

50376
1975
145

N° d'ordre : 538

50376
1975
145

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

(CHIMIE STRUCTURALE)



Patrick PIERENS

DETERMINATION DU POUVOIR SULFONANT DE
QUELQUES DERIVES DE SO_3 DANS LE SULFOLANE
APPLICATION AU DOSAGE DES OLEUMS SULFURIQUES

THESE SOUTENUE le 08 juillet 1975 devant la Commission d'Examen

MM. HEUBEL		Président
LUCQUIN	}	Examineurs
WARTEL		
LACAZE	}	Invités
GAUTIER		



D 030 172080 8

UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE .

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT DE
SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD , CAU, CHAPPELON, CHAUDRON,
CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN
HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE , KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE,
LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL NOR-
MAN, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, POUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. LOMBARD

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico chimie industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-électricité-électronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique

PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologie
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT J. Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPRez Gilbert	I.U.T. Lille

PROFESSEURS SANS CHAIRE (suite)

M. DEVRAINNE	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBERT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. RACZY Ladislas	Physique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEQUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE CHARLES	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean Louis	Biologie Végétale
M. BOSCO Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. CROSNIER Yves	E.U.D.I.L.
M. COUURIER Daniel	Chimie
Mlle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
M. DELAUNAY Jean - Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean Claude	Biologie (I.U.T)
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
M ^{le} KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M ^{le} LEGRAND Denise	Mathématiques
M ^{le} LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	E.U.D.I.L
M. LOUCHET Pierre	I.U.T. Lille
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
M ^{me} N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SOMME Jean	Géographie
M ^{le} SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatiques (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
M ^{me} ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques.

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur J. HEUBEL

A Elisabeth

Cette thèse a été réalisée dans le Laboratoire de Chimie Minérale I de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, sous la direction de Monsieur le Professeur HEUSEL. Qu'il me soit permis d'exprimer ici à mon Maître mes sentiments de profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, et pour l'intérêt soutenu avec lequel il a bien voulu suivre ce travail.

Monsieur le Professeur LUCQUIN de l'Université de LILLE, Monsieur le Professeur LACAZE de l'Université de PICARDIE et Monsieur GAUTIER, Ingénieur en Chef du Laboratoire de recherche et de contrôle PCUK La Madeleine m'ont fait l'honneur de juger ce travail. Je les en remercie vivement.

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

Que Messieurs AUGER, BRASME, DELESALLE et FISCHER trouvent ici toute ma reconnaissance pour leur esprit d'équipe de tous les instants et pour les enrichissantes discussions échangées

L'amicale sympathie de mes camarades de Laboratoire chercheurs et techniciens, m'a rendu ce travail encore plus agréable.

Je sais gré à Madame GORREX d'avoir mené avec soin l'impression de ce mémoire.

Je remercie la D.G.R.S.T pour l'aide financière apportée pendant une partie de ce travail.

S O M M A I R E

	page
Introduction	1
Chapitre I : Le sulfolane	3
I. . Données bibliographiques.....	3
II. . Domaine d'électroactivité du sulfolane....	9
III. Etude électrochimique du couple ferrocène ferricinium.....	11
Chapitre II : Détermination du pouvoir sulfonylant de SO_3Cl^-	15
I . Etude électrochimique de l'ion chlorure dans le sulfolane.....	16
1) courbes intensité potentiel.....	17
2) étude par potentiométrie à intensité nulle	19
II . comportement électrochimique de l'ion SO_3Cl^- dans le sulfolane.....	25
1) courbes intensité potentiel.....	25
2) étude potentiométrique à courant nul..	28
Chapitre III. Echelle d'acidité.....	31
I . Etude potentiométrique à l'électrode de verre.....	32
1) étude des acides non associés.....	33
2) étude des acides associés.....	37
3) établissement de l'échelle d'acidité..	39
II . comparaison de la force des acides HCl, $HClO_4$, HSO_3Cl	43
chapitre IV . Echelle de PSO_3^- - dosage des oléums sulfu- riques.....	48
I . détermination du pouvoir sulfonylant de quel- ques composés donneurs de SO_3	48
1) Détermination du pouvoir sulfonylant des acides $H_2S_2O_7$ et HSO_3Cl dans le sulfolane.....	49

2) Calcul de la constante de dissociation du composé d'addition dioxanne SO_3	52
II. Dosage des oléums sulfuriques dans le sulfo- lane	54
1) Dosage des solutions de SO_3 dans le sul- folane	57
2) Titration des oléums sulfuriques dans le sulfolane	60
3) Automatisation de dosage.....	66
4) Reproductibilité des résultats et compa- raison avec d'autres méthodes.....	
Conclusion.....	69
Annexe Expérimentale	
Bibliographie	

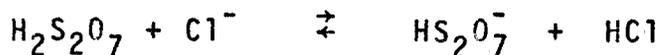
INTRODUCTION

La plupart des sulfonations sont effectuées avec les oléums sulfuriques ou l'acide chlorosulfurique. Il est important de faire un choix judicieux du sulfonant et de connaître en cours de réaction la quantité d'agent actif, aussi trouve t-on de nombreuses publications concernant l'analyse des oléums. Ces méthodes utilisent généralement la réaction de SO_3 avec l'eau, dans ce cas tous les composés dont l'hydrolyse conduit à l'acide sulfurique interfèrent dans le dosage.

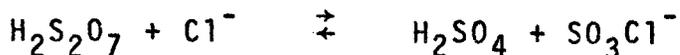
L'utilisation d'un autre complexant de SO_3 comme le chlorure devrait supprimer ces difficultés. Au laboratoire, il avait été montré que dans le nitrométhane, les chlorosulfates étaient peu dissociés en SO_3 et Cl^- . Néanmoins ce solvant étant peu stable vis à vis de SO_3 , nous avons repris cette étude dans un autre solvant de propriétés voisines : le sulfolane.

Après un rappel des propriétés du solvant dans le chapitre I nous déterminons dans le deuxième chapitre la constante de dissociation de SO_3Cl^- . Cette valeur très faible devrait permettre

un dosage de SO_3 par Cl^- . En raison de la présence d'acide disulfurique dans les oléums, ce dosage n'est valable que si la constante de la réaction acide base



est inférieure à celle de formation de SO_3Cl^- selon :



Le premier équilibre exige la connaissance des pK de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et HCl et cette détermination fera l'objet du chapitre III. A l'aide de ces informations nous pourrons dans le chapitre IV mettre au point une technique de dosage de l'anhydride sulfurique dans les oléums. Enfin dans ce même chapitre, nous calculerons les constantes de dissociation de HSO_3Cl et $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, et pourrons ainsi les classer selon leur pouvoir sulfonant, et montrer que ce calcul peut être étendu à des complexes tels que SO_3 dioxanne.

CHAPITRE I

Le Sulfolane

I - DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES

On classe dans beaucoup d'ouvrages, sous le même nom de sulfolane, des dérivés de la tétraméthylène sulfone tels que le méthyl-3-sulfolane et le diméthyl-2,4-sulfolane dont les propriétés physiques sont résumées dans le tableau I.

Les propriétés de ces solvants sont très voisines, leur viscosité est élevée et les deux dérivés substitués présentent l'avantage d'être liquides à température ambiante. Cependant, leur coût élevé et leur rareté nous ont poussés à utiliser le dérivé non substitué bien qu'il soit solide à température ordinaire. C'est à ce composé que nous réserverons dans la suite de ce travail le nom de sulfolane.

Ce solvant est préparé industriellement par hydrogénation catalytique du sulfolène dans l'isopropanol en utilisant comme ca-

	sulfolane $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{SO}_2 \end{array}$	méthyl 3 sulfolane $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{SO}_2 \end{array}$	diméthyl 2-4 sulfolane $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{HC} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{CH} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{SO}_2 \end{array}$
Masse moléculaire	120 (1)	134 (1)	148 (1)
Point d'ébullition (°C)	285 (1)	276 (1)	281 (1)
Point de fusion (°C)	28(1) 28,86(2)	0 (1)	- 3,3 (1)
densité	1,26(1) 1,2615(2) 1,2623(3)	1,19 (1)	1,14 (1)
viscosité en cp à 30°C	0,103 (1) 0,0987 (2-4)		0,079(1)
constante diélectrique (30°C)	44(1) 43,29 (4)		
conductivité spécifique ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$2 \cdot 10^{-8}$ (1) 0,2 - 2,3 10^{-8} (2-3-5-6)		
moment dipolaire (en Debye)	4,71 (7)		

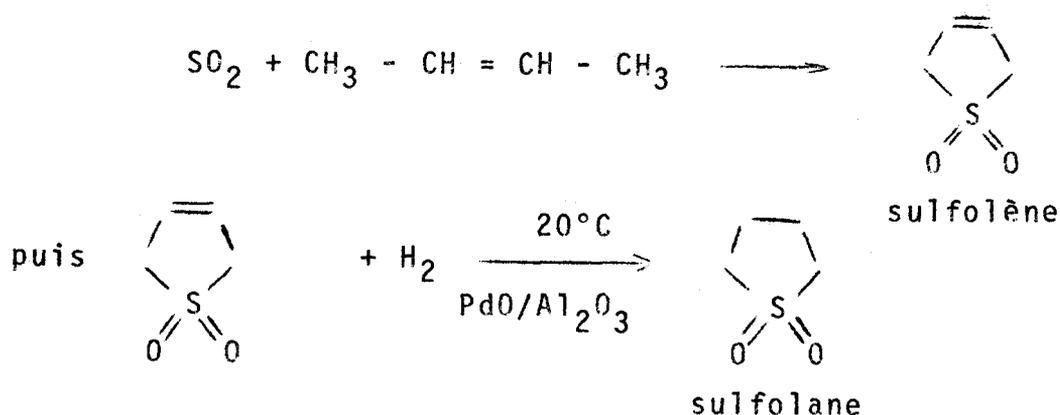
T A B L E A U I

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES SULFOLANE



talyseur l'oxyde de palladium déposé sur alumine ou charbon (8-9). La température est de 20°C et la pression d'hydrogène de trente atmosphères. Le sulfolène est synthétisé par réaction de SO₂ sur un éthylénique (10).

Les réactions effectuées sont donc :



Ce mode de préparation, justifie la présence de sulfolène et de SO₂ dans le sulfolane commercial utilisé. Le sulfolane est actuellement employé dans l'industrie chimique comme solvant lors de la synthèse des fibres acryliques (11-12) des polyuréthanes (13) et lors de l'imprégnation des polymères et de leur traitement de surface (14). Dans l'industrie pétrolière, il est utilisé pour la séparation de SO₂ et H₂S des essences, pour la séparation des hydrocarbures aromatiques des hydrocarbures saturés ainsi que pour l'extraction et la régénération des hydrocarbures lors des synthèses (15). Il sert aussi comme solvant pour les composés fongicides.

La structure du sulfolane ainsi que l'attribution des raies en spectroscopie infra rouge et Raman ont été décrites par Katon et Feairheller (16). La molécule se présente sous la forme d'un cycle non plan.

Le sulfolane est stable thermiquement jusqu'à des températures supérieures à 200°C et présente l'avantage d'avoir un domaine liquide important (28 à 285°C) ce qui permet de travailler dans une gamme étendue de température. Il est miscible avec la plupart des solvants organiques tels que l'acétone, le tétrachlorure de carbone, le nitrométhane, le méthanol, etc... de plus, il est assez soluble dans l'eau.

Des mesures de solubilités à 40°C effectuées par Starhovich et Vanghorbani (17) montrent que de nombreux chlorures et perchlorates de cations tant organiques que minéraux y sont solubles. (tableau II).

Sel	solubilité	Sel	solubilité	Sel	solubilité
LiCl	3,61	CuCl ₂	4,6	K ClO ₄	89,5
NaCl	0,88	Sr Cl ₂	1,06	Mg(ClO ₄) ₂	363
KCl	0,53	Ba Cl ₂	0,13	NaClO ₄	981
Rb Cl	0,84	Ag Cl	0,16	NH ₄ ClO ₄	316
Cs Cl	1,1	NH ₄ Cl	0,50	(CH ₃) ₄ N ClO ₄	62
Tl Cl	0,40	(CH ₃) ₄ NCl	9,7	(C ₂ H ₅) ₄ NClO ₄	519
Cd Cl ₂	1,44	(C ₂ H ₅) ₄ NCl	604	(C ₃ H ₇) ₄ NClO ₄	269
Mg Cl ₂	24,0	(C ₃ H ₇) ₄ NCl	451	(C ₄ H ₉) ₄ NClO ₄	810

T A B L E A U II

SOLUBILITÉ DE QUELQUES CHLORURES ET PERCHLORATES
DANS LE SULFOLANE A 40° C EXPRIMÉE EN MILLIMOLE PAR LITRE

Il est à noter que les perchlorates sont plus solubles que les chlorures correspondant sauf pour l'ion tétrapropylammonium. Alexander (18-19) a déterminé les produits de solubilité de différents sels d'argent à 30°C. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III et comparés à ceux de Benoit, Beauchamp Deneux (20) et de Della Monica, Lammana et Senotore (21).

Sel	PK _{sp} Alexander(18-19)	PK _{sp} Benoit (20)	PK _{sp} Bella Monica(21)
Ag B (C ₆ H ₅) ₄	9,5		
AgCl	16,9	18,5 I = 0 18,1 I = 0,1	
Ag I	18,7		18,5 I = 0,1
Ag N ₃	14,7		
Ag S CN	14,5		16,3 I = 0,1
Ag Br		18,9 I = 0	18,2 I = 0,1

* Il est à noter que la concordance est bonne sauf pour AgCl et AgSCN où la différence est de l'ordre de 10^{-1,5}

T A B L E A U III

PRODUITS DE SOLUBILITÉ (K_{sp}) DE QUELQUES SELS D'ARGENT
DANS LE SULFOLANE A 30° (18-19-20-21)

La constante diélectrique moyenne ($\epsilon=44$) suggère que la dissociation des sels est moyenne. Nous reportons dans le tableau IV des études conductimétriques sur différents sels à 30° (22 à 31).

Sel	K_A	Sel	K_A	Sel	K_A
LiCl	13860(22)	LiClO ₄	6,5 (22)	KPF ₆	4,6 (29)
LiBr	278(23)	NaClO ₄	7,4 (26)	LiNO ₃	91(31-32)
Li I	5,6(23)	Na S CN	46,3 (27)	P ₄ A _s Cl	0(31-2)
Na I	4,7(24)	K ClO ₄	8,5 (23)	(CH ₃)NPh ₃ I	0(31-2)
K I	6,5(25)	RbClO ₄	8,6(23);3,5(28)		

T A B L E A U I V

CONSTANTES D'ASSOCIATION DE SELS DANS LE SULFOLANE A 30°C

Le tableau V résume les études conductimétriques et polarographiques effectuées sur des composés organiques et minéraux (32-33). Les anions ne sont pas solvatés dans le sulfolane, ce qui est en accord avec la théorie de Parker (24) concernant la solvation des anions dans les solvants dipolaires aprotiques. Les études spectroscopiques effectuées par Buxton et Caruso (35) montrent que le sulfolane est peu solvatant ce qui explique que les cations minéraux sont faiblement solvatés, comme le montrent les résultats donnés au tableau V. Cette faible solvation serait due au grand volume moléculaire du sulfolane 158Å³ (32).

Le sulfolane est très utilisé comme solvant en électrochimie. Le domaine d'électroactivité est important et peut aller jusqu'à 6 volts suivant l'électrolyte et l'électrode utilisée. Ceci est résumé dans le tableau VI. (33).

Le domaine étant étendu, le dosage d'oxydants et de réducteurs faibles est possible. Ce domaine est réduit, lorsque la concentration en eau augmente par apparition de vagues d'oxydation et de réduction (33).

IONS	λ_0	h	$E_2(v)$
$(CH_3)_4N^+$	4,31 (32)		
$(C_2H_5)_4N^+$	3,95 (32)		
$(C_3H_7)_4N^+$	3,23 (32)		
$(C_4H_9)_4B^+$	2,80 (32)		
NH_4^+	4,97 (32)	0,9 (32)	- 2,40 (33)
Li^+	4,33 (32)	1,4 (32)	- 2,49 (33)
Na^+	3,61 (32)	2 (32)	- 2,38 (33)
K^+	4,04 (32)	1,5 (32)	- 2,46 (33)
Rb^+	4,16 (32)	1,4 (32)	- 1,53 (33)
Cs^+	4,97 (32)	1,3 (32)	
Ag^+			+ 0,20 (33)
Cl^-	9,30 (32)		
Br^-	8,92 (32)		
I^-	7,22 (32)		
ClO_4^-	6,685 (32)		
SCN^-	9,64 (32)		
PF_6^-	5,95 (32)		

T A B L E A U V

λ_0 : conductivité ionique limite en $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mole}^{-1}$

h : nombre de solvatation

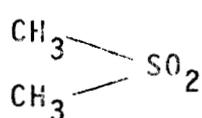
$E_{1/2}$: potentiel de demi vague pris à l'électrode à goutte de mercure par rapport au potentiel de demi vague du couple électrochimique Fc/Fc^+ .



Electrode	Electrolyte	concentration en mole/litre	étendue du domaine (en volts)
Pt	Li ClO ₄	0,1	6
	Na ClO ₄	0,1	6,35
	(C ₂ H ₅) ₄ NCIO ₄	0,1	5,4
	NH ₄ PF ₆	0,1	5,5
Hg	LiClO ₄	0,1	2,78
	NaClO ₄	0,1	2,73
	(C ₂ H ₅) ₄ NCIO ₄	0,1	3,68

T A B L E A U VI
DOMAINE D'ÉLECTROACTIVITÉ DU SULFOLANE POUR
DIFFÉRENTES ÉLECTRODES

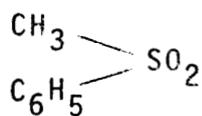
L'acidité du sulfolane a été mesurée dans le D.M.S.O et comparée à celle d'autres sulfones par Bordwell, Innes et Steiner (36). Les valeurs obtenues pour différents composés dont le sulfolane sont reportées ci dessous.



$$PK_A = 28,5$$



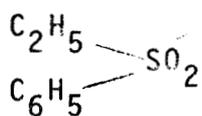
$$pK_A > 30$$



$$PK_A = 27$$

sulfolane

$$PK_A > 31$$



$$PK_A = 29$$



$$pK_A > 31$$

Les sulfones et en particulier le sulfolane sont donc des acides très faibles. Les propriétés basiques faibles du sulfolane ont été mises en évidence par des mesures cryoscopiques et

conductimétriques dans l'acide sulfurique ; Hall et Robinson (37) puis Gillespie et Robinson (38) donnent : $H_0 = -12,2$ et $pK_{H_2S_v^+} = -12,9$ ce qui permet de le classer parmi d'autres solvants polaires aprotiques suivant l'ordre de basicité croissante :

- . nitrométhane - 13
- . sulfolane - 12,9
- . nitrobenzène - 12,4
- . acétonitrile - 11,2

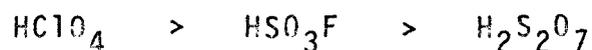
On devrait donc pouvoir atteindre dans le sulfolane des acidités très élevées. Benoit, Buisson, Choux (39) et Coetee, Bertozzi (40) ont déterminé les pKA des acides suivants: (tableau VII).

acide	pKA	référence
$HClO_4$	2,7	39
	3	40
HSO_3F	3,3	39
$H_2S_2O_7$	5	39
HCl	14,5	40
$HSbCl_6$	fort	39

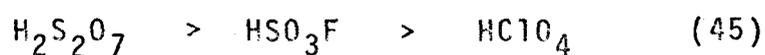
T A B L E A U VII

pK_A DE QUELQUES ACIDES DANS LE SULFOLANE

La force de ces acides varie dans l'ordre



c'est à dire dans un ordre différent de celui observé dans l'acide sulfurique où le classement est :



H_2SO_4 étant contrairement au sulfolane un solvant polaire protique et fortement associé.

Le domaine d'acidité très étendu du sulfolane (supérieur à 40 unités de pH) le rend intéressant pour le dosage d'acides et de bases très faibles. Coetzee et Bertozzi (41) utilisent l'acide perchlorique anhydre comme titrant des mélanges de bases et Norman et Harlow (1) emploient l'hydroxyde de tétrabutylammonium pour doser les mélanges d'acides.

Sa faible tendance à former des liaisons hydrogènes (1) permet l'étude des complexes du type AHA^- et BH^+B ; ainsi Adler et Coll (42) ont montré que certains acides tels que HCl et H_2SO_4 sont associés.

En résumé, le sulfolane est un excellent solvant pour les études acides bases et électrochimiques. Son grand domaine d'acidité doit permettre le dosage d'acides et de bases faibles ainsi que la différenciation d'acides et de bases fortes, tandis que son domaine d'électroactivité important rend possible le titrage d'oxydants et de réducteurs faibles. Nous remarquerons enfin son pouvoir solvatant peu important.

Le sulfolane possède pourtant un inconvénient majeur : son point de fusion voisin de $30^\circ C$, ce qui rend les manipulations plus délicates.

Nous retiendrons cependant que l'addition d'un électrolyte abaisse suffisamment la température de fusion pour rendre la solution liquide à température ambiante. Norman (1) ajoute 5% de méthyl-3 - sulfolane (le composé ajouté ne changeant pas les propriétés du sulfolane) ce qui abaisse le point de fusion vers $13^\circ C$.

II - DOMAINE D'ELECTROACTIVITE DU SULFOLANE

Nous avons tracé le domaine d'électroactivité du sulfolane sur électrode de platine (fig. I.1) et sur électrode d'argent (fig. I.2), en prenant comme électrolyte support le perchlorate de tétraéthylammonium. Les résultats sont rassemblés dans le

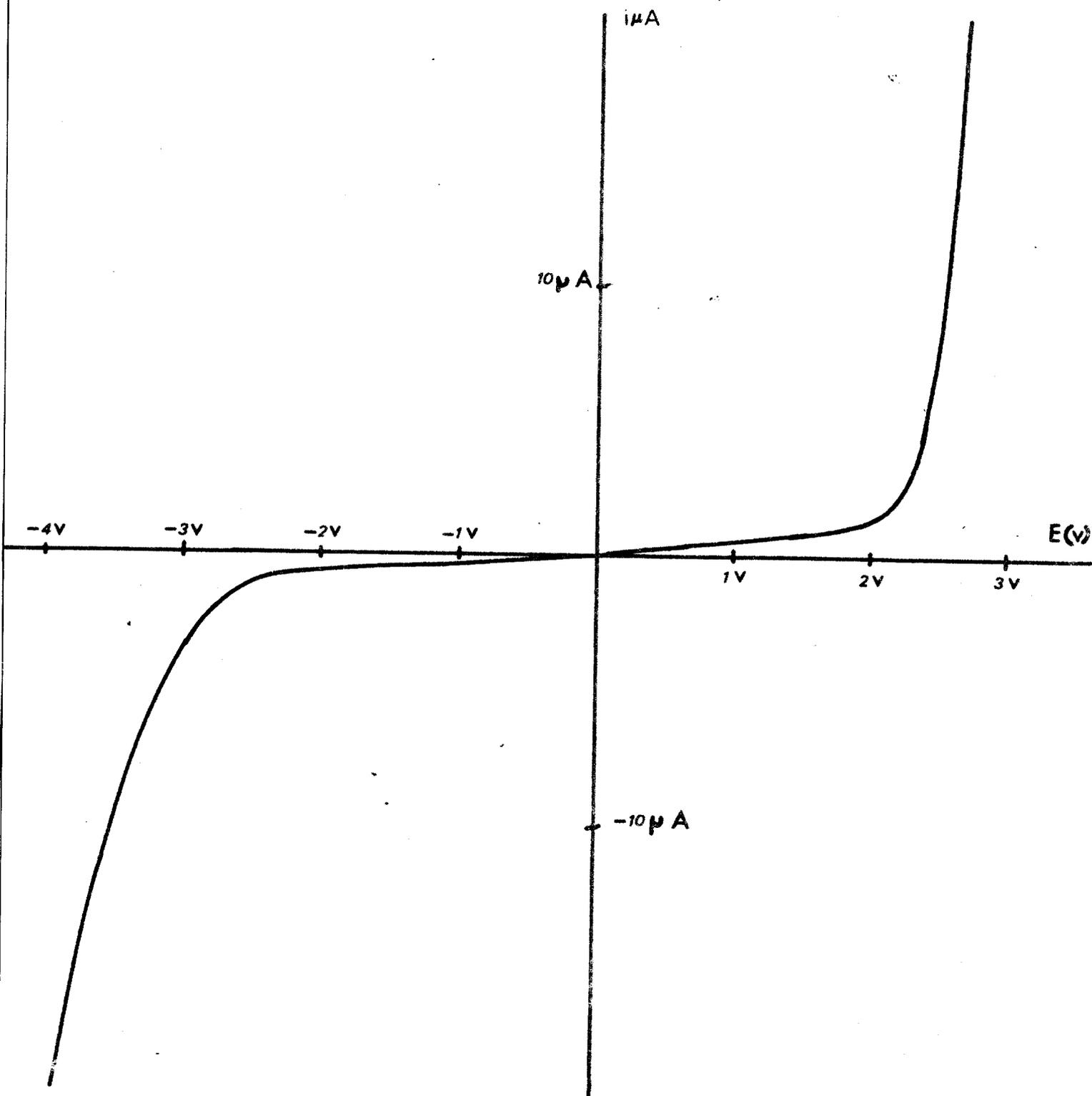


FIGURE I - 1 -

DOMAINE D'ÉLECTROACTIVITÉ DU SULFOLANE

Electrode indicatrice : Pt poli

Electrode référence : $Ag/AgClO_4$ 0,1 M



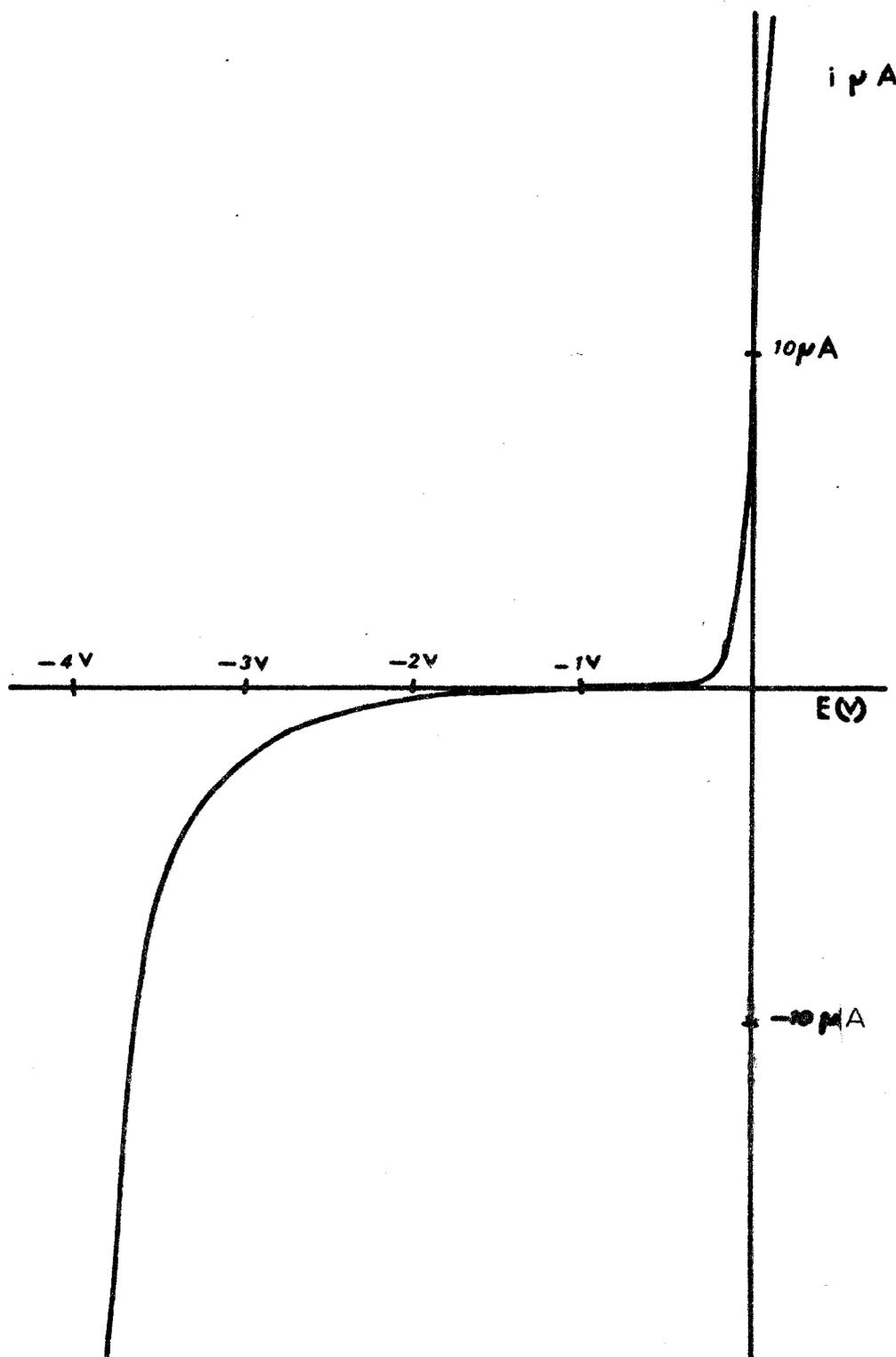


FIGURE I -2 - DOMAINE D'ÉLECTROACTIVITÉ DU SULFOLANE

Electrode indicatrice : argent

Electrode référence : $Ag/AgClO_4$ 0,1 M



tableau VIII.

Electrode	potentiel d'oxydation pour un courant de			potentiel de réduction pour un courant de			etendue du domaine pour un courant de		
	2µA	10µA	20µA	2µA	10µA	20µA	2µA	10µA	20µA
platine (surface 0,5 mm ²)	+2,20	+2,50	+2,70	-2,75	-3,45	-3,85	4,95	5,95	6,55
argent (surface 0,5 mm ²)	-0,05	0	+0,05	-2,80	-3,70	-3,80	2,85	3,70	3,85

T A B L E A U VIII

DOMAINE D'ÉLECTROACTIVITÉ DU SULFOLANE A 30°C

Le domaine d'électroactivité est donc très étendu et peut atteindre 6,55 volts sur platine, valeur supérieure à celle trouvée par Desbarres (33) . Cette augmentation peut s'expliquer par une meilleure élimination de l'eau lors de la purification du solvant (voir annexe expérimentale). S'il semble évident que l'oxydation du solvant est la réaction limitant le domaine, nous ne connaissons pas pour l'instant les espèces formées.

Sur argent, le domaine n'est plus que de 4 volts, la limitation en oxydation serait alors due à la réaction :



c'est à dire à l'oxydation du métal de l'électrode. Elle a lieu pour des potentiels voisins de zéro volt, si on utilise une électrode de référence Ag/AgClO₄ (0,1 M).

La réduction a lieu avec les électrodes d'argent ou de platine pour des valeurs de potentiel identiques. On observe un jaunissement de la solution et un dégagement que nous n'avons pu caractériser.

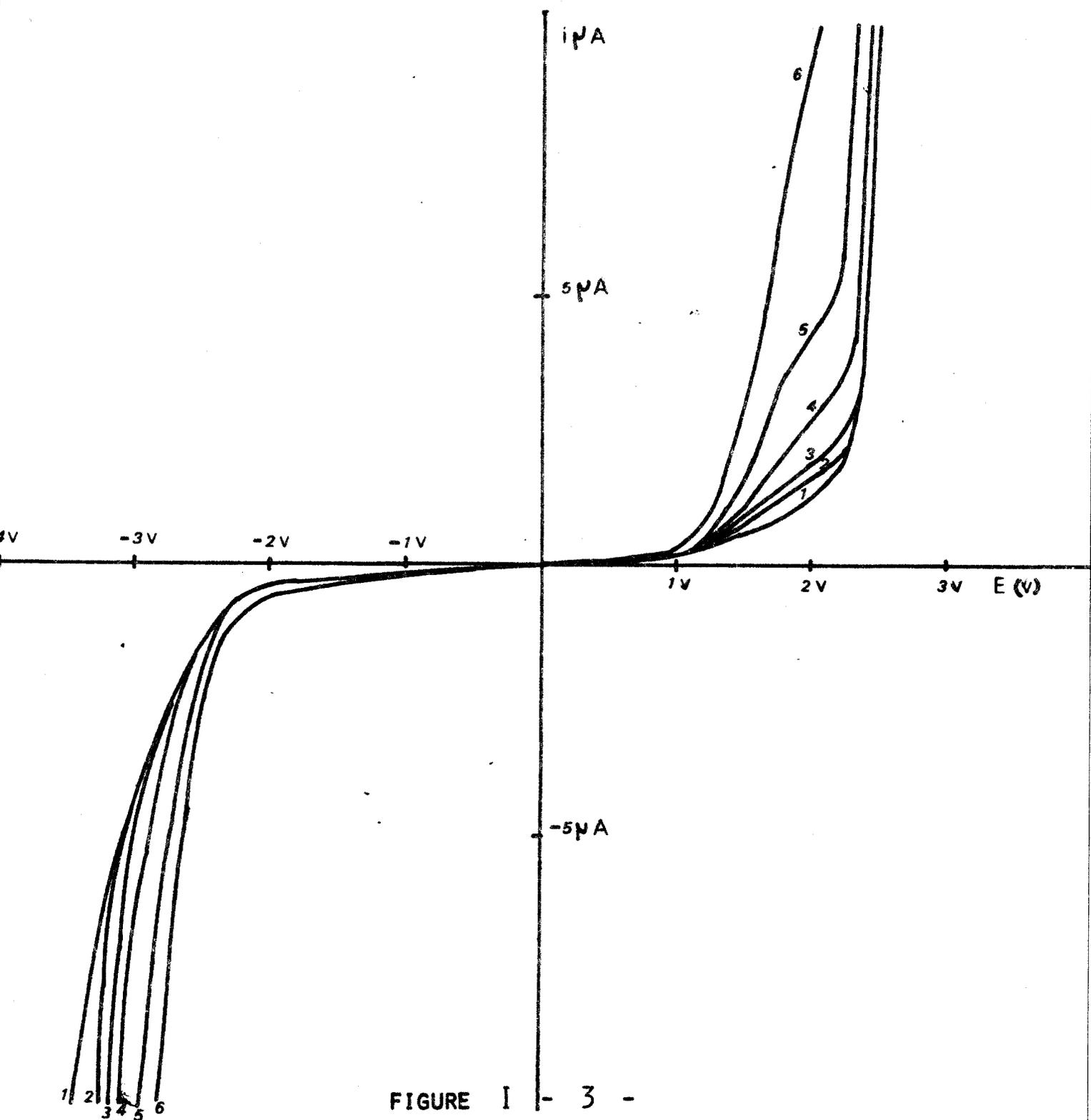


FIGURE I - 3 -

INFLUENCE DE L'EAU SUR LE DOMAINE D'ÉLECTROACTIVITÉ

1. solvant purifié
2. $|\text{H}_2\text{O}| = 1,85 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
3. $|\text{H}_2\text{O}| = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

4. $|\text{H}_2\text{O}| = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
5. $|\text{H}_2\text{O}| = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$
6. $|\text{H}_2\text{O}| = 3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$



En présence d'eau, le domaine est réduit sur électrode de platine par apparition de vagues d'oxydation et de réduction (fig. I.3). En oxydation, la vague est peu distincte du mur du solvant. La hauteur est difficilement mesurable et ne peut s'obtenir que par déduction d'un courant résiduel important, cependant elle est proportionnelle à la concentration introduite, le coefficient de proportionnalité courant-concentration étant faible. En réduction, il n'y a pas de vagues bien distinctes, on constate uniquement un déplacement du mur vers des potentiels plus positifs d'environ 600 mv. Le domaine d'électroactivité de 4,6 volts observé par Headridge et Coll (43) est certainement dû à la présence d'eau dans leur sulfolane.

III - ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU COUPLE FERROCENE FERRICINIUM

Strehlow (44) a suggéré que le potentiel du système ferrocène-ferricinium pouvait être considéré comme indépendant du solvant, aussi dans de nombreuses études les potentiels sont pris par rapport au potentiel de demi vague de ce couple. Cependant, il faut que ce système soit réversible, une étude électrochimique devrait donc être effectuée.

Les courbes voltammétriques ont été tracées à l'électrode de platine pour des solutions de ferrocène seul (fig. I.4) et pour des solutions contenant du ferrocène et du ferricinium (fig. I.5). L'ion ferricinium a été préparé par électrolyse à l'électrode de platine de solution de ferrocène.

Le couple électrochimique étant :



l'équation de la courbe doit être :

$$E = E^{\circ}_{\text{Fc}/\text{Fc}^+} + \frac{RT}{F} \log \frac{k_{\text{Fc}}}{k_{\text{Fc}^+}} + \frac{RT}{F} \frac{i - i_{\text{Fc}^+}}{i_{\text{Fc}} - i}$$

Nous noterons que lorsque le ferrocène est le seul en solution
 $i_{Fc^+} = 0$

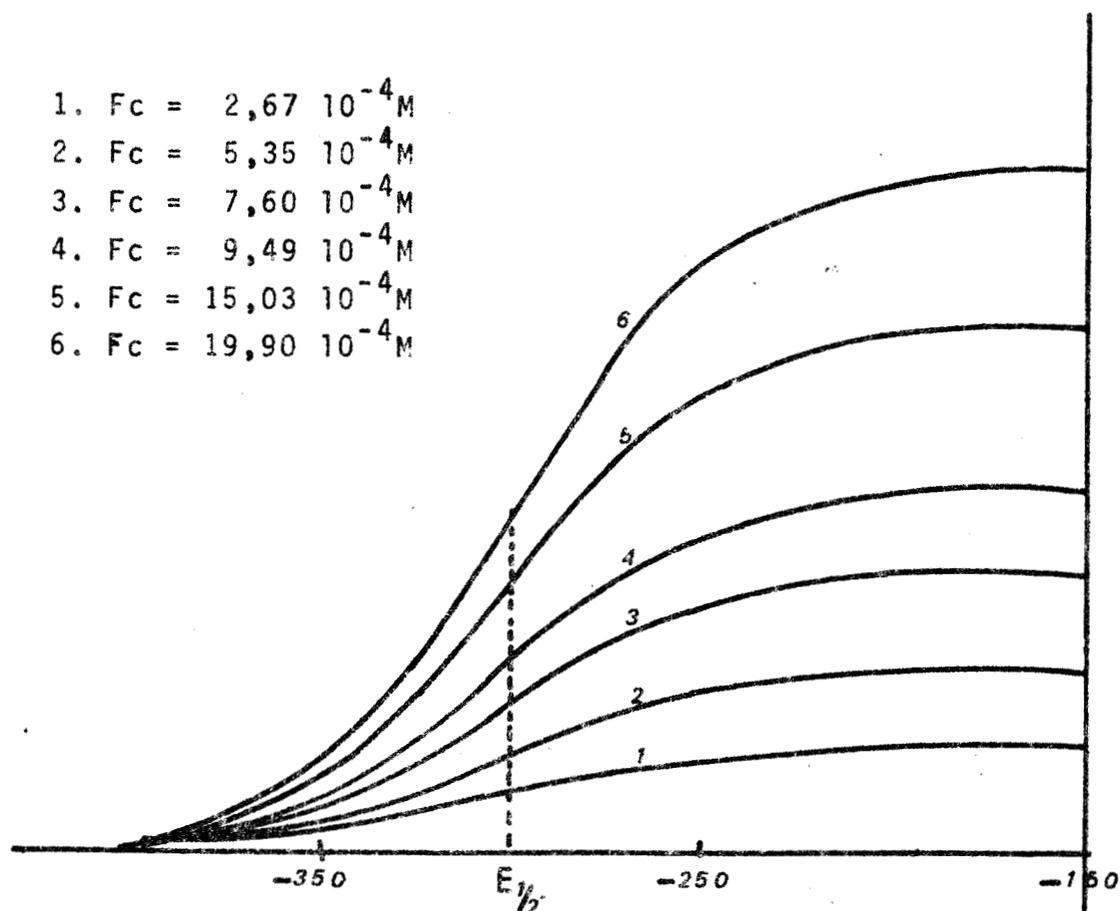


FIGURE I - 4

EVOLUTION DE LA VAGUE D'OXYDATION DES SOLUTIONS DE
FERROCÈNE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION

Le potentiel de demi vague

$$E_{1/2} = E^{\circ}_{Fc/Fc^+} + \frac{RT}{F} \log \frac{kFc}{kFc^+}$$

doit être indépendant de la concentration en ferrocène ou en ferrocinium. C'est bien ce que nous vérifions sur les courbes des figures I-4 et I-5. Nous remarquerons aussi que la hauteur des paliers est proportionnelle à la concentration des différentes espèces en solution.

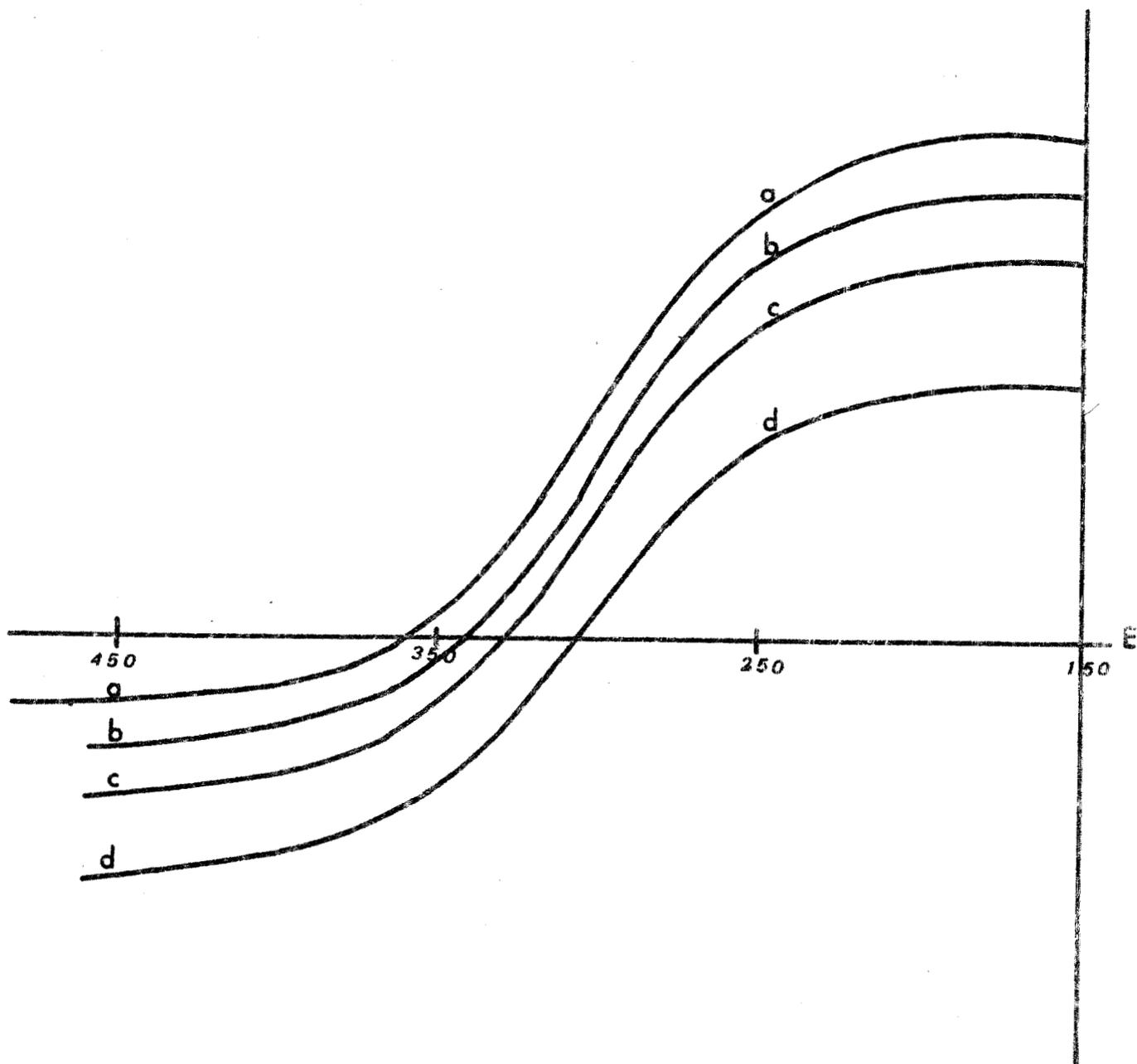


FIGURE I - 5

COURBES VOLTAMPEROMETRIQUES DES MELANGES FERROCÉNE FERRICINIUM

a. $Fc^+ = 3,24 \cdot 10^{-4} M$

$Fc = 16,66 \cdot 10^{-4} M$

b. $Fc^+ = 6,48 \cdot 10^{-4} M$

$Fc = 13,42 \cdot 10^{-4} M$

c. $Fc^+ = 9,72 \cdot 10^{-4} M$

$Fc = 10,28 \cdot 10^{-4} M$

d. $Fc^+ = 12,95 \cdot 10^{-4} M$

$Fc = 6,95 \cdot 10^{-4} M$



Pour vérifier la réversibilité du système, nous calculons la transformée logarithmique des courbes $i = f(E)$, c'est à dire la fonction

$$E = f \left(\log \frac{i - i_{Fc^+}}{i_{Fc} - i} \right).$$

La représentation graphique est une droite de pente égale à 60,5 mv lorsque le ferrocène est seul en solution et 65 mv pour les mélanges ferrocène ferricinium. (fig. I.6).

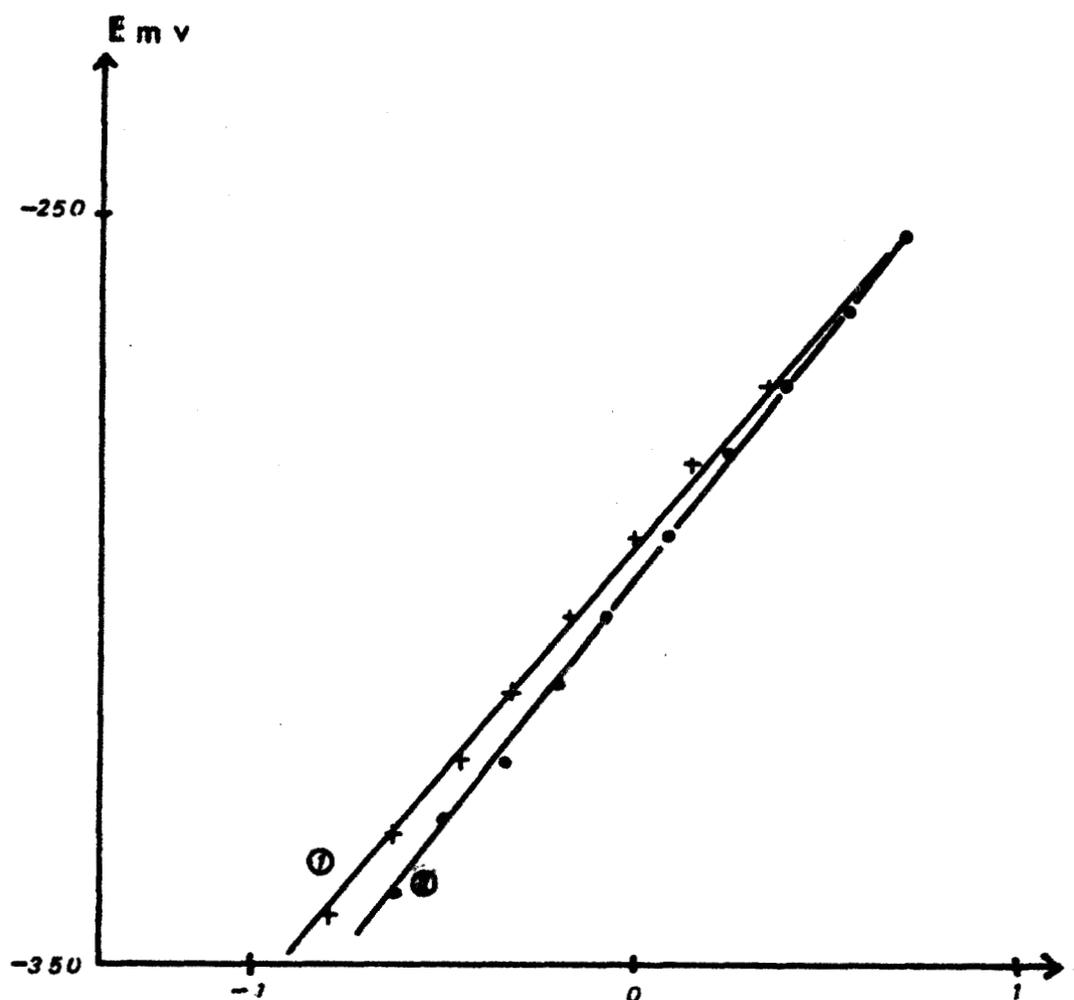
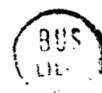


FIGURE I - 6

ÉTUDE MATHÉMATIQUE DES COURBES $I=f(E)$ POUR LE COUPLE Fc/Fc^+

- (1) Ferrocène seul
- (2) Mélanges ferrocène ferricinium



Les potentiels de demi vague sont respectivement - 288 mv et - 293 mv et sont indépendants de la concentration comme nous l'a-

vons déjà remarqué.

Nous prendrons donc comme valeur du potentiel de demi vague

$$E_{1/2} \text{ Fc/Fc}^+ = - 290 \pm 5 \text{ mv}$$

En supposant que k_{Fc} est voisin de k_{Fc^+} , nous aurons :

$E_{1/2} = E^{\circ}_{\text{Fc/Fc}^+}$ soit $E^{\circ}_{\text{Fc/Fc}^+} = - 290 \pm 5 \text{ mv}$ par rapport à notre électrode de référence.

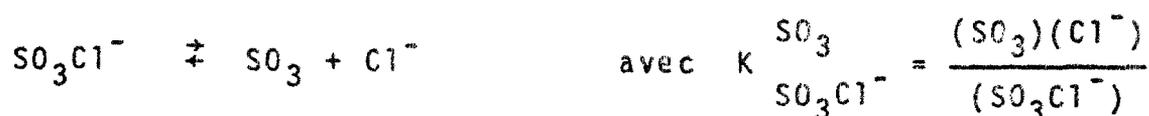
Dans ce paragraphe, nous avons montré que le couple électrochimique Fc/Fc^+ est réversible. Nous pourrions donc utiliser le potentiel de demi vague de ce système comme zéro de notre échelle de potentiel.

Pour cela, nous tracerons après chaque manipulation, les courbes $i = f(E)$ relatives au ferrocène en solution dans le sulfone.

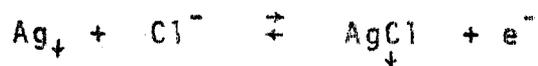
CHAPITRE II

Détermination du pouvoir sulfonant de SO_3Cl^-

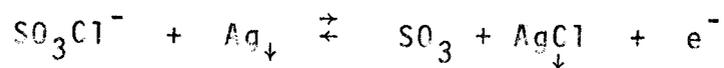
La détermination du pouvoir sulfonant de l'ion SO_3Cl^- revient au calcul de la constante de dissociation selon :



Pour évaluer K , il fallait mesurer soit la concentration en SO_3 soit celle en Cl^- . Il nous a semblé plus facile de déterminer la concentration en ions Cl^- , en utilisant le couple électrochimique :



Le chlorure d'argent étant insoluble dans le sulfolane. Si l'électrode d'argent est bien indicatrice de l'ion Cl^- dans le solvant (20), il fallait montrer qu'elle l'était encore pour le complexe SO_3Cl^- , c'est à dire étudier le système oxydo réducteur :



Le potentiel normal $E^\circ_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}$ de ce système dépend de P_{AgCl} produit de solubilité du chlorure d'argent et de $K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\text{SO}_3}$ constante de dissociation de l'ion chlorosulfate selon l'équation :

$$E^\circ_{\text{SO}_3\text{Cl}^-} = E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} + \frac{RT}{F} \log \frac{P_{\text{AgCl}}}{K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\text{SO}_3}} \quad \text{où } E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} \text{ est le}$$

potentiel normal du système $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e^-$.

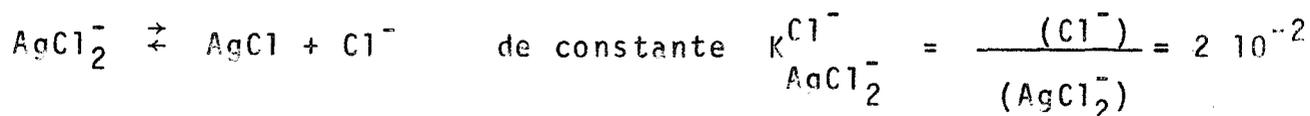
Benoit et Coll (20) ont donné :

$$\begin{aligned} - \log P_{\text{AgCl}} &= 18,38 && \text{pour } I = 0 \\ - \log P_{\text{AgCl}} &= 18,5 && \text{pour } I = 0,1 \\ - E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} &= + 380 \pm 20 \text{ mv} \end{aligned}$$

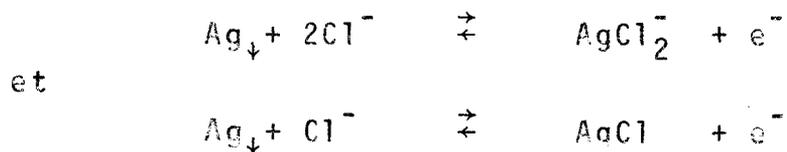
Nous avons préféré recalculer ces constantes, la méthode de purification de notre solvant étant différente de celle adoptée par Benoit.

I - ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ION CHLORURE DANS LE SULFOLANE

Benoit (20) signale l'existence du complexe AgCl_2^- dissocié selon :



Il y aura donc deux couples électrochimiques



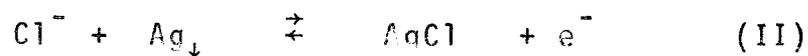
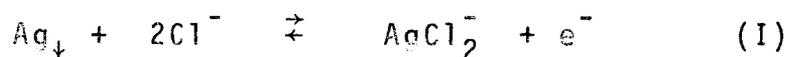
selon la quantité de chlorure en solution.

L'étude a d'abord été effectuée par voltammétrie puis par potentiométrie.

1) Courbes intensité potentiel

Les courbes voltampérométriques (fig. II.1) obtenues pour des solutions de chlorure de tétraéthylammonium à l'électrode d'argent, montrent deux paliers de diffusion bien distincts de hauteur égale et proportionnelle à la concentration en ion chlorure présent en solution. Lors de l'oxydation, il y a dépôt d'un solide sur l'électrode puisque la courbe de réduction montre un pic caractéristique de la redissolution d'un précipité déposé sur l'électrode.

Nous pouvons attribuer ces deux paliers aux réactions suivantes à l'électrode



En retour, il y a réduction du chlorure d'argent déposé sur l'électrode selon



Les équations des courbes pour les différents systèmes sont :

. Pour la première vague :

IND Ag
REF Ag/AgClO₄

- 2: [Cl⁻] = 5,5 10⁻⁶ M
- 3: [Cl⁻] = 1,47 10⁻⁴ M
- 4: [Cl⁻] = 2,54 10⁻⁴ M
- 5: [Cl⁻] = 3,47 10⁻⁴ M
- 6: [Cl⁻] = 4,58 10⁻⁴ M
- 7: [Cl⁻] = 5,60 10⁻⁴ M
- 8: [Cl⁻] = 6,65 10⁻⁴ M

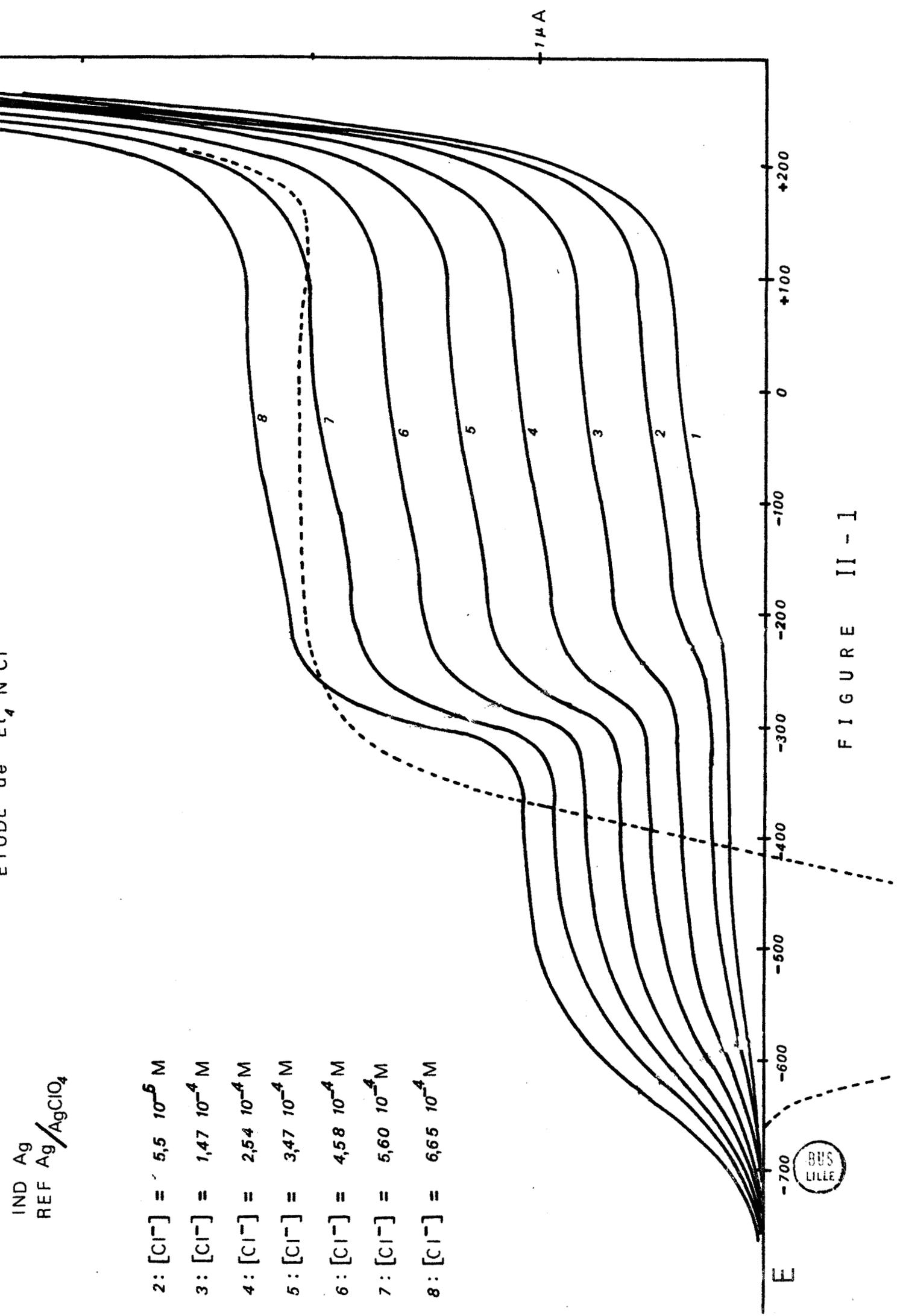


FIGURE II - 1

$$E_I = E_I^\circ + \frac{RT}{F} \log \frac{k_{Cl^-}}{k_{AgCl_2^-}} + \frac{RT}{F} \log \frac{i - i_{AgCl_2^-}}{(i_{Cl^-} - i)^2}$$

avec $i_{AgCl_2^-} = 0$ puisque Cl^- est seul en solution.

et pour la seconde :

$$E_{II} = E_{II}^\circ + \frac{RT}{F} \log k_{Cl^-} + \frac{RT}{F} \log \frac{1}{i_{Cl^-} - i}$$

En supposant que k_{Cl^-} est peu différent de $k_{AgCl_2^-}$ nous pouvons calculer les potentiels de demi vague ($E_{1/2}$) donnés respectivement par les relations

$$(E_{1/2})_I = E_I^\circ - \frac{RT}{F} \log (Cl^-)$$

$$(E_{1/2})_{II} = E_{II}^\circ - \frac{RT}{F} \log (Cl^-)$$

Dans les deux cas, les potentiels de demi vague dépendent de la concentration en chlorure ce que nous pouvons vérifier en traçant pour les deux vagues $E_{1/2}$ en fonction de $\log (Cl^-)$. Nous obtenons des droites de pente voisines de 60 mv valeur proche de la valeur théorique 60,1 mv à 30°C (fig. II.2).

En supposant que le chlorure de tétraéthylammonium est totalement dissocié dans le sulfolane, nous pouvons étudier les transformées logarithmiques correspondant aux deux paliers. La figure II-3 montre que nous obtenons des droites de pente proche de la valeur théorique ce qui montre que dans chaque cas, il y a un électron mis en jeu ce qui est en accord avec les réactions I et II écrites précédemment.

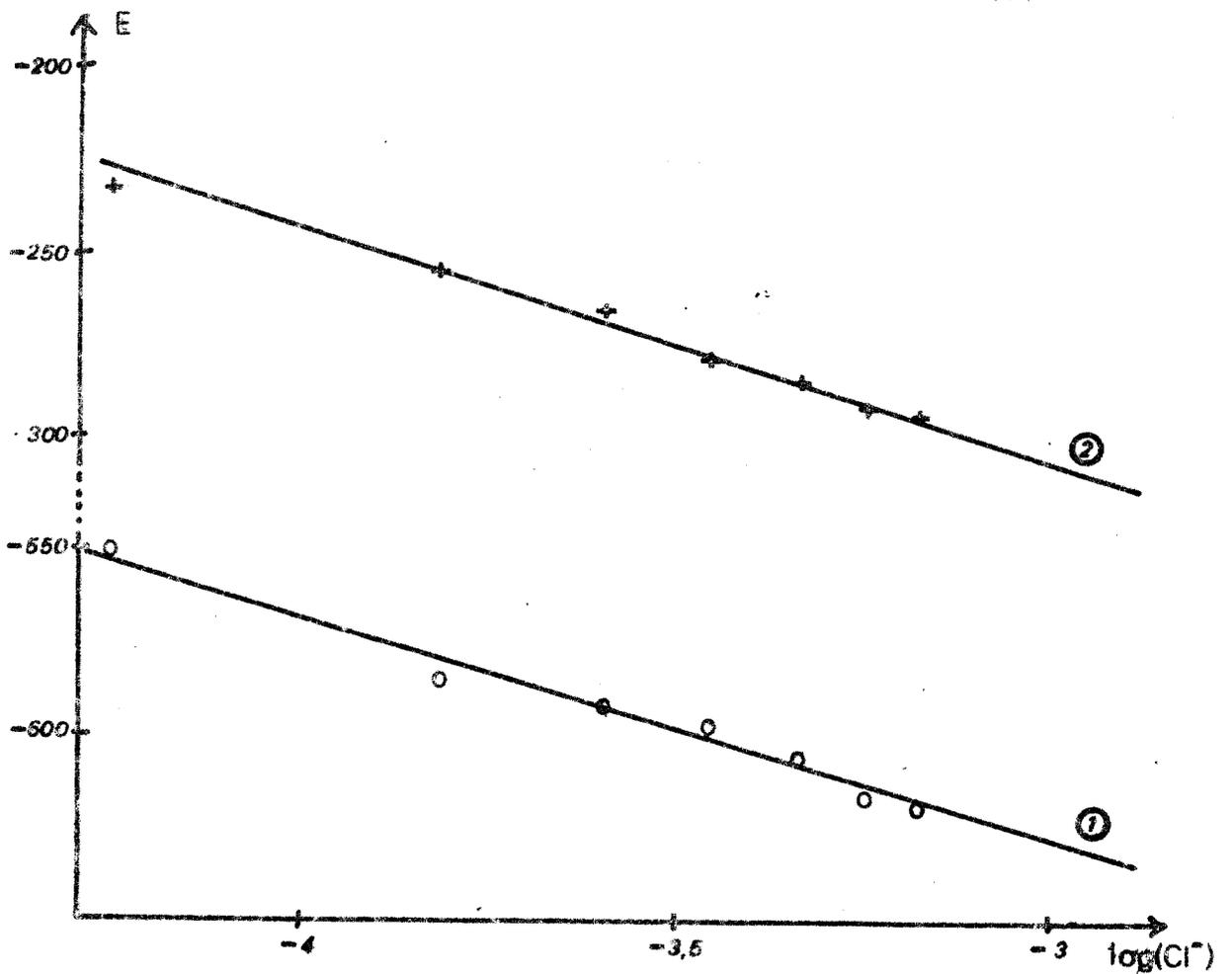


FIGURE II - 2

VARIATION DU POTENTIEL DE DEMI VAGUE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN CHLORURE POUR LA COURBE DE LA FIGURE II-1

- (1) première vague
- (2) seconde vague



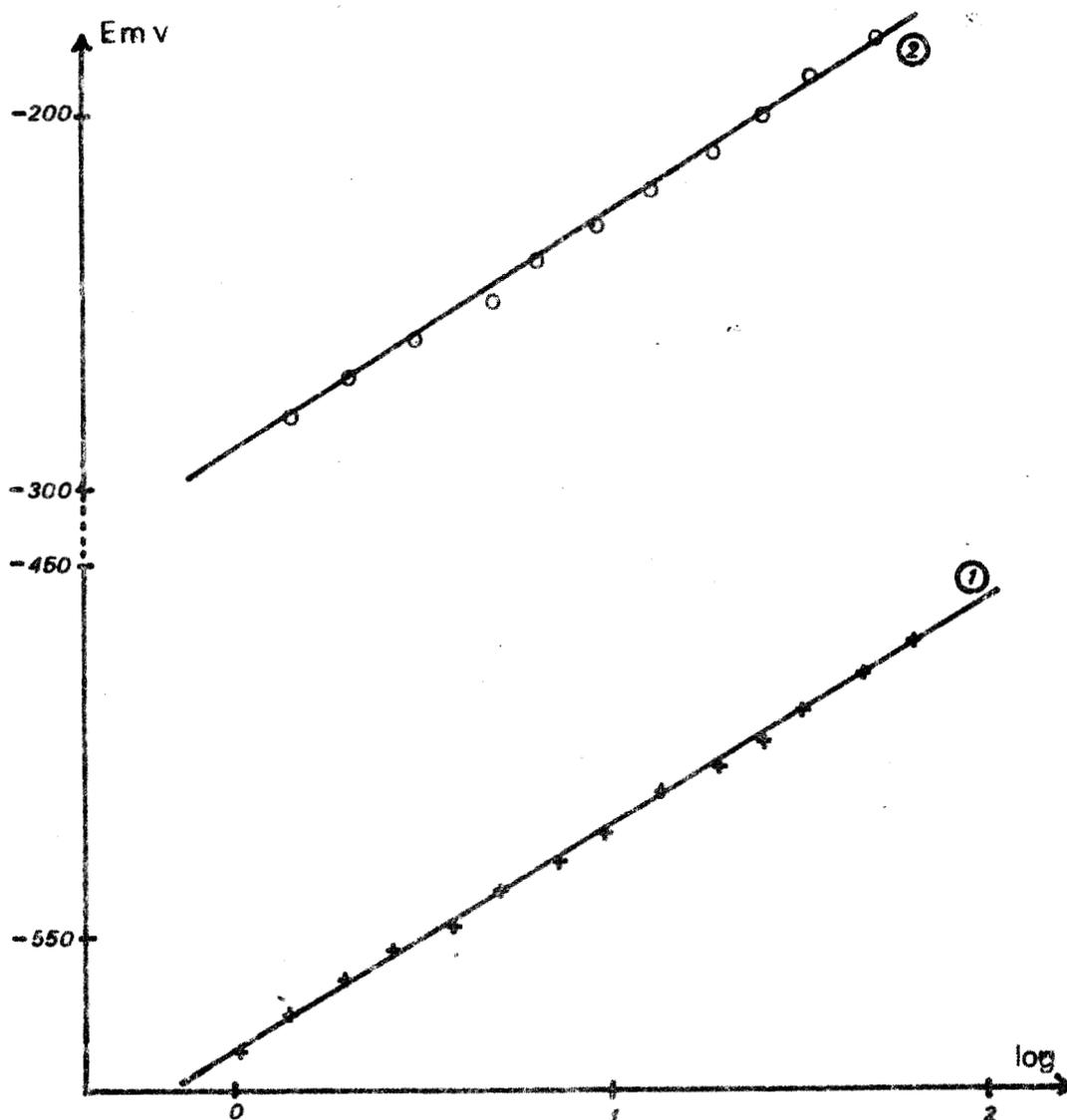


FIGURE II - 3

TRANSFORMÉES LOGARITHMIQUES DES COURBES DE LA FIG. II-1

$$(1) \quad E = f\left(\log \frac{i}{(i_{Cl^-} - i)^2}\right) \quad \text{1ère vague}$$

$$(2) \quad E = f\left(\log \frac{1}{i_{Cl^-} - i}\right) \quad \text{2ème vague}$$

2) Etude par potentiométrie à intensité nulle

La courbe potentiométrique (fig.II.4) a été obtenue en ajoutant une solution de perchlorate d'argent à une solution de chlorure de tétraéthylammonium l'indicatrice étant une électrode d'argent. Comme le laissait prévoir la voltampérométrie, cette courbe

présente deux sauts de potentiel avec un rapport $(Ag^+)/ (Cl^-) = 0,5$ pour le premier et $(Ag^+)/ (Cl^-) = 1$ pour le second. La précipitation de chlorure d'argent ne commence qu'après le premier saut de potentiel.

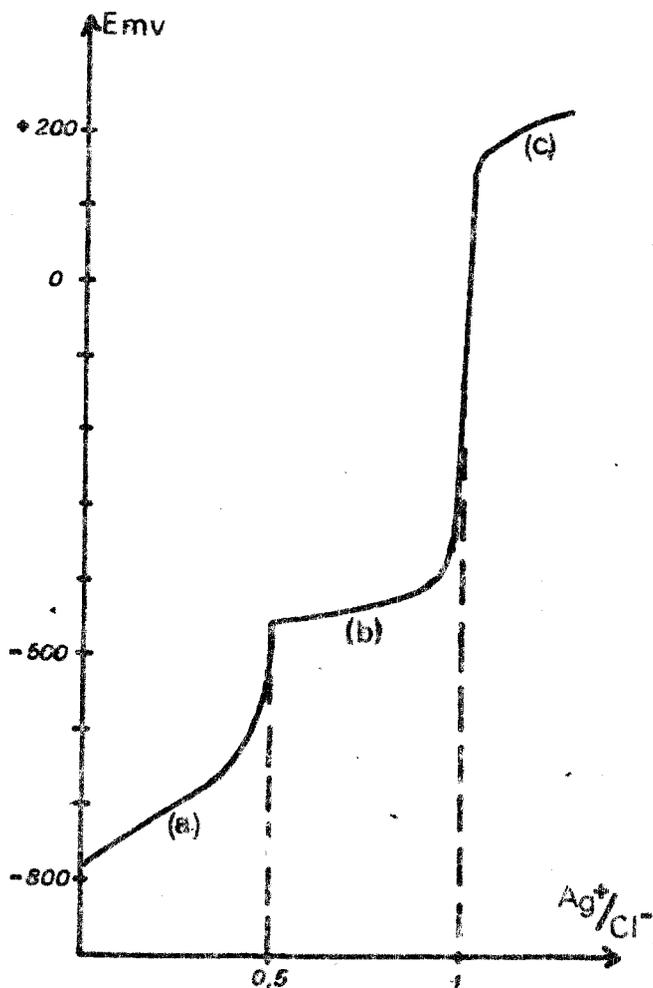


FIGURE II-4

COURBE POTENTIOMÉTRIQUE DE TITRAGE D'UNE SOLUTION DE $Et_4 NCl$ PAR UNE SOLUTION DE $AgClO_4$

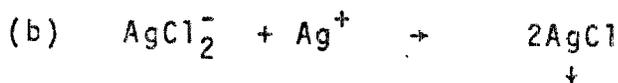
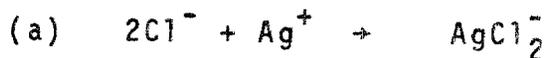
Nous pouvons décomposer cette courbe en trois parties, les espèces en solution sont :

(a) $AgCl_2^-$ et Cl^- en excès

(b) $AgCl_2^-$ et $AgCl$ précipité

(c) $AgCl$ précipité et Ag^+ en excès

Les réactions effectuées sont



En appliquant la loi de Nernst à ces trois portions de courbe nous obtenons :

$$(a) : \quad E_I = E_I^0 + \frac{RT}{F} \log \frac{(AgCl_2^-)}{(Cl^-)^2}$$

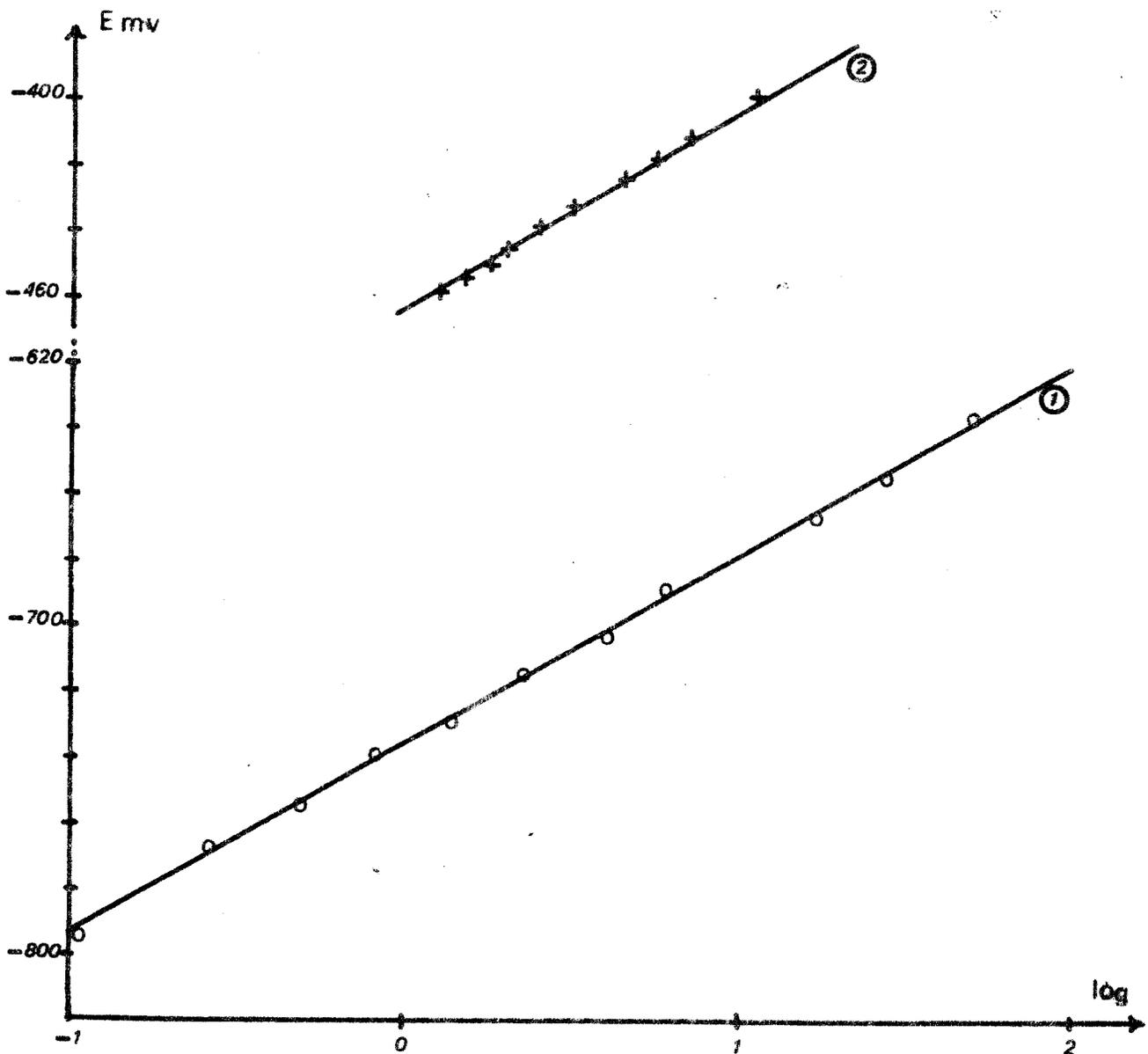


FIGURE II-5

TRANSFORMÉES LOGARITHMIQUES DE LA COURBE DE LA FIGURE II-4

(1) $E = f\left(\log \frac{x}{(1-x)^2}\right)$ partie a

(2) $E = f\left(\log \frac{1}{1-x}\right)$ partie b



$$(b) : E_{II} = E_{II}^{\circ} + \frac{RT}{F} \log \frac{1}{(AgCl_2^-)}$$

$$(c) : E_{III} = E_{III}^{\circ} + \frac{RT}{F} \log (Ag^+)$$

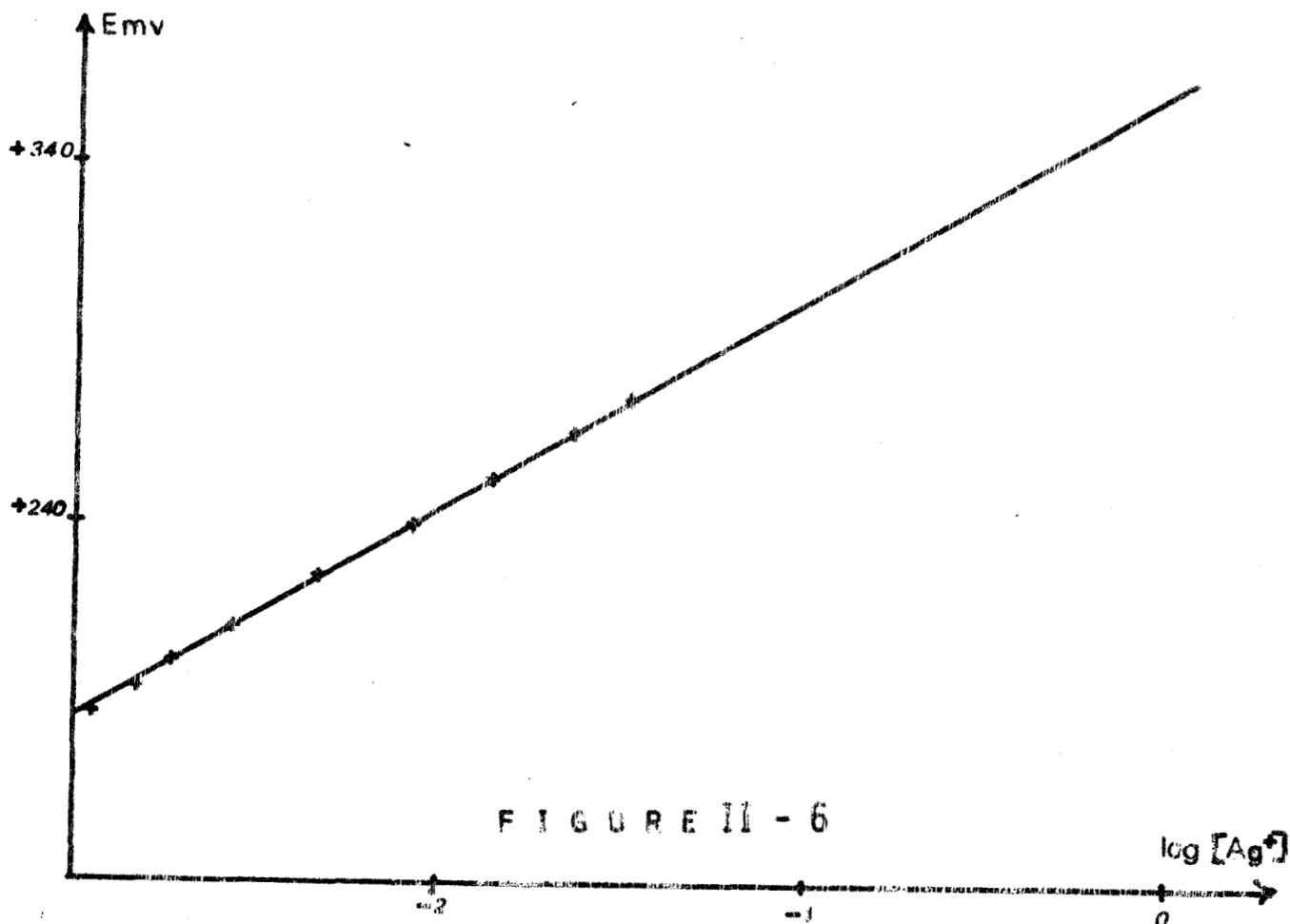
Le calcul des transformées logarithmiques de chaque partie de courbe, c'est à dire :

$$(a) : E = f\left(\log \frac{x/2}{(1-x)^2}\right) \quad x : \text{fraction de } Cl^- \text{ consommée (figure II.5 - courbe 1)}$$

$$(b) : E = f\left(\log \frac{1}{1-x}\right) \quad x : \text{fraction de } AgCl_2^- \text{ consommée (figure II.5 - courbe 2)}$$

$$(c) : E = f(\log x) \quad x : \text{fraction de } Ag^+ \text{ en excès (figure II - 6)}$$

permet de confirmer les hypothèses faites sur l'existence des différents systèmes.



ETUDE MATHÉMATIQUE DE LA PARTIE C DE LA COURBE II-4 $E=f(\log(Ag^+))$.

En effet, les représentations graphiques de toutes ces fonctions sont des droites de pente respectives 59,5 et 58 mv par unité de logarithme.

Les ordonnées à l'origine dépendent de la concentration initiale C_0 en chlorure suivant :

$$(E_I)_0 = E_I^\circ - \frac{RT}{F} \log 2 C_0 \quad \text{et} \quad (E_{II})_0 = E_{II}^\circ + \frac{RT}{F} \log \frac{2}{C_0}$$

Pour calculer les potentiels normaux E_I° , E_{II}° , E_{III}° , il faut tenir compte du coefficient d'activité f_{\pm} déterminé à partir de la formule de Debye Hückel appliquée au sulfolane. Nous supposons que pour les molécules neutres l'activité est égale à la concentration. Le coefficient d'activité f_{\pm} est donné par la relation (46) :

$$\log f_{\pm} = - \frac{e^2}{40 kT} \times \frac{1}{1 + a_1} + \frac{1}{1 + a_2}$$

Les deux symboles a_1 pour le cation et a_2 pour l'anion ne peuvent être déterminés par des mesures thermodynamiques. On définit donc une valeur moyenne a (appelée distance minimum d'approche) telle que :

$$\frac{2}{1 + xa} = \frac{1}{1 + xa_1} + \frac{1}{1 + xa_2} \quad \text{c'est à dire que}$$

$$a_1 = a_2 = a$$

alors

$$\log f_{\pm} = \frac{- 2 e^2 x}{40 kT (1 + xa)}$$

Le symbole $\frac{1}{x}$ représente l'épaisseur de l'atmosphère ionique créée par l'électrolyte mis en solution. la valeur de x est donnée par :

$$x^2 = \frac{4\pi N e^2}{1000 D kT} \sum_i C_i z_i^2$$

avec :

$N = 6,0238 \cdot 10^{23}$: nombre d'Avogadro

$\sum_i C_i z_i^2$: double de la force ionique définie par Lewis et représentée par I .

$e = 4,80223 \cdot 10^{-10}$ ues : valeur absolue de la charge de l'électron.

$k = \frac{R}{N} = 1,380257 \cdot 10^{-16}$ erg. deg⁻¹ mole⁻¹ : constante de Boltzman.

$D = 43,3$: constante diélectrique du sulfolane pur.

$T = 273,15 + t^\circ \text{C} = 303,16$ à 30°C : température absolue

c_i = concentration molaire en ion gramme par litre de solution

z_i : valence de l'ion i

En remplaçant les constantes par leur valeur, on obtient :

$$\frac{1}{X} = 1,988 \cdot 10^{-10} (DT)^{1/2} \cdot \frac{1}{\sqrt{I}} \text{ cm soit pour le sulfolane}$$

$$\frac{1}{X} = \frac{2,26 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{I}} \text{ cm} = \frac{2,26}{\sqrt{I}} \text{ \AA} \quad \text{c'est à dire } X = \frac{\sqrt{I}}{2,26} \text{ \AA}^{-1}$$

En calculant l'expression de f_{\pm} et en utilisant les logarithmes décimaux on arrive à :

$$-\log f_{\pm} = \frac{1,225 \sqrt{I}}{1+0,440 a \sqrt{I}} \quad a \text{ est alors exprimé en \AA .}$$

Cette formule de Debye et Hückel sera utilisée dans toute la suite du travail pour le calcul de toutes les constantes en prenant arbitrairement $a = 4\text{\AA}$ (valeur donnée par CUETZEE (40)).

En tenant compte de la concentration initiale en chlorure

$C_0 = 8,07 \cdot 10^{-3}$ et de la force ionique $I = 0,1$ (c'est à dire $-\log f_{\pm} = 0,247$) nous obtenons :

$$E_I^{\circ} = - 842 \text{ mV} , E_{II}^{\circ} = - 624 \text{ mV} \text{ et } E_{III}^{\circ} = E_{Ag/Ag^+}^{\circ} = +373 \text{ mV}$$

en appelant

$$P_{AgCl} = (Ag^+)(Cl^-) \text{ et } K_{AgCl_2}^{Cl^-} = \frac{(Cl^-)}{(AgCl_2^-)}$$

nous obtenons :

$$E_{III}^{\circ} = E_I^{\circ} + 60 \log \frac{1}{K_{AgCl_2}^{Cl^-} P_{AgCl}} = E_{II}^{\circ} + 60 \log \frac{K_{AgCl_2}^{Cl^-}}{P_{AgCl}}$$

Nous en tirons donc :

$$K_{AgCl_2}^{Cl^-} = 10^{-1,8}$$

à force ionique 0,1 et à 30°C

$$P_{AgCl} = 10^{-18,4}$$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles trouvées par Benoit et Coll (20) (tableau II - 1).

	Benoit (20)	Ce travail
$K_{AgCl_2}^{Cl^-}$	$10^{-1,8}$	$10^{-1,8}$
P_{AgCl}	$10^{-18,5}$	$10^{-18,4}$
$B = K_{AgCl_2}^{Cl^-} \cdot P_{AgCl}$	$10^{-20,3}$	$10^{-20,2}$
E°_{Ag/Ag^+}	+ 380 mV	+ 373 mV

T A B L E A U II - 1

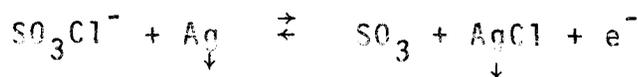
COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS AVEC CEUX DE BENOIT (20)

II - COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ION SO_3Cl^- DANS LE SULFOLANE

Il a été montré dans le nitrométhane (47) que l'ion chlorosulfate donnait avec Ag^+ du chlorure d'argent, la constante de dissociation de SO_3Cl^- étant plus grande que le produit de solubilité de AgCl . La réaction de l'ion Ag^+ sur le chlorosulfate dans le nitrométhane est donc :



Le couple électrochimique :



est rapide à l'électrode d'argent.

Dans le cas où la constante de dissociation de SO_3Cl^- est plus grande que le produit de solubilité du chlorure d'argent, nous devrions avoir les mêmes résultats dans le sulfolane.

1) Courbes intensité potentiel

En vue d'étudier la réversibilité du système, nous avons tracé les courbes voltampérométriques à l'électrode d'argent de solutions de chlorosulfate de tétraéthylammonium en présence de perchlorate de tétraéthylammonium comme électrolyte indifférent (fig. II. 7). Les vagues d'oxydation obtenues sont reproductibles et bien définies si la teneur en eau du solvant est très faible, mais la proximité du mur d'oxydation du solvant rend difficile l'évaluation du courant limite de diffusion. On constate cependant que ce courant est proportionnel à la concentration en ions SO_3Cl^- (fig. II. 8) et que le potentiel de demi vague est indépendant de cette concentration.

En réduction, nous notons un pic caractéristique de la redissolution d'un précipité disposé sur l'électrode.

ind : Ag

réf : Ag/AgClO₄

EI₄NSO₃CE

- 1 [SO₃CE⁻] = 6,37 10⁻⁴ M
- 2 [SO₃CE⁻] = 8,83 10⁻⁴ M
- 3 [SO₃CE⁻] = 10,41 10⁻⁴ M
- 4 [SO₃CE⁻] = 12,06 10⁻⁴ M
- 5 [SO₃CE⁻] = 13,82 10⁻⁴ M
- 6 [SO₃CE⁻] = 16,45 10⁻⁴ M

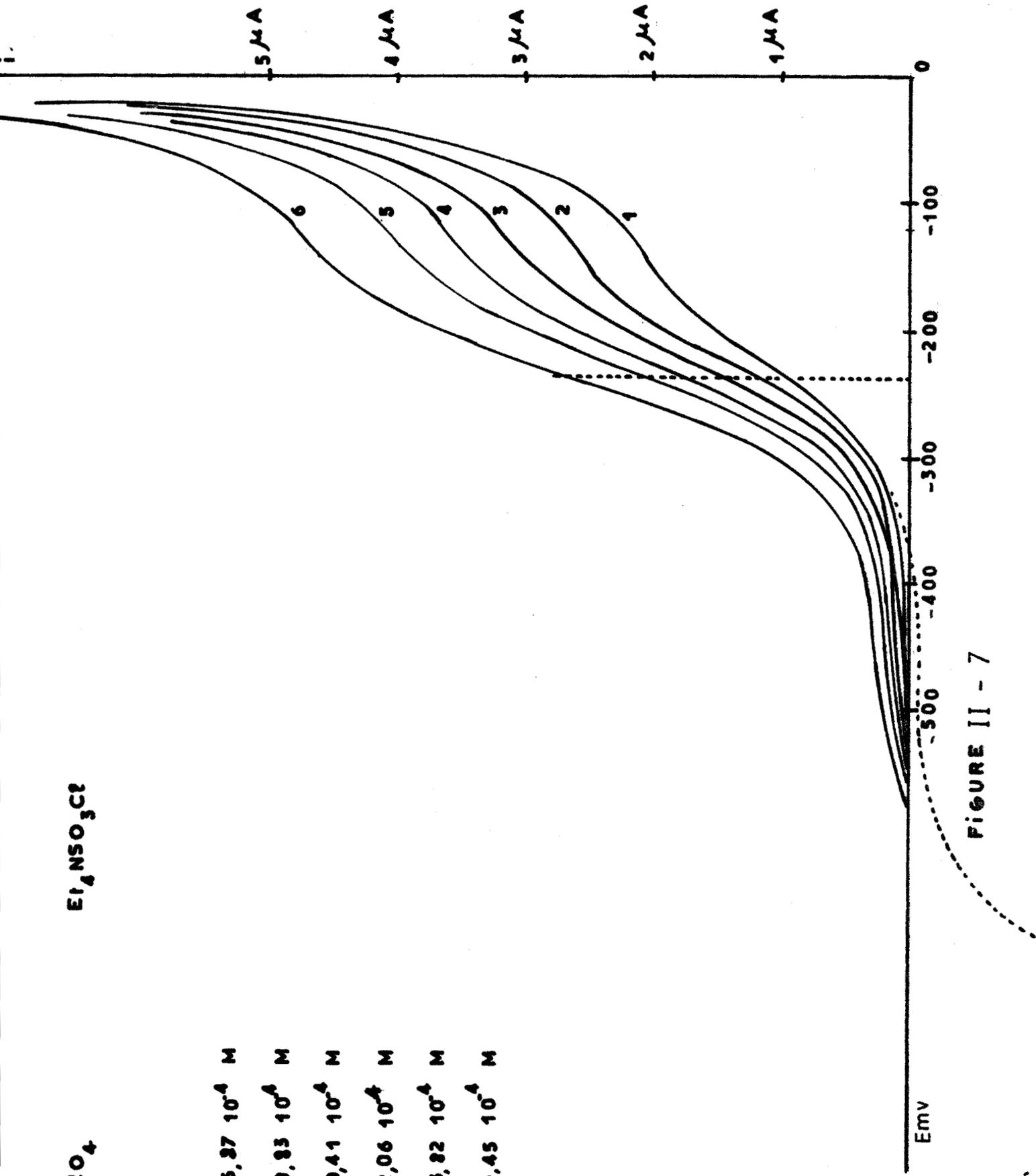


FIGURE II - 7

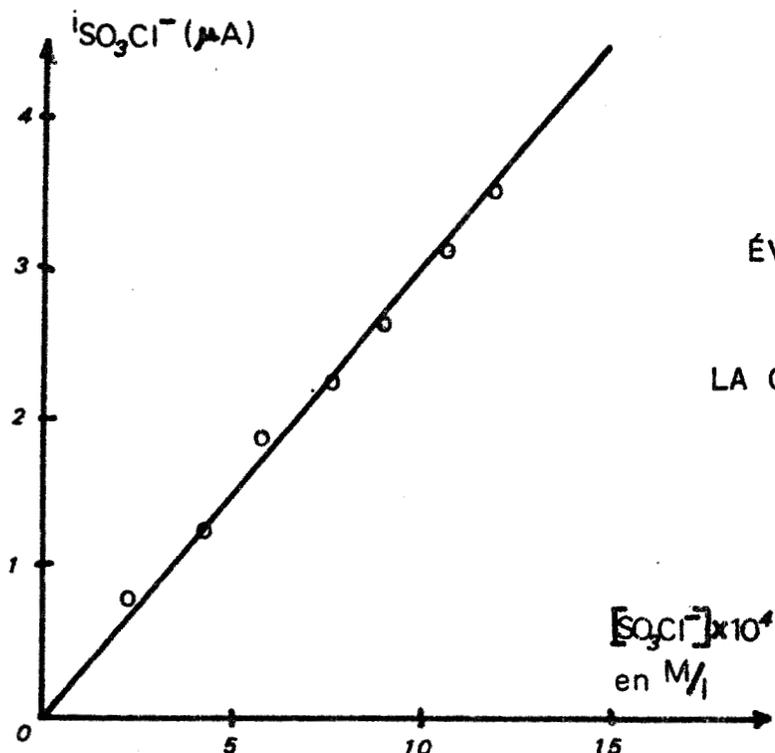


FIGURE II - 8

ÉVOLUTION DU COURANT LIMITE DE
DIFFUSION EN FONCTION DE
LA CONCENTRATION EN CHLOROSULFATE

En présence de SO₃, la détermination du courant limite est encore plus difficile et celui-ci ne peut plus être évalué avec précision. Nous noterons cependant que le courant i_{SO₃} est proportionnel à la concentration en anhydride sulfurique ajouté.

Une coulométrie faite pendant l'électrolyse d'une solution de chlorosulfate de tétraéthylammonium avec une électrode d'argent montre que la réaction électrochimique fournit un électron par molécule de chlorosulfate. De plus l'analyse du solide recueilli montre qu'il s'agit de chlorure d'argent et sa pesée confirme la formation d'une molécule de AgCl par ion SO₃Cl⁻ disparu.

La réaction d'oxydation de l'argent en présence de chlorosulfate dans le sulfolane s'écrit donc :



L'équation représentant les courbes de la figure II - 7 est

$$E = E_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^0 + \frac{RT}{F} \log \frac{k\text{SO}_3}{k\text{SO}_3\text{Cl}^-} + \frac{RT}{F} \log \frac{i - i_{\text{SO}_3}}{i_{\text{SO}_3\text{Cl}^-} - i}$$

En supposant que le chlorosulfate de tétraéthylammonium est totalement dissocié en SO_3Cl^- et Et_4N^+ et que l'ion SO_3Cl^- est peu dissocié en SO_3 et Cl^- (donc $i_{\text{SO}_3} = 0$) ce que nous vérifierons par le calcul de la constante de dissociation $K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\text{SO}_3}$, nous pouvons effectuer l'analyse mathématique des courbes $i=f(E)$. En traçant la fonction $E = f\left(\log \frac{i}{i_{\text{SO}_3\text{Cl}^-} - i}\right)$ (fig. II.9), nous obtenons une droite de pente 65 mv.

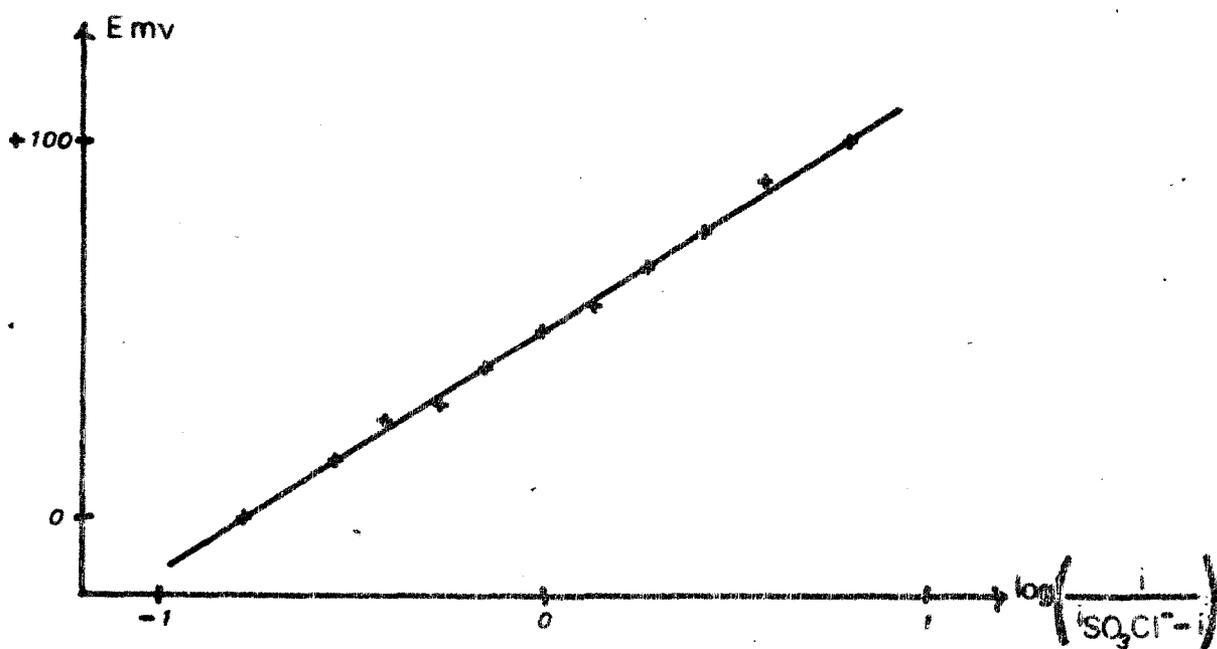


FIGURE II - 9

ÉTUDE MATHÉMATIQUE DES COURBES DE LA FIGURE II - 7

Le léger écart par rapport à la valeur théorique peut être dû à la proximité du mur d'oxydation de l'argent en présence de perchlorate dans le sulfolane.

Cette valeur de 65mv confirme la réversibilité du système écrit précédemment et montre que l'électrode d'argent est non seulement indicatrice du chlorure dans le sulfolane mais encore du rapport $(\text{SO}_3)/(\text{SO}_3\text{Cl}^-)$ ce qui permettra de calculer la constante

$K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\text{SO}_3}$ cherchée.

2) Etude potentiométrique à courant nul

Pour déterminer le potentiel normal du couple



nous avons effectué par potentiométrie le dosage d'une solution de chlorosulfate de tétraéthylammonium par une solution de perchlorate d'argent (fig. II. 10).

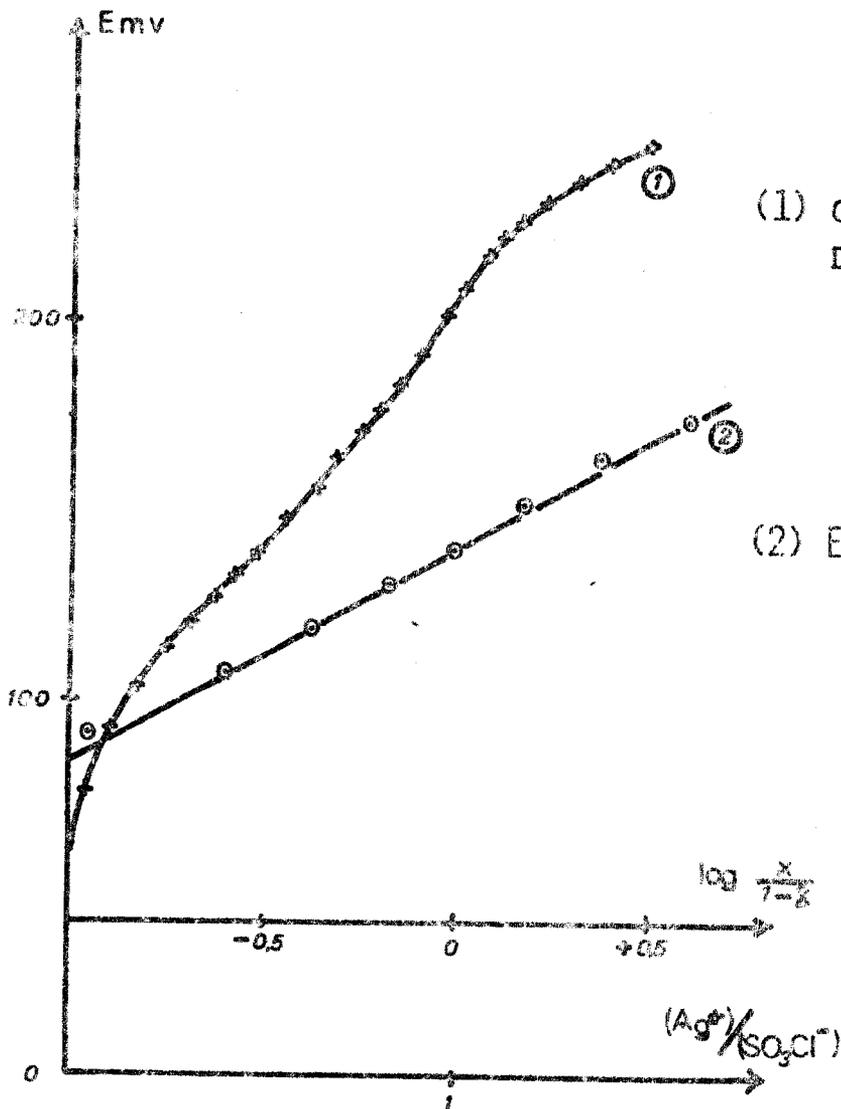


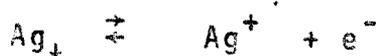
FIGURE II-10

(1) COURBE POTENTIOMETRIQUE DE DOSAGE D'UNE SOLUTION DE $\text{Et}_4\text{N SO}_3\text{Cl}$ PAR UNE SOLUTION DE AgClO_4

(2) ÉTUDE MATHÉMATIQUE DE CETTE COURBE

$$E = f\left(\log \frac{x}{1-x}\right)$$

Cette courbe ne présente qu'un seul saut de potentiel d'amplitude faible (environ 100 mv), les potentiels normaux des systèmes :



et



étant très proches comme nous le verrons plus loin.

L'équation de Nernst appliquée à la réaction



donne

$$E = E_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\circ} + \frac{RT}{F} \log \frac{(\text{SO}_3)}{(\text{SO}_3\text{Cl}^-)} - \frac{RT}{F} \log f_{\pm}$$

en tenant compte du coefficient d'activité,

L'étude mathématique de la courbe obtenue montre que la fonction

$$E = f\left(\log \frac{(\text{SO}_3)}{(\text{SO}_3\text{Cl}^-)}\right) = f\left(\log \frac{x}{1-x}\right)$$

est une droite de pente 60 mv (ou x est la fraction de perchlo-
rate d'argent ajoutée | x = 1 à l'équivalence |).

Pour une force ionique de 0,1 (- log f_± = 0,247), le poten-
tiel normal E_{SO₃Cl⁻}[•] est de + 123 ± 5 mv. En utilisant la rela-
tion trouvée précédemment c'est à dire :

$$E_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\circ} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ} + 60 \log \frac{P_{\text{AgCl}}}{K_{\text{SO}_3}^{\text{SO}_3\text{Cl}^-}}$$

et en prenant pour P_{AgCl} et E_{Ag/Ag⁺}[•], les valeurs trouvées
dans le paragraphe précédent, nous obtenons :

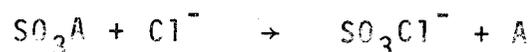
$$K_{\text{SO}_3}^{\text{SO}_3\text{Cl}^-} = 10^{-14,3 \pm 0,1} \text{ mole/l à } 30^{\circ}\text{C.}$$

Cette valeur est très proche de celle trouvée dans le nitro-
méthane. Dans ce dernier solvant en utilisant le potentiel de
demi vague déduit des courbes i = f(E), il a été trouvé :

$$\frac{K^{SO_3}}{SO_3Cl^-} = 10^{-14,1} \quad (47)$$

Ces résultats confirment donc les propriétés voisines de ces deux solvants.

L'ion SO_3Cl^- est donc un faible donneur de SO_3 . En réalisant la réaction



il devrait donc être possible de calculer la constante de dissociation de SO_3A pourvu que celui-ci soit plus dissocié que le chlorosulfate. Cette constante devrait aussi être accessible en étudiant le couple électrochimique :



Toutes ces constantes peuvent être reportées sur une échelle de P_{SO_3} ce qui devrait permettre un choix plus judicieux de l'agent sulfonant.

Les calculs ne peuvent cependant être effectués que si les propriétés basiques de Cl^- n'interfèrent pas. Il convenait donc, avant d'entreprendre l'étude de ces composés, de déterminer et de comparer le pK_A des différents acides par rapport à celui de HCl acide conjugué de Cl^- .

CHAPITRE III

ECHELLE D'ACIDITE

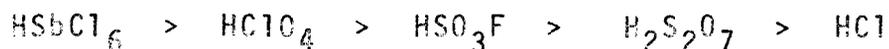
CLASSEMENT DE QUELQUES ACIDES DANS LE SULFOLANE

L'étendue du domaine d'acidité n'est pas connue dans le sulfolane (Benoit et Pichet (48) signalent cependant qu'il doit être supérieur à 40 unités), puisque l'existence de base forte n'a pas été mise en évidence, dans ce solvant.

Nous avons vu au chapitre I que les pK_a des acides $HSbCl_6$, $HClO_4$, HSO_3F , $H_2S_2O_7$, HCl , avaient été mesurés dans le sulfolane par différentes méthodes expérimentales c'est à dire :

- . la méthode de Hammett par les indicateurs colorés (42)
- . la potentiométrie à l'électrode à hydrogène (48)
- . la potentiométrie à l'électrode de verre (39)
- . la conductimétrie (40)
- . la résonance magnétique nucléaire (39)

Il a été montré par P.M.N que l'acide hexachloroantimonique était entièrement dissocié et la force des acides a été classée suivant :



Nous avons rejeté comme méthode expérimentale la méthode de Hammett puisque le spectromètre U.V dont nous disposons ne nous permet pas de thermostatier à 30°C, température à laquelle nous avons effectué toutes nos mesures. Nous avons opté pour la potentiométrie en utilisant comme indicatrice de H^+ , l'électrode de verre.

I - ÉTUDE POTENTIOMÉTRIQUE A L'ÉLECTRODE DE VERRE

Le solvant utilisé est le solvant sulfolane + perchlorate de tétraéthylammonium 0,1 molaire. Nous avons choisi de travailler en présence d'électrolyte indifférent car le solvant obtenu peut être assimilé à un solvant dissociant (49), c'est à dire que les sels seront considérés comme totalement dissociés.

Expérimentalement, il a été montré que l'électrode de verre était indicatrice des ions H^+ dans de nombreux solvants tels que le nitrométhane (50) l'acétonitrile (51) et le sulfolane (48). L'électrode de verre que nous avons utilisée est celle à remplissage de mercure qui atteint très rapidement son potentiel d'équilibre. Sa dérive est très faible (pour une même solution d'acide la variation de potentiel après un mois est de l'ordre de 10 mv) et la pente est conforme à la loi de Nernst en milieu acide comme nous le verrons par la suite.

Il est à noter que cette électrode, très stable en milieu acide, l'est beaucoup moins en milieu basique (solution de pipéridine).

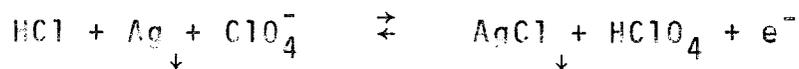
Dans ces solutions le potentiel n'obéit plus alors à la loi de Nernst, la pente étant supérieure à la valeur théorique. Des essais effectués avec l'électrode de verre à remplissage aqueux,

ou acide acétique, ont donné des résultats moins satisfaisants même en milieu acide, qu'avec l'électrode à remplissage de mercure. Notre problème étant une comparaison de la force de quelques acides, nous avons donc utilisé cette dernière.

La base titrante utilisée est la pipéridine qui est une des bases les plus fortes dans le sulfolane (48). Les solutions de pipéridine dans le sulfolane sont 0,2 molaire et les concentrations en acide sont comprises entre 10^{-2} et 5.10^{-2} mole par litre suivant les essais.

Nous avons suivi ainsi le dosage de différents acides (HSO_3Cl , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et HCl) par cette base. Les courbes sont regroupées sur la figure III.1.

Coetzee et Bertozzi signalent que la réponse de l'électrode de verre ne suit pas la loi de Nernst pour les solutions d'acide fort HSbCl_6 (52). Il était donc impossible de déterminer son potentiel normal E° . Nous avons utilisé comme origine de pK celui de HClO_4 ($pK = 3$) déterminé par conductimétrie par Coetzee (52). Les solutions d'acide perchlorique sans eau, étant délicates et dangereuses à préparer nous avons déterminé les pK_A entre HCl et HClO_4 comme nous le verrons plus loin, en étudiant le système électrochimique.



puis comparons les différents acides à HCl .

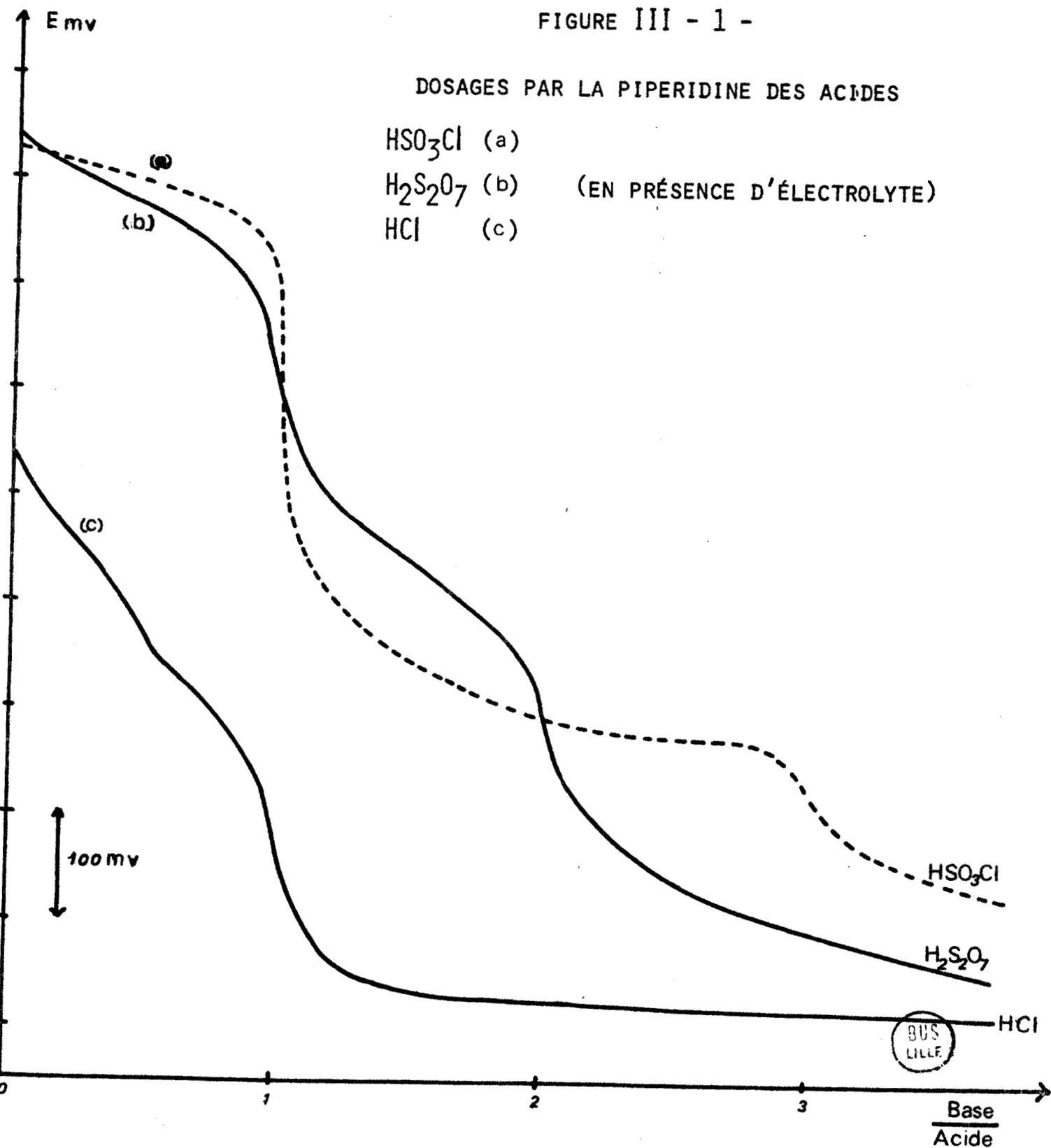
1) Etude des acides non associés.

Benoit et Coll(39) ont déterminé le pK_a de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ dans le sulfolane. Ils donnent une valeur voisine de 5. Cette valeur ne peut être calculée de façon précise car ils constatent contrairement à tous nos essais, une légère réaction entre $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et le solvant. Ce pK voisin de 5 nous laissait supposer que $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ devait être considéré comme un acide faible dans le sulfolane.

FIGURE III - 1 -

DOSAGES PAR LA PIPERIDINE DES ACIDES

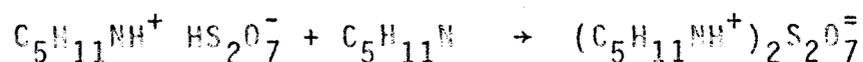
- HSO₃Cl (a)
- H₂S₂O₇ (b) (EN PRÉSENCE D'ÉLECTROLYTE)
- HCl (c)



La courbe de titrage de $H_2S_2O_7$ par la pipéridine présente deux sauts de potentiel pour des rapports molaires (base)/(acide) respectivement égaux à 1 et 2. Ces deux sauts correspondent à la neutralisation des deux acidités de l'acide disulfurique selon :



et



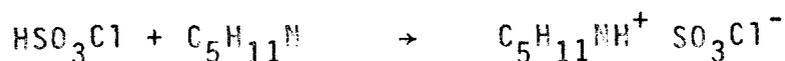
Si x est la fraction d'acide neutralisée, la transformée logarithmique pour le premier saut obtenue en traçant :

$$E = f\left(\log \frac{x}{1-x}\right)$$

(c'est à dire en supposant l'acide comme partiellement dissociée) est une droite de pente 60 mv. (fig. III.2). Ceci confirme que $H_2S_2O_7$ se comporte comme un acide faible dans le sulfolane.

Pour la seconde acidité, la pente est plus forte. Ceci provient de la présence d'acide sulfurique due à une hydrolyse partielle de $H_2S_2O_7$ par l'eau résiduelle du solvant.

La courbe de neutralisation de l'acide chlorosulfurique se situe légèrement au dessus de celle obtenue pour l'acide disulfurique. Ceci laisse prévoir que HSO_3Cl sera légèrement plus fort que $H_2S_2O_7$. Le premier saut de potentiel visible sur cette courbe peut être attribué à la neutralisation de l'acidité de HSO_3Cl selon :



L'étude mathématique de la courbe révèle que la fonction

$$E = f\left(\log \frac{x}{1-x}\right)$$

est une droite dont la pente est de 40 mv (fig.III.2) et suggère que HSO_3Cl ne se comporte pas comme un acide faible dans le solvant sulfolane et Et_4NClO_4 0,1 M.

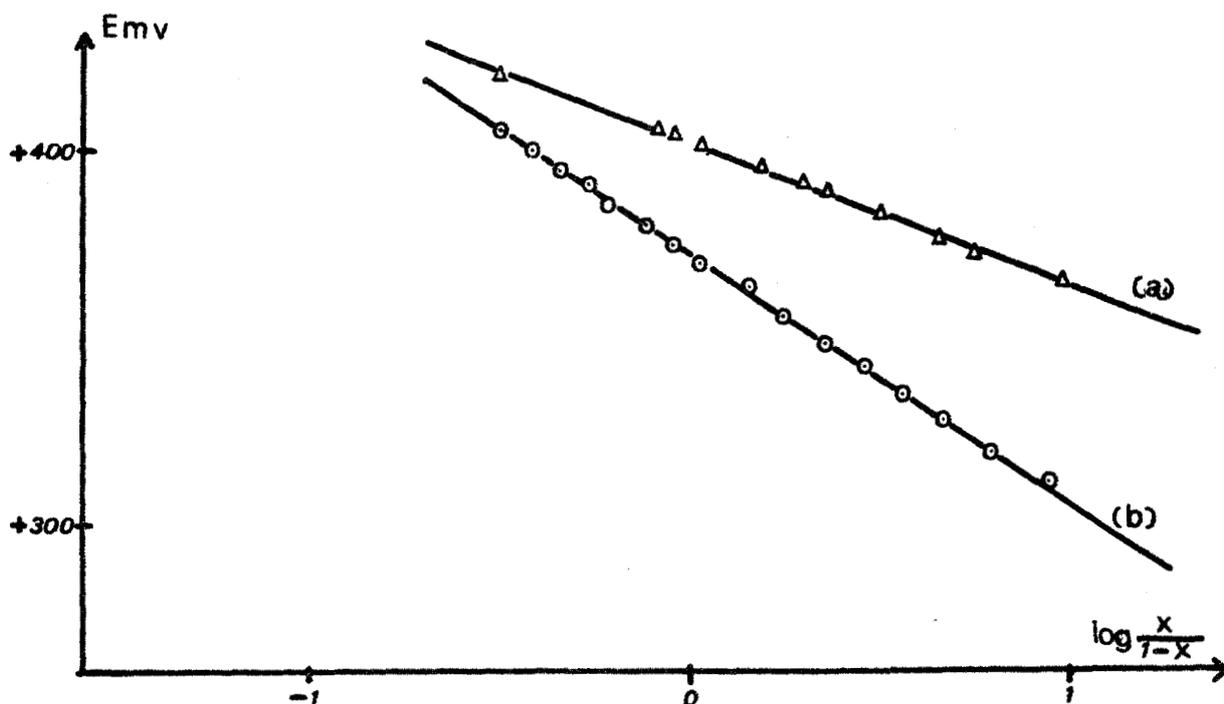


FIGURE III - 2 -

ETUDE MATHÉMATIQUE DES COURBES DE TITRAGE DES
ACIDES HSO_3Cl ET $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$

- (a) HSO_3Cl en présence d'électrolyte
(b) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ en présence d'électrolyte.

Ceci semble être dû à une réaction parasite. En effet, en ajoutant de l'acide chlorosulfurique au solvant + électrolyte, il se produit un léger jaunissement de la solution. Il semble que cette coloration, soit due à la formation du chlore qui pourrait être expliquée par une réaction entre HSO_3Cl et l'acide perchlorique. Il peut en effet s'établir l'équilibre acido basique



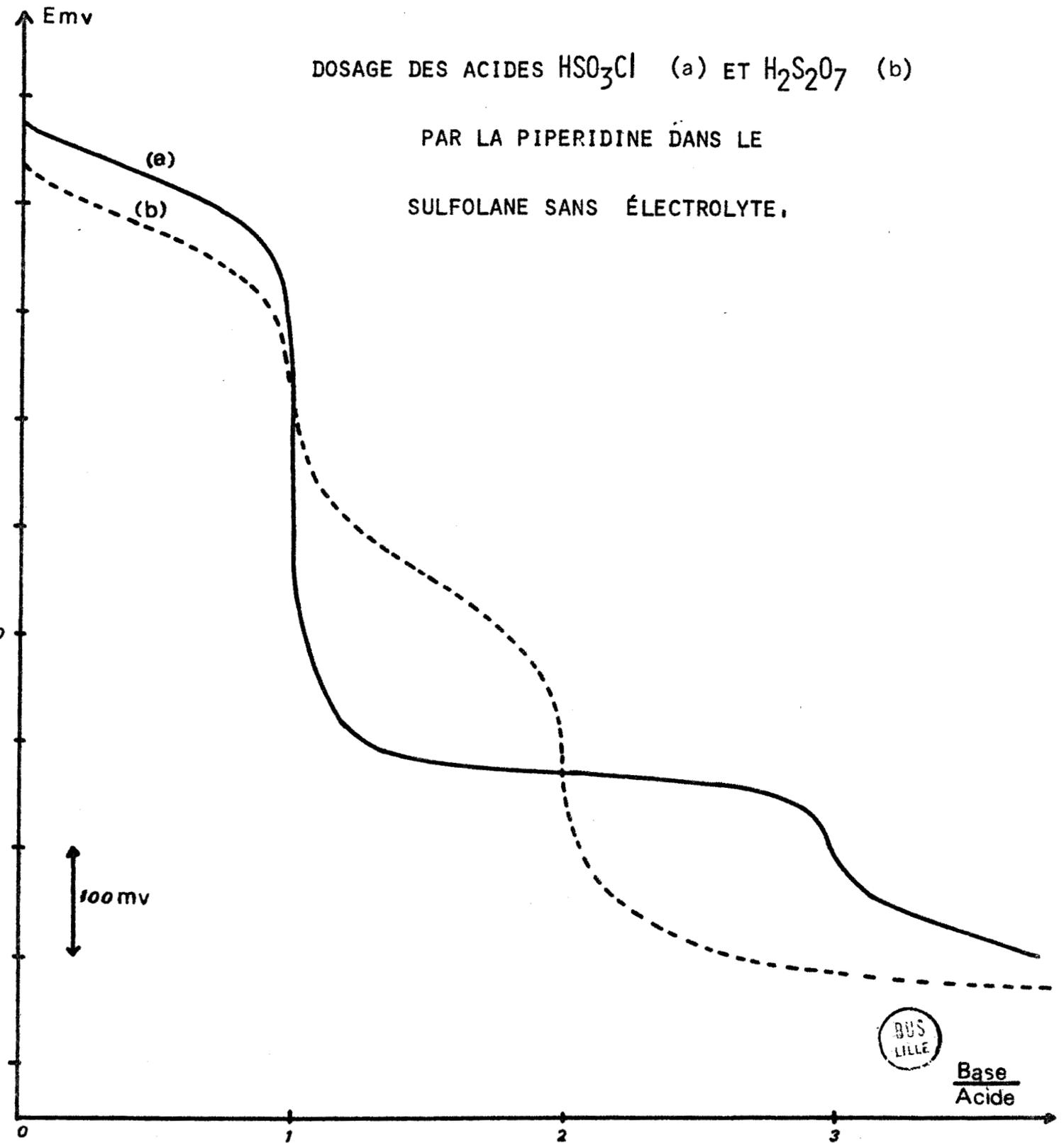
L'acide perchlorique étant très oxydant, oxyderait le Cl^- du chlorosulfate ou HCl provenant de l'hydrolyse de HSO_3Cl par l'eau

FIGURE III - 3 -

DOSAGE DES ACIDES HSO_3Cl (a) ET $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (b)

PAR LA PIPERIDINE DANS LE

SULFOLANE SANS ÉLECTROLYTE.



résiduelle, avec formation de chlore ce qui expliquerait la coloration jaune du solvant.

Pour s'affranchir de cette réaction, nous avons effectué les mêmes dosages dans le solvant sulfolane esans électrolyte. Les solutions d'acide chlorosulfurique sont alors stables et ne se colorent plus ce qui confirme que HSO_3Cl réagit avec l'acide perchlorique.

Les courbes de titrage (fig.III.3) ont les mêmes allures et l'étude mathématique montre que ces deux acides se comportent comme des acides faibles c'est à dire que les fonctions

$$E = f\left(\log \frac{(\text{base})}{(\text{acide})}\right)$$

sont des droites de pente voisines de 60 mv. (fig. III.4).

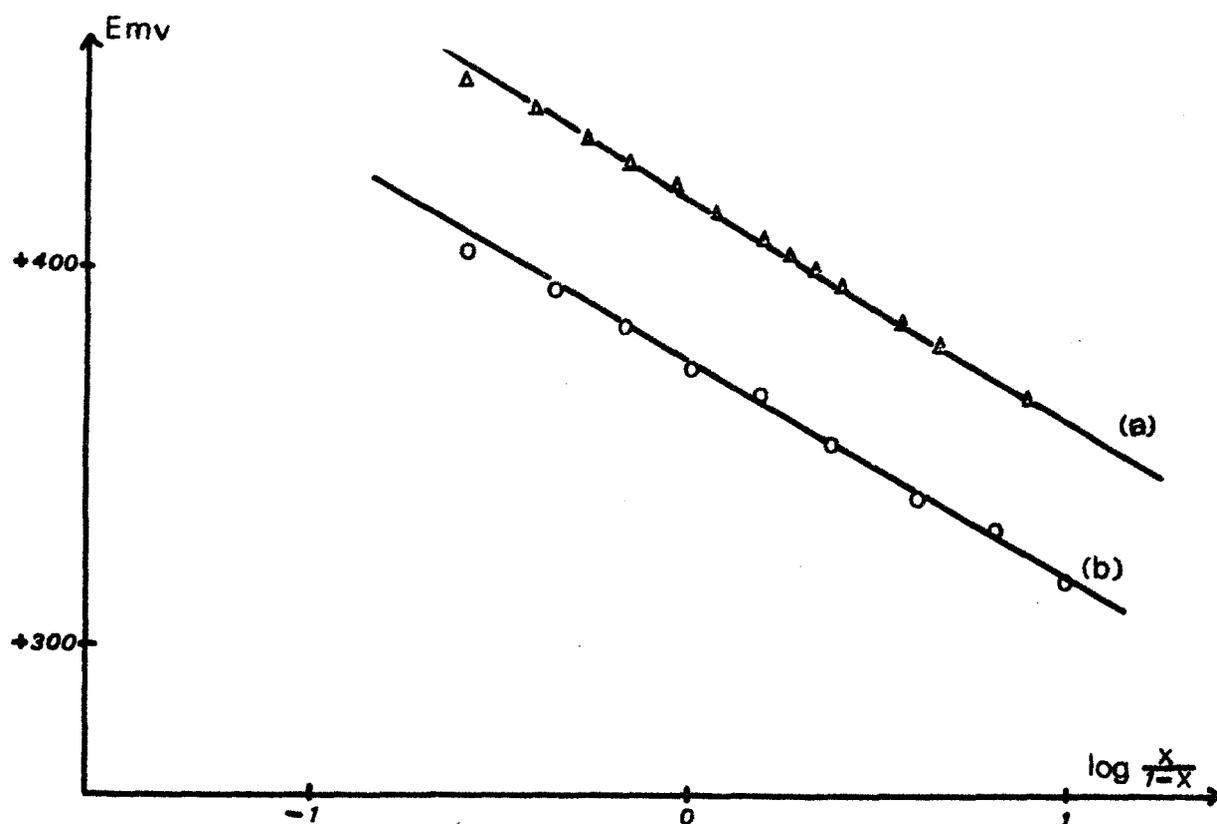


FIGURE III - 4 -

TRANSFORMÉES LOGARITHMIQUES DES COURBES DE LA FIGURE III,3

a - HSO_3Cl sans électrolyte

b - $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ sans électrolyte

La courbe de neutralisation de HSO_3Cl en présence d'électrolyte ou sans, comporte un second saut de potentiel pour un rapport (base)/(acide) = 3, il correspond à la réaction d'échange de SO_3 selon :

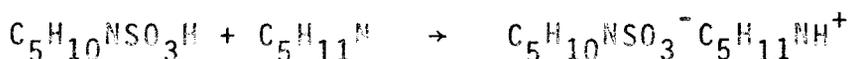


Le composé $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2\text{SO}_3$ serait dû à deux réactions simultanées.

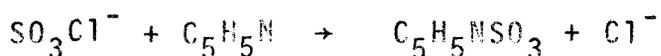


acide pipéridine
N sulfonique

puis



La première réaction est voisine de la réaction des chlorosulfates avec la pyridine observée par Fischer (53) dans le nitrométhane c'est à dire :

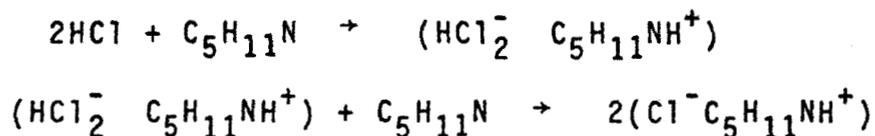


La seconde réaction est la neutralisation de l'acide pipéridine N sulfonique déjà signalé par Sugasawa et Lee (54) et Paal et Hubalek (55)

2) Etude des acides associés

Pour l'acide chlorhydrique, la courbe de titrage montre deux sauts de potentiels pour des rapports (base)/(acide) respectivement égaux à 0,5 et 1.

Les résultats sont en faveur d'une association déjà signalée par Alder et Whiting (42) qui avaient conclu pour cet acide à une association du type HA_2^- en étudiant la fonction d'acidité de Hammett. Nous pouvons dans ce cas envisager les réactions :



Ces associations se retrouvent aussi lorsqu'on fait la réaction inverse, c'est à dire une addition d'acide, à une solution de chlorure. La figure III.5 représente l'addition d'une solution d'acide chlorosulfurique à une solution de chlorure de tétraéthylammonium.

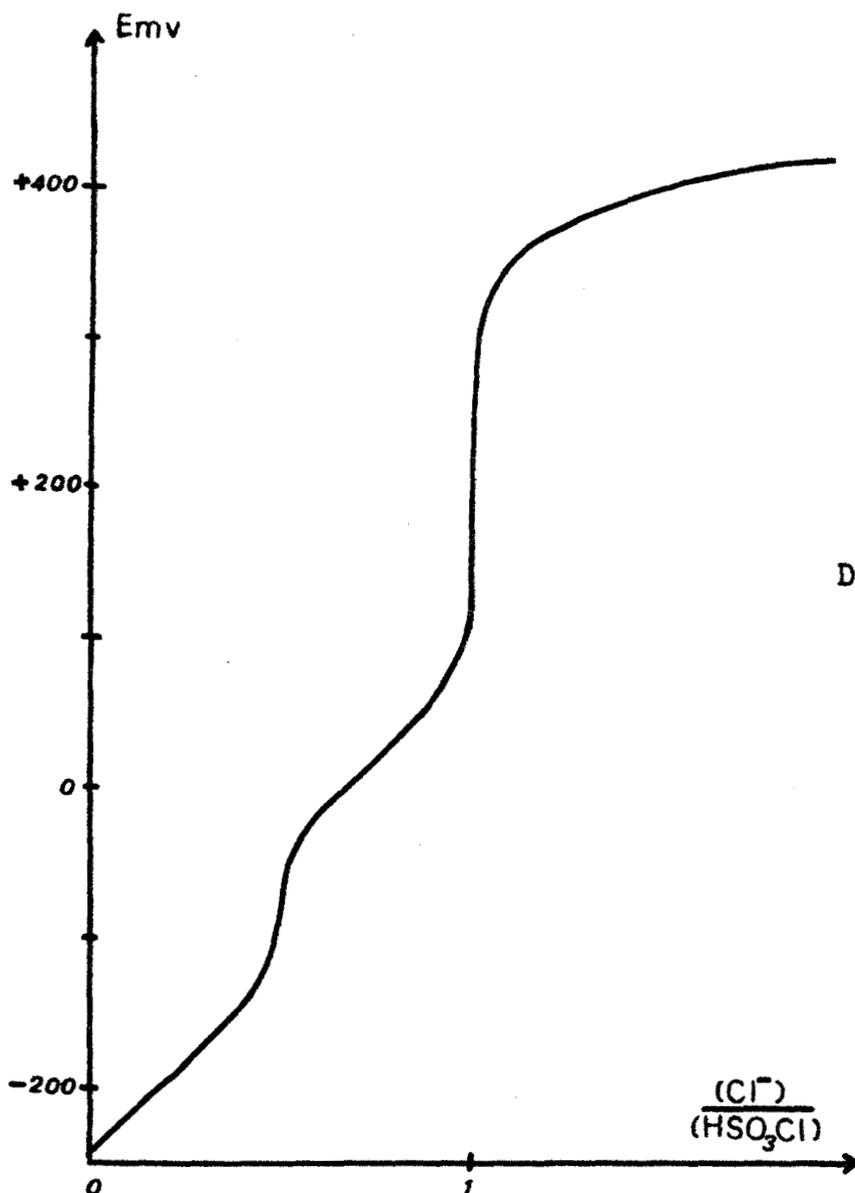


FIGURE III.5
DOSAGE DE Et_4NCl PAR
 HSO_3Cl

Nous avons utilisé l'acide chlorosulfurique comme titrant qui est le plus fort parmi les acides que nous avons étudiés. Les 2 sauts de potentiels très distincts pour $x = 1/2$ et $x = 1$ correspondent aux réactions :



Les transformées logarithmiques pour ces 2 parties de courbe c'est à dire

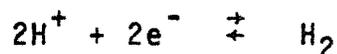
$$E = f\left(\log \frac{x}{(1-2x)^2}\right) \quad \text{pour } x < 1/2$$

$$E = f\left(\log \frac{(2x-1)^2}{(1-x)}\right) \quad \text{pour } 1/2 < x < 1$$

peuvent être assimilées à des droites. Cependant les pentes sont faibles (voisines de 50 mv) (fig. III.6) par rapport à la valeur théorique. En raison de cet écart, nous ne pouvons calculer avec précision le pK de HCl. Nous ne tirerons de cette expérience que les constantes d'association.

3) établissement de l'échelle d'acidité

En présence d'un acide, le potentiel pris par l'électrode à hydrogène pour le couple :



est :

$E = E^\circ + 0,06 \log (\text{H}^+) = E^\circ - 0,06 \text{ pH}$ à 20° si l'activité de l'hydrogène est égale à 1. L'électrode de verre est ainsi indicatrice de H^+ et son potentiel suit la même équation. La constante E° est la même dans un solvant donné quelque soit le couple acide base et nous pouvons à partir de la mesure de E construire une échelle

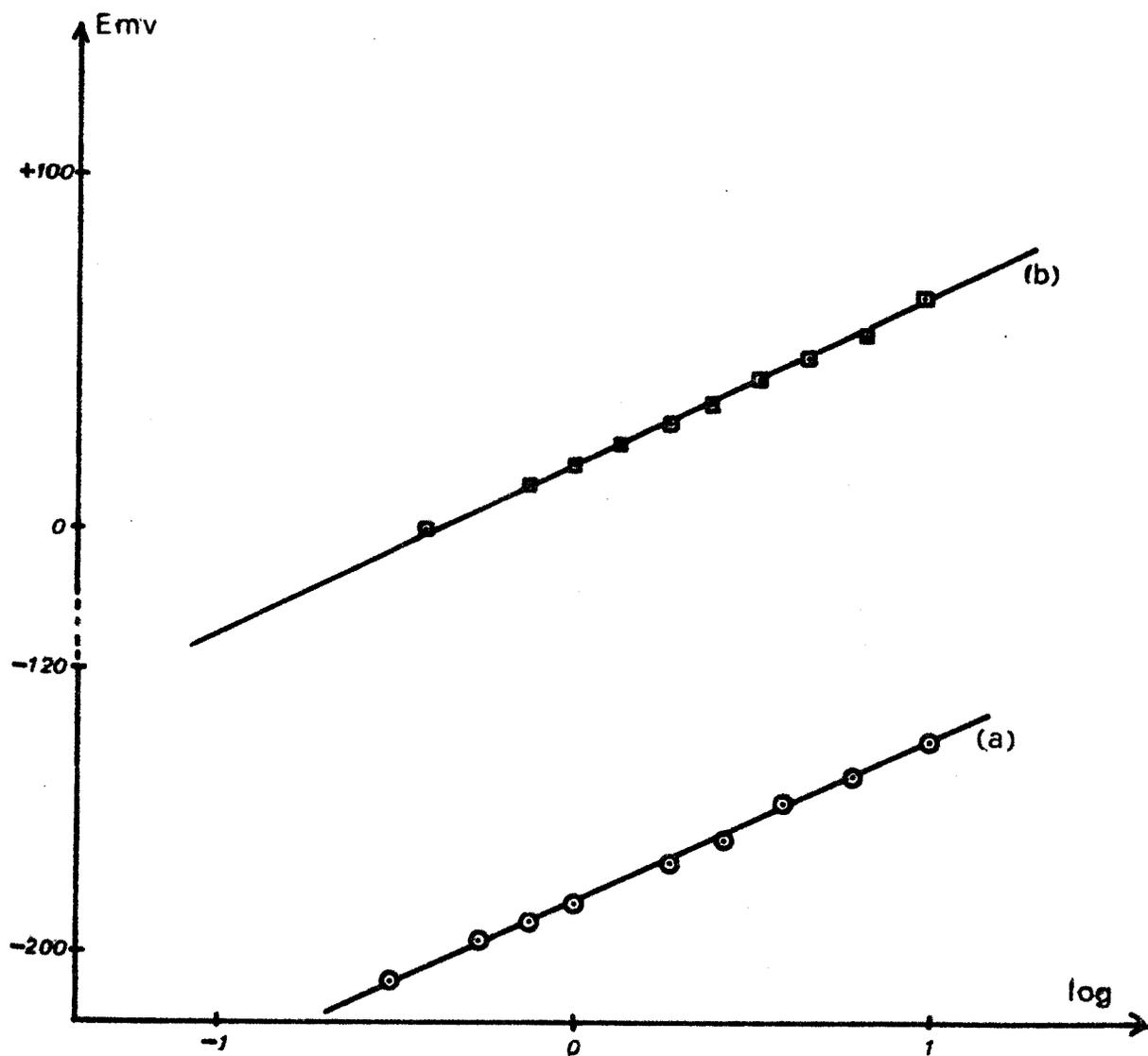


FIGURE III - 6

ÉTUDE MATHÉMATIQUE DE LA COURBE III - 5

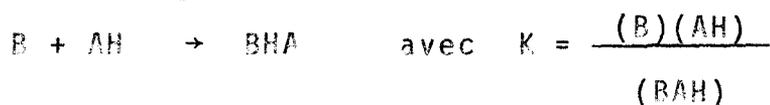
$$(a) \quad E = f\left(\log \frac{x}{(1-2x)^2}\right) \quad x < 0,5$$

$$(b) \quad E = f\left(\log \frac{(2x-1)^2}{(1-x)}\right) \quad 0,5 < x < 1$$

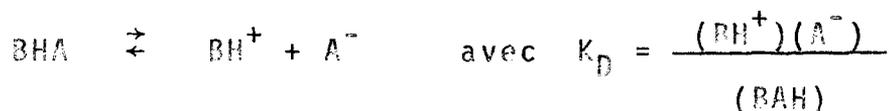


d'acidité.

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



l'espèce BHA étant légèrement dissociée selon :



Si les acides ne sont pas associés, on peut montrer que la différence des pH de demi neutralisation est donnée par :

$$(pH_{1/2})_2 - (pH_{1/2})_1 = pK_2 - pK_1 - 1/2 (pK_{D2} - pK_{D1})$$

ou

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

Comme nous travaillons en présence d'électrolyte indifférent, on peut admettre que les sels sont totalement dissociés c'est à dire que

$$\Delta(pK_D) = 0$$

Nous aurons alors :

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

Cette valeur de $\Delta(E_{1/2})$ peut encore être calculée en prenant les ordonnées à l'origine obtenues à partir de l'étude des transformées logarithmiques.

Ceci permet de calculer le $\Delta(pK)$ pour les acides HSO_3Cl , $H_2S_2O_7$ et $HS_2O_7^-$ par rapport à HSO_3Cl .

acide	$E_{1/2} - E_{1/2} \text{ HSO}_3\text{Cl}$	$\Delta(\text{pK})$
HSO_3Cl	0	0
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	- 0,043	+ 0,7
HS_2O_7^-	- 0,398	+ 6,6

Pour l'acide chlorhydrique, les transformées logarithmiques sont, comme nous l'avons déjà vu, des droites, c'est à dire que les acides



et



ont des pK suffisamment séparés.

Pour les valeurs $x = 1/4$ et $x = 3/4$ nous avons respectivement

$$K_{2\text{HCl}}^{\text{H}^+} = (\text{H}^+) \quad \text{et} \quad K_{\text{HCl}_2^-}^{\text{H}^+} = (\text{H}^+)$$

en assimilant concentration et activité pour les molécules non chargées et en tenant compte de la force ionique, pour les ions;

$$K_{2\text{HCl}}^{\text{H}^+} = (\text{H}^+) f_{\pm} \quad \text{et} \quad K_{\text{HCl}_2^-}^{\text{H}^+} = (\text{H}^+) f_{\pm}$$

La différence de potentiel pour les valeurs $x = 1/4$ et $x = 3/4$ conduit directement à la différence de pK entre ces deux acides.

En effet, cette méthode permet de calculer la constante

d'association de HCl avec Cl^- ou de dissociation de HCl_2^-

c'est à dire :



en effet :

$$\frac{K_{2HCl}^{H^+}}{K_{HCl_2^-}^{H^+}} = \frac{(HCl_2^-)^2}{(HCl)^2(Cl^-)^2} = \frac{1}{K_{HCl_2^-}^{Cl^-}}$$

en utilisant les potentiels de demi neutralisation des espèces Cl^- (courbe III - 6)

$$(H^+)_{1/2} = \frac{K_{2HCl}^{H^+} (HCl)^2}{HA_2^-} = K_{2HCl}^{H^+} = Co$$

avec Co = concentration initiale en Cl^-

et HCl_2^-

$$(H^+)_{1/2} = \frac{K_{HCl_2^-}^{H^+} (HCl_2^-)}{(Cl_2^-)^2} = \frac{K_{HCl_2^-}^{H^+}}{Co}$$

en utilisant la différence de potentiel entre les deux demi neutralisations.

$$\Delta E_{1/2} = 60 \left(pK_{HCl_2^-}^{H^+} - pK_{2HCl}^{H^+} \right) - 120 \log Co$$

soit :

$$204 = 60(\Delta pK_A) - 120 \log (4 \cdot 10^{-2})$$

donc $\Delta pK_A = 6,2$

et $pK_{\text{HCl}_2^{\ominus}}^{\text{Cl}^{\ominus}} = 3,1$

cette constante est égale à 2,3 dans l'acétonitrile (56) et 3,5 dans le nitrométhane (57).

Pour placer ces deux acides, sur une échelle d'acidité, il faut connaître les pK_A de l'acide non associé. Celui-ci sera déterminé en étudiant le système électrochimique :



Pour placer les associations sur l'échelle d'acidité on peut remarquer que

$$K_{2\text{HCl}}^{\text{H}^+} K_{\text{HCl}_2^-}^{\text{H}^+} = \frac{(\text{H}^+)^2 (\text{Cl}^-)^2}{(\text{HCl})^2} = (K_{\text{HCl}}^{\text{H}^+})^2$$

c'est à dire que

$$pK_{\text{HCl}} = 1/2 (pK_{2\text{HCl}} \mp pK_{\text{HCl}_2^-})$$

II - COMPARAISON DE LA FORCE DES ACIDES HCl, HClO₄, HSO₃Cl

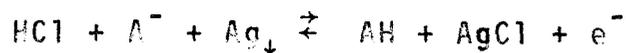
Pour déterminer le pK_A de HCl non associé, il fallait éviter la présence de chlorure en même temps que HCl, c'est à dire utiliser un accepteur de chlorure plus fort que HCl. Nous avons utilisé Ag⁺, c'est à dire que nous avons étudié le système électrochimique :



L'addition de l'espèce A⁻, base associée d'un acide HA plus fort que HCl a pour effet de faciliter l'oxydation de l'argent en présence de HCl par complexation du proton par une espèce ba-

sique. La présence de A^- recule le potentiel vers des limites plus négatives.

Nous allons donc étudier la réaction :



En appelant $K_{HCl}^{H^+} = \frac{(H^+)(Cl^-)}{(HCl)}$ la constante d'acidi-

té de HCl et $K_{HA}^{H^+} = \frac{(H^+)(A^-)}{(HA)}$ celle de HA, nous aurons :

$$E = E^{\circ} + 0,06 \log \frac{(AH)}{(A^-)(HCl)} = E + 0,06 \log \frac{K_{HCl}^{H^+}}{K_{HA}^{H^+}} - 60 \log(Cl^-)$$

c'est à dire :

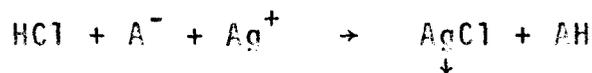
$$E^{\circ}_{Ag/Ag^+} = E^{\circ} + 0,06 \log \frac{K_{HCl}^{H^+}}{K_{HA}^{H^+}} - 60 \log P_{AgCl}$$

Les quantités entre parenthèses sont des activités. Elles seront calculées à partir de la formule de Debye Huckel définie au chapitre précédent.

Dans cette relation, E°_{Ag/Ag^+} est le potentiel normal du couple $Ag_{\downarrow} \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$ et P_{AgCl} est le produit de solubilité du chlorure d'argent.

On peut classer de cette manière par rapport à HCl différents acides à condition qu'ils soient plus forts que HCl.

Par la potentiométrie avec comme indicatrice une électrode d'argent, nous avons la réaction chimique :

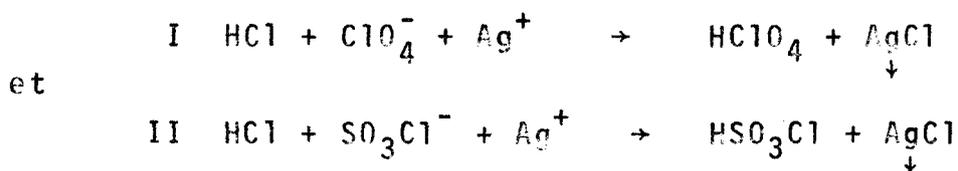


Les ions Ag^+ sont apportés par addition d'une solution de perchlorate d'argent. Nous travaillerons en gros excès d'espèce A^- c'est à dire à une concentration environ 10 fois plus forte que celle de HCl, de manière à pouvoir considérer cette concentration constante au cours du titrage.

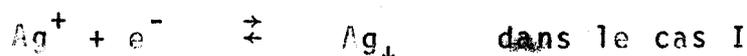
Nous avons dosé HCl en présence de perchlorate de tétraéthylammonium pour calculer de ΔpK entre HCl et $HClO_4$ et en présence de chlorosulfate de tétraéthylammonium pour le ΔpK entre HCl et HSO_3Cl . Pour cela, il fallait montrer que les constantes de dissociation de Et_4NClO_4 et Et_4NSO_3Cl étaient voisines. Cette étude a été faite par conductimétrie.

Nous avons tracé des courbes donnant la conductivité en fonction de la racine carrée de la concentration. Par une méthode d'approximations successives, utilisant le programme de Fuoss et Hsia (58- 59) nous avons pu déterminer les constantes d'association de ces deux sels et avons trouvé $K_A = 9,60$ pour Et_4NClO_4 et $K = 11,4$ pour Et_4NSO_3Cl . Ces valeurs montrent que les deux sels ont des constantes de dissociation très proches et que nous pouvons les considérer tous deux comme des électrolytes forts.

Les courbes de titrages de HCl en présence de Et_4NClO_4 et de Et_4NSO_3Cl sont reportées sur la figure III - 7. Les réactions réalisées seront :



Le potentiel de fin de neutralisation n'est pas le même dans les deux cas puisque nous passons au système :



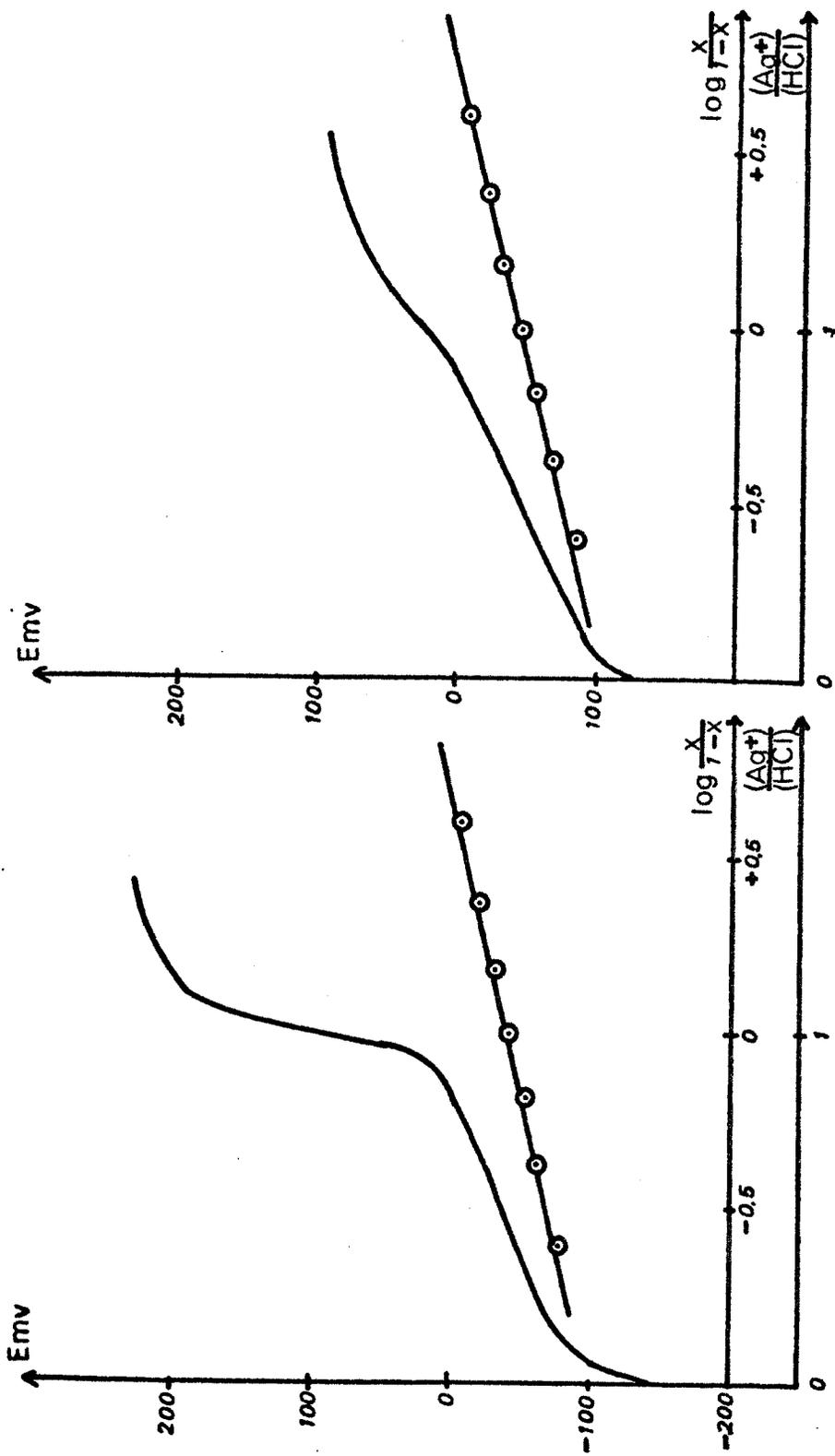
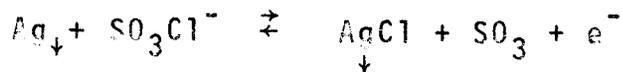


FIGURE III - 7

(a) dosage de HCl par AgClO_4 en présence de $\text{Et}_4\text{NSO}_3\text{Cl}$
 (b) dosage de HCl par AgClO_4 en présence de $\text{Et}_4\text{NSO}_3\text{Cl}$



et au système :



dans le cas II.

Ceci explique la différence de 110 mv observée en fin de neutralisation.

L'analyse mathématique de ces courbes montre que les fonctions

$$E = f\left(\log \frac{x}{1-x}\right)$$

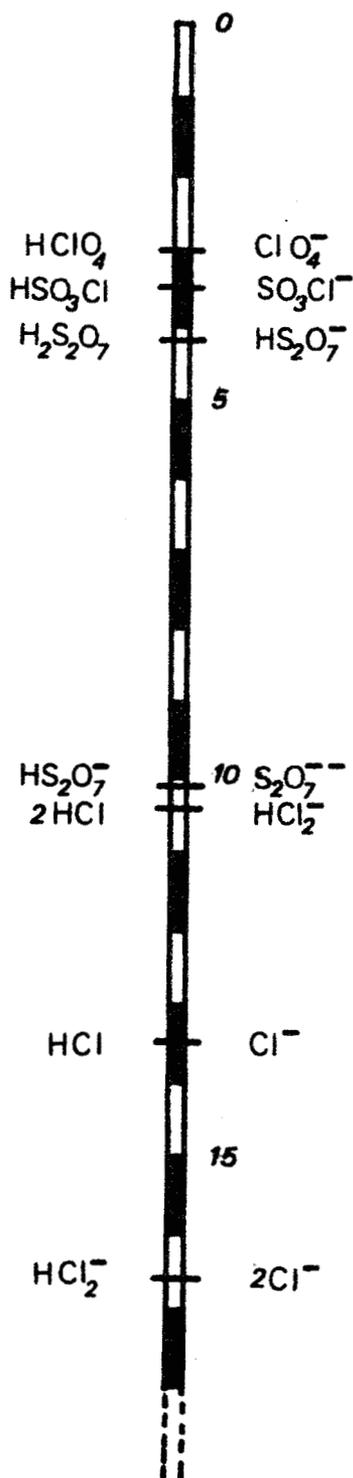
sont des droites de pente proche de la valeur théorique.

A partir des valeurs des ordonnées, à l'origine, et en tenant compte de la concentration en perchlorate et en chlorosulfate, et de la force ionique nous déterminons

$$pK_{\text{HCl}} - pK_{\text{HSO}_3\text{Cl}} = 10,1 \quad \text{et} \quad pK_{\text{HCl}} - pK_{\text{HClO}_4} = 10,5$$

Nous pouvons de cette manière calculer les pK_a des différents acides en prenant comme référence $pK_{\text{HClO}_4} = 3$ donnée par Coetzee (52). Nous classons dans le tableau suivant les différentes valeurs obtenues

acide	pK_a
HClO_4	3 (52)
HSO_3Cl	3,5
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	4,2
HS_2O_7^-	10,1
2HCl	10,4
HCl	13,5
HCl_2^-	16,6



et les reportons sur une échelle de pK (fig. III.8).

FIGURE III - 8

CLASSEMENT DE QUELQUES ACIDES SUR UNE ÉCHELLE DANS LE SULFOLANE

Nous remarquons que la valeur de $pK_{H_2S_2O_7}$ est plus faible que celle trouvée par Benoit (par R.M.N).

Signalons toutefois qu'ils constatent une décomposition lente du solvant par $H_2S_2O_7$, ce que nous n'avons jamais observé.

Il faut noter aussi que Coetzee et Bertozzi (40) donnent pour HCl un pK de 14,5 unités. Cette valeur a été déterminée sans électrolyte.



CHAPITRE IV

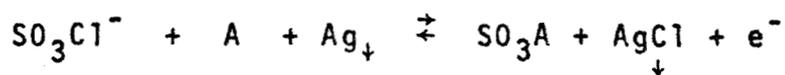
ECHELLE DE PSO_3

DOSAGE DES OLEUMS SULFURIQUES

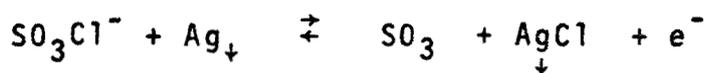
I - DÉTERMINATION DU POUVOIR SULFONANT DE QUELQUES COMPOSÉS DONNEURS DE SO_3

Nous avons calculé au chapitre II la constante de dissociation de SO_3Cl^- , en SO_3 et Cl^- et trouvé $K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\text{SO}_3} = 10^{-14,3}$. Cette faible valeur suggère que l'ion SO_3Cl^- est peu dissocié. Ceci permet d'envisager l'utilisation de Cl^- comme accepteur de la particule SO_3 .

Soit un composé SO_3A plus donneur de SO_3 que le chlorosulfate. L'étude du système électrochimique :



permet par comparaison avec le système



de déterminer la constante de dissociation de SO_3A en SO_3 et A grâce

à la relation :

$$E^{\circ}_{\text{SO}_3\text{Cl}^-} = E^{\circ} - 60 \log K_{\text{SO}_3\text{A}}$$

Cette étude peut également être faite en réalisant la réaction :

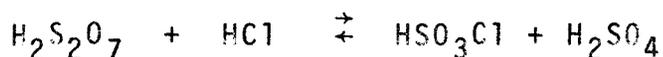


Pour cela il faut que les propriétés basiques de l'ion Cl^- n'interfèrent pas.

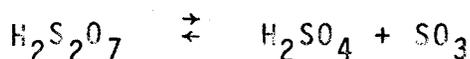
Nous avons suivi les différentes réactions par potentiométrie à intensité nulle avec l'électrode d'argent comme indicatrice. Cette électrode est indicatrice du rapport $(\text{SO}_3)/(\text{SO}_3\text{Cl}^-)$ comme nous l'avons déjà montré dans le chapitre II.

1) Détermination du pouvoir sulfonant des acides $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et HSO_3Cl dans le sulfolane.

Il est connu depuis très longtemps (60) que l'acide chlorosulfurique peut être préparé en faisant passer du gaz chlorhydrique dans des oléums et en particulier dans l'acide disulfurique selon :

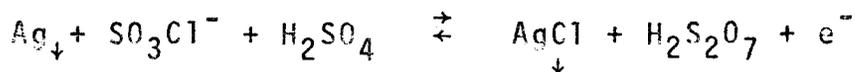


L'acide disulfurique est donc un meilleur donneur de SO_3 que l'acide chlorosulfurique. La réaction ci dessus ne permet pas une détermination directe de la constante de dissociation de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ selon :



elle nécessite en outre la connaissance du pouvoir sulfonant de HSO_3Cl .

Pour atteindre cette constante, $K_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^{\text{SO}_3}$ nous avons étudié le système électrochimique :



en réalisant en présence d'un excès d'acide sulfurique la réaction :

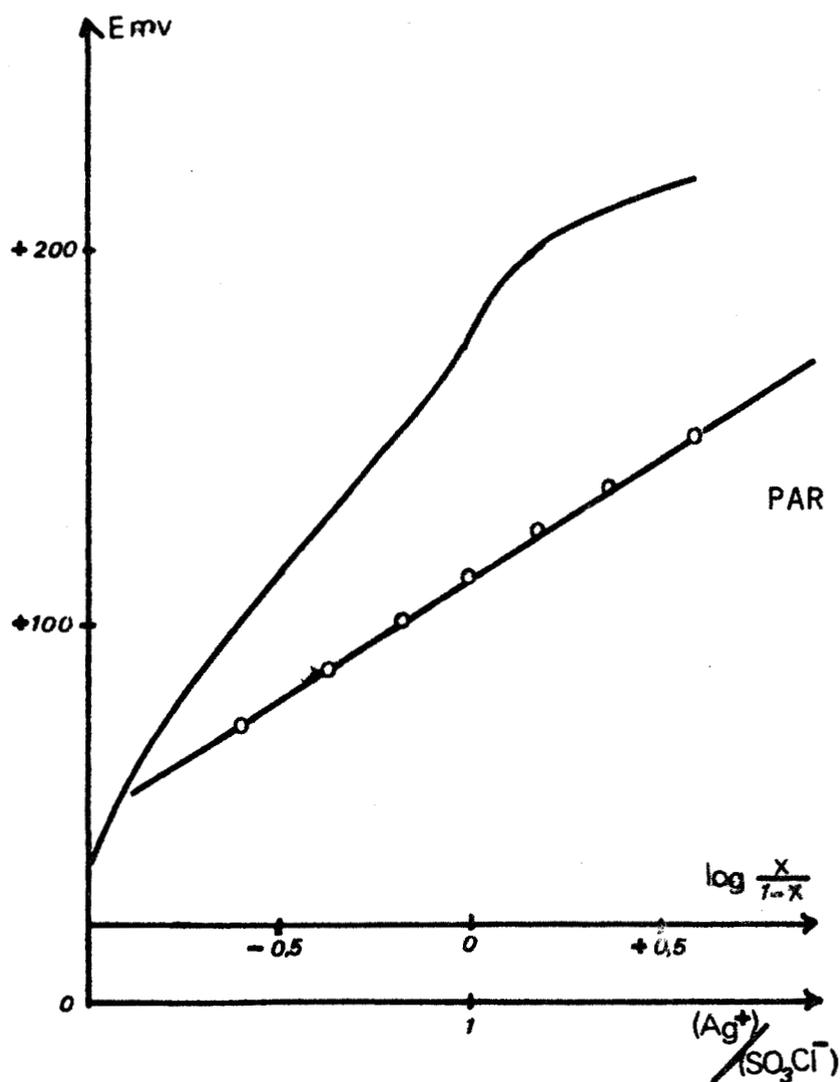
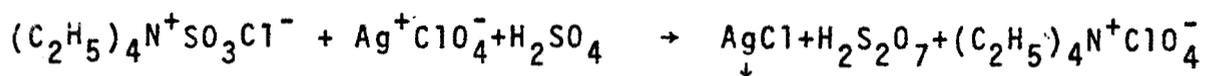
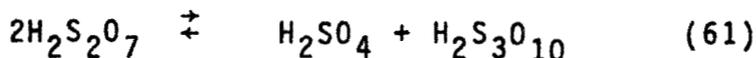


FIGURE IV - 1

DOSAGE DE Et_4NSO_3Cl

PAR $AgClO_4$ EN PRÉSENCE DE H_2SO_4

La présence d'acide sulfurique en excès élimine la possibilité d'équilibre du type



L'analyse mathématique de la courbe potentiométrique obtenue (fig. IV.1) permet par comparaison avec le potentiel normal $E_{SO_3Cl}^0$ d'atteindre la constante de dissociation de $H_2S_2O_7$ c'est à dire

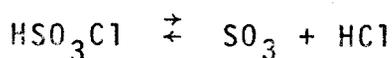
$$K_{H_2S_2O_7}^{SO_3} = \frac{(H_2SO_4)(SO_3)}{(H_2S_2O_7)}$$

Le potentiel normal du système est égal à + 34 mv et la cons-

tante de dissociation de $H_2S_2O_7$ à $10^{-1,45 \pm 0,1}$ mole/litre.

Cerfontain (62) a montré par des mesures spectroscopiques que cette constante dans l'acide sulfurique est inférieure ou égale à $10^{-0,7}$, valeur proche de celle trouvée lors de nos essais. Les réactions de sulfonation réalisées dans l'acide sulfurique en utilisant l'acide disulfurique ou les oléums plus concentrés (que l'on peut considérer comme donneurs de SO_3 plus fort que $H_2S_2O_7$) peuvent être effectuées dans le sulfolane, solvant dont l'étendue des domaines d'électro activité et de pH utilisables est beaucoup plus important que celle dont on peut disposer dans l'acide sulfurique. Le sulfolane devrait donc permettre de différencier plus facilement les différents donneurs de SO_3 .

L'acide chlorosulfurique étant également très utilisé comme agent sulfonant, il était intéressant de le comparer à l'acide disulfurique dans le sulfolane. La constante de dissociation de HSO_3Cl selon :



c'est à dire :

$$K_{HSO_3Cl} = \frac{(SO_3)(HCl)}{(HSO_3Cl)_0}$$

dépend de la constante de dissociation de l'ion SO_3Cl^- et du rapport des constantes d'acidité de HCl et de HSO_3Cl selon :

$$K_{HSO_3Cl}^{SO_3} = K_{SO_3Cl^-}^{SO_3} \frac{K_{HSO_3Cl}^{H^+}}{K_{HCl}^{H^+}}$$

où $K_{HSO_3Cl}^{H^+}$ et $K_{HCl}^{H^+}$ sont les constantes d'acidité des acides chlorosulfurique et chlorhydrique.

Dans le paragraphe précédent, nous avons déterminé le rapport

$K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{H}^+} / K_{\text{HCl}}^{\text{H}^+}$ et trouvé $10^{10,1}$

La constante de dissociation de HSO_3Cl est donc :

$$K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3} = \frac{(\text{SO}_3)(\text{HCl})}{\text{HSO}_3\text{Cl}} = 10^{-4,2 \pm 0,5} \text{ mole / litre.}$$

Richards et Woolf (63) ont déterminé cette constante dans HSO_3Cl par des mesures calorimétriques. Ils ont trouvé $10^{-5,3}$, valeur comparable à celle que nous avons calculée.

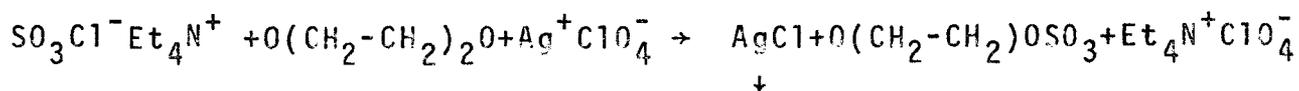
Cette valeur plus faible que celle de l'acide disulfurique justifie l'obtention de HSO_3Cl à partir de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ et HCl .

2) Calcul de la constante de dissociation du composé d'addition dioxanne SO_3

Suter et Coll (64) signalent l'existence de composés d'addition de l'anhydride sulfurique sur le dioxanne répondant aux formules $\text{O}(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_2\text{OSO}_3$ et $\text{O}_3\text{SO}(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_2\text{OSO}_3$. Ces produits s'hydrolysent pour donner H_2SO_4 et régénérer le dioxanne et sont utilisés comme agent sulfonants pour des réactions sur les oléfines, les alcools etc. Ils sont plus réactifs que le composé pyridine SO_3 , qui est insoluble dans l'eau froide alors que les composés d'addition sur le dioxanne se composent instantanément, il paraît donc plausible que les produits dérivés sont plus donneurs de SO_3 que celui préparé à partir de la pyridine.

Ces produits sont utilisés industriellement dans la préparation des détergents de poids moléculaire élevé, dérivés des alcools primaires et secondaires (64). Il était donc intéressant de déterminer leur pouvoir sulfonant.

Nous avons réalisé la réaction :



en présence d'un excès connu de dioxanne (fig. IV.2).

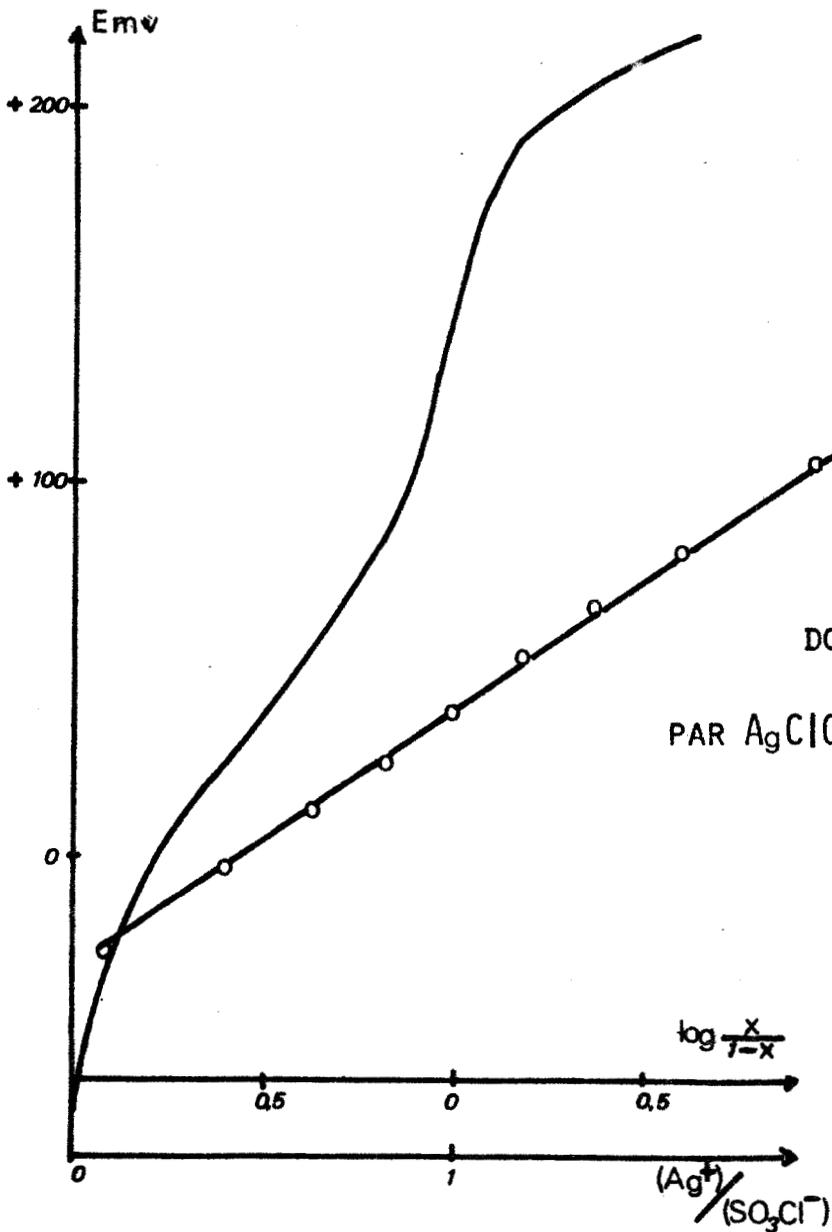


FIGURE IV - 2
DOSAGE DE $\text{Et}_4\text{NSO}_3\text{Cl}$
PAR AgClO_4 EN PRÉSENCE DE DIOXANNE

Le dioxanne étant en excès, nous devons obtenir le composé 1:1. La transformée logarithmique obtenue en traçant $E = f(\log \frac{x}{1-x})$ est une droite de pente 65 mv (fig. IV.2). En tenant compte de l'ordonnée à l'origine et de la concentration en dioxanne

$$E^\circ = - 57 \text{ mv}$$

$$C = 0,09 \text{ m/l}$$

nous obtenons :

$$K_{D-\text{SO}_3} = \frac{(\text{SO}_3)(\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)\text{O})}{(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3)} = 10^{-3 \pm 0,1} \text{ m/l.}$$

Ce composé est donc moins sulfonant que $H_2S_2O_7$.

DANS la figure IV.3 , nous avons reporté les pouvoirs donneurs de SO_3 des composés étudiés.

L'étude du pouvoir sulfonant des composés du type SO_3A est très importante, car en utilisant ces composés comme agents de sulfonation, on évite le pouvoir oxydant de H^+ des acides polysulfuriques contenus dans les oléums, ou l'on diminue le caractère oxydant de SO_3 vis à vis des réactifs à sulfoner ayant des propriétés réductrices. De plus, le caractère sulfonant de ces composés varie avec la substance A, et la connaissance d'une échelle plus complète de pSO_3 devrait permettre un choix plus judicieux de l'agent de sulfonation.

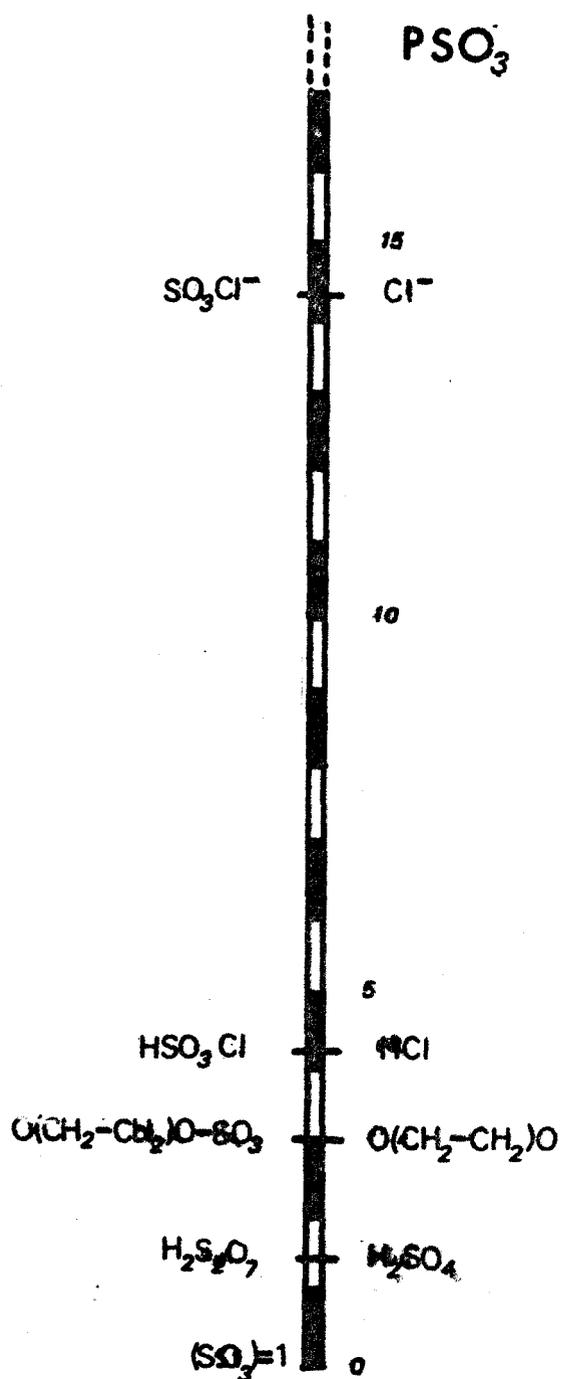
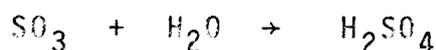


FIGURE IV.3 - CLASSEMENT DE QUELQUES COMPOSÉS DONNEURS DE SO_3 SUR UNE ÉCHELLE

II - DOSAGE DES OLÉUMS SULFURIQUES DANS LE SULFOLANE

De nombreuses études analytiques ont été effectuées pour déterminer la teneur en anhydride sulfurique contenu soit dans les oléums sulfuriques (utilisés en particulier dans la préparation de

dérivés organiques sulfonés) soit dans les gaz issus des tours de catalyse dans la fabrication de H_2SO_4 soit dans les résidus de combustion. L'analyse de SO_3 dans les gaz, qui peut être effectuée par chromatographie lorsque ces gaz sont constitués de SO_2 et SO_3 (65-70) ou de mélanges (SO_2 , SO_3 , O_2 , N_2) (65) est généralement ramenée à un dosage d'oléum après dissolution de SO_3 dans l'acide sulfurique ou dans l'eau. La plupart des méthodes de dosage de SO_3 dans les oléums, excepté quelques travaux (71, 72 à 76) qui ont établis des abaques densité (mesurée à l'aide d'un picnomètre) : f (concentration en SO_3) à différentes températures ou conductivité des oléums en fonction du titre en SO_3 (73,77,78,79) utilisent la complexation de SO_3 avec l'eau selon :



et déterminent la quantité de H_2SO_4 après hydrolyse totale :

- . par acidimétrie (80-81)
- . par gravimétrie de $BaSO_4$ (82-83-84-85)
- . par complexométrie de Ba^{++} après addition de $BaCl_2$ ou $Ba(NO_3)_2$ en excès.
- . par conductivité de la solution d'acide sulfurique (86-87)
- . par la mesure de l'absorbance IR de la raie 1399 cm^{-1} correspondant à l'acide sulfurique (88)

ou suivent la réaction d'hydrolyse par les méthodes physiques suivantes :

- . conductimétrie (89) la conductivité passe par un minimum lorsque l'acide H_2SO_4 titre 99,996 % (90)
- . thermométrie (91-92-93) le ΔH d'hydrolyse de SO_3 étant supérieur à la solvolysse de H_2SO_4 100%.
- . détection du moment où le mélange cesse de fumer quand on fait circuler de l'air humide (94-95-96) cette méthode est peu précise.
- . potentiométrie avec des électrodes Sb, Pt, Au, Ti, W (97-98) Pt/PtO (99) chloranyl (100-101 à 103). Ces électrodes détectant la variation d'acidité entre $H_2S_2O_7$ et H_2SO_4 .

L'électrode de référence est l'électrode au sulfate mercurieux.

Pour éviter des impuretés réagissant avec H_2O , GUIFFRE détermine SO_3 en utilisant comme titrant un sulfate alcalin comme base au lieu de l'eau. Cette méthode ne permet pas d'éliminer les interférences des autres acides. Enfin quelques travaux utilisent ces mêmes techniques dans les mélanges ; eau, solvant organiques :

- . Eau + acide acétique : détermination de H_2SO_4 par réaction acide base (65)
- . Eau + diméthylcétone : SO_4^{--} dosé par retour avec un excès de Pb^{++} (66)
- . Eau + iso propanol : Dosage de l'excès de Ba^{++} ajouté (67-68-69) par complexation.

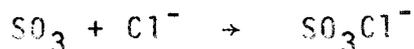
En résumé, toutes ces méthodes excepté (98) n'évitent pas l'interférence des impuretés, réactives vis à vis de l'eau.

Notre méthode devrait éliminer ces interférences.

Nous avons vu que l'ion Cl^- pouvait être utilisé comme accepteur de la particule SO_3 en raison de la faible constante de dissociation des chlorosulfates ($K_{SO_3}^{SO_3Cl^-} = 10^{-14,3}$). Cepen-

dant il faut que le chlorure utilisé soit bien dissocié et qu'il ait une solubilité appréciable. Nous avons utilisé le chlorure de tétraéthylammonium. En effet, la solubilité donnée dans la littérature est de 0,604 mole / litre à 40°C (17).

La réaction chimique sur laquelle est basé le dosage est donc la complexation de SO_3 par Cl^- suivant :



L'électrode indicatrice que nous utiliserons devra être indicatrice des rapports $(SO_3)/(SO_3Cl^-)$. Nous choisirons donc l'électrode d'argent que nous avons montrée chapitre II indicatrice de ce rapport.

- 1 $\text{Ag} \downarrow + \text{ClO}_4^- \rightleftharpoons \text{AgClO}_4 + e^-$
- 2 $\text{SO}_3\text{Cl}^- + \text{Ag} \downarrow \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{AgCl} + e^-$
- 3 $\text{HCl} + \text{ClO}_4^- + \text{Ag} \downarrow \rightleftharpoons \text{HClO}_4 + \text{AgCl} + e^-$
- 4 $\text{Cl}^- + \text{Ag} \downarrow \rightleftharpoons \text{AgCl} + e^-$
- 5 $2\text{Cl}^- + \text{Ag} \downarrow \rightleftharpoons \text{AgCl}_2^- + e^-$
- 6 $\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} \downarrow + \text{Cl}^- + e^-$
- 7 $\text{AgCl} + \text{SO}_3 + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} \downarrow + \text{SO}_3\text{Cl}^-$

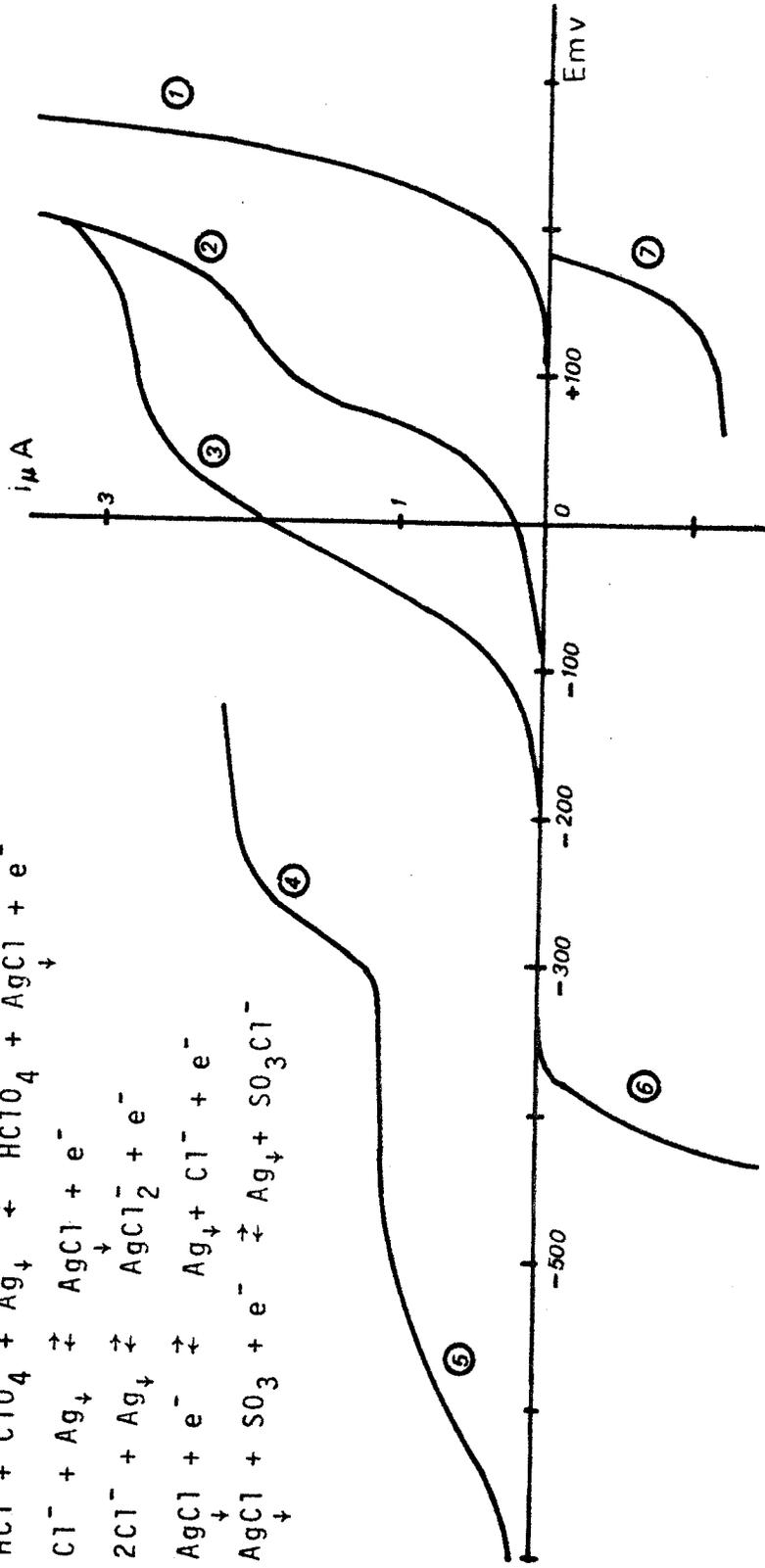
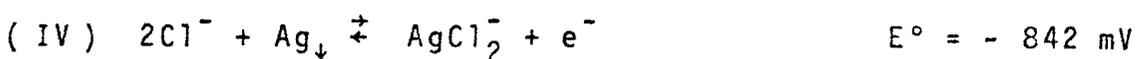
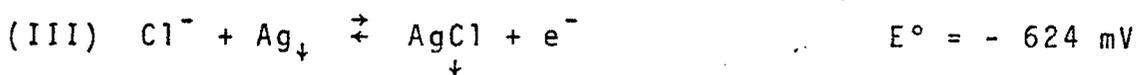
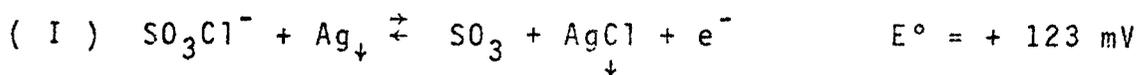


FIGURE IV - 4



Nous reportons sur la figure IV.4 les courbes voltampérométriques à l'électrode d'argent des systèmes.



Les vagues d'oxydation de l'argent en présence de Cl^- , HCl , SO_3Cl^- ou de réduction de AgCl seul ou avec SO_3 sont bien distinctes et l'écart entre les potentiels normaux des équilibres I et III est élevé. Il devrait donc être possible de suivre le dosage de SO_3 par Cl^- à l'aide d'une méthode voltampérométrique.

1) Dosage des solutions de SO_3 dans le sulfolane

Lors du titrage potentiométrique à intensité nulle d'une solution de SO_3 par une solution de chlorure de tétraéthylammonium, nous passerons du système I au système électrochimique III après l'équivalence (fig. IV.5). La grande différence entre les potentiels normaux des deux systèmes (750 mv) permet une détermination précise de l'équivalence. La transformée logarithmique de cette courbe obtenue en traçant :

$$E = f\left(\log \frac{(\text{SO}_3)}{(\text{SO}_3\text{Cl}^-)}\right) \quad \text{c'est à dire} \quad E = f\left(\log \frac{X}{1-X}\right)$$

(où X est la fraction de chlorure ajoutée - $X = 1$ à l'équivalence -)

est une droite de pente 65 mv (fig. IV.5). La détermination de l'ordonnée à l'origine + 128 mv permet de calculer le potentiel normal du système I soit $E^\circ = + 112 \text{ mv}$ (en tenant compte de la force ionique 0,1 qui conduit au coefficient d'activité $(\log f_{\pm} = 0,247)$).

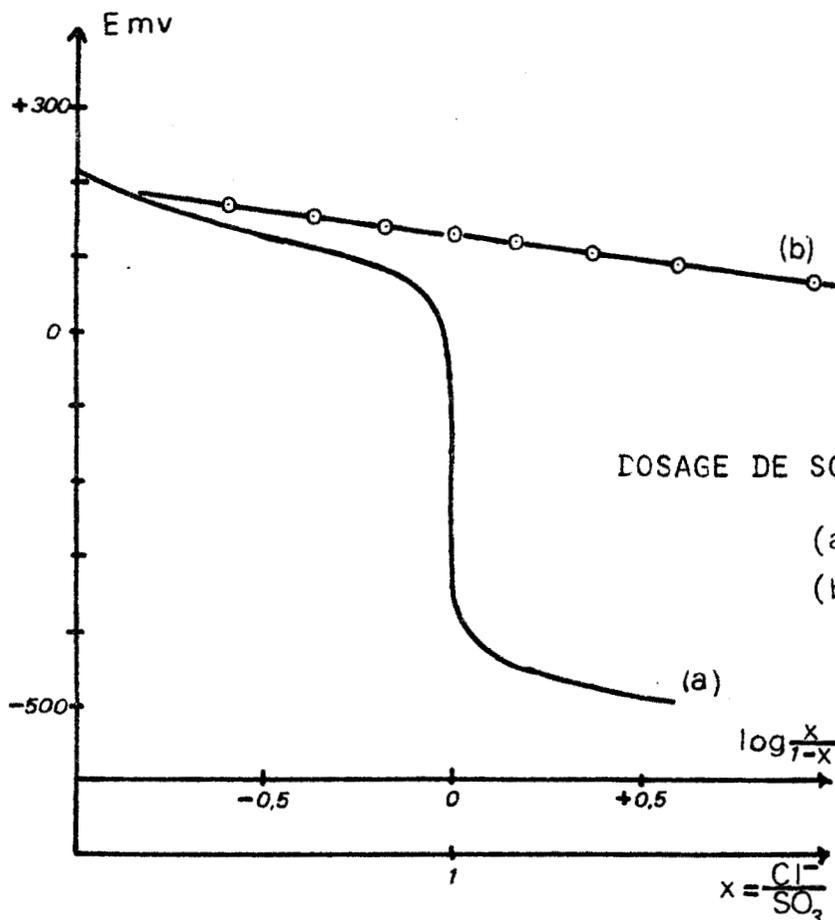


FIGURE IV - 5

DOSAGE DE SOLUTIONS DE SO_3 PAR Et_4NCl

(a) : COURBE DE DOSAGE

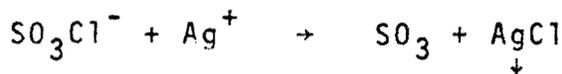
(b) : ÉTUDE MATHÉMATIQUE

$$E = f\left(\log \frac{x}{1-x}\right)$$

En appliquant la relation établie au chapitre II c'est à dire :

$$E^{\circ}_{SO_3Cl^-} = E^{\circ}_{Ag/Ag^+} + 0,06 \log \frac{P_{AgCl}}{K \frac{SO_3}{SO_3Cl^-}}$$

nous obtenons $K \frac{SO_3}{SO_3Cl^-} = 10^{-14,1}$. Cette valeur confirme la valeur trouvée au chapitre II ($K_{SO_3Cl^-} = 10^{-14,3}$) calculée lors de la réaction



Le point d'équivalence peut aussi être déterminé par potentiométrie à deux électrodes indicatrices d'argent polarisées par un courant très faible pour que les quantités de substances électrolysées soient négligeables devant les quantités dosées.

Cette méthode présente l'avantage de ne plus nécessiter l'emploi d'une électrode de référence ; de plus, en imposant une intensité, le potentiel pris par les électrodes devient stable très rapidement. Nous reportons sur la figure IV.6 les courbes de titrage potentiométriques à une intensité imposée de 10 à $1\mu\text{A}$. La hauteur du pic est très importante pour une faible variation de volume, l'évaluation du point d'équivalence est donc très facile.

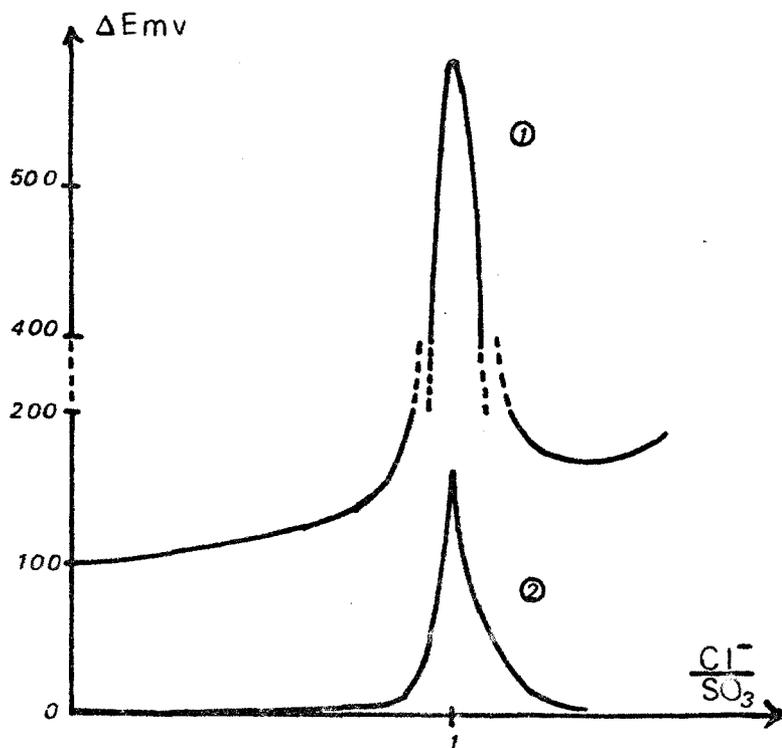


FIGURE IV. 6

POTENTIOMÉTRIE À INTENSITÉ IMPOSÉE LORS DU
DOSAGE DE SO_3 PAR Cl^-

① $i = 10\mu\text{A}$

② $i = 1\mu\text{A}$

Par ampérométrie à deux électrodes d'argent indicatrices soumises à une différence des potentiels de 50 ou 100 mv (fig. IV.7) le courant mesuré devient pratiquement nul à l'équivalence, ce qui permet une automatisation du dosage (méthode du "dead stop end point".)

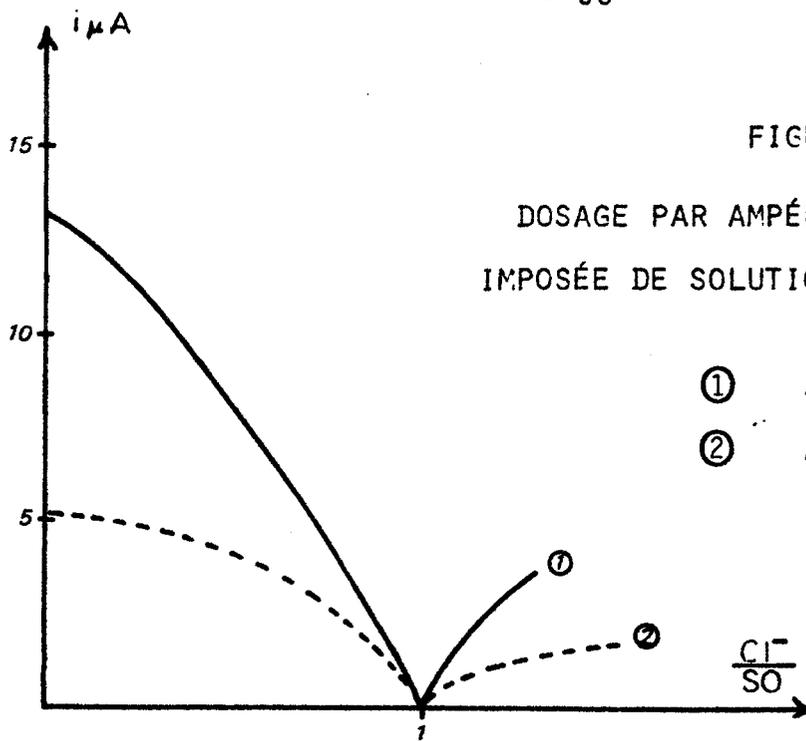


FIGURE IV. 7

DOSAGE PAR AMPÉROMÉTRIE A INTENSITÉ IMPOSÉE DE SOLUTIONS DE SO_3 PAR Et_4NCl

① $\Delta E = 100 \text{ mv}$

② $\Delta E = 50 \text{ mv}$

Après le titrage des solutions de SO_3 , il convenait d'étudier les cas des oléums, c'est à dire les solutions d'anhydride sulfurique dans l'acide sulfurique.

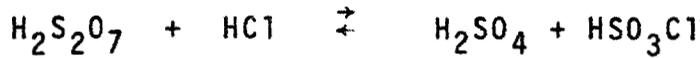
2) Titrage des oléums sulfuriques dans le sulfolane

Il y a eu dans les dernières années, un grand nombre de controverses au sujet de la présence ou de l'absence d'acides polysulfuriques ou d'autres espèces dans les oléums. Toutes les études ont été effectuées par spectroscopie Raman. Gillespie et Robinson (104) puis Stopperka (105) ont mis en évidence $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Walrafen (106) quant à lui, a trouvé l'espèce $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ pour des oléums très concentrés. Nous pouvons dire, sans préjuger de leur nature, que les oléums sont des mélanges d'acides polysulfuriques parmi lesquels, excepté H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ est le moins condensé. Il paraît donc vraisemblable que $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ est le moins donneur de SO_3 parmi ces acides.

Nous avons calculé au paragraphe précédent la constante de dissociation de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ en H_2SO_4 et SO_3 ($K_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^{\text{SO}_3} = 10^{-1,45}$) ce qui

montre que $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ est fortement dissocié. Puisque la constante

de la réaction :



est

$$K = \frac{(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{HSO}_3\text{Cl})}{(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7)(\text{HCl})} = \frac{K_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^{\text{SO}_3}}{K_{\text{HSO}_3\text{Cl}}^{\text{SO}_3}} = \frac{10^{-1,45}}{10^{-4,2}} = 10^{2,75}$$

et comme les vagues d'oxydation de HCl et SO_3Cl^- sont nettement séparées, il est possible de suivre avec une électrode d'argent les neutralisations des solutions de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ par HCl (fig. IV.8).

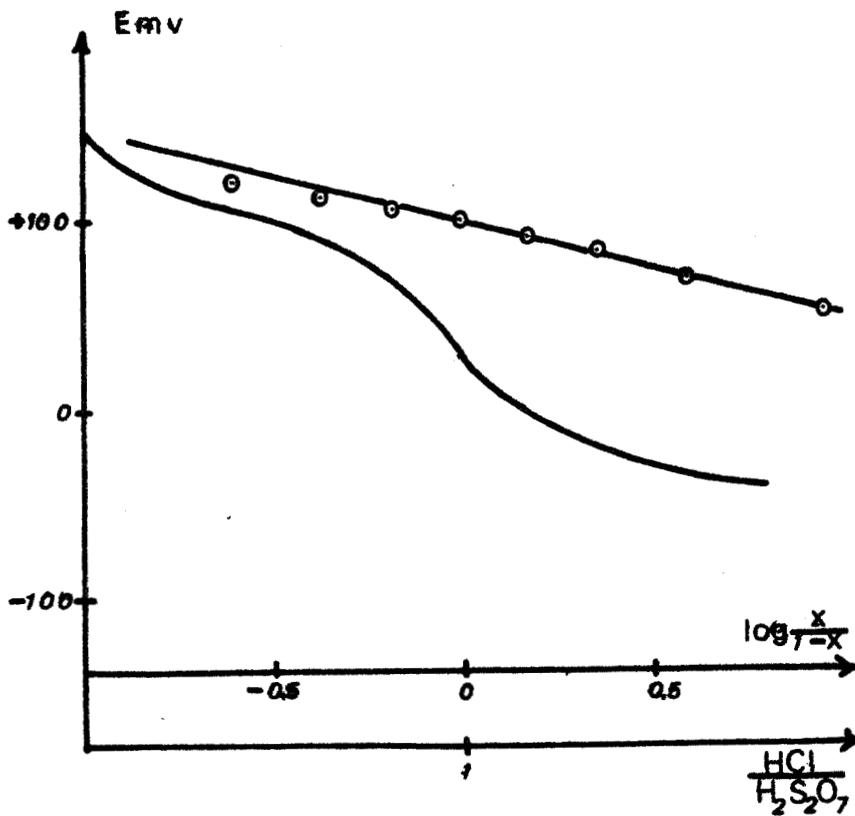
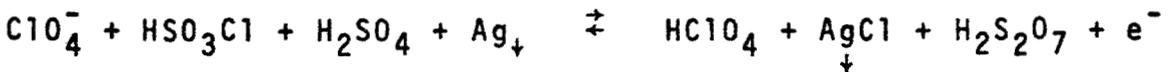


FIGURE IV.8 - DOSAGE DE $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ PAR HCl

Cette réaction revient à l'étude du système :



L'équation de Nernst donne alors

$$E = E^{\circ} + 0,06 \log \frac{(H_2S_2O_7) (HClO_4)}{(HSO_3Cl)(ClO_4^-)(H_2SO_4)}$$

La mesure du potentiel normal permet de vérifier la constante de dissociation de $H_2S_2O_7$.

En effet, l'étude mathématique montre que la fonction $E = f(\log \frac{x}{1-x})$ est une droite de pente 54 mv. A partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine + 101 mv, de la concentration initiale en perchlorate (0,05 m/l) et de la force ionique nous obtenons $E^{\circ} = + 59$ mv.

En appliquant la relation :

$$E^{\circ}_{SO_3Cl^-} = E^{\circ} + 60 \log \frac{K_{HSO_3Cl}^H}{K_{HClO_4}^H} - 60 \log \frac{K_{SO_3}}{K_{H_2S_2O_7}}$$

en prenant :

$$K_{SO_3Cl}^H / K_{HClO_4}^H = 10^{-0,45} \quad (\text{cf chapitre III}) \text{ nous obtenons :}$$

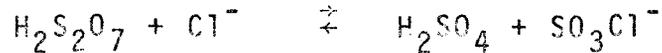
$$K_{H_2S_2O_7}^{SO_3} = 10^{-1,5}$$

Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue au chapitre précédent.

Les solutions de HCl étant peu commodes à préparer, il était plus intéressant d'utiliser une solution de chlorure. Quand on ajoute une solution de Cl^- à $H_2S_2O_7$, deux réactions sont possibles soit la réaction acide base (A) :



soit la réaction d'échange de SO_3 (B) :



Pour trancher entre ces deux possibilités, nous calculons les constantes des deux équilibres A et B.

La constante de la réaction A est :

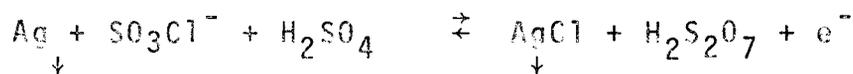
$$K_A = \frac{(\text{HS}_2\text{O}_7^-) (\text{HCl})}{(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7) (\text{Cl}^-)} = \frac{K_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^{\text{H}^+}}{K_{\text{HCl}}^{\text{H}^+}} = 10^{9,35}$$

et celle de la réaction B est

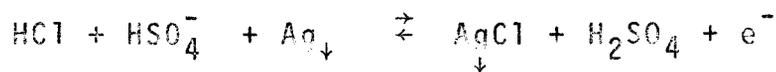
$$K_B = \frac{(\text{H}_2\text{SO}_4) (\text{SO}_3\text{Cl}^-)}{(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7) (\text{Cl}^-)} = \frac{K_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^{\text{SO}_3}}{K_{\text{SO}_3\text{Cl}^-}^{\text{SO}_3}} = 10^{12,85}$$

La valeur de la constante de l'équilibre B très supérieure à celle de A, montre que la réaction B se fera préférentiellement.

Lors du dosage suivi par potentiométrie à intensité nulle avec une électrode d'argent (fig. IV.9) d'une solution de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ par une solution de chlorure, nous passerons du système

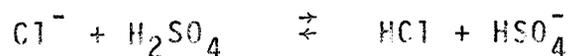


avant l'équivalence, au système :

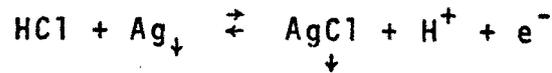


après l'équivalence.

Ce dernier équilibre est dû à la réaction acide base



qui explique la formation de HSO_4^- base beaucoup plus forte que HS_2O_7^- et SO_3Cl^- ce qui abaisse suffisamment le potentiel normal du couple



pour permettre une détermination précise de l'équivalence.

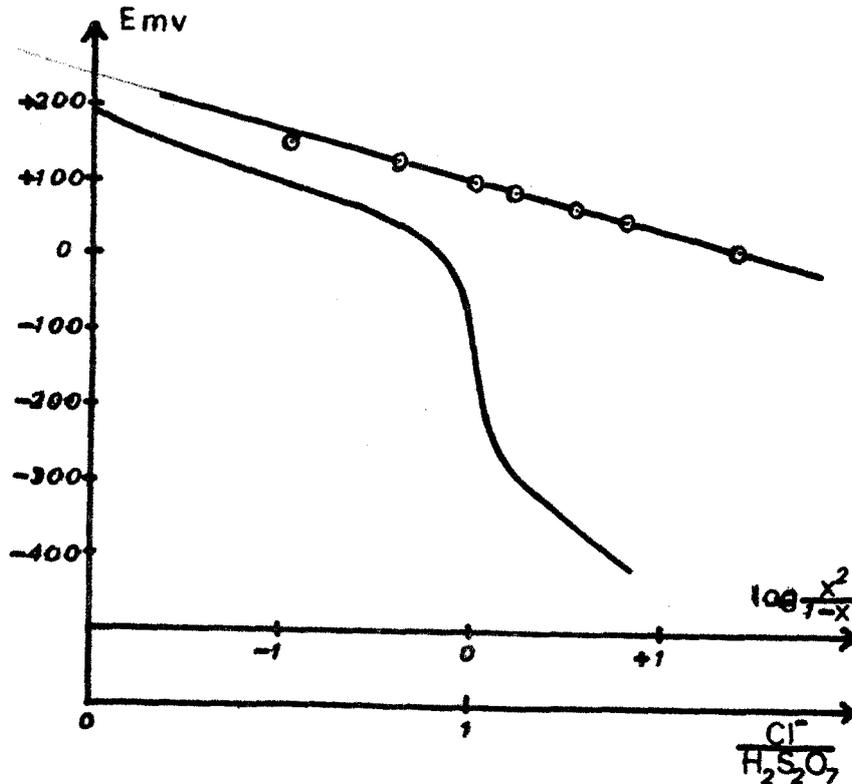


FIGURE IV.9 - DOSAGE DE $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ PAR Et_4NCl

La transformée logarithmique de la courbe de titrage, obtenue en traçant :

$$E = f\left(\log \frac{1 - X}{X^2}\right)$$

est une droite de pente 64 mv (fig. IV.9).

La valeur de l'ordonnée à l'origine 99 mv, la concentration initiale $C_0 = 0,145$ et la force ionique $I = 0,095$ ($-\log f \pm 0,242$) nous permettrait de confirmer la constante de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ soit :

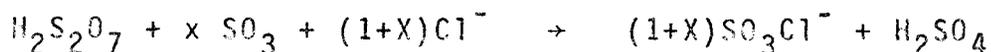
$$K \frac{SO_3}{H_2S_2O_7} = 10^{-1,48}$$

et que seule la réaction B a lieu.

Ceci est en bon accord avec les résultats donnés précédemment.

Toute une étude a donc montré que le dosage de $H_2S_2O_7$ était possible par une solution de chlorure. Si comme on l'admet généralement les acides polysulfuriques plus condensés que $H_2S_2O_7$ sont plus donneurs de SO_3 le dosage proposé en utilisant Cl^- comme titrant est valable pour tous les oléums quelle que soit leur concentration, et pour les solutions de SO_3 en général.

Lors du titrage, nous effectuons les réactions :



pour les oléums très concentrés en SO_3 ou



pour les oléums plus dilués.

Après l'équivalence, nous aurons :



quelle que soit la concentration de l'oléum.

Le point d'équivalence peut être déterminé soit par potentiométrie à intensité nulle (la courbe est alors analogue à celle obtenue pour $H_2S_2O_7$) ou par ampérométrie avec deux électrodes d'argent soumises à une différence de potentiel de 100 ou 50 mv. Nous obtenons alors comme dans le cas des solutions d'anhydride sulfurique un minimum pour une valeur du courant voisine de

zéro ce qui facilite là encore l'automatisation du dosage.

3) Automatisation des dosages

Nous avons effectué toute une série de dosages de solutions de SO_3 par potentiométrie à intensité imposée ou par ampérométrie. Pour l'ampérométrie, nous avons remplacé le tiroir tension par un tiroir courant sur le titrateur automatique TA3 Tacussel. La solution titrante de chlorure est ajoutée régulièrement dans le temps moyen d'un capillaire, l'addition du réactif étant proportionnelle au défilement du papier de l'enregistreur.

Les mêmes dosages ont été effectués sur les oléums. Les courbes ampérométriques sont analogues à celles obtenues pour les solutions de SO_3 seul.

Il est aussi possible d'effectuer plusieurs dosages dans la même cellule, les solutions à doser étant introduites successivement ceci permet en outre de s'affranchir de la teneur en eau résiduelle du solvant. Il faut cependant noter que le courant correspondant au point de rebroussement augmente quand le nombre de dosage augmente, néanmoins la détermination de l'équivalence demeure toujours facile.

Nous avons effectué jusqu'à 6 dosages dans la même cellule, les résultats sont concordants sauf pour le premier dosage pour lequel il faut tenir compte de la teneur en eau résiduelle du solvant.

Nous reportons dans le tableau IX les résultats obtenus lors du dosage des différents échantillons d'un oléum par une même solution de chlorure, les différents titrages étant effectués successivement dans la même cellule.

Les résultats sont reproductibles d'un essai à l'autre à 1%.

Essai	Poids oléum	volume Cl ⁻	masse SO ₃	
			masse totale x 100	
1	0,2805	0,300	3,49	} valeur moyenne } 7,89 ± 0,06
2	0,2802	0,688	8,01	
3	0,2809	0,673	7,82	
4	0,2807	0,677	7,87	
5	0,3123	0,757	7,91	
6	0,2791	0,671	7,85	

TABLEAU IX : DOSAGE DE DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS DU MÊME OLÉUM PAR UNE SOLUTION DE CHLORURE SUIVIE PAR AMPÉROMÉTRIE (Cl⁻) = 4,08 10⁻⁴ MOLE/CM³ ΔE = 50 mv.

4) *Reproductibilité des résultats et comparaison avec d'autres méthodes*

Dans le tableau X nous reportons les résultats obtenus pour le même oléum par différentes méthodes. L'accord entre les différentes méthodes et la reproductibilité des résultats sont bons. Nous remarquons que l'addition de SO₂Cl₂ ne modifie pas le résultat du dosage, il en est de même de HSO₃Cl. Par conductimétrie au sein même de l'oléum, en présence d'une grande quantité de SO₂Cl₂, les équilibres sont plus longs à s'établir et le résultat est moins précis surtout en présence de HSO₃Cl où il est tout à fait aberrant.

	masse de SO ₃ /masse totale x 100		
	potentiométrie	ampérométrie	conductimétrie *
1	7,95	7,87	8,30
2	7,77	8,00	8,02
3	7,77	7,84	8,00
4**	7,98	7,98	-

TABLEAU X

* oléum + mélange H₂SO₄ + H₂O

** solution contenant un volume égal d'oléum et de SO₂Cl₂

Nous noterons , de plus, qu'une étude a montré que les impuretés telles que SO_2 et le sulfolène contenues dans le solvant ne gênaient pas. L'eau peut être facilement éliminée (en raison de la grande différence des températures d'ébullition 285°C pour le sulfolane et 100°C pour l'eau) par une simple extraction sous pression réduite. La teneur en eau résiduelle du solvant est alors de 15 à 30 ppm.

Les résultats donnés dans les tableaux précédents ont été obtenus dans un solvant purifié de cette manière.

En conclusion, l'emploi d'un complexant de SO_3 plus faible que H_2O rend la réaction moins violente, et permet de différencier de SO_3 tous les composés hydrolysables, mais inertes vis à vis de Cl^- .

La détection du point d'équivalence par ampérométrie avec deux électrodes indicatrices, soumises à une légère différence de potentiel permet de s'affranchir de la loi de FICK valable que pour un état stationnaire, c'est à dire d'une convection constante, et d'une température constante. Comme on peut effectuer plusieurs dosages successifs on peut ainsi ne pas tenir compte de l'eau résiduelle du solvant.

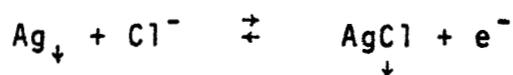
De plus, cette méthode pourrait permettre la détermination en eau dans un solvant inerte vis à vis de SO_3 et en particulier dans l'acide sulfurique par un dosage en retour.

CONCLUSION

En conclusion, après avoir mis au point une méthode de purification de sulfolane, l'étude du système électrochimique

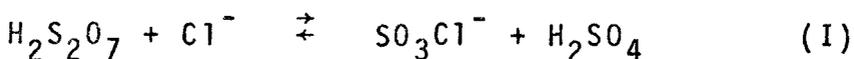


comparé à celui de

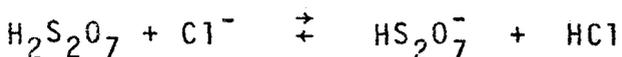


nous a permis de calculer la constante de dissociation du chloro-sulfate SO_3Cl^- en SO_3 et Cl .

La valeur obtenue très faible ($10^{-14,3}$), très voisine de celle obtenue dans le nitrométhane confirmant ainsi les propriétés solvantes analogues de ces 2 solvants, permet le dosage de SO_3 par Cl^- suivi potentiométriquement avec une électrode indicatrice d'argent. En vue d'étendre ce dosage aux oléums sulfuriques contenant en particulier $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ nous avons montré que la constante de la réaction :



est nettement supérieure à celle de la réaction acide base



ce qui élimine la possibilité d'une réaction parasite (II).

Le dosage peut être rendu automatique, en potentiométrie ou en ampérométrie avec électrode polarisées.

Nous avons ensuite calculé les constantes de dissociation de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ en H_2SO_4 et SO_3 et de HSO_3Cl en HCl et SO_3 et montré que $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ est un meilleur agent sulfonant que HSO_3Cl . L'extension de ces méthodes à la détermination du pouvoir sulfonant de complexes tels SO_3 dioxanne, permet de connaître le pouvoir sulfonant de tels composés pour les utiliser dans la sulfonation d'agents réducteurs vis à vis de SO_3 .

ANNEXE EXPERIMENTALE

1) Purification du solvant

Le produit commercial (MERCK ou FLUCKA) présente une coloration jaune et une forte odeur. La teneur en eau déterminée par la méthode Karl Fischer est environ 700 ppm. L'autre impureté importante est le sulfolène (dont la présence est expliquée par le mode de préparation . cf. chapitre I) dont la teneur en poids peut aller jusqu'à 10%. Ce composé se décompose au chauffage (à des températures supérieures à 140°C) en butadiène et en anhydride sulfureux (41) tandis que le sulfolane a une bonne stabilité thermique jusqu'à des températures supérieures à 200°C.

Le butadiène et l'anhydride sulfureux ayant des températures d'ébullition respectivement de -4 et -10°, Coetzee (41) les élimine par chauffage. Néanmoins, le solvant obtenu est encore coloré en rouge, il le décolore donc par passage sur charbon actif et le dis-

tile à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le solvant obtenu contient 20 ppm d'eau, est incolore et à une conductivité électrique de $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$.

En outre, cet auteur signale la présence d'impuretés acides et basiques et les élimine par passage du solvant sur résine. Les essais que nous avons effectués, nous ont permis de mettre en évidence l'existence d'impuretés basiques mais pas d'impuretés acides. Pour cela, nous avons effectué des titrages potentiométriques de un volume de sulfolane dissous dans un volume de méthanol, les solutions titrantes étant des solutions d'acide perchlorique ou de méthoxyde de sodium dans le méthanol.

Pour la purification, le mode opératoire suivant a été adopté.

- . Chauffage à reflux pendant 12 heures,
- . distillation sous pression réduite (10^{-1} mm Hg). On récupère la fraction passant entre 108 et 110°C. Le distillat obtenu est jaune clair.
- . agitation du solvant avec du charbon actif pendant 24 heures, à 60°C - 70°C et filtration sur pastille poreuse de porosité 3. Le filtrat est incolore mais sa teneur en eau est de l'ordre de 3000 ppm.
- . distillation sous pression réduite dans les mêmes conditions que précédemment, la teneur en eau est alors comprise entre 20 et 80 ppm suivant les essais.
- . élimination des dernières traces d'eau par passage sur colonne d'alumine neutre d'activité 1. L'eau n'est alors plus dosable.

Le solvant obtenu alors est incolore, a une viscosité de 10,2 c.poises et une conductivité inférieure à $10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (limite de l'appareillage dont nous disposons).

Nous avons ajouté aux purifications classiques le passage sur colonne d'alumine car cette méthode utilisée au laboratoire dans la purification du nitrométhane a permis d'obtenir un sol-

ÉTUDE DU RÔLE DE L'ALUMINE NEUTRE SUR LE
DOMAINE D'ÉLECTROACTIVITÉ

IND : Pt

RÉF : $\text{Ag} / \text{AgClO}_4$

OXYDATION

$1 \mu\text{A}$

0

1V

-3V

2V

-2V

-1V

0

E

REDUCTION

1 : SOLVANT COMMERCIAL

2 : SOLVANT COMMERCIAL
+ ALUMINE NEUTRE

3 : SOLVANT COMMERCIAL
+ ALUMINE NEUTRE

APRÈS 11 HEURES D'AGITATION



vant possédant un domaine d'électroactivité sans courant résiduel appréciable dans la gamme de courant habituellement utilisée.

Pour confirmer le rôle de l'alumine comme agent de purification, nous avons reporté sur la figure(A-1) les courbes $i = f(E)$ pour le solvant commercial et pour le solvant placé sur alumine. Le solvant se décolore et les vagues de l'eau disparaissent augmentant le domaine d'électroactivité et le courant résiduel devient très faible. N'ayant pas de sulfolène et ne connaissant pas son potentiel d'oxydation, nous n'avons pu confirmer son élimination par l'alumine (ce que nous laissait supposer la décoloration du solvant). Cette purification simple serait suffisante pour des dosages de routine.

2) Réactifs

- . l'acide chlorosulfurique Carlo Erba est utilisé sans purification
- . l'acide sulfurique 100% est préparé par addition d'oléum (suivie par conductimétrie) à de l'acide sulfurique RP Prolabo.
- . L'acide disulfurique est synthétisé par addition de SO_3 pur à de l'acide sulfurique 100%. Les solutions de cet acide ou d'oléum dans le sulfolane sont stables contrairement aux observations de Benoit et Coll (39).
- . Les solutions d'acide chlorhydrique anhydres sont obtenues par passage dans le solvant de HCl gaz (libéré par chauffage d'un mélange H_3PO_4 anhydre et NaCl). La solution est titrée dans l'eau.
- . Le chlorosulfate de tétraéthylammonium est préparé par neutralisation d'une solution de HSO_3Cl dans le nitrométhane avec le chlorure de tétraéthylammonium. Le solide est extrait par évaporation de solvant sous pression réduite

- . le chlorure de tétraéthylammonium, le perchlorate de tétraéthylammonium et le perchlorate d'argent sont des produits Eastman Kodak, ils sont séchés à 80°C sous pression réduite.

3) Mesures

Toutes les mesures sont effectuées à $30^{\circ} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

a) Les courbes voltampérométriques sont réalisées à l'aide d'un ensemble Tacussel comprenant :

- . un potentiostat PRT 20-2-X
- . un correcteur de chute ohmique CDCO
- . un pilote GSTP3
- . un millivoltmètre
- . un enregistreur XY Luxytrace

Nous avons adopté le montage classique à 3 électrodes :

- . une micro électrode indicatrice d'argent ou de platine de surface $0,5 \text{ mm}^2$ tournant à 600 tours/minute.
- . une électrode de référence Ag/AgClO_4 0,1 M
- . une contre électrode de platine de surface très supérieure à celle de l'électrode indicatrice de manière à ce que la densité de courant qui la traverse soit faible.

b) Potentiométrie

Les mesures potentiométriques ont été faites avec un millivoltmètre Tacussel ISIS 4000, suivi d'un enregistreur permettant d'apprécier la stabilité des potentiels.

L'électrode de référence est constituée par la demi pile Ag/AgClO_4 0,1 M. Un pont rempli d'une solution de perchlorate de tétraéthylammonium la relie à la cellule de mesure. Le po-

tentiel de cette électrode, très stable, est néanmoins contrôlé après chaque expérience en mesurant le potentiel de demi vague d'une solution de ferrocène, puis comme origine des potentiels.

c) Electrolyses

Les électrolyses ont été faites en utilisant un chromoampérostatisateur CEAMD - 6 Taccussel.

Tous les réactifs sont ajoutés à l'aide d'un micro seringue Gilmont de 2 cm³.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D.H. MORMAN et G.A. HARLOW
Anal. Chem. 1967, 39 (4) 1869-72
- (2) R.BURWELL et C.H. LANGFORD
J. Amer. Chem. Soc. 81, 3799 (1959)
- (3) R.FERNANDEZ-PRINI et J.E. PRUE
Trans. Faraday . Soc. 62, 1257 (1966)
- (4) M.DELLA MONICA et U.LAMANNA
Gaz. Chim. Ital. 98, 256 (1968)
- (5) M.DELLA MONICA, U. LAMANNA , L.SENATORE
J.Phys. Chem. 72, 2124 (1968)
- (6) M.DELLA MONICA, U.LAMANNA , L.JANNELLI
Gaz. Chim. Ital 97, 367 (1967)
- (7) M.J. ARONEY, L.R. FISCHER, R.W. LEFEVRE
J.Chem. Soc. 1963 p. 4450
- (8) A.V.MASHKINA et V. A. SAVOSTIN
Brit. 1,260,037 (Cl. C 07 d)(CA. 76 P. 99500 s)
- (9) A.V. MASHKINA et V. A. SAVOSTIN
Fr. 2,061, 890 (Cl, C 07d, B01j) (CA 76 P. 126770p)

- (10) J.L. WILLIS
U.S. 3,622, 598 (Cl 260/332,1,C 07 d) (CA 76 p.59434 s)
- (11) R.G. ROBERTS
Brit. 1,263, 082 (Cl D. 06 m) 09 Feb. 1972
(CA 76 P. 142 356 p)
- (12) T.F. NIEMANN
U.S. 3,609,100 (Cl. 252/431 R, C.08 f) 28 Sept 1971
(C.A. 76 P. 25 837 k)
- (13) A.W. FOGIEL
Ger Offen. 2, 102, 489 (Cl.C.08 g) U.S. Appl. 20 Janv.
1970 ; 22 pp (CA. 76 P. 15 385 x)
- (14) J. PATSCHORKE
Ger. Offen. 2, 022, 109 (Cl. C 239) 18 nov. 1971
(CA 76 p. 86760 b)
- (15) J.F. HUTTO
U.S. 3, 634, 537 (Cl 260-681 5R; C07 c, C10g)
11 janv. 1972 (CA 76 p. 101 911 x)
- (16) J.E.KATON et W.R. FAIRHELLER
Spectrochim. Acta 21(1), 199 - 201 (1965)
- (17) J.A.STARKOVICH et M.JANGHORBANI
J.Inorg. Nucl. Chem. 34, 789, (1972)
- (18) G.J.JANZ et R.P.T. TOMKINS
"Non Aqueous Electrolytes Handbook"(volume I)
Academic Press - New York (1972)
- (19) R.ALEXANDER
Ph. D. Thesis, The University of Western Australia
(1968)
- (20) R.L. BENOIT, A.L. BEAUCHAMP et M. DENEUX
J.Phys. Chem. 73 (10) , 3268 (1969)
- (21) M.DELLA MONICA, U.LAMANNA et L.SENATORE
Inorg. Chem. Acta 2, 363, (1968)
- (22) G.R. LESTER, T.A. GOVER et P.G. SEARS
J.Phys. Chem. 60, 1076 (1956)
- (23) P.G. SEARS, C.R. LESTER et L.R. DAWSON
J.Phys. Chem. 60, 1433 (1956)

- (24) T.A. GOVER et P.G. SEARS
J. Phys. Chem. 60, 330 (1956)
- (25) M.B. REYNOLDS et C.A. KRAUS
J. Amer. Chem. Soc. 70, 1709 (1948)
- (26) P.G. SEARS, E.D. WILHOIT et L.R. DAWSON
J. Phys. Chem. 59, 373 (1955)
- (27) R.M. FUOSS
J. Amer. Chem. Soc. 80, 3163 (1958)
- (28) J.R. GRAHAM, G.S. KELL et A.R. GORDON
J. Amer. Chem. Soc. 79, 2352 (1957)
- (29) L.R. DAWSON, E.D. WILHOIT, R.R. HOLMES et P.G. SEARS
J. Amer. Chem. Soc. 79, 3004 (1957)
- (30) G.J. JANZ et R.P. T. TOMKINS
"non Aqueous Electrolytes Handbook" (volume I)
Academic press New York (1972)
- (31) T.C. WADDINGTON
"Non Aqueous solvent systems" Academic Press New York
(1965)
- (32) M. DELLA MONICA, U. LAMANNA
J. Chem. 72 (12) 4329 (1968)
- (33) J. DESBARRES, P. PICHET, R.L. BENOIT
Electrochem. Acta 13(9), 1899 (1968)
- (34) A.J. PARKER
Quart. Revue. (London) 16, 163 (1962)
- (35) T.L. BUXTON et J.A. CARUSO
J. Phys. Chem. 77 (15) 1882 (1973)
- (36) F.G. BORDWELL, R.H. INNES et E.C. STEINER
J. Amer. Chem. Soc. 89 (4) 3905 - 6 (1967)
- (37) S.K. HALL et E.A. ROBINSON
Can. J. Chem. 42, 1113 (1964)
- (38) R.J. GILLESPIE et E.A. ROBINSON
Dans "Non Aqueous solvent Chemistry" Academic Press
New York (1965)
- (39) R.L. BENOIT, C. BUISSON, C. CHOUX
Can. J. Chem. 48, 2353 (1970)

- (40) J.F. COETZEE et R.J. BERTOZZI
Anal. Chem. 45 (7) 1064 - 69 (1973)
- (41) J.F. COETZEE et R.J. BERTOZZI
Anal. Chem. 41 (6) 860 - 2 (1969)
- (42) R.W. ALDER, G.R. CHALKLEY et M.C. WHITING
Chem. Commun. 13, 405 - 7 (1966)
- (43) J.B. HEADRIDGE, D. PLETCHER et M. CALLINGHAM
J. Chem. Soc. A, 684 (1967)
- (44) M.M. KOEPP, H. WENDT et H. STREHLOW
Z. Electrochem. 64 483 (1960)
- (45) G. CHARLOT et B. TREMILLON
"les réactions chimiques dans les solvants et sels
fondus" chez Gauthiers Villars p. 247 (1963)
- (46) M. QUINTIN
"Electrochimie" Presse universitaire de France (1970)
- (47) J.C. FISCHER , Y. AUGER, ET M.WARTEL
Comptes Rendus t. 276 série c,p. 1579 (1973)
- (48) R.L. BENOIT , P.PICHET
Electro anal chem. and interfacial electrochem
43, 59-69 (1973)
- (49) J.BESSIERE
Thèse Paris 1969
- (50) C.A. STREULI
Anal Chem. 31 , 1652 (1959)
- (51) J.DESBARRES
Bull. Soc. Chim. (11-12) 2103 (1962)
- (52) J.F. COETZEE, R.J BERTOZZI
Anal. Chem. 43, 961 (1971)
- (53) J.C. FISCHER
Thèse Lille. (1972)
- (54) SUGASAWA, LEE
Chem. Zeute II 3280 (1939)
- (55) PAAL, HUBALEK
Ber. 34, 2759 (1901)
- (56) I.M. KOLTHOFF, S. BRUCKENSTEIN , M.K. CHANTOONI
J. Am. chem. Soc. 83 , 3227 (1961)

- (57) J.C. FISCHER
Communication personnelle
- (58) R.M. FUOSS, K.L. HSIA
Proc. Nat. Acad. Sci. 57, 1550 (1967)
- (59) R.M. FUOSS, K.L. HSIA
Proc. Nat. Acad. Sci. 58, 1818 (1967)
- (60) GMELIN
Handbuch der Anorganischen chemie "Schwefel B", verlag. Chemie, Weinheim p. 1835 (1963)
- (61) R.J. GILLESPIE, K.C. MALHOTRA
J. Chem. Soc (A) 1994 (1967)
- (62) H. CERFONTAIN
Rec. Trav. Chim. Pays Bas 80, 257 (1961)
- (63) R.J. CHAROS et A.A. WOOLF
J. Chem. Soc. (A) 1118 (1967)
- (64) C.M. SUTER, P.B. EVANS, J.M. KIEFER
J. Amer. Chem. Soc. 60(1), 538 (1938)
- (65) L. NEBBIA, V. BELLOTTI
Chem. Ind. (Milan) 52(2) 158-60 (1970)
(CA 72, 114730 e)
- (66) N.I. PEVNYI, Z.A. FIOLETOVA, V.I. ZHIKHAREVA, N.N. KUVALDINA
Zavod. Lab. 36(6), 666-7 (1970) (CA 73, 83609m)
- (67) P.J. JACKSON, W.E. LANGDON, P.J. REYNOLDS
J. Inst. Fuel 43 (348) 10-17 (1970) (CA 72, 58806 v)
- (68) E.M. BUTYUGINA, M.D. KAZAKOVA
Těploenergētika 17(6), 28-31 (1970) (CA 73, 83611 f)
- (69) R. RENZANIGO
Rev. Combust. 21 (10) 506-20 (1967) (CA 68, 81 176 x)
- (70) R.L. BOND, W.J. MULLIN, F.J. PINCHIN
Chem. Ind. 48, 1902-3 (1963) (CA 60 4801 d)
- (71) R. TAKENO
Ryusan. 17 (2) 29-38 (1964) (CA. 63- 17 f)
- (72) R.J. GILLESPIE, S. WASIF
J. Chem. Soc. 215 (1953)

- (73) R. POPIEL
J.Chem. Eng. Data 9, 269 (1964) (CA 60, 15463 f)
- (74) F. SOMEYA , N. SUGIMOTO
Ryusan 15, 223-6 (1962) (CA 60, 12908 e)
- (75) Y. LACROIX
Chem. Anal. (Paris) 46(10) 495-512 (1964)
(CA 62, 4617 g)
- (76) T. KUBO, M. TANIGUCHI, T. ISHIKAWA
Ryusan 17(9) 187-94 (1964) (CA.63-17 g)
- (77) C.W. ORGELL
Dissertation Abstract. 24-26 (1963) (CA.59-14649a)
- (78) S.J. BASS, R.H. FLOWERS, R.J. GILLESPIE, E.A. ROBINSON,
C. SOLOMONS
J.Chem. Soc. 4315 (1960)
- (79) K.OKADA, T. OCHI
Ryusan 18(12) 249-53 (1966) (CA 65 - 19411 f)
- (80) D.F. LUBATTI
J.Soc. Chem. Ind. 55, 344-65 (1936)
- (81) F.J. WELCHER
"Standard methods of chemical analysis" vol. II A.
6 th ed, Van. Nostrand, Princeton N.J p. 552 (1963)
- (82) E.P. EICHBERG
Inform. Quin. anal(Madrid) 5 , 135-7 (1959) (CA 54-7415b)
- (83) M. CZAKIS-SULIKOWSKA
Proegląd Papierczy 17, 355-8 (1961) (CA 56-1515 i)
- (84) I. STEINKE
Fresenius Z. Anal. Chem. 244 (4) 253-4 , (1969)
(CA. 70,99378 j)
- (85) ANON
Ryusan 14, 235-43 (1964) (CA. 57, 6614 a)
- (86) G.M. FIALKO
USSR. 128,866 (1960) (CA 55, 2216 h)
- (87) J. SIETH
Mitt . Ver. Grosshessel Besitzen n°108, 160-6 (1967)
(CA 68, 15810 s)

- (88) R. BENT, W.R. LADNER, K.S. PANKHURSH, B.D WAITE
Nature 193, 623 (1962) (CA. 56, 13546 e)
- (89) R.T. REWICK , M.P. DOLDER
Anal. Chem. 44 (6) , 1096-97 (1972)
- (90) R.J. GILLESPIE, J.V. OUTBRIDGE, C. SOLOMONS
J.Chem. Soc. (London) 1804 (1957)
- (91) R. TAKENO
Ryusan 17(12) 253-63 (1964) (CA 63, 17 g)
- (92) Z. KUBOTA
Wareda Applied Chem. Soc. Bull. 16 n° 2, 3 - 10
Abstract 19 (1939)
- (93) W.JEAMAN, J.T. WOODS, H.N. BANK
Anal .Chemist. 22, 549-52 (1950)
- (94) J.C. D. BRAND
J.Chem. Soc. (London) 585 - 8 (1946)
- (95) J.C. D. BRAND
J.Chem. Soc (London) 880-4 (1946)
- (96) J.E. KUNZLER
Anal. Chem. 26, 93 (1953)
- (97) L. GIUFFRE, A. CASTOLDI
Chem. Ind. (Milan) 48 (9) 958-61 (1966)
(CA. 66, 25868 q)
- (98) L. GIUFFRE, E.LOSIO, A. CASTOLDI
Chem. Ind. (Milan) 50(6) 628-35 (1968)
(CA. 69 56816 n)
- (99) W.P. BANKS, S.L. HOLT, R.L. EVERY
U.S. Patent. 3, 294, 652 (Cl. 240-1) Dec.27{1966}
(CA. 66, P.C. 87 198 e)
- (100) R.TAKENO
Ryusan 16, 114-18 , 127-37, 237-43 (1963)
(CA. 60, 11380 a)
- (101) J.SPONAR
Chem. Listy 45, 446 - 8 (1951)
(CA. 46, 11037d)
- (102) J.SPONAR
Collection Czech. Chem. Commun 16, 526-30 (1951)
(CA. 47. 4791 e)

- (103) H.B. VAN DER HEIJDE
Chem. Weekblad 51, 823-6 (1955)
(CA. 50, 5462 i)
- (104) R.J. GILLESPIE, E.A. ROBINSON
Can. J. Chem. 40, 658 (1962)
- (105) K. STOPPERKA
Z.Anorg. Allg. Chem. 345, 264 (1966)
- (106) G.E. WALRAFEN
J.Chem. Phys. 40, 2326 (1964).

