONTURLE 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.	PAQUET 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
M. ROUSSEAU Jean-Paul
M. ROYNETTE Bernard
M. SALMER Georges
M. SEGUER Guy
M. SIMON Michel
M. SMET Pierre
M. SOMME Jean
Mlle SPIK Geneviève
M. THOMAS Daniel
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILETTE Michel
M. WATERLOT Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Sciences Economiques
Physiologie Animale
Mathématiques
Radio-Electricité et Electronique
Electronique
Psychologie
Physique
Géographie
Chimie Biologie
Chimie Minérale Appliquée
Informatique
Psychologie
Chimie Minérale
Génie Mécanique
Géologie
Mathématiques

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

A la Mémoire de Mon Père,
A ma Mère,

A ma Femme,
A ma Fille,

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur HEUBEL.

Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour avoir bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'offrant la possibilité de devenir Maître-Assistant.

Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde et sincère gratitude pour les conseils, les encouragements et surtout l'aide qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer.

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur GERDING, Professeur à l'Université d'Amsterdam, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de se joindre au Jury.

Je suis particulièrement reconnaissant envers Monsieur BERNARD, Professeur à la Faculté des Sciences de Besançon, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail, et pour les suggestions et critiques dont il m'a fait bénéficier.

Monsieur le Professeur BEAUFILS a bien voulu faire partie du Jury. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je tiens également à remercier Monsieur PUSKARIC, dont les résultats, parfois inédits, ont souvent été indispensables pour mener à bien une partie de ce travail.

Que mes Camarades, Chercheurs et Techniciens, et plus particulièrement Monsieur CIESIELSKI trouvent ici mention du plaisir que l'on éprouve à travailler parmi eux.

J'adresse enfin mes remerciements à Mademoiselle LHOVEZ qui a bien voulu se charger de la mise en forme de ce mémoire.

INTRODUCTION

Ce travail fait partie d'une étude d'ensemble des dérivés de SO_3 , et plus spécialement des chlorosulfates.

Le sel de nitrosyle, présente un intérêt particulier. Le remplacement facile de NO^+ (lié à la volatilité des espèces N_2O_3 , N_2O_4 , NOCl , etc...) par d'autres cations ; en font un agent de synthèse remarquable.

La bibliographie sur le chlorosulfate de nitrosyle est extrêmement pauvre. Cela est d'autant plus étonnant, que la première référence date de plus de cent ans.

En effet, en 1864, WEBER obtient par action du chlorure de nitrosyle sur SO_3 , un dérivé qu'il formule $2 \text{SO}_3 \cdot \text{NO}_2\text{Cl}$ mais qui, d'après les dosages correspond à NOCl , SO_3 impur (1864a).

A notre connaissance aucun travail ne mentionne plus cette combinaison jusqu'en 1956, date à laquelle elle est mise en doute par SEEL (56a). Chronologiquement la troisième référence (65a) correspond au début de ce travail. Elle décrit succinctement la première synthèse sûre de NOSO_3Cl par action directe de NOCl sur SO_3 liquide. En réalité à cette époque deux équipes distinctes et sans relations étudiaient le même sujet dans des buts différents, d'ailleurs complémentaires. Ce n'est donc qu'un hasard qui a fait que la publication de GERDING,

et Coll.(66a), à qui l'on doit de nombreuses études sur les sels de nitrosyle (53a), (66b), (70a), a été postérieure à celle de notre laboratoire.

Depuis nous avons eu connaissance par une référence de 1966 de deux brevets japonais datés de 1963 et qui envisagent la synthèse de NOSO_3Cl à partir de SO_3 et HSO_3Cl (63a), (63b).

Par la suite d'autres préparations ont été mises au point au laboratoire: action de HSO_3Cl sur NOCl (67a), de NOHSO_4 et $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ sur SOCl_2 (67b), (70b) et synthèse directe en utilisant SO_2 comme solvant.

Cette dernière méthode a été utilisée par WEINREICH (63c) mais, cet auteur n'a mis en évidence que NOCl , 2 SO_3 signalés aussi par APPEL (55a) et GERDING (66a). Il en est de même - ce qui est plus étonnant - dans un travail très récent de R.C.PAUL et Coll. (72a).

Compte tenu de la découverte ou redécouverte tardive du chlorosulfate de nitrosyle, ses propriétés étaient totalement inconnues avant 1965. Le travail de HÖHLE (69a) apporte une contribution importante à la connaissance de sa structure.

Notre objectif a été au contraire d'en étudier la réactivité, en relation avec les études menées parallèlement sur d'autres chlorosulfates et d'apporter, en plus, quelques données physicochimiques susceptibles de parfaire nos connaissances sur ce sujet.

L'ensemble de nos recherches sera donc présenté de la façon suivante :

- Dans le premier chapitre, nous décrivons succinctement une préparation sans solvant ; en évoquant aussi deux autres méthodes mises au point au Laboratoire depuis le début de ce travail.

La synthèse en solution, qui apparaît comme étant la meilleure et la plus souple, y est plus détaillée ; complétée par une étude conductimétrique, qui nous a permis de caractériser aussi le chlorodisulfate, le chlorotrisulfate et de soupçonner l'existence de termes plus condensés, probablement au nombre de trois.

Y sont déterminées de plus : La solubilité et la conductivité d'une solution saturée de NOSO_3Cl à -20°C , ainsi que la solubilité de $\text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$. La variation de concentration de la solution saturée en NOSO_3Cl , en fonction de l'augmentation de la concentration en $\text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$; y est mise en évidence quantitativement.

La variation de la conductivité équivalente $\Lambda = f(\sqrt{c})$ a été étudiée, sans que Λ_0 ait pu être atteint en raison de l'extrême hygroscopicité de NOSO_3Cl .

- Le chapitre II, est consacré à la thermolyse du chlorosulfate. La réaction principale est une dissociation en NOCl et SO_3 avec formation accessoire de $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ due au moins en partie à l'hydrolyse - difficile à éviter - mais aussi, à la réaction de SO_3 sur NOSO_3Cl .

- Le chlorosulfate de nitrosyle, a essentiellement les caractères d'un acide de Lewis. Ceci nous a amené à envisager les réactions dans lesquelles il joue le rôle d'accepteur.

- Le chapitre III concerne l'action des chlorures HCl , MCl avec $\text{M} = \text{NH}_4, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$.

Dans ce cas, la réaction revient à une substitution de NO par H ou M .

- Le chapitre IV est consacré aux complexes "donneurs" de O^{2-} (H_2O , oxydes d'azote, chlorure de nitryle) ainsi qu'à la réaction très complexe d'ammonolyse.

Dans le premier cas, la liaison S-Cl est rompue, et remplacée par une liaison S-O . Dans le second le mécanisme est identique à celui de la réaction avec les chlorures.

- Les caractères d'une base de Lewis peuvent aussi apparaître, en présence d'un acide plus fort. C'est pourquoi nous avons consacré le

4.

cinquième chapitre à l'étude des réactions de NOSO_3Cl avec SO_3 .

- Enfin, nous essayons dans le dernier chapitre de coordonner et de systématiser nos observations en dégagant deux critères de réactivité du chlorosulfate de nitrosyle, basés sur les charges partielles et les polarités des liaisons.

Ce chapitre fait appel aussi à d'autres travaux issus, soit du laboratoire, soit de références bibliographiques.

Pour faciliter la lecture du mémoire qui comprend de nombreuses figures et un certain nombre de tableaux d'analyses, nous avons choisi de le compléter par une annexe.

Le texte principal comprend des figures réduites. Celles qui concrétisent des résultats expérimentaux sont reproduites à nouveau dans l'annexe en format 21 x 29 pour permettre au lecteur d'en examiner les détails. Cette annexe contient aussi des tableaux analytiques dont la taille aurait pu gêner le lecteur de cette thèse.

-oo0oo-

CHAPITRE I

SYNTHÈSE DE $\text{NO}\text{SO}_3\text{Cl}$ AVEC OU SANS SOLVANT
ETUDE CONDUCTIMÉTRIQUE

I. - SYNTHÈSES SANS SOLVANT . -

La synthèse de $\text{NO}\text{SO}_3\text{Cl}$ est réalisée par action directe de NOCl gaz sur SO_3 anhydre liquide à température ambiante.

L'anhydride sulfurique est obtenu par distillation d'un oléum sur P_2O_5 puis décomposition thermique de la combinaison formée suivant une méthode mise au point par BERNARD (57a) légèrement modifiée par VANDORPE (66c).

Les fractions de tête de SO_3 servent à rincer le réacteur et à éliminer l'eau adsorbée sur les parois. Elles sont rassemblées dans une ampoule située au point le plus bas, et que l'on scelle avant de distiller le SO_3 qui, servira à la synthèse.

NOCl est obtenu par réaction du chlore gaz sur un excès de NO introduit par un mélangeur dans un serpentin correspondant à 3,50 m de tube droit et chauffé à 150°C . Par condensation à -20°C et passage d'un excès de NO dans le liquide on obtient directement un produit pur. NOCl entraîné par de l'azote sec traverse SO_3 liquide. Le détail de l'opération qui nécessite une certaine dextérité surtout en fin de manipulation est décrit dans un travail auquel nous avons participé (65a). Le tableau I.1 donne deux exemples de résultats analytiques que l'on obtient couramment avec un peu d'expérience.

TABLEAU I.₁
 =====

	Masse mg	Cl ⁻ 10 ³ moles	S ^{VI} 10 ³ moles	N(III) 10 ³ moles	H ⁺ 10 ³ moles	Bilan pondéral mg	S/N	N/Cl	S/Cl
Théorique	1000	6,87	6,87	6,87	27,48	-	1,00	1,00	1,00
Trouvé	1000	6,91	6,98	6,77	27,64	1006	1,03	0,98	1,01
Trouvé	1000	6,89	6,88	6,91	27,56	1002	0,99	1,00	0,99

Une méthode plus élégante et plus commode utilise le solvant SO₂, c'est celle qui donne le produit le plus pur. La réaction peut être suivie dans ce cas par conductimétrie. Elle fait l'objet du paragraphe suivant.

Entre temps d'autres réactions ont été proposées qui conduisent à NOSO₃Cl : action de HSO₃Cl sur NOCl (67a), de NOHSO₄ et (NO)₂S₂O₇ sur SOCl₂ (67b), (70b).

Le chlorosulfate de nitrosyle se présente comme un solide blanc pulvérulent très hygroscopique. La détermination du point de fusion nous a donné 105°C ± 1°C.

Son cliché Debye-Scherrer Fig. I.₁ (annexe p. I) correspond aux données suivantes : tableau I.₂ .

TABLEAU I.₂
 =====

hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	I	hkl	d _{obs.}	d _{calc.}	I
100	8,49	8,48	6	021	3,18	3,18	F
110	5,46	5,45	m	212	3,02	3,01	6
111	4,87	4,86	F	113	2,95	2,98	6
200	4,25	4,24	TF	300	2,82	2,82	F
211	3,91	3,89	m	311	2,75	2,75	m
102	3,77	3,76	T6	302	2,72	2,69	F
210	3,64	3,64	6	310	2,62	2,62	m
002	3,56	3,56	m	400	2,02	2,05	m
202	3,34	3,33	F	032	1,96	1,97	6
120	3,28	3,28	6				

La colonne d_{calc} rassemble les distances interréticulaires calculées d'après les résultats de HOHLE* qui a publié une étude structurale détaillée peu de temps après notre première synthèse (69a). Ce cliché nous a servi par la suite de moyen d'identification.

II. - SYNTHÈSE EN SOLUTION . - ÉTUDE
CONDUCTIMÉTRIQUE DE LA RÉACTION $\text{SO}_3 + \text{NOCl}$
DANS SO_2 LIQUIDE À -20°C . -

En vue de mieux cerner la réaction entre SO_3 et NOCl et d'obtenir des données quantitatives, il nous a semblé intéressant de faire une étude conductimétrique en utilisant un solvant : l'anhydride sulfureux. Nous avons ainsi pu recouper les données analytiques de WEINREICH (63c) concernant $\text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ et caractériser aussi NOSO_3Cl et des termes plus condensés.

Après une première partie, dans laquelle nous décrivons brièvement l'appareillage, nous envisageons successivement :

- . L'interprétation des courbes conductimétriques obtenues.
- . La détermination de la solubilité de NOSO_3Cl et de $\text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$; dans SO_2 à -20°C et de la conductivité de leurs solutions saturées.

A. - Appareillage . - (Fig. I.2)

La cellule conductimétrique (A), thermostatée à -20°C par une jaquette, est constituée par un récipient à fond plat permettant une agitation magnétique (A.M.). Le couvercle est muni

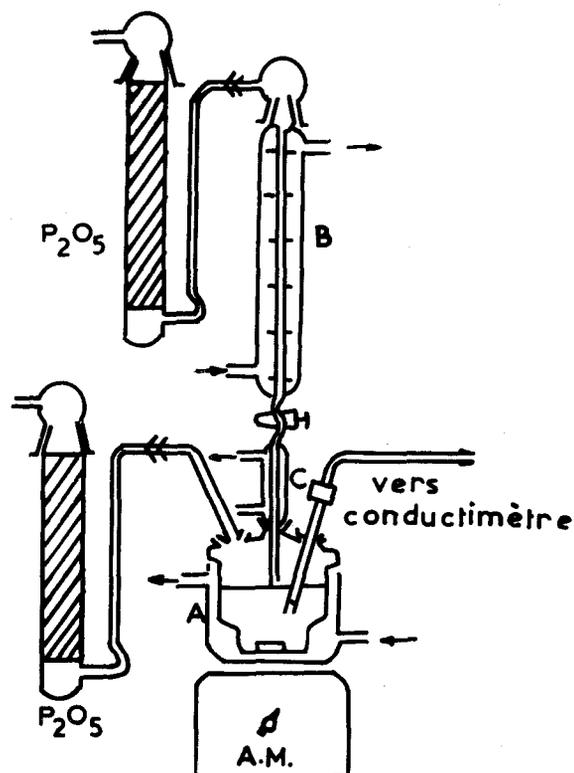


FIG. (I.2)

* Ceux-ci sont rappelés Fig. I.1 (annexe p. I).

8.

de plusieurs entrées rodées. L'une sert au passage des électrodes ; une autre à l'introduction de SO_2 et du réactif titrant. La troisième reste en communication avec l'atmosphère par l'intermédiaire d'une colonne à P_2O_5 . La quatrième enfin, permet d'enregistrer la température à l'aide d'un couple Chromel/Alumel dans un puits à goutte de mercure.

Le réactif titrant, quand il est dissous dans SO_2 , est introduit à l'aide d'une burette rodée, thermostatée (B) avec le même fluide que la cellule (cryostat Lauda UK 80). La tubulure en aval du robinet peut elle aussi être thermostatée (C).

L'appareil de mesure proprement dit est soit un conductimètre "Tacussel" type CD6, soit pour les mesures très précises un conductimètre "WTW" (Wissenschaftlich - Technische Werkstätten) type WBR. Ce dernier permet de mesurer des résistances électriques comprises entre 2 et 10^6 ohms avec une précision affichée de $\pm 0,05$ %.

B. - Modes opératoires . -

La description sommaire de l'appareillage appelle un certain nombre de remarques complémentaires en ce qui concerne les manipulations proprement dites.

1°) Addition de SO_3 pur à une solution de NOCl :

Cette manipulation est très délicate et rares sont les cas où elle a pu être menée à son terme.

En effet SO_3 a tendance à cristalliser dans la partie de burette en aval du robinet, c'est-à-dire au voisinage de la solution à -20°C .

Pour éviter au maximum cet inconvénient, la sortie de la burette, qui est normalement effilée, est au contraire évasée, de manière qu'à chaque addition, la tubulure inférieure se vide. Par ailleurs dans la partie immédiatement en dessous du robinet, la tubulure est chauffée en permanence sur une longueur de 1 à 2 cm à 30°C .

2°) Addition de NOCl pur ou de solutions de NOCl ou SO₃

 dans SO₂ :

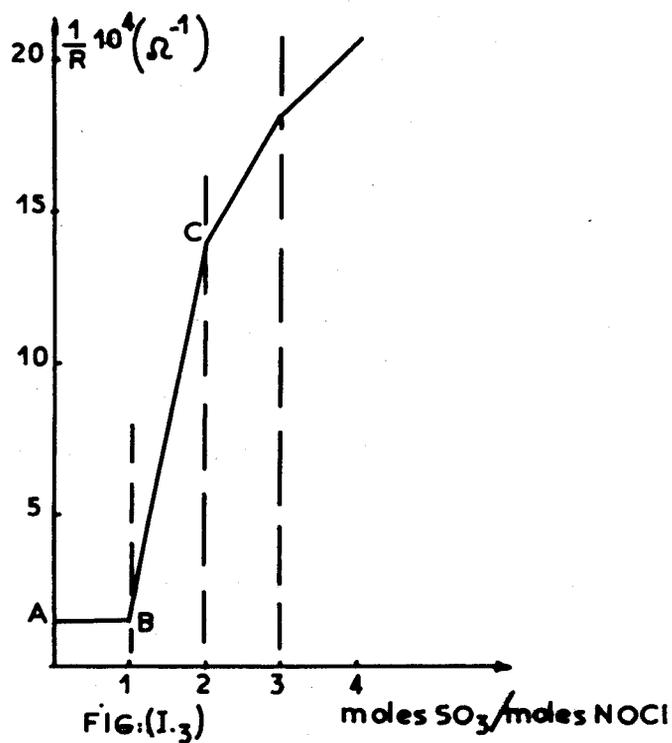
La tension de vapeur non négligeable de la solution qui se trouve dans la cellule de mesure, tension de SO₃ ou NOCl suivant le cas, a tendance à provoquer la formation de bouchons de NOSO₃Cl à la sortie de la burette. Il est donc indispensable que la tubulure en aval du robinet soit comme précédemment vidée après chaque addition. Pour cela on interrompt le circuit de réfrigération sur cette partie pendant un temps suffisant pour provoquer un début de vaporisation du solvant ou du soluté. Il est évident que cette opération doit être effectuée à chaque addition.

C. - Etude de la réaction NOCl + SO₃ . -

1°) Réaction de SO₃ pur sur une solution NOCl/SO₂ :

(Fig. I. 3 - annexe p. 11).

On prépare directement dans la cellule une solution NOCl/SO₂ de titre connu. Pour cela, on introduit à -20°C un volume V₁ de SO₂, puis un volume V₂ de NOCl, préalablement condensé dans une burette. La concentration en NOCl est alors $\frac{10^3 d}{65,5} \times \frac{V_2}{V_1 + V_2}$ en moles/l, d étant sa densité à -20°C, en supposant négligeable la variation de volume due au mélange.



La burette thermostatée est alors remplacée, par une autre, à température ambiante, alimentée directement en SO₃ pur par distillation d'oléum. Bien entendu la mesure de conductance est effectuée après un temps suffisant pour avoir un équilibre de température à -20°C. La valeur lue est alors stable dans le temps.

Dès l'introduction de la première goutte de SO₃, on observe une précipitation. La conductance est alors environ 4,5 fois plus grande que celle de la solution NOCl/SO₂ et reste approximativement constante jusqu'à l'addition d'une quantité de SO₃ équimoléculaire (palier AB).

La stoechiométrie 1-1 est caractérisée à la fois par une rupture de pente (B) très nette, et par une décoloration de la solution. Si l'on continue l'addition de SO₃, la conductance augmente rapidement jusqu'en C point qui correspond au rapport moléculaire SO₃/NOCl=2. La stoechiométrie

2-1 est caractérisée à la fois par une cassure et par une dissolution complète du précipité.

Au-delà de C, on observe des cassures pour des rapports $\text{SO}_3/\text{NOCl} = 3, 4, 5, 6$, mais beaucoup moins nettes que les précédentes (Fig. I.4 - annexe P. III).

Tout au long de cette courbe, les conductances sont stables dans le temps, sauf pour une partie de BC sur laquelle nous reviendrons par la suite.

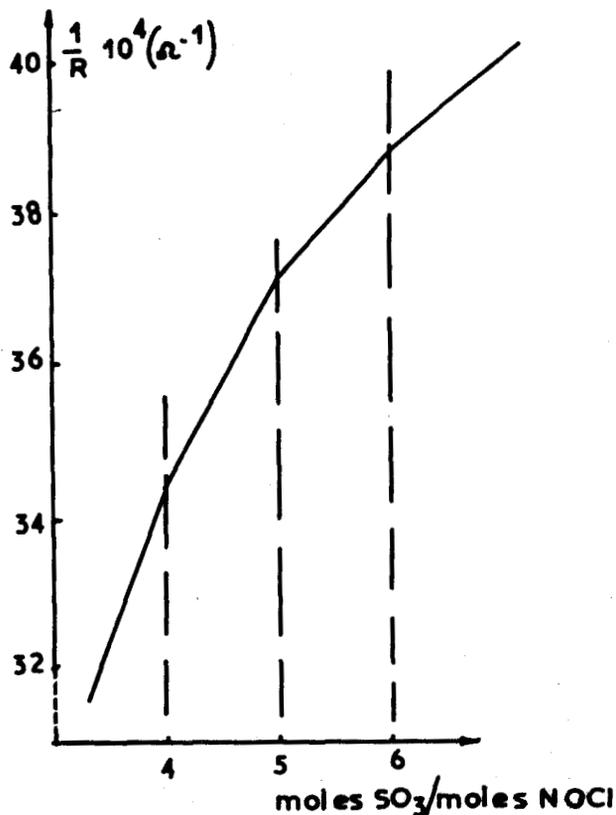


FIG (I.4)

2°) - Réaction de NOCl pur sur une

solution SO_3/SO_2 :

En ajoutant NOCl pur à une solution SO_3/SO_2 de titre connu, on obtient la courbe représentée par la fig. (I.5) (annexe p. IV). Dès l'introduction de NOCl , la conductance augmente fortement et ceci jusqu'en A correspondant au rapport moléculaire $\text{SO}_3/\text{NOCl} = 3$.

La pente de la courbe devient moins forte tout en restant positive

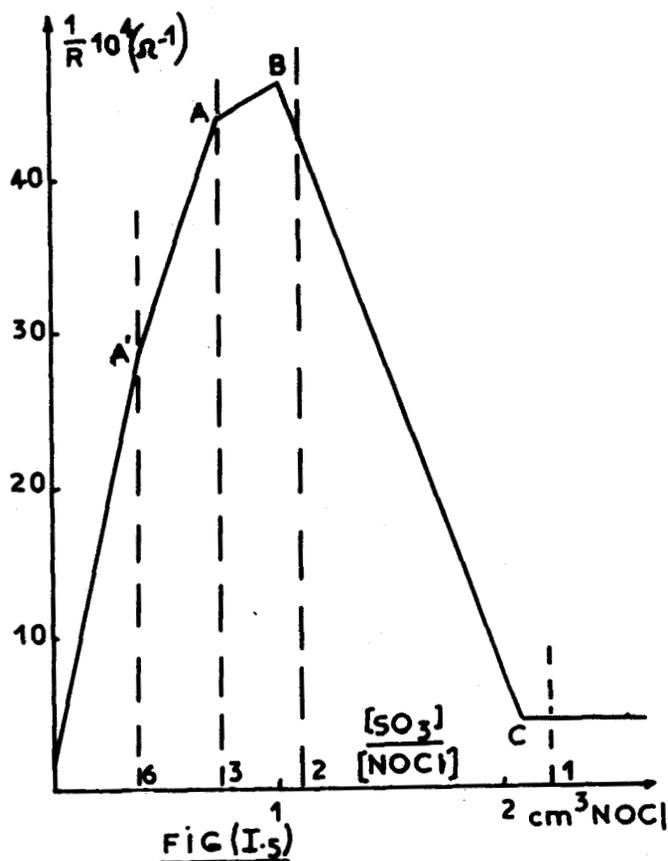


FIG (I.5)

jusqu'en B, où $\text{SO}_3/\text{NOCl} \neq 2$. Dans tout ce domaine il se forme initialement un précipité qui se redissout aussitôt.

A partir de B, la conductance diminue fortement jusqu'en C qui correspond sensiblement à une mole de NOCl pour une mole de SO_3 . Le long de BC, le précipité ne se redissout plus et s'**intensifie**. Le point C est caractérisé par l'apparition d'une coloration en rouge de la solution.

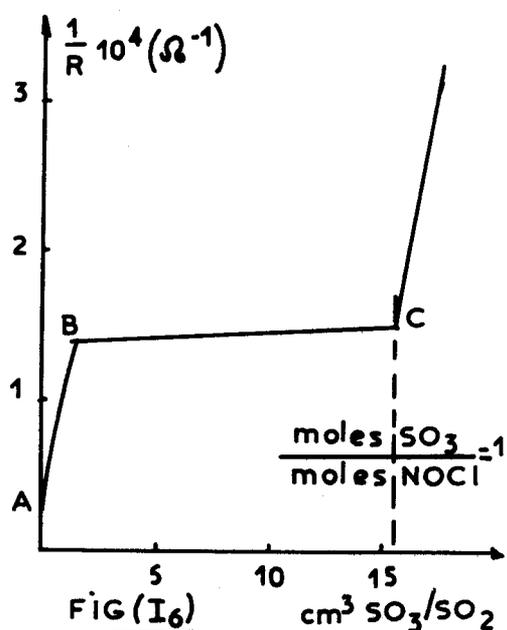
Signalons qu'une cassure en A' - peu nette - correspond à un rapport moléculaire $\text{SO}_3/\text{NOCl} = 6$. Cette courbe caractérise encore nettement les composés définis obtenus pour les rapports $\text{SO}_3/\text{NOCl} = 3, 2, 1$, bien que les cassures soient un peu décalées par rapport à la théorie. Cette discordance peut être attribuée au fait que la solution a une tension de SO_3 non négligeable comme le montre la formation de $\text{NO}\text{SO}_3\text{Cl}$ sur le couvercle. D'ailleurs pour une expérience réalisée à -37°C , les cassures se retrouvent aux points théoriques.

3°) - Réaction d'une solution SO_3/SO_2 sur une solution NOCl/SO_2 :

Nous avons enfin ajouté à une solution NOCl/SO_2 de titre connu, du SO_3 dilué dans SO_2 - Fig.(I.6) (annexe p. V).

Dès l'introduction de SO_3 (A), la conductance croît jusqu'en B. Jusqu'à ce point on ne constate pas de précipitation.

Celle-ci débute à partir de B et augmente jusqu'en C, point caractérisé par le rapport moléculaire $\text{SO}_3/\text{NOCl} = 1$ et par la décoloration de la solution.



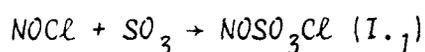
Entre B et C, la conductance varie très peu. Au-delà de C, elle augmente rapidement et on retrouve alors l'allure de la courbe représentée par la Fig.(I.3) (annexe p. II).

D. - Interprétation des courbes conductimétriques . -

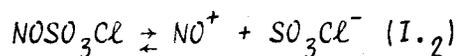
La réaction complète de SO_3 sur $NOCl$ dans SO_2 liquide peut être représentée par la courbe théorique - Fig.(I.7).

1°) Partie A-B :

Il y a formation de $NOSO_3Cl$ dissous suivant :



lequel est partiellement ionisé suivant :



ce qui explique l'augmentation de la conductance.

Celle-ci croît jusqu'en B

où la saturation à $-20^\circ C$ est atteinte - (confirmée par le fait que le précipité initial ne se redissout plus à partir du point B.)

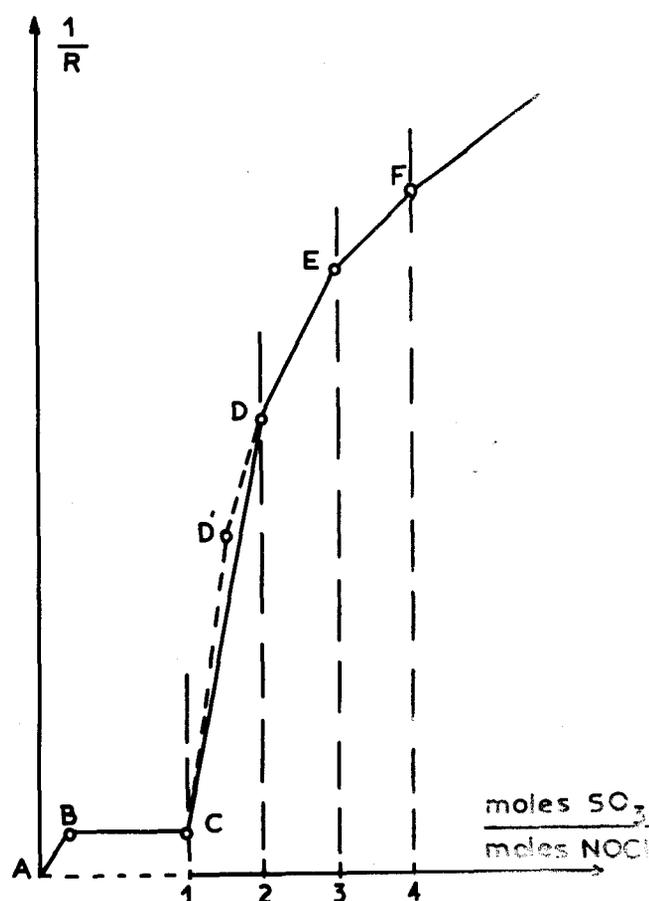
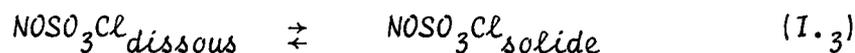


FIG. (I.7)

14.

2°) - Partie B-C :

La réaction (I.1) se poursuit mais la solution étant saturée en NOSO_3Cl , sa concentration reste sensiblement constante, de même que la conductance. On a :



En C, où $\text{SO}_3/\text{NOCl} = 1$, le chlorure de nitrosyle disparaît totalement et la solution se décolore complètement.

La formation de NOSO_3Cl est confirmée par son cliché de R.X., sa courbe thermogravimétrique ainsi que par les résultats de dosage du tableau I.3.

TABLEAU I.3

Masse mg	Cl^- 10^3 moles	S^{VI} 10^3 moles	N(III) 10^3 moles	H^+ 10^3 moles	Bilan pondéral (mg)	S/N	N/Cl	S/Cl
Théor. 1000	6,87	6,87	6,87	27,48	-	1,00	1,00	1,00
Trouv. 1000	6,66	6,87	6,87	27,28	992	1,00	1,03	1,03
Trouv. 1000	6,73	6,73	6,80	27,28	989	0,99	1,01	1,00

3°) - Partie C-D :

Elle correspond à la transformation :



et à la solubilisation de NOSO_3Cl précipité.

Si avec des concentrations élevées, CD, est un tronçon de droite unique et que la dissolution complète correspond à D, une cassure supplémentaire D' apparaît si les concentrations sont plus faibles. Dans ce cas, la dissolution en D' est totale. La position de D' varie avec la concentration. Dans tout le domaine où il reste du solide en suspension (CD') ou (Cd) suivant le cas,

les valeurs de la conductance se stabilisent lentement, ce qui montre que la réaction (I.4) est rapide, la dissolution est un phénomène lent.

$\text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ est nettement plus soluble que NOSO_3Cl . D' correspond donc à la redissolution de NOSO_3Cl . L'abscisse de la cassure permet de calculer la concentration des deux espèces. ($[\text{NOCl}]_A$ étant connu).

La concentration en NOSO_3Cl croît avec la concentration en $\text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$, comme nous le montrons par ailleurs.

La brisure D' peut s'expliquer en remarquant que la partie CD' correspond à la fois à la réaction (I.4), ce qui remplace NOSO_3Cl par $\text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$, plus soluble et certainement plus dissocié, et à une augmentation de la concentration de NOSO_3Cl en solution. Le long de la branche D'D la réaction (I.4) seule se produit.

La formation du chlorodisulfate de nitrosyle (isolé par évaporation de la solution en D) est confirmée par son cliché X (Fig. I.8 - annexe p. VI) et par les résultats de dosage du tableau I.4.

TABLEAU I.
-----4

	Masse mg	S^{VI} 10^3 moles	Cl^- 10^3 moles	N(III) 10^3 moles	H^+ 10^3 moles	Bilan pondéral mg	S/N	N/Cl	S/Cl
Théor.	1000	8,86	4,43	4,43	26,58	-	2,00	1,00	2,00
Trouv.	1000	8,86	4,47	4,30	26,50	996,4	2,06	0,96	1,98
Trouv.	1000	8,82	4,39	4,39	26,43	993,1	2,00	1,00	2,01

4°) - Partie D-E :

Elle correspond à la réaction en solution de SO_3 sur $\text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$. La position de la cassure suggère la formation de $\text{NO}(\text{SO}_3)_3\text{Cl}$. La vérification a consisté

à faire réagir SO_3 pur sur NOCl dissous dans SO_2 à raison de 3 moles de SO_3 pour 1 mole de NOCl .

La solution obtenue est alors réchauffée lentement jusqu'à température ambiante. On obtient un liquide visqueux jaunâtre, qui fume abondamment à l'air. Il est maintenu pendant 12 heures sous vide dynamique (trompe à eau), puis dosé. Les résultats sont les suivants (tableau I.₅).

TABLEAU I.₅

	Masse mg	S^{VI} 10^3 moles	Cl^- 10^3 moles	N(III) 10^3 moles	H^+ 10^3 moles	Bilan pondéral mg	S/N	N/Cl	S/Cl
Théor.	1000	9,82	3,27	3,27	26,2	-	3,00	1,00	3,00
Trouv.	1000	10,1	3,24	3,04	25,8	1014	3,3	0,94	3,11

Les résultats sont moins probants que pour les première et deuxième cassures, mais le fait qu'il subsiste un excès de SO_3 est difficilement compatible avec une autre hypothèse, celle d'une solution de NOSO_3Cl ou $\text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ dans SO_3 .

Pour ce qui est des composés NOCl n SO_3 avec $n > 3$ décelés par conductimétrie, il ne nous a pas été possible de les confirmer. Leur instabilité est telle qu'ils perdent SO_3 même en dessous de la température ambiante. Leur existence reste à prouver et leur domaine de stabilité à délimiter.

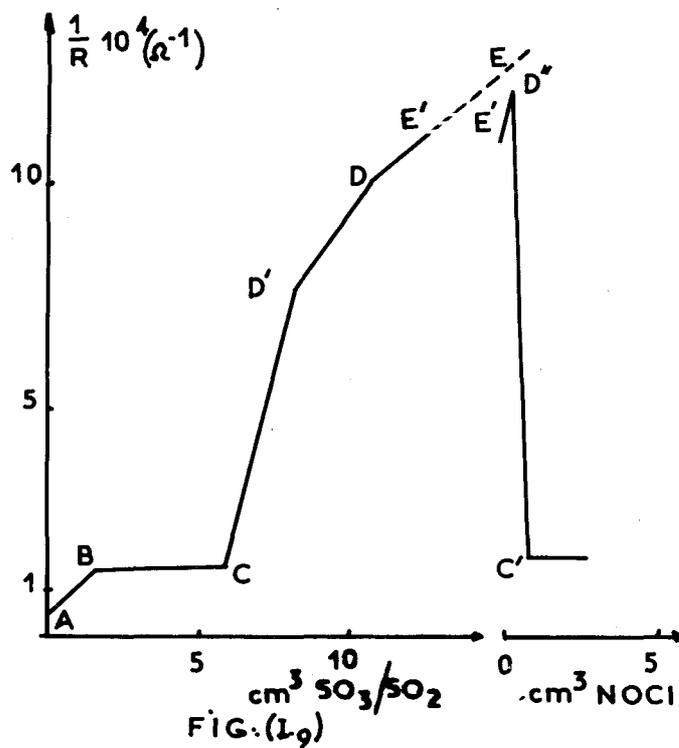
En vue de confirmer les conclusions de la partie précédente, nous avons fait deux tests qui ont donné les résultats suivants :

1°) - La courbe conductimétrique obtenue en ajoutant SO_3/SO_2 à une suspension $\text{NOSO}_3\text{Cl}/\text{SO}_2$ est identique à la partie C-D-E-F- de la fig. I.₇).

2°) - En s'arrêtant en E' entre D et E (Fig.(I.9) - annexe p. VII)

puis en ajoutant NOCl pur, il se forme transitoirement un précipité qui se redissout. Sur la courbe $\frac{1}{R} = f(V \text{ NOCl})$, on met en évidence la cassure D''.

D'' correspond exactement au rapport $\text{SO}_3/\text{NOCl} = 2$, donc à $\text{NO}(\text{S}_2\text{O}_6)\text{Cl}$. D'autre part la conductivité entre E' et D'' croît comme sur la partie AB de la courbe Fig.(I.5) qui couvre cette zone. Cette augmentation de conductivité est due, au moins en partie, à l'augmentation de concentration des ions NO^+ et $(\text{SO}_3)_n\text{Cl}^-$.



Si la pente est plus forte c'est que la solution titrante en NOCl est concentrée. Entre D'' et C' qui caractérise NOSO_3Cl , la précipitation devient de plus en plus quantitative. La valeur de la conductance en C' correspond à celle de la solution saturée de NOSO_3Cl . En même temps apparaît la coloration caractéristique de NOCl.

E. - Solubilité de NOSO_3Cl dans SO_2 et conductivité d'une solution saturée à -20°C :

La courbe représentée par la Fig.(I.6 - annexe p. V) nous a incité à calculer la solubilité (S) de NOSO_3Cl dans SO_2 . Nous avons vu en effet, que le point B correspondait à la saturation de la solution en chlorosulfate de nitrosyle. Il est possible, connaissant le titre de la solution SO_3/SO_2

utilisée, le volume versé et la concentration initiale en NOCl , de calculer la concentration en NOSO_3Cl au point B.

Nous avons donc réalisé plusieurs manipulations, pour lesquelles nous avons modifié à la fois la concentration en NOCl , et le titre de la solution SO_3/SO_2 .

Pour chacune de celles-ci nous avons calculé la concentration en NOSO_3Cl au point B, que nous avons reporté dans le tableau I.6.

TABLEAU I.
=====6

Essai	$[\text{NOSO}_3\text{Cl}]_B \times 10^2$ moles/l SO_2	$[\text{NOCl}]_B \times 10^2$ moles/l SO_2
1	2,57	10,89
2	2,61	13,93
3	2,65	21,17
4	2,70	24,06

L'examen de ce tableau fait apparaître que la concentration en NOSO_3Cl au point B donc la solubilité S , augmente très légèrement avec la concentration en NOCl en ce même point.

Il est possible que cela soit relié à la variation de la constante diélectrique d'un essai à l'autre : En effet, à -19°C $\epsilon_{\text{SO}_2} = 17,5$ et $\epsilon_{\text{NOCl}} = 21,4$.

Si, on représente les variations de S en fonction de la concentration en NOCl au point B, on obtient une droite Fig.(I.10), dont l'ordonnée à l'origine (c'est-à-dire quand $(\text{NOCl})_B = 0$) doit représenter la solubilité de NOSO_3Cl dans SO_2 pur, on trouve : $S_{\text{NOSO}_3\text{Cl}} = 2,46 \cdot 10^{-2}$ moles/l.

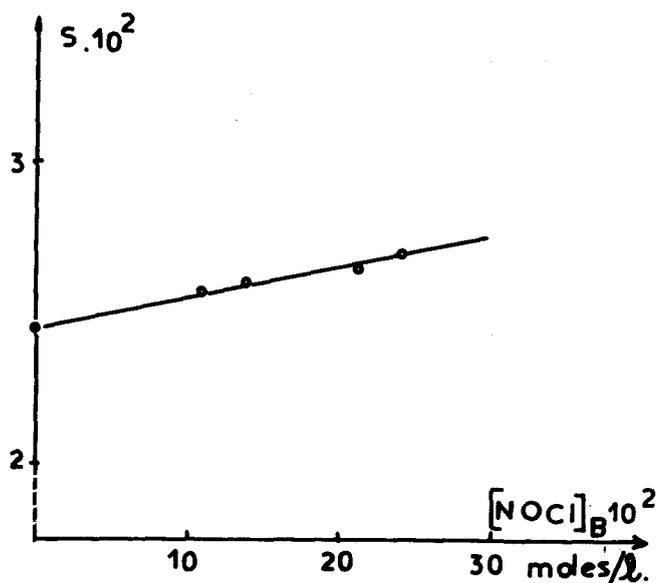


FIG. (I.10)

Cette valeur tirée des courbes titrimétriques a été vérifiée par l'expérience suivante :

- On introduit dans la cellule conductimétrique et en boîte sèche une quantité pesée de chlorosulfate de nitrosyle, puis on ajoute des volumes connus de SO_2 ; la cellule étant maintenue à -20°C .

Les variations de $1/R$ en fonction du volume de SO_2 versé, sont représentées par la Fig. (I.11).

La conductance mesurée au départ (A) est celle de la solution saturée. Elle donne comme valeur de la conductivité : $\kappa = 1,16 \cdot 10^{-4} \cdot 1,30 = 1,508 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. (1,30 = cte de cellule).

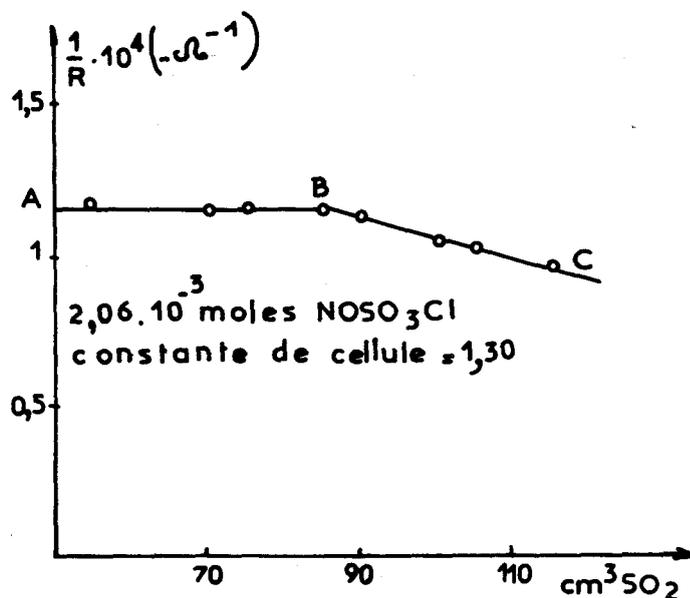


FIG. (I.11)

Elle reste constante jusqu'en B où la limite de solubilité est atteinte. Si on continue à condenser SO_2 , ce qui revient à diminuer la concentration en $NOSO_3Cl$, la conductance décroît (BC).

En B, on note que la dissolution est complète. La cassure donne pour la solubilité, la valeur : $S = 2,48 \cdot 10^{-2}$ moles/l.

La Fig. (I. 12) (annexe p. VIII) représente la variation de la conductance en fonction de la molarité en $NOSO_3Cl$, où nous avons utilisé en plus les conductivités d'autres essais pour les solutions non saturées (points X).

- Une deuxième vérification a consisté à introduire dans la cellule, un volume de $NOCl$ tel que la concentration en $NOSO_3Cl$ formé reste inférieure à $2,46 \cdot 10^{-2}$ moles/l ($2,32 \cdot 10^{-2}$). Dans ce cas, la cassure B (Fig. (I. 7)) correspondant à la saturation disparaît et la conductance en C est inférieure à $1,16 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$. La Fig. (I. 13) (annexe p. VIII) montre que la courbe obtenue dans ce cas, vérifie bien ces différents points. C correspond encore à la décoloration de la solution.

F. - Solubilité de $NO(S_2O_6)Cl$:

La solubilité de $NO S_2O_6 Cl$ a été déterminée comme celle de $NOSO_3Cl$ en partant d'une masse connue de solide introduite dans l'appareil de mesure à la boîte à gants. La mesure de la conductance en fonction du volume de SO_2 condensé permet de tracer une courbe $\frac{1}{R} = f([NOS_2O_6Cl])$ sur laquelle la cassure donne la concentration à saturation (Fig. (I 14) - annexe p. IX). La valeur trouvée est $30 \cdot 10^{-2}$ moles $NO(S_2O_6)Cl / 1. SO_2$.

G. - Solubilité de $NOSO_3Cl$ en présence de quantités croissantes de NOS_2O_6Cl :

Cette solubilité a été déterminée à partir des cassures D' ; en considérant que la solution est alors juste saturée en $NOSO_3Cl$ et non saturée en

$\text{NO S}_2\text{O}_6\text{Cl}$. Cette détermination est facile tant que l'on ne s'approche pas trop de la saturation en $\text{NO S}_2\text{O}_6\text{Cl}$. C'est d'ailleurs la seule partie de diagramme nécessaire pour la compréhension des courbes de conductivité .

Nous avons donc calculé les concentrations en NOSO_3Cl et $\text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ au point D' pour une série de manipulations différentes par la concentration initiale en NOCl , et la concentration de la solution titrante SO_3/SO_2 .

La Fig.(I.15) représente les variations de la solubilité de NOSO_3Cl en fonction de la concentration en $\text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$.

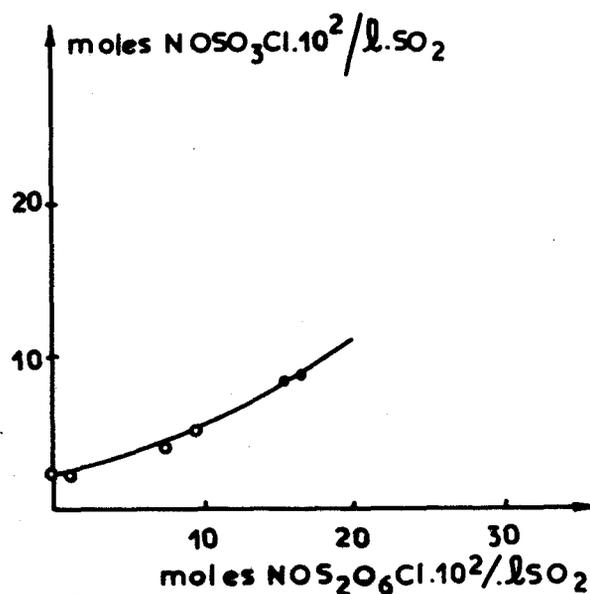


FIG.(I.15)

H. - Conductibilité équivalente de NOSO_3Cl en fonction de \sqrt{c} aux faibles concentrations :

La détermination de la conductibilité équivalente de NOSO_3Cl aux faibles concentrations constitue une mesure qui peut rester sujette à caution en raison de l'hygroscopicité de NOSO_3Cl et de la difficulté d'éviter les traces d'eau. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas tenté de déterminer Λ_0 . Compte tenu de ces remarques, on peut faire observer que, à l'exception des très fortes dilutions, la courbe $\Lambda = f(\sqrt{c})$ (Fig.(I.16)) est une courbe régulière, bien que construite à partir de trois essais

22.

différents dans trois domaines de concentration. On voit que la relation $\Lambda = f(\sqrt{c})$ est loin d'être linéaire, ce qui signifie que NOSO_3Cl se comporte comme un électrolyte faible dans SO_2 .

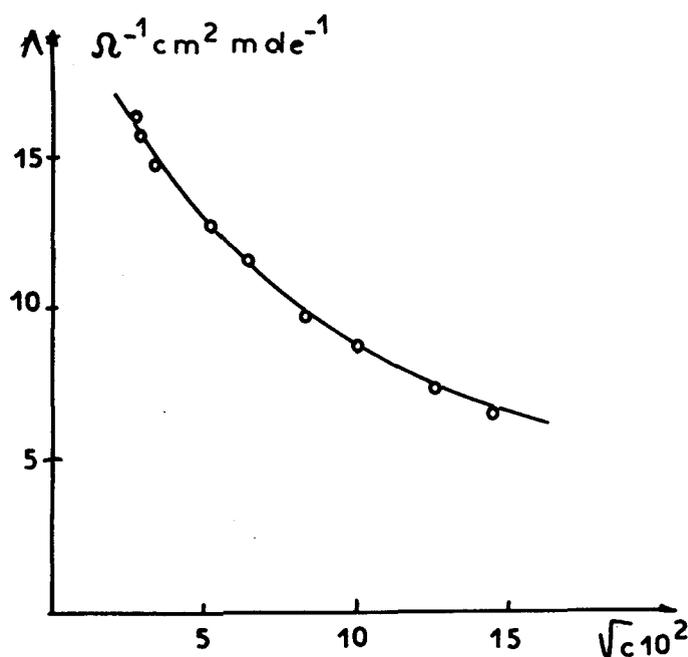


FIG. (I.16)

En conclusion, la synthèse la plus intéressante de NOSO_3Cl semble être celle qui utilise le solvant SO_2 . Elle présente l'avantage de pouvoir être suivie par conductimétrie. Celle-ci met en évidence tous les termes $\text{NO}(\text{SO}_3)_n\text{Cl}$ avec n compris entre 1 et 6. Seuls les termes pour lesquels $1 \leq n \leq 3$ ont pu être confirmés pour le moment.

La solubilité de NOSO_3Cl et la conductivité d'une solution saturée à -20° dans SO_2 ainsi que la solubilité de $\text{NO}(\text{S}_2\text{O}_6)\text{Cl}$ ont été déterminées. Si nous avons renoncé aux mesures de conductivité à très faible dilution en raison de la quasi impossibilité d'éviter totalement l'hydrolyse, la courbe $\Lambda = f(\sqrt{c})$ semble montrer que NOSO_3Cl est peu dissocié dans SO_2 .

CHAPITRE II

DECOMPOSITION THERMIQUE DE NOSO_3Cl

Nous avons étudié le comportement thermique de NOSO_3Cl :

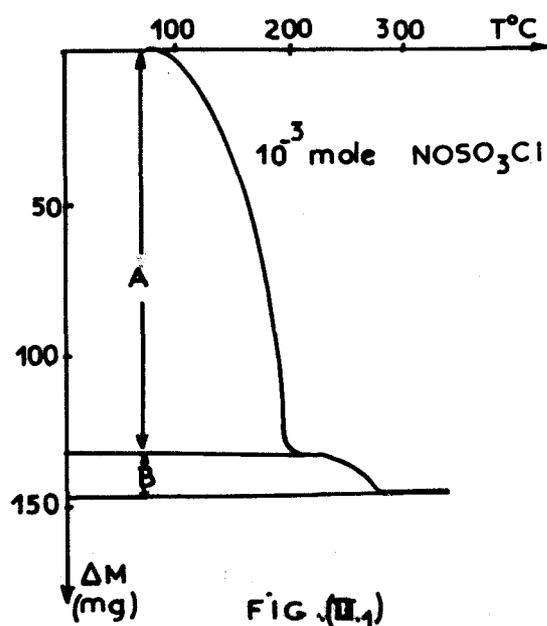
- Soit par thermolyse en régime dynamique sous courant d'azote sec, à pression atmosphérique, afin de situer les températures de début de décomposition, et éventuellement, des réactions secondaires.
- Soit par décomposition isotherme sous vide, pour mieux en saisir le mécanisme.

I. - THERMOLYSE EN REGIME DYNAMIQUE . -

Elle est réalisée à l'aide d'une thermobalance ADAMEL avec enregistrement simultané des masses et des températures sur graphispot SEFRAM. Le programme de chauffe est de 150°C/h. La courbe obtenue est représentée par la Fig.(II.1).

Elle se compose de deux pertes A et B. A débute vers 90-100°C et se ralentit vers 195°C. B débute vers 230°C et se termine à 275°C. A cette température il ne reste plus de résidu.

Le rapport $\frac{B}{A+B}$ est de l'ordre de 8%. La même thermolyse réalisée avec des programmes de chauffe de 50 et 25°C/h montre : Fig.(II.1) (annexe p. χ).



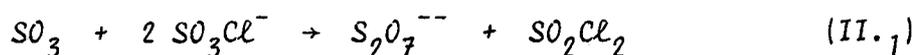
1°) - Que le rapport $\frac{B}{A+B}$ augmente avec le temps. Il est voisin de 1% pour 50°C/h et de 20% pour 25°C/h.

2°) - Que la température de début de décomposition est plus basse si la vitesse de chauffe est plus faible. L'écart entre ces températures est trop fort pour pouvoir être attribué au régime de chauffe seul.

Il apparaît donc que la thermolyse se fait en deux étapes en passant par un produit thermiquement plus stable que NOSO_3Cl . Il s'agit de $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ pur, caractérisé par dosage et diffraction X. On ne peut, à priori, rejeter le mécanisme avancé par HIXSON et TENNEY (41a) à propos

du chlorosulfate de sodium et qui donne dans une première étape $M_2S_2O_7$, MCl et SO_2Cl_2 . Dans le cas présent en effet, le chlorure étant volatil, il pourrait justifier la présence de $(NO)_2S_2O_7$. Mais la valeur du rapport $\frac{B}{A+B}$ devrait alors être de 0,54, ce qui est en contradiction avec l'expérience, puisque non seulement il est très inférieur à 0,54, mais encore il fluctue avec les conditions expérimentales. La formation de disulfate de nitrosyle peut être attribuée :

- Soit à la réaction générale de SO_3 sur les chlorosulfates :

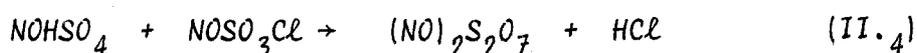
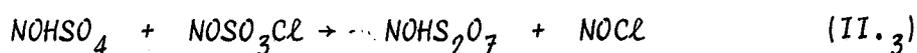
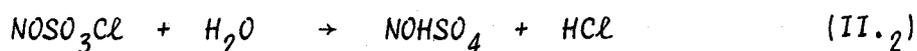


Celle-ci peut se justifier dans la mesure où NO_2SO_3Cl se dissocie au moins partiellement en $NOCl$ et SO_3 comme nous le montrons plus loin.

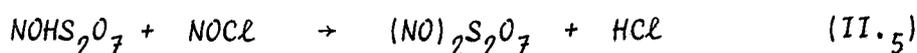
- Soit à une hydrolyse du chlorosulfate qui conduirait ici à $(NO)_2S_2O_7$.

L'intervention d'une telle hydrolyse, constatée dans d'autres cas analogues (73a), nous paraît certaine et la déformation des courbes thermogravimétriques suivant le programme de chauffe en est un signe (70c). En effet NO_2SO_3Cl est très hygroscopique et la thermobalance classique n'est pas un appareil permettant d'éviter les traces d'eau.

La réaction d'hydrolyse sera étudiée plus loin. Elle conduit, lorsque la vapeur d'eau traverse la masse de chlorosulfate à un mélange $(NO)_2S_2O_7 + NOHS_2O_7$ suivant :



Si $NOCl$ est en excès, on a :



Cette hydrolyse est d'autant plus effective que la réaction dure plus longtemps (programmes de chauffe lents). Intervenant dès la température ordinaire

elle explique aussi pourquoi dans ce cas , la perte de masse initiale se fait sentir à température plus basse.

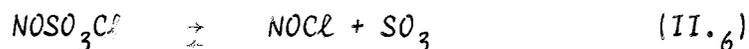
La formation de disulfate est donc due au moins partiellement à l'hydrolyse. Cependant, nous ne pouvons écarter formellement l'intervention de la réaction (II.1).

De toutes façons il s'agit de deux réactions parasites, que l'on supprime totalement en opérant sous vide comme le montre la Fig.(II.1) (annexe p. X).

Reste à élucider le mécanisme principal puisque la faible quantité de $(NO)_2S_2O_7$ formée ne justifie en aucune manière la totalité de la perte A.

On peut penser que $NOSO_3Cl$ se sublime, ce qui se justifierait par le dépôt de $NOSO_3Cl$ en dehors de la zone chaude.

On peut aussi imaginer une dissociation suivant :



qui expliquerait par sa réversibilité la formation de ce dépôt solide.

Nous avons retenu cette deuxième hypothèse en y apportant les justifications suivantes.

II. DECOMPOSITION ISOTHERME SOUS VIDE . -

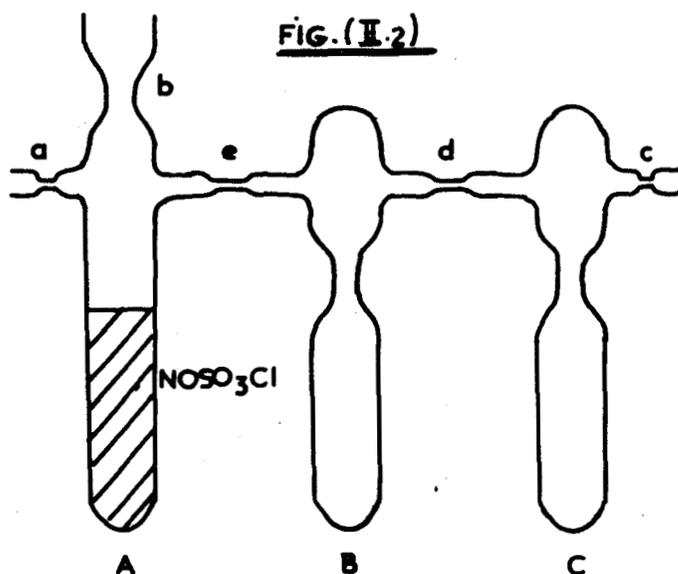
1) - $NOSO_3Cl$ est chauffé sous 1 mm de pression à $150^\circ C$ dans un tube scellé comportant un appendice avec une série d'étranglements. Après plusieurs heures l'appareil est ramené à température ambiante. Aucun dépôt solide n'apparaît dans la partie libre du tube qui par contre est occupé par une phase gazeuse rouge. Condensée et séparée de l'appareil, cette phase est constituée essentiellement de $NOCl$. Le détail de cet essai qui fournit d'autres renseignements intéressants sera exposé au chapitre V. L'expérience peut être répétée.

Il se produit donc au moins une réaction formant $NOCl$.

2) - L'essai peut être fait à température ambiante mais en condensant la phase volatile en continu. L'appareil correspondant est représenté par la

Fig.(II.2). Après avoir séché l'ensemble sous vide on introduit NOSO_3Cl par (b).

Pendant cette opération (c) étant bouché, on fait passer un courant d'azote sec en (a). Deux pesées permettent de déterminer la quantité de chlorosulfate introduite. (a) et (b) sont alors scellés, puis on raccorde (c) à une pompe à vide. Pendant cette opération, on immerge A dans l'azote liquide.



Après avoir scellé en (C), la réserve d'azote liquide est transférée en (B), alors que (A) est maintenu à la température ordinaire.

On constate qu'un solide jaune et un solide blanc se déposent en (B). Ce dépôt se fait très lentement (pour une masse de départ d'environ 2,4 g en NOSO_3Cl il faut environ 15 jours pour en décomposer la moitié).

Lorsqu'une quantité suffisante de solide s'est déposée en (B), on porte la température de ce tube à -90°C , alors que (C) est plongé dans l'azote liquide.

On constate alors que le solide jaune présent en (B) passe en (C).

On scelle en (d). En revenant à température ambiante, le solide se transforme en un liquide rouge. Sa masse est déterminée par pesée. Par spectroscopie I.R., on montre qu'il s'agit de NOCl , ce que confirme le dosage.

Les tubes B et A sont alors séparés en scellant en (e). L'analyse des résidus en B après hydrolyse donne les résultats du tableau II.₁, pour deux expériences.

TABLEAU II.₁
=====

Prise mg	N(III) 10^3 moles	Cl ⁻ 10^3 moles	S ^{VI} 10^3 moles	H ⁺ 10^3 moles	N/Cl	S/N	Bilan pondéral mg
I 1000	5,42	5,47	7,92	27,15	0,99	1,46	992
II 1000	5,66	5,82	7,53	26,55	0,97	1,33	984

Ces résultats font apparaître que le rapport N/Cl reste égal à 1, ce qui permet l'évaluation de N et Cl en NOCl. Le rapport S/N augmente sensiblement.

Les masses A, B et C étant connues, et la masse de C nous donnant la quantité de NOCl, il nous est possible de déterminer la composition du résidu en A.

Les résultats de ce calcul pour l'essai complet correspondant à la ligne (II) du tableau précédent, sont regroupés dans le tableau II.₂.

Le fait que l'ampoule C contient NOCl pur montre qu'il y a au moins dissociation partielle de NOSO_3Cl en NOCl et SO_3 . Nous pensons, sans pouvoir en fournir une preuve irréfutable, qu'elle est en fait totale mais que, en raison de la vitesse de refroidissement des gaz, SO_3 réagit partiellement sur NOCl en B pour former NOSO_3Cl et même $\text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$. Le solide recueilli sur les parois au dessus du bain réfrigérant contient SO_3 libre.

TABLEAU II.₂
 =====

Masse NOSO_3Cl au départ mg	Masse en A mg	Masse en B mg	Masse en C mg	Masse de départ calculée $\Sigma (A + B + C)$
2389,7 ($16,42 \cdot 10^{-3}$ moles)	1553,8	749,8	105,8	2409,4

	N(III) 10^3 moles	Cl^- 10^3 moles	S^{VI} 10^3 moles	H^+ 10^3 moles	N/Cl	S/Cl
Ampoule C	1,61	1,61	-	3,22	1,0	-
Ampoule B	4,24	4,37	5,65	19,92	0,97	1,29
Ampoule A	10,56	10,44	10,77	42,54	1,01	1,03

	NOSO_3Cl 10^3 moles	SO_3 10^3 moles	NOCl 10^3 moles	Bilan pondéral mg
Ampoule C	-	-	1,61	-
Ampoule B	4,37	1,28	0	738,2
Ampoule A	10,44	0,33	0	1545,4

Il apparaît d'ailleurs qu'une partie de SO_3 est retenue, à température ambiante dans l'ampoule A dont la composition n'est pas homogène. Alors que le rapport N/Cl reste très voisin de 1 dans tout l'échantillon, la partie supérieure, est plus riche en SO_3 que la partie inférieure, ce qui prouve

que le SO_3 libéré dans toute la masse réagit d'autant mieux que le trajet du gaz est plus long. Cela suppose que $\text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ soit au moins aussi stable que NOSO_3Cl . En effet la décomposition thermique en régime dynamique commence à la même température pour les deux produits.

On remarquera que les bilans sont remarquablement exacts et que NOCl libéré correspond à SO_3 retenu.

Il est donc absolument certain que la décomposition thermique de NOSO_3Cl est une dissociation équilibrée en NOCl et SO_3 , que l'on peut séparer dans la mesure où il est possible de bloquer la réaction inverse de formation par un abaissement suffisant de la température.

Ce mécanisme fondamental est altéré principalement par l'hydrolyse et très probablement par la réaction (II.1) :



Celle-ci est confirmée dans le cas où l'on traite NOSO_3Cl par SO_3 en excès, mais n'a pu être isolée des autres réactions dans le cas présent.

CHAPITRE III

REACTIONS DUES AU CARACTERE ACIDE DE NOSO_3Cl
--

ACTION DES CHLORURES

Par analogie avec HSO_3Cl , il nous a semblé intéressant d'examiner les réactions pouvant conduire à un échange de cation, d'autant plus que HÖHLE a montré que NOSO_3Cl solide avait une structure ionique (69a). Ces réactions sont facilitées par la volatilité de certains "sels" de nitrosyle à caractère essentiellement covalents tels NOCl . D'où l'étude systématique des réactions de NOSO_3Cl avec HCl et les chlorures $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{KCl}$.

I. - REACTION AVEC HCl . -

Celle-ci est étudiée avec le même appareillage que la réaction d'hydrolyse (chapitre IV).

NOSO_3Cl est déposé sur une pastille de verre fritté soudée dans un réacteur vertical. HCl gaz, entraîné ou non par de l'azote sec, le traverse de bas en haut. Le réacteur peut être isolé de la ligne de gaz et pesé.

On observe très rapidement la transformation du solide en une phase liquide, en même temps qu'un dégagement de chlorure de nitrosyle caractérisé par spectroscopie infra-rouge.

Ce liquide, est dosé après un balayage de plusieurs heures par de l'azote sec, afin d'éliminer toute trace de HCl n'ayant pas réagi, et de NOCl. Les résultats sont résumés dans le tableau III.1.

TABLEAU III.1
-----1

Prise mg	N(III) 10^3 moles	S ^{VI} 10^3 moles	Cl ⁻ 10^3 moles	H ⁺ 10^3 moles	Bilan pondéral mg	N/S/Cl
1000	2,23	8,32	7,6	26,1	1008	0,21/1/0,91
1000	2,58	7,93	7,5	26,2	982	0,32/1/0,94
1000	2,43	8,17	7,7	26,0	1005	0,3/1/0,94
1000	2,54	8,21	7,84	26,0	1010	0,31/1/0,95

Celui-ci fait apparaître qu'après plusieurs heures de passage de HCl, le rapport S/N initialement égal à 1 dépasse la valeur 3.

On constate d'autre part que le rapport S/Cl est toujours légèrement supérieur à 1. Cela est probablement dû à une décomposition partielle du HSO_3Cl

formé lors du balayage à l'azote ou plus vraisemblablement à une hydrolyse partielle due à des traces d'eau. Il suffit, en effet, de quelques mg d'eau pour justifier ce résultat.

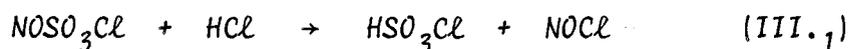
Si on distille le résidu obtenu, sous pression réduite, on obtient une phase liquide exempte d'azote, et dont les résultats de dosages (tableau III.2) correspondent sensiblement à la formule HSO_3Cl .

TABLEAU III.2

Liquide	N(III) 10^3 moles	S ^{VI} 10^3 moles	Cl ⁻ 10^3 moles	H ⁺ 10^3 moles	S/Cl
Extrait	0	5,7	5,17	17,0	1,1

Les résultats du tableau III.1 peuvent donc s'interpréter en supposant la présence simultanée de HSO_3Cl partiellement décomposé et de NOSO_3Cl .

On a donc la réaction :

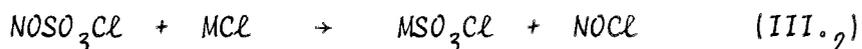


Il s'agit en fait d'un équilibre, WARTEL (67a) ayant montré que par action de HSO_3Cl sur NOCl on obtenait NOSO_3Cl et HCl . La formation du chlorosulfate de nitrosyle à partir de HSO_3Cl et NOCl est d'ailleurs vraisemblablement favorisée par la solubilité plus importante de NOCl que de HCl dans HSO_3Cl .

II. - REACTIONS AVEC LES CHLORURES

ALCALINS LiCl - NaCl - KCl . -

Il nous paraissait logique de considérer la réaction (III.1) comme généralisable suivant :



Mais, à la différence de (III.₁), il s'agit ici d'une réaction hétérogène solide-solide en dessous de la fusion eutectique, solide-liquide en dessous de la fusion totale. Il est donc à prévoir qu'elle doit se faire à température plus élevée et qu'il est préférable de travailler avec un excès d'un réactif pour la rendre quantitative aux basses températures. Enfin, il est vraisemblable qu'elle ne sera plus réversible dans le domaine où elle a lieu. La plupart des essais ont été réalisés avec une thermobalance.

S'il ne fait aucun doute que (III.₂) intervient pour les trois cations Li^+ , Na^+ , K^+ , sa vitesse à même température n'est pas la même, ce qui se répercute sur les réactions secondaires.

Par ailleurs LiCl et les chlorosulfates étant très sensibles à l'influence de l'eau, il est très difficile, voire impossible d'éviter complètement les réactions d'hydrolyse qui forment en fin de compte du disulfate.

Enfin nous trouvant dans des zones de température où NOSO_3Cl se dissocie facilement il faut tenir compte de l'action de SO_3 sur les chlorosulfates qui peut conduire - dans leur domaine de stabilité - à la formation de chlorodisulfates.

Afin de garder à l'exposé sa clarté, nous nous proposons d'examiner ces trois points successivement :

A. - Réaction d'échange de cation :

1) - Cas d'un excès de MCl : Fig.(III.₁) (annexe p. XI).

Les essais sont faits avec une thermobalance -programme 150°C/h. Le début de réaction en régime dynamique se situe au voisinage de 50°C, alors que NOSO_3Cl perd du poids vers 100°C dans les mêmes conditions. Les pentes

décroissent en valeur absolue dans l'ordre Li^+ , Na^+ , K^+ , qui est donc aussi l'ordre des cinétiques décroissantes. La phase gaz est constituée principalement de NOCl caractérisé par son spectre I.R. Le premier palier est atteint à des températures de plus en plus élevées.

A ce palier, le résidu est exempt d'azote. Il contient MCl en excès, du chlorosulfate et un peu de disulfate. Le spectre X est complexe. Le chlorure y est décelé avec certitude alors que les deux autres constituants peuvent être caractérisés simultanément lorsqu'on respecte la stoechiométrie. Ceci nous permet d'interpréter les dosages donnés dans le tableau III.₃.

TABLEAU III.^{*}₃
=====

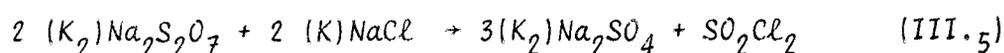
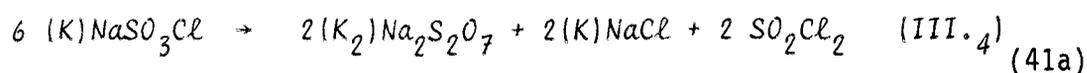
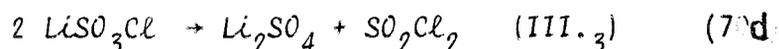
$\text{NO}_3\text{SO}_3\text{Cl}$ 10^3 moles	MCl 10^3 moles	Résidu mg	N(III) 10^3 moles	Cl^- 10^3 moles	S^{VI} 10^3 moles	H^+ 10^3 moles
1	6,41	345,06	0	6,12	1,01	1,75
1	4,11	308,00	0	3,59	1,01	1,50
1	4,02	368,43	0	3,61	0,99	1,60

MSO_3Cl 10^3 moles	$\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 10^3 moles	MCl 10^3 moles	Bilan pondéral mg	Bilan H^+	M
0,72(4)	0,14(4)	5,39	344,4	1,73	Li
0,49(1)	0,260	3,10	307,6	1,50	Na
0,58(9)	0,10(3)	3,02	368	1,58	K

* Ces analyses ont du être faites pour des expériences isothermes de façon à isoler la première étape des suivantes. Leur durée est beaucoup plus longue que celle d'une thermogravimétrie, ce qui a pour effet d'augmenter la quantité de disulfate par rapport aux essais polythermes (§ B).

(III.₂) est donc bien la réaction principale

L'évolution thermique du résidu confirme ces conclusions puisqu'on retrouve les courbes caractéristiques de la décomposition des chlorosulfates correspondant à :



2) - Cas d'un excès de NOSO_3Cl :

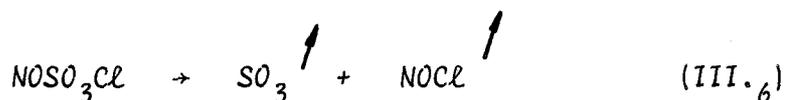
Avec Li^+ et Na^+ , la première perte se fait en deux temps avec une inflexion nette pour Li^+ , faible pour Na^+ . Avec K^+ on observe une seule perte. (Fig.(III.2) - annexe p. XII).

Là encore les pentes décroissent dans l'ordre Li^+ , Na^+ , K^+ . Lorsqu'il y a inflexion, la première perte est due à un départ de NOCl , qui correspond sensiblement à la réaction (III.2). En fait les dosages à l'inflexion qui ne sont possibles que dans le cas du lithium, indiquent un mélange de LiSO_3Cl , $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et NOSO_3Cl en excès. (tableau III.4).

TABLEAU III.4
=====4

NOSO_3Cl 10^3 moles	LiCl 10^3 moles	N(III) 10^3 moles	Cl^- 10^3 moles	S^{VI} 10^3 moles	H^+ 10^3 moles	Résidu mg
1	0,48	0,530	0,64(3)	1,00	2,68	126,35
1	0,47(5)	0,53(5)	0,82(7)	1,01	2,90	133,09
NOSO_3Cl 10^3 moles	LiSO_3Cl 10^3 moles	$\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 10^3 moles	H^+ calculé 10^3 moles	Bilan pondéral mg		
0,530	0,11(2)	0,18(2)	2,70	125,60		
0,53(5)	0,29(3)	0,09(5)	2,91	131,77		

Le reste de la première perte peut ensuite être attribué à la décomposition de l'excès de NOSO_3Cl :

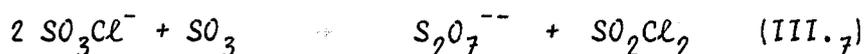


Dans le cas du potassium (III.2) et (III.6) se font simultanément. La fin de la décomposition est encore caractéristique des chlorosulfates.

B. - Formation de disulfate :

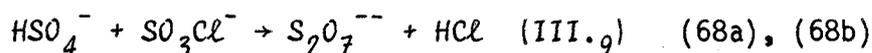
Dans tous les cas la formation de disulfate en quantité plus ou moins importante accompagne celle du chlorosulfate et la perte de chlore est supérieure à celle de l'azote. Tant que la température reste inférieure à 100°C , on retrouve toujours l'intégralité du soufre de départ.

On ne peut donc pas invoquer une réaction de type :



Il faut alors attribuer la formation de disulfate à une réaction d'hydrolyse, très plausible, si l'on pense à l'hygroscopicité des produits, aux manipulations préparatoires ; et à la "perméabilité" à l'eau d'une thermobalance classique à laquelle on est souvent tenté d'attribuer des propriétés qu'elle n'a pas.

Dans ce cas il faut compléter le schéma (III.2) par les réactions :



Si nous désignons par X le nombre de moles NOSO_3Cl réagissant suivant (III.2) et par Y le nombre de moles de disulfate formé, on peut, d'après

le dosage du résidu évaluer la perte de masse correspondante, soit $(x + 2y)$ NOCl et $y(2 \text{ HCl} - \text{H}_2\text{O})$. Un tel calcul donne dans tous les cas une perte calculée différant de moins de 2% de la perte réelle (tableau III.5).

TABLEAU III.5
=====5

Trouvé dans le résidu		Perte calculée		Gain calculé	Perte calculée totale	Perte observée totale	M
MSO_3Cl 10^3 moles = x	$\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 10^3 moles = y	NOCl 10^3 moles $x + 2y$	HCl 10^3 moles $2y$	H_2O 10^3 moles y			
0,72	0,14	1,01	0,28	0,14	73,4	73	Li
0,49	0,26	1,01	0,52	0,26	79,7	78	Na
0,51	0,20	0,99	0,40	0,20	76,6	77	K

Par ailleurs, on constate en prolongeant l'essai de décomposition en régime isotherme à 150°C que la quantité de disulfate rapportée à un NOSO_3Cl de départ, augmente à peu près linéairement avec le temps. En extrapolant à temps nul, la quantité de disulfate est $0,1/1$, ce qui signifie simplement que les manipulations préparatoires introduisent dès l'origine la quantité d'eau correspondante.

Enfin, lorsque, arrivé au palier du chlorosulfate on remplace l'azote sec par un courant de gaz vecteur ayant traversé de l'eau à 20°C, on enregistre une perte de masse rapide jusqu'à hydrolyse complète en disulfate que l'on caractérise ensuite par sa décomposition .Fig.(III.3) - annexe p.XIII.

Un essai en sens opposé a été réalisé avec le mélange $\text{NOSO}_3\text{Cl} + \text{LiCl}$ en excès . Un traitement isotherme à 80°C pendant 48 heures en réacteur

étanche montre que l'on a 0,04 moles de $S_2O_7^{--}$ par $NOSO_3Cl$ de départ, alors que pour un essai isotherme fait avec la thermobalance à $80^\circ C$ pendant 9 heures, on dose 0,46 moles $S_2O_7^{--}$ par $NOSO_3Cl$ de départ, ce qui donnerait en extrapolant à 48 heures une transformation totale en disulfate.

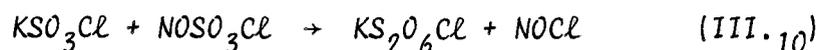
C. - Action de SO_3 sur les chlorosulfates :

PUSKARIC (73b) a montré que $NaSO_3Cl$ peut réagir, si la température n'est pas trop élevée ; avec SO_3 pour donner principalement $Na_2S_2O_6Cl$. Il en est de même de $NOSO_3Cl$ (chapitre V) et on peut penser que la réaction est générale.

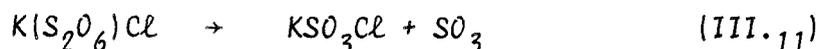
Nous souvenant ici que la réaction (III.2) se fait à température de plus en plus élevée dans l'ordre Li^+ , Na^+ , K^+ , et que les domaines de (III.2) et (III.6) peuvent se chevaucher jusqu'à se confondre, nous nous sommes demandés si transitoirement on ne pouvait dans certaines conditions former MS_2O_6Cl .

Pour saisir un tel intermédiaire il faut cependant rester dans son domaine de stabilité.

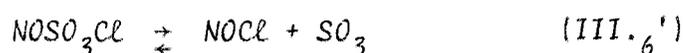
L'expérience la plus concluante est celle qui consiste à faire réagir $NOSO_3Cl$ sur KSO_3Cl . La courbe thermogravimétrique correspondante est celle de la Fig.(III.4) - annexe p.XIV . Elle présente une inflexion entre 165 et $175^\circ C$. La perte correspond alors à un peu moins de $NOCl$ que ne l'exigerait la réaction globale :



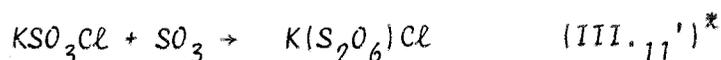
Or, $K(S_2O_6)Cl$ est stable jusque vers $180^\circ C$ et sa décomposition couvre le domaine de la partie de courbe après inflexion où l'on a principalement :



La réaction de type (III.10) pourrait résulter en fait de :



et



Cela serait d'autant plus probable que l'équilibre (III.6') serait plus déplacé, donc que la température serait plus élevée. Par ailleurs, (III.11') qui favorise le déplacement de (III.6') vers la droite n'a lieu que dans la mesure où l'on se trouve dans le domaine de stabilité de $\text{M(SO}_3\text{)}_2\text{Cl}$. On ne l'observe jamais pour Li^+ car $\text{Li(SO}_3\text{)}_2\text{Cl}$ se décompose à température beaucoup trop basse. On peut l'observer pour Na^+ . Mais pour cela, il faut opérer dans une zone de température telle que (III.11') ait une vitesse notablement supérieure à (III.6'), ce qui revient à chercher un compromis température-temps de réaction et à opérer en régime isotherme en-dessous de 100°C .

En fait, un mélange $2 \text{NOSO}_3\text{Cl} + \text{NaCl}$ maintenu à 73°C en atmosphère sèche pendant plusieurs jours, conduit à $\text{Na(SO}_3\text{)}_2\text{Cl}$ mis en évidence par sa courbe de décomposition caractéristique.

Le même essai réalisé à 90°C ne révèle que du chlorosulfate. Or en régime dynamique le début de décomposition de $\text{Na(SO}_3\text{)}_2\text{Cl}$ se situe vers 100°C . Le chlorodisulfate se forme donc transitoirement dans le cas de Na^+ et K^+ .

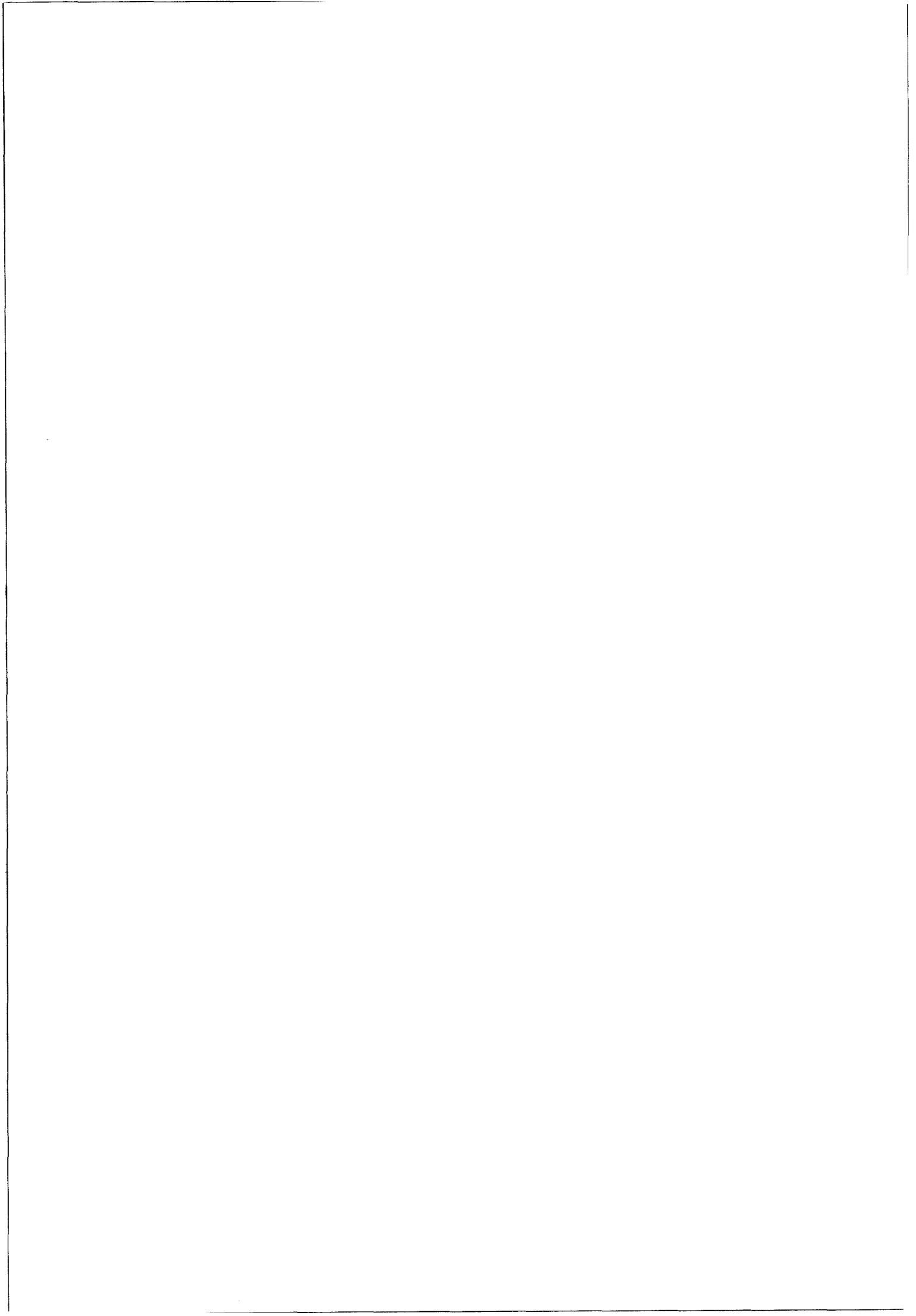
Comme la thermolyse des chlorodisulfates donne partiellement des disulfates (69b), il est vraisemblable qu'une partie du disulfate obtenu est imputable à cette réaction. Il nous semble cependant que la majeure partie résulte de l'hydrolyse.

* Analogue à $\text{NOSO}_3\text{Cl} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ observé dans la décomposition de NOSO_3Cl à température ambiante.

En résumé, les chlorures alcalins donnent bien par réaction avec $\text{NO}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ les chlorosulfates correspondants. La formation de chlorosulfate alcalin passe par l'intermédiaire de chlorodisulfate dans la mesure où il est stable.

Le disulfate qui se forme en même temps est imputable en partie à la thermolyse du chlorodisulfate mais surtout à l'hydrolyse.

-00000-



CHAPITRE IV

REACTIONS DUES AU CARACTERE ACIDE
DE $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{Cl}$

ACTION DES "COMPLEXES OXYDES" ET DE L'AMMONIAC

On sait que les chlorosulfates sont très réactifs. Un grand nombre de réactions peuvent être attribuées à leur caractère acide (de Lewis). Tous les donneurs de O^{2-} en particulier agiront comme bases en déplaçant Cl^- . La gamme de ces donneurs est importante. Nous en avons sélectionné un certain nombre, en général les mêmes que ceux qui servaient à des études simultanées sur HSO_3Cl et MSO_3Cl dans le but de comparer l'influence du cation associé à SO_3Cl^- .

Si l'on calcule les électronegativités ("Stability ratio" selon SANDERSON et REYNOLD (60a) de H^+ , NO^+ , Na^+ K^+ , NH_4^+ , on constate que les valeurs en sont faibles pour Na^+ et K^+ , fortes et voisines pour H^+ et NO^+ (7,4 et 7,1 respectivement), l'ammonium occupant une position intermédiaire (~~#~~ 4,52).

Le caractère acide de Lewis doit donc être plus accentué pour HSO_3Cl et NOSO_3Cl dont les propriétés seront voisines, que pour les chlorosulfates alcalins.

Nous nous proposons d'étudier en détail l'hydrolyse parce qu'en raison de l'extrême hygroscopicité du sel, elle intervient chaque fois qu'il se trouve en contact, même très bref, avec l'atmosphère.

Cette étude nous conduira à envisager la réaction des hydrogénosulfates. Puis nous examinerons le comportement d'autres donneurs en particulier des oxydes d'azote N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 et NO_2Cl . Enfin un paragraphe important sera consacré à l'ammonolyse.

A. - Hydrolyse . -

On peut prévoir sans risque d'erreur que l'hydrolyse complète doit conduire à l'acide sulfurique avec formation de HCl et des produits de décomposition de HNO_2 . Par contre les étapes intermédiaires nécessitent une étude détaillée pour laquelle on utilisera des tensions de vapeur faibles.

Nous avons choisi de faire passer le gaz vecteur par un saturateur contenant une solution d'acide sulfurique dont la tension de H_2O d'équilibre est de 1,2 mm à 20°C (69,4% H_2SO_4) (débit de gaz vecteur $20 \text{ cm}^3/\text{mn}$).

Le flux gazeux traverse ensuite le réacteur dans lequel on a déposé sur une pastille frittée un lit de NOSO_3Cl . Ce réacteur peut être isolé par deux robinets à vide, ce qui permet de suivre l'avancement de la réaction par pesées successives. Enfin il porte à sa tête, un rôdage cylindrique étanche soudé à une palette de verre, ce qui permet une homogénéisation manuelle du solide qui est effectuée toutes les 10 minutes.

Cette homogénéisation est indispensable. En effet à débit de gaz vecteur constant et à tension constante, la pente de la courbe perte de masse en fonction du temps est la même pour deux masses différentes suffisamment importantes. L'eau est donc retenue tout de suite à la partie inférieure du lit. Par ailleurs, en l'absence d'homogénéisation, le solide devient déliquescent au-dessus du support du lit.

Dans les conditions décrites, la perte de masse est d'environ 60 mg par heure. Pour une prise de $2,5 \times 10^{-2}$ mole, elle passe par un maximum de 970 mg atteint après environ 16 heures.

La phase volatile piégée à -110°C contient HCl et NOCl caractérisés par spectroscopie infra-rouge. Comme le montrent les dosages effectués au maximum de la perte (tableau IV.1 - annexe p. XV), les résidus sont exempts de chlore. Par ailleurs, le rapport moléculaire S/N est supérieur à 1, en général voisin de 1,6 et le rapport H^+/S voisin de 2,6.

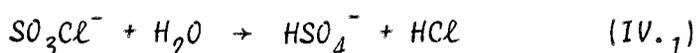
S'il se formait, comme dans les autres cas connus (68a, 72b), de l'hydrogénosulfate pur, ces rapports seraient respectivement égaux à 1 et 3. Pour justifier le résultat expérimental il faut admettre qu'il se forme aussi de l'hydrogénodisulfate de nitrosyle (rapport S/N = 2 et H^+/S = 2,5).

Le résidu solide pourrait donc apparaître comme un mélange $\text{NOHSO}_4 + \text{NOHS}_2\text{O}_7$ (hypothèse a, tableau IV.1 - annexe p. XV) ou $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{NOHS}_2\text{O}_7$ (hypothèse b), qui vérifie aussi les résultats analytiques.

Malgré les difficultés expérimentales NOHS_2O_7 peut être caractérisé par son cliché X (69c). Il y apparaît seul. Pour préciser la nature du deuxième constituant nous avons comparé la stabilité thermique du résidu à celle de mélanges synthétiques, de même composition. Le mélange $\text{NOHSO}_4 + \text{NOHS}_2\text{O}_7$ est très peu stable. Par contre la courbe de décomposition thermique du mixte $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{NOHS}_2\text{O}_7$ est superposable à celle du résidu - Fig.(IV.1) - annexe p. XVI. Dès lors et bien que le bilan pondéral soit moins satisfaisant,

nous avons pensé devoir retenir l'hypothèse b qui par ailleurs est plus satisfaisante, si l'on compare les résultats de pesée du résidu et de l'analyse des gaz éffluents.

Par analogie avec les autres chlorosulfates il nous paraît hors de doute que la première étape de l'hydrolyse est la formation d'hydrogéné-sulfate suivant la réaction générale :



La réactivité élevée des sels de nitrosyle fait que l'on ne s'arrête pas à ce stade.

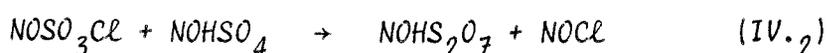
Pour comprendre ce qui se passe par la suite, et mettre en évidence indirectement la réaction (IV.1) nous avons étudié l'action de NO_3SO_2Cl non seulement sur $NOHSO_4$ mais aussi sur d'autres hydrogéné-sulfates.

1). Réaction de l'hydrogéné-sulfate de nitrosyle avec NO_3SO_2Cl :

$NOHSO_4$ est préparé selon les indications de BRAUER (63d), c'est-à-dire passage de SO_2 dans HNO_3 maintenu à $-10^\circ C$. La réaction est rendue moins exothermique et la précipitation de $NOHSO_4$ favorisée par addition d'acide acétique à l'acide nitrique dans le rapport 1/3.

La manipulation dure 4 heures. $NOHSO_4$ est lavé par l'acide acétique pour éliminer toute trace d'acide nitrique et par le tétrachlorure de carbone pour éliminer l'acide acétique (35a).

La réaction d'un mélange équimoléculaire ($NOHSO_4 + NO_3SO_2Cl$) débute à température ambiante dès l'introduction des deux composés dans le creuset. Pour accélérer le processus on élève la température jusque $50^\circ C$, qui est une température inférieure au seuil de décomposition des constituants. La perte observée est voisine de 61 mg par millimole de $NOHSO_4$ c'est-à-dire légèrement inférieure à 65,5 mg perte que provoquerait la réaction (IV.2) :



La même expérience faite à température ambiante dans un réacteur du type (Fig.(IV.2)) traversé par l'azote sec comme gaz vecteur, permet d'homogénéiser le mélange, de suivre le degré d'avancement de la réaction par pesées successives et de condenser la phase volatile. Par spectroscopie infra-rouge, on y caractérise NOCl et HCl. Le dosage du résidu solide est reporté dans le tableau IV.2 (ligne 1 - annexe p. XVII).

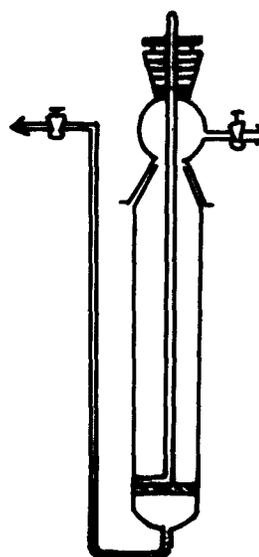
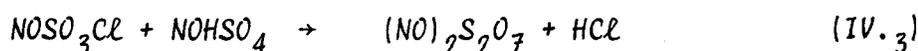
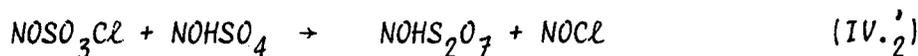


FIG (IV.2)

Ils font apparaître que le résidu est totalement exempt de chlore. Le rapport $S/N = 1,72$; $H^+/S = 2,59$.

Le bilan est donc fait en supposant la présence simultanée de $NOHS_2O_7$ et $(NO)_2S_2O_7$. Le rapport $\frac{NOHS_2O_7}{NOHS_2O_7 + (NO)_2S_2O_7}$ étant voisin de 0,84. Comme pour la réaction d'hydrolyse, la courbe thermopondérale du résidu se compose d'une perte unique débutant vers $215^\circ C$, identique à celle d'un mélange synthétique $NOHS_2O_7 - (NO)_2S_2O_7$ fait dans les mêmes proportions.

Nous avons donc les deux réactions :



dès la température ambiante, la première étant nettement prépondérante.

2). Réaction de NOSO_3Cl avec les hydrogènesulfates de sodium et de potassium :

Les disulfates doubles de sodium et de nitrosyle ou de potassium et de nitrosyle étant connus(66d)(71a) nous disposons là d'une possibilité supplémentaire de vérification des réactions (IV.2) et (IV.3).

Nous avons pour cela, utilisé les hydrogènesulfates de K et Na Merck, séchés sous vide, dont la teneur vérifiée par dosage s'élève à 99%. Le mélange $\text{MHSO}_4 + \text{NOSO}_3\text{Cl}$ effectué à température ordinaire réagit très peu.

Par contre en chauffant à 60°C on obtient une réaction totale en quelques heures.

La perte observée est dans le cas du potassium voisine de 47 mg par millimole de KHSO_4 et dans le cas du sodium de 45 mg par millimole de NaHSO_4 .

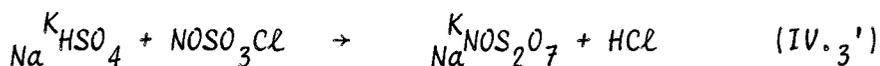
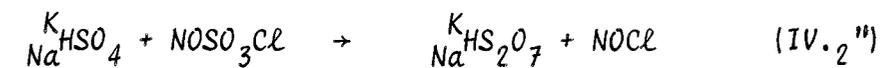
Les lignes 2 et 3 du tableau IV.2 (annexe p.XVII) donnent les résultats de dosages des résidus correspondant à chacune des réactions. Ils montrent que ceux-ci sont encore exempts de chlore, éliminé sous forme de NOCl et HCl tous deux caractérisés par spectroscopie infra-rouge.

Sur les clichés X très complexes, on peut identifier les raies principales de MHS_2O_7 et MNOS_2O_7 . Leur présence est d'ailleurs confirmée par deux réactions signalées plus loin.

Les résultats analytiques, exprimés en MNOS_2O_7 et MHS_2O_7 , conduisent à un bilan exact à mieux que 2%.

Les rapports $\frac{\text{MHS}_2\text{O}_7}{\text{MHS}_2\text{O}_7 + \text{MNOS}_2\text{O}_7}$ qui sont de l'ordre de 0,85 pour NO, sont voisins de 0,53 pour K ; 0,4 pour Na.

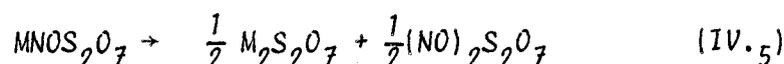
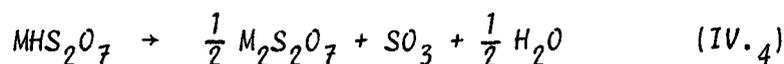
Nous avons donc bien les réactions (IV.2') et (IV.3') :



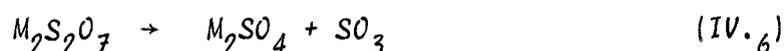
identiques à (IV.2) et (IV.3).

La courbe thermopondérale des résidus, se compose cette fois de deux pertes.

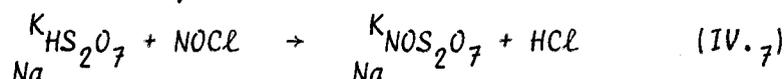
La première correspond aux réactions simultanées :



La seconde correspond au passage disulfate-sulfate suivant :



Le mélange $MHS_2O_7 - MNOS_2O_7$ obtenu peut, dans les deux cas, être transformé quantitativement en $MNOS_2O_7$ par action, soit de N_2O_4 suivant (66d) soit de $NOCl$ suivant (IV.7) :



(tableau IV.3 - lignes 1 et 3 - annexe p. XVII).

De même le mélange $KHS_2O_7 - KNOS_2O_7$ peut être transformé en KHS_2O_7 pur (tableau IV.3 - ligne 2 - annexe p. XVII), soit par action de HCl , suivant (IV.8) :



soit en effectuant la réaction de $NOSO_3Cl$ sur $KHSO_4$ dans un courant de HCl . Dans ce cas le cliché X du résidu correspond aux produits purs $KNOS_2O_7$ ou KHS_2O_7 respectivement (71a).

Dans le cas de Na^+ , la transformation du résidu en $NaHS_2O_7$ pur est plus difficile à réaliser en raison de l'équilibre (IV.9) (71a) :



Néanmoins, grâce à la réaction (IV.7) on peut identifier le cliché X de $NaNOS_2O_7$.

La réaction de condensation de $\text{NO}(\text{SO}_3\text{Cl})$ avec NOHSO_4 qui s'effectue dès la température ambiante, montre indirectement que l'hydrogénosulfate est bien, comme dans d'autres cas (NaSO_3Cl , $\text{Mn}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$, $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$...) l'étape première et fondamentale de l'hydrolyse. La condensation $\text{HSO}_4^- + \text{SO}_3\text{Cl}^- \rightarrow \text{HS}_2\text{O}_7^- + \text{Cl}^-$ vérifiée ici avec trois exemples est elle aussi très générale, puisqu'elle a permis à WARTEL et LEGRAND (68b) d'accéder aux hydrogénéodisulfates.

Nous pensons que la formation de disulfate neutre est due à une réaction secondaire acide-base entre l'hydrogénéodisulfate et le chlorure, d'autant plus facile que la température est plus élevée.

B. - Oxydes d'azote . - Chlorure de nitryle . -

Toutes les manipulations ont été faites avec un appareillage du type Fig.(IV.3). Le réacteur est un tube vertical à pastille frittée, coiffé d'un rodage avec robinet latéral. Le rodage lui-même porte un bouchon de téflon ajusté avec un agitateur manuel à palette.

Un ballon placé en-dessous de la pastille frittée permet la filtration. Un deuxième robinet latéral sert, soit à introduire un gaz, soit à maintenir une dépression.

L'ensemble est étanche et peut être pesé.

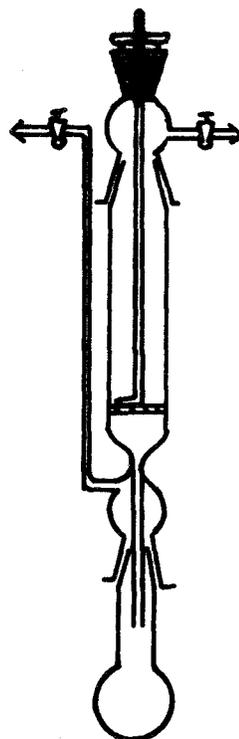


FIG (IV.3)

1°) N_2O_3 :

N_2O_3 est obtenu en saturant N_2O_4 liquide par NO. L'excès de ce gaz est évacué sous pression réduite, N_2O_3 étant maintenu solide.

L'appareil est purgé par de l'azote sec et une quantité pesée de chlorosulfate de nitrosyle est placée sur la pastille frittée. Puis N_2O_3 liquide est versé sur $NOSO_3Cl$ maintenu à $-35^\circ C$. Une faible surpression d'azote, empêche l'écoulement du liquide. On élève alors la température vers $-10^\circ C$.

Dans la phase volatile qui se forme au tout début de la manipulation, on met nettement $NOCl$ en évidence par spectroscopie infra-rouge. Les raies de NO_2 provenant de N_2O_3 entraîné, d'abord faibles, s'intensifient par la suite au détriment de $NOCl$. Ceci montre qu'il s'agit d'une réaction rapide.

N_2O_3 excédentaire est ensuite filtré et les dernières traces éliminées du solide résiduel par passage d'azote sec à température ambiante. Le tableau IV.4 donne deux exemples de dosages du solide.

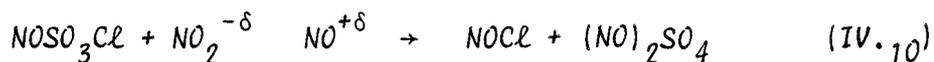
TABLEAU IV.4
-----4

Masse mg	Cl^- 10^3 moles	N(III) 10^3 moles	S^{VI} 10^3 moles	H^+ 10^3 moles	S/N(III)	$H^+/N(III)$	H^+ calc. 10^3 moles	Bilan pondéral mg
1000	0	8,1(6)	8,3(8)	24,9	1,02	3,05	24,9	982
1000	0	8,20	8,40	24,7	1,02	3,01	25,0	985

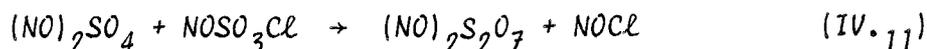
Les résultats analytiques (rapports S/N #1 et H^+/N #3), le cliché X, ainsi que la courbe thermopondérale permettent d'affirmer qu'il s'agit du disulfate de nitrosyle $(NO)_2S_2O_7$ pur.

Or chaque fois qu'il est possible d'isoler la réaction primaire de SO_3Cl^- avec un donneur de O^{2-} le premier stade est la formation du sulfate, suivie de la condensation entre le chlorosulfate et le sulfate ($\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{N}_2\text{O}_3, \text{N}_2\text{O}_4, \text{NO}_2\text{Cl}$) (67a).

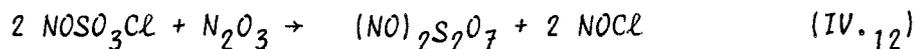
N_2O_3 réagissant souvent comme nitrite de nitrosyle, nous admettons l'étape primaire :



$(\text{NO})_2\text{SO}_4$ n'a jamais été signalé. S'il existe, il est nécessairement plus instable de NOHSO_4 et réagira à fortiori suivant :



La somme des deux confirme le résultat expérimental, soit :



2°) N_2O_4 :

Le dioxyde d'azote est obtenu par oxydation de NO , puis purifié par distillation sous courant d'oxygène.

Cette fois, la manipulation est faite par passage de gaz à température ambiante et N_2O_4 dilué par de l'azote sec traverse NOSO_3Cl .

La réaction est beaucoup plus lente que la précédente et il faut pour une quantité de NOSO_3Cl de l'ordre du gramme, environ 40 heures pour la rendre complète. Il en est de même si l'on utilise N_2O_4 liquide.

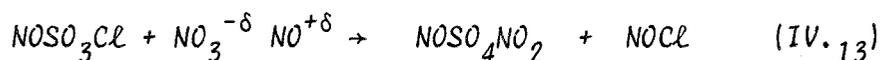
Un spectre I.R. de la phase gaz au tout début de la manipulation permet de mettre en évidence un départ simultané de NOCl et NO_2Cl . Le tableau (IV.13) donne deux exemples de dosage du résidu obtenu après avoir purgé l'appareillage par l'azote pendant quelques heures.

TABLEAU IV. 5

Masse mg	Cl ⁻ 10 ³ moles	N(III) 10 ³ moles	S ^{VI} 10 ³ moles	H ⁺ 10 ³ moles	$\frac{S}{N(III)}$	$\frac{H^+}{N(III)}$	Bilan pondéral mg
1000	0	8,0	8,5	24,8	1,06	3,10	984
1000	0	8,0	8,7	25,7	1,08	3,21	1000

Cette fois encore, les résultats analytiques, le cliché X et la courbe thermopondérale, indiquent la formation exclusive de disulfate de nitrosyle.

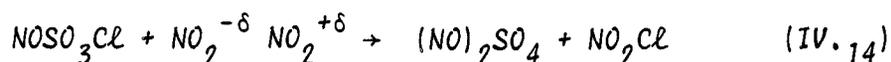
N₂O₄ réagit habituellement comme un nitrate de nitrosyle. Il serait logique de penser que dans ce cas le donneur devrait être NO₃^{-δ} ce qui conduirait à :



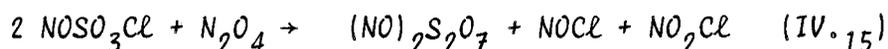
Mais avec HSO₃Cl il est possible d'isoler NOHSO₄ comme produit de la première réaction (67a) et par analogie le sulfate intermédiaire serait (NO)₂SO₄.

Pour l'expliquer on peut invoquer le mécanisme suivant, qui sera inséré dans une discussion plus générale à la fin de ce mémoire : En raison des propriétés acides de NOSO₃Cl le soufre porte une charge partielle positive qui produit à l'approche de N₂O₄ une déformation du nuage électronique avec polarisation en NO₂^{+δ}NO₂^{-δ} la charge négative étant concentrée sur les oxygènes de NO₂^{-δ}.

Il se forme donc une liaison entre l'oxygène négatif et le soufre positif pour donner - $\overset{\parallel}{S} - O-NO$. O-NO emportant un doublet, ce qui provoque la coupure donnant naissance à NO₂⁺ qui forme NO₂Cl, soit au total :

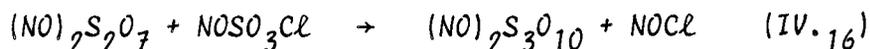


La réaction de condensation est la même qu'en (IV.11). La somme des deux nous donne :



En réalité pour expliquer l'ensemble des résultats analytiques et plus particulièrement le fait que $\frac{S}{N} > 1$ et $\frac{H^+}{N} > 3$, il faut admettre que la réaction de condensation va un peu au-delà du disulfate, c'est-à-dire que l'on forme un peu de trisulfate.

Ceci est confirmé par la perte de masse, légèrement supérieure à celle exigée par (IV.15) et le fait qu'un mélange synthétique $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{NOSO}_3\text{Cl}$ perd lentement NOCl dès la température ambiante. L'exploitation complète des résultats expérimentaux ramenés à 1 g de NOSO_3Cl au départ (tableau IV.6) montre que le soufre initial est conservé intégralement. Le résidu évalué en $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7 + (\text{NO})_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, ($(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7 = 2,675$ m.moles, $(\text{NO})_2\text{S}_3\text{O}_{10} = 0,5$ m.mole*), donne un bilan pondéral et un bilan acidité corrects à mieux que 1%. Il en est de même pour la perte de masse évaluée suivant (IV.15) et (IV.16) :



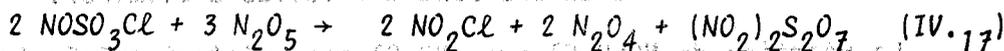
Cette dernière réaction intervient très peu ou pas du tout dans le cas de N_2O_3 car les rapports S/N et H^+/N sont alors très voisins de 1 et de 3 respectivement. La raison en est que la température de réaction est de -10°C pour N_2O_3 et $+20^\circ\text{C}$ pour N_2O_4 et que la condensation (IV.16) est favorisée par l'élévation de température.

TABLEAU IV.

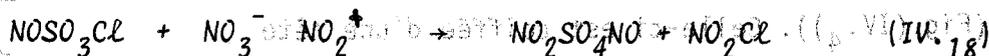
Masse de départ mg	Résidu mg	N(III) 10^3 moles	Cl ⁻ 10^3 moles	S ^{VI} 10^3 moles	H ⁺ 10^3 moles
11000		6,87	6,87	6,87	27,48
	794	6,35	6,85		20,1

3°) N_2O_5 :

Cette réaction rapide et exothermique a été étudiée par VANDORPE (67c) en utilisant N_2O_5 solide en excès. Il montre que le résidu obtenu est le disulfate de nitryle $(NO_2)_2S_2O_7$ et caractérise par spectroscopie infrarouge un départ de NO_2Cl et N_2O_4 .
Il donne comme réaction globale :

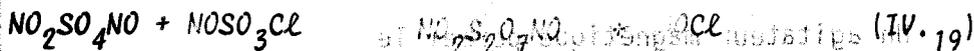


N_2O_5 étant un nitrate de nitryle et compte tenu des réactions avec N_2O_3 et N_2O_4 , l'hypothèse la plus logique consiste à admettre (IV.18) comme réaction primaire :



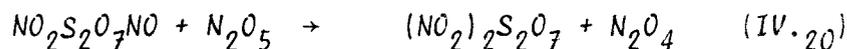
Ceci revient à envisager la formation transitoire de NO_2SO_4NO inconnu.

Le passage à $(NO_2)_2S_2O_7$ pourrait résulter de la condensation (IV.19) :



Il n'est pas étonnant que $NOCl$ n'apparaisse pas. En présence de N_2O_5 il se transforme en NO_2Cl avec libération de N_2O_4 .

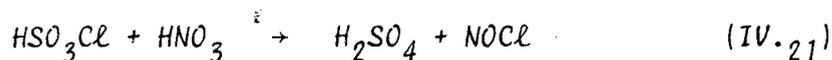
De plus :



4°) NO₂Cl :

Cet exemple nous paraît particulièrement intéressant car il montre l'analogie entre HSO₃Cl et NOSO₃Cl.

Le chlorure de nitryle a été préparé à partir de la réaction de HSO₃Cl sur l'acide nitrique (29a) :



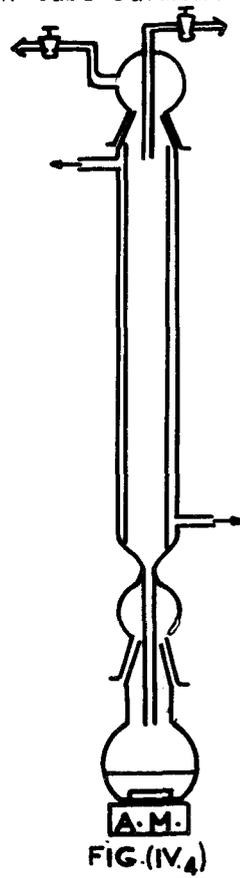
améliorée suivant les indications de VILLE (55b).

Dans cette manipulation il se forme toujours un peu de chlore et de NOCl, ce dernier est éliminé en distillant le condensat sur N₂O₅ à -78°C. NO₂Cl est ensuite obtenu par distillation sous 20 mmHg à -60°C. Les dernières traces de chlore sont difficiles à éliminer.

La réaction de NOSO₃Cl avec NO₂Cl gaz, s'étant avérée très lente, nous avons choisi de la réaliser dans le chlorure de nitryle liquide, à sa température d'ébullition. NOSO₃Cl est déposé dans un tube surmonté d'une colonne à distiller thermostatée à -40°C.

(Fig.(IV.4)). Celle-ci est coiffée d'une tête de piège munie de robinets à vide permettant la condensation de NO₂Cl. L'ensemble est protégé de l'humidité grâce à des colonnes à P₂O₅.

Un agitateur magnétique permet le brassage du solide. La réaction dure environ 3 jours. Après quelques heures déjà, le liquide se colore en rouge. A la fin de l'opération on évapore le liquide.



Un spectre infra-rouge de la phase gaz obtenue permet de caractériser NOCl à côté de NO₂Cl. Le tableau IV.7 donne un exemple de dosage du résidu solide.

TABLEAU IV.7

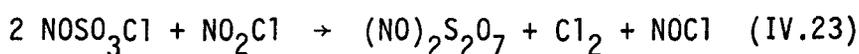
Prise mg	N(III) 10 ³ moles	Cl ⁻ 10 ³ moles	S ^{VI} 10 ³ moles	H ⁺ 10 ³ moles	$\frac{S}{N(III)}$	$\frac{H^+}{S}$	Bilan H ⁺	Bilan pondéral
1000	8,05	0	8,44	24,75	1,04	2,93	24,93	984,2

Le cliché X, la courbe thermopondérale, ainsi que le spectre Raman montrent qu'il s'agit de disulfate de nitrosyle (NO)₂S₂O₇.

Ce résultat semble difficilement compatible avec une réaction d'échange d'ions que donnent par ailleurs d'autres chlorures. C'est que, avec certains partenaires dont NH₃ (55c), HSO₃Cl (66e), SO₃ (70e), NO₂Cl, réagit comme s'il était polarisé suivant Cl⁺NO₂⁻ donc comme un "nitrite de chlore". Cette polarisation est encore favorisée par le soufre positif de NOSO₃Cl. Dès lors, le donneur est NO₂⁻ comme dans les réactions avec N₂O₃ et N₂O₄ et l'on a :



Le départ de NOCl est alors dû à la réaction de condensation classique (IV.11). Globalement on a donc :

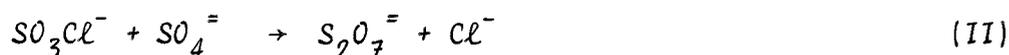
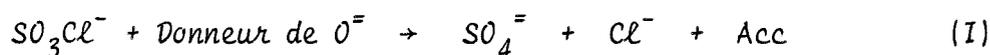


Nous avons tenté sans succès de mettre en évidence l'intermédiaire (NO)₂SO₄ en tentant de réaliser un échange de cation avec NaCl, soit :



En fait cet essai s'est soldé par un échec.

L'ensemble des observations faites et qui se rapporte au caractère acide de SO_3Cl^- peut se résumer en deux schémas fondamentaux :



Dans les réactions que nous avons étudiées, la première étape ne peut être isolée en raison, soit de l'instabilité des sulfates (NO_2SO_4 , $\text{NO}_2\text{SO}_4\text{NO}$, soit de la réactivité élevée de NOSO_3Cl (NOHSO_4).

Cette réactivité élevée se retrouve avec HSO_3Cl qui semble être un acide de Lewis de même force. Dans ce dernier cas il a été possible d'isoler la réaction (I), mais seulement en travaillant dans un solvant tel, que l'intermédiaire stable NOHSO_4 échappe à la réaction (II) par précipitation. Si tel n'est pas le cas on forme directement le disulfate.

Nous sommes persuadés que si l'on peut trouver un solvant non réactif de NOSO_3Cl , la réaction (I) pourra être isolée au moins lors de l'hydrolyse (NOHSO_4). Le fait que la réaction (II) essayée séparément conduit dans ce cas aux mêmes résultats que l'hydrolyse donne du poids à l'hypothèse de la formation de sulfite suivant (I).

Les données dont nous disposons nous montrent par ailleurs, qu'avec les chlorosulfates métalliques, moins acides, les réactions ci-dessus en particulier (I), sont plus difficiles à réaliser et ne peuvent être obtenues qu'à température plus élevée, si la stabilité des réactifs le permet.

Ainsi NO_2Cl ne réagit pas avec NaSO_3Cl à température ambiante alors qu'à température plus élevée - en particulier à 150°C - la réaction est très rapide (69d).

La réaction de N_2O_4 avec NaSO_3Cl ne devient totale qu'à 70°C (68a) tout en se déroulant suivant le même schéma que pour NOSO_3Cl .

Enfin on constate qu'avec une tension de vapeur de 1 mm, l'hydrolyse est quasi-nulle pour NaSO_3Cl (68a) ; elle a par contre une vitesse appréciable pour NOSO_3Cl . Si l'on augmente cette tension jusqu'à 7 mm, la réaction devient assez rapide avec NaSO_3Cl , mais on s'arrête au stade (I). Pour déclencher (II) il est nécessaire de chauffer au-delà de 40°C .

Une observation analogue a été faite avec d'autres chlorosulfates métalliques pour lesquels on obtient à température ambiante, uniquement l'hydrogénosulfate ($\text{Mn}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$ (72b), $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$ (73c), $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$, $\text{Al}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$ (73d), (71b)).

C. - Ammonolyse de NOSO_3Cl . -

1°) Généralités :

La très grande réactivité des partenaires et des produits intermédiaires fait que le résultat global de l'ammonolyse dépend du mode opératoire et rend l'interprétation difficile.

En fait la réaction est très exothermique. Si le gaz est peu dilué, on ne met en évidence qu'une augmentation de masse par passage d'ammoniac. Au contraire en diluant fortement le gaz, ou en travaillant avec l'ammoniac pur dans des conditions quasi-statiques (débit extrêmement faible) à -30°C , on peut mettre en évidence d'abord une perte, puis une augmentation de masse.

La perte maximum rapportée à 1 mole de NOSO_3Cl varie avec les conditions particulières de l'essai. Elle tend à augmenter si l'on effectue la réaction très lentement, sans gaz vecteur et en purgeant longuement le réacteur entre les passages d'ammoniac. Quand on a atteint le minimum de la courbe masse = f (temps de passage NH_3), la réaction devient nettement moins exothermique et l'on peut soit utiliser progressivement de l'ammoniac plus concentré, soit augmenter le débit d'ammoniac pur et même utiliser le liquide en fin de manipulation.

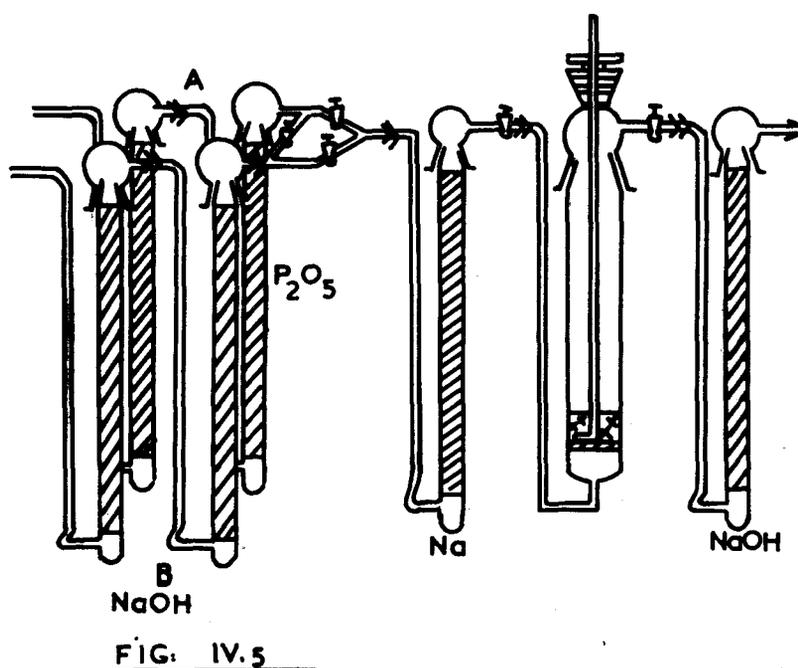
Nous avons donc fait essentiellement deux types d'essais :

- Les uns réalisés dans des conditions d'extrême modération : température voisine de l'ébullition (-30°C), débit d'ammoniac très faible, dilué ou non. Arrêt et examen des produits au voisinage du maximum de perte. Nous les désignons par "ammonolyse partielle".
- Les autres sont réalisés après avoir atteint le maximum de perte comme précédemment, mais en terminant les essais avec l'ammoniac pur, gaz ou liquide. Nous les groupons dans le paragraphe "ammonolyse totale".

2°) Appareillage :

(a) Réaction avec l'ammoniac gaz -

On utilise un réacteur tubulaire vertical (Fig.IV.5). Le solide est déposé en lit sur une pastille de verre fritté, soudée à la base du tube. Celui-ci est raccordé à la ligne des gaz par des rodages et



deux robinets permettant de l'isoler et de suivre sa variation de masse en discontinu. Dans la plupart des expériences un dispositif comportant un bouchon en téflon étanche traversé par un agitateur à frottement dur permet d'homogénéiser et éventuellement de broyer le solide sur la pastille, sans perte de masse et sans interruption du courant gazeux.

Le réacteur est protégé à l'entrée par une colonne à sodium, à la sortie par une colonne de soude.

Un jeu de robinets permet le passage des gaz purs, soit individuellement, soit mélangés, et éventuellement un retour d'azote sec sur l'installation de séchage de l'ammoniac. Les débits en A (azote) et B (ammoniac) sont mesurés individuellement.

Des joints rodés, munis d'ergots et de ressorts relient les différentes parties de l'appareillage fixé à une barre horizontale, par une suspension souple qui évite les contraintes du verre.

Le réacteur peut être refroidi soit par bain, soit par cryostat. Dans le cas où l'on veut piéger les gaz de sortie on intercale entre le réacteur et la colonne de sortie un piège refroidi par l'azote liquide. Le gaz vecteur est alors l'hélium.

b) - Réaction avec l'ammoniac liquide -

Elles ont été faites soit en condensant l'ammoniac sur le résidu de la réaction avec l'ammoniac gaz ; soit en faisant réagir directement par petites fractions, NOSO_3Cl refroidi à -196°C avec l'ammoniac maintenu au voisinage de sa température de fusion, en utilisant le dispositif décrit par VAST et HEUBEL (65b). Ces essais délicats ayant donné des résultats très divergents, nous ne les mentionnons pas dans la suite.

3°) Ammonolyse partielle :

a) - Résultats expérimentaux -

Trois types d'essai ont été faits :

1) - Essais à -30°C avec l'ammoniac pur dans des conditions quasi-statiques (débit très faible, moins de deux millimoles NH_3 en heures). (Echantillon initial de l'ordre de 10 millimoles NOSO_3Cl).

2) - Essais entre -25 et -30°C , avec l'ammoniac pur toujours à débit très faible, mais environ 4 fois supérieur au précédent.

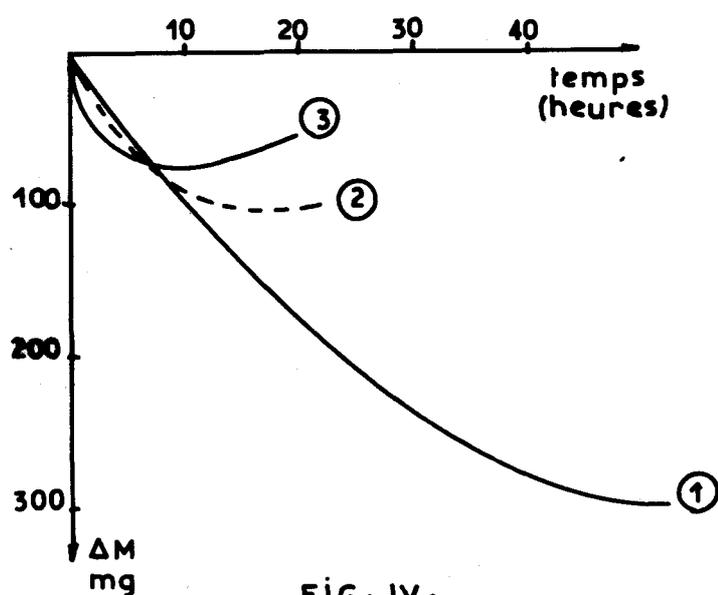
3) - Essais à -30°C , avec l'ammoniac entraîné par un gaz vecteur, dont le débit est de $8\text{ cm}^3/\text{mn}$ dans des conditions de dilution approximativement égales à 1 vol. NH_3 pour 40 vol. N_2 .

Entre chaque passage d'ammoniac, le réacteur est purgé pendant au moins une heure, à -30°C d'abord, puis à 20°C . Il est ensuite pesé. Dans les essais (1), les purges ont nettement dépassé une heure.

La figure (IV.6) montre les variations de masse en fonction de la durée de passage de NH_3 pour trois essais types différents, ramenés à 10^{-2} mole de $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{Cl}$ au départ, et numérotés comme ci-dessus.

Il apparaît que de faibles variations des paramètres débit, dilution et température, altèrent notablement le déroulement des phénomènes.

Signalons enfin, que les prélèvements de solide résiduel sont faits au maximum de perte, dans le cas (1) ; au-delà du maximum, dans les deux autres.



Le solide reste parfaitement pulvérulent, et dès le départ il jaunit. Lorsqu'on interrompt l'essai pour faire une pesée, le solide redevient blanc lors de la purge, et l'atmosphère se colore en jaune-rouge. Le gaz formé, piégé dans une cellule I.R. donne le spectre de NOCl .

D'ailleurs, si on refroidit la paroi du réacteur au-dessus du solide, on observe la condensation de gouttelettes rouges.

Sa formation, à un certain stade de la réaction, est donc certaine. Dans le solide résiduel le soufre est conservé intégralement.

Voici trois exemples de dosages ramenés à une même masse du résidu (1 000 mg) (Tableau IV.8).

TABLEAU IV. 8
=====

Masse mg	S^{VI} 10^3 moles	S_{Amido} 10^3 moles	Cl^- 10^3 moles	N(III) 10^3 moles	NH_4^+ 10^3 moles	H^+ 10^3 moles	
1000	8,12	0,51	2,84	1,02	7,09	13,21	(1)
1000	7,32	0,07	4,16	2,52	6,51	14,82	(2)
1000	6,55	0,65	4,42	0,75	10,05	8,78	(3)

Dans ce tableau S_{Amido} représente la différence entre le soufre total après oxydation par NO_2^- , et S^{VI} dosable par la benzidine.

(b) - *Interprétation* -

Pour interpréter au mieux les données analytiques nous disposons des observations suivantes :

- (1) - Les clichés (Fig.IV.7) indiquent que la phase principale des résidus 1 - 2 - 3 est $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$, forme α .
- (2) - Dans les essais 2 et 3 on trouve en plus NH_4Cl .
- (3) - Nous n'avons pas réussi à identifier de façon certaine quelques raies supplémentaires très faibles.
- (4) - L'acidité (H^+) varie dans le même sens que N(III) dans le résidu. L'espèce chimique contenant N(III) dans le résidu est donc fortement acide après hydrolyse.

Les deux espèces les plus probables sont $\text{NONH}_4\text{S}_2\text{O}_7$ et NOSO_3Cl non transformé qui libèrent 4 H^+ par NO^+ .

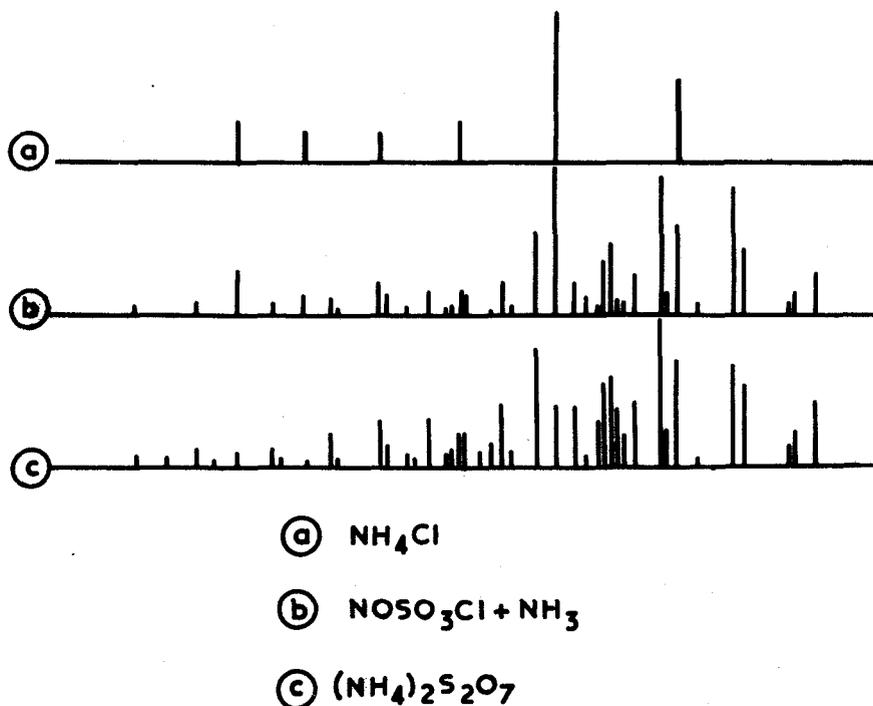


FIG. IV.7

En admettant dans un premier temps que les deux seules espèces retenues dans le dosage de S^{VI} sont, soit $(NH_4)_2S_2O_7 + NOSO_3Cl$, soit $(NH_4)_2S_2O_7 + NH_4NOS_2O_7$, on peut établir les systèmes d'équations suivants :

$$\begin{aligned} 2x + y &= S^{VI} && \text{où } x \text{ désigne le nombre de moles de } (NH_4)_2S_2O_7 \\ 2x + 4y &= H^+ && y \text{ le nombre de moles de } NOSO_3Cl \\ \\ 2x + 2y' &= S^{VI} && x \text{ se rapportant toujours au disulfate d'ammonium} \\ 2x + 4y' &= H^+ && y' \text{ à } NONH_4S_2O_7 \end{aligned}$$

En appliquant ce calcul aux lignes 2 et 3, on trouve respectivement :

$$\begin{aligned} y &= N^{(II)} = 2,50 \text{ et } 0,74 && \text{L'expérience donne } 2,52 \quad 0,75 \\ y' &= N^{(II)} = 3,75 \text{ et } 1,11 \end{aligned}$$

C'est donc $NOSO_3Cl$, qui est l'espèce à retenir. Cette espèce reste en excès, ce qui est très concevable puisque les réactions qui interviennent forment des solides à la surface des grains de $NOSO_3Cl$. Le calcul est alors fait de la façon suivante :

N^{III} est évalué en $NOSO_3Cl$.

Le chlore restant en NH_4Cl dans les essais 2 et 3, où il est décelable sur le cliché X et en NH_4SO_3Cl dans le premier cas.

En réévaluant les éléments restants après déduction de ces espèces, on obtient le tableau (IV.9)

TABLEAU IV.9
=====

	S^{VI} 10^3 moles	S amido 10^3 moles	Cl^- 10^3 moles	N(III) 10^3 moles	NH_4^+ 10^3 moles	H^+ 10^3 moles
1	5,28	0,51	0	0	5,27	5,49
2	4,80	0,07	0	0	4,87	4,74
3	5,80	0,65	0	0	6,38	5,78

La première hypothèse qui s'offre pour interpréter ce tableau consiste à compter S^{VI} en disulfate d'ammonium, ce qui s'accorderait avec l'acidité. S'il est possible de compter S amido en amidosulfate d'ammonium dans les cas 3 et 2, ceci se révèle impossible dans le cas 1.

Nous avons alors admis la formation d'amidodisulfate d'ammonium $NH_4S_2O_6NH_2$ dans les cas 1 et 2, d'amidodisulfate monosubstitué $NH_4S_2O_6NH NH_4$ dans le cas 3.

Cette hypothèse - qui fait appel à deux espèces chimiques - dont aucune n'est mentionnée, à notre connaissance, dans la bibliographie est basée sur les observations suivantes :

En traitant l'amidosulfate d'ammonium par SO_3 liquide à température ambiante, on obtient un composé cristallisé qui répond globalement à la formule $NH_4(SO_3)_2NH_2$ où 1 NH_4^+ , 1 S et 1 H^+ sont dosables après hydrolyse à froid.

Le deuxième S est dosable après réaction avec NO_2^- . NH_2 peut être déterminé par réaction avec les nitrates fondus.

Traité par NH_3 ce composé fixe lentement 1 NH_3 par mole et donne alors par hydrolyse une solution très peu acide où la moitié environ du soufre est dosable par la benzidine.

Ce composé isomère de l'imidodisulfate a la même stabilité environ que ce dernier, mais un cliché X différent.

Par ailleurs, et nous en verrons les conséquences par la suite, il est lentement ammonolysé par NH_3 liquide en donnant $NH_4SO_3NH_2$.

Nous avons renoncé dans le cadre de ce travail à poursuivre d'avantage l'étude des deux espèces chimiques ci-dessus. Celle-ci sera poursuivie ultérieurement.

En admettant la formation de faibles quantités de $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_6\text{NH}_2$ dans les deux premiers cas et dans le dernier, où NH_3 est en excès, de $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_6\text{NH NH}_4$, les bilans pondéraux et les bilans acidité sont corrects à 2-3% près, ainsi qu'il ressort du tableau (IV.10), où est proposée la répartition des éléments.

TABLEAU IV.10
=====

	Masse mg	$\text{NO}_2\text{SO}_3\text{Cl}$ 10^3 moles	NH_4Cl 10^3 moles	$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$ 10^3 moles	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ 10^3 moles	$\text{NH}_4(\text{SO}_3)_2\text{NH}_2$ 10^3 moles
1	1000	1,02	-	1,82	2,38	0,51
2	1000	2,52	1,64	-	2,40	0,07
3	1000	0,75	3,67	-	2,55	-
		$\text{NH}_4(\text{SO}_3)_2\text{NH NH}_4$ 10^3 moles	H^+ 10^3 moles	Bilan H^+ 10^3 moles	Bilan pondéral	
1		-	13,21	13,00	995	
2		-	14,82	14,95	977	
3		0,65	8,78	8,37	983	

(c) Discussion :

La discussion est basée sur :

- . La formation de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ dans tous les cas.
- . La présence de NH_4Cl sauf lorsque le débit d'ammoniac est très faible.
- . L'existence de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$, au moins dans l'un des essais.

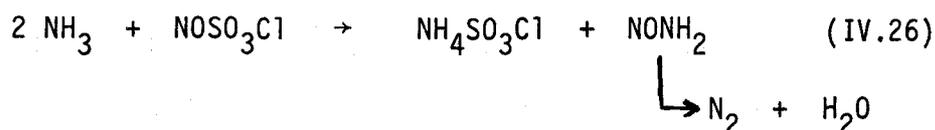
- . La présence probable de $\text{NH}_4(\text{SO}_3)_2\text{NH}_2$ (essais 1 et 2) et $\text{NH}_4(\text{SO}_3)_2\text{NH NH}_4$ (essai 3).
- . La formation de NOCl .

Le disulfate ne peut se former qu'en admettant une fixation de 1 O^{2-} pour 2 SO_3Cl^- et une réaction de condensation. L'ensemble de ces réactions est commun à tous les cas où un chlorosulfate réagit sur un complexe donneur de O^{2-} .

Le groupement nitrosyle n'est pas donneur. Il réagit par contre avec une extrême facilité avec le groupement NH_2 . Par analogie avec N_2O_3 qui conduit, avec l'ammoniac à la nitrosamide instable suivant :



Nous pensons que la réaction primaire est du type :



justifié par la présence de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$ dans l'essai, fait dans les conditions les plus modérées où les balayages par l'azote entre les passages d'ammoniac sont très longs.

C'est dans l'étape suivante que se produit la fixation d'oxygène proprement dite, par l'intermédiaire de l'eau suivant :



Etant donné l'hygroscopicité très élevée de NOSO_3Cl , il est vraisemblable que c'est ce chlorosulfate qui est touché préférentiellement. La condensation se fait alors suivant :



Cette réaction qui peut se faire à basse température compte tenu du fait que les phases sont en contact intime, est accélérée à température ambiante, donc pendant les périodes de balayage.

Le passage au disulfate d'ammonium est alors une réaction classique acide-base de Brönsted.

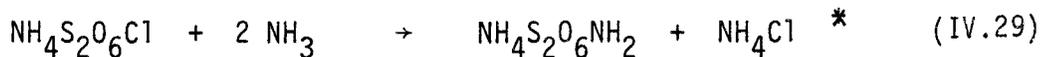
La présence de chlorure d'ammonium s'explique de même, soit par la réaction $\text{HCl} + \text{NH}_3$, soit par $\text{NOCl} + \text{NH}_3$. S'il s'en forme très peu ou pas du tout dans l'expérience quasi-statique, c'est que HCl et NOCl formés se trouvent en aval par rapport à NH_3 , et s'éliminent en partie sans réagir.

Dans cet essai les gaz de sortie sont acides, contrairement aux autres cas où la réaction est basique, et l'odeur d'ammoniac parfaitement perceptible.

Reste à justifier la présence de $\text{NH}_4(\text{SO}_3)_2\text{NH}_2$ et $\text{NH}_4(\text{SO}_3)_2\text{NH NH}_4$. A notre avis, elle fait intervenir la condensation :



suivie de l'ammonolyse :



$\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_6\text{NH}_2$ fixe 1 mole d'ammoniac par mole dans un courant de NH_3 :



* Dans l'essai 1, où l'on ne caractérise pas de NH_4Cl , il faut admettre que NH_4Cl peut s'éliminer par la réaction :



qui se fait dès la température ordinaire et qui est donc favorisée par les longues périodes de purge.

Nous ne prétendons pas dans cette courte analyse avoir pu mettre en évidence toutes les réactions qui ont lieu effectivement. En particulier il faut certainement envisager que HCl réagit sur NOSO_3Cl , avec formation de HSO_3Cl dont les réactions avec NH_3 sont elles-mêmes compliquées. Nous pensons cependant avoir mis nettement en évidence les principales réactions.

4°) - Ammonolyse totale -

(a) Résultats expérimentaux :

Dans ce cas le rapport $\frac{\text{débit } \text{NH}_3}{\text{débit } \text{N}_2}$ a été plus élevé que précédemment : voisin de 1/30 en commençant l'expérience à la même température. Dans certains cas on observe encore une perte de poids dans les premiers instants de l'essai, mais la plupart du temps le minimum passe inaperçu. Cependant on constate qu'en régime isotherme l'augmentation de masse est de plus en plus faible et que par contre, en élevant la température la courbe masse = f(temps) se redresse.

Pour pousser l'ammonolyse jusqu'à son terme, nous avons donc élevé la température par paliers pour arriver jusqu'à 20°.

D'autre part vers la fin de l'essai on diminue progressivement le débit d'azote jusqu'à l'annuler. Au palier final on arrête l'expérience qui a duré en moyenne 60 heures.

L'augmentation de poids totale correspond en moyenne à 30-35 mg par millimole de NOSO_3Cl .

Le spectre X (Fig. (IV.8)) caractérise nettement le chlorure et le sulfate d'ammonium.

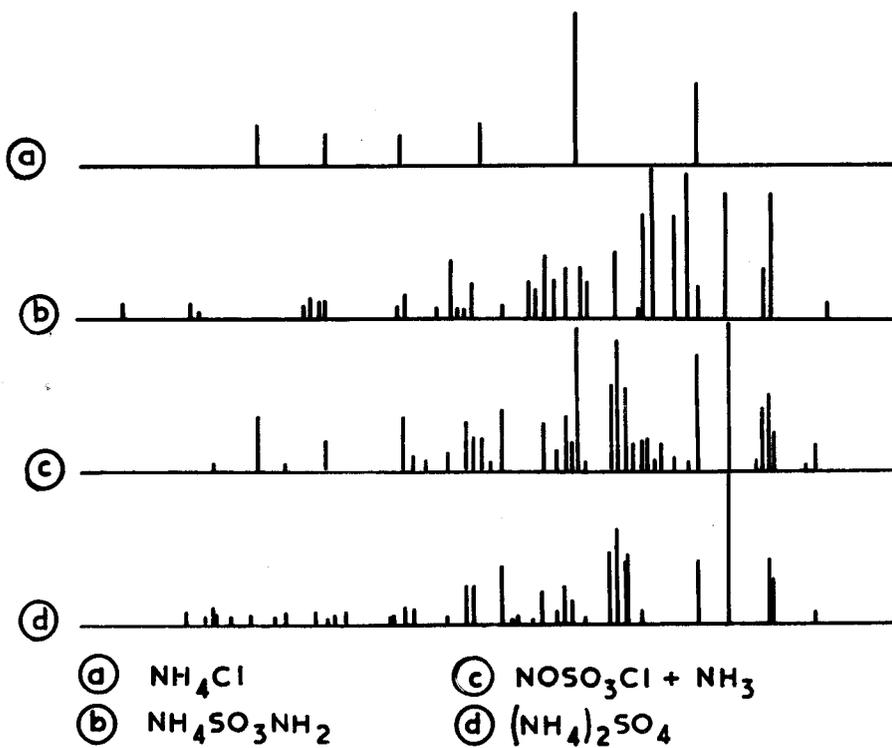


FIG: IV 8

Parmi les autres raies - très faibles - certaines peuvent s'identifier avec celles de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, dont par contre les raies intenses manquent.

L'analyse montre qu'une partie du soufre est masquée à la benzidine, et n'apparaît qu'après oxydation par le nitrite. Nous en concluons que le solide contient en faible quantité un composé comprenant des groupements amide. Sans exclure totalement $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ nous pensons qu'il s'agit d'amidodisulfate d'ammonium substitué $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_6\text{NH NH}_4$ signalé précédemment. D'ailleurs, le résidu, aussi bien que le composé pur, chauffés avec du nitrate en excès, donnent la déflagration caractéristique des groupements amide.

L'interprétation quantitative des résultats analytiques se heurte à une difficulté, car nous ne connaissons pas de méthode sûre pour doser l'amidodisulfate substitué.

Les quelques essais faits sur le produit obtenu par synthèse montrent que la benzidine ne précipite pas exactement la moitié du soufre et que par le baryum, on en précipite des quantités variables avec le temps d'hydrolyse et la température, quantités généralement supérieures à la moitié.

Pour obtenir des résultats sûrs, nous avons, dans ce paragraphe dosé le soufre total après réaction avec NO_2^- et dosé NH_4^+ et Cl^- ; Cl^- est évalué en NH_4Cl et avec les éléments restants, on utilise en appelant x , le nombre de moles $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et y , le nombre de moles $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_6\text{NH}_4$, les équations :

$$x + 2y = \text{S}^{\text{VI}} \text{ total} \quad 2x + 2y = \text{NH}_4^+ \text{ restant}$$

On obtient les résultats suivants (tableau IV.11).

TABLEAU IV. 11

	Masse mg	NH_4Cl 10^3 moles	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 10^3 moles	$\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_6\text{NH}_4$ 10^3 moles	Bilan pondéral (mg)
1	1000	4,21	4,41	0,83(5)	983,4
2	1000	3,38	4,39	1,07	986
3	1000	4,19	4,03	1,02(5)	972,2

Par la suite, en précipitant par Ba^{++} dans des conditions plus rigoureuses, (température-temps) la concordance a été nettement meilleure, comme le montrent les résultats du paragraphe suivant.

(b) *Interprétation :*

Si l'on ne peut exclure formellement la présence de petites quantités de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, on ne peut évaluer S_{amido} , même en défaut, comme il apparaît dans nos analyses, en ce composé ; car alors la quantité totale de NH_4^+ serait insuffisante par rapport à S_i et l'on serait amené à supposer la présence de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$, qui aurait nécessairement une réaction acide contraire à l'expérience.

Par contre, en admettant que la phase inconnue est $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_6\text{NH}_4$, le bilan pondéral et le bilan acidité sont corrects.

Comme $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ est un des rares sels d'ammonium insolubles dans NH_3 liquide, nous avons pensé simplifier le problème en séparant ce constituant.

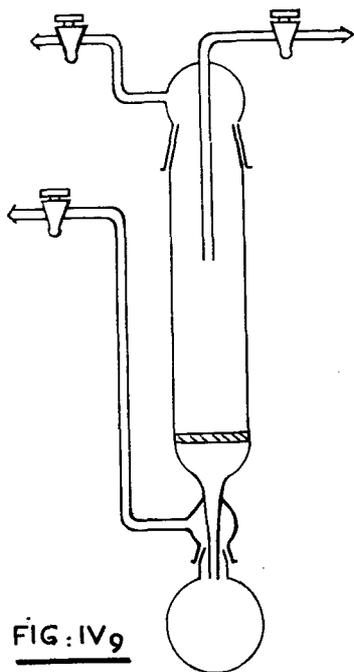
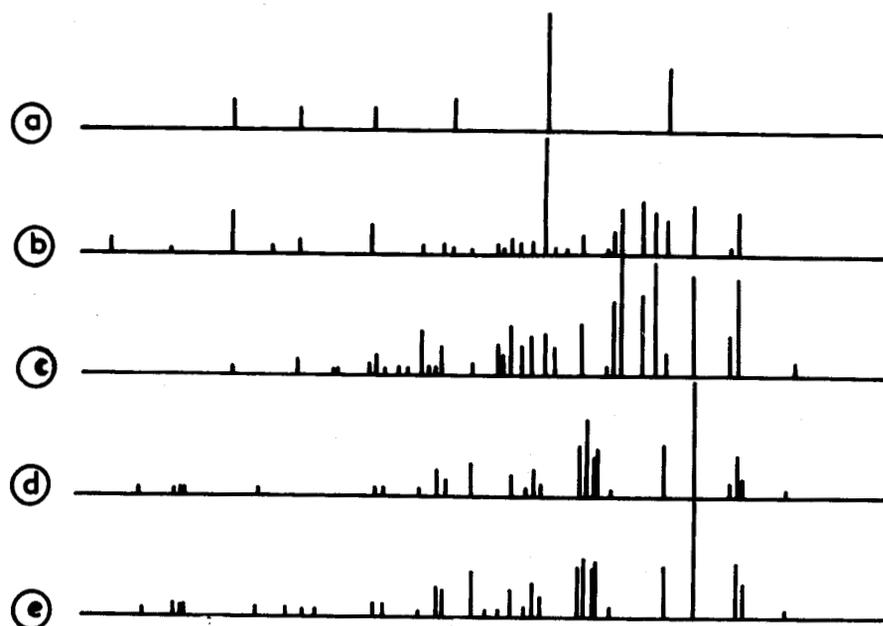


FIG: IV9

Le produit de réaction brut est donc transvasé à l'abri de l'humidité dans un appareil d'extraction à filtre, en verre fritté (Fig. IV.9). Pendant la condensation une surpression d'azote maintient le liquide au-dessus de la plaque frittée et produit l'agitation des particules solides. En remettant le ballon à pression ambiante, la filtration se fait par gravité. On peut l'accélérer par pression

d'azote au-dessus du liquide. On fait ainsi une dizaine de lavages avec 40 cm^3 de NH_3 chaque fois. Le solide passe partiellement en solution. Après évaporation de celle-ci, on recueille une autre phase solide.

La partie insoluble présente toutes les raies du sulfate d'ammonium, avec quelques raies supplémentaires, peu intenses, les mêmes que celles qui ne sont pas identifiées sur le produit brut. La partie soluble contient tout le chlorure d'ammonium et cette fois-ci de l'amido-sulfate d'ammonium (Fig.IV.10).



(a) NH_4Cl

(c) $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$

(b) partie soluble

(d) partie insoluble

(e) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

FIG. IV.10

Le dosage confirme ces résultats, mais étant plus sensible permet de les compléter. Ainsi, le dosage de la phase insoluble (tableau IV.12) nous donne :

TABLEAU IV. 12

Masse mg	Cl^- 10^3 moles	S^{VI} 10^3 moles	S_{amido} 10^3 moles	NH_4^+ 10^3 moles	NH_2^- 10^3 moles	Bilan pondéral. mg
1) 1000	0	7,02	1,08	14,10	0,98	1024
2) 1000	0	7,15	0,64	14,13	0,433	998,4

L'analyse de la phase soluble donne les résultats suivants :
(tableau IV.13).

TABLEAU IV. 13

Masse mg	Cl^- 10^3 moles	S^{VI} 10^3 moles	S_{amido} 10^3 moles	NH_4^+ 10^3 moles	Bilan pondéral mg
1000	12,48	0	2,62	15,24	981

Si dans la phase insoluble S amido est évalué en $NH_4SO_3NH_2$, on trouve encore que NH_4^+ dosé est insuffisant par rapport au soufre. En admettant que l'on a $NH_4S_2O_6NH_4$, le calcul conduit aux résultats suivants :
(tableau IV.14)

TABLEAU IV.14

	ESSAI 1	ESSAI 2
$\text{NH}_4(\text{SO}_3)_2\text{NH}_4 \times 10^3 \text{ moles}$	1,05	0,635
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times 10^3 \text{ moles}$	6,00	6,52
1 000 mg	1013,5	994,5

qui donnent un bilan excellent.

Pour ce qui est de la phase soluble, l'interprétation est beaucoup plus facile. En effet dans ce cas, on vérifie que la solution ne contient pas d'anion précipitable par la benzidine, puis on dose le soufre après réaction de NO_2^- . Dans ce cas, il ne subsiste aucun doute, le soufre est bien entièrement sous forme d'amidosulfate, le reste étant du chlorure d'ammonium. (Tableau IV.15).

TABLEAU IV.15

Masse mg	NH_4Cl 10^3 moles	$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ 10^3 moles	Bilan pondéral
1 000	12,48	2,76	982,3

(c) Discussion :

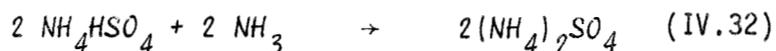
Les résultats de l'ammonolyse totale montrent qu'il se forme très peu d'amidosulfate, du sulfate en grande quantité et semble-t-il de l'amido-
- di sulfate d'ammonium substitué.

Rappelons que l'ammonolyse totale a été faite en desséchant l'ammoniac sur NaOH, puis sur une colonne de sodium en rubans. Or,

depuis ce travail, LEGRAND (69e) a montré que si l'ammoniac n'était pas desséché par action du liquide sur le sodium, puis distillé, il restait suffisamment d'eau pour provoquer préférentiellement l'hydrolyse du di-sulfate et en fin de compte la formation de sulfate d'ammonium suivant :



suivie de :



C'est ce qui explique ici l'énorme prépondérance du sulfate. La présence de chlorure a déjà été justifiée.

Reste l'amidodisulfate d'ammonium substitué. Celui-ci se forme dès l'ammonolyse partielle si le débit de gaz vecteur est suffisant. Il n'est pas notablement altéré par l'ammoniac gazeux pur. Par contre, par action prolongée du liquide, il y a coupure suivant :



L'amidosulfate passe en solution alors que l'amidodisulfate substitué, non attaqué reste dans le résidu solide.

CHAPITRE V

REACTIONS DUES AU CARACTERE BASIQUE
DE NOSO_3Cl
ACTION DE SO_3

Les bases de Lewis réagissent avec NOSO_3Cl en cédant un doublet au soufre positif. Si la base est donneur par l'oxygène, celui-ci est transféré sur le soufre et Cl est libéré.

Si au contraire on fait réagir un acide plus fort que NOSO_3Cl - exemple SO_3 - NOSO_3Cl joue le rôle de donneur.

Lorsque la température reste basse, il se forme un "complexe" qui est en fait un chloropolysulfate. Au contraire si l'on élève la température, on obtient principalement du disulfate et SO_2Cl_2 .

La formation de chloropolysulfates a été évoquée à propos de la synthèse de NOSO_3Cl dans SO_2 liquide.

Les essais décrits ici ont été faits sans solvant en soumettant NOSO_3Cl à l'action de SO_3 gaz.

Celui-ci est obtenu par passage d'azote sur une réserve de SO_3 liquide, maintenue à 40°C et fixée en-dessous du réacteur suivant le schéma de la figure (V.1). SO_3 traverse ainsi un lit de NOSO_3Cl maintenu à la température désirée.

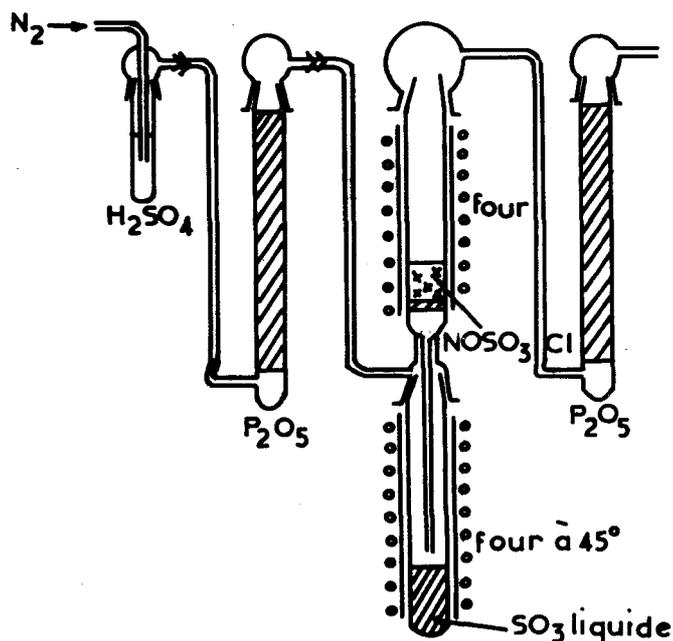


FIG. (V.1)

A. - Action de SO_3 gaz sur NOSO_3Cl à température ambiante. -

Dans ces essais le gaz vecteur azote a un débit de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$. Le solide, souvent homogénéisé, est soumis à l'action des gaz pendant des durées variables. La réaction est rapide et si cette action se prolonge, on aboutit à une liquéfaction totale.

Le rapport N/Cl du résidu reste égal à 1, alors que S/N augmente. Les termes NOSO_3Cl et $\text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ peuvent être caractérisés en particulier par leur spectre X bien que la préparation de l'un ou l'autre de ces termes soit difficile par cette méthode.

Le tableau V.₁ contient des résultats analytiques pour des temps de passage croissants ; le dernier correspondant à une durée totale de 1 h 30 et à la formation de chlorodisulfate pur.

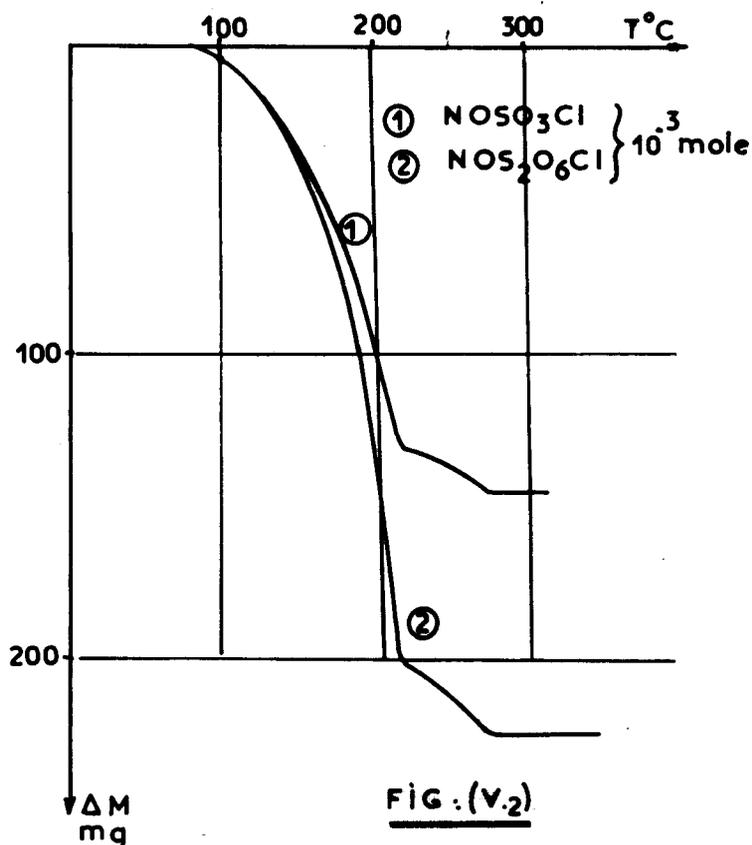
TABLEAU V.₁
=====

Masse mg	N(III) 10 ³ moles	Cl ⁻ 10 ³ moles	S ^{VI} 10 ³ moles	H ⁺ 10 ³ moles	Cl ⁻ N(III)	S ^{VI} N(III)
1000	6,21	6,03	7,36	26,80	1,02	1,18
1000	4,58	4,39	8,65	26,33	1,04	1,88
1000	4,49	4,45	8,98	26,47	1,01	2,00

NOSO ₃ Cl 10 ³ moles	NOS ₂ O ₆ Cl 10 ³ moles	H ⁺ calculé 10 ³ moles	Bilan pondéral mg
4,70	1,33	26,78	983,7
0,13	4,26	26,1	979,5
0	4,45	26,70	1003

La courbe de décomposition thermique de NOS₂O₆Cl a exactement la même allure que celle du chlorosulfate, à la différence près que la perte est plus importante et qu'il se forme plus de disulfate, ce qui peut constituer un argument supplémentaire en faveur de la dissociation .(Fig.(V.₂)).

Les termes supérieurs ne peuvent être caractérisés puisqu'il y a liquéfaction dès que SO₃/NOCl > 2.



B. - Action de SO_3 sur $NOSO_3Cl$ à 90° , 110° et $140^\circ C$. -

Nous avons réalisé trois séries d'essais :

. Dans la première, $NOSO_3Cl$ est porté à $90^\circ C$, c'est-à-dire juste au-dessous de sa température de fusion ($105^\circ C$), et on le soumet à l'action de SO_3 pendant des temps variant de quelques heures à 6 jours.

. Dans les deux derniers, on porte la température à 110° et $140^\circ C$ respectivement; les gaz passent à travers $NOSO_3Cl$ liquide.

Lorsque les essais sont terminés, on laisse le réacteur à la même température, et on fait passer un courant d'azote sec pour éliminer l'excès de SO_3 . Dans tous les cas on obtient un solide, qui, dosé, donne les résultats du tableau V.2 (annexe p. XVIII).

- . DISCUSSION . -

Ce tableau et les observations faites peuvent se résumer dans les remarques suivantes :

1°) - Le rapport $\text{Cl}^-/\text{S}^{\text{VI}}$ tend vers zéro lorsque la durée de l'essai augmente et ceci d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. Le chlore s'élimine donc progressivement si la température ou la durée de l'essai augmente.

2°) - A aucun moment on ne constate de départ de NOCl . La diminution de la teneur en chlore ne peut donc être attribuée qu'à un départ d'oxychlorure de soufre, ce qui est confirmé par spectroscopie I.R. Cette technique ne permet pas de différencier SO_2Cl_2 de $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ qui ont des spectres identiques.

La spectroscopie Raman ne le permet pas d'avantage en raison de l'intense fluorescence de SO_3 en excès.

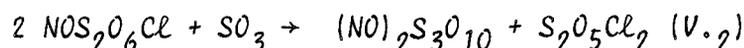
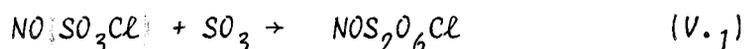
3°) - Si l'on porte le rapport $\text{N(III)}/\text{S}^{\text{VI}}$ dans le résidu en fonction de $\text{Cl}^-/\text{N(III)}$, la courbe obtenue passe par un maximum. Pour $\text{Cl}^-/\text{N(III)} = 1$, l'extrapolation de la courbe, bien que manquant de précision, donne une valeur de $\text{N(III)}/\text{S}^{\text{VI}}$ voisine de 0,5. Les durées de manipulations les plus courtes correspondent aux valeurs d'abscisses les plus élevées, cela signifie que l'on forme essentiellement $\text{NO}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}$ en début d'essai.

Un examen attentif de la première ligne du tableau, se basant sur la non élimination de NO montre que NOSO_3Cl fixe environ 2,7 fois plus de soufre qu'il ne perd de chlore, ce qui confirme qu'au début au moins de la réaction ; $(\text{NO})\text{SO}_3\text{Cl} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ est prépondérante.

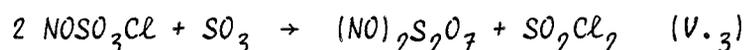
Sa présence est confirmée par la thermolyse qui distingue sans ambiguïté ce composé des polysulfates formés.

Lorsque tout le chlore est éliminé, ce qui correspond à l'abscisse $\text{Cl}^-/\text{N(III)} = 0$, la valeur de $\text{N(III)}/\text{S}^{\text{VI}}$ est 0,59, soit $\text{S}^{\text{VI}}/\text{N(III)} = 1,69$. Le résidu est donc un polysulfate $(\text{NO})_2\text{S}_n\text{O}_{3n+1}$ avec $2 < n < 4$. L'instabilité de $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ en présence d'un excès de SO_3 suggère qu'il s'agit d'un mélange de $(\text{NO})_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ et $(\text{NO})_2\text{S}_4\text{O}_{13}$.

La deuxième partie du tableau donne les évaluations et bilans faits sur ces bases. On a donc :

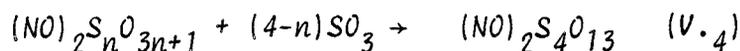


avec probablement :



Les deux dernières réactions ont été démontrées dans le cas de NaSO_3Cl et $\text{NaS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ par PUSKARIC (68a), (71c).

En présence d'un excès de SO_3 on a :

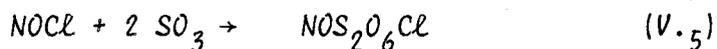


4°) - Dans le cas où la réaction $\text{NOSO}_3\text{Cl} + \text{SO}_3$ est effectuée à 110 ou 140°C, elle se fait suivant le même schéma (tableau V.2 - essais 4 et 5).

Elle est plus rapide si la température est élevée. Ainsi, à 140°C, l'élimination du chlore est totale après 12 heures (essai 5).

Par contre à 110°C, la teneur en $\text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ n'est pas nulle, même après 48 heures d'expérience isotherme (essai 4).

Or le chlorodisulfate pur se décompose notablement à 110°C. Cela suggère que les réactions globales (V.5) ou (V.1) :



sont des réactions équilibrées, de sorte que l'excès de SO_3 favorise la conservation du chlorodisulfate.

Ceci renforce la conclusion que la décomposition de NOSO_3Cl est une dissociation équilibrée.

5°) - Lorsqu'on décompose NOSO_3Cl en tube scellé à 150°C sous 1 mm de pression, il est possible de séparer, après refroidissement, NOCl . Il y a été fait allusion au chapitre II. En réalité le liquide contient aussi un oxychlorure de soufre.

TABLEAU V.
=====3

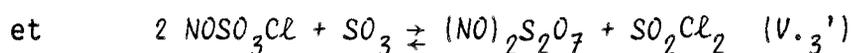
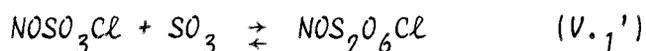
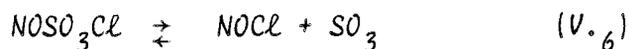
Phase solide mg	Cl^- 10^3 moles	S^{VI} 10^3 moles	N(III) 10^3 moles	H^+ 10^3 moles
513,7	2,35	4,13	3,14	13,74
Phase liquide mg 120	2	0,50	0,85	3,78

Le dosage de la phase solide restante reporté ci-dessus (tableau V.3), montre qu'il y a un excès d'azote par rapport au chlore, les deux étant en défaut par rapport au soufre.

Le solide contient donc un polysulfate $(\text{NO})_2\text{S}_n\text{O}_{3n+1}$ avec $2 \leq n < 4$, le terme le plus élevé à cette température ne pouvant être plus condensé que le tétrasulfate. Ceci implique la présence de $\text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$. Le dosage de

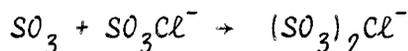
La phase liquide dont la masse est trop faible pour qu'il soit précis, montre que cette phase contient du soufre VI. On obtient le bilan pondéral et le bilan acidité le plus proche de l'expérience en évaluant S en SO_2Cl_2 .

Ceci implique que l'on a préférentiellement les réactions :



En résumé la réaction de SO_3 sur NOSO_3Cl peut être schématisée de la façon suivante.

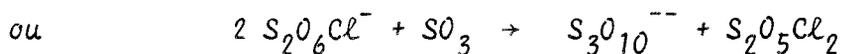
A basse température on a une réaction de condensation qui peut être envisagée comme une réaction acide-base faible de Lewis suivant :



La réaction peut produire des termes plus condensés comme nous le montrons par ailleurs.

Sous pression atmosphérique et à température ambiante, seule la réaction de condensation est mise en évidence.

Lorsqu'on élève la température, la condensation est concurrencée par une réaction d'échange de la particule O^{2-} :



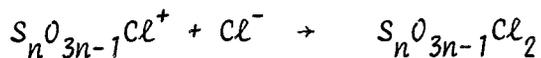
La première étape semble être une fixation de O^{2-} sur SO_3



suivie de la réaction de condensation :



avec :

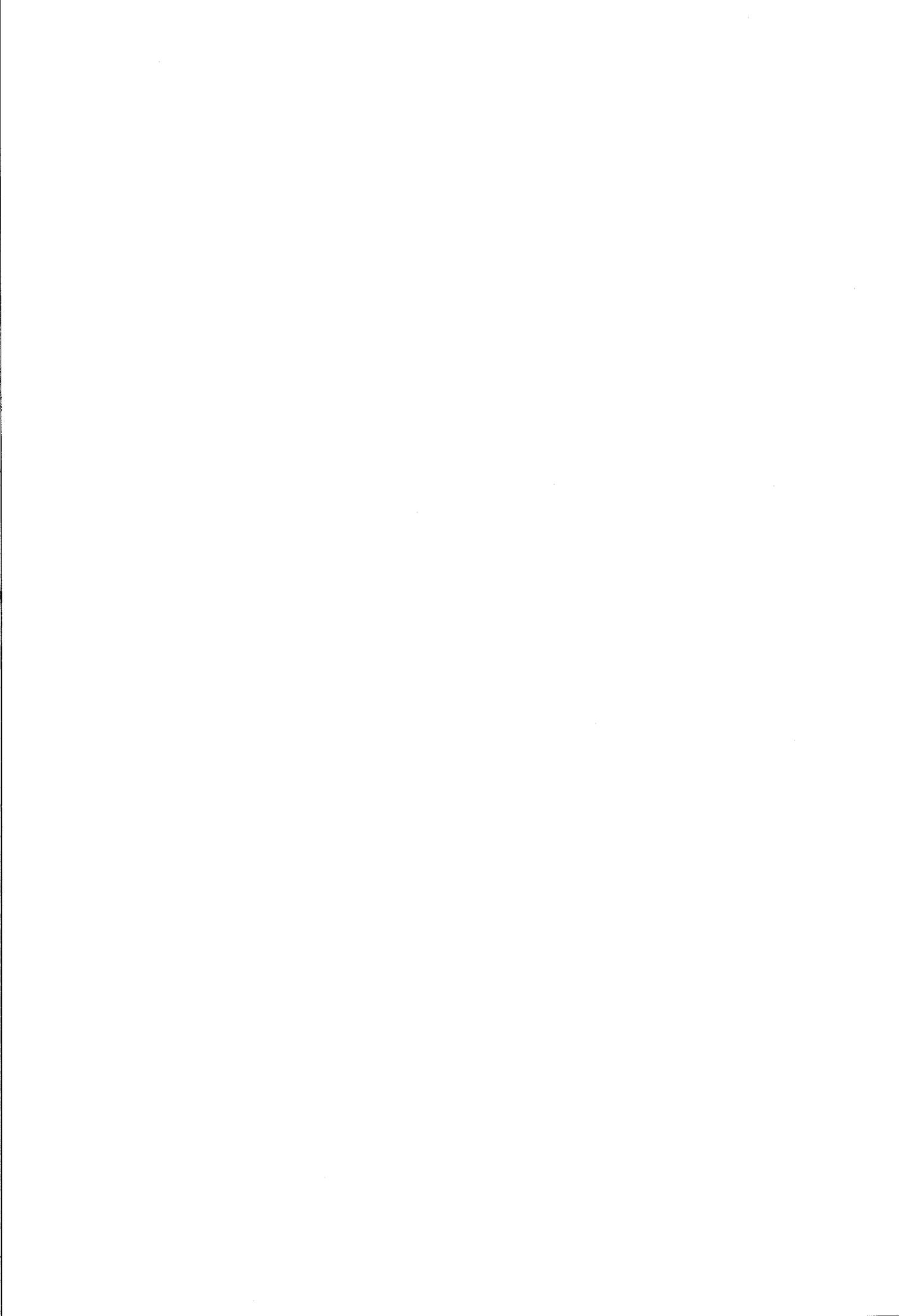


$S_{n+1} O_{3n+4}^{--}$ donnant des termes plus condensés jusqu'à $n+1 = 4$, avec un excès de SO_3 .

Les essais faits avec $Na(SO_3)_2 Cl$ (71c) nous font éliminer l'hypothèse :



Il apparaît donc que $SO_3 Cl^-$ et $(SO_3)_2 Cl^-$ peuvent jouer le rôle de base, en présence de l'accepteur fort SO_3 , soit avec formation de complexe chloropolysulfate à basse température, soit avec transfert de la particule O^{2-} sur l'acide SO_3 .



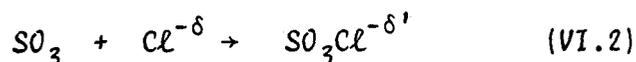
CHAPITRE VI

DISCUSSION GENERALE ET INTERPRETATION DES RESULTATS
--

Bien que HÖHLE (69a) ait prouvé l'existence des ions NO^+ et SO_3Cl^- dans le cristal de NOSO_3Cl , on peut estimer que celui-ci est loin d'être un cristal ionique type puisque le point de fusion est très bas (105°C), et qu'il se dissocie dès la température ambiante en SO_3 et NOCl . Pour concilier le point de vue structural, et le point de vue chimique, on peut admettre que les forces électrostatiques interioniques ne se compensent plus à la surface du cristal, où ont lieu les réactions. On peut donc imaginer que les charges partielles des atomes dans la région externe du cristal sont intermédiaires entre celles des ions et celles de la molécule isolée, se rapprochant de ces dernières. Il doit en être de même pour le liquide

droite celles calculées pour les divers chlorures et qui sont d'autant plus exactes que les chlorures sont moins ioniques.

Nous en déduisons que la réaction est d'autant plus facile et le chlorosulfate d'autant plus stable, que le S.R. du chlorure est plus faible. Si le S.R. du chlorure est élevé, la liaison formée est faible et la réaction acide-base (VI.2) :



devient réversible par élévation de température ($\text{NO}_2\text{SO}_3\text{Cl}$, HSO_3Cl , $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$, $\text{Ga}(\text{SO}_3\text{Cl})_3$).

La réversibilité peut être reliée à la valeur de S.R. dans le chlorure et l'expérience montre que l'on peut s'attendre à un équilibre si $\text{S.R.}_{\text{SO}_3} - \text{S.R.}_{\text{chlorure}} < 1$.

Il est remarquable que la température de début de décomposition (sous p. atmosphérique) des chlorosulfates augmente avec la différence d'électronégativité relevée sur l'échelle et que cette augmentation est linéaire au moins dans le cas d'un cation monovalent (Fig.VI.2).

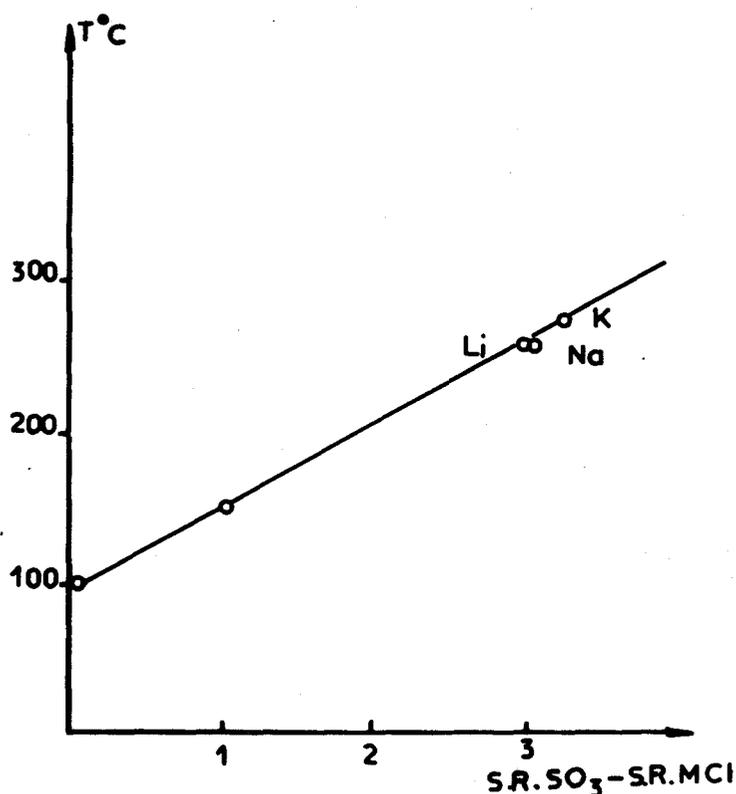


FIG. VI. 2

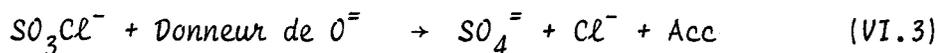
B. - INTERPRETATION DES REACTIONS DE NOSO_3Cl . -

L'interprétation des réactions de NOSO_3Cl est plus complexe puisque faisant appel à des substitutions. L'approche n'en sera que plus qualitative.

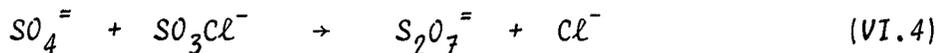
Si on assimile NOSO_3Cl à une molécule, le calcul des charges partielles selon SANDERSON montre que le soufre porte une charge positive assez élevée (+ 0,185). Son électronégativité (4,89) est nettement plus élevée que celle de l'élément (4,11). Il a un caractère "acide" marqué.

Il semble donc que toute transformation ayant pour effet un abaissement de la charge partielle du soufre par apport d'électrons aura tendance à être un processus spontané.

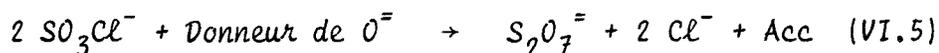
Si le porteur de doublet est un élément plus électronégatif que Cl (O, F), le résultat de la réaction conduira à une substitution de Cl par O ou F avec formation d'une liaison S-O ou S-F plus polaire. Ce cas est observé avec tous les partenaires qui peuvent être considérés, comme donneurs de O^{2-} . Ceux-ci sont groupés dans le chapitre IV, où l'on passe d'un chlorosulfate à un sulfate selon (VI.3) :



et ce dernier étant assez réactif à un disulfate selon (VI.4) :



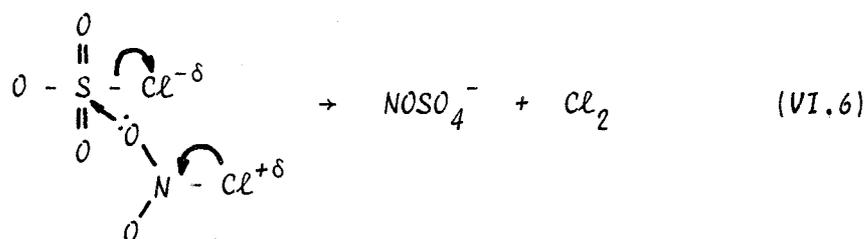
(VI.5) représente la réaction globale obtenue dans tous les cas.



La réaction avec les fluorures n'a pas été essayée dans le cas présent, mais la substitution a lieu si l'on fait réagir F^- sur un chlorosulfate métallique.

Si l'élément porteur de doublets est Cl, il est clair que la liaison S-Cl subsiste. Par contre, le donneur peut céder son doublet à l'autre atome chargé positivement, l'azote, avec formation de NOCl, ce qui revient à une substitution de NO par le partenaire associé à Cl⁻ et qui est en règle générale moins électronégatif que NO, c'est-à-dire plus donneur. Ce mécanisme fait donc baisser aussi la charge partielle de S et il est spontané.

L'ensemble de ces cas est traité dans le chapitre III. Il corrobore les remarques faites à propos de la stabilité des chloro-sulfates. Le chlorure de nitryle n'est pas, en fait, une exception en ce sens que le chlore y étant faiblement positif, il réagit comme un donneur de O²⁻ avec élimination de Cl₂ selon :



Il en serait vraisemblablement de même pour NO₃Cl que nous n'avons pas fait réagir.

Par contre, on relève une contradiction apparente entre le mécanisme général et le fait que la réaction NOSO₃Cl + HCl soit en fait réversible (VI.7) :



Il semble que cette contradiction puisse être levée en remarquant que HSO₃Cl est un milieu fortement ionisant ($\epsilon = 60$) et que NOCl s'y trouve donc au moins partiellement ionisé.

Si le porteur de doublets est moins électronégatif que Cl (N dans NH₃) deux mécanismes sont possibles.

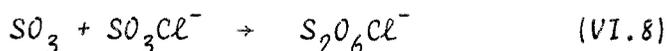
. Dans le premier cas le réactif nucléophile cède son doublet au soufre avec formation d'une liaison S-N moins polaire que S-Cl . Dans notre cas l'espèce formée serait alors NOSO_3NH_2 . Le calcul montre que dans cette molécule hypothétique la charge partielle de S est de + 0,1. Il y a donc bien diminution de celle-ci en cours de réaction. Mais l'abaissement de polarité est peu probable.

. Dans le deuxième cas le réactif nucléophile cède son doublet à l'azote de NOSO_3Cl (comme le chlore pour les chlorures) avec formation de NONH_2 ce qui revient à une substitution de NO par NH_4 , avec formation de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$.

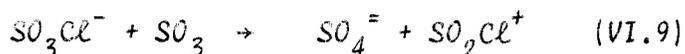
C'est en fait ce que l'on obtient. Dans ce cas la liaison S-Cl n'est pas affectée, cependant la baisse de charge partielle du soufre est non seulement effective, mais encore plus forte que dans le cas précédent: (+ 0,185 \rightarrow + 0,04), d'autant plus que le calcul fait avec l'hypothèse d'une "molécule" doit comporter une erreur par défaut.

- Reste à interpréter le comportement "basique" de NOSO_3Cl vis à vis de SO_3 acide plus fort.

A température ambiante, il est faiblement donneur par l'intermédiaire d'un oxygène de SO_3Cl^- , ce qui explique la réaction de condensation (VI.8) :

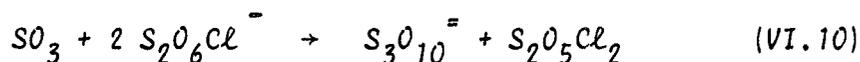


Par contre, si on élève la température, on provoque la formation de sulfate suivant (VI.9) :



$\text{SO}_4^{=}$ conduisant avec SO_3Cl^- , au disulfate selon (VI.4).

La réaction est semblable dans le cas de $\text{S}_2\text{O}_6\text{Cl}^-$ (toujours par élévation de température). On a alors formation de trisulfate suivant (VI.10)



Le critère de la charge partielle du soufre est encore vérifié puisque l'on passe de la valeur +0,19 dans SO_3 à une valeur comprise entre +0,19 dans $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ considéré comme "molécule" et -0,04 dans $\text{S}_2\text{O}_7^{=}$.

En résumé les deux critères de réactivité du chlorosulfate de nitrosyle semblent être :

- (1) Diminution de la charge partielle du soufre dans l'accepteur.
- (2) Augmentation de la polarité des liaisons.

• Remarque :

Si dans les réactions de NOSO_2Cl , les produits formés répondent à ces deux conditions, celles-ci ne permettent cependant pas de faire un choix entre plusieurs mécanismes possibles.

Ainsi, dans la réaction d'hydrolyse, il est possible de prévoir le remplacement de la liaison S-Cl par une liaison S-O, mais il est impossible d'affirmer que l'intermédiaire sera NOHSO_4 , plutôt que H_2SO_4 . Or dans un cas la réaction libère HCl, et dans l'autre NOCl.

RESUME ET CONCLUSIONS

Ce travail s'insère dans une étude générale des dérivés de SO_3 , et plus particulièrement des chlorosulfates.

Il comprend en fait trois parties bien distinctes :

- L'une constituée par le premier chapitre, concerne la synthèse directe de NOSO_3Cl , et l'étude conductimétrique de l'action de NOCl sur SO_3 dans SO_2 à -20°C . Celle-ci permet de mettre en évidence et d'isoler les composés $\text{NO}(\text{SO}_3)_n\text{Cl}$, pour lesquels $n = 1 - 2 - 3$, et de soupçonner l'existence de termes plus condensés ($n = 4 - 5 - 6$).

L'étude conductimétrique de la réaction entre deux solutions de NOCl et SO_3 respectivement, permet en variant les dilutions, de déterminer la solubilité de NOSO_3Cl dans SO_2 à -20°C et sa variation en fonction de concentrations croissantes en $\text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$.

La mesure de la conductivité en fonction de la concentration pour des solutions diluées de NOSO_3Cl , en permet la vérification. La solubilité de $\text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$ est également déterminée.

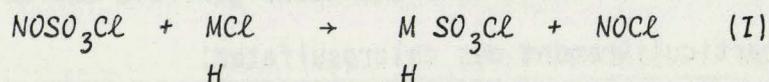
L'étude des variations de la conductibilité équivalente en fonction de \sqrt{c} , montre d'autre part que NOSO_3Cl se comporte dans SO_2 comme un électrolyte faible.

- Les quatre chapitres suivants constituent la deuxième partie qui est exclusivement consacrée à l'étude de la réactivité du chlorosulfate de nitrosyle.

Après avoir montré que la décomposition thermique de NOSO_3Cl , est une dissociation équilibrée en NOCl et SO_3 , on met en évidence le caractère essentiellement acide du chlorosulfate de nitrosyle.

Pour cela les réactions choisies sont :

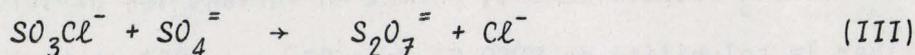
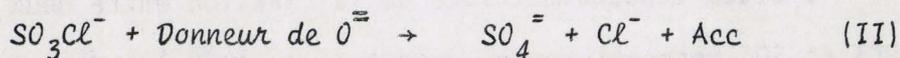
1°) Les réactions avec les chlorures HCl , MCl (où $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Elles se déroulent pour ce qui est de l'étape primaire suivant (I) :



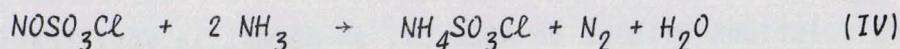
(La réaction étant équilibrée dans le cas de HCl).

2°) Les réactions avec les donneurs de O^{2-} que sont H_2O , les hydrogénosulfates de nitrosyle, sodium et potassium ; les oxydes d'azote $\text{N}_2\text{O}_3 - \text{N}_2\text{O}_4 - \text{N}_2\text{O}_5$, ainsi que NO_2Cl .

L'ensemble de ces réactions peut se résumer à l'aide des schémas (II) et (III) :

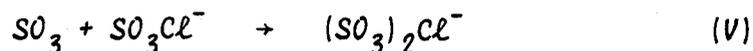


3°) Enfin la réaction très complexe d'ammonolyse dont l'étape primaire est la formation de $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{Cl}$ suivant (IV) :

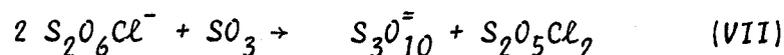
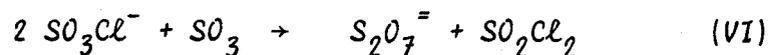


En présence d'un accepteur fort, NOSO_3Cl peut aussi jouer le rôle d'un donneur. Ce caractère basique est mis en évidence par la réaction avec SO_3 .

Celle-ci donne lieu, à température ordinaire, à une simple réaction de condensation (V) :



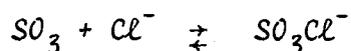
et si la température s'élève à une réaction d'échange de O^{2-} suivant (VI) ou (VII) :



- La troisième partie de ce travail constitue en fait une tentative d'interprétation et de systématisation de l'ensemble des résultats précédents. Pour cela nous nous aidons de la notion d'électro-négativité selon "SANDERSON" (S.R.).

Cela nous permet :

1°) De relier la réversibilité de :



et la stabilité du chlorosulfate formé à la valeur des S.R. de SO_3 et MCl .

2°) De dégager de l'ensemble des réactions étudiées les deux critères de réactivité de $NOSO_3Cl$ que sont :

- . L'abaissement de la charge partielle du soufre dans les réactions où il joue le rôle d'accepteur.
- . L'augmentation de la polarité des liaisons.



ANNEXE

BUS
WILLE

Groupe d'espace P2 1/c

Dimensions de la maille :

$$a = 8,998 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

$$b = 7,101 \pm 0,009 \text{ \AA}$$

$$c = 7,556 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$\beta = 109,80 \pm 0,10^\circ$$

Conditions d'extinction :

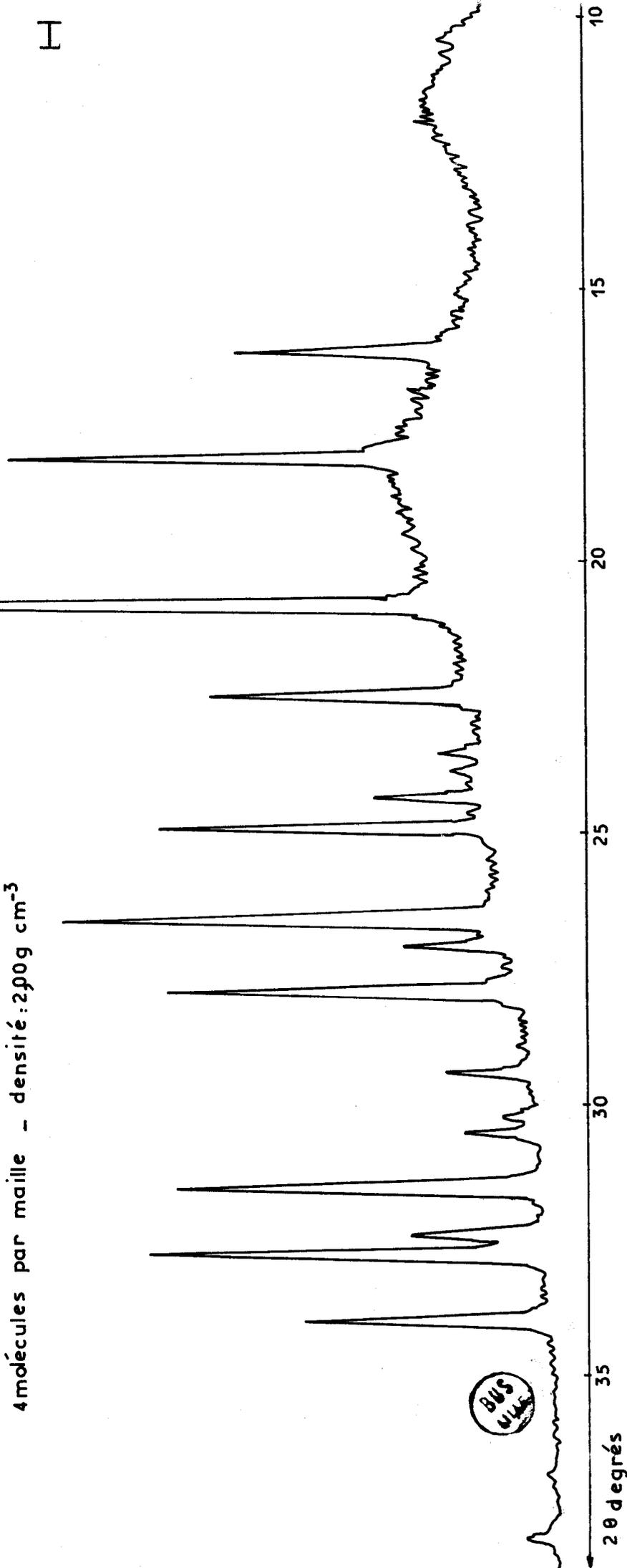
$$h \text{ o } \ell : \ell = 2n + 1$$

$$o \text{ k } o : k = 2n + 1$$

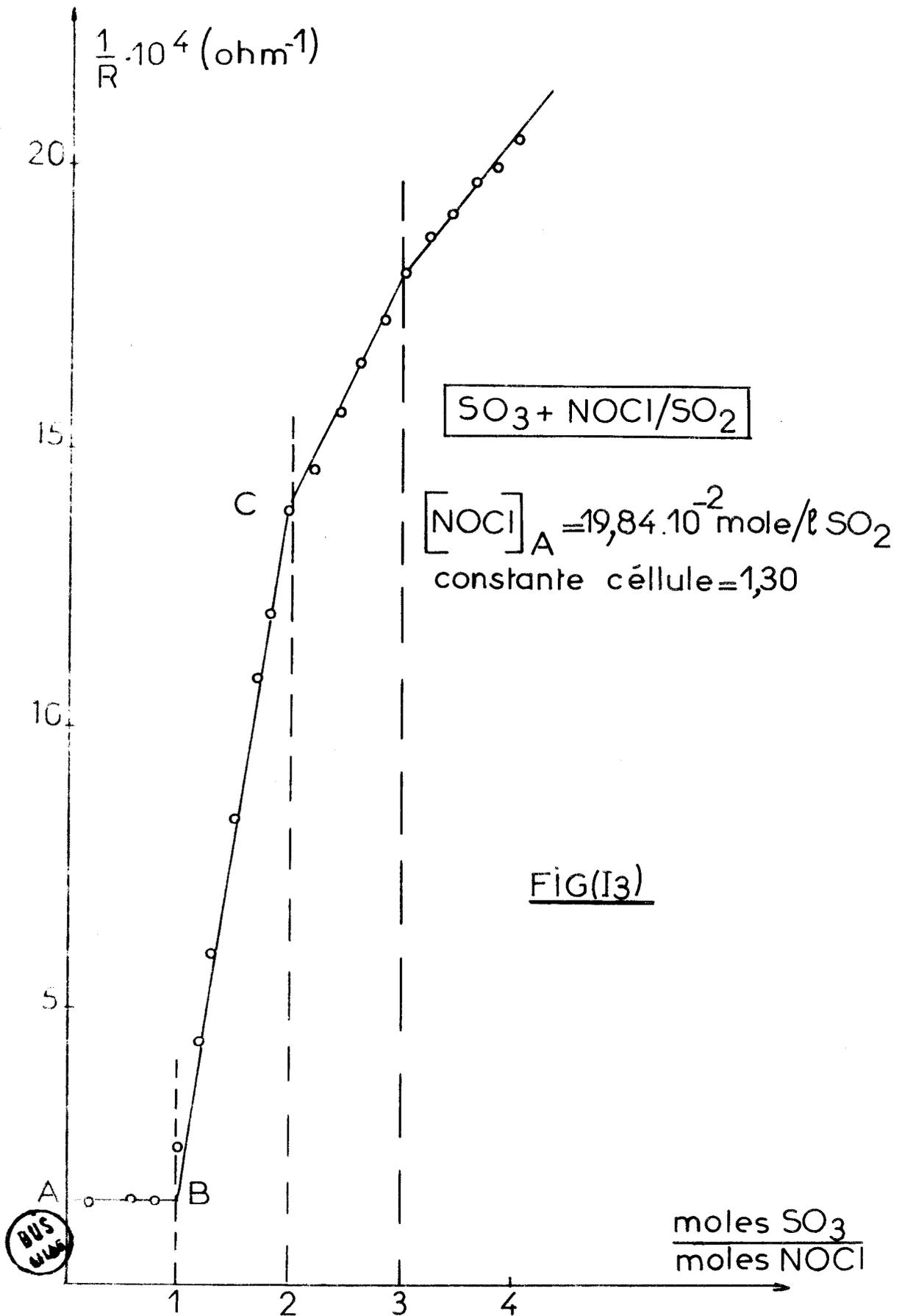
4 molécules par maille - densité: $2,00 \text{ g cm}^{-3}$

R. X. $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{Cl}$

FIG: (1.1)

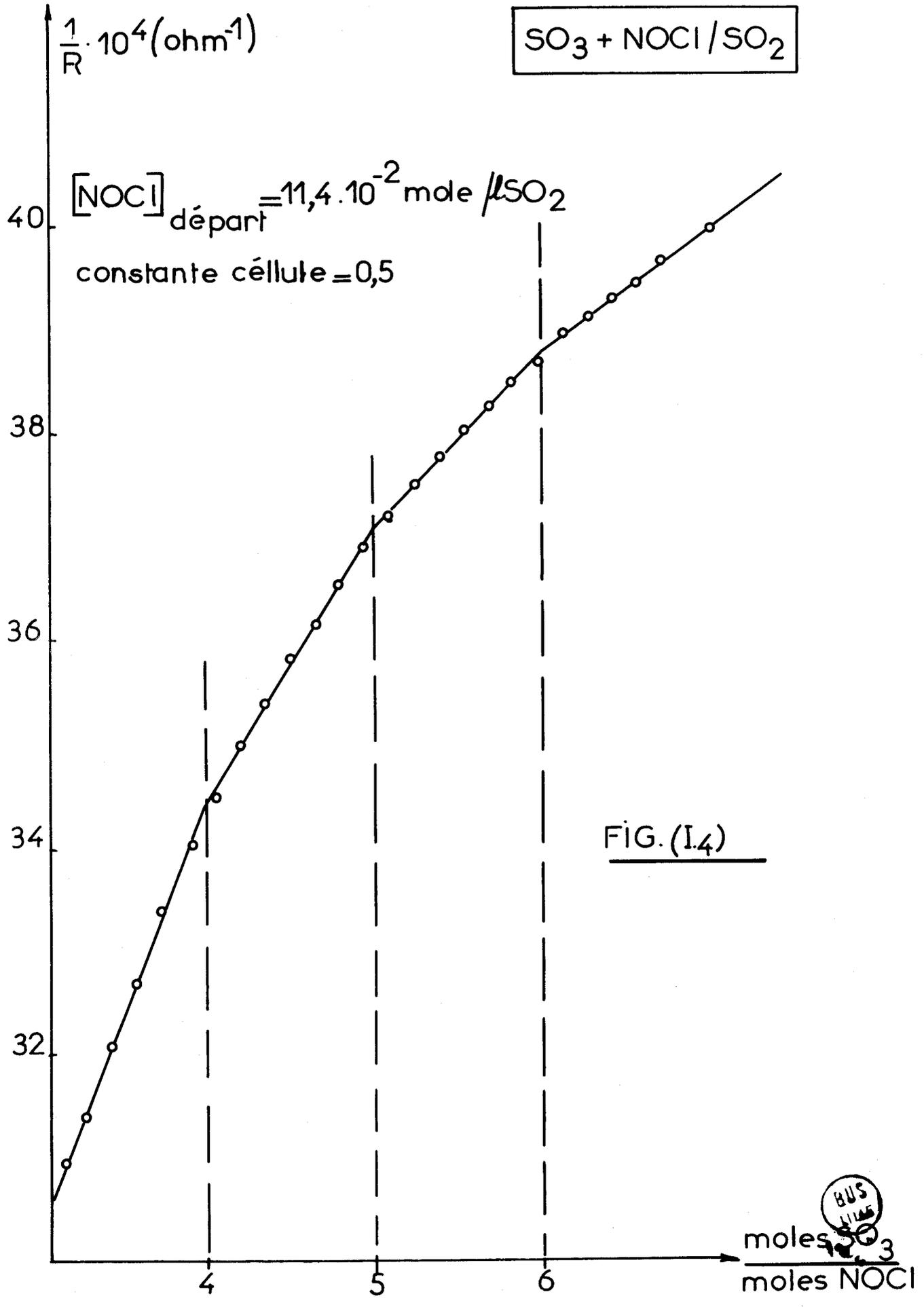


II

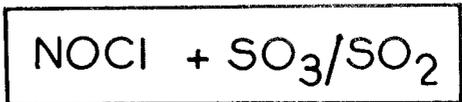


III

$\text{SO}_3 + \text{NOCl} / \text{SO}_2$



IV



[SO₃] départ = 55,3 · 10⁻² mole / l.SO₂

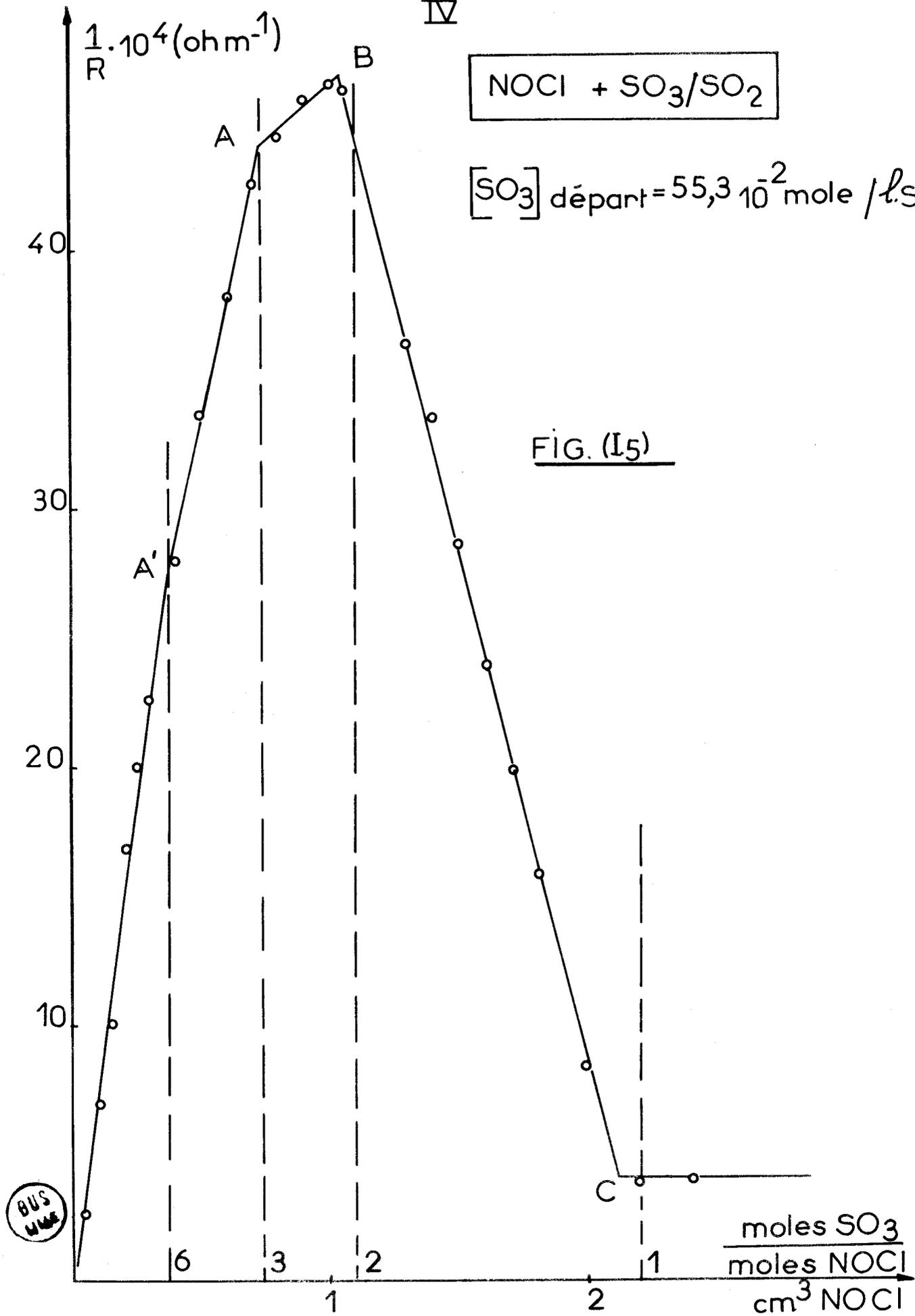
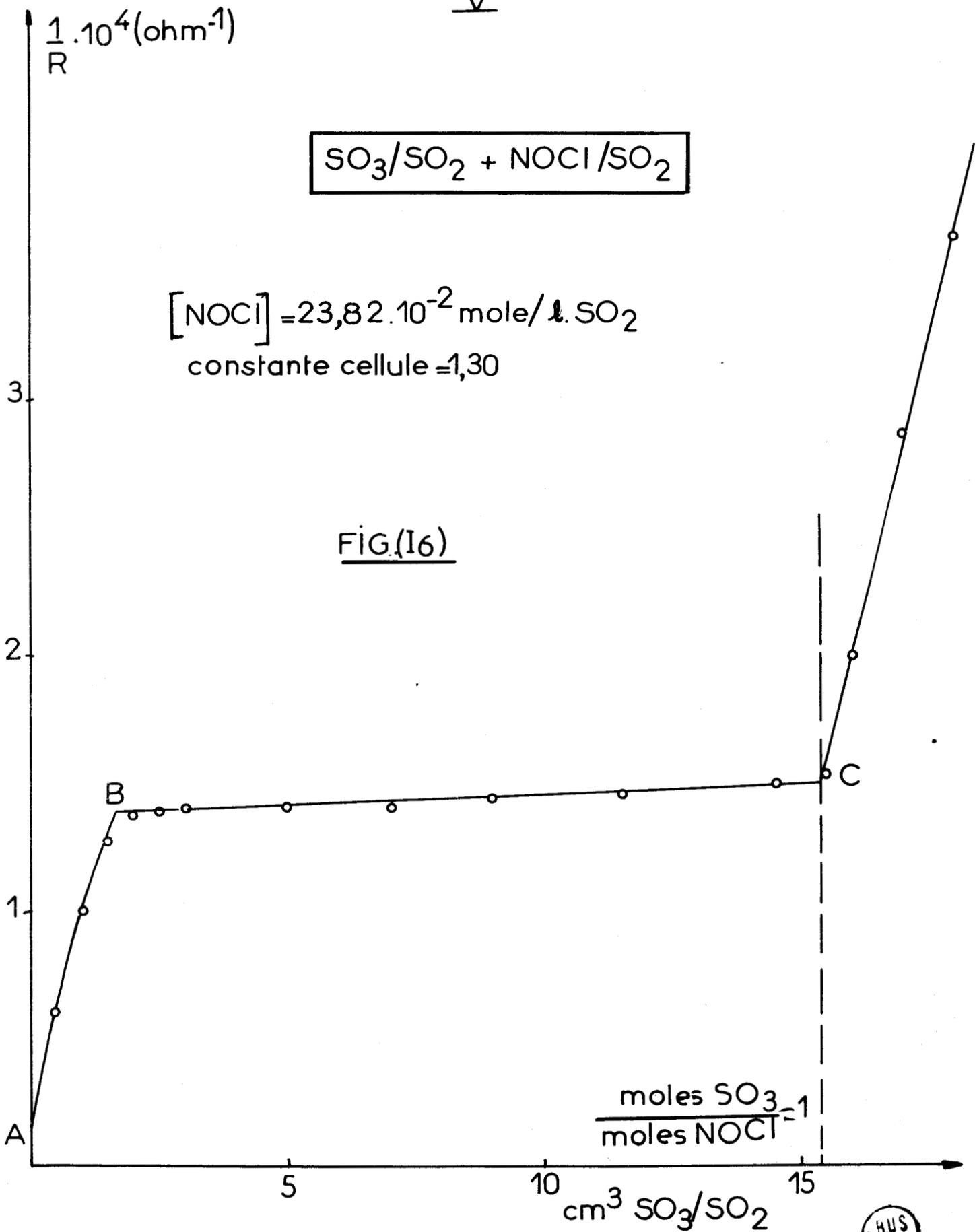


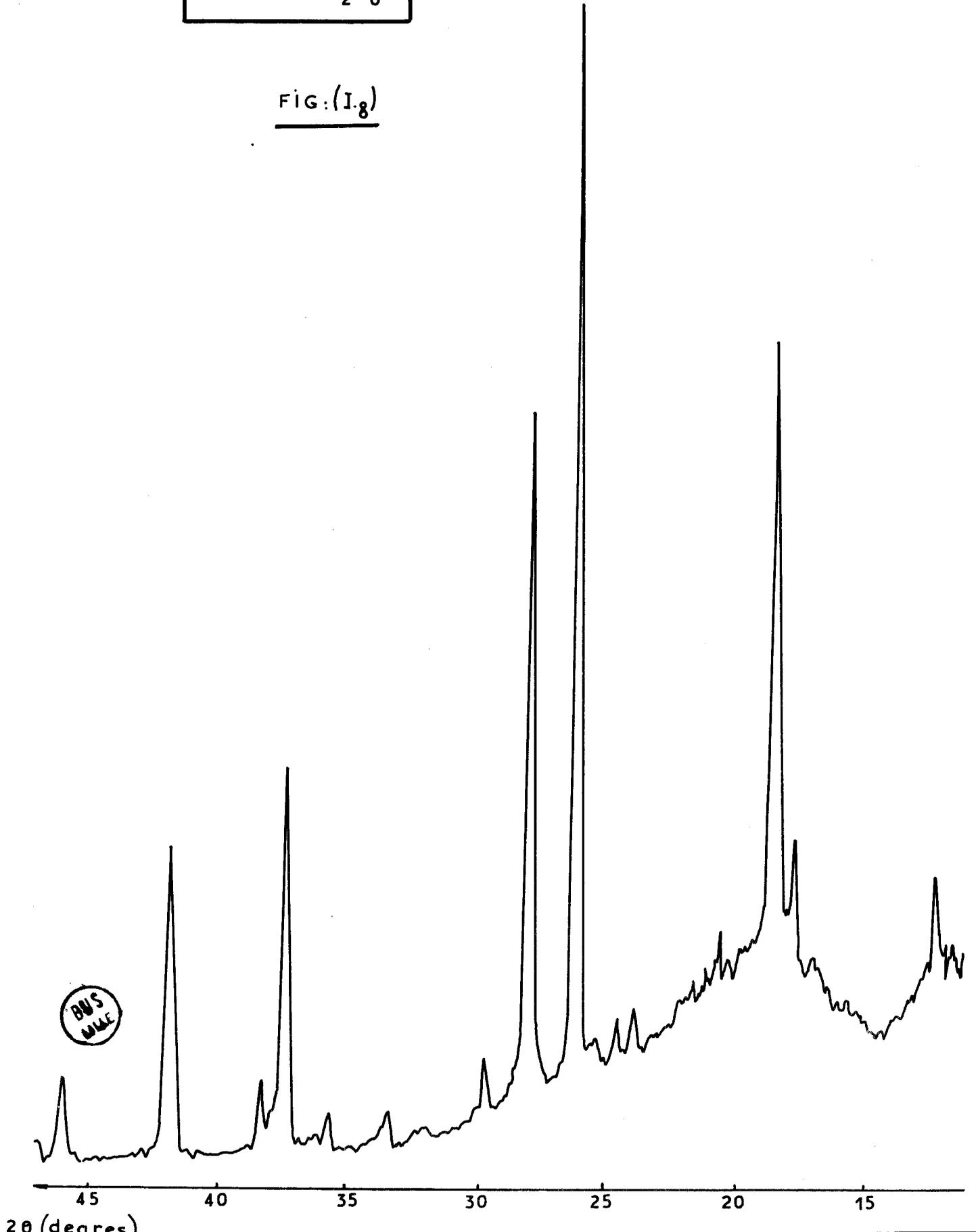
FIG. (I5)

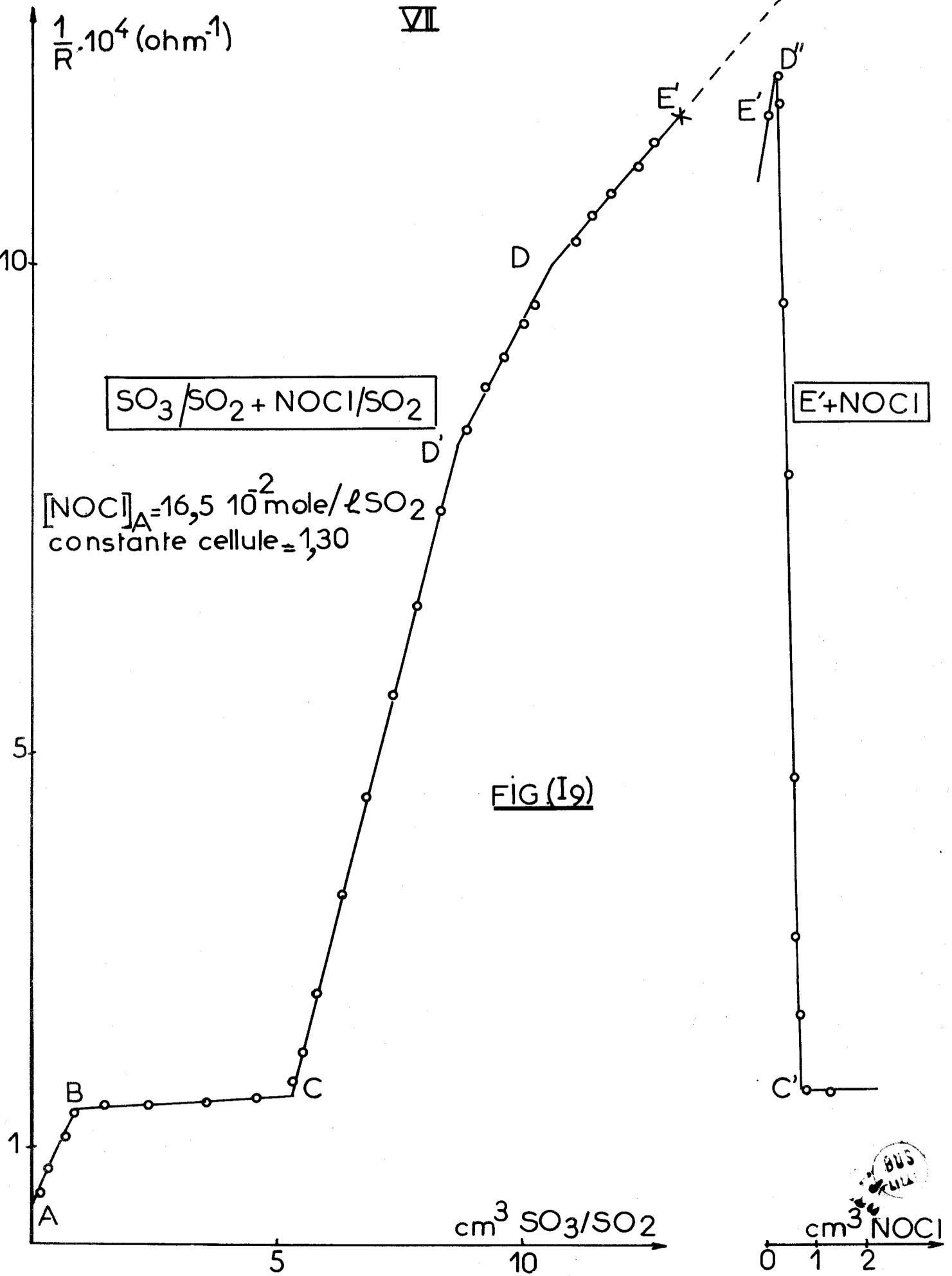
BUS
WME



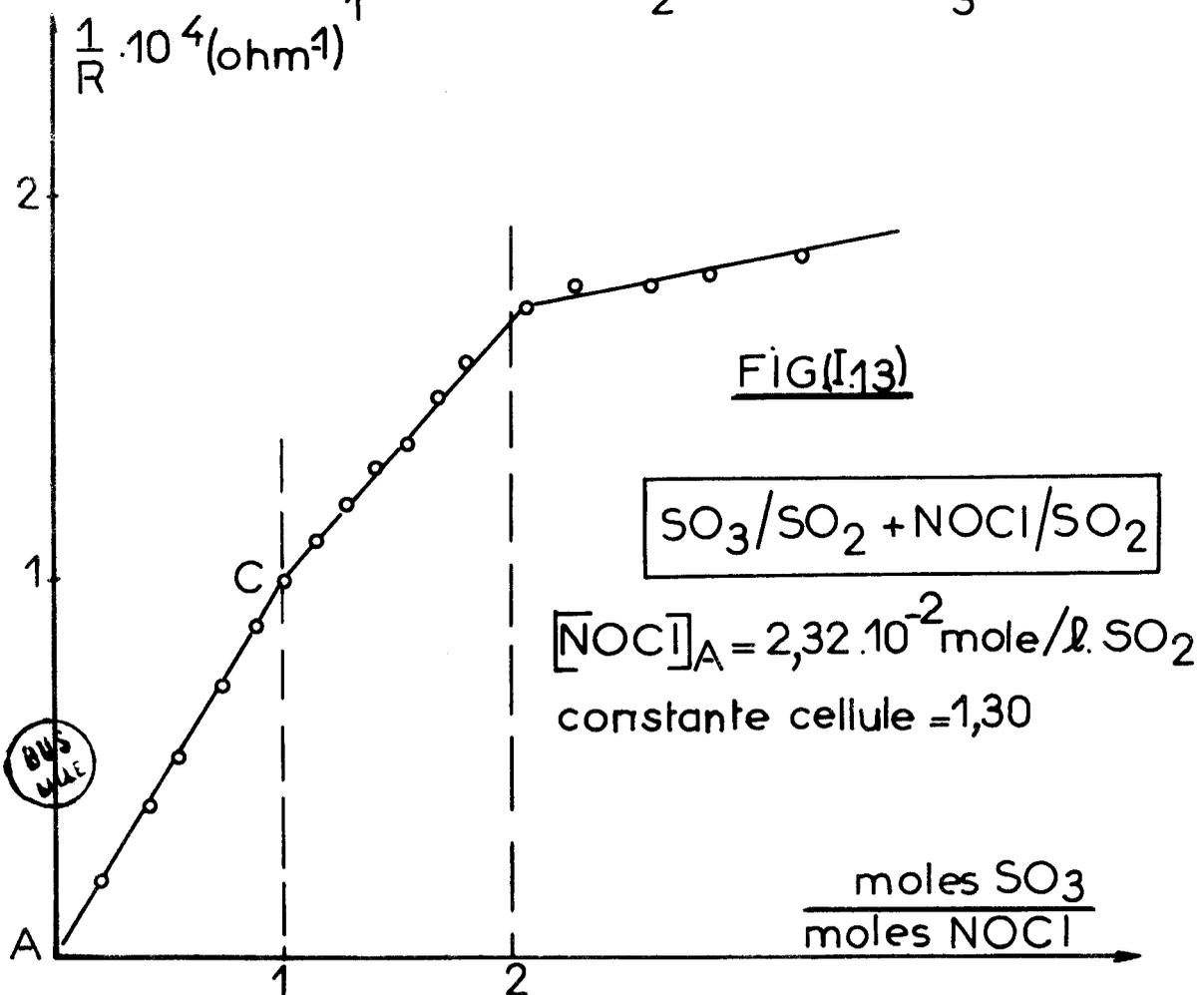
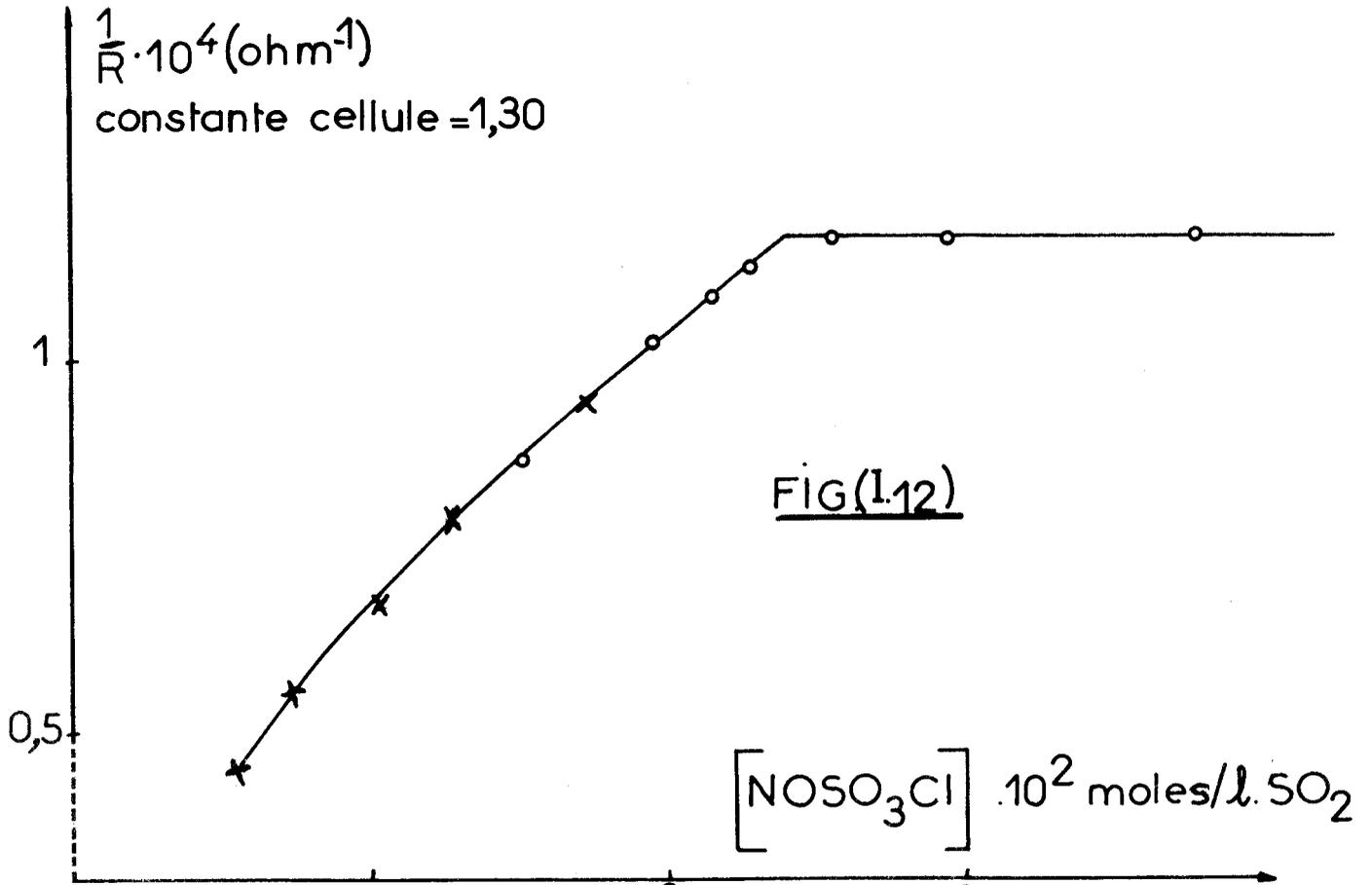
R.X. $\text{NO}_5\text{O}_6\text{Cl}$

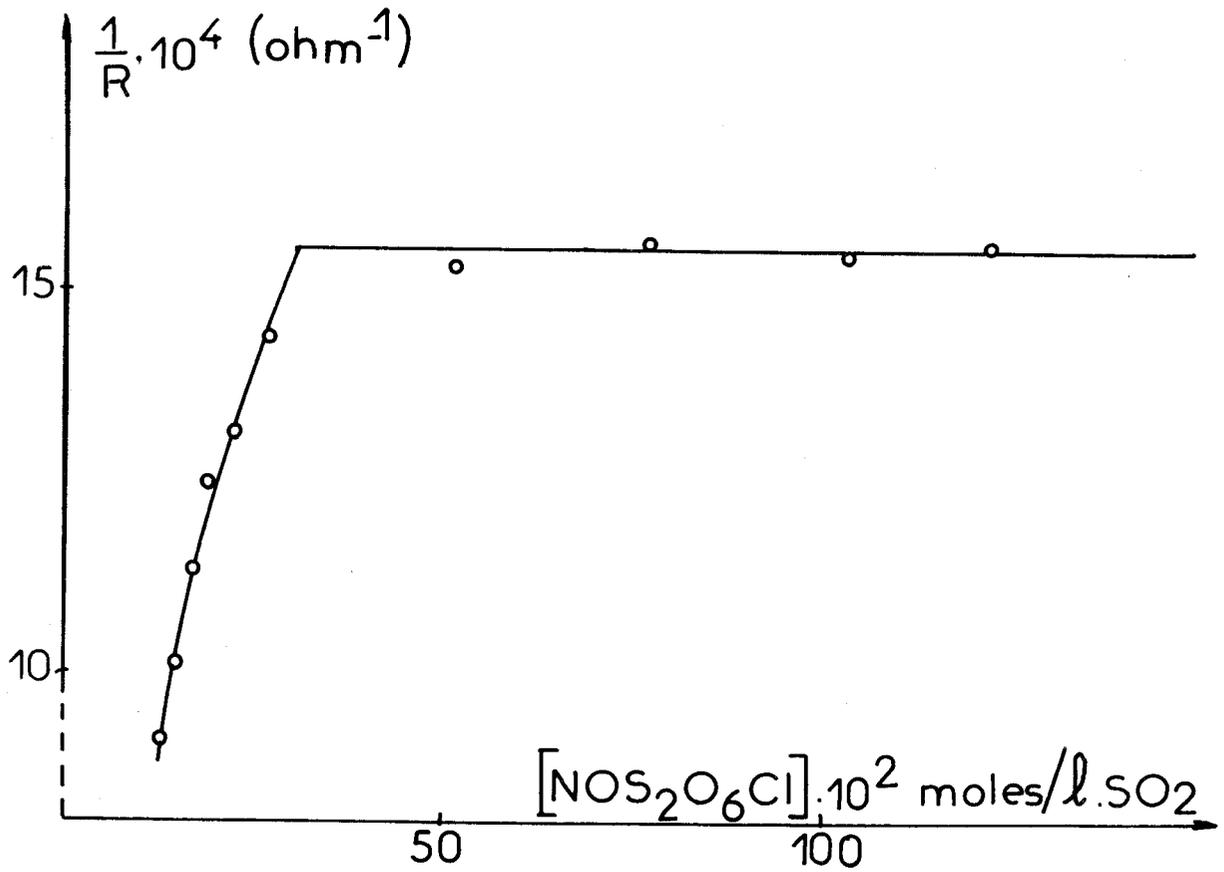
FIG: (I.8)





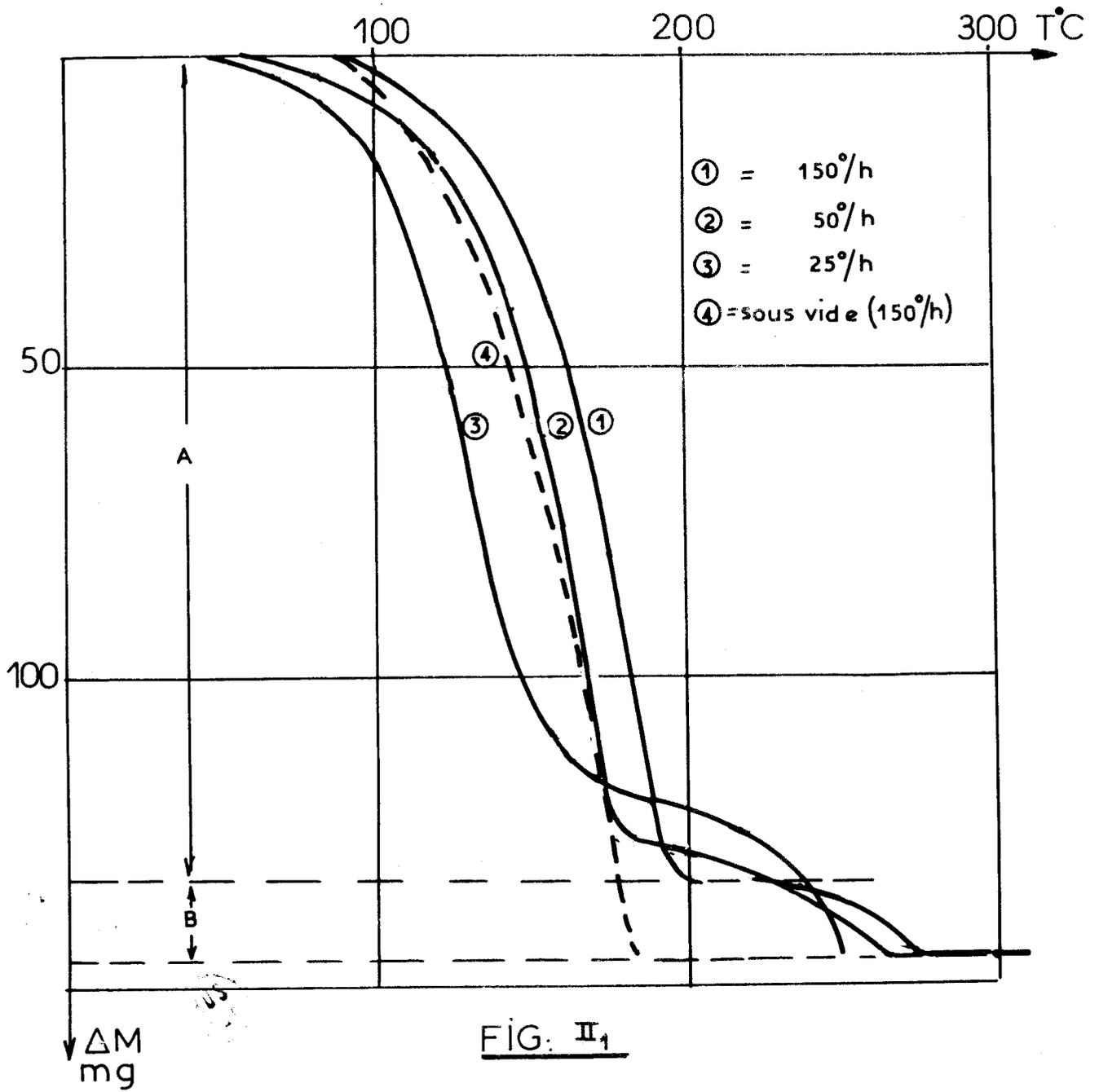
VIII

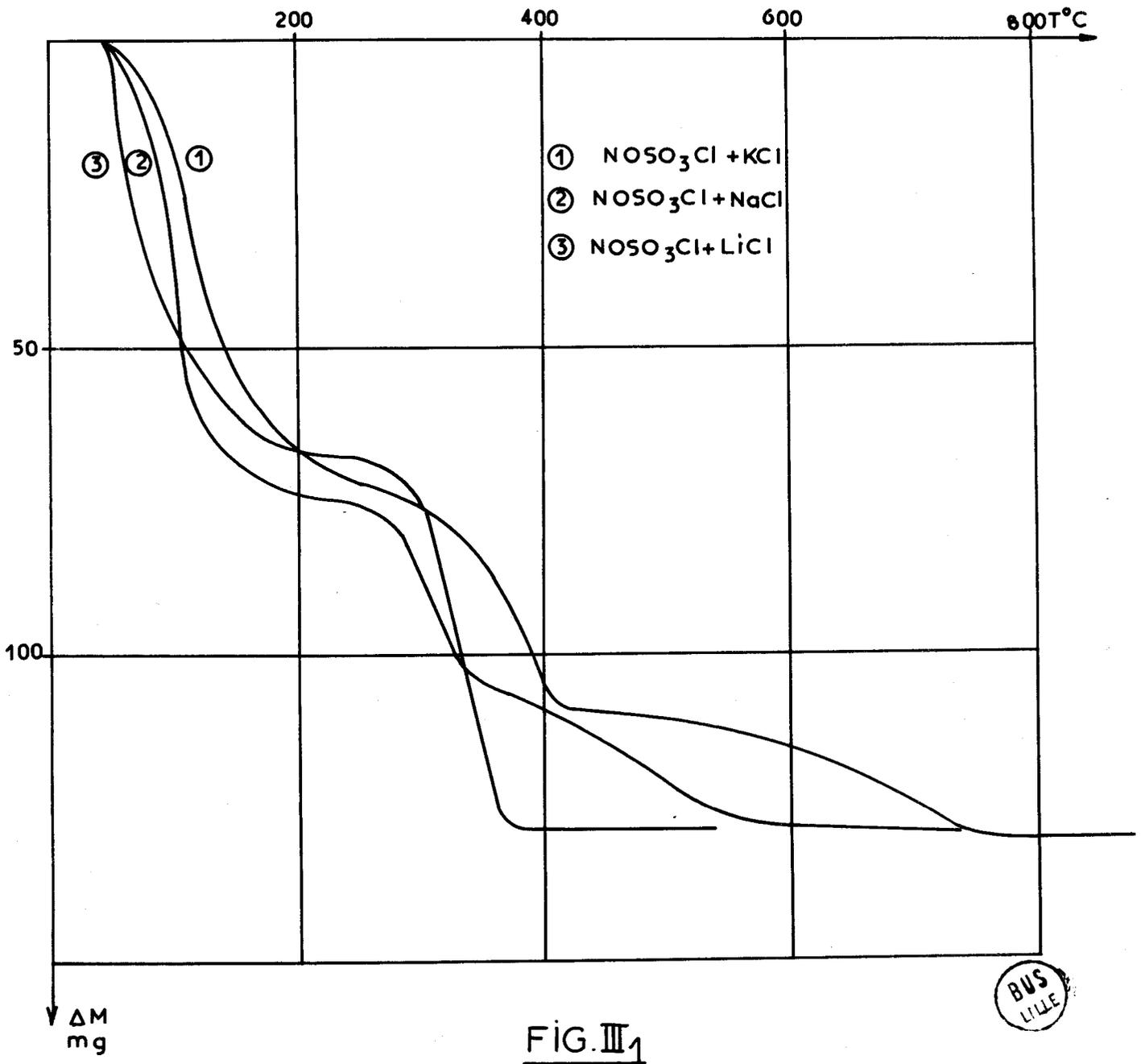




FIG(I,14)







XII

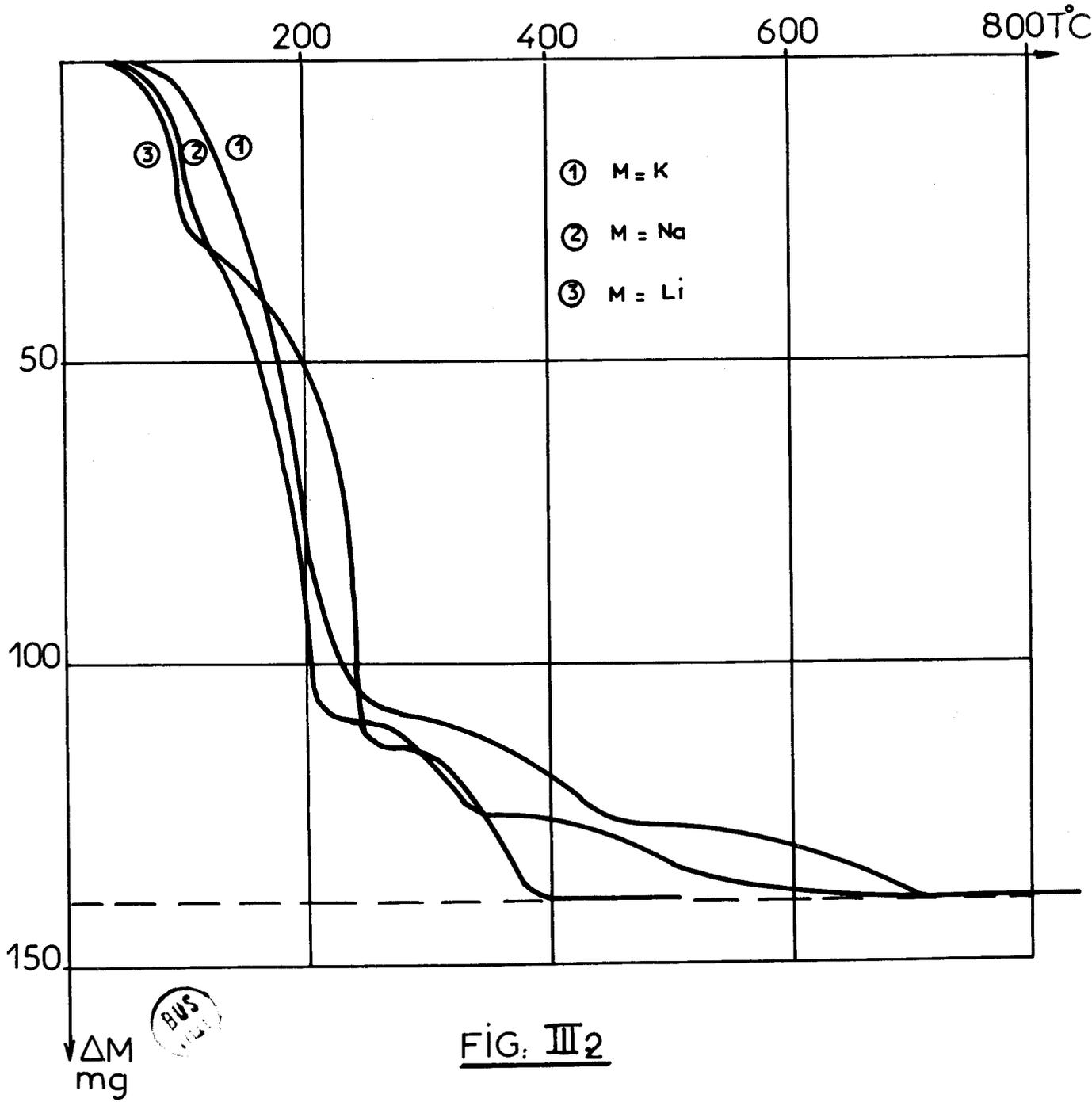


FIG. III₂

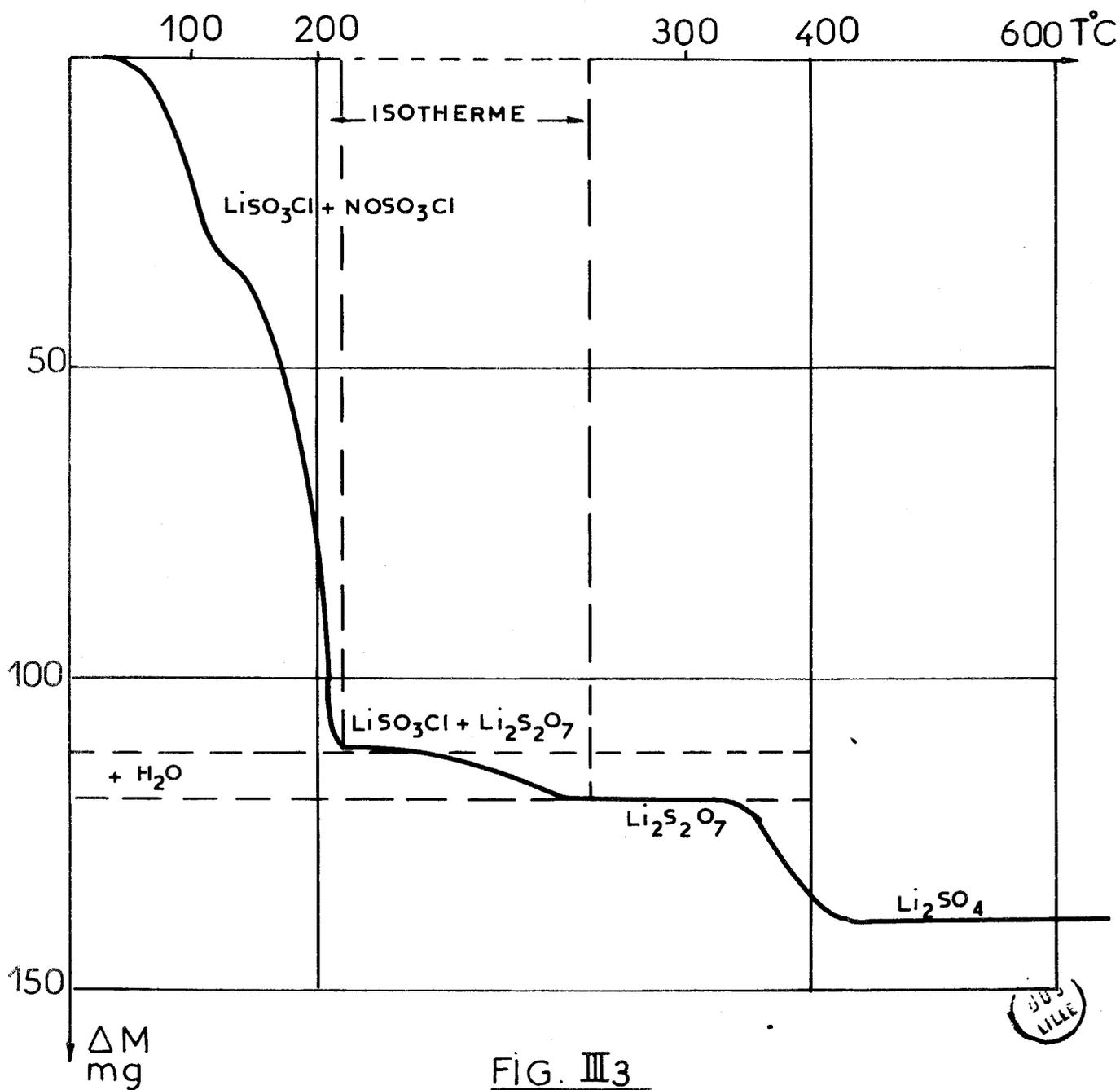


FIG. III3

XIV

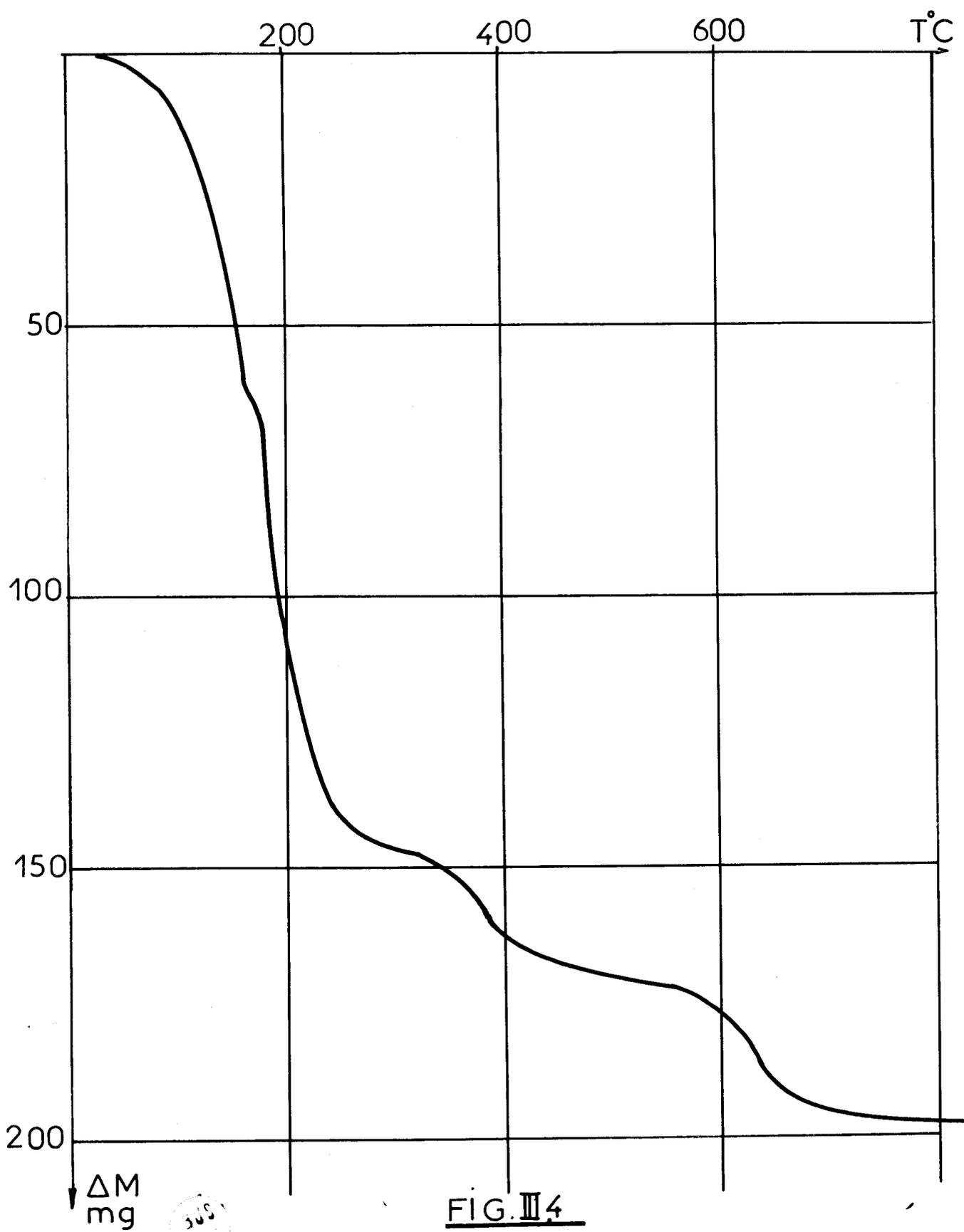


FIG. III.4

300
12

TABLEAU IV.1

=====

Prise mg	N x 10 ³ moles	S ^{VI} x 10 ³ moles	Cl ⁻ x 10 ³ moles	H ⁺ x 10 ³ moles
(1) 1 000	5,7	8,7(2)	0,8(9)	24,2
(2) 1 000	5,5(6)	9,0(4)	0	23,5
(3) 1 000	5,6	9,0(9)	0	23,4
(4) 1 000	5,5	9,0(3)	0,1(6)	23,8

(a) NOHSO ₄ (b) (NO) ₂ S ₂ O ₇ 10 ² moles	NOHS ₂ O ₇ 10 ³ moles	NOSO ₃ Cl 10 ³ moles	H ⁺ calculé 10 ³ moles	Bilan pondéral mg
(1) (a) 1,79 (b) 0,89	3,02	0,89	24,9	(a) 981 (b) 965
(2) (a) 2,08 (b) 1,04	3,48	0	23,6	(a) 984 (b) 966
(3) (a) 2,11 (b) 1,05	3,49	0	23,7	(a) 990 (b) 970
(4) (a) 1,99 (b) 0,99	3,44	0,16	23,8	(a) 988 (b) 969



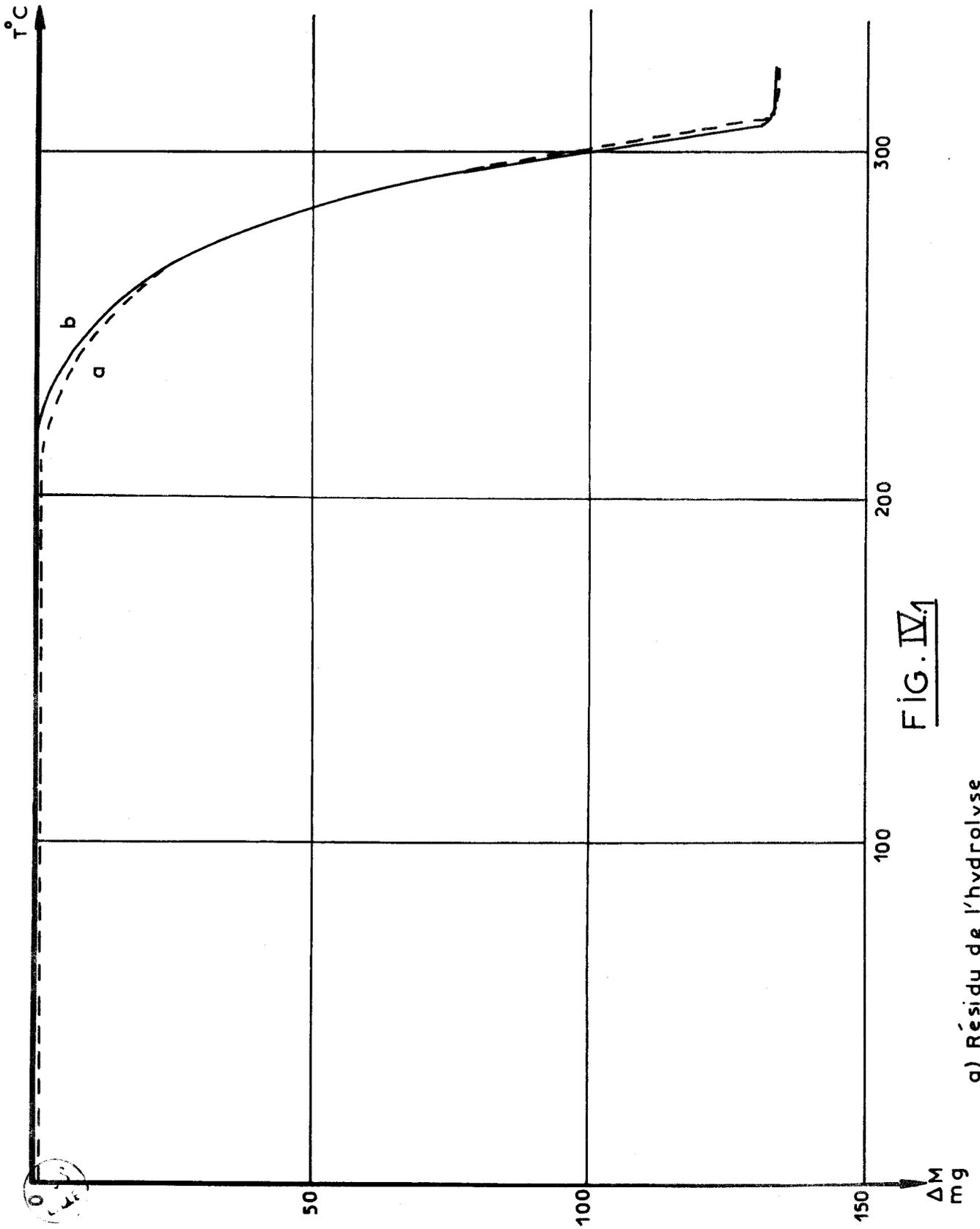


FIG. IV.1

- a) Résidu de l'hydrolyse
- b) Mélange synthétique $(NO)_2S_2O_7 + NOHS_2O_7$

TABLEAU IV.2
=====

M	Prise mg	N x 10 ³ moles	S ^{VI} x 10 ³ moles	Cl ⁻ x 10 ³ moles	H ⁺ x 10 ³ moles	MNOS ₂ O ₇ 10 ³ moles	MHS ₂ O ₇ 10 ³ moles	H ⁺ calculé 10 ³ moles	Bilan pondéral mg	M HS ₂ O ₇ MNOS ₂ O ₇ + MHS ₂ O ₇
(1) NO	1 000	5,4	9,4	0	24,1	0,70	4,0	24,2	995	0,85
(2) K	1 000	2,0	8,6	0	14,7	2,0	2,3	14,9	987	0,53
(3) Na	1 000	2,7	9,2	0	16,3	2,7	1,9	16,5	998	0,41

TABLEAU IV.3
=====

M	Prise mg	N x 10 ³ moles	S ^{VI} x 10 ³ moles	Cl ⁻ x 10 ³ moles	H ⁺ x 10 ³ moles	MHS ₂ O ₅ 10 ³ moles	MNOS ₂ O ₇ 10 ³ moles	H ⁺ calculé 10 ³ moles	Bilan pondéral mg
(1) K	1 000	4,0(5)	8,1(4)	0	16,0	0	4,05	16,0	992
(2) K	1 000	0	9,10	0	13,8	4,55	0	13,6	984
(3) Na	1 000	4,3(3)	8,7(7)	0	17,2	0	4,33	17,3	991

BUS
LIVE

TABLEAU V.2



Prise mg	N(III) 10 ³ moles	Cl ⁻ 10 ³ moles	S ^{VI} 10 ³ moles	H ⁺ 10 ³ moles	$\frac{S^{VI}}{N(III)}$	$\frac{N(III)}{S^{VI}}$	$\frac{Cl^-}{N(III)}$	$\frac{Cl^-}{S^{VI}}$	$\frac{S^{VI}}{Cl^-}$	Essai	Température °C
1000	4,9(6)	3,46	9,00	26,36	1,81	0,55	0,70	0,38	2,60	1	90
1000	5,76	1,23	9,36	25,46	1,62	0,61	0,21	0,13	7,6	2	90
1000	5,63	0,66	9,46	24,80	1,67	0,59	0,12	0,07	14,33	3	90
1000	5,66	0,70	9,60	25,30	1,69	0,59	0,12	0,07	13,71	4	110
1000	5,66	0	9,63	24,96	1,70	0,59	0	0	-	5	140

NOS ₃ Cl 10 ³ moles	NOS ₂ O ₆ Cl 10 ³ moles	(NO) ₂ S ₂ O ₇ 10 ³ moles	(NO) ₂ S ₃ O ₁₀ 10 ³ moles	(NO) ₂ S ₄ O ₁₃ 10 ³ moles	H ⁺ calculé 10 ³ moles	Bilan pondéral mg	$\frac{S_4}{S_3}$	Essai	Température °C
0,18	3,28	-	0,75	-	26,43	1004	0	1	90
-	1,23	-	2,16	0,10	25,73	1002	0,046	2	90
-	0,66	-	1,80	0,68	25,23	989	0,38	3	90
-	0,70	-	1,73	0,75	25,56	1001	0,43	4	110
-	-	-	1,70	1,13	24,93	985	0,66	5	140

BIBLIOGRAPHIE

	pages
1864	
a) R.WEBER Pogg.Ann.(1864) t 123, p.333-46	1
1929	
a) K.DACHLAUCHER D.P. (1929) 509-405	56
1935	
a) R.ANGUS et A.LOCKIE Proc.Roy.Soc. (1935)A, 149, 328	46
1941	
a) A.W.HIXSON et TENNEY Ind.Eng.Chem. (1941) 33, p.1472-1484	24-36
1953	
a) H.GERDING, H.HOUTGRAAF Rec.Trav.Chim. Pays-Bas (1953) t72, p.21	2
1955	
a) R.APPEL Angew.Chem. (1955) t 67, p.530	2
b) VILLE Mem.Poudres (1955) t 37, p.343-9	56
c) M.SCHMEISSER Angew.Chem.(1955) t 67, p.493	57
1956	
a) F.SEEL Angew.Chem. (1956) t 68, p.272-84	1
1957	
a) J.BERNARD Thèse Doctorat ès Sciences Physiques,Paris,Juin(1957)	5
1960	
a) SANDERSON-REINHOLD Chemical Periodicity - Reinhold Publishing Corporation New-York (1960)	43-90

	pages
1963	
a) S.KOFU, Y.KAWAMURA, G.YOSHIBASHI Japan. 26, 331 (65), Nov.16 Appl.Feb.1(1963) d'après C.A.64 p. 10810b	2
b) K. ICHIKAWA, I.TAKAGISHI, K.WAKABAYASHI Japan 26.330 (65) Nov.16, Appl. Jan. 24(1963) d'après C.A. 64 p. 10810c	2
c) G.H.WEINREICH Bull.Soc.Chim. Dec.(1963) p.2826	2-7
d) BRAUER Handbook of preparative Inorganic Chemistry Academic Press 1963, vol.1	46
1965	
a) B.VANDORPE, J.HEUBEL C.R. (1965) t 260 , p.619	1-5
b) P.VAST, J.HEUBEL C.R. (1965), t 260, p.5799-5801	62
1966	
a) H.GERDING, Th.HÖHLE, K.VAN SCHAİK Rev.Chim.Min.(1966) t3, fasc.3, p.617	2
b) H.GERDING, J.C.DUINKER Rev.Chim.Min.(1966) t3, p.815	2
c) B.VANDORPE Thèse Doctorat ès Sciences Physiques Lille Nov.(1966)	5
d) P.LEGRAND, M.WARTEL, J.HEUBEL C.R.(1966) t 262, p.1425	48-49
e) M.WARTEL, S.NOEL, J.HEUBEL C.R.(1966) t 262, p.921-923	57
1967	
a) M.WARTEL, S.NOEL, J.HEUBEL Rev.Chim.Min.(1967) t4, fasc.1, p.181	2-6-33- 52-53
b) Y.AUGER, M.WARTEL, S.NOEL, J.HEUBEL C.R.(1967), t 265, p.997-1000	2-6
c) B.VANDORPE Rev.Chim.Min.(1967) t4, p.589-620	55

	pages
1968	
a) E.PUSKARIC, J.HEUBEL C.R.(1968) t 267, p.965-967	37-45-59- 84
b) P.LEGRAND, M.WARTEL, J.HEUBEL Rev.Chim.Min.(1968) t 5, p.1155	37-50
1969	
a) Th.HÖHLE Thèse Amsterdam (1969)	2-7-31-89-
b) E.PUSKARIC, J.HEUBEL Rev.Chim.Min.(1969) t 6, p.1123	40
c) M.WARTEL Thèse Doctorat ès Sciences Physiques Lille, octobre (1969)	45
d) E.PUSKARIC Thèse 3° Cycle, Lille (1969)	59
e) P.LEGRAND, M.WARTEL, J.HEUBEL Rev.Chim.Min. (1969) t 6, p.543	78
1970	
a) D.J.STUFKEMS, H.GERDING Rec.Trav.Chim. Pays-Bas (1970) 89(12)1267-70	2
b) Y.AUGER, M.WARTEL, J.HEUBEL Bull.Soc.Chim. (1970) p.3455	2-6
c) P.VAST, Y.PARENT, P.BERNARD, J.HEUBEL Rev.Chim.Miné.(1970) t 7, p.23	25
d) Y.AUGER Thèse Docteur Ingénieur Lille, Février (1970)	36
e) S.NOEL, Y.AUGER, M.WARTEL C.R.(1970) t 270, p.1018-1021	57
1971	
a) P.LEGRAND Thèse Doctorat ès Sciences Physiques Lille, Novembre (1971)	48-49
b) M.DRACHE Thèse Doctorat 3° Cycle, Lille septembre (1971)	59
c) E.PUSKARIC, S.NOEL, R. DE JAEGER, J.HEUBEL Rev.Chim.Min. (1971) t 8, p.21	84-87

	pages
1972	
a) R.C.PAUL, C.L.ARORA, K.C.MALHOTRA Indian J.Chem. (1972) 10-92	2
b) G.PALAVIT Thèse 3° Cycle, Lille, janvier (1972)	37-45-59
1973	
a) M.DRACHE, B.VANDORPE, J.HEUBEL Rev.Chim.Min. (à l'impression)	25
b) E.PUSKARIC Communication personnelle	39
c) G.PALAVIT Communication personnelle	59
d) DRACHE M. Communication personnelle	59

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION..... 1

CHAPITRE I

SYNTHÈSE DE NOSO_3Cl AVEC OU SANS SOLVANT

ETUDE CONDUCTIMÉTRIQUE

I. - SYNTHÈSES SANS SOLVANT	5
II.- SYNTHÈSE EN SOLUTION - ETUDE CONDUCTIMÉTRIQUE DE LA RÉACTION $\text{SO}_3 + \text{NOCl}$ DANS SO_2 LIQUIDE A -20°C -	
A. Appareillage	7
B. Modes opératoires.....	8
1°) Addition de SO_3 pur à une solution de NOCl	8
2°) Addition de NOCl pur ou de solution de NOCl ou SO_3 dans SO_2	9
C. Etude de la réaction $\text{NOCl} + \text{SO}_3$	
1°) Réaction de SO_3 pur sur une solution NOCl/SO_2	9
2°) Réaction de NOCl pur sur une solution SO_3/SO_2	11
3°) Réaction d'une solution SO_3/SO_2 sur une solution NOCl/SO_2	12
D. Interprétation des courbes conductimétriques.....	13
E. Solubilité de NOSO_3Cl dans SO_2 et conductivité d'une solution saturée à -20°C	17
F. Solubilité de $\text{NO}(\text{S}_2\text{O}_6)\text{Cl}$	20
G. Solubilité de NOSO_3Cl en présence de quantités croissantes de $\text{NOS}_2\text{O}_6\text{Cl}$	20
H. Conductibilité équivalente de NOSO_3Cl en fonction de \sqrt{c} aux faibles concentrations	21

CHAPITRE II

DECOMPOSITION THERMIQUE DE NOSO_3Cl

I. - THERMOLYSE EN RÉGIME DYNAMIQUE	24
II.- DECOMPOSITION ISOTHERME SOUS VIDE	26

CHAPITRE III

REACTIONS DUES AU CARACTERE ACIDE DE NOSO_3Cl - ACTION DES CHLORURES

I. - REACTION AVEC HCl	32
II.- REACTIONS AVEC LES CHLORURES ALCALINS LiCl - NaCl - KCl	33
A. Réaction d'échange de cation :	
1°) Cas d'un excès de MCl	34
2°) Cas d'un excès de NOSO_3Cl	36
B. Formation de disulfate.....	37
C. Action de SO_3 sur les chlorosulfates.....	39

CHAPITRE IV

REACTIONS DUES AU CARACTERE ACIDE DE NOSO_3Cl - ACTION DES "COMPLEXES OXYDES" ET DE L'AMMONIAC

A. Hydrolyse.....	44
1°) Réaction de l'hydrogènesulfate de nitrosyle avec NOSO_3Cl	46
2°) Réaction de NOSO_3Cl avec les hydrogènesulfates de sodium et de potassium.....	48
B. Oxydes d'azote - chlorure de nitryle.	
1°) N_2O_3	51
2°) N_2O_4	52
3°) N_2O_5	55
4°) NO_2Cl	56
C. Ammonolyse de NOSO_3Cl	
1°) Généralités	59
2°) Appareillage	61
3°) Ammonolyse partielle	62
a) Résultats expérimentaux	62
b) Interprétation	65
c) Discussion	68
4°) Ammonolyse totale.	
a) Résultats expérimentaux	71
b) Interprétation.....	74
c) Discussion.....	77

CHAPITRE V

REACTIONS DUES AU CARACTERE BASIQUE DE NOSO_3Cl ACTION DE SO_3

- A. - Action de SO_3 gaz sur NOSO_3Cl à température ambiante..... 80
B. - Action de SO_3 sur NOSO_3Cl à 90° , 110° et 140°C 82

CHAPITRE VI

DISCUSSION GENERALE ET INTERPRETATION DES RESULTATS

- A. - Stabilité des chlorosulfates..... 90
B. - Interprétation des réactions de NOSO_3Cl 92

CONCLUSION..... 97

ANNEXE



