

50376
1973
78
N° d'ordre 379

50376
1973
78

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR TROISIEME CYCLE
(MENTION CHIMIE STRUCTURALE)



Georges PEVERGNE

NOUVEAUX TERMES

DANS LA SERIE DES POLYSULFATES DISSYMETRIQUES :

Synthèses, Caractérisations et Propriétés de quelques
Trisulfates Doubles

Soutenue le 18 Mai 1973, devant la COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. HEUBEL } Président
M. MIGEON }
B. VANDORPE } Examineurs
P. LEGRAND }

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

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

PRESIDENT de l'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine,
Directeur de l'Institut de Biologie
Maritime et Régionale de Wimereux

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BACCHUS Pierre	Astronomie
BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
BECART Maurice	Physique
BIAYS Pierre	Géographie
BLOCH Vincent	Psychophysiologie
BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
BONTE Antoine	Géologie Appliquée
BOUGHON Pierre	Mathématiques
BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
CELET Paul	Géologie
CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
CORSIN Pierre	Paléobotanique
DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
DEFRETIN René	Biologie Marine
DELATTRE Charles	Géologie Générale
DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
FAURE Robert	Mécanique
FOURET René	Physique
GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
GLACET Charles	Chimie Organique
GONTIER Gérard	Mécanique
GUILLAUME Jean	Biologie Végétale

MM.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
	JOLY Robert	Biologie (Amiens)
Me	LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
MM.	LOMBARD Jacques	Sociologie
	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
	MONTREUIL Jean	Chimie Biologie
	POUZET Pierre	Informatique
Me	SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
MM.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
	TRIDOT Gabriel	Chimie
	VAILLANT Jean	Mathématiques
	VIDAL Pierre	Automatique
	VIVIER Emile	Biologie Animale
	WERTHEIMER Raymond	Physique
	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

MM.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
	DELHAYE Michel	Chimie
	FLATRES Pierre	Géographie
	LEBRUN André	Electronique
	LINDER Robert	Botanique
	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
	PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
	PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
	SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BELLET Jean	Physique
	BILLARD Jean	Physique
	BODARD Marcel	Botanique
	BOILLET Pierre	Physique
	DERCOURT Jean-Michel	Géologie
	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
	GRUSON Laurent	Mathématiques
	GUILBAULT Pierre	Biologie
	LACOSTE Louis	Biologie
	LANDAIS Jean	Chimie
	LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
MM.	LOUCHEUX Claude	Chimie
	MÆS Serge	Physique
Mlle	MARQUET Simone	Mathématiques
MM.	MONTEL Marc	Physique
	MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
	PANET Marius	I.E.E.A.
	PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

MM.	ADAM Michel	Economie Politique
	ANDRE Charles	Sciences Economiques
	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
	ANTOINE Philippe	Mathématiques
	AUBIN Thierry	Mathématiques
	BART André	Biologie
	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
	BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
	BOTILLY Bénéoni	Biologie
	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
	BOSCQ Denis	Mathématiques
	BRIDOUX Michel	Chimie
	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
	CAPURON Alfred	Biologie Animale
	CARREZ Christian	I.E.E.A.
	CORDONNIER Vincent	Informatique
	CORTOIS Jean	Physique
	COULON Jean	I.E.E.A.
	DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
	DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
	DELAUNAV Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
	DEPREZ Gilbert	Physique (I.U.T.)
	DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
	DOUHKAN Jean-Claude	Physique
	DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
	DYMENT Arthur	Mathématiques
	ESCAIG Bertrand	Physique
Mme	EVARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
MM.	FONTAINE Jacques André	Génie Electrique
	FONTAINE Jacques Marie	I.U.T. Lille
	FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
	FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
	GAMBLIN André	Géographie
	GOBLOT Rémi	Mathématiques
	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
	GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
	HERMAN Maurice	Physique
	JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle	KOSMANN Yvette	Mathématiques
MM.	KREMBEL Jean	Chimie
	LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
	LAURENT François	Automatique
	LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mlle	LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle	LEGRAND Solange	Mathématiques
MM.	LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
	LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
	LEROY Yves	Electronique

MM. LHENAFF René	Géographie
LOCQUENEUX Robert	Physique
LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
LOUCHET Pierre	C.U.E.E.P.
MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T.)
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques
MM. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
MESSELYN Jean	Physique
MIGEONG Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
PARSY Fernand	Mathématiques
PECQUE Marcel	Chimie
PERRÔT Pierre	Chimie
PERTUZON Emile	Biologie
PONSOLLE Louis	Chimie
POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
RACZY Ladislas	Physique
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
MM. RÔUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
ROY Jean-Claude	Biologie
SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
SEGUIER Guy	Electronique
SIMON Michel	Psychologie
SLIWA Henri	Chimie
SMET Pierre	Physique
SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologie
MM. THERY Pierre	Calais
TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
VANDORPE Bernard	Chimie Physique
VILETTE Michel	Génie Mécanique
WERNER Georges	Informatique (I.U.T.)
WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A Monsieur le Professeur HEUBEL

Hommage Respectueux

A Mes Parents,

Témoignage de Reconnaissance

A Ma Femme,

Témoignage d'Affection

C'est sous la direction de Monsieur le Professeur HEUBEL que ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE.

Je lui suis sincèrement reconnaissant de m'avoir accueilli dans son Laboratoire. Je tiens également à l'assurer de ma gratitude pour sa bienveillante attention, ses encouragements et conseils qui m'ont permis de surmonter les difficultés rencontrées.

Messieurs les Professeurs MIGEON et VANDORPE me font l'honneur de juger ce mémoire. Je les prie de trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

Monsieur LEGRAND, Docteur ès Sciences, m'a d'abord initié à la recherche. Il ne fut pas seulement le guide averti de mes travaux, mais m'assura également de son soutien le plus constant en me communiquant son enthousiasme. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma plus vive reconnaissance et d'y joindre mes sentiments de respectueuse amitié.

Je sais gré à Mademoiselle LHOVEZ d'avoir effectué avec compétence l'impression de ce mémoire.

Mes remerciements vont également au Personnel du Service de Chimie Minérale pour l'esprit d'entr'aide dont il a fait preuve, ainsi qu'à Monsieur DHAMELINCOURT du Laboratoire de Spectroscopie Raman, dont le concours me fut précieux pour réaliser une partie de ce travail.

- . INTRODUCTION . -

La bibliographie concernant les polysulfates "neutres" est assez fournie. Certains sont connus depuis près d'un siècle^{1 2 3 4 5}. D'autres ont été isolés plus récemment^{6 7 8 12 13 24}. Si l'on formule ces polysulfates $M_2S_nO_{3n+1}$, il semble que les termes de condensation les plus élevés correspondent à $n = 8$ pour $M = K$ et $n = 6$ pour $M = Na$, $n = 3$ pour Ba .

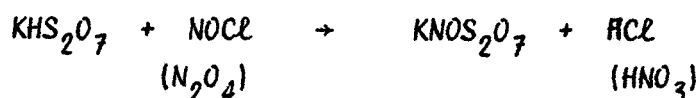
Par contre les références concernant des polysulfates dissymétriques (à deux cations) sont beaucoup plus rares. Si l'on excepte les hydrogénédisulfates^{3 9}, les hydrogénétrisulfates de nitryle¹⁴ et de nitrosyle¹⁵, ainsi que $NO NO_2 S_3 O_{10}$ ¹⁶, il faut attendre les travaux de LEGRAND¹⁰ qui, après avoir confirmé l'existence des hydrogénédisulfates, a synthétisé pour la première fois les disulfates dissymétriques à deux cations différents tels : $KNOS_2O_7$, $KNH_4S_2O_7$, $KNaS_2O_7$ etc....

Une extension aux trisulfates dissymétriques avait été envisagée et ce travail en constitue le prolongement direct. Il se propose donc de préparer et d'étudier les espèces correspondant à la formule générale $MM'(S_3O_{10})$ avec MM' monovalents, $M(M')_2(S_3O_{10})_2$ avec M divalent.

La méthode qui, à priori, paraît la plus simple pour parvenir à ces termes est de fixer une ou plusieurs moles de SO_3 sur leurs homologues moins condensés et déjà isolés. C'est en explorant cette voie que nous avons pu atteindre $KNOS_3O_{10}$. Toutefois, dans ce cas particulier, étant donné que $KNOSO_4$ est inconnu, il est nécessaire de préparer $KNOS_2O_7$ suivant :



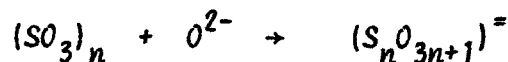
et



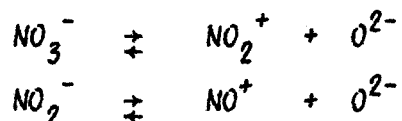
avant de condenser SO_3 .

Mais cette méthode est fastidieuse et ne conduit pas à un produit très pur (95% maximum). Aussi avons-nous essayé de la simplifier nous inspirant des remarques suivantes :

. Il est théoriquement possible de passer de $(SO_3)_n$ à $(S_nO_{3n+1})^{\pm}$ par les réactions :



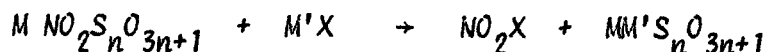
. Un nitrate ou un nitrite peuvent être donneurs de O^{2-} suivant¹⁸ :



en donnant en plus du cation métallique un cation nitryle ou nitrosyle, ce qui doit permettre d'aboutir à un polysulfate double de métal et de

nitryle ou nitrosyle.

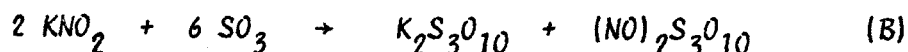
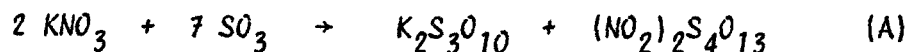
Or, ces sels sont particulièrement réactifs et permettent de passer à d'autres polysulfates doubles par des réactions du type :



avec $X^- = Cl^-$ ou NO_3^- .

Il semble bien que TRAUBE, en 1913, ait obtenu à partir de nitrite et de SO_3 un trisulfate, bien que l'auteur l'ait formulé : $NO_2(SO_3)_3Na$ sans approfondir sa structure¹⁹.

Bien plus tard LEHMANN et KLUGE¹⁶, faisant réagir SO_3 sur KNO_3 , concluent à la formation de mélanges de polysulfates suivant :



En fait, la distinction entre les polysulfates doubles et les mélanges analytiquement équivalents constitue une des difficultés du présent travail et en même temps un point essentiel.

Pour l'exposé de nos résultats, nous avons adopté le plan suivant :

Le premier chapitre expose les méthodes de préparation des polysulfates doubles. Puis un chapitre entier, le deuxième, est consacré à leur caractérisation.

Le troisième chapitre, traite de quelques caractères chimiques qui sont complétés par une étude spectroscopique dans le quatrième et dernier chapitre.

Chapitre I

- . PREPARATION DE POLYSULFATES DOUBLES . -

Nous avons, dans un premier temps, étudié la réaction $\text{KNO}_3 + \text{SO}_3$, puis nous l'avons étendue, moyennant quelques modifications des conditions expérimentales, au cas du nitrate de baryum et enfin, au nitrite de potassium.

Dans tous les cas nous sommes finalement parvenus à des trisulfates doubles de métal et de nitryle ou de nitrosyle.

Ce chapitre réservé aux méthodes de synthèse, ne fait apparaître que des résultats analytiques qui ne permettent pas de différencier les composés obtenus du mélange stoechiométrique de trisulfates neutres. L'indétermination n'est levée que dans le chapitre suivant.

I. - CAS DU NITRATE DE POTASSIUM . -

(A) Utilisation du dioxyde de soufre liquide comme solvant de l'anhydride sulfurique :

Les manipulations sont réalisées au moyen de l'appareillage schématisé figure 1. La burette graduée permet de mesurer avec une bonne précision les quantités de SO_3 , distillées à partir d'un oléum à 65%, ajoutées à une masse connue de KNO_3 , en suspension dans le dioxyde de soufre liquide et maintenue à $-40^\circ C$ à l'aide d'une jaquette thermostatée.

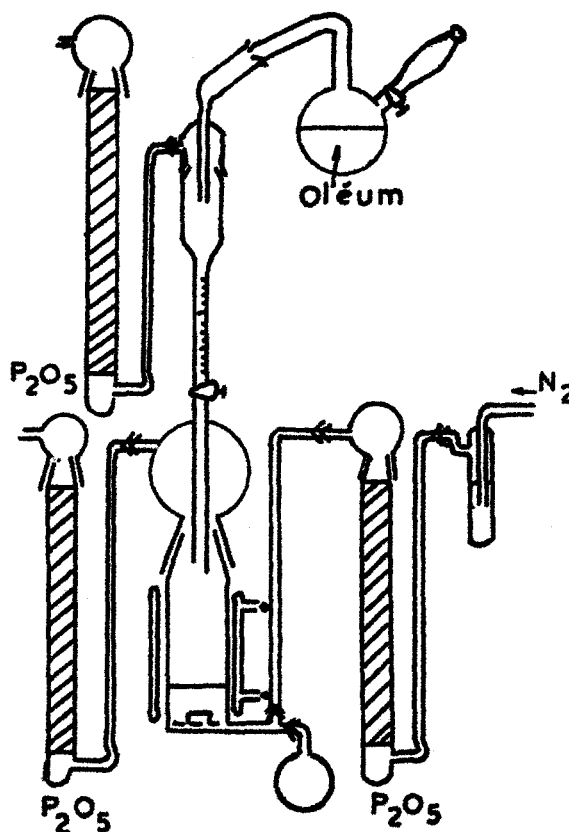


FIG.1

Tout en conservant les mêmes conditions opératoires, nous avons fait varier les quantités relatives des deux constituants mesurées par le rapport molaire SO_3/KNO_3 .

$$(1) \frac{SO_3}{KNO_3} > 4$$

Nous observons, au cours de l'addition de SO_3 , une réaction assez violente qui justifie l'abaissement de la température de travail à $-40^\circ C$, et qui est caractérisée par une augmentation très sensible de la masse de solide.

Après filtration et plusieurs lavages avec SO_2 qui est un bon solvant de SO_3 , il subsiste dans le réacteur un solide blanc et

pulvérulent. L'évaporation du filtrat permet de constater la présence de SO_3 résiduel. Il est important que le solide final soit totalement exempt de SO_3 "libre", car l'interprétation des résultats analytiques ne permet pas de trancher entre un mélange $\text{S}_n\text{O}_{3n+1}^{\ominus} + \text{S}_{n+1}\text{O}_{3n+4}^{\ominus}$ et un mélange $\text{S}_n\text{O}_{3n+1}^{\ominus} + \text{SO}_3$.

En fait, le solide résiduel ne présente pas, à 60°C , la perte caractéristique de SO_3 "libre". Ces précautions étant prises, il est possible d'interpréter les résultats de l'analyse dont nous donnons un exemple dans le tableau I.A.

TABLEAU I.A

Masse en mg	$\text{S}^{\text{VI}+} \cdot 10^3$		$\text{H}^+ \cdot 10^3$		$\text{x}_N^{\text{V}} \cdot 10^3$		$\text{K}^+ \cdot 10^3$	
	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.
1 000	8,97	8,80	17,58	17,60	2,78	2,93	2,88	2,93

* Nous n'avons pas mis en évidence d'azote réducteur par potentiométrie, par conséquent il s'agit uniquement d'azote au degré 5.

Nous constatons une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques calculées pour le composé $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ ou son équivalent analytique : $\frac{1}{2} [(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10} + \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}]$.

Le degré de condensation en SO_3 ($n = 3$), est le terme limite atteint avec nos conditions opératoires, alors que LEHMANN et KLUGE¹⁶ pensent avoir obtenu $(\text{NO}_2)_2\text{S}_4\text{O}_{13}$. L'intervention du solvant semble donc à priori différencier nos résultats des leurs.

Néanmoins il nous a paru intéressant de réaliser un essai avec les proportions stœchiométriques de la réaction de LEHMANN et KLUGE, mais en présence du solvant.

$$(2) \quad \frac{SO_3}{KNO_3} = 3,5$$

Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, les résultats (tableau I.B) sont analogues. L'analyse du solide s'interprète toujours en supposant la formation de trisulfate. Après évaporation du solvant dans le filtrat nous caractérisons SO_3 en excès, à l'exclusion des éléments potassium et azote, ce qui élimine l'hypothèse d'un polysulfate de degré de condensation $n > 3$ qui serait soluble dans SO_2 liquide.

TABLEAU I.B

Masse en mg	$S^{VI} \cdot 10^3$		$H^+ \cdot 10^3$		$N^V \cdot 10^3$		$K^+ \cdot 10^3$	
	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.
1 000	8,88	8,80	17,58	17,60	2,82	2,93	2,91	2,93

D'autres essais, réalisés avec des rapports SO_3/KNO_3 compris entre 3 et 4, ont montré que ces résultats sont reproductibles, donc différents de ceux de LEHMANN et KLUGE.

$$(3) \quad \frac{SO_3}{KNO_3} = 2$$

Ce cas doit logiquement nous conduire à $KNO_2S_2O_7$ ou au mélange équivalent $\frac{1}{2} [(NO_2)_2S_2O_7 + K_2S_2O_7]$; l'identification du sel double sera plus aisée, puisque $KNO_2S_2O_7$ a déjà été obtenu au laboratoire et caractérisé comme tel¹⁰.

Les résultats analytiques, dont nous donnons un exemple dans le tableau I.C sont en bon accord avec les valeurs théoriques attendues pour $KNO_2S_2O_7$.

TABLEAU I.C

=====

Masse en mg	$S^{VI} \cdot 10^3$		$H^+ \cdot 10^3$		$N^V \cdot 10^3$		$K^+ \cdot 10^3$	
	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.
1 000	7,71	7,66	15,36	15,32	3,65	3,83	3,92	3,83

La préparation de ce composé nécessite la mesure précise de la quantité de SO_3 introduite. En effet si $2 < SO_3/KNO_3 < 3$, on obtient un solide correspondant à un mélange $KNO_2S_2O_7 + KNO_2S_3O_{10}$.

(B) Réaction sans solvant :

L'action directe de l'anhydride sulfurique liquide sur le nitrate de potassium entraîne presque instantanément la prise en masse du solide. Dès lors une agitation devient impossible et de ce fait la réaction est très souvent incomplète. Il en est de même avec SO_3 gazeux. Cependant, grâce à la pratique prolongée de ce type de réactions, nous avons pu obtenir un solide qui, après élimination de l'excès de SO_3 sous courant d'azote sec à $70^\circ C$, ne fume pas à l'air et se révèle à l'analyse comme étant $KNO_2S_3O_{10}$ (tableau I.D).

TABLEAU I.D

Masse en mg. 1 000	$S^{VI} \cdot 10^3$	$H^+ \cdot 10^3$	$N^V \cdot 10^3$	$K^+ \cdot 10^3$
Théor. pour $KNO_2S_3O_{10}$	8,80	17,60	2,93	2,93
Essai 1	8,87	17,42	3,08	2,85
Essai 2	8,72	17,40	2,95	-

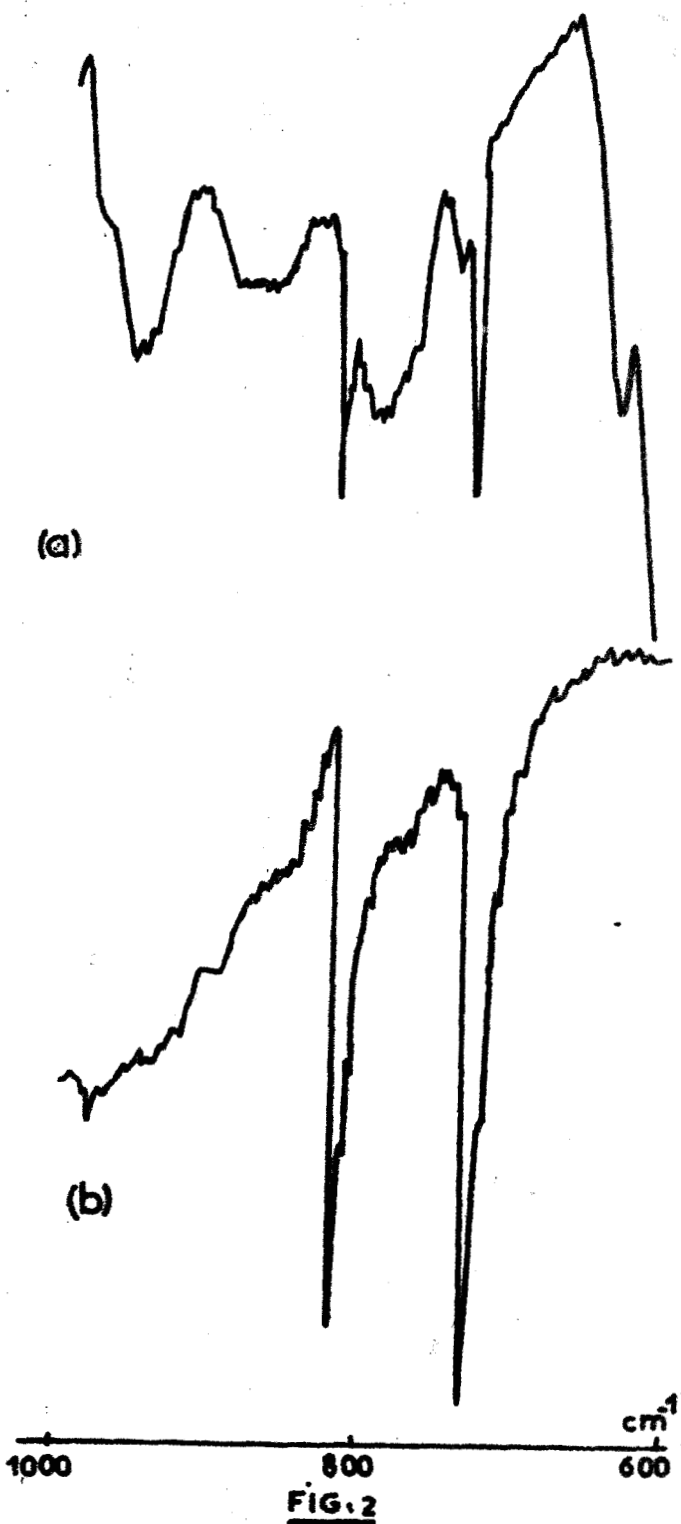
Cette méthode, qui reproduit les conditions utilisées par LEHMANN et KLUGE¹⁶ peut donc donner de bons résultats, mais l'utilisation d'un solvant simplifié de beaucoup la manipulation et donne entière satisfaction.

II.-CAS DU NITRATE DE BARYUM . -

(1) Réaction dans SO_2 liquide :

Si nous appliquons au nitrate de baryum la méthode de préparation décrite précédemment pour le sel de potassium, il nous est impossible de déterminer analytiquement les différents constituants du produit final. Cependant par spectrométrie I.R., nous pouvons affirmer qu'il subsiste des quantités importantes de $Ba(NO_3)_2$.

Nous enregistrons en effet les raies les plus caractéristiques de l'ion NO_3^- (ν_2, ν_4) (Fig.2). D'autre part, nous notons à 740 et 790 cm^{-1} des fréquences que nous attribuons aux modes d'élongation symétrique et antisymétrique du



Mise en évidence de $Ba(NO_3)_2$ (b) dans le produit de réaction (a).

pont $S-O-S$ et même à 640 cm^{-1} l'harmonique 2 δ de déformation de ce pont, ce qui nous laisse supposer la formation de polysulfates. Enfin, nous avons observé à $3\ 750\text{ cm}^{-1}$, la fréquence de combinaison : $\nu_1 + \nu_3$, caractéristique de l'ion NO_2^+ (celle-ci n'est pas reportée sur la fig.2).

Malgré les modifications apportées aux conditions opératoires, temps de contact prolongé, température élevée jusqu'à celle d'ébullition de SO_2 (système à reflux) nous n'avons pu améliorer sensiblement ces résultats.

Etant donné qu'il s'avère très difficile de trouver un bon solvant de l'anhydride sulfurique qui permette de travailler à température ambiante et même au-delà, nous avons repris la réaction par action directe.

(2) *Réaction par action directe :*

Elle est réalisée dans un réacteur de même type que celui représenté figure 1, avec du trioxyde de soufre pur. Ce dernier, distillé sur le solide préalablement séché sur P_2O_5 , est maintenu liquide vers $40^\circ C$. Le nitrate de baryum, insoluble, réagit assez rapidement. Nous constatons une augmentation sensible du volume de solide, suivie généralement d'une prise en masse qui se fait plus rapidement lorsque nous travaillons à une température inférieure à $40^\circ C$, puisque nous augmentons alors les risques de polymérisation de SO_3 . Néanmoins, il arrive que nous puissions maintenir une agitation du solide dans SO_3 liquide pendant quelques heures. La réaction est alors totale. Dans le cas contraire, il est nécessaire d'éliminer SO_3 polymérisé par lavage et broyage dans SO_2 liquide et le solide finement divisé peut réagir à nouveau. Nous répétons ce cycle d'opérations jusqu'à obtention d'un résidu de composition constante, la phase ultime des opérations étant toujours un lavage du solide obtenu avec SO_2 liquide, puis filtration et séchage sous courant d'azote sec. Nous vérifions par

thermogravimétrie que le résidu final est exempt de SO_3 "libre". Il est blanc, pulvérulent et répond à l'analyse suivante pour 1 g.

TABLEAU I.E

Essais	$\text{S}^{\text{VI}} \cdot 10^3$	$\text{H}^+ \cdot 10^3$	$\text{N}^{\text{V}} \cdot 10^3$	$\% \text{Ba}^{++} \cdot 10^3$
1	8,22	15,99	2,65	1,34
2	8,08	15,70	2,66	1,33
Théor. pour $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2(\text{S}_3\text{O}_{10})_2$	7,93	15,86	2,64	1,32

* La teneur en ions Ba^{++} est déterminée à partir du résidu de thermolyse sous forme de BaSO_4 .

L'examen du tableau I.E nous permet de conclure ici encore, à la formation de $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2(\text{S}_3\text{O}_{10})_2$ ou du mélange équivalent $\frac{1}{2} [(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10} + \text{BaS}_3\text{O}_{10}]$. Comme dans le cas du nitrate de potassium nous leverons cette indétermination dans le chapitre II.

III. - CAS DU NITRITE DE POTASSIUM . -

Par analogie avec le nitrate, le nitrite pouvait donner $\text{KNOS}_3\text{O}_{10}$. Le nitrite de potassium est un produit MERCK de pureté 97%. Il est séché sur P_2O_5 , mais il est difficile de le diviser par broyage.

(A) - Réaction dans SO_2 liquide :

On ajoute SO_3 à une suspension de KNO_2 dans SO_2 . Le mélange est agité plusieurs heures. Puis on filtre, élimine le solvant résiduel et dose le solide restant.

Dans le tableau I.F, le dosage est ramené à 1 g de solide.

TABLEAU I.F

Essais	$H^+ \times 10^3$	$S \times 10^3$	$N \times 10^3$	$K \times 10^3$	$KNO_2 \times 10^3$ moles	$K_2S_3O_{10} \times 10^3$ moles	$(NO)_2S_3O_{10} \times 10^3$ moles
1	16,35	8,68	3,04	4,07	0,67	1,215	1,675
2	17,38	9,28	2,75	3,52	0,04	1,265	1,82
3	17,0	8,95	3,05	3,69	0,39	1,265	1,715
4	17,46	9,03	3,0	3,60	0,29	1,35	1,66
5	14,92	7,98	3,82	4,86	1,68	1,065	1,595
6	17,21	9,08	2,68	3,64	0,13	1,27	1,76

On peut en tirer trois conclusions :

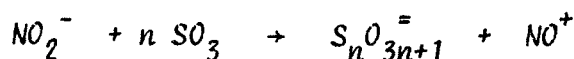
(1) - Si $KNOS_3O_{10}$ se forme cette espèce ne constitue qu'une partie du résidu.

(2) - On voit que l'acidité augmente à peu près linéairement avec le rapport molaire $\frac{S}{N+K}$. Dans les résidus où $N+K$ est élevé, ces deux éléments doivent se trouver sous forme neutre, c'est-à-dire de KNO_2 . La thermolyse le confirme. La réaction n'est donc pas totale, ce qui n'est pas surprenant étant donné la difficulté de pulvériser KNO_2 .

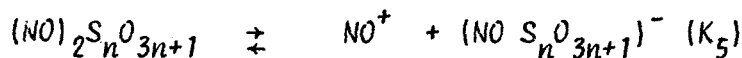
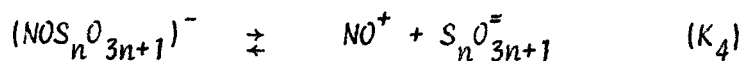
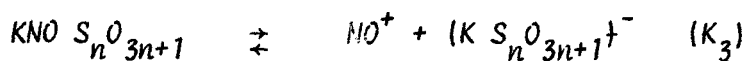
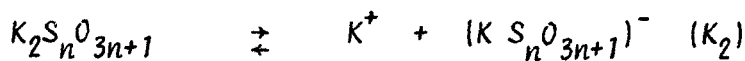
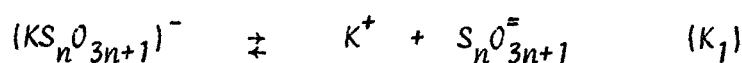
(3) - Le rapport NO/K n'est pas égal à 1 comme il devrait être si l'on avait $KNOS_3O_{10}$ pur ou un mélange équimoléculaire équivalent. On forme donc au moins partiellement le mélange analytiquement équivalent, mais le sel de nitrosyle est plus soluble que le sel de potassium, ce que semble confirmer la formation de vapeurs nitreuses en faible quantité, par hydrolyse du filtrat.

En exprimant les résultats de dosage en KNO_2 résiduel, $(\text{NO})_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, ce qui n'exclut pas la formation de $\text{KNOS}_3\text{O}_{10}$, on obtient une excellente concordance des bilans analytiques et d'acidité (tableau I.F.).

La réaction dans SO_2 liquide peut s'interpréter en admettant une dissolution, même très faible, de KNO_2 avec dissociation en NO_2^- et K^+ . NO_2^- joue le rôle de base vis-à-vis de SO_3 et l'on a globalement :



Si l'on envisage les équilibres :



Il suffit que $\text{K}_2 < \text{K}_3 \ll \text{K}_4$ et K_5 pour expliquer les résultats expérimentaux.

Il s'avère en définitive que l'utilisation de SO_2 est à écarter puisqu'elle ne peut conduire - au mieux - qu'à un mélange de KNO_2 , $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, $(\text{NO})_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ et $\text{KNOS}_3\text{O}_{10}$.

(B) - . Action directe :

La réaction est réalisée à 40°C pour retarder la polymérisation de SO_3 . Comme il s'agit encore d'une réaction solide + liquide \rightarrow solide, les résultats sont aléatoires et dépendent de la dispersion de KNO_2 . En règle générale, la réaction est incomplète laissant un résidu de nitrite (tableau IG, essais 4 et 5).

TABLEAU I.G

Essais (1000 mg)	$H^+ \cdot 10^3$	$S^{VI} \cdot 10^3$	$*N^{III} \cdot 10^3$	$K^+ \cdot 10^3$
1	17,70	9,22	2,80	3,10
2	17,90	9,26	3,03	3,20
3	18,13	9,32	2,91	2,90
4	17,50	9,22	3,22	-
5	16,32	8,52	3,71	3,58
Théor. $KNOS_3O_{10}$	18,46	9,23	3,08	3,08

* L'azote est dosé soit par potentiométrie d'oxydo-réduction, soit par la méthode de Dewarda.

Pour améliorer le résultat on lave le produit de la première attaque par SO_2 et on le soumet après broyage sous azote sec à une nouvelle attaque de SO_3 . Le résultat, sans être parfait, se rapproche des valeurs théoriques. Il est probable que le lavage avec SO_2 , recréant temporairement les conditions du paragraphe précédent, conduise à une dégradation partielle d'autant plus faible que K_3 sera petit.

Nous avons finalement retenu l'action directe - avec broyage intermédiaire - comme réaction de synthèse de $KNOS_3O_{10}$.

Chapitre II

- . CARACTERISATION DES POLYSULFATES DOUBLES . -

L'analyse est une méthode insuffisante pour faire la distinction entre un polysulfate double et un mélange stœchiométrique de deux polysulfates neutres. Cette différenciation ne peut pas davantage être faite par des méthodes physiques dans la mesure où ces composés sont probablement ioniques : de ce fait, nous nous trouvons dans les deux cas avec les mêmes groupements à savoir : $S_n O_{3n+1}^-$, M^{n+} , NO^+ ou NO_2^+ .

Nous avons alors utilisé une méthode chimique qui repose sur les différences possibles de réactivité de SO_3 vis-à-vis des polysulfates doubles et des mélanges analytiquement équivalents des deux sels neutres.

Il est important de remarquer que, quel que soit le mode de préparation décrit dans le chapitre I, nous ne dépassons jamais le degré de condensation $n = 3$. Or, de nombreux travaux ont signalé l'existence de polysulfates neutres de degré supérieur en particulier pour les sels alcalins ($n = 5$)¹³ et les sels de nitrile ($n = 5$)²⁰.

Pour la clarté de la rédaction nous désignons par R_n les solides résultant des préparations $MNO_3(MNO_2) + SO_3$, n indiquant la valeur du rapport SO_3/M dans la combinaison. Nous appelons D_n les polysulfates doubles définis de degré de condensation en SO_3 égal à n . M_{nn} désigne les mélanges analytiquement équivalents de polysulfates neutres, soit par exemple dans le cas de la réaction $SO_3 + KNO_3$:

$$M_{nn} = M_{33} = \frac{1}{2} \left[(NO_2)_2S_3O_{10} + K_2S_3O_{10} \right]$$

I. - SELS DE POTASSIUM ET DE NITRYLE . -

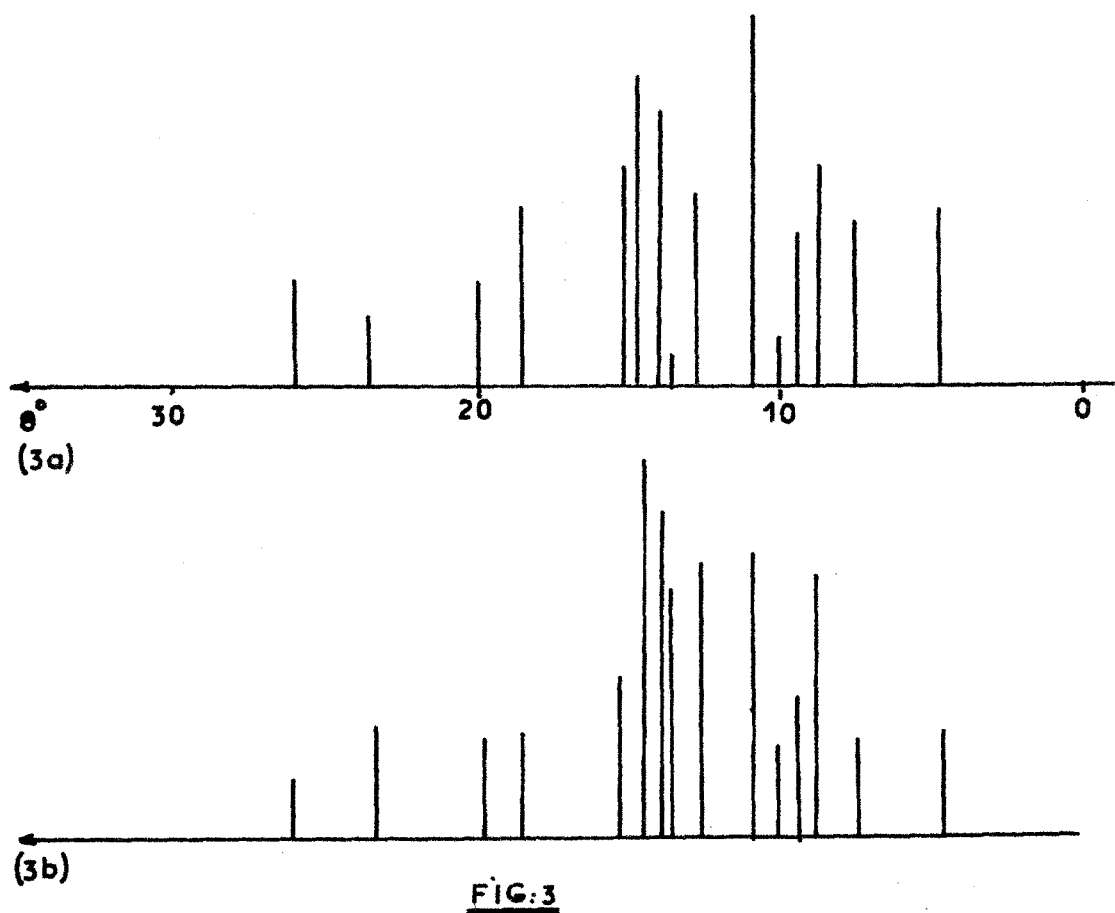
Rappelons que nous préparons dans le dioxyde de soufre liquide les termes R_n pour lesquels, $n = 2$ et $n = 3$.

(1) - Cas du disulfate :

Si D_3 n'a jamais été signalé, D_2 a été obtenu au laboratoire. Nous avons donc cherché tout d'abord à identifier R_2 de manière à pouvoir déduire logiquement de ce résultat la nature de R_3 .

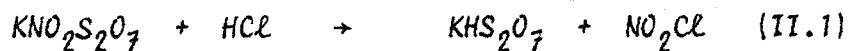
La figure 3 compare le diffractogramme de D_2 (fig.3a) obtenu suivant¹⁹, à celui de R_2 (fig.3b).

La concordance de ces deux clichés pourrait déjà nous permettre d'identifier R_2 à D_2 . De plus les courbes de thermolyse sont rigoureusement identiques. Nous avons néanmoins tenté de caractériser R_2 par voie chimique.

**FIG:3**

Diffractionogramme de $\text{KNO}_2\text{S}_2\text{O}_7$: (a) et du produit de la réaction
 $\text{SO}_3 + 2 \text{KNO}_3$: (b)

En effet, d'après LEGRAND¹⁰, l'action de HCl sur $\text{KNO}_2\text{S}_2\text{O}_7$ conduit à KHS_2O_7 selon :

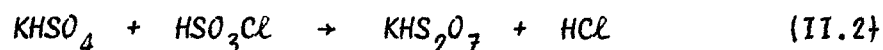


alors qu'avec le mélange M_{nn} , on obtient $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ avec liquéfaction partielle. Le comportement de R_2 est rigoureusement identique à celui de D_2 isolé par LEGRAND et révèle bien en fin d'essai les raies

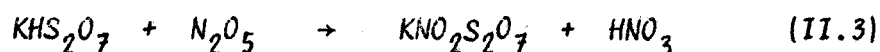
de KHS_2O_7 . Ainsi, l'action de SO_3 sur KNO_3 conduit directement à $\text{KNO}_2\text{S}_2\text{O}_7$ si on utilise les proportions $\text{SO}_3/\text{KNO}_3 = 2$. La seule difficulté réside dans la mesure précise du volume de SO_3 .

Notre méthode présente néanmoins un avantage certain sur la méthode de LEGRAND puisque celle-ci nécessite deux étapes :

. La première conduisant à KHS_2O_7 :



. La deuxième était beaucoup plus laborieuse (puisque'il s'agit d'une réaction solide-gaz, qui nécessite de plus l'obtention préalable de l'anhydride nitrique²¹) :



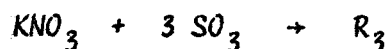
(2) . Cas du trisulfate :

La caractérisation par le cliché X s'avère pratiquement impossible. En effet le nombre de raies est trop élevé pour permettre une comparaison valable avec le cliché du mélange.

L'action de HCl dont il sera question plus loin ne conduit pas comme dans le cas précédent à un résultat qui puisse servir de preuve chimique.

Nous avons alors cherché cette preuve dans la différence de réactivité de R_3 et M_{nn} , vis-à-vis de SO_3 .

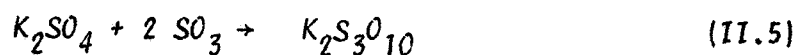
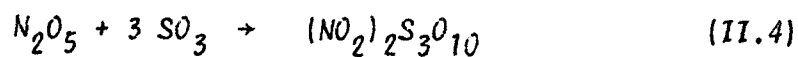
Une première remarque s'impose : dans la réaction



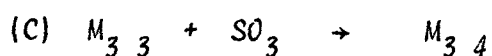
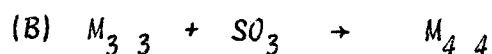
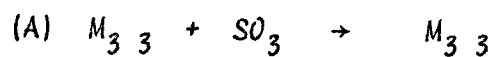
le degré de condensation limite est globalement 3, quel que soit le mode opératoire (avec ou sans solvant).

R_3 peut s'interpréter soit comme D_3 , soit comme $\text{M}_3 3$, soit encore comme $\text{M}_4 2$ ou $\text{M}_2 4$.

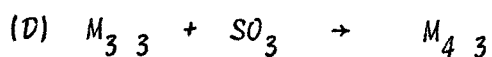
Nous avons réalisé le mélange $M_3\ 3$ dont les constituants sont préparés suivant :



Sous l'action de 1 SO_3 , quatre hypothèses peuvent être envisagées :



$$\text{soit : } \frac{1}{2} [(NO_2)_2S_3O_{10} + K_2S_4O_{13}]$$



$$\text{soit : } \frac{1}{2} [(NO_2)_2S_4O_{13} + K_2S_3O_{10}]$$

ce qui du point de vue analytique peut s'écrire :

Hypothèses	1 mole	S ^{VI}	H ⁺	N ^V	K ⁺
(A)	$M_3\ 3$	3	6	1	1
(B)	$M_4\ 4$	4	8	1	1
(C)	$M_3\ 4$	3,5	7	1	1
(D)	$M_4\ 3$	3,5	7	1	1

L'expérience a donné les résultats suivants :

	1 mole	S ^{VI}	H ⁺	N ^V	K ⁺
$R_3 + SO_3$		3,06	6,01	0,96	0,98
$M_3\ 3 + SO_3$		3,46	6,98	1,01	0,95

Ceux-ci mettent en évidence sans équivoque le fait que R_3 ne peut correspondre à $M_3 3$ et par conséquent ne peut être identifiable qu'à D_3 .

D'autre part, nous pouvons remarquer que ce mode de caractérisation exclut également le cas où R_3 est un mélange $M_4 2$ ou $M_2 4$ soit respectivement : $\frac{1}{2} [(NO_2)_2S_4O_{13} + K_2S_2O_7]$ et $\frac{1}{2} [(NO_2)_2S_2O_7 + K_2S_4O_{13}]$ puisque l'action de SO_3 sur une telle combinaison conduirait inéluctablement à $M_4 3$ ou $M_3 4$.

Par conséquent, la réaction de l'anhydride sulfurique sur le nitrate de potassium, dans les proportions $\frac{SO_3}{KNO_3} > 3$, en présence du dioxyde de soufre liquide, constitue une méthode de préparation simple et rapide du trisulfate double de potassium et de nitryle $KNO_2S_3O_{10}$.

Restait à vérifier laquelle des deux hypothèses C ou D, était conforme à l'expérience.

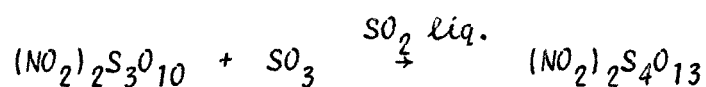
Pour cela, il nous a suffi de faire réagir séparément SO_3 , sur chacun des constituants de $M_3 3$, soit $(NO_2)_2S_3O_{10}$ et $K_2S_3O_{10}$. Ce dernier, dans nos conditions opératoires, ne conduit pas au tétrasulfate de potassium bien que SPITSYN et MIKHAILENKO l'aient obtenu par action de SO_3 sur K_2SO_4 à $20^\circ C$ sans solvant¹². Le tétrasulfate formé était donc $(NO_2)_2S_4O_{13}$. Ceci est compatible avec les travaux de WENREICH²² qui isole facilement ce composé à partir de N_2O_5 et SO_3 liquide, alors que la méthode sans solvant présente de nombreuses difficultés^{17 23 24 25}.

II. - SELS DE BARYUM ET DE NITRYLE . -

Le rapport atomique S/Ba voisin de 6 et le bilan pondéral, laissent supposer ici encore que R_3 est, soit un composé de type D_3 , soit un mélange $M_4 2$ ou $M_2 4$ ou enfin le mélange $M_3 3$. Cette dernière hypothèse entraîne implicitement que $(NO_2)_2S_3O_{10}$ ne réagit pas en présence d'un excès de SO_3 .

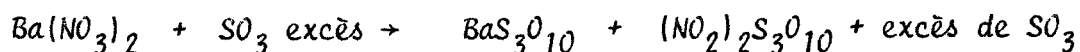
Certains résultats bibliographiques peuvent le laisser croire, puisqu'ils mettent en doute l'existence du tétrasulfate de nitryle^{17 20}. Cependant des travaux récents^{24 25} confirment à ce sujet les résultats de PICTET et KARL²³. De plus, WEINREICH²² a montré que dans SO_2 , $(NO_2)_2S_4O_{13}$ se formait très facilement et nous avons pu constater nous mêmes que le passage du disulfate à ce tétrasulfate était immédiat dans ces conditions.

La réaction :



étant rapide, si R_3 était identifiable à $M_3 3$, il devrait se transformer en $M_4 3$, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux, bien que la préparation ait toujours lieu en présence d'un excès de SO_3 .

D'ailleurs dans l'hypothèse d'un mélange, il faudrait admettre la formation de BaS_3O_{10} en quantité équivalente au sel de nitryle suivant :



Or, si nous confirmons les résultats de LEHMANN et ARNOLD¹¹ en préparant BaS_3O_{10} en tube scellé à $200^\circ C$, nous avons vérifié par contre, qu'avec notre mode opératoire, il n'est pas possible d'atteindre un terme plus condensé que BaS_2O_7 .

L'hypothèse consistant à assimiler R_3 à $M_4 2$ est plus difficile à éliminer, puisque, en présence d'un excès de SO_3 dans SO_2 , $(NO_2)_2S_4O_{13}$ et BaS_2O_7 constituent bien les limites des réactions de condensation. Cependant, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, R_3 perd 1 SO_3 dès $80^\circ C$, alors que $M_4 2$ perd globalement $(NO_2)_2S_4O_{13}$ vers $150^\circ C$.

En effet, contrairement aux indications de LEHMANN et KLUGE, qui ont pensé déceler la réaction :



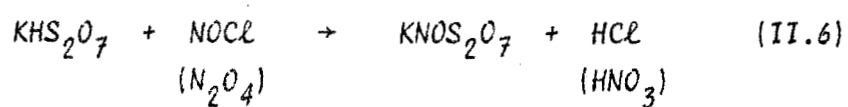
à 60°C, le tétrasulfate de nitryle se dégrade en une seule étape vers 150°C, ce qui est confirmé par le fait que VITSE²⁵ a pu situer son point de fusion à $124 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Il résulte de cette discussion que R_3 ne peut être qu'identique à D_3 , c'est-à-dire au trisulfate double de baryum et de nitryle $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2(\text{S}_3\text{O}_{10})_2$ ²⁶.

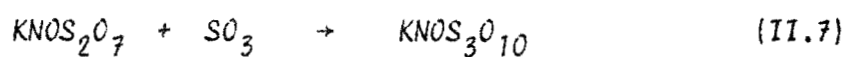
III. - SELS DE POTASSIUM ET DE NITROSYLE . -

La méthode de caractérisation utilisée précédemment n'est pas directement applicable étant donné le peu de données bibliographiques sur les polysulfates de nitrosyle. En effet, seuls sont bien connus les termes $n = 2$, et $n = 3$ ^{16 27}. Mais, étant donné que R_3 est obtenu dans ce cas par action directe de SO_3 en excès, à une température inférieure à 60°C, nous sommes dans les conditions d'obtention de $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$, signalé par SPITZYN et MIKHAILENKO¹² ce qui, dans l'hypothèse où R_3 est identifiable à $M_3 3$, entraîne nécessairement la formation du mélange $M_3 4$. Nous avons d'autre part constaté que l'action de SO_3 sur $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ conduit à un degré de condensation $n > 3$, sans avoir pu pour l'instant atteindre le tétrasulfate de nitrosyle à l'état pur, n restant compris entre 3 et 4. Cette donnée supplémentaire suffit néanmoins pour différencier $M_3 3$ de B_3 .

Ce dernier peut donc bien être considéré comme un trisulfate double. Signalons enfin qu'il est également possible d'atteindre $\text{KNOS}_3\text{O}_{10}$ par condensation de 1 SO_3 sur le disulfate double correspondant suivant :



et :



Le cliché X du produit final est identique à celui résultant de notre méthode directe, comme le montre la figure 4a et b.

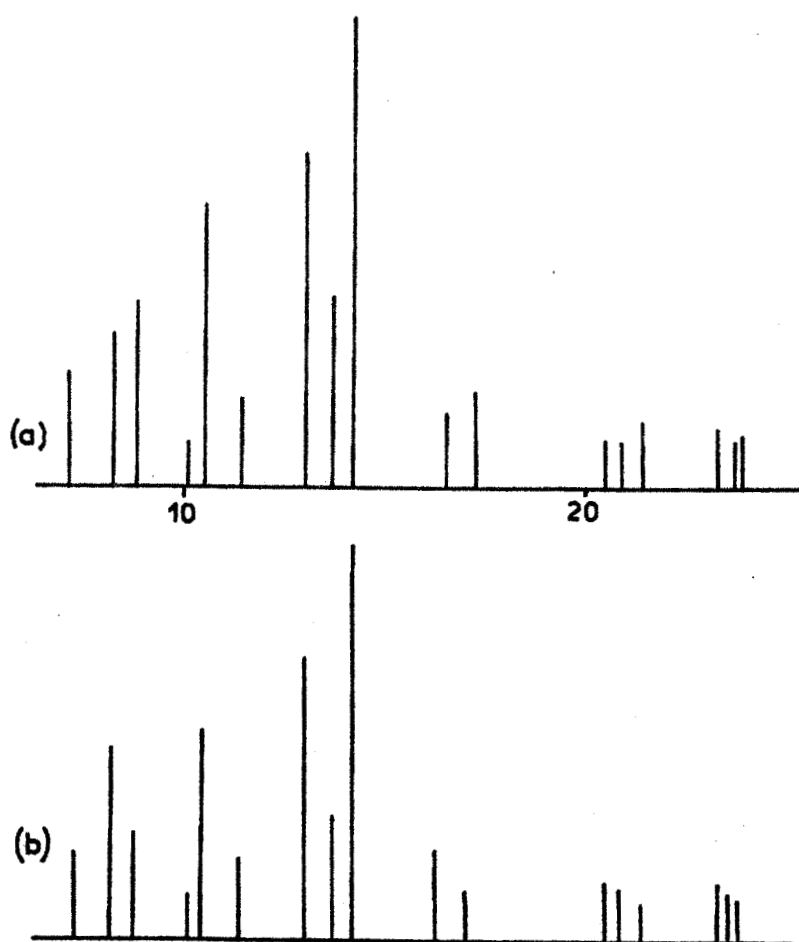


FIG.4

Diffractiongramme de $\text{KNOS}_3\text{O}_{10}$

(a) obtenu suivant $\text{KNO}_2 + 3 \text{SO}_3$

(b) obtenu suivant $\text{KNOS}_2\text{O}_7 + \text{SO}_3$

En résumé nous avons pu, par une méthode chimique relativement simple, mettre en évidence pour la première fois l'existence de trisulfates doubles $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, $\text{KNOS}_3\text{O}_{10}$. Nous avons de plus établi que dans la série des polysulfates mixtes, le degré de condensation maximum correspond à $n = 3$, au moins dans nos conditions expérimentales.

-oo0oo-

Chapitre III

- . SUR QUELQUES CARACTERES CHIMIQUES DES TRISULFATES DOUBLES . -

Nous abordons l'étude des caractères chimiques par la thermolyse des polysulfates doubles.

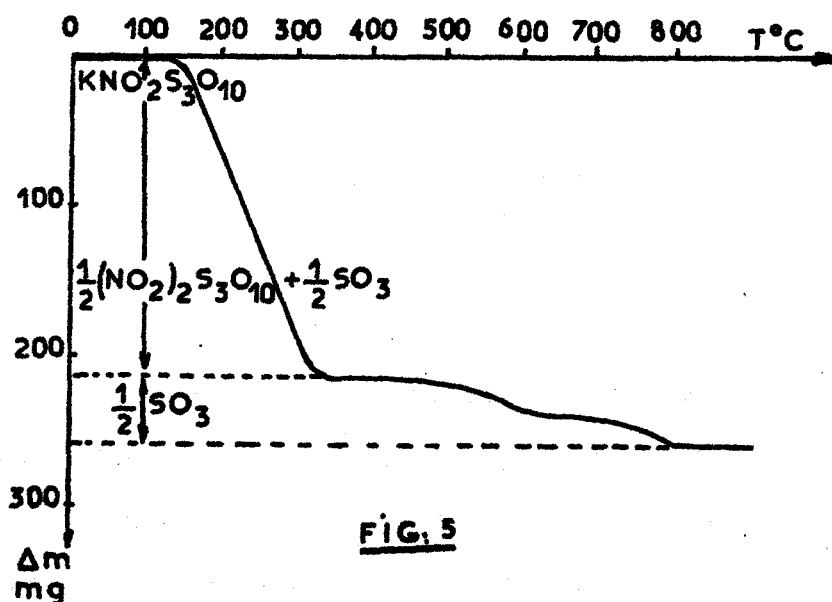
Nous envisageons ensuite des réactions de substitution des ions NO_2^+ et NO^+ dans le double but d'atteindre les trisulfates doubles bi-métalliques et les hydrogénétrisulfates métalliques.

I. - DECOMPOSITION THERMIQUE . -

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

(1) - Trisulfate double de potassium et de nitryle :

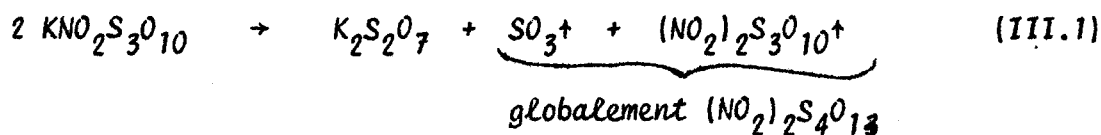
En régime dynamique (150°C/heure) nous observons une décomposition en deux étapes (Fig.5).



Thermogramme de $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$

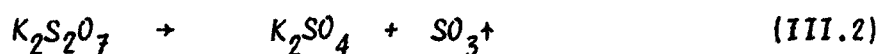
La première qui débute vers 135°C et se termine vers 315°C, conduit directement au disulfate de potassium. Nous l'interprétons globalement

suisant :



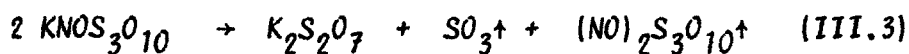
Nous pouvons difficilement mettre en évidence la formation intermédiaire de $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ étant donné que ce dernier commence à perdre 1 SO_3 dès 140°C .

La seconde perte qui s'amorce vers 440°C , conduit logiquement au sulfate suisant :



(2) - *Trisulfate double de potassium et de nitrosyle :*

Dans les mêmes conditions de thermolyse que $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, le sel de nitrosyle se dégrade suisant un mécanisme identique. Nous enregistrons en effet une première perte à partir de 140°C qui conduit à $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ suisant :



La deuxième étape conduit évidemment de la même manière à K_2SO_4 (réaction III.2).

(3) - *Trisulfate double de baryum et de nitryle :*

Dans ce cas, nous avons choisi, après divers essais, un programme de chauffe de $50^\circ\text{C}/\text{h}$. La décomposition thermique s'effectue alors en trois étapes (Fig.6).

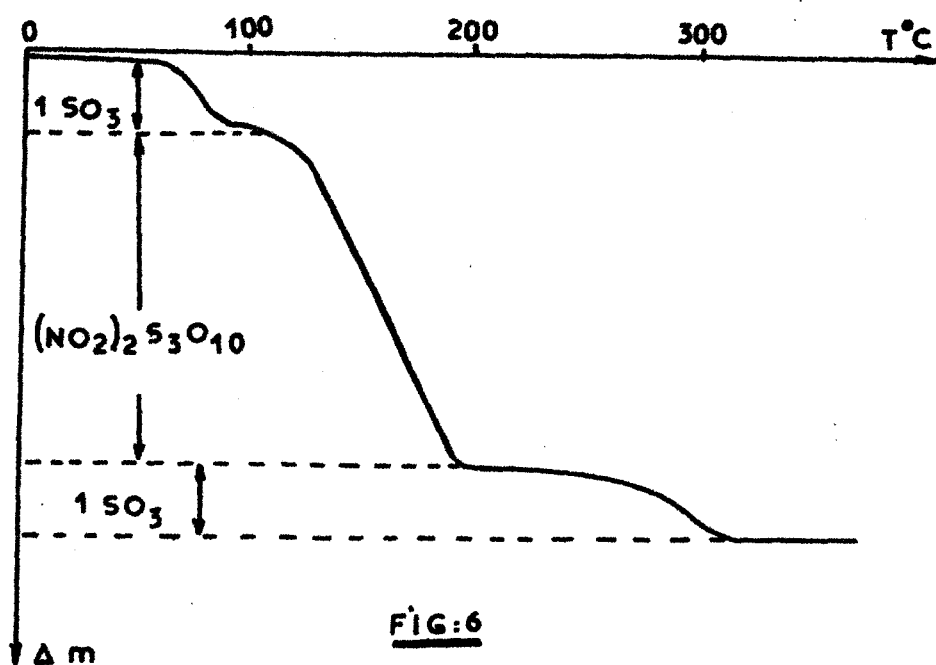
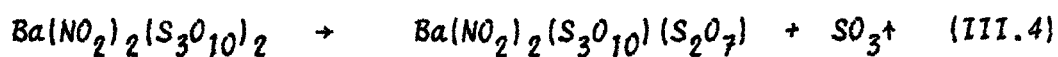


Fig.6 : Thermogramme de $Ba(NO_2)_2(S_3O_{10})_2$

La première correspond à un départ de 1 mole de SO_3 par mole de trisulfate double. Elle débute à une température voisine de $80^\circ C$ et se poursuit jusqu'à $140^\circ C$. Nous obtenons donc au point d'inflexion un composé qui peut s'écrire $Ba(NO_2)_2(S_3O_{10})(S_2O_7)$ et qui provient de la réaction :



De 140 à $210^\circ C$ a lieu la seconde étape qui correspond à un départ global de $(NO_2)_2S_3O_{10}$, conduisant au disulfate de baryum suivant :



Enfin, le passage du disulfate au sulfate, soit :



se fait à une température voisine de $250^\circ C$.

Il nous a paru nécessaire de confirmer ces différentes étapes en caractérisant les composés intermédiaires. Bien que les clichés Debye-Scherrer soient pratiquement analogues²⁴, les résidus de (III.5) (BaS_2O_7) et (III.6) (BaSO_4) s'identifient aisément par analyse.

Il n'en est pas de même pour celui qui résulte de (III.4) soit : $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2(\text{S}_3\text{O}_{10})(\text{S}_2\text{O}_7)$ (D_3 2 suivant nos conventions) ou encore : $[(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10} + \text{BaS}_2\text{O}_7](\text{M}_3$ 2). Si cette dernière formulation était correcte, elle n'expliquerait pas pourquoi le cliché X de D_3 2, reproductible, est original.

Pour produire une preuve supplémentaire, nous avons fait réagir R_3 2 avec SO_3 en excès dans SO_2 liquide. Nous constatons alors la fixation de 1 SO_3 , ce qui peut s'interpréter soit comme une régénération de D_3 , soit comme une formation du mélange M_4 2. Mais, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le comportement thermique diffère dans les deux cas, ce qui nous a permis de conclure à la formation de D_3 .

Pour être sûrs du résultat, nous avons réalisé la même réaction sur le mélange synthétique M_3 2 qui devait logiquement conduire à M_4 2. Nous avons bien dans ce cas fixation de 1 SO_3 , mais la thermolyse du produit final est identique à D_3 . Ce résultat surprenant peut s'expliquer de deux manières différentes :

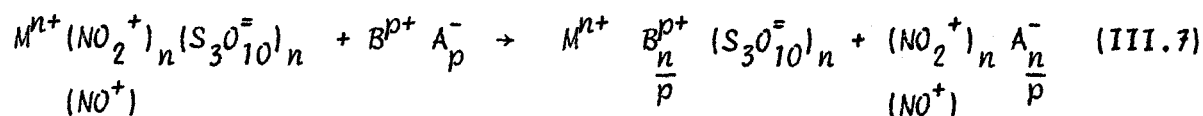
- La première nous oblige à admettre que M_3 2 + $\text{SO}_3 \rightarrow \text{M}_3$ 3, ce qui signifie que $(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ reste inerte à l'action de SO_3 et que par contre $\text{BaS}_2\text{O}_7 + \text{SO}_3 \xrightarrow{\text{dans } \text{SO}_2} \text{BaS}_3\text{O}_{10}$.

Or nous avons montré précédemment que c'est l'inverse qui se produit lorsque nous envisageons indépendamment chacun des constituants du mélange M_3 2. Elle est donc doublement improbable.

- La deuxième interprétation implique que les ions $S_2O_7^{--}$, $S_3O_{10}^{--}$, Ba^{++} et NO_2^+ soient légèrement solubles et que le produit de solubilité de D_3 soit inférieur à ceux des constituants du mélange M_3 . Bien que cette hypothèse ne soit qu'intuitive dans l'état actuel de nos travaux, elle est sans doute la plus vraisemblable et nous nous proposons d'y revenir ultérieurement.

II. - REACTIONS DE SUBSTITUTION DE NO_2^+ ET NO^+ . -

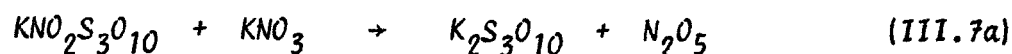
Nous avons cherché à étendre la famille des trisulfates doubles par des réactions de déplacement de l'ion nitryle ou nitrosyle schématisées par un mécanisme unique s'écrivant :



(A) - Essais de préparation de trisulfates doubles bimétalliques :



Nous avons tout d'abord envisagé le cas le plus simple où $B^{p+} = K^+$, de manière à pouvoir identifier plus aisément le trisulfate éventuellement formé; (III.7) s'écrit alors :



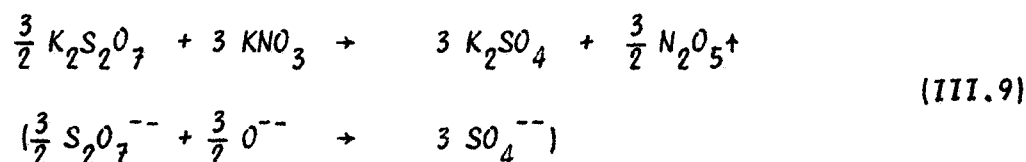
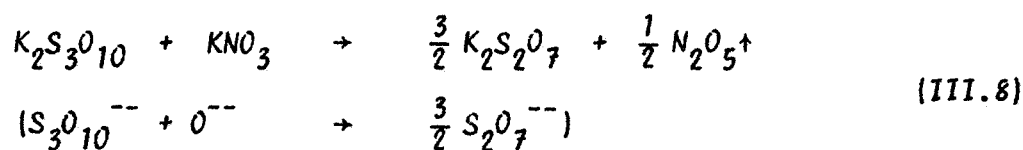
La réaction, suivie par thermogravimétrie en régime dynamique (50°C/h) débute vers 75°C avec perte de vapeurs nitreuses, mais (III.7) n'est pas unique, elle est accompagnée de la réaction acide-base $S_3O_{10}^{--} + NO_3^-$. En effet,

si des travaux antérieurs^{18 28} signalent que $S_2O_7^{--}$ est accepteur de la particule O^{--} , il doit en être de même à plus forte raison pour $S_3O_{10}^{--}$ plus "acide".

En fait, si l'on chauffe $K_2S_3O_{10}$ avec un excès de KNO_3 , on observe deux pertes distinctes :

. La première, entre 70 et 110°C, correspond à un départ de $\frac{1}{2} N_2O_5$ par mole de $K_2S_3O_{10}$. La deuxième, qui s'amorce vers 150°C pour se terminer vers 350°C, s'accorde avec un départ de $\frac{3}{2} N_2O_5$.

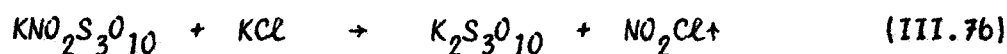
Ces deux étapes se traduisent par :



Le recouvrement des zones de températures où ont lieu (III.7) et (III.8) rend impossible l'obtention de trisulfate de potassium à l'état pur et par extension les trisulfates doubles.

(b) $A^- = Cl^-$:

Nous nous attendions à :

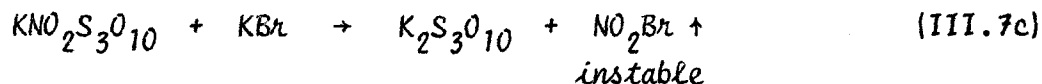


Il se forme effectivement NO_2Cl dès 70°C, mais là aussi intervient une réaction secondaire dans le même domaine de température entre $K_2S_3O_{10}$ et KCl , certes moins importante, mais ne nous permettant pas d'obtenir plus de 75% de trisulfate de potassium dans le mélange après un essai

isotherme à 100°C pendant 12 heures. D'autre part, nous nous sommes toujours imposés les proportions stoechiométriques de (III.7). De ce fait (réaction solide-solide) il reste $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ n'ayant pas réagi après disparition de KCl . Il est possible par contre d'éliminer totalement les ions NO_2^+ et d'améliorer sensiblement le rendement en trisulfate neutre en travaillant en présence d'un excès de chlorure que nous ne pouvons cependant pas extraire en fin de réaction.

(c) $\text{A}^- = \text{Br}^-$:

Cet inconvénient n'existe plus ici car le bromure de potassium est soluble dans SO_2 liquide. D'autre part NO_2Br non isolé est instable²⁹. Nous éliminons dès 50°C du brome et des oxydes d'azote. Après isotherme à 80°C la réaction :



est totale et, après dissolution de l'excès de KBr , le résidu final correspond sensiblement à $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$. Ce cas particulier montre qu'il est possible d'atteindre les trisulfates doubles bimétalliques $\text{KMS}_3\text{O}_{10}$ à partir de $\text{MNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ ($\text{M} \neq \text{K}$).

2) $\text{M}^{n+} = \text{Ba}^{2+}$

Le comportement thermique particulier de ce trisulfate double laissait supposer des réactions différentes de celles de $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$.

(a) $\text{A}^- = \text{NO}_3^-$:

Là encore, et pour simplifier, nous avons utilisé le nitrate de baryum en excès pour n'avoir qu'un seul cation et aboutir à des phases connues identifiables.

On distingue sur l'enregistrement thermopondéral (Fig.7)

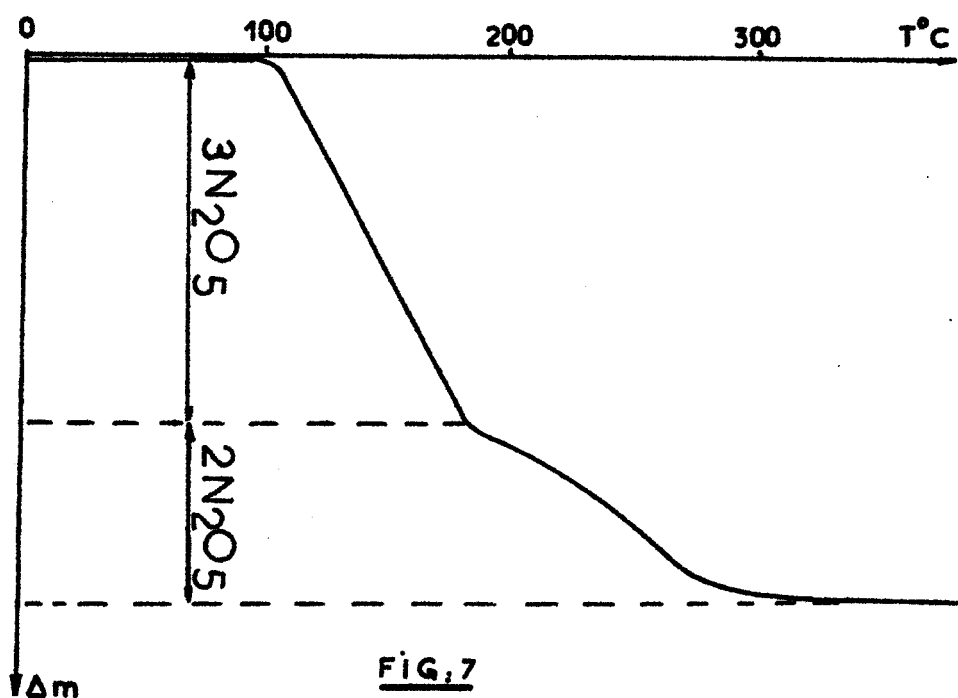
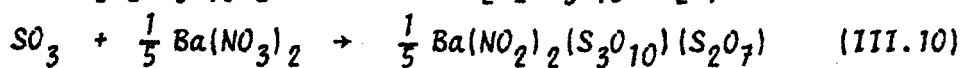
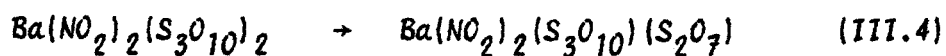
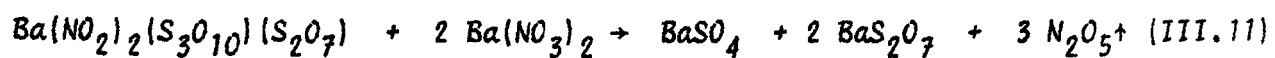


Fig.7 : $Ba(NO_2)_2(S_3O_{10})_2 + Ba(NO_3)_2$ en excès

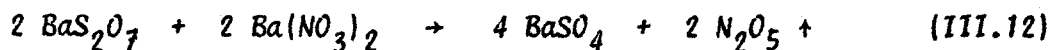
trois pertes successives, la première débutant au-dessus de $100^\circ C$. Or le trisulfate double perd SO_3 dès $80^\circ C$. Il est donc évident que SO_3 formé réagit avec $Ba(NO_3)_2$. Nous admettons donc :



A $110^\circ C$, les $\frac{6}{5}$ de moles, de "ditrisulfate" conduisent avec $Ba(NO_3)_2$ au disulfate et au sulfate suivant :



Dans l'étape suivante qui débute avant l'inflexion, le disulfate "acide" réagit avec la base NO_3^- suivant le schéma classique :



Enfin l'excès de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ se décompose en BaO .

Les pertes de masse, partielles et totales, calculées avec ces hypothèses, concordent avec l'expérience.

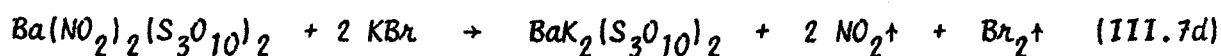
Cette étude montre l'impossibilité de préparer dans ces conditions un trisulfate double bimétallique par une réaction du type (III.7). Le comportement du mélange stoechiométrique $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2(\text{S}_3\text{O}_{10})_2 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ne peut que confirmer nos résultats.

Dans ce cas (III.4) et (III.10) sont conservées. Les $\frac{4}{5}$ de moles de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ restantes participent à (III.11). Il subsiste $\frac{2}{5}$ de "ditrisulfate" qui se dégradent selon (III.5). Enfin BaS_2O_7 perd SO_3 pour conduire au sulfate.

(b) $\text{A}^- = \text{Br}^-$:

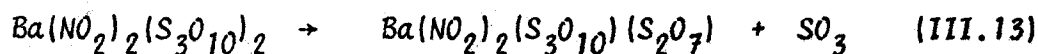
KBr apparaissait comme le seul composé susceptible de nous conduire au trisulfate double de potassium et de baryum, puisqu'il était possible de travailler avec un excès de ce réactif.

Un premier essai, en régime de chauffe dynamique ($150^\circ\text{C}/\text{h}$) pour des mélanges $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2(\text{S}_3\text{O}_{10})_2 + 2 \text{KBr}$ ou KBr en excès, montre qu'aucune perte de masse n'est décelable en-dessous de 110°C . L'échange de cation qui conduit à la réaction globale :



n'a donc pas lieu en-dessous de cette température. Par contre l'absence de

perte à 80°C montre que KBr réagit avec SO₃ libéré soit :



et :



Ceci est confirmé par un essai en régime statique, fait à une température un peu supérieure à 80°C, avec des quantités importantes des deux réactifs.

Dans ce cas on constate une diminution de masse qui s'accompagne d'une libération de brome et de SO₂, ce dernier étant caractérisé par spectroscopie I.R.

Ces deux essais sont bien convergents puisque NOEL^{29 30} a montré que KSO₃Br était stable en régime dynamique jusque vers 120°C et que par ailleurs la première étape de sa dégradation formait K₂S₂O₇, KBr, Br₂ et SO₂.

Restait à vérifier s'il n'était pas possible de réaliser l'échange de cation selon (III.7d) à une température inférieure à celle de dégradation de Ba(NO₂)₂(S₃O₁₀)₂.

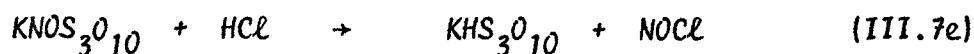
Pour cela nous avons maintenu pendant 12 heures un mélange Ba(NO₂)₂(S₃O₁₀)₂ + KBr en excès sous courant d'azote sec ascendant à 70°C. La variation de masse est négligeable, Dans le résidu on remarque que la teneur en azote est deux fois supérieure à celle du baryum, que pour 2 N on a 6,28 S et 11,95 H⁺. En négligeant l'excès de soufre, cette analyse indique la présence de Ba(NO₂)₂(S₃O₁₀)₂. Le brome dosé doit alors être attribué à KBr qui d'ailleurs disparaît par lavage avec SO₂.

Il y a donc absence de réaction. NO_2^+ n'est substitué ni en-dessous, ni au-dessus de 80°C . Par contre, en mettant en suspension $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2(\text{S}_3\text{O}_{10})_2$ dans une solution de KBr dans SO_2 liquide, il y a au moins substitution partielle de NO_2^+ par K^+ . Cette réaction est lente et incomplète malgré un excès de KBr. L'interprétation exacte des résultats analytiques paraît fort complexe à priori et nécessiterait un complément d'investigations.

III. - ESSAI DE PREPARATION DES HYDROGENOTRISULFATES . -

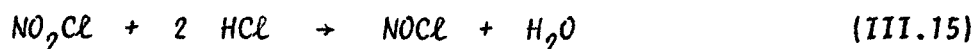
(1) - Action de HCl sur $\text{KNOS}_3\text{O}_{10}$:

Le but recherché est une substitution de NO^+ schématisée par (III.7) s'écrivant dans ce cas plus simplement :



et qui conduirait à l'hydrogénéotrisulfate de potassium.

Nous avons préféré entreprendre cette étude avec $\text{KNOS}_3\text{O}_{10}$ car le sel de nitryle entraînerait un départ de NO_2Cl , qui en présence de HCl forme de l'eau suivant³¹:



Cette eau détruirait nos composés très hygroscopiques.

(a) Dispositif expérimental (Fig.8) :

HCl sec, gazeux, obtenu à partir de NaCl + acides phosphoriques traverse une couche de trisulfate double déposé sur une plaque frittée, soudée dans un réacteur tubulaire qui peut être isolé de la ligne de gaz et pesé à intervalles réguliers.

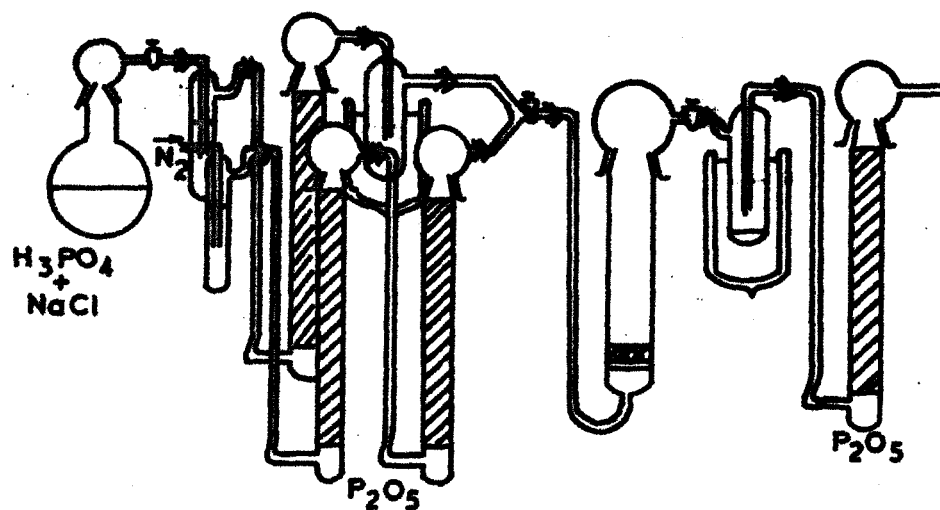


FIG. 8

Un piège, placé immédiatement après le réacteur, permet de recueillir éventuellement la phase volatile. Les précautions classiques (colonnes à P_2O_5) sont prises pour éviter l'humidité atmosphérique.

(b) Résultats et discussions :

La figure (9) montre la variation de poids en fonction du temps d'un échantillon de 10^{-3} mole. Nous enregistrons dans un premier temps une augmentation, puis une diminution de masse, accompagnées d'un dégagement de $NOCl$ que l'on identifie par spectroscopie infra-rouge.

La fin de réaction est caractérisée par un palier de la courbe. Le produit, d'abord pulvérulent, se mouille vers la fin de l'essai. Le liquide formé est peu volatil. On peut vérifier qu'il s'agit de HSO_3Cl . Dans ce cas, en considérant que l'azote résiduel est dû à $NOSO_3Cl$, soufre, acidité et potassium restants, ne peuvent s'interpréter

qu'avec KHS_2O_7 . Le tableau suivant donne un exemple d'analyse et la répartition des éléments.

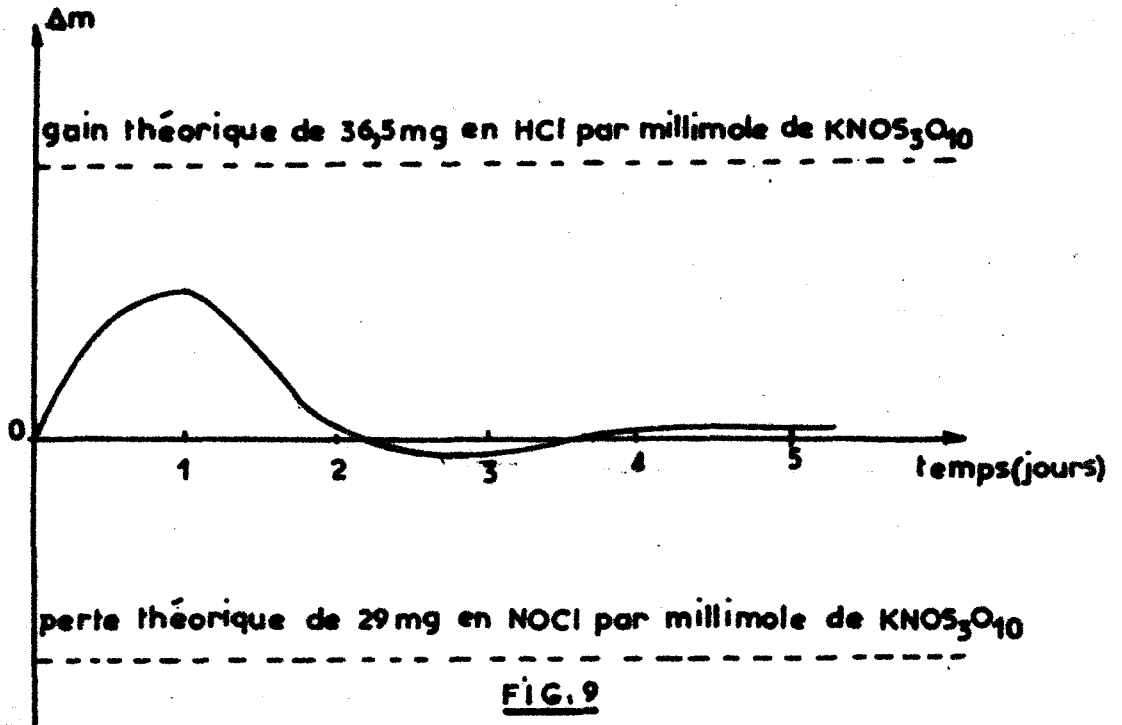


Fig. 9 : courbe $\Delta m = f(t)$ lors de la réaction $\text{KNO}_3\text{O}_{10} + \text{HCl}$

TABLEAU III.B

Masse en mg	$\text{S}^{\text{VI}} \times 10^3$	$\text{H}^+ \times 10^3$	$\text{N}^{\text{V}} \times 10^3$	$\text{Cl}^- \times 10^3$
1 000	9,19	16,61	0,52	1,95
soit :				
$\text{KHS}_2\text{O}_7 \times 10^3 \text{ moles}$	$\text{HSO}_3\text{Cl} \times 10^3 \text{ moles}$	$\text{NOSO}_3\text{Cl} \times 10^3 \text{ moles}$		Bilan masse
3,62	1,43	0,52		1 025

Le résultat escompté n'est pas atteint. Il semble que la dissymétrie de la molécule $\text{KNOS}_3\text{O}_{10}$ joue un rôle important.

En effet, l'électronégativité calculée selon la méthode de SANDERSON-REINHOLD³² montre que le "rapport de stabilité" .S.R. est de 2,12 pour K^+ et 7,12 pour NO^+ . C'est dire que NO^+ est plus attracteur d'électrons que K^+ , ce qui implique un caractère positif partiel du soufre $\text{S}_{(3)}$ facilitant l'attaque par Cl^- et la coupure suivant Y (Fig.10) :

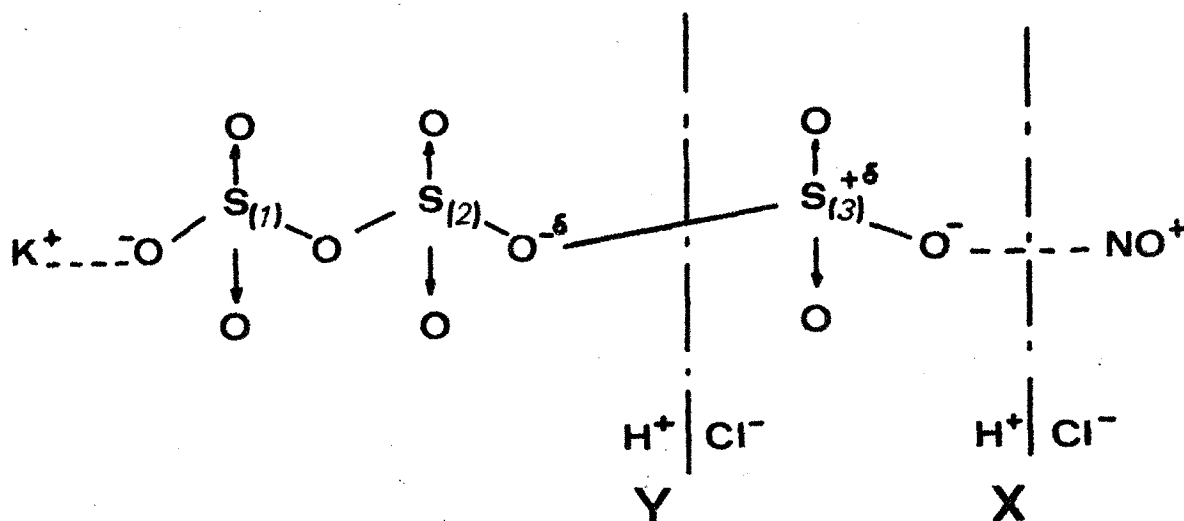
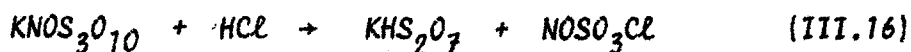
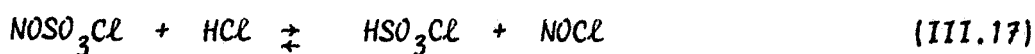


FIG: 10

soit :



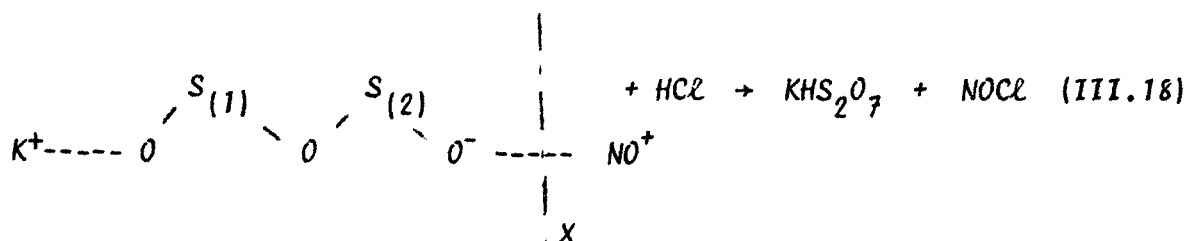
Si cette réaction se faisait seule, on aurait une augmentation de masse régulière jusqu'au gain théorique, soit 36,5 mg/millimole (Fig.9). En fait, on a bien une augmentation de masse suivie d'une diminution. C'est que (III.16) est concurrencée par la réaction bien connue^{33 34}:



équilibrée, dans laquelle il est difficile d'éliminer complètement NOSO_3Cl même avec un excès de HCl . La présence de NOSO_3Cl dans le résidu peut ainsi justifier (III.16) et (III.17).

On ne peut exclure totalement la formation de $\text{KHS}_3\text{O}_{10}$ par coupure suivant X. Mais H^+ ayant sensiblement la même électronégativité que NO^+ les remarques concernant la polarisation de $\text{S}_{(3)}$ restent valables et le mécanisme Y ne peut pas ne pas intervenir.

Il est intéressant de rapprocher ce résultat de celui obtenu dans les mêmes conditions avec $\text{KNO}_2\text{S}_2\text{O}_7^{10}$. Il est alors possible de rendre la coupure X sélective suivant :



ce qui implique que le soufre $\text{S}_{(2)}$ a cette fois un caractère partiel positif négligeable, ou que la liaison $\text{O}-\text{NO}$ a un caractère ionique plus important.

La première hypothèse est plus vraisemblable car l'on conçoit plus aisément que le pouvoir accepteur, c'est-à-dire l'acidité des polysulfates, augmente avec l'allongement de la chaîne et que leur stabilité diminue.

(2) Action de HCl sur $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$:

Les mécanismes précédents restent certainement valables mais il vient s'y ajouter la réaction (III.15) et aussi le fait que $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{Cl}$ n'est pas susceptible d'existence³⁵. Il devient très aléatoire dans ces conditions

d'interpréter nos résultats expérimentaux.

(3) - Action de SO_3 sur KHS_2O_7 -

Devant l'impossibilité d'obtenir les hydrogénotrisulfates suivant le schéma (III.7), nous avons pensé revenir à la méthode classique qui consiste à condenser une ou plusieurs moles de SO_3 sur les hydrogénosulfates parfaitement connus ou même sur les hydrogénédisulfates.

Nous avons tout d'abord utilisé $KHSO_4$, la réaction attendue étant :



Les premiers essais ont été effectués avec un gros excès de SO_3 par rapport aux quantités stoechiométriques et la manipulation est conduite de la manière suivante :

- Le dispositif expérimental s'inspire de celui décrit (fig.1). L'anhydride sulfurique, préalablement distillé d'un oléum, est redistillé à une température voisine de $63^\circ C$ et condensé sur $KHSO_4$ introduit dans le réacteur où il est maintenu aux environs de $40^\circ C$. On observe une dissolution totale du solide mais, quel que soit le temps de réaction, il n'y a pas précipitation. L'addition de SO_2 liquide provoque la solidification du mélange. En broyant le solide dans SO_2 liquide on peut dissoudre et éliminer l'excès de SO_3 . Il subsiste un solide blanc et pulvérulent.

Les résultats analytiques consignés ci-dessous (tableau III.C) peuvent s'interpréter, soit en supposant la présence de KHS_2O_7 et KHS_3O_{10} ou mieux, KHS_3O_{10} et $K_2S_3O_{10}$.

Nous avons retenu initialement l'interprétation (a) qui suppose une quantité d'hydrogénodisulfate n'ayant pas réagi et nous avons pensé pouvoir améliorer le rendement en hydrogénotrisulfate en élevant la température.

TABLEAU III.C

	$\frac{\text{Masse en mg}}{1\ 000}$	$\frac{S \times 10^3}{9,64}$	$\frac{H^+ \times 10^3}{14,85}$	$\frac{K^+ \times 10^3}{4,21}$		
<u>Interprétation</u>	<u>Mole $\times 10^3$</u>	<u>Masse mg</u>	<u>%pondéral</u>	<u>%molaire</u>	<u>Bilan masse</u>	<u>Erreur %</u>
(a) KHS_2O_7	3,71	801	73,2	85,3	1 020	2
KHS_3O_{10}	0,74	219	26,8	14,7		

(b) $K_2S_3O_{10}$	1,22	407	40,9	38	996	0,4
KHS_3O_{10}	1,99	589	59,1	62		

C'est ainsi que deux autres essais ont été réalisés respectivement à 60°C, puis 100°C. Les résultats sont reportés dans les tableaux (III.D) et (III.E).

On voit immédiatement que l'hypothèse (a) ne peut plus être retenue, car l'acidité qui s'en déduit est bien trop élevée par rapport à l'expérience.

TABLEAU III.D.

60°C	Masse en mg 1 000	S x 10 ³ 9,54	H ⁺ x 10 ³ 14,85	K ⁺ x 10 ³ 4,91		
Interprétation	Mole x 10 ³	Masse mg	% Pondéral	% Molaire	Bilan masse	Erreur %
<u>KHS₂O₇</u>						
(a)		I M P O S S I B I L I T E				
<u>KHS₃O₁₀</u>						

K ₂ S ₃ O ₁₀	1,83	611,2	60,4	57,5		
(b)					1 010,8	1
KHS ₃ O ₁₀	1,35	399,6	39,6	42,5		

TABLEAU III.E.

100°C	Masse en mg 1 000	S x 10 ³ 9,54	H ⁺ x 10 ³ 13,85	K ⁺ x 10 ³ 4,95		
Interprétation	Mole x 10 ³	Masse mg	% Pondéral	% Molaire	Bilan masse	Erreur %
<u>KHS₂O₇</u>						
(a)		I M P O S S I B I L I T E				
<u>KHS₃O₁₀</u>						

K ₂ S ₃ O ₁₀	2,05	684,7	67,2	64,4		
(b)					1 019,2	1,9
KHS ₃ O ₁₀	1,13	334,5	32,8	35,6		

Nous constatons que l'élévation de température n'améliore pas la quantité d'hydrogénotrisulfate et qu'il est nécessaire d'envisager l'interprétation (b). Nous pensons pouvoir l'expliquer de la manière suivante :

L'acidité croît dans le sens KHSO_4 , KHS_2O_7 , $\text{KHS}_3\text{O}_{10}$. On peut donc admettre que ce dernier, très acide, neutralise KHS_2O_7 en donnant $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ soluble dans SO_2 . Cette neutralisation reste partielle car $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ en présence de SO_3 est aussi un acide très fort.

Il semble donc qu'il ne soit pas possible d'atteindre $\text{KHS}_3\text{O}_{10}$ pur par action directe de SO_3 .

Il restait néanmoins une possibilité d'obtenir un hydrogénotrisulfate dans les mêmes conditions opératoires en utilisant l'hydrogéné-sulfate d'ammonium NH_4HSO_4 . En effet, NH_4^+ est un "pseudo-alcalin" et son comportement le rapproche d'avantage de NO^+ et NO_2^+ , dont les hydrogénotrisulfates sont connus, que des alcalins.

En fait, nous n'avons pu aboutir au sel pur et le rendement n'est guère supérieur à celui de $\text{KHS}_3\text{O}_{10}$.

Nous avons enfin cherché à travailler à basse température en présence du dioxyde de soufre liquide.

Ce solvant nous permet de couvrir un large intervalle de température allant du point d'ébullition (-10°C) à son point de fusion (-72°C). Les essais effectués à partir de KHSO_4 ou KHS_2O_7 en présence d'un excès de SO_3 ont montré que, quelle que soit la température, le terme le plus condensé n'est autre que l'hydrogénédisulfate pur.

Chapitre IV

- . ETUDE SPECTROSCOPIQUE . -

I. - GENERALITES. -

Les disulfates neutres ont fait l'objet de travaux spectroscopiques^{36 37 38} qui mettent en évidence, outre les vibrations des groupements SO_3 dérivant des sulfates, trois fréquences caractéristiques du pont $S \overset{O}{\diagup} \diagdown S$. Les disulfates doubles d'appartiennent à la même catégorie puisque leur dissymétrie n'entraîne aucune perturbation de l'ion $S_2O_7^{=}$ ^{10 39}.

L'étude chimique, développée dans le chapitre précédent, montre que la réactivité des trisulfates doubles se manifeste par une coupure de type Y (fig.10) prépondérante, ce qui les différencie des disulfates correspondants.

Il était donc intéressant de réaliser les spectres de vibrations (I.R. et diffusion Raman) afin de rendre compte éventuellement de ce comportement original.

D'autre part, rares sont dans la littérature les travaux relatifs à ce sujet. Il s'agit essentiellement des spectres Raman^{40 41} et I.R.²⁵ de $(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$. Quant aux trisulfates doubles nous pouvons citer de nouveau GERDING et ERIKS^{40 41} qui, réalisant le spectre de $\text{N}_2\text{O}_4, 3 \text{SO}_3$, admettent la possibilité d'un motif cristallin où les ions NO^+ et NO_2^+ sont associés à $\text{S}_3\text{O}_{10}^{=}$ plutôt qu'un mélange $\text{N}_2\text{O}_3, 3 \text{SO}_3$ et $\text{N}_2\text{O}_5, 3 \text{SO}_3$.

II. - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX . -

. Spectrométrie Infra-rouge .

La réalisation expérimentale des spectres I.R. de nos composés a nécessité de prendre des précautions étant donnée leur grande réactivité.

Leur forte hygroscopicité nécessite de préparer les échantillons en boîte sèche. Ils réagissent avec les matériaux couramment utilisés en infra-rouge (halogénures alcalins). D'autre part, la technique du pastillage est exclue en raison de l'échauffement trop important.

Les échantillons sont finalement mis en suspension dans le nujol et placés entre deux fenêtres en AgCl qui résistent suffisamment à l'attaque de nos composés. Il est toutefois nécessaire après chaque usage de les nettoyer et de les polir. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre PERKIN ELMER 457.

. Spectrométrie Raman-Laser .

L'étude des solides suppose l'observation de raies de basse fréquence, ainsi que des composantes faiblement séparées. De ce fait le spectromètre utilisé doit avoir un taux de lumière parasite le plus faible possible, associé à une excellente résolution. Le triple monochromateur répond à ces exigences et nous avons donc enregistré nos spectres à l'aide d'un spectromètre "CODERG T 800".

La source excitatrice est un laser à argon "Coherent Radiation Laboratories" modèle 52, émettant les raies 514,5 nm et 488 nm avec une puissance utile à l'échantillon de l'ordre de 300 mW.

Les raies parasites non stimulées émises par le plasma sont éliminées ou fortement diminuées par l'utilisation de filtres interférentiels adaptés à ces longueurs d'onde.

Les échantillons solides, introduits dans des tubes en verre scellés ou fermés par un bouchon rodé, sont placés dans une platine "CODERG" à angle variable ou à cellule tournante, afin d'éviter un échauffement local trop intense.

Les raies observées sont pointées avec une précision de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ sur toute la gamme étudiée.

III. - SPECTRES DE VIBRATION DE $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ ET $\text{KNOS}_3\text{O}_{10}$. -

(A) - Analyse des vibrations de l'ion $\text{S}_3\text{O}_{10}^{=}$

(1) . Symétries de l'ion $\text{S}_3\text{O}_{10}^{=}$:

Nous avons montré que l'ionicité des trisulfates doubles est moins marquée que celle des disulfates correspondants. Cependant nous pouvons admettre la présence de l'ion $\text{S}_3\text{O}_{10}^{=}$. La symétrie de cet ion, supposé isolé ne peut être supérieure à C_s^{40} . Si cet ion est associé à deux cations dont la différence d'électronégativité est nettement marquée, il se crée une dissymétrie au niveau des liaisons S-O du squelette, entraînant un abaissement de la symétrie. Le groupe moléculaire ne peut donc plus être que C_1 .

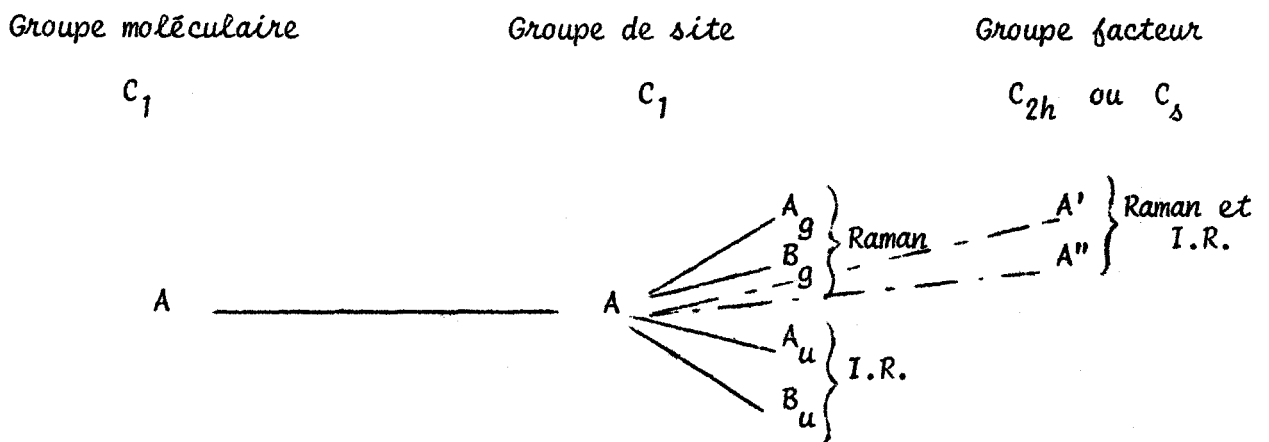
A l'état solide, le groupe de site sera nécessairement C_1 , c'est-à-dire que nous n'avons aucune dégénérescence et les 33 modes internes de ce groupement doivent être actifs à la fois en infra-rouge et en diffusion Raman.

Il subsiste la possibilité d'éclatements des raies par effet de couplage dynamique du aux forces de rappel interioniques dans le cristal. Mais, n'ayant pas eu la possibilité d'obtenir des monocristaux de l'un de nos produits, nous ne disposons d'aucune donnée cristallographique permettant de préciser la nature des groupes d'espace.

Cependant l'utilisation d'un appareillage Raman-Laser à haute résolution doit nous permettre d'observer certains de ces éclatements dans le cas où le groupe ponctuel isomorphe du groupe facteur est différent de C_1 .

Aussi dans le cas du trisulfate neutre $(NO_2)_2S_3O_{10}$ une étude structurale¹⁷ n'a pas permis de trancher entre les deux groupes d'espace $C2/c$ et Cc (C_{2h}^6 et C_s^+ en notation de SHÖNFLIES), ce qui doit se traduire, du point de vue spectroscopique, par un dédoublement des espèces A en $A_g + B_g$ (C_{2h}) ou $A' + A''$ (C_s) en diffusion Raman et $A_u + B_u$ ou $A' + A''$ en infra-rouge comme le montre le tableau IV.A.

TABLEAU IV.A



Ces effets de couplage sont rarement observés expérimentalement avec les spectromètres usuels, les écarts entre deux composantes étant de l'ordre du cm^{-1} ou les largeurs naturelles des raies trop importantes.

(2) - Décomposition de l'ion $S_3O_{10}^{=}$ en groupements vibrants :

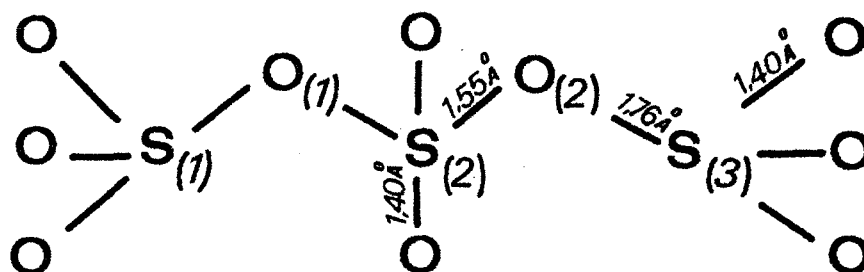


FIG: 11

La figure 11 indique les longueurs des différentes liaisons S-O déterminées par ERIKS et MacGILLAVRY dans leur étude structurale de $(NO_2)_2S_3O_{10}^{17}$.

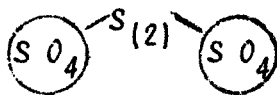
Nous constatons que celles-ci sont du même ordre de grandeur ($\sim 1,40 \text{ \AA}$) pour les groupements SO_3 terminaux et SO_2 central. Par contre, en ce qui concerne le squelette nous notons que les liaisons en bout de chaîne se différencient nettement des liaisons centrales. ($S_{(1)}O_{(1)} = S_{(3)}O_{(2)} = 1,76 \text{ \AA}$, $S_{(2)}O_{(1)} = S_{(2)}O_{(2)} = 1,55 \text{ \AA}$), alors que dans le cas de l'ion disulfate, le squelette se réduisant au seul pont $S^{\circ}-S$, les distances S-O sont identiques ($\approx 1,64 \text{ \AA}$).

Ces données corroborent le fait que la stabilité des polysulfates décroît avec l'allongement de la chaîne, la dégradation intervenant au niveau des liaisons les plus faibles, soit : $S_{(1)}O_{(1)}$ et $S_{(3)}O_{(2)}$.

Il n'est donc pas logique d'envisager l'ion $S_3O_{10}^{=}$ comme étant constitué de groupements vibrants, où interviennent deux ponts $S^{\circ}-S$

BUS
ELLE

analogues à celui du disulfate. Aussi, devons-nous considérer indépendamment chaque liaison S-O du squelette.

Nous pouvons néanmoins admettre un édifice  caractérisé par ses trois modes de vibration : élongations symétrique, antisymétrique et déformation.

Nous complétons cette analyse avec les groupements SO_2 central et SO_3 terminaux, susceptibles de vibrer en phase ou en opposition de phase.

Il reste des modes, difficilement dénombrables, attribuables à la chaîne, tels que torsions et vibrations de type "accordéon" que l'on doit attendre dans le domaine des basses fréquences.

(3) - *Prévision des domaines de fréquence de vibration pour les différents groupements :*

Le fait que nous ne pouvons pas déduire facilement les spectres des trisulfates de leurs homologues moins condensés nous pose des problèmes d'interprétation puisque nous ne disposons pour ces composés d'aucun support bibliographique. En effet, seul GERDING et collaborateurs ont réalisé le spectre d'un trisulfate neutre $(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ sans en attribuer les fréquences observées, ceci antérieurement à leur étude radiocristallographique¹⁷.

Si l'étude spectroscopique des disulfates doubles ne révèle pas de différences importantes par rapport aux sels neutres, cela n'implique pas nécessairement qu'il en soit de même pour les trisulfates. Nous comparerons donc nos sels doubles à $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$.

Il existe un grand nombre de relations empiriques reliant la valeur de la constante de force à la longueur des liaisons. La connaissance de ces constantes, sans conduire à un calcul précis des fréquences, permet de situer en première approximation le domaine spectral des différentes vibrations de valence.

Pour les molécules polyatomiques l'une des relations les plus utilisées dérive de la règle de BADGER⁴² à ⁴⁵. Elle a pour expression dans sa forme la plus simple⁴⁶ :

$$F=10^{-7} \frac{(r_e - a_{ij})}{b_{ij}}$$

où : F désigne la constante de force en md/Å,

r_e la longueur de la liaison en Å,

a_{ij} et b_{ij} des coefficients qui dépendent des atomes liés.

Pour les liaisons S-O $a_{ij} = 2,02$ $b_{ij} = 0,53$

d'où :

$$\log F = \frac{2,02 - r_e}{0,53}$$

Nous avons utilisé les distances interatomiques de l'ion $S_3O_{10}^{=}$ dans $(NO_2)_2S_3O_{10}$ pour déterminer F dans les différents cas. Nous en déduisons ensuite un ordre de grandeur du nombre d'onde $\bar{\nu}_i$ par la relation :

$$\frac{F}{M} = 5,889 \times 10^{-2} \bar{\nu}_i^2$$

où M est la masse du groupement final.

Le tableau IV.B, nous situe les domaines de vibrations de valence des liaisons S-O.

TABLEAU IV.B

Liaisons S-O	r_e Å	$F_{\text{mdyne}} \text{Å}^{-1}$	M groupement ponctuel	$\bar{\nu}_i \text{ cm}^{-1}$
Groupements				
SO_3 terminaux	1,40	13,5	16	1 200
SO_2 central				
$S(2)^0(1) = S(2)^0(2)$	1,55	7,7	16	900
$S(1)^0(1) = S(3)^0(2)$	1,76	3,1	80	260

Dans le cas des groupements SO_3 terminaux et SO_2 central, F est calculée à partir d'une distance r_e moyenne de $1,40 \text{ \AA}$, celle-ci pouvant varier de $1,30$ à $1,50 \text{ \AA}$, ce qui conduit à $1\ 000 < \bar{\nu}_i < 1\ 550 \text{ cm}^{-1}$.

La valeur de $1\ 200 \text{ cm}^{-1}$ est en fait une bonne approximation comme nous le verrons plus loin.

Pour $S_{(2)0(1)}$ ou $S_{(2)0(2)}$ $\bar{\nu}_i$ est calculée en supposant la liaison libre, c'est-à-dire en faisant abstraction des groupements attachés au soufre central et à $0_{(1)}$. 900 cm^{-1} est alors la limite supérieure de $\bar{\nu}_i$.

Enfin, en ce qui concerne $S_{(1)0(1)}$ ou $S_{(3)0(2)}$ nous retenons comme groupement final SO_3 et non pas l'atome de soufre, puisqu'il entraîne avec lui les atomes d'oxygène fortement liés.

Nous avons également cherché à situer le domaine des nombres d'onde pour les vibrations d'élongation symétrique, antisymétrique et de déformation du pont $\text{SO}_4 - \text{S} - \text{SO}_4$ que l'on peut considérer de symétrie C_{2v} .

Pour cela nous résolvons l'équation séculaire qui, pour les espèces A_1 , peut se mettre sous la forme^{47 48} :

$$\lambda^2 - (F_{11}G_{11} + 2F_{12}G_{12} + F_{22}G_{22})\lambda + (F_{11}F_{22} - F_{12}^2)(G_{11}G_{22} - G_{12}^2) = 0$$

et pour l'espèce B_2 :

$$\lambda_3 - F_{33}G_{33} = 0$$

avec :

$$\lambda_i = 4\pi^2 c^2 \bar{\nu}_i^2$$

Les constantes δ_{α} , δ_{α} , $\delta_{\alpha\alpha}$, $\delta_{\alpha\alpha}$ définies dans le système des coordonnées internes sont reliées aux constantes F_{ij} définies dans le système des coordonnées de symétrie par les relations :

$$F_{11} = \delta_{\kappa} + \delta_{\kappa\kappa}$$

$$F_{12} = \sqrt{2} \kappa \delta_{\kappa\alpha}$$

$$F_{22} = \kappa^2 \delta_{\alpha}$$

$$F_{33} = \delta_{\kappa} - \delta_{\kappa\kappa}$$

$$G_{11} = \mu_{SO_4} + \mu_S (1 + \cos \alpha)$$

$$G_{12} = -\frac{\sqrt{2}}{\kappa} \mu_S \sin \alpha$$

$$G_{22} = \frac{2}{\kappa^2} \cdot \mu_{SO_4} + \mu_S (1 - \cos \alpha)$$

$$G_{33} = \mu_{SO_4} + \mu_S (1 - \cos \alpha)$$

Puisque des valeurs approchées nous suffisent à situer le domaine des vibrations du pont $\text{SO}_4 - S - \text{SO}_4$ nous négligerons les constantes d'interaction liaison-liaison et angle-liaison soit : $\delta_{\kappa\kappa} = 0$ et $\delta_{\kappa\alpha} = 0$. Nous prenons alors : $F_{11} = \delta_{\kappa} = 7,7 \text{ md}/\text{\AA}$, valeur déterminée précédemment par la règle de BADGER et $\delta_{\alpha} = 0,83 \text{ md}/\text{\AA}$ constante de déformation calculée pour SO_3 que l'on retrouve d'ailleurs dans SO_4^{--} . α est l'angle $O_{(1)}S_{(2)}O_{(2)}$ du trisulfate de nitryle (100°).

Nous aboutissons finalement aux solutions suivantes :

$$\bar{\nu}_1 = 760 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_2 = 184 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_3 = 782 \text{ cm}^{-1}$$

Malgré leur imprécision ces résultats vont nous permettre d'attribuer un certain nombre de raies lors de l'examen des spectres.

B. - RESULTATS EXPERIMENTAUX . -

Nous avons reporté dans les tableaux IV.C et IV.D les nombres d'onde des raies observées respectivement en diffusion Raman et en infra-rouge pour $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, $\text{KNOS}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ ainsi que $(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ ^{25 48}.

D'autre part le tableau IV.E consigne les mêmes données uniquement en diffusion Raman pour $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2(\text{S}_3\text{O}_{10})_2$ et $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2(\text{S}_3\text{O}_{10})(\text{S}_2\text{O}_7)$. Les spectres de $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ sont reproduits Fig.12 (Raman) et Fig.13 (I.R.).

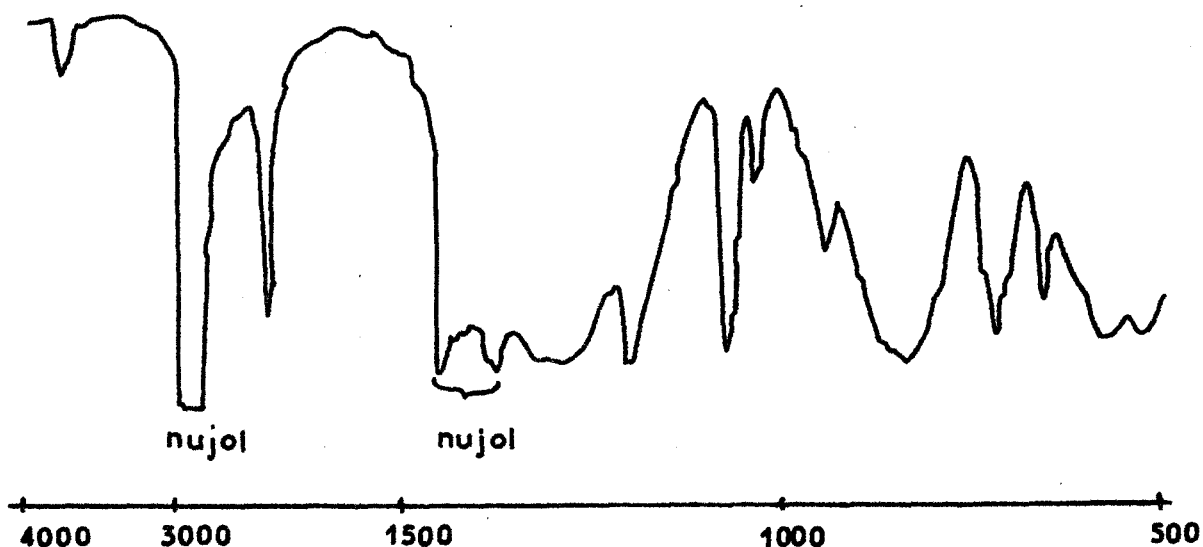


FIG.13

Spectre I.R. de $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$

C. - DISCUSSION . -

(1) - $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, $(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, $\text{KNOS}_3\text{O}_{10}$:

L'analyse précédente s'appuie essentiellement sur les données structurales du trisulfate de nitryle où l'ion $\text{S}_3\text{O}_{10}^-$ garde une certaine symétrie par rapport au soufre central. Il est donc nécessaire avant de

discuter les spectres des trisulfates doubles de vérifier cette analyse sur un autre trisulfate neutre tel que $K_2S_3O_{10}$. Nous nous efforcerons ensuite de mettre éventuellement en évidence les perturbations apportées à l'anion lors du passage aux sels dissymétriques.

Toutes les vibrations étant à la fois actives en infra-rouge et en Raman nous discuterons principalement les spectres de diffusion, mieux résolus, enregistrés dans un domaine plus étendu vers les basses fréquences et qui ne sont pas compliqués par la présence d'harmoniques et de raies de combinaison .

(a) - *Domaine des groupements SO_3 terminaux et SO_2 central :*

Nous observons dans tous les cas une raie intense vers $1\ 070\text{ cm}^{-1}$ que nous attribuons à la vibration de valence symétrique S-O. Cette raie est d'ailleurs caractéristique des composés dérivés de SO_3 . Elle a un profil symétrique dans $K_2S_3O_{10}$ et éclate en plusieurs composantes dans les trisulfates doubles (Fig.12). Cette constatation peut dès maintenant nous permettre d'envisager que la perturbation de l'ion $S_3O_{10}^{=}$ conduit à une diversification des liaisons S-O.

Il en est de même pour les élongations symétriques et antisymétriques de SO_3 situées respectivement vers $1\ 200$ et $1\ 300\text{ cm}^{-1}$. Remarquons que ces mouvements se retrouvent dans la même zone spectrale pour les disulfates neutres ou dissymétriques. Cette analogie peut s'étendre aux déformations que l'on attribue généralement vers $530 - 600\text{ cm}^{-1}$.

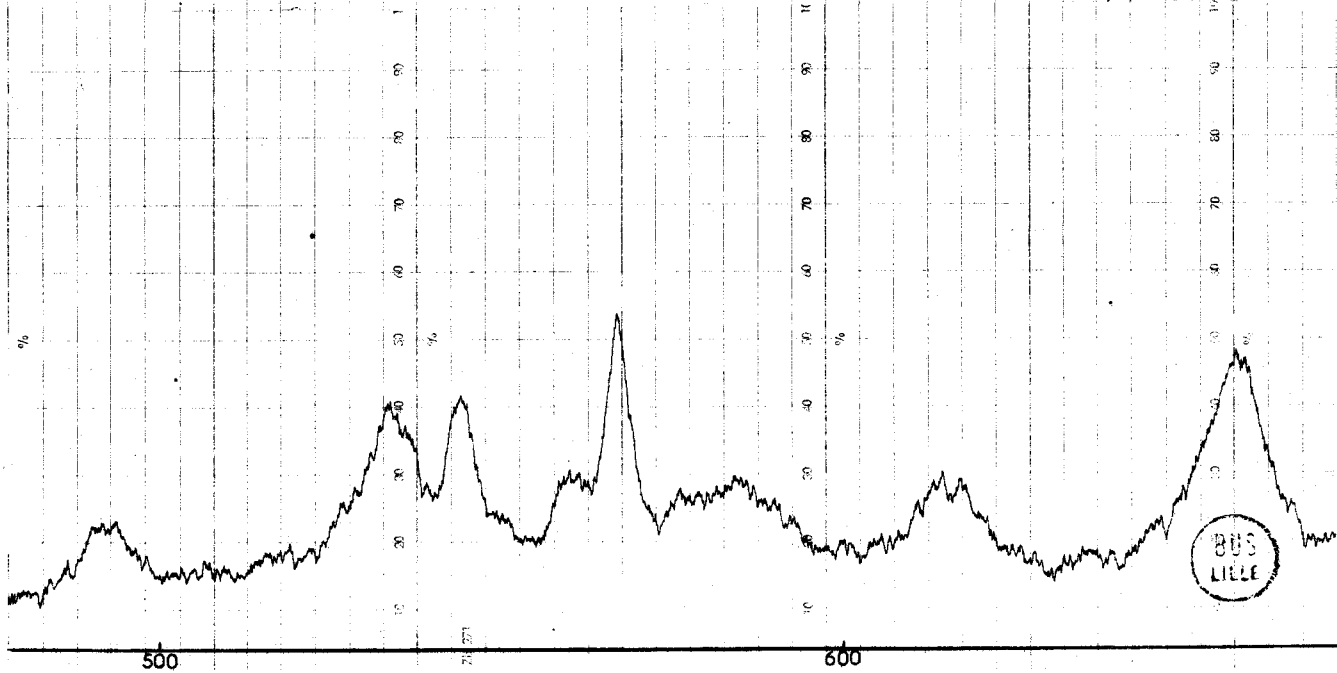
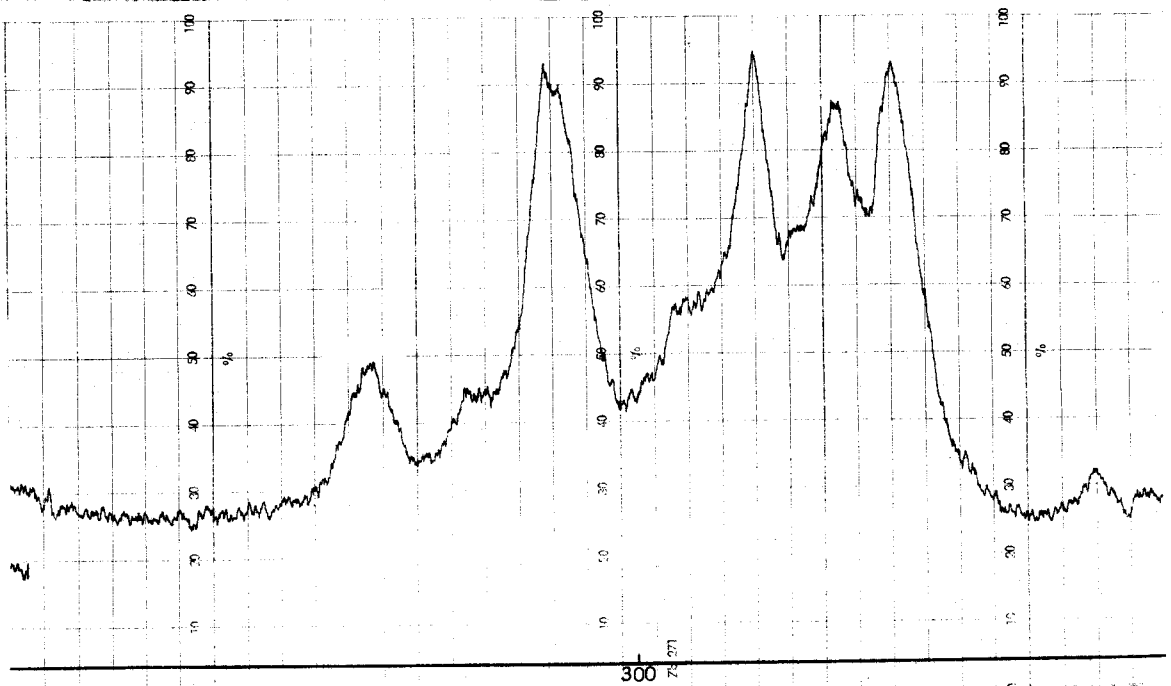
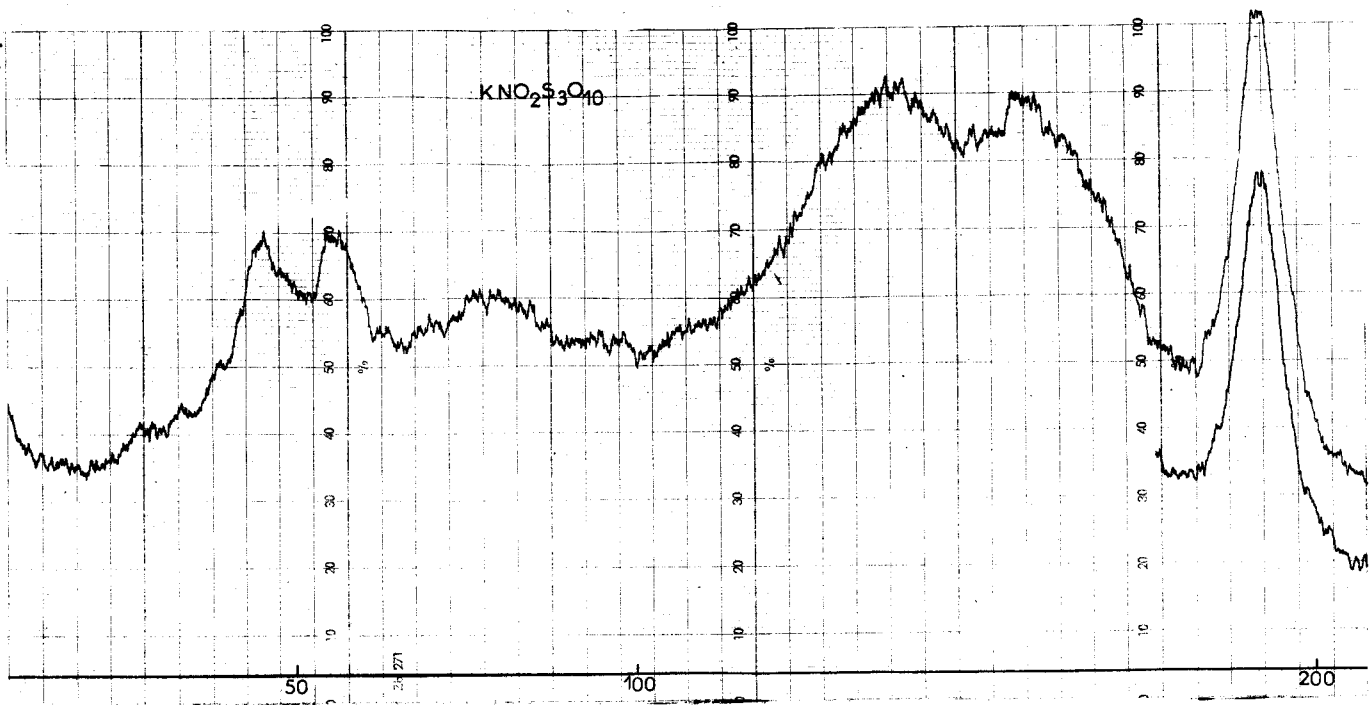
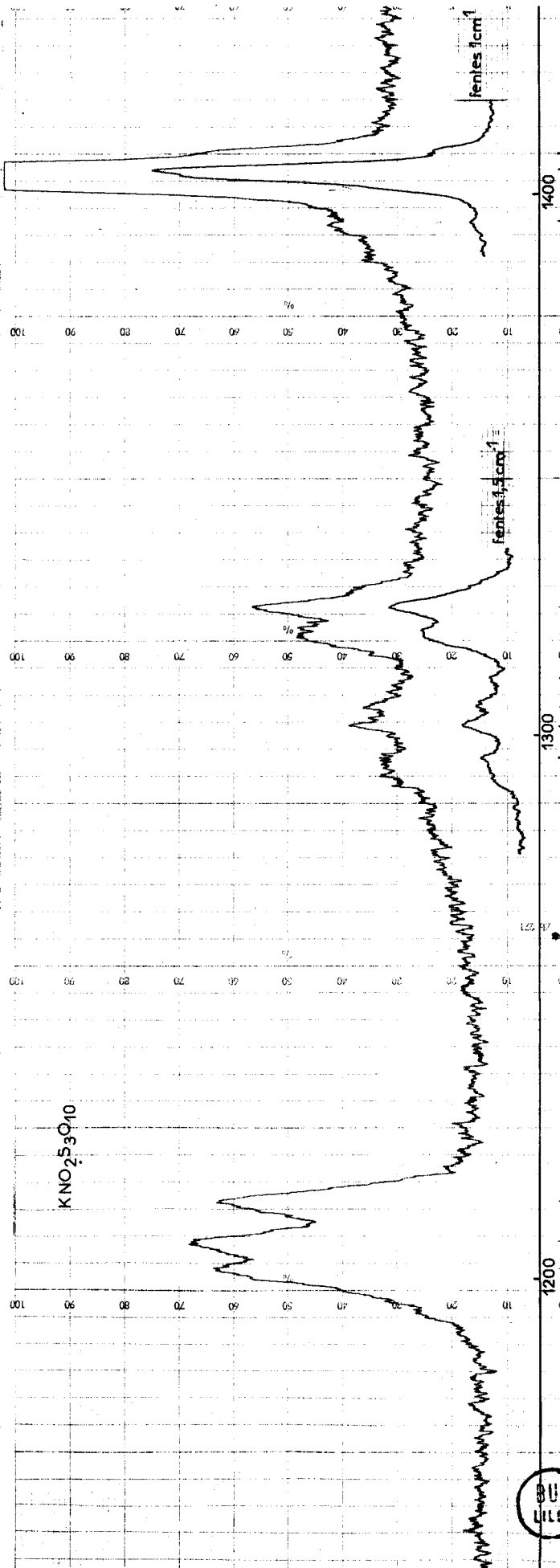
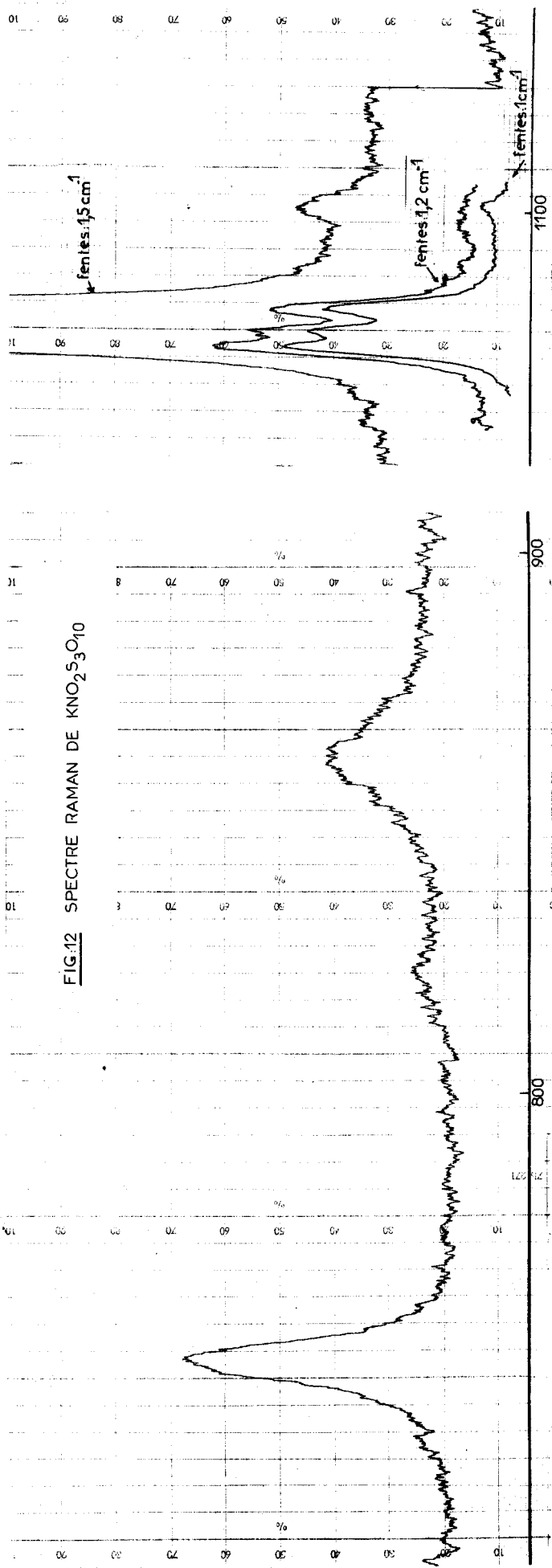


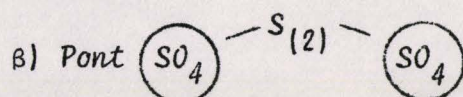
FIG.12 SPECTRE RAMAN DE $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$



(b) - *Domaine des vibrations du squelette :*

α) *S-O terminaux :*

Si nous nous reportons aux prévisions du paragraphe précédent nous attendons la "stretching" vers 260 cm^{-1} . Or, nous enregistrons dans tous les cas des raies dans la région $260, 285 \text{ cm}^{-1}$. Les constantes de force relativement faibles pour ces liaisons ($F = 3,1 \text{ md/\AA}$) peuvent se différencier dans le cas des sels doubles et deux bandes caractérisent alors $S_{(1)}^0(1)$ et $S_{(3)}^0(2)$.



Trois vibrations caractérisant ce pont sont attendues ; les élongations symétriques et antisymétriques ν_1 et ν_3 ont été prévues respectivement vers 760 et 780 cm^{-1} .

Pour $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ nous enregistrons bien deux raies dans cette région soit : 751 cm^{-1} (forte) et 823 cm^{-1} (moyenne). Cependant, nous ne les attribuerons pas à ces vibrations, étant donné leur absence dans tous les autres sels doubles et surtout dans $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$.

Nous notons dans ce dernier composé les nombres d'onde 656 et 860 cm^{-1} parfaitement reproductibles dans les dérivés dissymétriques. Les écarts par rapport aux fréquences prévues, dus aux approximations faites lors du calcul ne doivent pas être considérés comme un argument défavorable à cette attribution.

Bien que dans le cas général, on ait $\nu_1 < \nu_3$ les valeurs calculées sont suffisamment proches pour ne pas impliquer nécessairement cette inégalité et c'est l'examen du profil et de l'intensité des deux raies observées qui nous fait maintenir cet ordre soit, suivant les composés

Nos résultats				GERDING et ERIKS ⁴⁰	
$K_2S_3O_{10}$ solide	$KNO_2S_3O_{10}$ solide	$KNOS_3O_{10}$ solide	$(NO_2)_2S_3O_{10}$ solide	$(NO_2)_2S_3O_{10}$ fondu	
{ 45 f	45 f	39 tf			
{ 49 ep		47 tf			
{ 57 f	55 f				
{ 59 ep	79 tf	58 f		76	
	137 m				
171 f	158 m	168 f		188	
{ 250 ep	192 F			221	
{ 253 m	260 f	260 F		260	
279 F	{ 275 ep				
311 F	{ 286 F	285 TF			
	{ 318	316 TF		323	
336 F	{ 330 TF				
	338	336 TF			
367 f	367 tf	367 f		398	
	492 f			526	
531 f	535 f	533 f			
543 m	545 f	{ 543 m			
{ 559 ep	{ 560 ep	{ 550 ep			
{ 565 m	{ 567 m	565 F			
{ 568 ep	586 bande			595	
611 f	616 f	612 tf		655	
656 m	658 m	656 m		712	
		710 tf		748	
	751 TF			786	
	823 f			850	
860 f	862 m	859 m		896	
				950	
		{ 1 056 ep		1 043	
1 071 TF	{ 1 074	{ 1 071 TF		1 079	1 076
	{ 1 077 TF	{ 1 079 ep			
	1 082			1 140	
1 199 m	1 101 f	1 200 F		1 211	
	1 201				
	1 207 TF				1 236
	1 214				1 268
1 299 f	1 296 f	1 291 f			
1 304 f	1 302 f				
	{ 1 305 tf			1 308	
	{ 1 311				
{ 1 317 ep	{ 1 319				
{ 1 321 m	{ 1 323 m	1 322 f			1 326
{ 1 324 ep	1 395 tf	1 394 f			
				1 402	
	{ 1 405 TF				1 403
	{ 1 407 ep				1 461
				1 511	
	2 315 tf	{ 2 299 f		2 277	
		{ 2 312 f		2 300	
		{ 2 318 tf			



TABLEAU IV. D (I.R.)

$\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ nos résultats	$\text{KNOS}_3\text{O}_{10}$ nos résultats	$(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ VITSE25
3 750 m		3 750 m
2 375 F	2 380 δ (NO_2^+ impuretés)	2 380 m
	2 320 m	
	2 305 δ	
nijol	nijol	1 380 F
1 300 large	1 300 large	1 310 (e) δ
		1 260 m
		1 225 F
1 205 m	1 200 m	1 170 (e)
		1 100 (e) F
1 080 F	1 075 F	1 080 m
1 040 m	1 040 m	1 030 m
	955 m	
945 m δ		930 m
840 large	840 large	890 m
		790 (e)
		775 F
		720 F
715 mF	715 mF	710 (e)
		695 F
		675 (e)
655 m	655 m	635 m
		615 (e) δ
		600 (e) δ
580 δ	656 δ	575 (e)
		555 F
525 δ	510 δ	515 F

envisagés, 655 à 658 cm^{-1} pour l'élongation symétrique et 850 à 860 cm^{-1} pour l'antisymétrique.

Il reste à attribuer la déformation ν_2 de ce pont que nous prévoyons vers 180 cm^{-1} . Nous trouvons effectivement une raie à 171 cm^{-1} dans le spectre de $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, que nous pouvons admettre à 188 cm^{-1} dans celui de $(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ et à 192 cm^{-1} dans $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$.

γ) Déformations $\text{S}^{\text{O}}\text{S}$:

Si nous ne pouvons envisager les ponts $\text{S}^{\text{O}}\text{S}$ comme des oscillateurs indépendants, les vibrations de déformation existent et nous devons les observer.

Des travaux antérieurs^{36 37} ont montré que dans les disulfates cette déformation est caractérisée par un massif intense vers 320 cm^{-1} , formé de plusieurs raies que l'on peut expliquer en invoquant la possibilité de conformères n'intervenant qu'à l'état solide.

Nous constatons une analogie avec nos composés à des nombres d'onde pratiquement identiques, bien que logiquement nous attendions un déplacement de ces raies vers les basses fréquences.

D. - IDENTIFICATION DE NO_2^+ ET NO^+ . -

Une bande centrée sur 2 312 cm^{-1} dans $\text{KNOS}_3\text{O}_{10}$ est attribuable sans ambiguïté à l'ion NO^+ .

La position de cette raie dépend généralement de l'anion qui lui est associé ou plus précisément de l'ionicité de la liaison $\text{A}^- \text{NO}^+$. Toutefois le profil non symétrique et l'éclatement en trois composantes que nous observons est dû plus vraisemblablement à une perturbation apportée

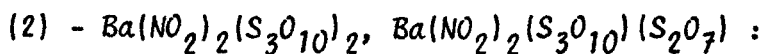
par le champ cristallin ainsi qu'à l'existence de conformères, plutôt qu'à la présence d'un mélange $\text{KNO}_3\text{O}_{10}$ et $(\text{NO})_2\text{S}_3\text{O}_{10}$.

En ce qui concerne l'ion NO_2^+ dans $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ il est caractérisé en diffusion par l'élongation ν_1 sous forme d'une bande intense centrée sur $1\,405\text{ cm}^{-1}$, également perturbée par le champ cristallin. La déformation ν_2 dont la fréquence varie sensiblement suivant les sels de nitryle est difficile à observer dans notre cas puisqu'elle se trouve dans le voisinage des vibrations de déformation des groupements SO_3 .

Nous notons, par contre, en infra-rouge, l'élongation antisymétrique ν_3 à $2\,375\text{ cm}^{-1}$ ainsi que la fréquence de combinaison $\nu_1 + \nu_3$ à $3\,750\text{ cm}^{-1}$.

Il convient de signaler que des travaux antérieurs^{38 40} mentionnent la non linéarité de l'ion NO_2^+ dans l'état solide en s'appuyant sur les levées d'interdiction de la ν_1 en infra-rouge et de la ν_3 en Raman.

S'il nous a été possible de mettre en évidence une raie très faible à $2\,315\text{ cm}^{-1}$ en diffusion, sa coïncidence avec la ν_1 de NO^+ ne nous permet pas de trancher entre une impureté contenant NO^+ et la ν_3 de NO_2^+ . L'observation éventuelle de la ν_1 en infra-rouge constituerait un argument beaucoup plus convaincant que nous ne pouvons pas apporter en raison de nos conditions d'échantillonnage dans le nujol.



Le spectre Raman de $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2(\text{S}_3\text{O}_{10})_2$ est beaucoup moins intense que celui de $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$. La plupart des éclatements que nous constatons dans ce dernier ne sont plus observés. Nous retrouvons néanmoins toutes les bandes caractérisées précédemment sous forme de massifs diffus, les différences n'interviennent que dans le domaine des modes de réseau.

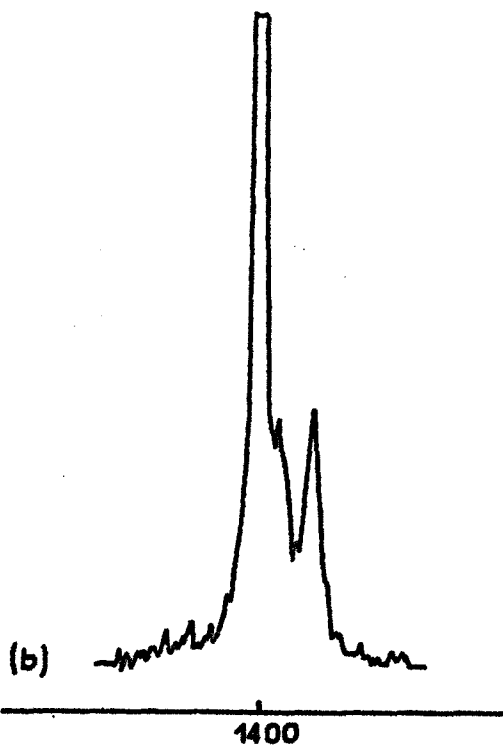
TABLEAU IV.E (RAMAN)

$Ba(NO_2)_2(S_3O_{10})_2$	$Ba(NO_2)_2(S_3O_{10})(S_2O_7)$	$Ba(NO_2)_2(S_3O_{10})_2$ (suite)	$Ba(NO_2)_2(S_3O_{10})(S_2O_7)$
	18 δ		750 m
	27 δ		796 bande δ
	35 δ		820 δ
43 δ	43 δ	{ 855 900 bande δ	953 δ
50 δ	51 δ		
	57 δ		
68 δ	81 δ	1 048 F	
81 m	{ 125 155 bande δ	{ 1 068 ep 1 077 TF	1 078 F
104 m			1 095 δ
120			1 105 F
141 bande F	191 δ		{ 1 190 δ 1 200 δ
150	{ 250 260 bande δ	1 197 δ	
{ 257 260 bande m 263 267	296 δ	{ 1 207 F 1 214 F	1 214 m
293 δ	303 δ	1 237 δ	1 223 δ
{ 314 m 318 ep	316 F	{ 1 283 bande δ	1 271 δ
{ 329 F 333	{ 333 TF 349 ep	1 355	1 292 δ
	494 m	{ 1 396 ep 1 402 TF 1 408 δ	1 319 δ
	507 δ		{ 1 401 δ 1 403 ep 1 408 m
	530 δ		
560 m	547 δ		
	560 δ		
	580 δ		
	593 δ		
	600 δ		
{ 650 bande δ 700	650 bande δ		
	711 m		
	735 F		



En ce qui concerne $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2(\text{S}_3\text{O}_{10})(\text{S}_2\text{O}_7)$, le spectre est mieux résolu et un certain nombre de raies supplémentaires (tableau IV.E) apparaissent nettement parmi lesquelles les nombres d'onde à 735 et 797 cm^{-1} , caractéristiques des elongations symétrique et antisymétrique du pont $\text{S}^{\ominus}\text{O}\text{S}$ des disulfates. Ceci n'est pas surprenant dans la mesure où les groupements $\text{S}_2\text{O}_7^{--}$ et $\text{S}_3\text{O}_{10}^{--}$ sont présents dans le solide. Il en serait d'ailleurs de même pour un mélange de disulfate et trisulfate.

FIG.14



Par contre, si nous examinons la bande attribuée à l'elongation symétrique de NO_2^+ dans le trisulfate double (Fig.14a) et dans le "ditrisulfate" (Fig.14b) nous enregistrons respectivement deux et trois composantes dont l'une (1408 cm^{-1}) est difficilement imputable au champ cristallin. En effet, elle est fortement exaltée dans le cas de $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2(\text{S}_3\text{O}_{10})(\text{S}_2\text{O}_7)$.

Nous pensons pouvoir interpréter ce phénomène par le fait que deux anions différents sont associés à l'ion NO_2^+ , à savoir $\text{S}_3\text{O}_{10}^{--}$ et $\text{S}_2\text{O}_7^{--}$. L'existence de la raie de faible intensité (1408 cm^{-1}) dans le trisulfate double peut alors s'expliquer par une légère décomposition en "ditrisulfate" provoquée par un échauffement localisé au point de focalisation du rayon laser.

Il en résulte dans cette hypothèse que les nombres d'onde 1402 cm^{-1} et 1408 cm^{-1} caractérisent NO_2^+ respectivement

sous l'influence prépondérante de $S_3O_{10}^{--}$ et $S_2O_7^{--}$. Ceci peut être considéré comme un argument en faveur du composé défini $Ba(NO_2)_2(S_3O_{10})(S_2O_7)$, puisque dans le cas d'un mélange NO_2^+ n'est associé qu'à un seul anion.

Cependant, cette hypothèse demeure fragile dans la mesure où nous n'avons pu préciser par une autre méthode la structure de notre composé. Il nous est donc difficile d'aller au-delà de ces résultats.

-00000-

- . RESUME ET CONCLUSIONS . -

L'objet de ce travail était la préparation et l'étude de polysulfates dissymétriques de formule $MM'S_nO_{3n+1}$ avec $n > 2$ M'^+ pouvant être le cation H^+ .

La difficulté de cette étude réside essentiellement dans la caractérisation des espèces chimiques obtenues qu'il est malaisé de différencier des mélanges analytiquement équivalents $\frac{1}{2} (M_2S_nO_{3n+1} + M'_2S_nO_{3n+1})$.

La première réaction envisagée a été l'action de SO_3 sur le disulfate de potassium et de nitrosyle qui conduit bien au trisulfate correspondant. L'inconvénient de la méthode est qu'elle nécessite la préparation préalable du disulfate. C'est pourquoi nous avons recherché une autre voie plus facile puisque partant de produits commerciaux, à l'exception de SO_3 . Elle nous donne . . des résultats nettement meilleurs à la fois en ce qui concerne la quantité et la pureté des produits obtenus.

L'essentiel de la méthode consiste à faire réagir SO_3 , en solution dans SO_2 , ou SO_3 pur, sur les nitrates et les nitrites.

Une étude analogue avait déjà été entreprise par plusieurs auteurs notamment LEHMANN et KLUGE, mais aucun de ces travaux n'avait mis en évidence les polysulfates dissymétriques.

La caractérisation qui ne peut se faire de façon indiscutable ni à l'aide de clichés X trop complexes, ni à partir des spectres de vibration, a été obtenue par voie chimique grâce à des réactions dont le résultat est différent pour le polysulfate et le mélange analytiquement équivalent. Par action d'une solution de SO_3 dans SO_2 liquide sur KNO_3 nous avons obtenu ainsi :

- avec un rapport $\frac{\text{SO}_3}{\text{KNO}_3} = 2$, le disulfate de potassium et de nitryle, déjà préparé au laboratoire par un autre procédé et dont nous confirmons l'existence,

- avec un rapport $\frac{\text{SO}_3}{\text{KNO}_3} > 3$, le trisulfate $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ isolé pour la première fois à notre connaissance.

Ce trisulfate se forme aussi en l'absence de solvant, c'est-à-dire dans les conditions utilisées par LEHMANN et KLUGE à qui il semble avoir totalement échappé.

Il nous a été possible de synthétiser dans les mêmes conditions $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2(\text{S}_3\text{O}_{10})_2$ et $\text{KNOS}_3\text{O}_{10}$ en utilisant dans le dernier cas le nitrite de potassium.

La thermolyse de $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ et $\text{KNOS}_3\text{O}_{10}$ s'effectue en deux étapes qui conduisent respectivement à $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ puis K_2SO_4 . $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2(\text{S}_3\text{O}_{10})_2$ a un comportement thermique original. On observe une perte de 1 SO_3 dès 80°C pour donner $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2(\text{S}_3\text{O}_{10})(\text{S}_2\text{O}_7)$, qui perd ensuite l'équivalent de $(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ pour donner BaS_2O_7 puis BaSO_4 . $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2(\text{S}_3\text{O}_{10})(\text{S}_2\text{O}_7)$ remis en suspension dans une solution de SO_3 dans SO_2 redonne $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2(\text{S}_3\text{O}_{10})_2$ alors que les

constituants d'un mélange soit BaS_2O_7 et $(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ conduisent respectivement à BaS_2O_7 et $(\text{NO}_2)_2\text{S}_4\text{O}_{13}$. Un doute subsiste cependant quant à l'individualité de $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2(\text{S}_3\text{O}_{10})(\text{S}_2\text{O}_7)$.

La substitution facile de NO_2^+ ou NO^+ par H^+ ou un cation métallique dans les disulfates dissymétriques, n'a pu être étendue aux trisulfates en raison de la fragilité accrue de la molécule due semble-t-il à la différence d'électronégativité des deux cations et à la polarité positive accentuée sur un soufre terminal.

La substitution a été possible dans un seul cas: en faisant réagir $\text{KNO}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ sur KBr en excès, ce dernier étant ensuite éliminé par lavage avec SO_2 . La formation du trisulfate symétrique $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ plus stable permet un tel passage.

Avec $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2(\text{S}_3\text{O}_{10})_2$ et $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ le même échange n'est pas réalisé puisque la dégradation avec perte de SO_3 intervient dès 80°C . Il en est de même si l'on utilise le bromure de potassium.

Le passage à l'hydrogénétrisulfate par action de HCl sur $\text{KNOS}_3\text{O}_{10}$ est également impossible, la polarisation du soufre terminal favorisant la coupure de chaîne.

Si par action de SO_3 sur KHSO_4 ou KHS_2O_7 on ne dépasse pas le stade du disulfate lorsque la réaction est faite en solution, par contre on forme partiellement $\text{KHS}_3\text{O}_{10}$ en utilisant SO_3 sans solvant, sans cependant pouvoir l'isoler à l'état pur. Les seuls hydrogénétrisulfates dissymétriques sûrs restent donc $\text{NO}_2\text{HS}_3\text{O}_{10}$ et $\text{NOHS}_3\text{O}_{10}$. On peut remarquer qu'en particulier dans le dernier cas, les électronégativités de H^+ et NO^+ sont presque identiques ce qui donne à la chaîne S-O-S une certaine symétrie.

Enfin l'étude spectroscopique de nos composés nous permet de confirmer leur caractère ionique et l'existence de l'ion trisulfate : soit $\text{M}^+\text{NO}_2^+\text{S}_3\text{O}_{10}^-$.

Nous proposons de plus une attribution des nombres d'onde caractéristiques des principaux groupements vibrationnels de la molécule.

Le fait que nous nous soyons limités dans ce travail à l'étude de trois sels doubles, n'exclut pas une généralisation de notre méthode à d'autres nitrates, nitrites ou plus généralement à d'autres oxobases.

-00000-

- . BIBLIOGRAPHIE . -

- 1 H. ROSE Pogg. Ann. 38, (1836), p.124.
- 2 SCHIFF Lieb. Ann. 126, (1863), p.167.
- 3 C. SCHULTZ-SELLACK. Ber. 4, (1871), p.111.
- 4 R. WEBER. Ber. 17, (1884), p.2498.
- 5 H. SCHULZE. Ber. 17, (1884), p.2705.
- 6 P. BAUMGARTEN, E. THILO. Ber. 71, (1938), p.2596.
- 7 P. BAUMGARTEN, C. BRANDENBURG. Ber. 72, (1939), p.555.
- 8 E. ZINTL et H. ROESSLER. Ber. 72, (1939), p.191.
- 9 D'ANS. Z. Anorg. Allg. Chem. 80, (1913), p.235.
- 10 P. LEGRAND. Thèse Lille (1971).
- 11 H. A. LEHMANN et K. ARNOLD. Z. Anorg. Allg. Chem. 354 56, (1967), p.225.
- 12 V. I. SPITSYN, T. E. MIKHAILENKO. Zhur. Neorg. Khim. 2, (1957), p.2416.
- 13 R. DE VRIES, F. C. MIJLHOFF. Acta. Cryst. 25, (1969), p.1696.
14. HEERTJES, REVAILLIER. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 73 (1954), p.287.
15. K. F. LINSTROM, K. HEILMANN. Z. Chem. 9, (1969), p.36.
- 16 H. A. LEHMANN, A. KLUGE. Z. Anorg. Allg. Chem. 264, (1951), p.120.
- 17 K. ERIKS, C. H. MacGILLAVRY. Acta Crysta. (7), (1954), p.430.
- 18 G. DELARUE. Communication à la Section de Chimie Analytique de la Société Chimique de France, Paris (5 Juin 1962).
- 19 W. TRAUBE. Ber. 46, (1913), p.2513.
- 20 PASCARD. Thèse Nancy, (1956).
- 21 J. HEUBEL. C. R. Acad. Sci. 252, (1961), p.3268.
- 22 G. H. WEINREICH. Bull. Soc. Chim. 12, (1963), p.2820.
- 23 A. PICTET, G. KARL. Bull. Soc. Chim. 2, (1908), p.114.

- 24 B.VANDORPE. Thèse, Lille (1966).
- 25 P.VITSE. Thèse, Montpellier (1969).
- 26 G.PEVERGNE, P.LEGRAND, et J.HEUBEL. Bull.Soc.Chim. (1972), p.4106.
- 27 JONES,PRICE, WEBB. J.Chem.Soc. (1929), p.312.
- 28 M.WARTEL. Thèse , Lille (1969).
- 29 S.NOEL. Thèse, Lille (1970).
- 30 S.NOEL, M.WARTEL, J.HEUBEL. C.R.Acad.Sci. 264 , (1967), p.446.
- 31 M.J.COLLIS, F.P.GINTZ, D.R.GODDARD et H.G.HEEDON. J.Chem.Soc.(1958), p.438.
- 32 CHEMICAL PERIODICITY. Reinhold Physical and Inorganic Chemistry textbook series R.T.Sanderson (1960).
- 33 M.WARTEL, S.NOEL, J.HEUBEL. Rev.Chim.Miné. 4, (1967), p.181.
- 34 R. DE JAEGER, B.VANDORPE, J.HEUBEL. Rev.Chim.Miné. 4, (1967), p.195.
- 35 H.H.BATEY, H.H.SISLER. J.Am.Chem.Soc. 74, (1952), p.3408.
- 36 A.SIMON, H.WAGNER. Z.Anorg:Allg.Chem. 311, (1961), p.102.
- 37 G.E.WALRAFEN, D.E.IRISH, T.F.YOUNG. J.Chem.Phys. 37, (1962), p.662.
- 38 P.VAST. Thèse, Lille (1969).
- 39 H.GERDING, H.GIJZEN, D.J.STUFKENS. Rev.Trav.Chim. Pays-Bas, 88, (1969), p.667.
- 40 H.GERDING, K.ERIKS. Rec.Trav.Chim. Pays-Bas, 71 , (1952), p.773.
- 41 H.GERDING, K.ERIKS, P.M.HEERTJES, H.HOUTGRAAF, C.F.REVALLIER, J.W.M.STEEMAN. J.Phys.Radium. 15, (1954), p.406.
- 42 R.M.BADGER. J.Chem.Phys. . 2, (1934), p.128.
- 43 R.M.BADGER. J.Chem. Phys. 3, (1937), p.710.
- 44 R.M.BADGER, Phys.Rev. 48, (1935), p.284.
- 45 J.WASER, L.PAULING. J.Chem.Phys. 18, (1950), p.618.
- 46 D.R.HERSCHBACH, V.W.LAURIE. J.Chem.Phys. 35, (1961), p.458.
- 47 E.B.WILSON. J.Chem.Phys. 7 (1939), p.1047.
- 48 E.B.WILSON. J.Chem.Phys. 9, (1941), p.76.
- 49 MÜLLER, KREBS. J.Mol.Spectry 24, (1967), p.180.